

THÈSE présentée par :

Eddy SAINTAIMÉ

soutenue le : **17 décembre 2020**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/S spécialité : Physique « Sciences des Matériaux »

Étude et modélisation des substrats ultra-minces de silicium et de leur application au photovoltaïque

Thèse dirigée par :

Esidor NTSOENZOK,

Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI-CNRS

Nathalie BATUT,

Maître de Conférences HDR, Université de Tours

Jean-Philippe BLONDEAU,

Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS

Anne MIGAN-DUBOIS

Professeur, Université Paris-Saclay

Nathalie MANGELINCK-NOËL

Directrice de Recherche, IM2NP

Jury :

Nathalie BATUT,

Maitre de Conférences HDR, Université de Tours

Jean-Philippe BLONDEAU,

Maitre de Conférences, HDR Université d'Orléans

Nicole DOUMIT,

Chercheur Associé GREMAN

Mustapha LEMITI,

Professeur, INSA, LYON, **Président du Jury**

Nathalie MANGELINCK-NOËL,

Directrice de Recherche IM2NP

Isidro MARTIN,

Professeur, Université Polytechnique de Catalogne

Anne MIGAN-DUBOIS,

Professeur, Université Paris Saclay

Esidor NTSOENZOK,

Professeur, Université d'Orléans

Dieuseul PREDELUS,

Enseignant-Chercheur, Université d'État d'Haïti (Invité)

Remerciements

Ce travail de thèse, réalisé en collaboration avec plusieurs laboratoires dont le CEMHTI (CNRS), Le MNT de l'Université de Catalogne, le GREMAN, m'a permis de rencontrer des personnes extraordinaires dont je tiens à les remercier.

Mes remerciements vont d'abord, au Professeur Esidor Ntsoenzok, mon Directeur de thèse, de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe et de pouvoir profiter de ses directives et de ses conseils. A Mme Nathalie Batut, Co-Directrice de thèse, pour son engagement, sa rigueur et son sens d'humanité. A monsieur Jean-Philippe Blondeau, Co-Directeur de thèse, pour ses multiples conseils.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans le support, d'abord de l'Université d'Etat d'Haïti (UEH) et particulièrement les efforts du Dr Dieuseul Prédélus, membre du conseil de direction de l'Ecole Normale Supérieure de l'UEH et d'autre part, de la Conférence des Présidents d'Université (CPU) par le biais de Mme Annick Suzor-Weiner.

Je remercie, la Professeure Anne Migan-Dubois, Mme Nathalie Mangelinck-Noël, Mme Nicole Doumit, le Professeur Mustapha Lemiti et le Professeur Isidro Martin pour avoir accepté de faire partie du Jury de ma thèse.

Je remercie les docteurs : Gema Lopez du Laboratoire de Micro et NanoTechnologie (MNT), Keltouma Ait-Aissa et Najoua Zayyoun du Laboratoire CEMTHI pour les conseils et les supports dont je puis bénéficier de leur part pendant mon séjour à Barcelone et à Orléans. Je remercie, Mme Julie Simon Saintaimé, mon épouse, pour son support moral et financier. Enfin je dis merci à mon Dieu pour la santé et le moral qu'Il m'a donné pour traverser ces trois années de thèse.

Je dédie cette thèse à ma défunte mère, Esther Vieux Marcellus, qui avait tout sacrifié pour me faciliter la vie.

Table des matières

Introduction Générale.....	6
Chapitre I	8
Etat de l'art.....	8
I-Généralité sur les cellules solaires.....	8
I.1 La production électrique mondiale.....	8
I.2 Les énergies renouvelables.....	10
I.3 Le photovoltaïque.....	11
I.3.1 La cellule solaire.....	13
I.3.2 Fonctionnement d'une cellule solaire.....	14
I.3.3 Paramètres électriques de la cellule solaire	15
I.3.4 Modélisation de cellules solaires.....	16
I.3.5 Modèle de cellule à une diode	17
I.4 Recombinaison et durée de vie des porteurs photogénérés	18
I.4.1 Recombinaison Radiative	19
I.4.2 Recombinaison Auger	20
I.4.3 Recombinaison SRH	21
I.4.4 Recombinaison en surface	22
I.4.5 Durée de vie effective.....	23
I.4.6 Longueur de diffusion	23
I.5 Equations fondamentales des dispositifs semi-conducteurs.....	24
I.5.1 Equation de Poisson	24
I.5.2 Equations de Continuité	24
I.5.3 Modèle de Drift-Diffusion.....	25
I.5.4 Modèle pour une jonction tunnel.....	26
I.6 Modèle Optique.....	27
II-Les générations de technologies photovoltaïques	28
II-1 Les cellules Solaires de la première génération : le silicium cristallin.....	28
II-2 Deuxième génération.....	32
II-3 Troisième génération	33
III-Les couches minces à base de silicium cristallin	37
III-1 Les méthodes de découpe sans perte de matière (kerfless).....	37

III-2 Les méthodes de détachements par contraintes induites	38
III-3 Détachement par implantation d'hydrogène à haute énergie : Ion Cut.....	39
IV Cellule Tandem CZTS/Si	48
IV-1 Jonction Tunnel en Silicium : $n++/p++$ ou $p++/n++$	50
IV-2 Projet INFINITE-CELL.....	51
Conclusion du chapitre	52
Références bibliographiques	54
Chapitre II	62
Techniques Expérimentales.....	62
I Implantation Ionique	62
I-1 Implantation Ionique.....	62
I-2 Présentation et fonctionnement du <i>Pelletron</i>	63
I-2.1 La source d'ions.....	64
I-2.2 Système d'accélération et de tri	64
I-2.3 Zone d'implantation.....	64
I-2.4 Chambre d'implantation	65
I-2.5 Conditions d'implantation	65
I-3 Implanter EATON200MC [5]	66
I-4 Simulation par <i>Transport of Ion in Matter</i> (SRIM/TRIM).....	68
I-5 Traitements thermiques	70
I-5.1 Recuit de détachement des couches minces.....	70
I-5.2 Recuit d'activation des dopants	70
II Techniques de Caractérisation	71
II-1 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	71
II-2 Profilomètre Mécanique	73
II-3 Mesure de la durée de vie par la méthode Quasi-Steady-State PhotoConductance (QSSPC) ...	74
III-Décapage et caractérisation électrique.....	77
III-1 Traitement de surface des couches minces	77
III-1.1 Décapage par attaque chimique	77
III-1.2 Décapage par photolithographie	79
III-1.3 Passivation par Al₂O₃ des surfaces des films détachés	81
III-2 Mesure des paramètres électriques d'une cellule solaire	82

Conclusion du chapitre	85
Références Bibliographiques.....	86

Chapitre III..... 89

Simulation de cellules à base de silicium cristallin et de tandem CZTS/Si en couches minces.....	89
--	----

III Étude menée sous PC-1D	92
----------------------------------	----

I.1 Effet de la réflexion.....	93
--------------------------------	----

I.1.1 Réflexion sur la face arrière	93
---	----

I.1.2 Effet de l'absence de réflexion sur la face arrière	96
---	----

I.2 Effet de la vitesse de recombinaison	97
--	----

II Étude menée sous SILVACO-TCAD	99
--	----

II-1 Optimisation de la cellule : Effet de la durée de vie.....	102
---	-----

II-2 Effet de l'épaisseur des couches et du dopage	103
--	-----

II-2.1 Épaisseur et dopage de la couche BSF	104
---	-----

II-2.2 Effet de la profondeur x_n + de la diffusion N^+	105
---	-----

II-3 Effet du dopage du substrat	106
--	-----

II-4 Presentation de la structure optimisée	106
---	-----

III Etude menée sous SCAPS-1D.....	108
------------------------------------	-----

III-1 Simulation de la cellule tandem CZTS/c-Si monolithique.....	108
---	-----

III-2 Présentation des résultats de simulation de la cellule tandem.....	111
--	-----

III-2.1 Cellule Initiale.....	111
-------------------------------	-----

III-2.2 Etude de l'impact de la résistance série sur les performances de la cellule	111
---	-----

III-2.3 Impact de l'épaisseur de la jonction tunnel.....	113
--	-----

III-2.4 Impact du dopage du BSF	114
---------------------------------------	-----

Conclusion du chapitre	117
------------------------------	-----

Références bibliographiques	118
-----------------------------------	-----

Chapitre IV 121

Réalisations des couches minces et des cellules solaires à base de ces couches minces de silicium cristallin.....	121
---	-----

I. Optimisation des tailles des couches minces détachées.....	123
---	-----

I.1 Détachement de films de silicium : choix des budgets thermiques.....	123
--	-----

I.2	Traitement thermique du silicium cristallin implanté hydrogène.....	124
II.	Réalisation de cellules solaires Al-BSF en couche mince à base de silicium cristallin.....	126
II-1	Réalisation des cellules solaires	127
	Dopage par implantation	127
II-2	Production de cellules solaires	130
	Résultats et discussion.....	131
III-	Etude de la durée de vie des porteurs photogénérés dans les films détachés.....	137
III-1	Décapage par de l'hydroxyde de Tétraméthylammonium (TMAH).....	137
III-2	Résultats et Discussion.....	138
III-3	Mesure des durées de vie par QSS-PC.....	139
III-4	Résultats et Discussions.....	140
III-4.1	Durées de vie des porteurs minoritaires des échantillons du Groupe 1.....	140
III-4.2	Durées de vie des porteurs minoritaires des échantillons du « Groupe 2 ».....	141
IV	Cellule IBC à couche mince de Si obtenu par polissage	144
IV-1	Présentation de l'architecture IBC	144
IV-2	Production de la cellule IBC	144
IV-3	Résultats et Discussions.....	147
	Conclusion du chapitre	149
	Références bibliographiques	150
	Conclusion générale	153
	Perspectives	155
	Annexe 1	156
	Annexe 2	158

Introduction Générale

Le cours des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) est un des facteurs qui influence la croissance de l'économie mondiale. C'est un paramètre qui affecte doublement la société : il crée dans l'instant présent une tension sur le pouvoir d'achats ; ensuite, il assombrit l'avenir par la dégradation de l'environnement. Si dans le premier cas, les données peuvent être relativisées d'une région à l'autre, le deuxième englobe l'humanité dans sa totalité. La pollution pétrolière affecte d'abord, les sols par le rejet des produits toxiques dans des fosses en des zones d'exploitations qui peuvent atteindre les nappes phréatiques. Ensuite, La pollution atmosphérique et le réchauffement climatique sont entre autres, les signes de cette dégradation environnementale due aux émissions de gaz à effet de serre par l'automobile et des machines industrielles utilisant cette forme énergie. Selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la tendance actuelle (forte utilisation des énergies fossiles) risque de se maintenir jusqu'à l'horizon 2040 si nos méthodes de fonctionnement restent inchangées dans l'intervalle. C'est pourquoi, depuis quelques décennies le recours aux énergies alternatives est de plus en plus soutenu par les états au travers des programmes de recherches et de subventions.

Les énergies renouvelables (hydraulique, éolienne, solaire, ...) sont des énergies plus respectueuses de l'environnement. Cependant, leur croissance est très lente. Selon le rapport de *Golbal Energy Revieuw* de 2019, la croissance des énergies renouvelables ne représente que 1 % entre 2010 et 2019, tandis que celle des énergies fossiles restait constante [1].

La croissance des énergies renouvelables est surtout portée par le photovoltaïque qui selon le rapport précédent a eu la plus forte croissance sur cette période. Les potentialités du photovoltaïque sont immenses. Cependant, cette croissance est surtout liée à la maturation industrielle de la technologie des cellules à base de silicium cristallin. Elles représentent plus de 90% du marché des cellules selon le rapport de Fraunhofer 2019 [2]. Par contre, cette technologie a des coûts de production qui reste encore élevés et un rendement théorique limité autour de 29 % selon la théorie Shockley Queisser [3]. Une des causes du coût élevé de la production est l'utilisation de cellules ayant une épaisseur standard de 280 μm réalisées avec la méthode classique de sciage. Cette méthode entraine à la fois une perte lors de la découpe par les traits de scies, mais aussi parce qu'une cellule d'épaisseur 70 μm pourrait absorber la presque totalité du spectre solaire. Des méthodes de découpe sans perte de matière première (Kerfless), telle l'implantation d'hydrogène à hautes énergies suivie d'un traitement thermique, permettent d'atteindre de faibles épaisseurs. Les cellules solaires ainsi produites ont

encore des rendements de conversion relativement faibles par rapport à ce qu'on pouvait espérer. Dans le cadre de cette thèse nous allons coupler les simulations numériques et les optimisations des procédés expérimentaux pour améliorer le rendement de ces cellules.

Deux objectifs sont visés dans cette thèse :

- Réaliser des simulations numériques qui nous permettent de mettre en évidence tous les paramètres permettant l'optimisation de nos cellules couches minces en mono-jonction ou associées au CZTS (Copper, Zinc, Tin, Sulfide) dans une approche tandem.
- Produire des cellules en couches minces avec des rendements améliorés.

Ainsi, ce manuscrit sera divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, un état de l'art sur les différentes générations de cellules solaires est préparé. Les cellules à base de couches minces de silicium cristallin ainsi que les cellules tandems CZTS/Si seront présentées.

Dans le deuxième chapitre, des techniques de fabrication, implantation pour le transfert de couches minces et pour le dopage du semi-conducteur, seront présentées. Par la suite, quelques techniques de décapage et de mesure de la durée de vie des porteurs photogénérés par la méthode de Sinton seront étudiées.

Le troisième chapitre sera consacré à la simulation des cellules à base de couches minces de silicium cristallin et de la cellule tandem CZTS/Si. Les logiciels utilisés vont du PC-1D à SCAPS-1D en passant par SILVACO.

Dans le chapitre quatre, une étude d'optimisation du diamètre des couches minces détachées par implantation d'hydrogène à haute énergie et la réalisation des cellules solaires à partir de ces couches minces seront présentées. L'étude de la durée de vie des porteurs photogénérés dans nos échantillons par la méthode Quasi-Steady-State Photoconductance (QSS-PC) sera également effectuée. Par la suite, des cellules solaires optimisées à base de couches minces de silicium seront réalisées. Une approche par la technologie Interdigitated Back Contact (IBC) terminera ce chapitre.

[1]- Global Energy Review 2019

[2]- Renewable Energy Institute rapport mars 2020 PHOTOVOLTAICS REPORT Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE Projects GmbH Freiburg, 23 June 2020 www.ise.fraunhofer.de

[3]- W. Shockley et H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, Journal of Applied Physics, Vol. 32, No 3, 1961.

Chapitre I

Etat de l'art

Introduction

Le silicium est un semi-conducteur avec un potentiel énorme. Il est très utilisé, que ce soit dans la micro-électronique ou le photovoltaïque. Les recherches en vue d'améliorer les performances de ce matériau restent très vivantes après des décennies d'utilisation. L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques passe par les techniques innovantes intégrant le silicium et des nouveaux matériaux de recherche. C'est dans ce contexte que ce travail vise à explorer des propriétés de ce matériau dans des architectures de cellules innovantes.

Ce chapitre sera divisé en quatre parties. Dans la première partie, il sera présenté quelques généralités sur les cellules solaires. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des générations de technologies utilisées dans le photovoltaïque. L'étude des couches minces de silicium obtenues par implantation d'hydrogène fera l'objet de la troisième partie. La quatrième partie présente les perspectives pour la simulation de la cellule tandem CZTS/Si en couches minces.

I-Généralités sur les cellules solaires

I.1 La production électrique mondiale

L'électricité est un vecteur énergétique déterminant pour mesurer le niveau de vie ou l'accès aux services d'une population. La croissance de la population et de l'économie mondiales entraînent une augmentation de la demande de 2,1 % par an et représente 19 % de la consommation globale d'énergie à travers le monde en 2019 [1]. Cette croissance entraîne une augmentation de la demande des énergies primaires et notamment les énergies fossiles telles que le charbon, le gaz naturel ou le pétrole. La production d'électricité à partir du charbon avait atteint une capacité, en 2019 plus de 10.123 GW [1], vu que le charbon est très utilisé en Chine pour son accessibilité et son coût. Selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), jusqu'à l'horizon de 2040, si les politiques des états ne sont pas modifiées

substantiellement, les énergies fossiles vont continuer à être le principal fournisseur d'énergie primaire pour soutenir la croissance de l'économie mondiale [2] (Figure I-1a). Cependant, l'émergence d'autres sources primaires comme le solaire pourrait changer le cours des choses (Figure I-1b).

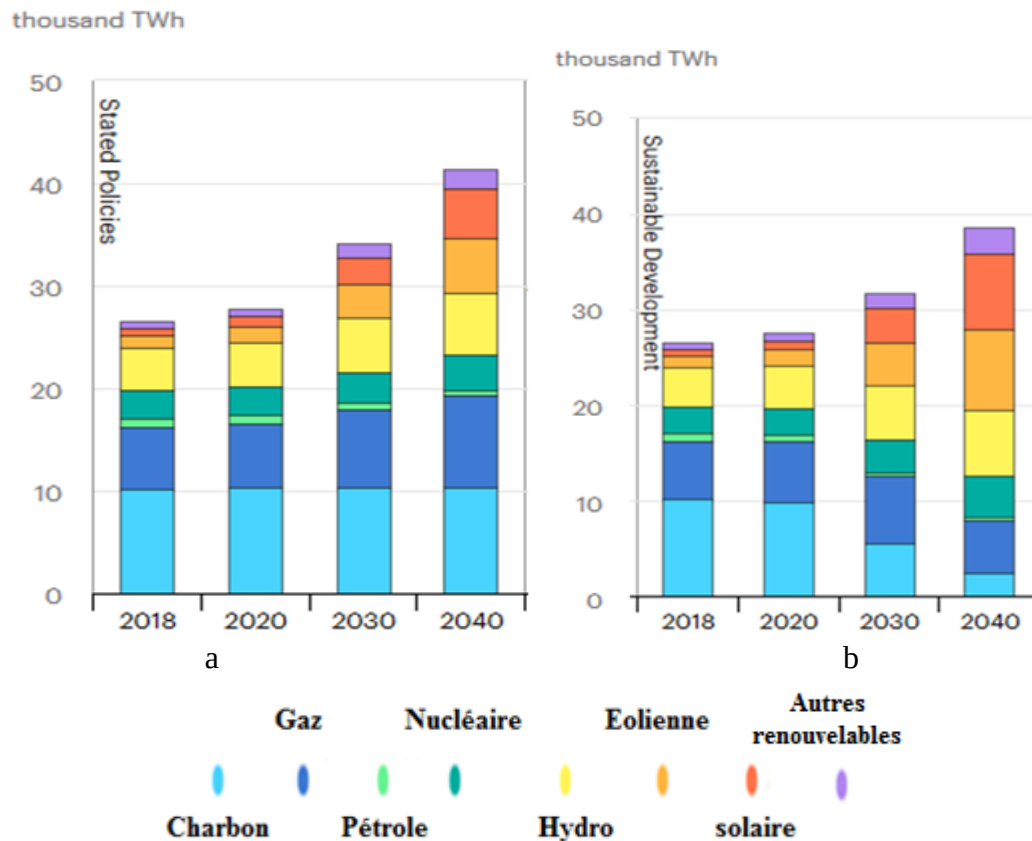


Figure I-1. a) Sources d'énergie de 2018 à 2040 dans la continuité de la tendance actuelle. b) Sources d'énergie de 2018 à 2040 avec une politique de développement durable [2]

Cette prédominance des énergies fossiles a des impacts considérables sur l'environnement. En effet, les émissions de gaz à effet de serre sont en nette augmentation dues à l'utilisation des hydrocarbures. Le phénomène de réchauffement climatique est de plus en plus inquiétant et interpelle les nations et les pousse à réagir. La température de la planète passe d'une croissance de 0,07°C à 0,18°C par décennie depuis 1981 (Figure I-2) [3]. Il y a donc nécessité de promouvoir les énergies renouvelables, qui sont plus respectueuses de l'environnement.

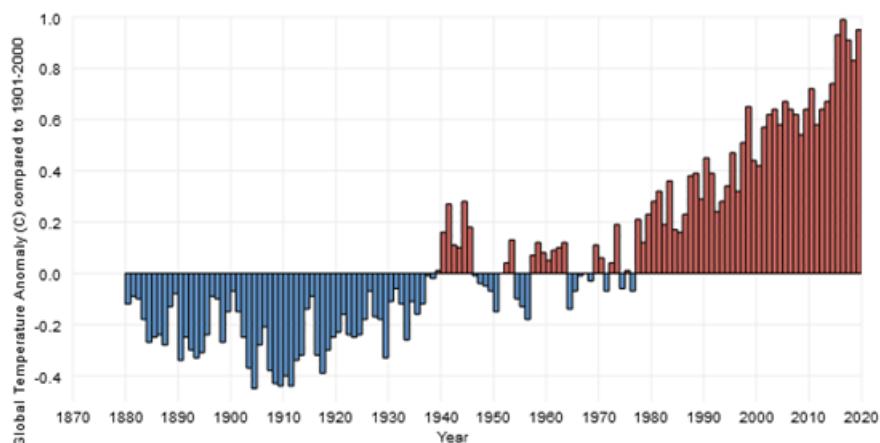


Figure I-2. Croissance de la température de la planète par décennie de 1880 à 2020 [3]

I.2 Les énergies renouvelables

Contrairement aux énergies fossiles dont les réserves sont limitées dans le temps, les énergies dites renouvelables sont des sources qui ne s'épuisent pas ou qui peuvent être reconstituées le temps d'une vie humaine. L'énergie solaire, les éoliennes, la biomasse sont des exemples d'énergies renouvelables. Elles représentent en 2019 moins de 15 % du mix d'énergie (Figure I-3) [1].

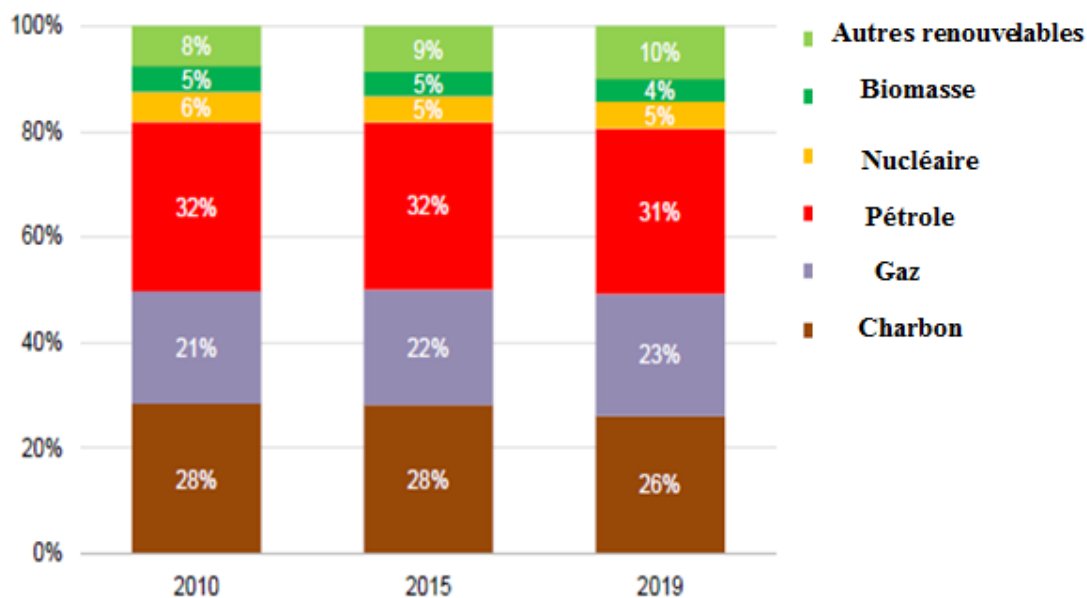


Figure I-3. Répartition des sources primaires d'énergie en 2019 [1]

La production de l'électricité à partir des énergies renouvelables est en nette progression. En 2019 elle représente 26 % de la production totale d'électricité [4] (Figure I-4) et sa croissance n'a pas été affectée comme les autres sources pendant la crise sanitaire de l'année 2020. Selon

les projections de l'AIE [2], l'énergie solaire devrait avoir la plus forte croissance à l'horizon 2040 parmi les énergies renouvelables.

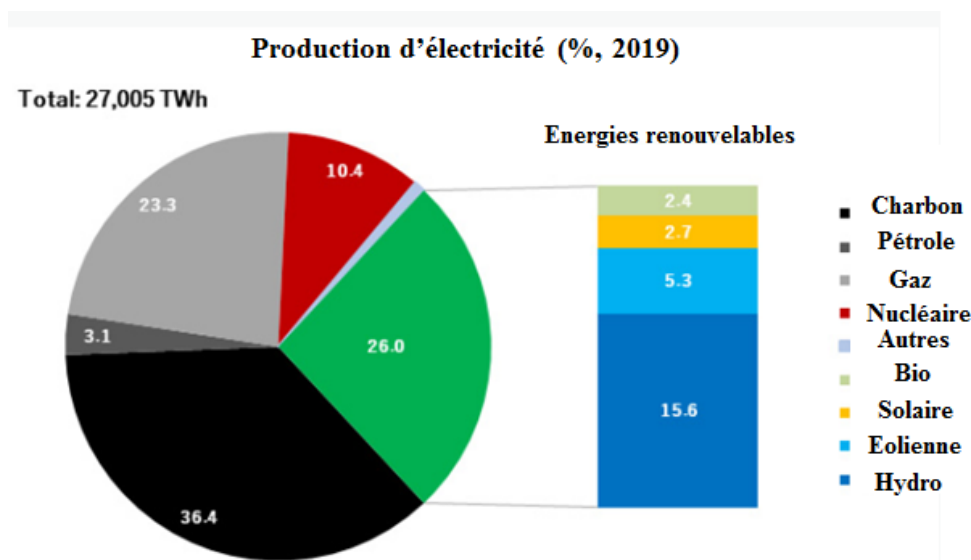


Figure I-4. La production de l'électricité à partir des énergies renouvelables [4]

I.3 Le photovoltaïque.

Le soleil est la source la plus abondante sur la Terre. On estime que dans une heure d'ensoleillement, il y a assez d'énergies pour la consommation annuelle de la planète. Cette énergie peut être utilisée comme source de chaleur, directement pour le chauffage ou indirectement pour la production de vapeur dans les centrales solaires thermodynamiques (Figure I-5a). Elle peut être utilisée directement sous la forme d'électricité à partir des cellules solaires photovoltaïque (Figure I-5b).



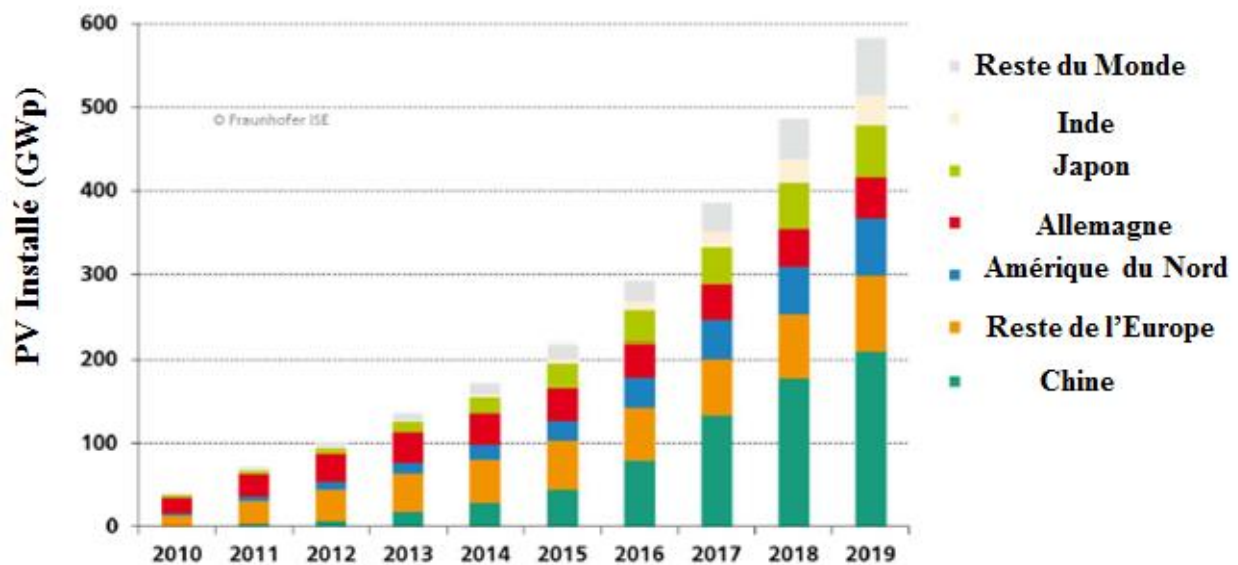
a



b

Figure I-5. a) Système de production d'eau chaude à partir d'un capteur solaire [5]. b) Panneaux solaires de maison.

Le photovoltaïque donne la facilité de pouvoir convertir directement l'énergie solaire en électricité à partir des cellules solaires dans des conditions respectueuses de l'environnement. La puissance installée est en progression continue (Figure I-6), soit une augmentation de 35% de 2010 à 2019 pour arriver à une puissance de 584 GWp [4]. En 2019, la Chine est le pays où la production d'électricité photovoltaïque a eu la plus forte croissance.



Figurev I-6. Répartition de la production photovoltaïque à travers le monde [4]

La croissance de la production du photovoltaïque est surtout due à une chute de prix de la puissance délivrée par les panneaux ; de \$ 23/Wc (watt crête) au début des années 1980 à \$ 0,21/Wc en 2020 pour une durée de vie autour de 25 ans [6]. Cependant, si la tendance est bonne, il reste encore beaucoup à faire pour que la part du photovoltaïque augmente davantage dans le mix énergétique.

Le premier élément de difficulté est sa disponibilité. En effet, l'énergie photovoltaïque ne peut pas être récoltée à toutes les heures de la journée. D'où le problème de stockage pour pouvoir satisfaire les besoins énergétiques aux moments de non ensoleillement ou de caprice météorologique. Le système le plus utilisé est la batterie à décharge lente couramment appelé batterie solaire. A coté du stockage traditionnel par batterie, plusieurs techniques innovantes sont proposées. Ainsi, le couplage solaire thermique et photovoltaïque est à l'étude. Ensuite, le système de rachat d'électricité où le surplus d'électricité produite pendant le jour est vendu aux fournisseurs traditionnels. Il permet de mixer le photovoltaïque avec des énergies d'autres sources [7].

Le second élément de difficulté est lié au rapport de coût de production et de rendement de conversion. En effet, le silicium en tant que matériau leader du marché avec une part de plus de 90 % en 2019 [4] a un rendement de conversion en laboratoire de 26.7% [4]. Ce rendement est proche de sa valeur limite théorique, dans la théorie Shockley-Queisser [8]. D'autre part, la technologie multijonction permet d'avoir des rendements de conversion supérieur à 46 % [4], cependant, le coût de production est élevé.

I.3.1 La cellule solaire

Becquerel avait observé en 1839 que certains matériaux exposés à la lumière sont le siège d'un déplacement de porteurs de charges électriques lorsqu'ils sont reliés à des électrodes. En 1898, Max Planck émet l'idée que les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se font par quantum d'énergie appelé photon. Quelques années plus tard, en 1905, ces conclusions vont permettre à Albert Einstein d'expliquer, ce que nous appelons encore aujourd'hui, le phénomène photovoltaïque. Les matériaux qui sont à la base de ce phénomène sont : les semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs, comme le silicium et le germanium, sont des matériaux qui ont une bande d'énergie interdite très fine séparant la bande de valence et la bande de conduction (Figure I-7).

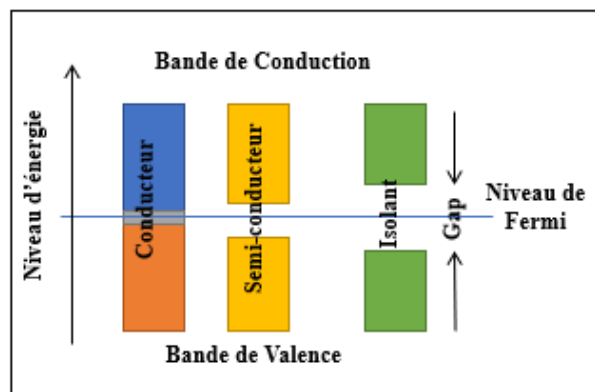


Figure I-7. Diagramme de bandes des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants

La bande interdite, ou gap, peut être directe ou indirecte suivant la position du minimum de la bande de conduction par rapport au maximum de la bande de valence. Les semi-conducteurs peuvent être dopés pour faciliter le déplacement des porteurs de charges. Ainsi, si on ajoute au

silicium dans son état intrinsèque des atomes donneurs (ayant un électron de plus sur leur couche périphérique, comme le phosphore), le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction, on dit alors qu'il est dopé n (Figure I-8a). Par contre, avec les atomes accepteurs, c'est-à-dire ayant un électron de moins, comme le bore, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence. Le semi-conducteur est ainsi dopé p (Figure I-8b).

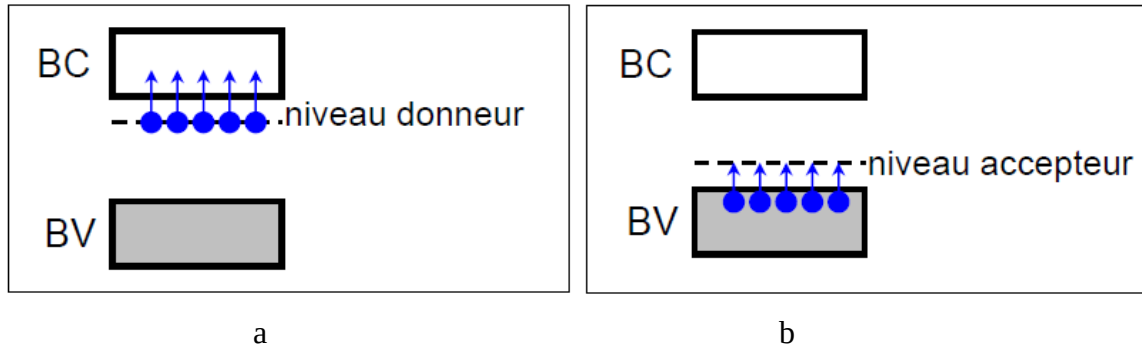


Figure I-8. Dopage d'un semi-conducteur a) Type n b) Type p.

Une jonction PN est réalisée en reliant deux semi-conducteurs dont l'un dopé n et l'autre p. Au contact, il se produit un courant de diffusion. La diffusion des porteurs entraîne une barrière de potentiel et un champ électrique entre les zones n et p d'une épaisseur w_0 , qu'on appelle zone de charge d'espace (ZCE) (Figure I-9).

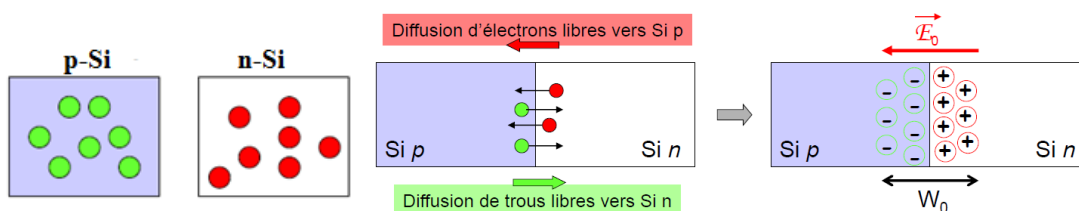
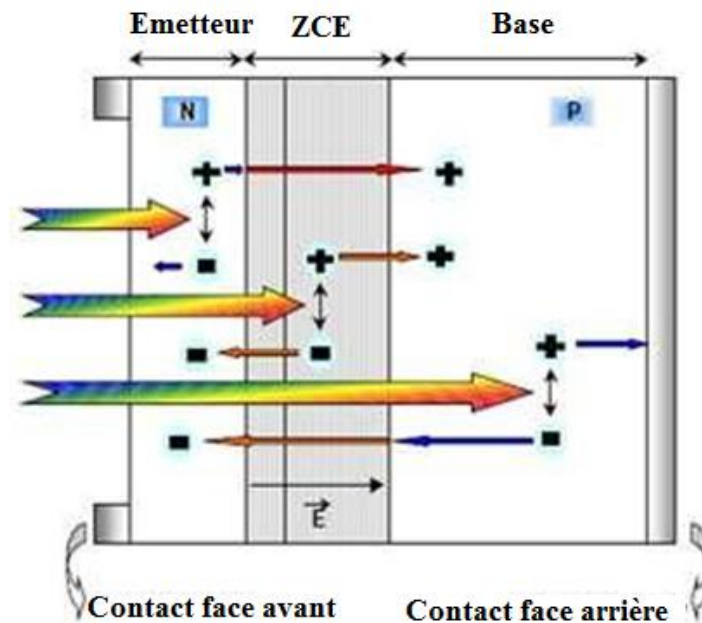


Figure I-9. Champ électrique dans une jonction PN

I.3.2 Fonctionnement d'une cellule solaire

Une cellule solaire est constituée à partir d'une jonction PN et des bornes métalliques servant de contact avant et arrière (Figure I-10). Elle fonctionne à partir du principe de l'« Effet photovoltaïque », c'est-à-dire de l'interaction lumière-matière. Lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, des photons d'énergie égale ou supérieure à son gap, suivant l'équation I-1, peuvent être absorbés. L'absorption génère des paires électron-trou. Les électrons se dirigent vers la zone n, où ils sont majoritaires, de même les trous vers la

zone p. Les déplacements se font grâce à l'effet d'un courant de diffusion dans la base et l'émetteur. Dans la zone ZCE, le mouvement se fait par action du champ électrique. Cependant, d'autres phénomènes peuvent arriver après la photogénération pour contraindre les paires électrons-trous à se recombiner.



FigureI-10. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [9].

L'énergie d'un photon absorbé par rapport au gap est :

$$E_{ph} = h\nu \geq E_g \quad \text{I-1}$$

Où h est la constante de Planck, ν est la fréquence de la lumière, E_{ph} est l'énergie de la lumière et E_g est la largeur du gap du semi-conducteur.

La cellule solaire permet de produire du courant électrique directement à partir de la lumière.

I.3.3 Paramètres électriques de la cellule solaire

La jonction PN possède les caractéristiques d'une diode. La Figure I-11 présente les courbes I-V de la diode sous obscurité et sous éclaircissement. Lorsque la cellule fonctionne sous éclaircissement, la valeur de l'impédance de la charge de la cellule détermine son point de fonctionnement. Ainsi, en circuit ouvert, la photogénération crée une augmentation des porteurs de charges dans les zones où ils sont majoritaires. À l'équilibre, une tension aux bornes du circuit extérieur apparaît, c'est la tension en circuit ouvert : V_{oc} . Le V_{oc} est la tension

maximale que peut délivrer la cellule. Dans ce cas, le courant photogénéré I_{ph} et le courant d'obscurité I_d se compensent : $I = I_{ph} - I_d = 0$. De même, le courant maximum que l'on peut extraire de la cellule, c'est le courant de court-circuit : I_{CC} (short-circuit current, I_{SC}). Le point de fonctionnement (P_M) délimite la puissance utile de la cellule. Il correspond à la tension V_M et au courant I_M , pour une puissance incidente P_{in} .

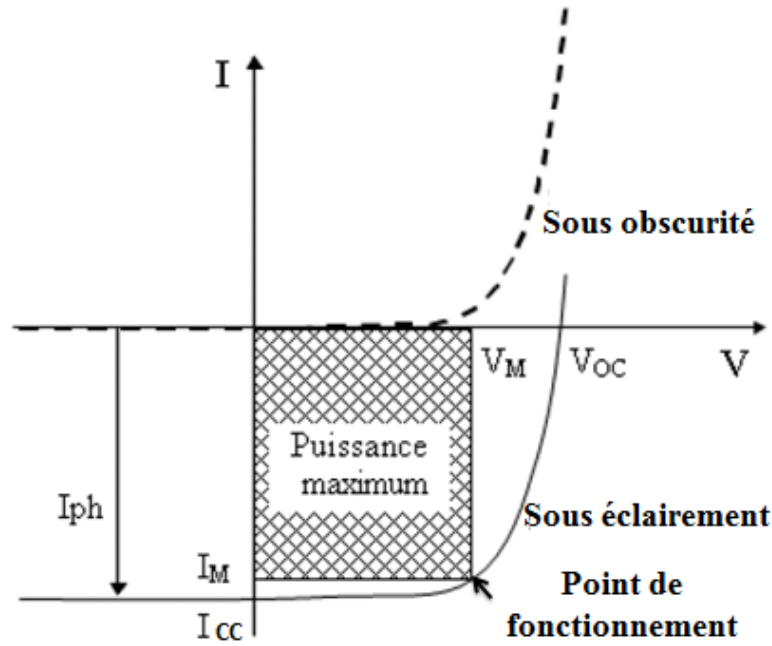


Figure I-11. Caractéristique d'une cellule solaire sous éclairage et sous obscurité

Les paramètres électriques précités permettent de calculer deux autres extrêmement importants : c'est le facteur de forme et le rendement de conversion.

Le facteur de forme (FF) est un paramètre qui détermine la qualité de la cellule :

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{cc} V_{oc}} \quad \text{I-2}$$

Le rendement de conversion (η) permet de comparer la performance des cellules solaires :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} I_{CC}}{P_{in}} \quad \text{I-3}$$

I.3.4 Modélisation de cellules solaires

Pour prédire le comportement de la cellule, plusieurs modèles ont été mis en place à partir de l'équation de Shockley [10] :

$$I_d = I_1 \left[\exp \left(\frac{q \cdot V_{cell}}{nkT} \right) - 1 \right] \quad \text{I-4}$$

I_d est le courant généré par la diode, I_1 est le courant de saturation, V_{cell} est la tension à travers la diode, q est la charge élémentaire, T est la température de la cellule, n le facteur d'idéalité sans dimension, k la constante de Boltzmann.

Le rapport q/nkT a la dimension de l'inverse d'une tension, on l'appelle V_T , tension thermique de la diode et s'écrit :

$$V_T = \frac{nkT_{cell}}{q} \quad \text{I-5}$$

Ainsi, la température et le facteur d'idéalité de la diode forment un paramètre, V_T , qui influence grandement les performances de la cellule.

I.3.5 Modèle de cellule à une diode

Un des modèles équivalents d'une cellule solaire est représenté avec une diode et une résistance série [11-13], dans ce cas, il est dit à 4 paramètres (V_T ; I_{ph} ; I_d ; R_s). Il peut être aussi représenté avec l'ajout d'une résistance en parallèle pour avoir 5 paramètres (V_T ; I_{ph} ; I_d ; R_s ; R_{sh}) (Figure I-12). Le modèle à 5 paramètres est celui qui est couramment utilisé dans le milieu photovoltaïque [14-17].

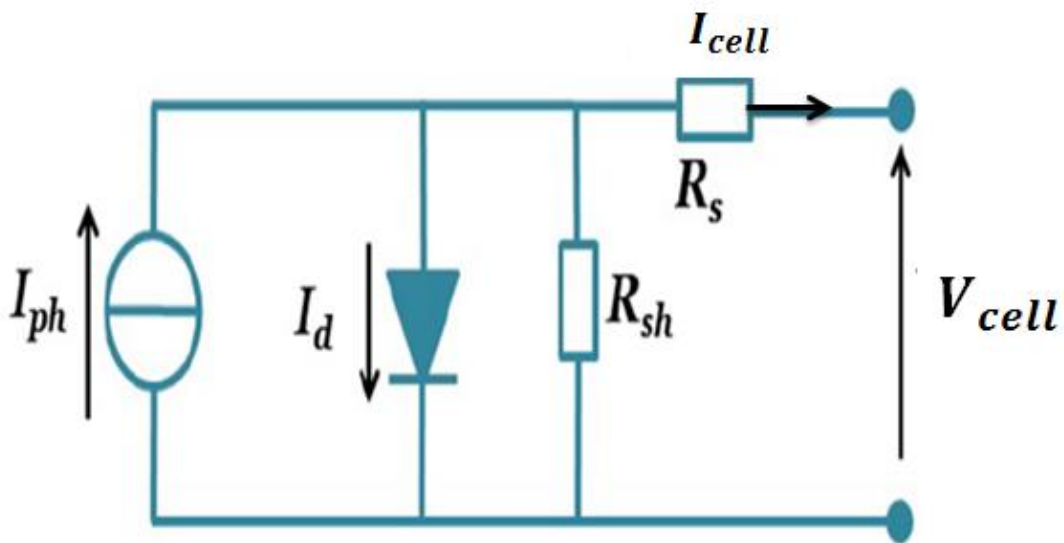


Figure I-12. Modélisation de cellule solaire à cinq paramètres

L'équation du courant s'écrit alors :

$$I_{cell} = I_{ph} - I_d - I_P = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q \cdot (V_{cell} + I_{cell} R_S)}{n k T} \right) - 1 \right] - \frac{(V_{cell} + I_{cell} R_S)}{R_{sh}} \quad I-6$$

$$\text{Avec } I_P = \frac{(V_{cell} + I_{cell} R_S)}{R_{sh}}$$

Cependant d'autres modèles sont aussi utilisés dans des conditions particulières. Le modèle à deux diodes pousse la précision de la modélisation d'une cellule solaire un peu plus proche dans la reproduction de ces performances en condition réelle. Ce modèle contient sept paramètres. Il se différencie du modèle à cinq paramètres surtout lorsque la cellule solaire fonctionne sous faible éclairage [18]. Le modèle à trois diodes Shockley est très peu utilisé. Il comprend neuf paramètres. Il permet de mettre en évidence l'effet des joints de grains et des courants de fuite dans le mc-Si [14].

En conclusion, la modélisation d'une cellule solaire à partir de l'équation de Shockley fait apparaître plusieurs phénomènes à l'intérieur de la cellule. Les électrons-trous photogénérés peuvent être recombinés après une certaine durée de vie τ . Ils peuvent se déplacer par des courants de diffusion ou sous l'effet du champ électrique vers les zones où ils sont majoritaires.

I.4 Recombinaison et durée de vie des porteurs photogénérés

Les pertes électriques sont au cœur des préoccupations lors des réalisations des cellules solaires. La question de comprendre les mécanismes de recombinaisons des paires électrons-trous au cœur de la cellule qui empêchent les porteurs de charges d'arriver jusqu'aux électrodes reste un sujet de recherche important. La technique fondamentale consiste à mesurer la durée de vie des porteurs minoritaires. Il peut s'agir de durée de vie pour la génération, ou pour la recombinaison. Dans une cellule solaire, c'est le temps de recombinaison qui importe. Aussi, le temps τ que met une paire électron-trou photogénérée avant de se recombiner constitue la définition de la durée de vie. Comme plusieurs facteurs peuvent intervenir lors de la mesure des durées de vie, il est préférable de parler de durée de vie effective. Les recombinaisons peuvent se faire dans le volume comme à la surface des cellules.

Depuis les premières mesures de durée de vie τ par Haynes et Shockley en 1951 [19] les connaissances sur ces mécanismes ne cessent de progresser. Les recombinaisons sont dues à

la présence de défauts ou d'impuretés dans le substrat. Des défauts cristallins (interstitiels, lacunes) ou des atomes étrangers peuvent casser la périodicité dans le cristal. Ils créent alors des niveaux d'énergie dans le gap qui seront des centres de captures des électrons-trous après la photogénération. Des impuretés sont introduites volontairement dans les semi-conducteurs lors du dopage pour modifier la conductibilité électrique, et d'autres involontairement lors des manipulations ou de la fabrication des wafers. Enfin de compte, les sources sont multiples et il serait nécessaire de voir les impacts dans différentes parties de la cellule.

Le processus de recombinaison est quantifié par son taux U de recombinaison. Il permet de relier les porteurs en excès et la durée de vie des porteurs minoritaires par la relation :

$$U = \frac{\Delta n}{\tau} \quad \text{et} \quad U = \frac{\Delta p}{\tau} \quad \text{I-7}$$

U est en $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ alors que $\Delta n, p$, est la densité des porteurs en excès en cm^{-3} . Dans la suite, les densités des trous et des électrons seront considérées égales : $\Delta n = \Delta p$.

Les recombinaisons peuvent être de trois types : radiatives, Auger et Shockley-Read-Hall (SRH)

I.4.1 Recombinaison Radiative

L'absorption d'un photon par le matériau permet à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Si l'électron n'est pas collecté dans le circuit extérieur, il retourne à son état fondamental (Figure I-13) en émettant un photon et/ou un phonon.

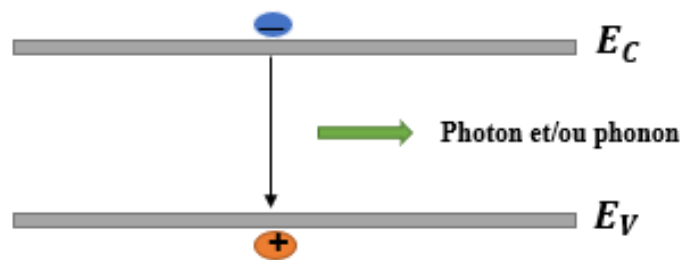


Figure I-13. Recombinaison radiative dans un semi-conducteur

On définit le taux de recombinaison radiative par la relation suivante :

$$U_{Rad} \approx B_r \Delta n (n_0 + p_0 + \Delta n) \quad \text{I-8}$$

La durée de vie radiative est alors :

$$\tau_{Rad} = \frac{\Delta n}{U_{ad}} = \frac{1}{B_r(p_0 + n_0 + \Delta n)} \quad \text{I-9}$$

Où B_r est le coefficient de recombinaison radiative, sa valeur dépend de la température [20-22].

I.4.2 Recombinaison Auger

Le mécanisme de la recombinaison Auger diffère de la recombinaison radiative. Dans ce cas, un électron de la bande de conduction ou un trou de la bande de valence s'ajoute à l'interaction pour assurer la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (Figure I-14).

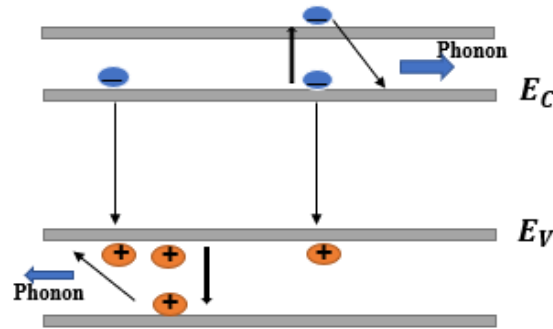


Figure I-14. Recombinaison Auger dans les semi-conducteurs

On définit le taux de recombinaison Auger par la relation suivante :

$$U_{Auger} = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \approx C_n n^2 p + C_p p^2 n \quad \text{I-10}$$

Où C_n et C_p sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous respectivement [23].

La durée de vie associée à la recombinaison Auger est :

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{U_{Auger}} = \frac{1}{(C_n + C_p)\Delta n^2} \quad \text{I-11}$$

Les recombinaisons Radiatives et Auger sont très faibles à faible injection et à la température ordinaire dans le silicium cristallin. Cependant, lorsque la densité des porteurs de charges en excès augmente (Δ_n), ces recombinaisons peuvent être prépondérantes [24] car ce sont des

recombinaisons intrinsèques. Cependant, d'autres types de recombinaisons sont dus aux défauts introduits dans le matériau.

I.4.3 Recombinaison SRH

Les impuretés et les défauts (dislocations, interstitiels, lacunes...) au sein du semi-conducteur interviennent à travers des niveaux d'énergie discrets dans le gap. Ce mécanisme a été décrit pour la première fois par Shockley et Read [25] et par Hall [26] (Figure I-15).

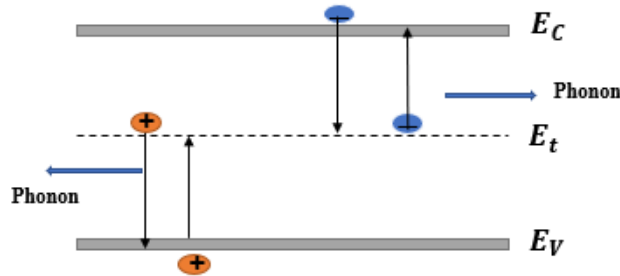


Figure I-15. Recombinaison SRH avec interactions entre porteurs de charges et défauts dans le gap.

On définit de la même façon, un taux de recombinaison en volume pour un défaut. Le taux de recombinaison SRH a été formulé pour un semi-conducteur non dégénéré. Le niveau d'énergie d'un défaut reste inchangé pendant les mesures. Finalement, la concentration des défauts est très petite par rapport à la densité du dopage et la statistique applicable est celle de Fermi-Dirac.

Le taux U de recombinaison SRH est donné par la relation suivante :

$$U_{SRH} = \frac{\sigma_p \cdot \sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_T \cdot (n \cdot p - n_i^2)}{\sigma_p(n + n_1) + \sigma_n(p + p_1)} \quad \text{I-12}$$

Où σ_p et σ_n sont les sections de capture efficace du centre de recombinaison pour les trous et les électrons respectivement et v_{th} la vitesse thermique des porteurs de charges.

Les concentrations n_1 et p_1 sont données par les relations suivantes

$$n_1 = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) \quad p_1 = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_T}{kT}\right)$$

On définit alors la durée de vie en volume par :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta n}{U_{SRH}} = \frac{\tau_{p0} \cdot (n_0 + \Delta n + n_1) + \tau_{n0} \cdot (p_0 + \Delta n + p_1)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad \text{I-13}$$

Avec $\tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_T}$ et $\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_T}$

Les défauts près du niveau de Fermi sont dits profonds et sont très actifs et les autres peuvent être considérés comme des défauts peu profonds (*shallow defect*) [27-28].

Les durées de vie des recombinaisons Radiatives, Auger et SRH dépendent toutes de la densité des porteurs de charges et du niveau d'injection. Ses effets se produisent dans le volume du semi-conducteur. On peut les regrouper sous un seul terme τ_{bulk} donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad \text{I-14}$$

Les durées de vie des porteurs de charge ne sont pas impactées seulement par les défauts dans le volume ; les défauts à la surface augmentent aussi les recombinaisons dans le gap du matériau.

I.4.4 Recombinaison en surface

La discontinuité du réseau cristallin génère à la surface du semi-conducteur beaucoup de liaisons pendantes. Quand elles sont occupées par des défauts, elles peuvent alors jouer le rôle de centres de recombinaisons dans le gap. Les recombinaisons à la surface peuvent être décrites de façon similaire aux recombinaisons SRH. Le taux de recombinaison est alors donné par la relation suivante :

$$U_S = \frac{n_s \cdot p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_1}{S_{n0}}} \quad \text{I-15}$$

Où $n_s = \Delta n + n_0$ et $p_s = \Delta p + p_0$ sont les concentrations d'électrons et de trous à la surface du réseau. Les termes S_{n0} et S_{p0} sont reliés aux densités d'états de surface par unité de surface N_{ts} , aux sections de captures des électrons et des trous et à la vitesse thermique :

$$S_{n0} = \sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_{ts} \quad \text{et} \quad S_{p0} = \sigma_p \cdot v_{th} \cdot N_{ts}$$

S_{n0} et S_{p0} ont la dimension d'une vitesse (cm/s), aussi, on les appelle vitesse de recombinaison. Les défauts de surface sont répartis dans tout le gap, on peut donc simplifier le taux de recombinaison de surface et en considérant $\Delta n = \Delta p$:

$$U_S = S \cdot \Delta n$$

I.4.5 Durée de vie effective

Les recombinaisons de volume et de surface peuvent exister en même temps dans un semi-conducteur. On a alors le taux effectif de recombinaisons :

$$U_{eff} = U_{Rad}^{Intrinsèque} + U_{Auger}^{Intrinsèque} + U_{SRH}^{Volume} + U_{SRH}^{frontale} + U_{SRH}^{arrière} \quad I-16$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad I-17$$

W est l'épaisseur du wafer.

En tenant compte de la durée de vie dans le volume, on peut réécrire l'équation I-17 :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad I-18$$

I.4.6 Longueur de diffusion

La longueur de diffusion détermine la distance parcourue par les porteurs de charge dans le matériau avant de se recombiner :

$$L = \sqrt{D \cdot \tau} \quad I-19$$

La constante $D_{n,p}$ est le coefficient de diffusion des électrons et des trous. Elle est reliée à la mobilité $\mu_{n,p}$ des porteurs de charges par la relation d'Einstein :

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q} \quad I-20$$

En conclusion, la durée de vie des porteurs de charge constitue un élément caractéristique dans la détermination de la qualité du matériau constituant le semi-conducteur. Il est un paramètre qui limite la performance de la cellule solaire. Dans la suite du manuscrit, les

équations mathématiques reliant les phénomènes de génération et de recombinaison et des courants dans le semi-conducteur seront décrits.

I.5 Equations fondamentales des dispositifs semi-conducteurs

Les phénomènes de potentiels électrostatiques et de transport de charges dans le semi-conducteur sont régis par les équations de Poisson et de continuité.

I.5.1 Equation de Poisson

C'est l'équation liant le potentiel (V) à la densité de charge ρ :

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_s} \quad \text{I-21}$$

$$\rho = p - n + N_D - N_A \quad \text{I-22}$$

n et p sont les densités d'électrons et des trous, N_D et N_A sont les concentrations de donneur et d'accepteur ionisés et ϵ_s est la permittivité diélectrique du semi-conducteur.

Certains logiciels de simulation sont à une dimension. Dans ce cas, l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad \text{I-23}$$

I.5.2 Equations de Continuité

Les équations de continuité des électrons et des trous décrivent pour une distribution spatiale et temporelle les phénomènes de transport dans le semi-conducteur. Elles permettent de relier les mécanismes de génération et de recombinaison ainsi que les courants.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n + G_n - R_n \quad \text{I-24}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p + G_p - R_p \quad \text{I-25}$$

$G_{n,p}$ et $R_{n,p}$ sont respectivement les taux de génération et recombinaison des électrons et des trous dans la cellule et $\vec{J}_n, \vec{J}_p$ représentent les densités de courants des électrons et des trous respectivement.

A une dimension, on aura :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n \quad \text{I-26}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p \quad \text{I-27}$$

En régime permanent, la variation des électrons (respectivement des trous) est nulle, les équations I-24 et I-25 peuvent s'écrire :

$$-\frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n = G_n - R_n \quad \text{I-28}$$

$$\frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p = G_p - R_p \quad \text{I-29}$$

Ces équations traduisent que la variation de la densité de courant dans un volume est égale à la différence des porteurs générés et recombinaison dans cet espace, autrement dit le nombre de porteurs de charges dans la cellule est conservé.

La résolution des équations différentielles I-28 et I-29 exige la connaissance des mécanismes reliant les phénomènes de génération, de recombinaison et les courants. Plusieurs modèles ont été élaborés pour pouvoir résoudre ces équations.

I.5.3 Modèle de Drift-Diffusion

Le courant dans une jonction PN non dégénéré peut être calculé par l'approximation drift-diffusion. Dans ce cas, le courant résulte de deux phénomènes pris séparément : un gradient de concentration et un gradient de potentiel électrostatique.

$$\vec{J}_n = qn\mu_n \vec{\nabla} V + qD_n \vec{\nabla} n \quad \text{I-30}$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p \vec{\nabla} V - qD_p \vec{\nabla} p \quad \text{I-31}$$

A une dimension, on aura :

$$J_n = qn\mu_n \frac{dV}{dx} + qD_n \frac{dn}{dx} \quad \text{I-32}$$

$$J_p = qp\mu_p \frac{dV}{dx} - qD_p \frac{dp}{dx} \quad \text{I-33}$$

Les premiers termes dans les équations (I-30, I-31) et (I-32, I-33) sont dus à l'action du champ (Drift) et les deuxièmes à l'effet de diffusion d'où le modèle Drift-Diffusion.

I.5.4 Modèle pour une jonction tunnel

La jonction tunnel est axée sur l'Effet Tunnel qui est un phénomène de la mécanique quantique. Ce phénomène établit les conditions pour qu'un porteur de charge puisse franchir une barrière de potentiel sans sauter par-dessus. Dans cette mécanique, le calcul de la probabilité met en phase l'aspect qu'une particule libre se trouvant d'un côté de la barrière puisse se retrouver (ou apparaître) de l'autre côté de la barrière. Son coefficient de transmission est alors une fonction de la largeur de cette barrière et de l'énergie que dispose cette particule. Le phénomène a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par Yajima et Esaki en 1958 à travers une diode en germanium fortement dopée et dont Esaki quelques mois plus tard va proposer un modèle pour interpréter les résultats [29-30].

Les modèles proposés dans la littérature essayent de mettre en relief trois phases de la densité de courant. D'abord l'aspect quantique du phénomène où la densité de courant est maximale, c'est le haut de la zone BTBT (Band-to-band-tunneling) (Figure I-16). La deuxième phase est lorsque le coefficient de transmission de la particule est faible, dans ce cas l'aspect quantique est négligeable. La dernière phase, la diode fonctionne dans le domaine classique, alors le courant de Drift-Diffusion domine. Les modèles sont basés sur l'équation de Schrödinger et les calculs sont assez lourds. Un résumé de quelques modèles est donné en annexe.

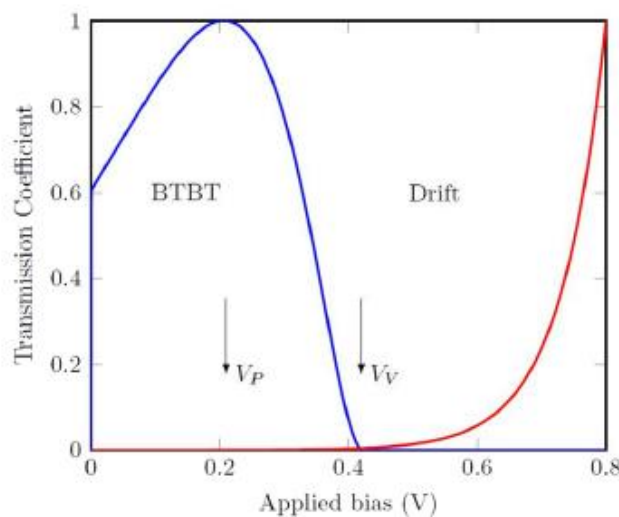


Figure I-16. Les trois phases de la densité de courant à partir du coefficient de transmission de la jonction.

I.6 Modèle Optique

La densité de courant photogénérée, qui est la source principale dans la cellule dépend de l'irradiance, c'est-à-dire la puissance par unité de surface (W/m^2) reçue par la cellule solaire. Ainsi, deux éléments sont à prendre en compte : la quantité de lumière fournie par la source (le soleil) et les caractéristiques du matériau.

La source de lumière est définie à partir du système Air Mass (Figure I-17). Dans les conditions standards, AM1.5G correspond à une puissance par unité de surface de $1000 \text{ W}/\text{m}^2$.

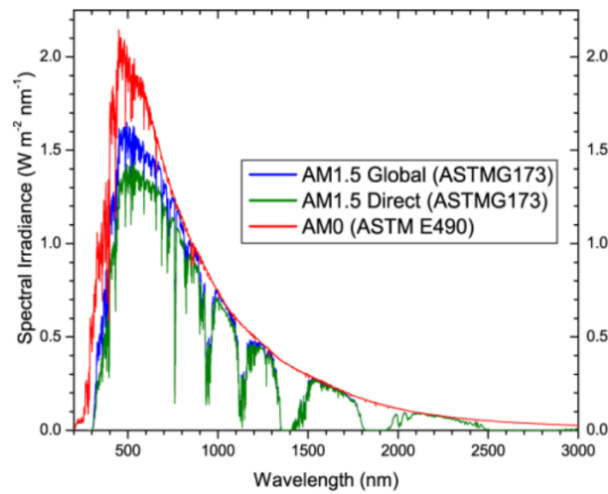


Figure I-17. Répartition spectrale de l'éclairement solaire dans les conditions AM0, AM1.5 Direct et AM1.5 Global [31]

Chaque matériau est caractérisé par sa capacité à absorber la lumière et dont le coefficient est donné par la loi de Beer Lambert :

$$\varphi(x) = \varphi_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad \text{I-34}$$

où φ_0 est le flux à la surface et α le coefficient d'absorption en cm^{-1} .

Le coefficient d'absorption du matériau α est fonction de la longueur d'onde de lumière. Il est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{I-35}$$

k étant le coefficient d'extinction et dont l'indice de réfraction complexe est donné par la relation $N = n + ik$, n étant l'indice de réfraction

II-Les générations de technologies photovoltaïques

De la première cellule solaire en 1954 jusqu'à aujourd'hui, les recherches de matériaux semi-conducteurs ont connu plusieurs étapes souvent appelées générations pour maximiser le rendement et minimiser les coûts de production. On peut alors distinguer trois types de technologies de production de cellules photovoltaïques.

II-1 Les cellules Solaires de la première génération : le silicium cristallin

Le silicium est un élément très abondant sur la croûte terrestre, deuxième après l'oxygène, (28%). Il fait partie des éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, il se cristallise dans la structure zinc-blende tétraédrique (ou cubique face centrée). Il se présente dans la nature sous forme de silice (SiO_2); à l'état granuleux, c'est le sable ; à l'état solide, c'est le quartz. Avant d'obtenir du silicium de grade solaire, c'est-à-dire pur à 99,999%, la silice doit subir plusieurs traitements qui sont coûteux et qui affectent le prix du kilowatt-heure délivré par les panneaux solaires. En effet, on peut résumer le processus ainsi, la transformation du silicium métallurgique (MG-Si) en silicium polycristallin ou multicristallin consomme beaucoup d'énergies [18][32]. En suite, la purification se poursuit pour avoir du silicium monocristallin par d'autres procédés dont la méthode Czochralski (Cz) (Figure I-18).

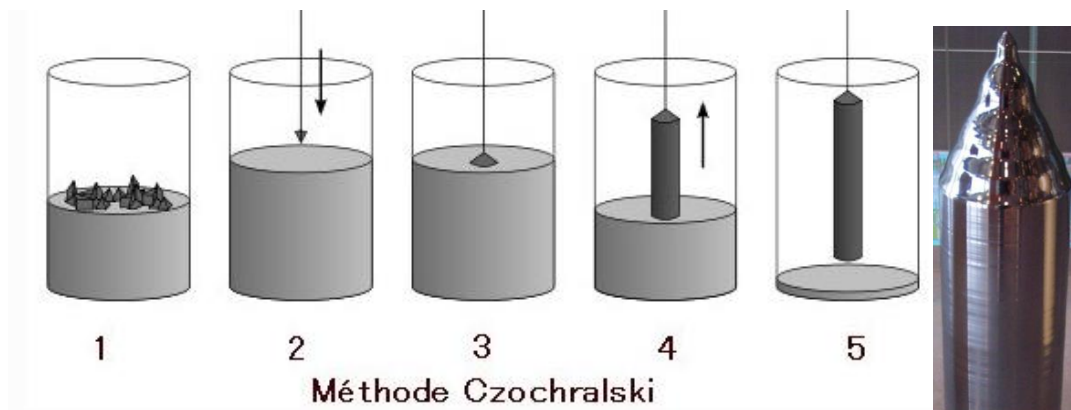


Figure I-18 Purification du silicium par le procédé Czochralski

La méthode czochralski (Cz) commence après la fusion du polycristallin à 1450°C (1). Un germe monocristallin est amené au contact du silicium fondu (2). On tire lentement sur le germe à une vitesse de 0,4 à 3 mm/min (3-4), pour finalement obtenir le lingot (5) [33]. Le prix pour obtenir du Cz est plus élevé que le multicristallin [34], en revanche, il permet

d'avoir des cellules de meilleures performances. La méthode float zone (Fz) est aussi utilisée pour avoir du silicium monocristallin. Cependant, elle est plus couteuse. Au cours des dernières étapes pour obtenir du c-Si ou du mc-Si, le matériau est mélangé avec du dopant (phosphore ou bore) pour en faire des lingots de silicium de type p ou de type n. Ensuite, les lingots sont découpés par scie à fil en wafers d'épaisseurs comprises entre 180 à 280 μm [35] pour un gap de 1,12 eV.

La première génération est constituée de silicium cristallin, elle est la technologie la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque. En 2019, la production d'électricité photovoltaïque était d'environ 137 GWp, répartie en 7,5 GWp pour les couches minces, 39,6 GWp pour le mc-Si et 89,7 GWp pour le c-Si, selon Fraunhofer [4] (Figure I-19). Ces capacités ont été produites par des cellules solaires sous des architectures diverses. Quelques exemples d'architectures de cellules au silicium seront présentés dans les paragraphes suivants.

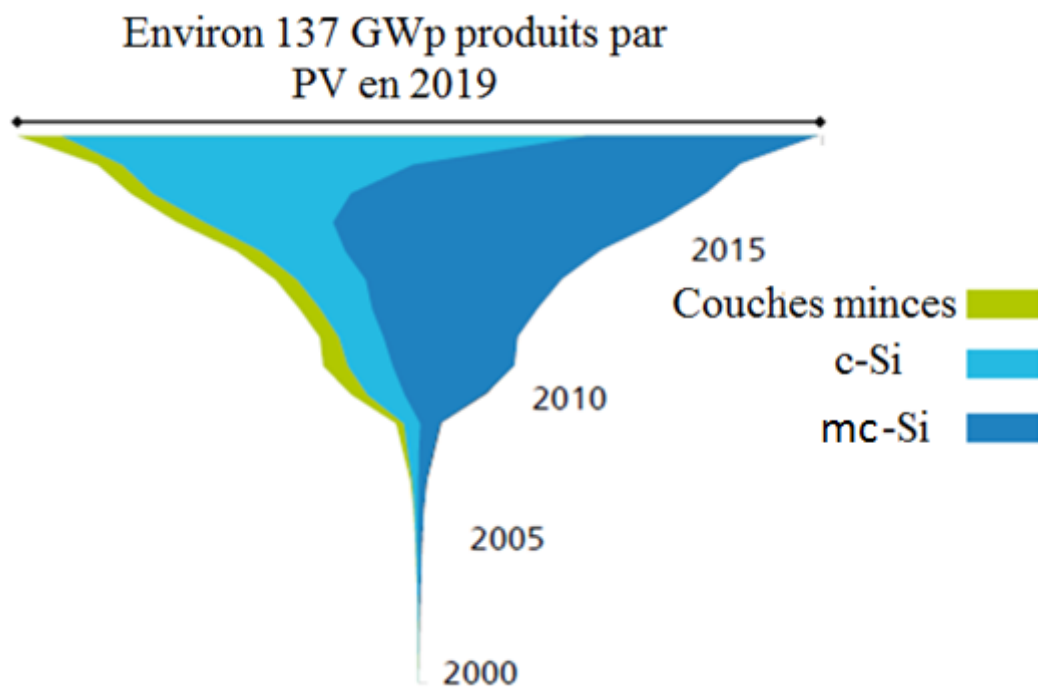


Figure I-19. Puissance photovoltaïque installée depuis 2000 en fonction du type de cellules [4].

Les cellules solaires à base de silicium

Dans cette partie, quelques exemples de cellules solaires à base de silicium cristallin à homo jonction (Al-BSF, PERC) et hétérojonction seront présentés.

Al-BSF

Dans l'industrie, l'architecture de cellule à base silicium cristallin la plus utilisée est la jonction PN avec un contact arrière renforcé par un « *Back Surface Field (BSF)* » en aluminium. Cette structure est couramment appelée Al-BSF (Figure I-20).

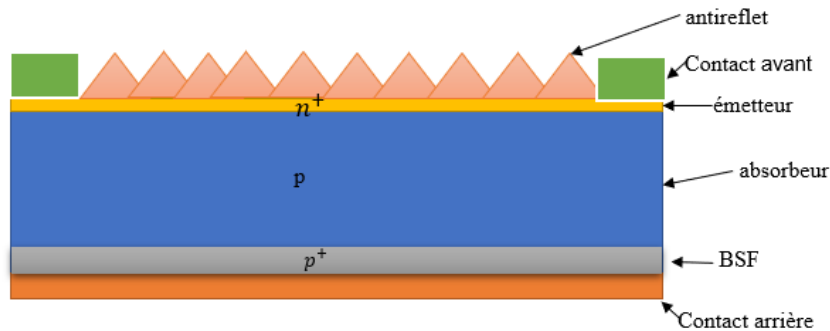


Figure I-20. Architecture de cellule industrielle au silicium cristallin avec BSF en aluminium

Sur un substrat dopé p on réalise l'émetteur n sur la face avant, par diffusion ou par implantation du phosphore. Cela permet de réaliser la jonction PN après un traitement thermique. Sur la face arrière, un dépôt d'aluminium est réalisé, suivi d'un traitement thermique. Ainsi, la pénétration des atomes d'aluminium à la base du silicium augmente la concentration de trous. Il se forme un alliage. Le BSF ainsi formé permet de réduire les recombinaisons tout en facilitant un contact ohmique peu résistif. Le BSF peut être réalisé aussi avec un dopage au bore, pour former la zone p+. Pour améliorer le rendement optique, une couche d'antireflet, généralement du SiN_x , est réalisée sur la face avant. Le contact avant est en général en argent. Cependant, la réflectivité interne de la lumière est très faible dans cette architecture. Afin d'améliorer la passivation et la réflectivité interne de la lumière, le Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) fait son apparition

PERC et PERT

La structure PERC est plus difficile à réaliser que celle de l'Al-BSF à cause d'un nombre d'étapes de fabrication plus élevé. La différence entre les structures PERC et AL-BSF se trouve surtout dans la conception de la face arrière. Elle a permis d'améliorer la passivation et la réflectivité par l'interposition d'un diélectrique (AlOx , SiOx , SiNx) entre l'absorbeur en silicium et le métal de contact (Figure I-21). Plusieurs technologies se retrouvent également sous l'acronyme PERC, telles que PERL, PERT, etc. Toutes ces technologies sont dites à BSF localisé. En général, l'ouverture est réalisée par attaque chimique ou par laser. Du point de

vue industriel, ces technologies commencent à prendre beaucoup plus de place grâce à la possibilité de réaliser en une seule étape l'empilement $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ par PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma).

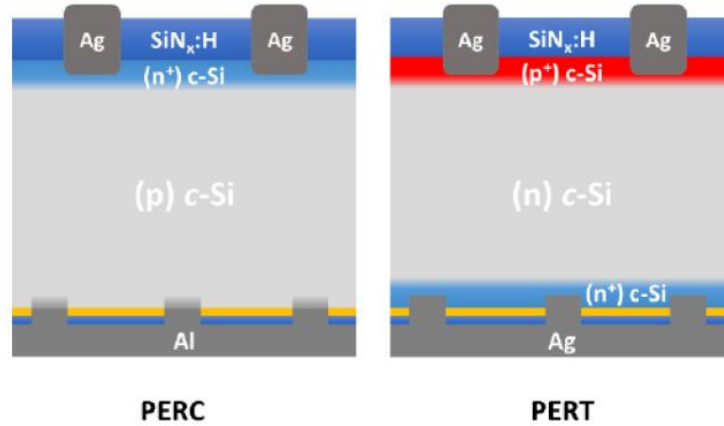


Figure I-21. Cellule solaire à structure PERC et PERT [38]

Les coûts de productions des cellules PERC sont estimés par rapport au Al-BSF à +6% à l'échelle de la cellule et +2% à l'échelle du module [36]. Des rendements industriels de plus de 22% ont été rapportés en 2019 [37]. Cependant, les cellules aux hétérojonctions combinant le silicium cristallin et le silicium amorphe ont une réflectivité interne meilleures que les PERC.

Cellule à Hétérojonction

L'hétérojonction consiste à mettre en contact des matériaux de gaps différents. Ainsi, on réalise une hétérojonction dans le silicium en recouvrant les deux faces du silicium cristallin avec une couche d'une dizaine de nanomètre de silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H, (i) intrinsèque et (n, p) dopé)(Figure I-22).



Figure I-22. Représentation schématique de la structure standard hétérojonction [38]

Ces structures permettent d'augmenter la réflexion interne des rayons lumineux. Le rendement à partir des réflexions internes peut être amélioré de 8 à 15 % selon certains auteurs [39] (Figure I-23).

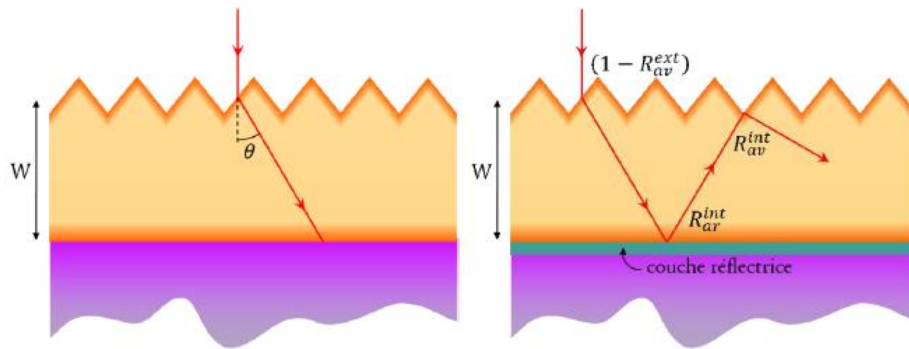


Figure I-23. Réflexion des photons à l'intérieur d'une cellule solaire

Les procédés de production des cellules solaires de la première génération sont multiples. Le rendement maximum au laboratoire est de 26.7% [4] et les coûts de production sont élevés.

Afin d'améliorer ceux-ci, la deuxième génération a fait son apparition.

II-2 Deuxième génération

La deuxième génération est celle des cellules en couches minces. En 2019, elle représente moins de 6 % dans la production d'électricité à partir du photovoltaïque [4]. Le tellure de cadmium (CdTe) et le CIGS (cuivre, indium, gallium, sélénium) totalisent plus de 97 % de cette production (Figure I-24).

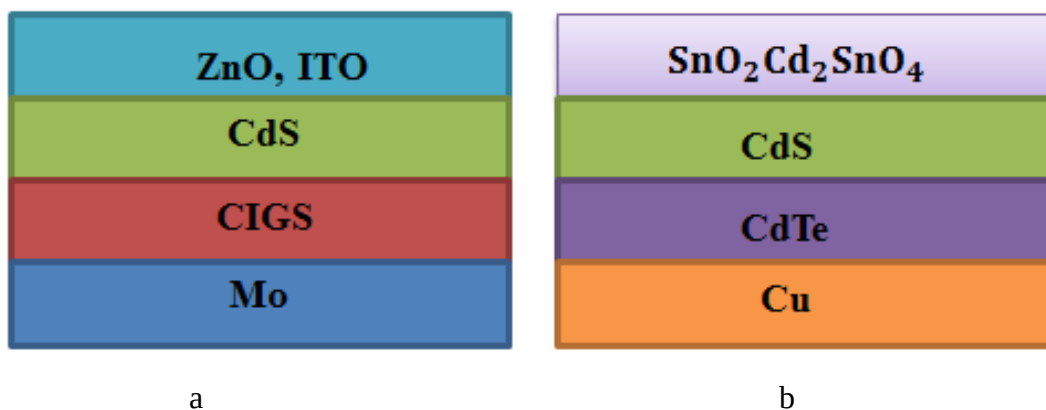


Figure I-24. Cellule solaire à base de couches minces a) CIGS, b) CdTe.

Les matériaux CdTe et CIGS sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés p. On réalise l'hétérojonction à partir d'une couche de n-CdS (sulfure de cadmium). La couche externe est constituée d'ITO (*indium tin oxide*) ou de TCO (*tin conductive oxide*). Le CdTe a un gap de 1.43 eV et le CIGS a un gap compris entre 1 et 2.4 eV dépendant de la composition de ses éléments. Ce qui caractérise ces matériaux, ce sont leurs excellents coefficients d'absorption. Ils peuvent absorber le spectre solaire sous des épaisseurs de 1 à 8 μm [40], alors que les cellules en silicium ont une épaisseur standard de 200 μm en moyenne. Des rendements de 22,1% pour le CdTe [41] et 22,6 % pour le CIGS [42] ont été rapportés.

La production des autres cellules à base de couches minces est très faible. La production du silicium amorphe hydrogéné représente moins de 3% [4] et le GaAs est surtout utilisé dans les applications spatiales à cause de son coût de production élevé.

La deuxième génération avait soulevé beaucoup d'intérêts pour les rendements de certaines de ces cellules et leur facilité d'adaptation à des surfaces diverses. Cependant, les problèmes de toxicité (cadmium) et de rareté (indium) entraînent une nette diminution de leur production. La recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs et de nouvelles architectures de cellules ont permis d'atteindre des rendements qui étaient impossible jusqu'ici. Ainsi est née la troisième génération.

II-3 Troisième génération

Les cellules de la première et de la deuxième génération ont un rendement faible qui peut être calculé par la limite théorique de Shockley-Queisser autour de 30 % en moyenne [8]. La troisième génération permet de réaliser des cellules photovoltaïques multi-jonctions qui peuvent atteindre des rendements supérieurs. Dans une multi-jonction une partie plus importante du spectre solaire peut être convertie grâce à l'utilisation de différents matériaux semi-conducteurs de gaps différents (Figure I-25).

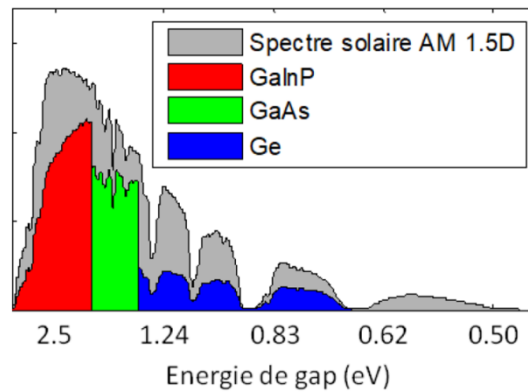


Figure I-25. Absorption du spectre solaire par une cellule multi jonction GaInP/GaAs/Ge

L'absorption dans une cellule multi jonction se fait en fonction du gap des sous-cellules de façon décroissante. Ainsi, dans la Figure I-25, Le GaInP (gallium, Indium, Phosphore) absorbe jusqu'à son gap 1.88 eV. Ensuite, le GaAs (arséniure de gallium) absorbe de 1.88 eV jusqu'à son gap 1.44 eV et le Germanium absorbe de 1.44 eV jusqu'à son gap 0.66 eV.

Le montage des cellules multi-jonctions peut se faire par empilement mécanique ou par croissance monolithique. L'empilement mécanique permet de grouper des matériaux de natures cristallographiques très différentes, sans contraintes de paramètres de mailles. Les sous-cellules peuvent être associées soit en parallèle ou en série, pour maximiser les performances. Cependant, sa mise en place est très complexe (Figure I-26 a).

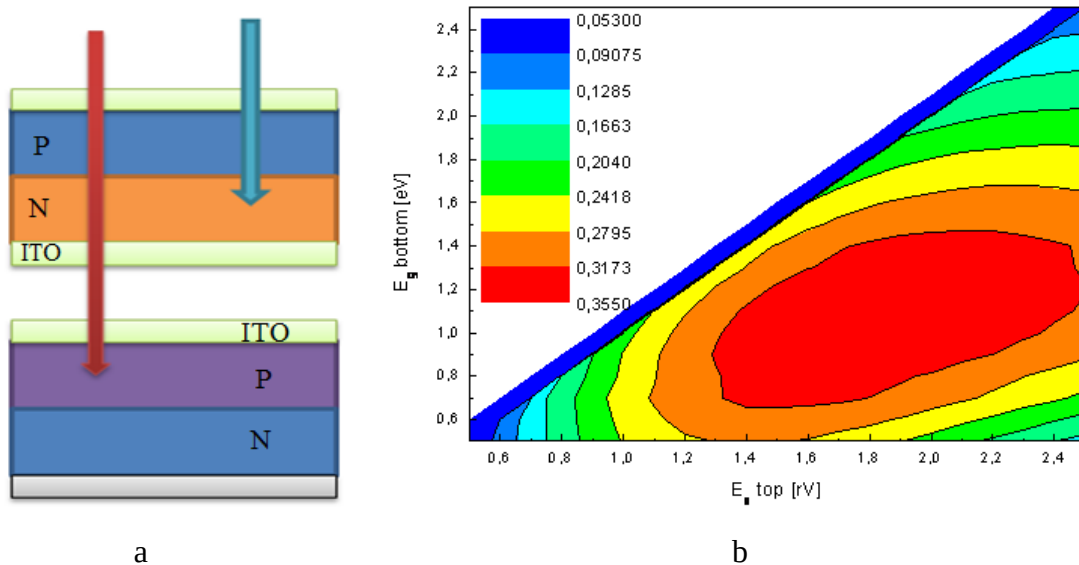


Figure I-26. a) Empilement mécanique d'une cellule multi-jonction ; b) Rendement de conversion du montage en fonction des gaps des sous-cellules de haut (top) et de bas (bottom)

Lorsque la multi-jonction est constituée d'empilement de deux sous-cellules tandem, l'empilement est appelé tandem à quatre terminaux. Une couche mince d'ITO (TCO) est déposée de part et d'autre de chaque sous-cellule pour recueillir les porteurs photo générés. La Figure I-26b, représente les rendements que l'on peut extraire en fonction des gaps des cellules de haut (*top*) et de bas (*bottom*).

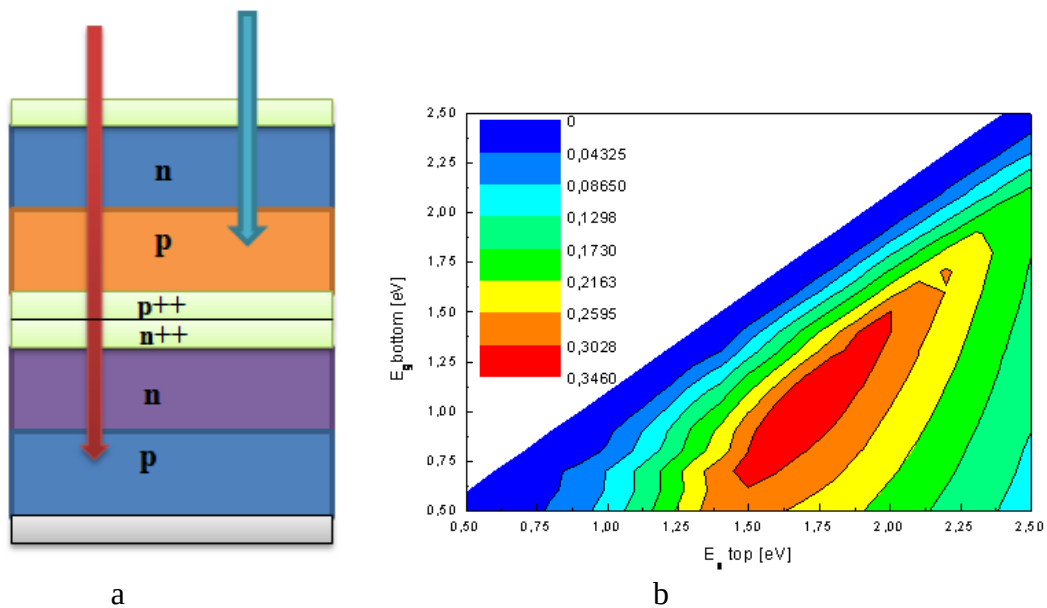


Figure I-27. a) Croissance monolithique d'une multi-jonction ; b) Rendement de conversion des cellules *top* et *bottom*

Les Figures I-26b et I-27b montrent que les performances sont meilleures dans le montage avec empilement que celui de la croissance monolithique.

Dans la croissance monolithique, les sous-cellules sont montées par épitaxies sur un même substrat. Les inconvénients sont premièrement, l'influence des paramètres de mailles. Deuxièmement, il est nécessaire d'utiliser une diode tunnel entre chaque sous-cellule pour permettre aux porteurs de charges de franchir les différentes barrières de potentiel. Le dopage de la diode tunnel dépend de ceux des sous-cellules de haut et de bas. Ainsi, pour une cellule *top* de base P et une cellule *bottom* d'émetteur N, la diode tunnel sera constituée comme le montre la figure I-27a. La Figure I-27b représente les possibilités de rendement en fonction des gaps des sous-cellules.

La technologie *Concentrator Photo Voltaics* (CPV) est aussi utilisée pour augmenter les performances des sous-cellules. Les alliages des éléments du groupe III et du groupe V du

tableau de Mendeleïev ont été les matériaux les plus utilisés pour réaliser les cellules solaires dans cette technologie. Cependant, de nos jours, les recherches se tournent vers les pérovskites dont des rendements de plus de 24 % ont été rapportés [43].

Une synthèse des avantages et inconvénients des trois générations est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 -Comparaison des trois générations de cellules photovoltaïques

Génération	Matériaux	Principe	Avantages	Inconvénients
1 ^{ère} Génération	c-Si et mc-Si [36-37]	Couche absorbante de ~ 200µm	Technologie mature, longue durée de vie et rendement de 26.6% [42]	Méthode de purification énergivore et perte lors de la découpe en wafer
2 ^{ème} Génération	a-Si :H ;CIGS ;CdTe [40]	Absorption sous faible épaisseur (centaines de nanomètres)	Flexibilité Rendement 23% [42]	Rareté (In) Toxicité (Cd)
3 ^{ème} Génération	Pérovskite [43]	Absorption sous faible épaisseur (centaines de nanomètres)	Bas coût, flexibilité, Rendement en progression	Vieillessement rapide Etude en cours
	Multijonction : Alliages de matériaux des colonnes III-V [44-45]	Empilement de jonctions pn/ Utilisation de concentrateur	Rendement élevé	Très couteux

Le silicium cristallin occupe plus de 90% du marché photovoltaïque, avec un rendement en laboratoire de plus de 26%. Sa technologie est mature, mais le coût de production est élevé à cause de la très grande consommation de matière première. Les matériaux de la deuxième génération peuvent absorber le spectre solaire sous de faible épaisseur. Mais, ils sont pour la plupart couteux et pour d'autres sont toxiques. La technologie multi-jonction offre la possibilité d'améliorer la performance des cellules solaires. Cependant, les alliages des matériaux de la colonne III-V sont très couteux. Dans la suite de ce travail, l'accent sera mis sur les couches minces à base de silicium cristallin sur leur intégration dans la technologie des multi-jonctions.

III-Les couches minces à base de silicium cristallin

Les épaisseurs utilisées comme couches actives dans les cellules à base de silicium cristallin sont autour de 200 μm . Les wafers proviennent des lingots qui ont été découpés par la méthode de scie à fil. Au cours de la découpe (Figure I-28), on évalue la perte de silicium à près de 50 % [46-48]. Dans l'objectif de réduire cette perte et du coup de diminuer le coût de la production de la cellule, des méthodes de découpe sans perte de matière appelées *kerfless* ont été développées.

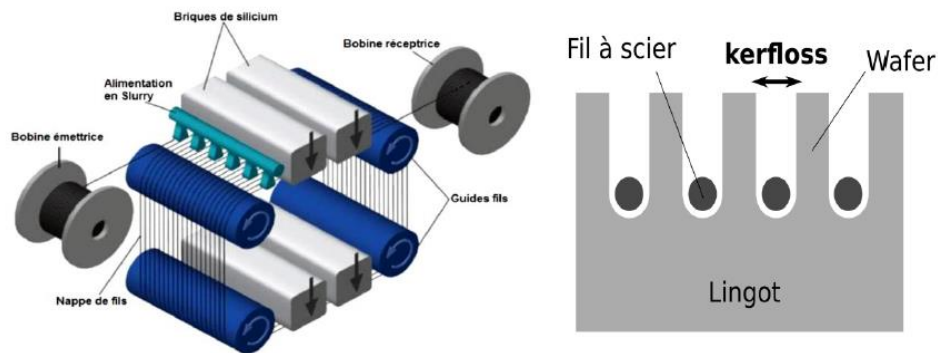


Figure I-28. Procédé standard de découpe des lingots de silicium à l'aide de scie à fil [35]

III-1 Les méthodes de découpe sans perte de matière (kerfless)

L'objectif des méthodes *kerfless* est de produire des substrats de silicium de 2 à 80 μm de façon à réduire le coût de production de la cellule solaire tout en ayant un rendement optimum. En effet, entre 40 et 70 μm (Figure I-29) [49], le silicium cristallin absorbe près de 90% de son spectre d'absorption. Les procédés font appel à des technologies très diverses. Parmi ces procédés, la méthode par Contraintes Induite et le *Ion cut* peuvent s'intégrer dans la catégorie des méthodes *kerfless* à faible coût. Il y a un dénominateur commun, c'est la création au sein du matériau d'une zone fragilisée sur laquelle démarre le processus de détachement. Les moyens mis en jeu et la façon d'utiliser cette zone créent la différence.

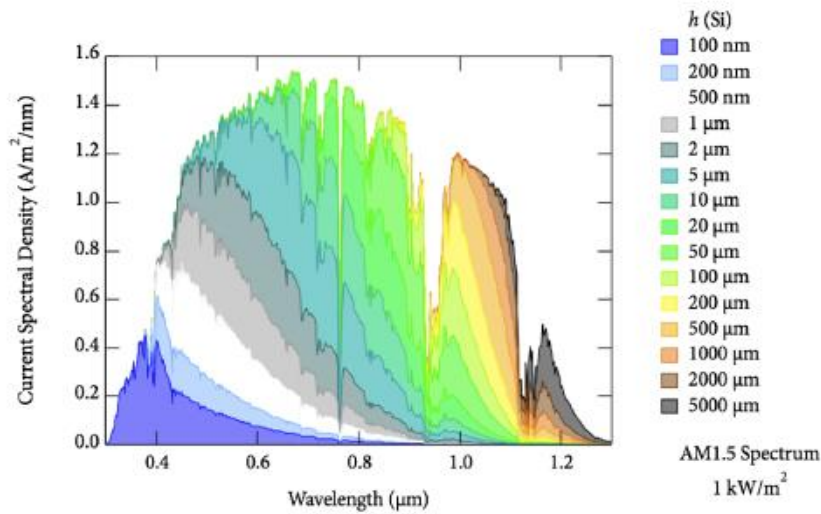


Figure I-29. Absorption dans le silicium cristallin sous le spectre solaire AM1.5 en fonction de l'épaisseur [49].

III-2 Les méthodes de détachements par contraintes induites

Les procédés de détachements par contraintes induites consistent à créer au sein d'un substrat de silicium, un fort champ de contraintes à l'aide d'un matériau ayant des propriétés thermomécaniques différentes. Ainsi, à la relaxation de ces contraintes, une mince couche de silicium peut être détachée du substrat. Il existe plusieurs approches de cette technique dans la littérature. Ainsi, par la méthode *Slim Cut (Stress-Induced Lifts Off Method)*, un rendement de 9,9 % a été rapporté sur une cellule solaire de 1 cm² et de 40 μm d'épaisseur [50-51]. De même, un rendement de 4,3% a été rapporté [52] pour une cellule solaire de 3μm d'épaisseur obtenue par le procédé de *Controlled Spalling*.

Les procédés de détachement par contraintes induites ouvrent une perspective très prometteuse, à savoir de pouvoir disposer à faible coût, des films de silicium cristallin sans perte de matière. Cependant, quand le procédé est simple dans sa conception, les wafers obtenus sont à la fois épais et rugueux [53]. Le *Controlled Spalling* permet d'agir sur l'épaisseur par action sur la couche stressante, en revanche, sa mise en place est complexe. Pour influencer le marché du photovoltaïque, la méthode devrait allier la simplicité et la capacité de contrôler l'épaisseur à détacher. Ainsi, la méthode utilisée dans le cadre de cette thèse a été l'implantation d'hydrogène qui offre cette possibilité de contrôler l'épaisseur de la couche détachée.

III-3 Détachement par implantation d'hydrogène à haute énergie : Ion Cut

Le Smart Cut[®] marque une étape décisive dans la recherche de couches minces au silicium cristallin. C'est un procédé qui a permis de relier directement l'énergie d'implantation à la profondeur des ions implantés pour arriver à un détachement contrôlé [54-56]. Dans son élaboration destinée à la microélectronique, la couche obtenue a une épaisseur comprise entre quelques dizaines de nanomètres à 2 micromètres, correspondant à des énergies d'implantation dans la gamme des keV. Cette faible épaisseur est soutenue par un autre wafer qu'on appelle raidisseur [57]. Cependant, compte tenu de la capacité d'absorption du silicium cristallin, une épaisseur de 2 μm ne permettrait pas d'absorber efficacement son spectre de lumière pour produire des cellules solaires avec un rendement de conversion optimal [49]. Aussi, les recherches se sont tournées vers l'implantation à haute énergie, dans la gamme des MeV, pour arriver ainsi à des profondeurs compatibles avec la capacité d'absorption du silicium cristallin (Figure I-30).

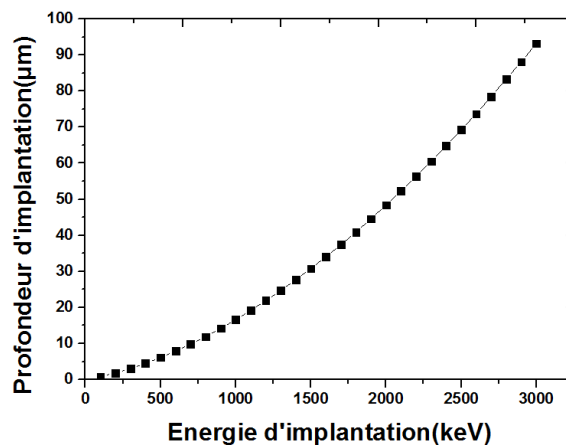


Figure I-30. Evolution de la profondeur dans le silicium de l'hydrogène implanté en fonction de l'énergie après une simulation sur SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [58].

Le principe consiste à implanter à une profondeur pour que la membrane au-dessus des ions implantés puisse jouer le rôle d'auto-raisseur, suivi d'un traitement thermique pour arriver à un détachement autoporté (Figure I-31). Les conditions liées à ce type de détachement ont été étudiées dans la littérature. Elles vont nous guider dans le choix de nos paramètres pouvant mener à la mise en place de silicium cristallin en couche mince qui servira de cellule de bas dans le cadre d'une cellule solaire en tandem à faible coût.

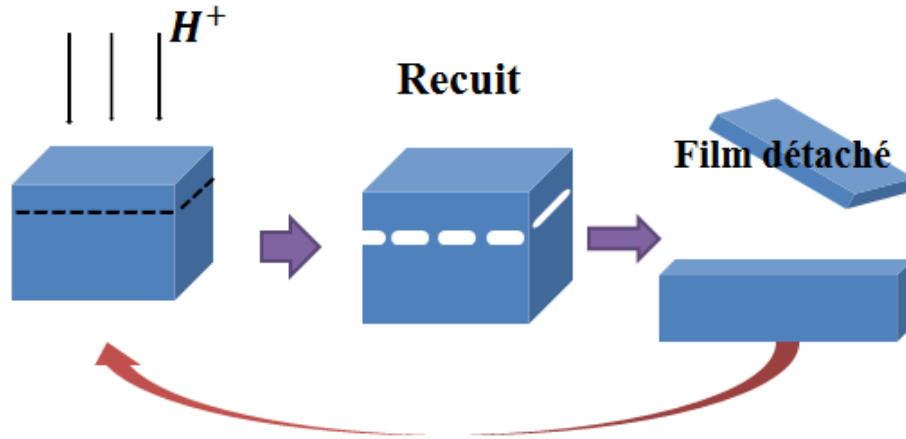


Figure I-31. Représentation du procédé de détachement par implantation d'hydrogène à haute énergie.

Théorie du freinage des ions dans le substrat

Lorsque les ions, accélérés à une certaine énergie donnée, pénètrent dans le substrat, ils sont freinés par une cascade de collisions avant de s'arrêter à une profondeur dépendant de leur vitesse de pénétration. La théorie LSS (Lindhard, Scharff et Schiott) [59] divise les mécanismes de freinage en deux catégories : le freinage nucléaire, prédominant à faible énergie, il s'agit de collisions élastiques et le freinage électronique, prédominant à haute énergie, ce sont des collisions inélastiques. Ces collisions donnent lieu à des défauts au sein du substrat. Le profil de distribution de ces ions est une gaussienne, qui peut être modélisé sur le logiciel SRIM [58].

La concentration d'hydrogène dans la matrice du silicium peut s'écrire :

$$C(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p^2}} \exp - \left[\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \text{atome/cm}^3 \quad \text{I-36}$$

Où ϕ est la fluence et elle est donnée par l'équation : $\phi = \frac{It}{qS}$ (cm^{-2})

I est l'intensité du courant d'implantation, t la durée de l'implantation et S la surface implantée, R_p la profondeur de concentration et ΔR_p la largeur à mi-hauteur (Figure I-32).

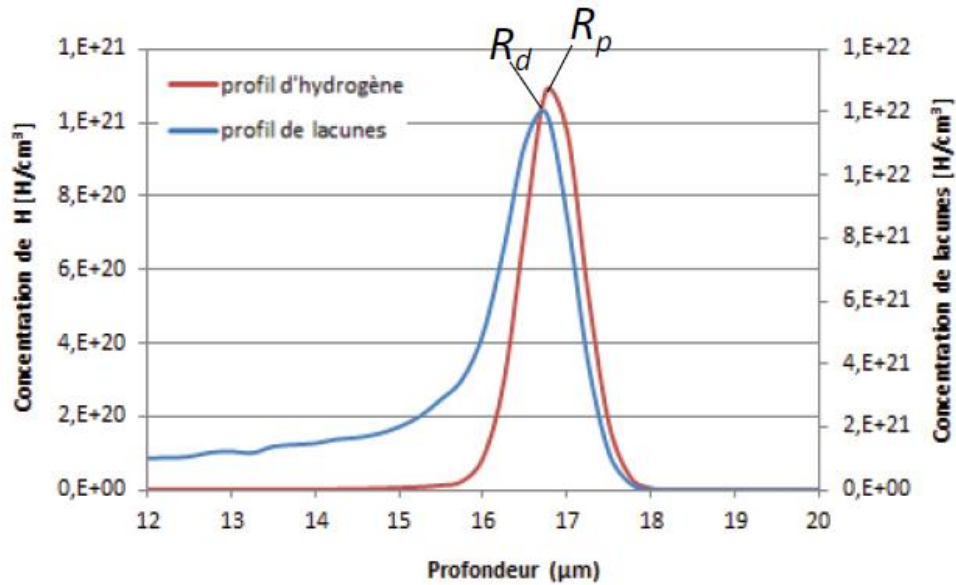


Figure I-32 Profils de distributions des ions et des défauts selon SRIM.

2-Modèle d'évolution des ions dans la matrice du silicium

Le comportement des ions implantés dans la matrice du silicium peut être expliqué par le modèle de coalescence et de murissement d'Ostwald.

La coalescence

Tout système instable a tendance à évoluer afin de minimiser son énergie libre. Ainsi, deux particules proches vont se coalescer, c'est-à-dire leurs parois s'ouvrent pour former une seule particule ayant une surface totale inférieure à la somme des deux petites particules (Figure I-33).

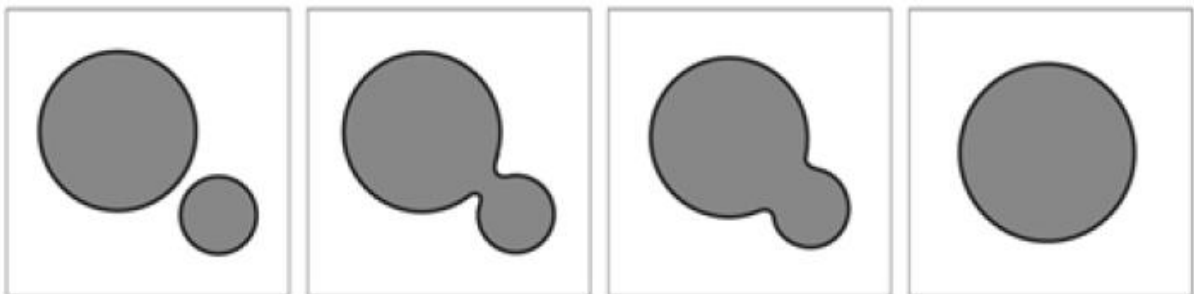


Figure I-33. Schémas du phénomène de coalescence entre deux particules [60]

Le murissement d'Ostwald

Lorsque des particules identiques sont dans un milieu, elles vont chercher à minimiser leur surface de contact avec le substrat par le phénomène de murissement d'Ostwald. Les petites particules vont se dissoudre et l'hydrogène répandu dans la matrice du substrat va alimenter les grosses particules (Figure I-34).

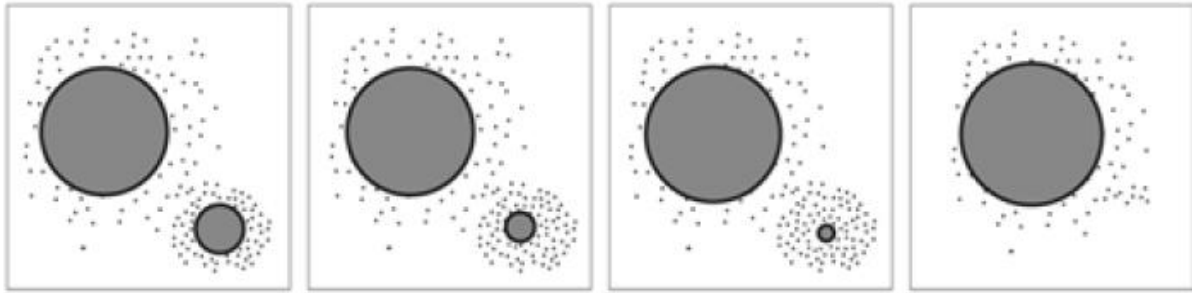


Figure I-34. Schémas du phénomène de murissement d'Ostwald [60]

Les paramètres d'implantation

Le procédé de détachement à haute énergie a été expérimenté pour la première fois par Assaf *et al* [61], en 2005. Les auteurs ont pu détacher des couches minces d'épaisseurs comprises entre 9 et 48 μm pour des énergies allant de 650 keV à 2 MeV sur des échantillons de silicium cristallin d'orientation {111}. Par la suite, Braley *et al* (2012) et Pokam Kiusseu *et al* (2016) [62-63] ont apporté une contribution significative à la compréhension du phénomène. Ils ont mis l'accent sur les fluences minimales, c'est-à-dire le nombre d'ions à planter par unité de surface, pour qu'il y ait détachement et en fonction de l'orientation cristallographique du substrat. Les premières remarques montrent que le détachement dans la gamme des MeV ne suit pas de façon linéaire les connaissances acquises à partir du Smart Cut[®]. En effet, la fluence, la température et surtout l'orientation du silicium sont des paramètres à étudier au cas par cas. L'implantation d'hydrogène crée des défauts dans la matrice du silicium, les *platelets* [64]. Ces *platelets* qui sont à l'origine des microfissures et qui vont déclencher le processus de la fracture ne s'orientent pas nécessairement parallèles à la surface dans le cas de l'implantation à haute énergie. Pour minimiser leur énergie libre, les *platelets* s'orientent donc dans le plan cristallographique ayant la plus faible énergie [64]. Or, il se trouve que le silicium (111) a la plus faible énergie de surface, ce qui entraîne une plus grande orientation des *platelets* dans cette direction [65], (Figure I-35).

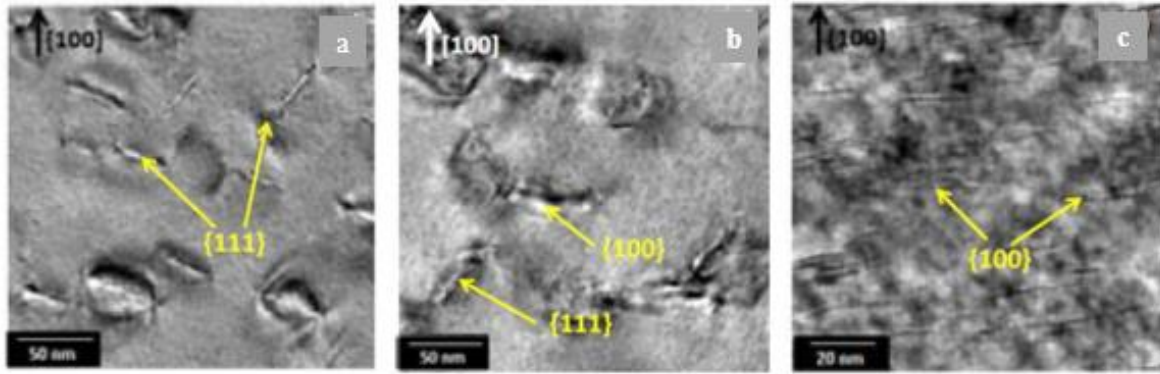


Figure I-35. Orientations des platelets dans un substrat de silicium (100) implanté d'hydrogène à une fluence de a) $4,3 \cdot 10^{20} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-3}$ b) $6,2 \cdot 10^{20} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-3}$ c) $8,6 \cdot 10^{20} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-3}$ [66]

Le profil d'implantation des ions d'hydrogène dans le silicium, étant une gaussienne, cela engendre un élargissement de la largeur à mi-hauteur lorsque l'énergie augmente. Il va donc falloir plus d'hydrogène pour alimenter les cavités pour qu'elles puissent évoluer en microfissures. De plus, cette dose d'implantation dépendra aussi de l'orientation du silicium puisque les platelets se forment préférentiellement dans le plan (111). En outre, pour faire arriver de l'hydrogène vers ces cavités, l'énergie thermique dans le Smart Cut[®], recuit entre 300 et 500°C, devient insuffisante [67]. En effet, l'hydrogène étant diffusé dans la matrice du silicium sur une plus grande distance, la concentration dans ce cas diminue au R_p , comme le montre une simulation sur SRIM (Figure I-36).

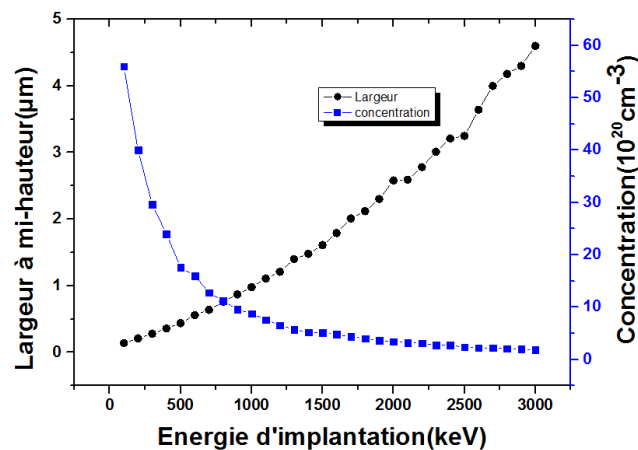


Figure I-36. Evolution de la largeur et de la concentration en fonction de l'énergie d'implantation sur le logiciel SRIM pour une Fluence de $8 \cdot 10^{16} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$.

Effet de la Fluence et du Recuit

Evolution des platelets pendant le recuit

Le recuit facilite la diffusion de l'hydrogène vers les cavités. Puisqu'après l'implantation il n'y a aucun apport d'hydrogène, cela oriente des auteurs [64][68-70] à considérer l'évolution conservative du système à un murissement d'Ostwald. En effet, les atomes d'hydrogène libérés par une cavité servent à alimenter une autre. Il en résulte une augmentation du diamètre des platelets contre une diminution de leur densité (figure I-37a), tandis que le volume moyen reste pratiquement constant (Figure I-37b).

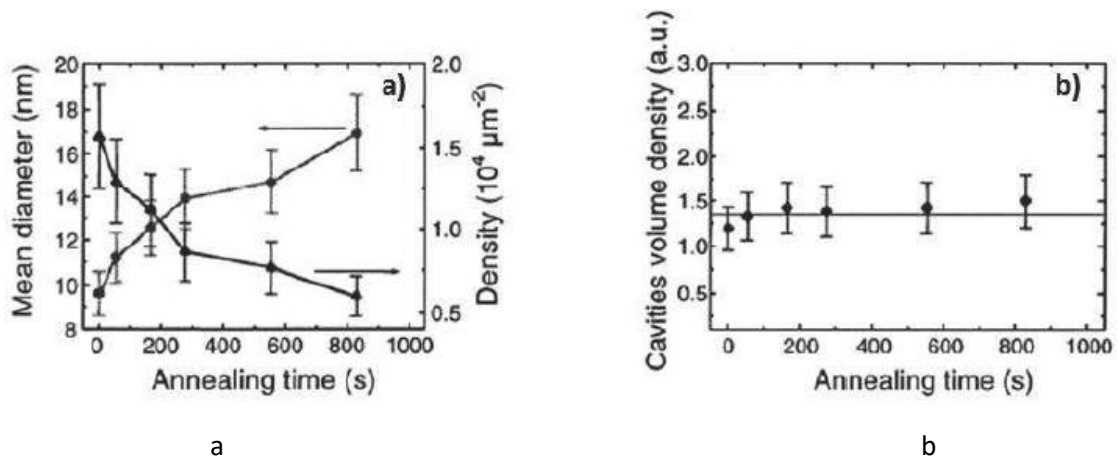


Figure I-37. a) Etude comparative de l'évolution du diamètre des platelets et de leur densité par rapport à un recuit thermique à 450°C pour un échantillon de silicium implanté dans la gamme des keV. b) Evolution du volume moyen dans les mêmes conditions [69].

Quand la fluence n'est pas suffisante, les *platelets* ne peuvent pas coalescer en quantité parce que le phénomène de murissement est limité. Quand elle est suffisante, ce qui est une condition nécessaire, il faut alors une énergie thermique pour, dans un premier temps, alimenter les cavités en hydrogène gazeux et, dans un second temps, amorcer le processus de microfissures pour arriver au détachement. Ainsi, il a été démontré pour un échantillon de silicium d'orientation (111) implanté d'hydrogène sous une énergie de 1.5 MeV si un budget thermique de 600 °C pendant 30 minutes n'arrive pas au détachement, il se pose alors un problème de fluence [61]. Dans ce cas, l'observation à l'œil nu ne permet pas de faire une différence entre l'échantillon avant et après le recuit, ou dans d'autre cas on observe des cloques, c'est-à-dire des déformations des *platelets* dans le sens vertical. La Figure I-38 résume les trois cas qui peuvent se présenter.

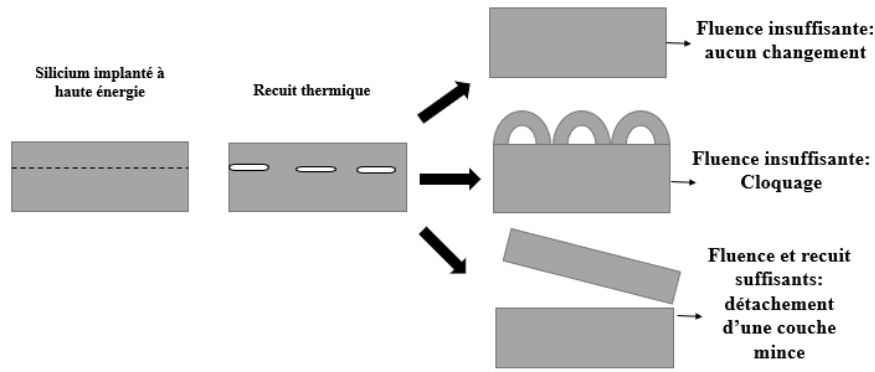


Figure I-38. Influence de la fluence et du recuit sur le détachement des couches de silicium cristallin.

Le principe du détachement par implantation à haute énergie vise, comme dans le cas du Controlled Spalling, à créer une zone sous forte contrainte dans la matrice du silicium. La zone implantée est soumise à une contrainte compressive dont la relaxation se traduit par le détachement d'une couche mince [71]. Ici, la zone de contrainte est assimilée à des cavités de forme sphérique, de rayon moyen R , remplies d'hydrogène gazeux.

A partir de la physique des matériaux fragiles, on peut dire qu'il y aura un détachement si la contrainte exercée dépasse une valeur critique :

$$K_1 \geq K_{1c} \quad \text{I-37}$$

L'expression de K_1 est donnée selon l'approche de Tada *et al* [72] par l'équation suivante :

$$K_1 = 2P \sqrt{\frac{r}{\pi}} \quad \text{I-38}$$

r est le rayon moyen de la cavité et P la pression à l'intérieur de la cavité.

En assimilant le comportement de l'hydrogène dans la cavité à celui d'un gaz parfait :

$$PV = NRT \quad \text{I-39}$$

Où N est le nombre de moles d'hydrogène dans la cavité et T est la température de recuit.

En utilisant l'expression de Li *et al* [69] reliant le volume avec les paramètres thermoélastiques, on peut écrire :

$$V = \frac{16(1-\nu^2)Pr^3}{3E} \quad \text{I-40}$$

Où ν est le coefficient de Poisson et E est le module de Young.

En combinant les trois équations (I-38, I-39, I-40) on en déduit alors l'expression approximative de K_1 .

$$K_1 = \frac{1}{2r} \sqrt{\frac{3NERT}{\pi(1-\nu^2)}} \quad \text{I-41}$$

Cette relation traduit l'importance de la quantité d'hydrogène (N) et du recuit thermique (T) dans le processus de détachement des films par implantation d'hydrogène.

Influence de l'orientation du silicium cristallin

Dans la gamme des implantations d'hydrogène à haute énergie, la membrane au dessus des platelets devrait contraindre les cavités à une évolution parallèle à la surface. Le silicium est à la fois son propre raidisseur par analogie au Smart Cut[®]. Or cette couche superficielle n'a pas la même résistance s'il agit du silicium d'orientation (111) ou (100). En effet, le module de Young du Si(111) est près 190 GPa contre 130 GPa pour le Si(100) à 300 K [73]. Il en résulte dans certains cas, on obtient un détachement pour le silicium (111) et non pas pour le (100) ou un détachement par morceau du silicium (100) comme il a été observé dans la littérature [65], (Figure I-39).

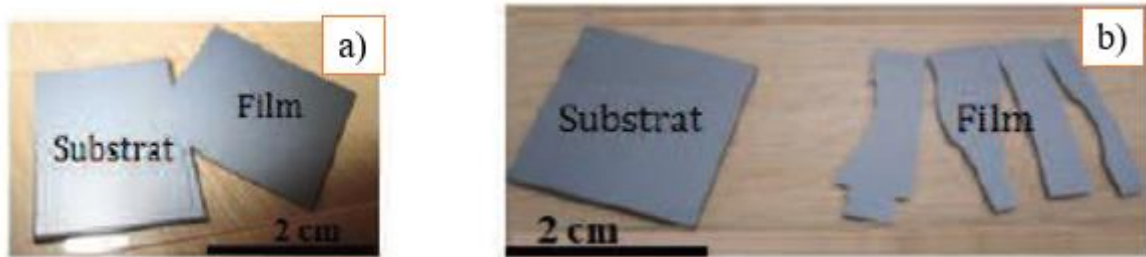


Figure I-39. Détachement par implantation d'hydrogène à 2 MeV pour une dose $2 \cdot 10^{17} \text{H/cm}^2$ a) Si (111) b) Si (100) [65]

Cette différence d'orientation du silicium a aussi une influence sur la fluence d'implantation. Il a été démontré que pour arriver dans la gamme des MeV au détachement il faut pour le silicium (111) une fluence minimale de $5 \cdot 10^{16} \text{H/cm}^2$ [61]. Alors que pour le silicium (100)

cette fluence se trouve à 1.10^{17}H/cm^2 [66] (Figure I-40). Ce qui se traduit dans la pratique par un temps d'implantation beaucoup plus long pour le Si(100).

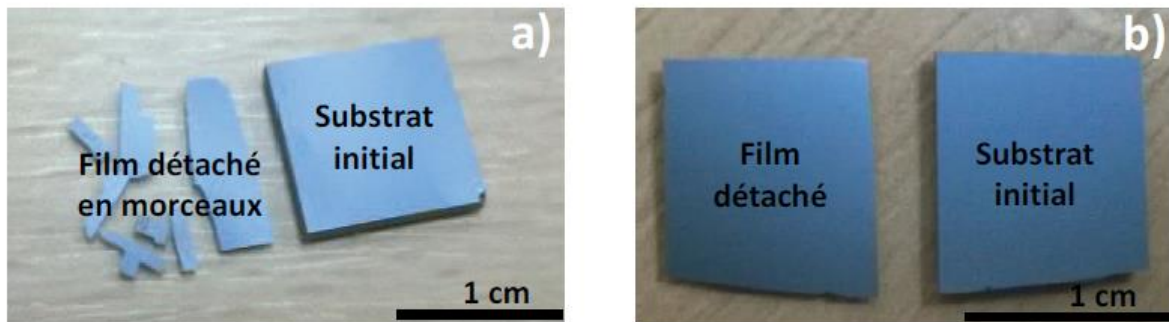


Figure I-40. Détachement de Si (100) implanté à 1,5 MeV et recuit à 700°C pendant 5 minutes. a) Implantation avec une dose de 1.10^{17}H/cm^2 b) Implantation avec une dose de 2.10^{17}H/cm^2 [65].

Des études comparatives faites sur les faciès de rupture du silicium (111) et (100) après détachement montrent la présence des grains carés à la surface du Si (100) alors que la surface du Si (111) est certes perturbée mais pas de morphologie particulière [65][74]. De plus la rugosité RMS, (Figure I-41), mesurée par Microscope à Force Atomique (AFM), donne pour le Si (111) des valeurs comprises entre 50 et 80 nm alors que pour le Si (100), on rapporte des valeurs de 50 à 500 nm [65].

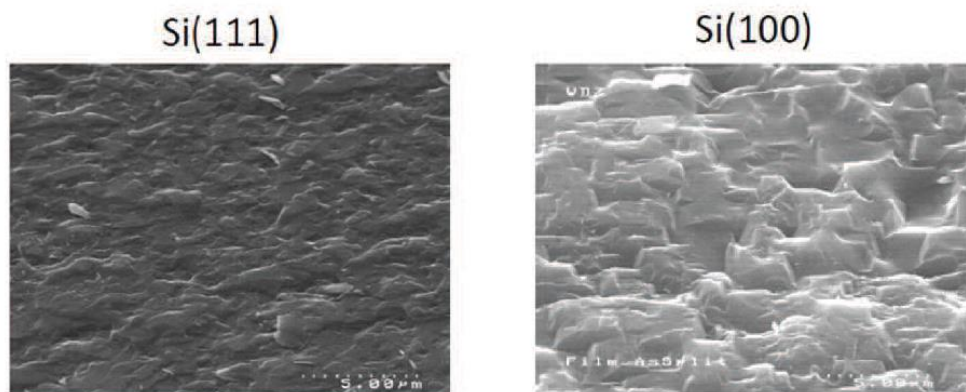


Figure I-41. Faciès de rupture des négatifs Si(111) et Si(100) observés dans le cas des implantations à hautes énergies [65]. Images observées par microscopie électronique à balayage.

En conclusion, le détachement par implantation d'hydrogène à haute énergie permet de disposer de films de silicium cristallin à des épaisseurs dépendant de l'énergie d'implantation. Ainsi, des implantations à des énergies allant de 2 à 2.5 MeV permettent d'obtenir des

substrats d'épaisseurs comprises entre 40 à 70 μm . Les cellules solaires à base de silicium cristallin avec une couche active de telles épaisseurs peuvent absorber près de 90% du spectre solaire du silicium [49]. Cependant, le procédé est plus économique avec le silicium d'orientation (111) que le (100). En revanche, le Si(100) est l'orientation la plus utilisée dans le milieu photovoltaïque. Ces couches minces de silicium cristallin obtenues par implantation d'hydrogène à haute énergie peuvent servir de bottom dans une cellule tandem CZTS/c-Si.

IV Cellule Tandem CZTS/Si

La technologie multi-jonction est très couteuse dans sa conception classique. Cependant, la possibilité d'avoir des cellules solaires à haut rendement et à faible coût reste l'objectif à atteindre. Ainsi, beaucoup de recherches sont en cours dans le but de combiner le silicium avec d'autres matériaux pour optimiser le rendement de conversion. Des rendements de plus de 25% ont été rapportés pour la cellule tandem Pérovskite/Silicium [42]. Dans le cadre de cette thèse, le matériau qui sera étudié par simulation avec le silicium est le CZTS (Cuivre Zinc, Etain et Soufre).

Le CZTS est constitué de matériaux de différentes familles cristallographiques. Ces matériaux sont abondants et non toxiques. C'est un semi-conducteur à gap direct dopé p. Les paramètres électriques sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : paramètres électriques du CZTS

Gap (eV)	Absorption (cm^{-1})	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentration cm^{-3}	Méthode de synthèse
1,45-1,6 [75-76]	10^4 [77]	10^{-3} à 10^1 [78-79]	10^{14} à 10^{17} [77]	Non-vide [80-82] Vide [83-85]

Le coefficient d'absorption du CZTS lui permet, comme pour le CIGS, d'absorber les photons permis par son gap sous faible épaisseur. Ainsi, une épaisseur de 80 nm est suffisante pour une bonne absorption de son spectre [77] en tant que sous-cellule de haut. Les cellules à base de CZTS sont réalisées sous le même format que les cellules à base de CIGS. En effet, l'hétérojonction est faite avec du n-CdS (n-ZnO) de 20 à 30 nm d'épaisseur [86], suivi d'une couche d'ITO, (Figure I-42).

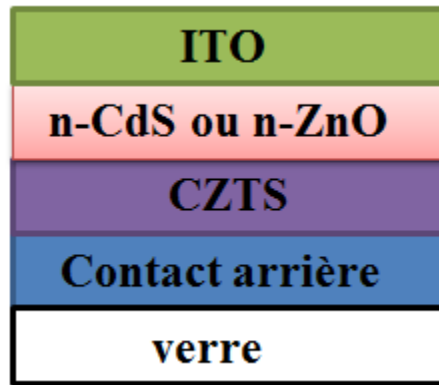


Figure I-42. Montage de la cellule à base de CZTS

Le rendement des cellules à base de CZTS est pour l'instant inférieur aux cellules CIGS à cause des problèmes liés en grande partie aux phases secondaires. En effet, les méthodes de synthèse actuellement utilisées ne permettent pas encore d'éviter leurs formations. Le meilleur rendement rapporté est de 11% pour le CZTS [86] et 12.6% pour le CZTSSe, c'est-à-dire contenant du sélénium [87].

Le rendement théorique du tandem CZTS/Si pour des gaps $E_{gCZTS} = 1.6 \text{ eV}$ et $E_{gSi} = 1.12 \text{ eV}$ oscille entre 30-35% [88-89].

La cellule tandem CZTS/Si est pour l'instant dans sa phase de démarrage. Par conséquent, les travaux restent peu nombreux dans la littérature et ce sont surtout des éléments de prospection pour évaluer le chemin à parcourir. Ces travaux ont surtout cherché une méthode qui permet d'éviter la contamination de la cellule à base de silicium lors de l'étape de la sulfuration dans la synthèse du CZTS. Certains auteurs ont essayé de créer des couches barrières avec des oxydes comme : MoS_2 , FTO, ZnO [90] ou du SiO_2 [91]. Ils ont pour l'instant affiché de très faibles rendements, moins de 4%. Ces structures si elles ont pu éviter la contamination de la cellule à base de Si ont aussi limitées le courant J_{sc} du tandem [90-91]. La possibilité qui sera étudiée dans le cadre de ce travail est l'utilisation des couches minces de silicium cristallin avec une diode tunnel en silicium. Ces diodes tunnel sont très utilisées dans la microélectronique [92-95]. Elles pourraient être utilisées à la fois comme barrière de potentiel et comme élément de la sous-cellule de bas en silicium, moyennant une couche protectrice entre le CZTS et le silicium.

IV-1 Jonction Tunnel en Silicium : n^{++}/p^{++} ou p^{++}/n^{++}

La réalisation de diodes tunnel avec du silicium pour le photovoltaïque est en phase de développement. Sa validation pour le photovoltaïque consiste à étudier le comportement de la densité de courant en circuit fermé, à savoir ces trois phases : l'effet tunnel (*Peak Current*), la décroissance (*Valley Current*) et la diffusion (*Drift-Diffusion*). Pour accentuer l'effet tunnel, il faut que la zone de déplétion soit efficace. Ce travail se réalise par un fort dopage sous une faible épaisseur en accord avec le modèle d'Esaki [29-30].

Dans la littérature, il existe plusieurs procédés pour réaliser les diodes tunnel au silicium, citons par exemple : l'épitanie par jet moléculaire [96], l'épitanie en phase liquide [97], le dépôt chimique en phase vapeur [98], l'implantation ionique [99], le RTA (dopage par recuit thermique) [100] etc. La Figure I-43 présente le montage pour l'utilisation de la diode tunnel en silicium, suivant que la sous-cellule de haut est de type n ou de type p.

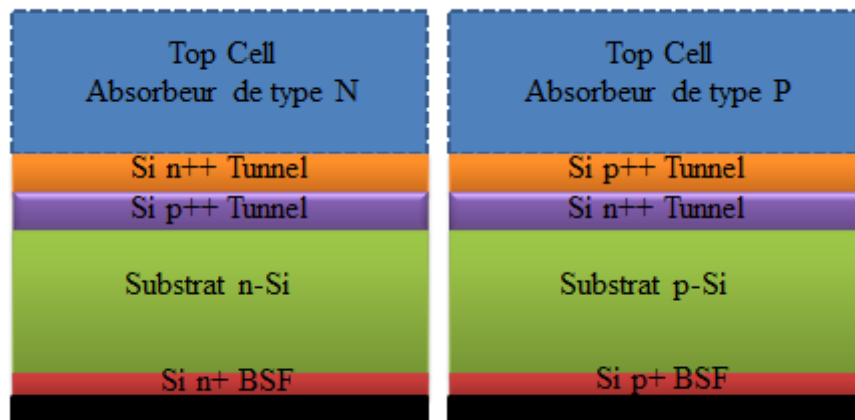


Figure I-43. Diode Tunnel en silicium sur un substrat de silicium

La jonction tunnel est autant plus efficace que l'épaisseur de ZCE est autant plus petite. Ainsi, Fave *et al.* [101] rapportent une épaisseur de la diode tunnel de 14 nm pour une zone de déplétion de 3,4 nm avec un pic $J_{peak} = 270 \text{ A/cm}^2$. Le procédé utilisé par ces auteurs est une combinaison de Spin-on-dopant avec RTA. Cette technique demande une connaissance précise du budget thermique à appliquer sous peine de voir mal fonctionner la diode, le risque n'est donc pas négligeable. Le procédé par implantation ionique est comparativement moins performant, mais il permet de réaliser la diode avec plus de facilité (Figure I-44) [99].

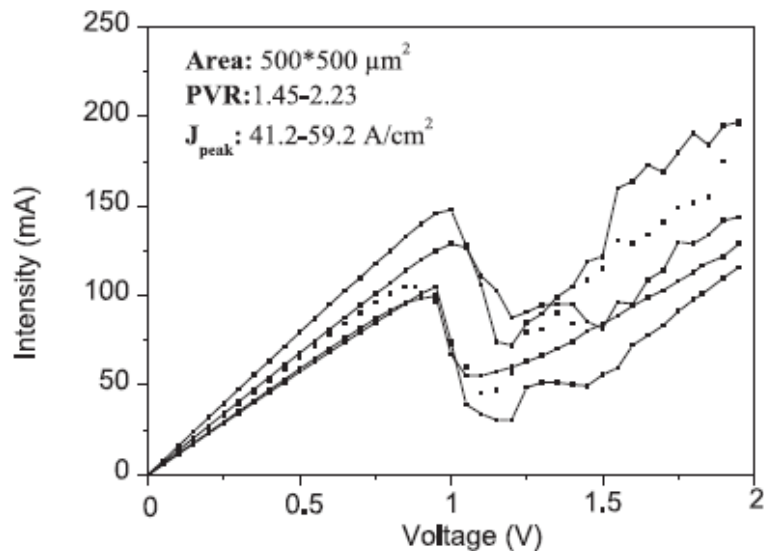


Figure I-44. Caractéristique I-V d'une diode tunnel [99].

En conclusion, le CZTS et le silicium cristallin en couche mince ont techniquement des potentialités pour fournir une cellule tandem ayant un rendement satisfaisant et s'intégrer dans la logique de cellules solaires à bas coût. Cependant, les obstacles à surmonter ne sont pas minimes et l'enjeu est l'affaire de toute la communauté scientifique.

IV-2 Projet INFINITE-CELL

Le silicium cristallin domine le marché du photovoltaïque depuis l'apparition de la première génération jusqu'aujourd'hui. Le photovoltaïque a une croissance trop lente pour imposer son leadership dans le mix énergétique. La deuxième génération avait soulevé beaucoup d'espoirs grâce à ses capacités d'absorption de la lumière. Cependant, sa production est en totale décroissance due à des problèmes qui ont été cités au début du chapitre. Partant de ce constat, la nécessité de construire une cellule solaire avec des matériaux abondants, pouvant générer un rendement optimale, se fait alors sentir. Cette cellule solaire devrait partir du silicium cristallin dans sa version couche mince avec de nouveaux matériaux ayant de grande capacité d'absorption. La structure choisie est le tandem par empilement ou par croissance monolithique avec le silicium cristallin pour cellule de bas. C'est dans ce contexte que s'intègre le projet européen INFINITE-CELL (International cooperation of cost-efficient kesterite/c-Si thin film next generation tandem solar cell). Ainsi, la production d'une cellule tandem CZTS/Si en couche mince est un projet de plusieurs laboratoires internationaux, parmi lesquels le laboratoire CEMHTI où ce travail de thèse a été effectué (Figure I-45).



Figure I-45. Les différents partenaires intervenant dans la production de la cellule CZTS/Si en couche mince

Notre objectif est d'une part, la réalisation et l'optimisation des cellules à base de substrats ultra-minces de Si d'une épaisseur comprise entre 40 et 70 μm pouvant servir de bottom dans la cellule tandem, et d'autre part la simulation de la cellule tandem CZTS/Si.

Conclusion du chapitre

Les cellules solaires au silicium dominent le marché du photovoltaïque. Cependant, les méthodes de découpes classiques à scie à fil produisent des wafers de 180 à 280 μm avec des pertes allant jusqu'à 50 % du lingot, constituant un inconvénient majeur. Les couches minces de la deuxième génération avaient pour objectifs de produire des cellules à haut rendement et faible coût. Si pour certaines cellules comme le CdTe ou le CIGS le rendement est comparable aux cellules à base de silicium cristallin, pour d'autres c'est loin d'être le cas. De plus, des problèmes de toxicité et de rareté occasionnent une nette décroissance dans la production de cellules solaires à partir de cette filière. La perovskite de la troisième génération est un matériau qui ouvre de grandes perspectives mais sa stabilité reste un obstacle majeur.

Les méthodes kerfless produisent du silicium cristallin en couches minces mais elles sont pour la plupart couteuses à mettre en place. Pour d'autres, le manque de précision dans la détermination des épaisseurs à détacher est le problème majeur. Par contre, l'implantation d'hydrogène est un procédé mature dans le monde de la microélectronique pour la production du SOI à partir du Smart Cut[®]. Elle permet de relier directement l'épaisseur à l'énergie d'implantation. Cependant, les épaisseurs obtenues, dans la gamme des énergies en keV, sont trop faibles pour des cellules solaires au silicium. De ce fait, il faut pour obtenir des épaisseurs convenables pour le coefficient d'absorption du silicium par implantation, la gamme des énergies en MeV est plus recommandée.

Le silicium (100) est l'orientation la plus utilisée dans le milieu photovoltaïque, cependant elle demande un temps d'implantation dans la méthode kerfless trop long par comparaison à l'orientation (111). De plus, le détachement des films de grande dimension reste très difficile avec cette direction et la rugosité de surface est aussi moins bonne. De ce fait, le (111) est plus pratique pour la mise en place de cellules solaires à faible coût, même si certains procédés de gravure ne sont pas compatibles avec cette orientation.

Le projet européen INIFITE-CELL vise à produire une cellule solaire constituée du CZTS et de silicium cristallin en couche mince dans une structure tandem dans la perspective de développement durable. Cependant, la structure tandem dans sa version monolithique demande la fabrication de diodes tunnel. De plus, les risques de contamination du silicium de la cellule de bas lors de la synthétisation du CZTS sont des obstacles que le monde de la recherche doit mutuellement étudier pour trouver le moyen de contourner cette difficulté.

Références bibliographiques

- [1]-Global Energy Review 2019
- [2]-Global Energy Review 2020
- [3]-Rebecca Lindsey and Lu Ann Dahlman Climate Change: Global temperature January 16, 2020
- [4]-Renewable Energy Institute rapport mars 2020 PHOTOVOLTAICS REPORT Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE Projects GmbH Freiburg, 23 June 2020 www.ise.fraunhofer.de
- [5]-ADEME : agence de la transition écologique.
- [6]-Jiagsu Tekshine New Energy Engineering Co., LTD ENF Solar
- [7]-www.plan-eco-energie.fr/
- [8]-W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. Journal Of Applied Physics Vol. 32 Number 3 March 1961.
- [9]-S Quoizola , « Epitaxie en phase vapeur de silicium mesoporeux pour report sur substrat économique et application photovoltaïque bas cout ». thèse de doctorat, l'institut national des ces appliquées de Lyon, 2007.
- [10]- L. Castaner et S. Silvestre, Modelling Photovoltaic System verification of operating current of mono-crystalline photovoltaic modules using four or five parameters models. Applied Energy, 84(1), 1-15, 2007
- [11]- J. A. Duffie and W. A. Bekman, Solar engineering of thermal process (3rd ed.), Hoboken, New Jersey: Wiley (2006)
- [12]- T. Ma, H. Yang nd L. Lu. Solar Photovoltaic system modeling and performance prediction. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36, 304-315, 2014
- [13]- S. B. Dongue, D. Njomo, J. G. Tamba and L. Eben gai. Modeling of electrical response of illuminated crystalline photovoltaic modules using four and five parameters models. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2(11), 612-619, 2012
- [14]- A. Chatterjee, A. Keyhani and D. Kapoor. Identification of photovoltaic source models, IEEE Transactions on Energy Conversion, 26(3), 883-889. 2011
- [15]- R. Chenni, M. Malkhlouf, T. Kerbache, and A. Bouzid. A detailed modeling method for photovoltaic cells. Energy, 32(9), 1724-1730. 2007

- [16]- V. J. Chin, Z. Salam, and K. Ishaque. Cell modeling and model parameters estimation techniques for photovoltaic simulator application: A review. *Applied Energy*, 154, 500-519 (2015)
- [17]- G. Ciulla, V. L. Brano, V. D. Dio and G. Cipria. A comparison of different one-diode models for the representation of IV characteristic of a PV cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 684-696. 2014.
- [18]- A. Luque and S. Hegedus *Handbook of photovoltaic science and engineering* (2nd ed.), London: Wiley (2011)
- [19]- J. R. Haynes and W. Shockley, "The Mobility and Life of Injected Holes and Electrons in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 5, pp. 835–843, Mar. 1951.
- [20]- M. Ruff, M. Fick, R. Lindner, U. Rössler, and R. Helbig. The spectral distribution of the intrinsic radiative recombination in silicon. *Journal of Applied Physics*, 74:267-274, 1993
- [21]- H. Schlangenotto, H. Maeder, and W. Gerlach. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon. *Physica Status Solidi (a)*, 357(21):357–367, 1974.
- [22]- T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 94:4930–4937, 2003.
- [23]- J. Dziewior and W. Schmid. Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. *Applied Physics Letters*, 31:346, 1977.
- [24]- M. Kerr and A. Cuevas. General parametrization of auger recombination in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 91 :2473, 2002
- [25]- W. Shockley and W. T. Jr. Read, "Statistic of the Recombination of Hole and Electron." *Physical Review*, 1952, vol. 87, no 5, pp. 835-842
- [26]- R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in germanium", *Physical Review*, 1952, vol. 87. No 2, p. 387
- [27]- M. J. Kerr. Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells. Ph D thesis, 2002. URL
- [28]- O'Mara W.C., Herring R.B., Hunt L.P., *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, Noyes publications, 1990
- [29]- L. Esaki, "New phenomenon in narrow germanium p-n junction," *Phys. Rev.* 109, 604-605 (1958)
- [30]- T. Yajima and L. Esaki, *J. Phys. Soc. Jap*, 11(13), 1281-1287 (1958)

- [31]- Sathy Harsha Vardhan Reddy, Available, https://www.researchgate.net/figure/Figure11-Solar-spectral-irradiance-air-mass-0-and-air-mass-15_fig1_285288648
- [32]- J. Szlufcik et al « Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells », Proc. Of the IEEE, vol. 85, No. 5, 1997, pp 711-729
- [33]- <https://ecoinfo.cnrs.fr/2010/10/20/3-fabrication/>
- [34]- L. Arnberg, M. Di Sabatino and E. Ovreliid, « State-of-the-art growth of silicon for PV applications, » J. Cryst. Growth, vol. 360, p. 56–60, (2012).
- [35]- V. Popovich, « Microstructure and Mechanical Aspects of Multicrystalline Silicon Solar Cells, » PhD thesis, Delft University of Technology, Germany, (2013).
- [36]- S. Nold, N. Voigt, L. Friedrich, D. Weber, I. Hädrich, M. Mittag, H. Wirth, B. Thaidigsmann, I. Brucker, M. Hofmann, and others, “Cost modelling of silicon solar cell production innovation along the PV value chain,” in *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1084–90, 2012.
- [37]- « International Technology Roadmap for Photovoltaic 2019 <http://itrpv.vdma.org/download> ».
- [38]- T. Carrere, « Procédés d’implantation ionique et structures innovantes pour les cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium », Paris-Saclay, CEA-INES Le bourget du Lac, 2016
- [39]- <https://www.revolution-energetique.com/cellules-solaires-a-heterojonction-lemergence-dune-filiere-europeenne-prometteuse/>
- [40]- A. Polmann, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehler and W. C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(2016).
- [41]- M. A Green et al, Solar cell efficiency tables (version 47), *Progress in photovoltaics: research And Application* 2015.
- [42]- M. Green et al. Solar cell efficiency tables (version 52). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 26, 427-436 (2018)
- [43]- A.W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, O. V. Sulima, III-V compounds for solar cell applications, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 (1999) 119–129. doi:10.1007/s003390050983.
- [44]- M. Ochoa, E. Barrigón, L. Barrutia, I. García, I. Rey-Stolle, C. Algora, Limiting factors on the semiconductor structure of III-V multijunction solar cells for ultra-high concentration (1000-5000 suns), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 24 (2016) 1332–1345. doi:10.1002/pip.2791.

- [45]- M.A. Green et al. Solar Cell efficiency tables (version 54).
- [46]- J. G. Beesley and U. Schönholzer, « Slicing 80 micrometer wafers –process parameters in the lower dimensions, » in proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, no.2BO.1.5, (2007).
- [47]- O. Nos aguila, A. Danel et A. Valla, « Résultats interne CEA-INES non publiés, » (2015).
- [48]- Ramzi Souidi, « Etudes des propriétés physiques et chimiques de la surface des substrats de Silicium après découpe dans les applications aux cellules solaires photovoltaïques, » *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2018)*
- [49]- V. Ferry, « Light Trapping in Plasmonic Solar Cells, » Pasadena, 2011.
- [50]- F. Dross, A. Milthe, J. Robbelein, I. Gordon, P.O. Bouchard, G. Beaucarne and J. Poortmans, Stress induced lift-off method for kerf-loss-free wafering of ultra-thin crystalline Si wafers, in : Proceeding of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, doi : 10.1109/PVSC.2008.4922741, May 2008, San Giego USA, 2008
- [51]- F. Dross, J. Robbelein, B. Vandeveld, E. Van Kerschaver, I. Gordon, G. Beaucarne, J. Poortmans, Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si film, Applied Physics A 89 (2007) 149
- [52]- Schoenfelder S, Breitenstein O, Rissland S, De Donno R and Bagdahn J, «Kerfless wafering for silicon wafers by using a reusable metal layer,» Energy Procedia 38 942 – 949 (2013).
- [53]- S. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, J. Ott, N. Sosa et D. Sadana, «Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III-IV Layers by Controlled Spalling to Enable Low-Cost PV Technologies,» Journal of Photovoltaics 2, 2, (2012).
- [54]- E. Ligeon et A. Guivac'h, Hydrogen implantation in silicon between 1.5 and 60 keV, radiation Effects 27 (3-4), pp. 129-137
- [55]- M. Bruel, B. Aspar, A. -J. Auberton-Hervé, Smart-cut: a new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding, Jpn. J. App. Phys. 36, (1997) 1636-1641
- [56]- M. Bruel, Separation of silicon wafers by the smart-cut method, Mat Res Innovat (1999) 36:9-13
- [57]- Site internet : www.soitec.com
- [58]- J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 268, 1818–1823 (2010)

- [59]- Kunihiro Suzuki, Analysis of ion implantation profiles for accurate process/device simulation : Analysis based on quasi-crystal extended LSS theory (2009)
- [60]- M. Kostrzewa (2003) Vers le développement de nouveaux substrats compliant et paramorphiques pour l'hétéroépitaxie de matériaux désaccordés en maille, Ecole Centrale de Lyon
- [61]- H. Assaf et E. Ntsoenzok, Transfer of thin silicon layers by MeV hydrogen implantation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 240, 183–187 (2005)
- [62]- C. Braley, F. Mazen, A.-M. Papon, A.-M. Charvet, F. rieutord and E. Ntsoenzok, Fracture in (100) Si after high energy protons implantation. Phys. Status solidi C, 1-4 (2012)
- [63]- P. Pokam Kuisseu, T. Pingault, E. Ntsoenzok, G. Regula, F. Mazen, A. Sauldubois et C. Andreazza, «Wafering of ultra-thin silicon substrates by MeV hydrogen implantation : effects of fluence and energy,» chez *Physica Status Solidi C*, 2016
- [64]- J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si, J. Appl. Phys. 76(7), 852 (2000)
- [65]- C. Braley, Détachement des couches minces de silicium autoportées par implantation d'hydrogène à haute énergies pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, CEA-LETI et CNRS-CEMHTI (2013)
- [66]- P. S. Pokam Kuisseu. Détachement des substrats ultra-minces des matériaux semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques. Thèse doctorale de l'Université d'Orléans 2016.
- [67]- C. Lagahé, Etude de la fracture impliquée dans le procédé Smart-Cut : Application au matériau SOI, thèse de doctorat de l'INPG, CEA-LETI, (2000)
- [68]- Phuong Nguyen, K. K. Bourdelle, T. Maurice, N. Sousbie, A. Boussagol, X. Hebras, L. Portigliatti, F. Letertre, A. Tauzin, N. Rochat, The effect of order and dose of H and He sequential implantation on defect formation and evolution in silicon, J. Appl. Phys., 101, 033506 (2007)
- [69]- F. Di, M. Q. Huang, Y. Q. Wang, and M. Nastasi, Dynamic annealing versus thermal annealing effects on the formation of hydrogen-induced defects in silicon, Appl. Phys. Lett. 97, 194101 (2010)
- [70]- B.S. Li, Z.G. Wang, Effects of the surface oxide layer on platelet growth in H₂+ implanted Si, Vacuum 102, 5 - 11 (2014)

- [71]- N. Sousbie, L. Capello, J. Eymery, F. Rieutord, and C. Lagahe, X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon. , J. Appl. Phys. 99, 103509, (2006)
- [72]- H. Tada, P.C. Paris, et G.C. Irwin, The stress analysis of cracks handbook, ASME, New York(2000)
- [73]- W. Kpobie, Modélisation 3D d'assemblages flip chip pour la fiabilisation des composants électroniques à haute valeur ajoutée de la famille "More than Moore". Thèse doctorale de l'université Lorraine 2014.
- [74]- M. Argoud, Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2006)
- [75]- Y. -L. Zhou, W. -H. Zhou, Y. -F. Du, M. Li and S. -X. Wu S, Sphere-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, Mater. Lett., Vol. 6(, no.11, pp. 1535-1537, juin 2011.
- [76]- H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumanadi, and Surumanadi, and S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films; S thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 65, no. 1-4, pp. 141-148, jan. 2001.
- [77]- D. B. Mitzi, T. K. Todorov, K. Wang and S. Gunha: Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011, 95, 1421-1436
- [78]- J. Zhang and L. Shao, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors, Sci. China Ser. E. Technol. Sci., vol. 52, no. 1, pp. 269-272, jan. 2009.
- [79]- F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yang, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, In situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by creative magnetron co-sputtering, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 94, no. 12, pp. 2431-243', décembre 2010.
- [80]- N. Moritake, Y; Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka and H. Uchiki: Phys. Status Solidi C, 2009, 6C, 1233-1236
- [81]- N. Kamoun, H. Bouzouitaand and B. Rezig: Thin Solid Films, 2007, 515, 5949-5952.
- [82]- D. R. Johson, Thin Solid Films, 361, 321-326, 2000
- [83]- B. A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr and H. -W. Schock : Prog. Photovolt. Res. Appl.2011, 19, 93-96
- [84]- K. Ito and Nakazawa: Jpn J. Appl. Phys., 1988, 27, 2094-2097
- [85]- K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya and H. Uchiki: Phys. Stat. Sol. C., 2006, 3C, (8), 2618-2621

- [86]- C. Yan et al. Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment. *Nature Energy* 2018
- [87]- W. Wang et al., Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Energy Mater.*, vol. 4, no. 7 p. n/a-n/a, May 2014.
- [88]- Alexis Devos, Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells, *J. Phys. D: Appl.*,13(1980) 839-846.
- [89]- F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, and C. Miazza, “Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18-19, pp. 2952–2959, 2006.
- [90]- C. Malerba, M. Valentini, M. Izzi, L. Serenelli, E. Salza, M. Tucci and A. Mittiga, Monolithic CZTS/Si tandem cells : development of multilayer structures for the intermediate contact, *IEEE*, 2019
- [91]- A. Hajijafarassar, A. Crovetto, T. Pedersen, S. Lopez Marino, J. Schou, O. Hansen, Technology for Si:CZTS Tandem Solar Cell, *Sustain* 2017, Technical University of Denmark
- [92]- R. F. Trambaruo, Esaki diode amplifiers at 7, 11 and 26 kMc/s, *Proc. IRE*, vol. 48, pp. 2022-2023, 1960
- [93]- R. A. Kaenel, High speed analog to digital converters utilizing tunnel diodes, *IRE Trans. Electron. Comput.*, vol. EC-10, no. 2, pp. 273-284, Jun. 1961
- [94]- G. B. Smith, Tunnel diode generates rectangular pulses, *Electronics*, vol. 33, pp. 124-125, 1960
- [95]- C.A. Burrus, Millimeter wave Esaki diode oscillators, *Proc. IRE*, vol. 48, p. 2024, 1960.
- [96]- J. Niu et al., “151 kA/cm² peak current densities in Si/SiGe resonant interband tunneling diodes for high-power mixed-signal applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 3308–3310, 2003.
- [97]- V. M. Franks, K. F. Hulme, and J. R. Morgan, “An alloy process for making high current density silicon tunnel diode junctions,” *Solid- State Electron.*, vol. 8, pp. 343–344, 1965.
- [98]- L. E. Wernersson et al., “SiGe Esaki tunnel diodes fabricated by UHVCVD growth and proximity rapid thermal diffusion,” *Electron Lett.*,vol. 40, no. 1, pp. 83–85, Jan. 2004.
- [99]- P. Bellanger, A. Albert minj, A. Fave, Z. Djebbour, S. Roques, and A. Slaoui, Silicon Tunnel Junction Produced by Ion Implantation and Diffusion Processes for Tandem Solar Cells. *IEEE J. Photovolt.*,2018

- [100]- Y. Yan, “Silicon-based tunnel diode technology,” Ph.D. dissertation, Univ. Notre Dame, Notre Dame, IN, USA, Jul. 2008.
- [101]- A. Fabe, J. –F. Lelièvre, T. Gallet, Q. Su, M. Lemiti, Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion, 7th Inter. Conf. On Silicon Photobolt., SiliconPV 2017

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Introduction

Dans le procédé de détachement par implantation d'hydrogène, l'épaisseur détachée est directement liée à l'énergie d'implantation. Cette méthode permet d'obtenir des couches ultra-minces de silicium cristallin sans perte de matière. Il a été montré que des épaisseurs inférieures à 100 μm sont suffisantes pour réaliser des cellules performantes. Dans cette étude, nous nous attachons à déterminer les conditions d'une implantation pour avoir des échantillons de grande dimension en premier et des procédés nécessaires à la réalisation des cellules solaires à l'aide de ces couches minces.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie décrit le fonctionnement de l'accélérateur *Pelletron*, l'implanteur *EATON200M* et les traitements thermiques subséquents. Les techniques de Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) ainsi que le logiciel de simulation *Transport of Ion in Mater* (SRIM/TRIM) seront décrits. Ensuite, le profilomètre mécanique pour déterminer la rugosité des surfaces détachées, ainsi que la photoconductance pour les mesures de durée de vie des porteurs photogénérés seront présentés. Dans la deuxième partie, des méthodes de décapage, de passivation de surface et de la mesure des performances des cellules solaires seront décrites.

I- Implantation Ionique

I-1 Implantation Ionique

L'implantation ionique est un procédé utilisé dans l'ingénierie des matériaux. Il consiste à bombarder la surface d'un matériau par des ions au moyen d'un accélérateur de particules : Pelletron, implanteur, etc. La présence des ions modifie les propriétés du matériau et les applications qui en découlent sont nombreuses. En effet, l'accélérateur envoie les ions avec une certaine vitesse qui en pénétrant dans le matériau subissent un ensemble de collisions dont la théorie Lindhard Scharff et Schiott (LSS) [1] décrite au premier chapitre donne une

vue du mécanisme de freinage et des défauts qui en découlent au passage de ces ions. La profondeur de pénétration est directement liée à la vitesse, c'est-à-dire à l'énergie d'implantation. Un spectromètre permet de sélectionner la masse, la charge des ions à implanter. Ensuite, un dispositif de balayage permet d'avoir une implantation homogène sur toute la surface des échantillons. Les implantations d'hydrogène dans le domaine du MeV ont été réalisées à l'aide du *Pelletron* du CEMHTI. Pour le dopage, elles ont été faites au CEA-LETI et à iCube à Strasbourg à l'aide des implanteurs d'ions.

I-2 Présentation et fonctionnement du *Pelletron*

L'accélérateur *Pelletron* est similaire aux accélérateurs de type Van de Graaff. Il peut être utilisé pour accélérer des particules de types protons, deutons, hélium 3 et hélium 4. Les accélérateurs *Pelletron* peuvent fournir des énergies allant de quelques centaines de keV à plusieurs centaines de MeV. Au CEMHTI, on utilise des énergies allant de 0,3 à 3,5 MeV. Dans un accélérateur, de la source d'ions au substrat, on trouve plusieurs régions. Les régions essentielles de l'accélérateur *Pelletron* sont : la source d'ions et son système d'extraction, un tube d'accélération, un système de spectroscopie de masse, un système de focalisation et de réglage de faisceau, un aimant d'aiguillage, une voie de transport des faisceaux et une chambre d'implantation où se trouve l'échantillon (Figure II-1) [2-3].

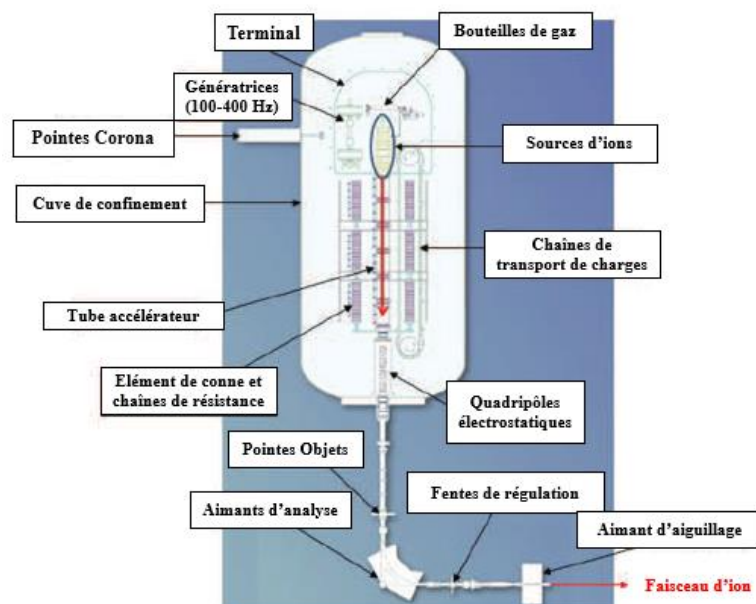


Figure II-1. Les parties principales de l'accélérateur *Pelletron* du CEMHTI-CNRS [3]

I-2.1 La source d'ions

Des atomes du gaz à ioniser, en l'occurrence de l'hydrogène, sont au début mis dans une chambre où opère une source de type radiofréquence (RF, 100 MHz), sous une pression de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, afin de créer un plasma. De la chambre d'ionisation, les ions H^+ seront extraits par une tension continue, quelques kilovolts. Dans ce système, un premier tri est effectué par un système de lentilles pour choisir les ions de l'espèce désirée. Ensuite, une lentille de Wien, qui est un sélecteur de vitesse, pour la suppression des ions non désirés, et la lentille Einzel, un dispositif de trois anneaux, pour la focalisation des ions.

I-2.2 Système d'accélération et de tri

A la sortie de la chambre d'extraction, les ions seront accélérés par un champ électrique ayant une tension dépendante de l'énergie d'implantation. Après avoir atteint la vitesse nécessaire, ils vont subir une sélection isotopique, grâce à un spectromètre de masse qui les fait dévier d'un angle de 90° . Ainsi, seuls les ions ayant l'énergie voulue vont traverser la zone de régulation pour arriver à la zone d'aiguillage, pour une implantation homogène en énergie. Toutefois, il subsiste quand même une certaine marge d'erreurs, dont la variation relative est de l'ordre de : $\Delta E/E = 10^{-3}$, où E est l'énergie choisie pour l'implantation des ions. De cette zone, le faisceau est donc prêt pour la voie menant à l'implantation (Figure II-2).

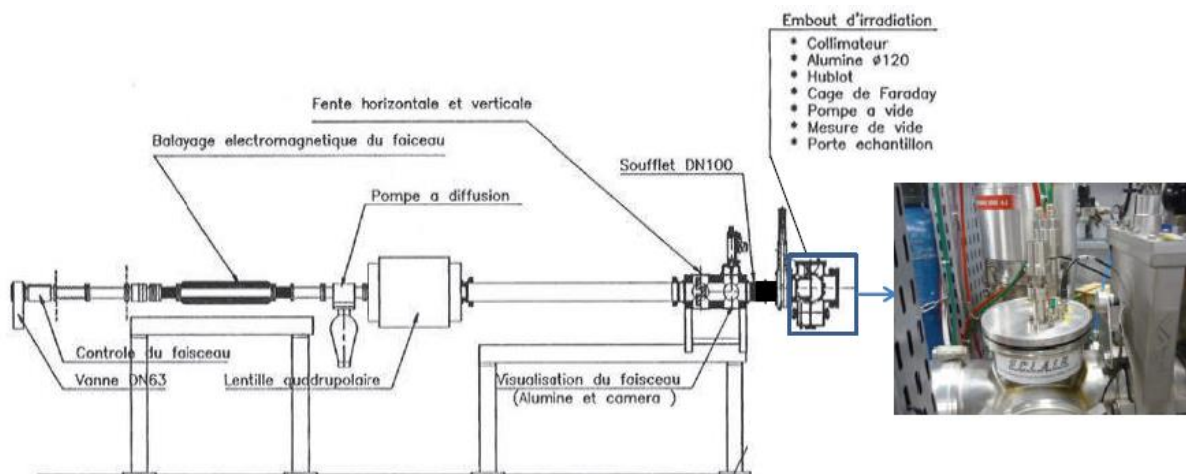


Figure II-2. Représentation schématique de la voie de faisceau servant à l'implantation [3]

I-2.3 Zone d'implantation

Avant d'arriver à la chambre d'implantation, les ions sélectionnés sont orientés par un aimant d'aiguillage vers la voie choisie pour faire l'implantation. Un système de réglage, constitué

d'aimants, permet de contrôler la densité du faisceau. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon ce qui détermine l'intensité du courant d'implantation. Puis, des systèmes de balayage sont appliqués dans l'ordre suivant : Le balayage *Mode Contour* en premier afin de délimiter la surface de l'échantillon et ensuite le balayage *Lissajous*, constitué d'un système électromagnétique qui permet une déflexion du faisceau en x et en y. Ainsi, combinant les deux modes de balayage, on estime une homogénéité de 98% d'implantation [2] (Figure II-3).

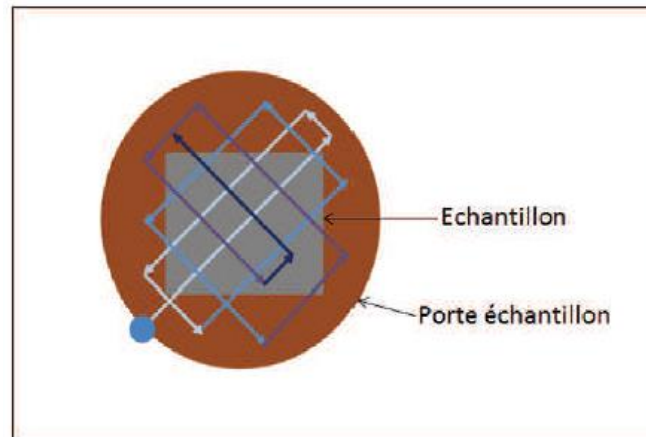


Figure II-3. Balayage Lissajous

I-2.4 Chambre d'implantation

Le porte échantillon est fixé sur l'embout d'irradiation qui maintient l'échantillon à l'aide de vis. La surface à planter est perpendiculaire au faisceau d'ions dont une cage de Faraday reliée à un intégrateur de charges permet de mesurer le courant d'implantation pour ainsi remonter à la fluence. Pour éviter l'effet de canalisation ionique, c'est-à-dire que la portée des ions soit plus grande suivant une certaine direction dépendant du matériau, le porte échantillon est désorienté d'un certain angle (4° dans notre cas). La fluence est donnée par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{1}{qS} \int_0^t I \cdot dt \quad \text{II-1}$$

S étant la surface implantée et I l'intensité du courant d'implantation.

I-2.5 Conditions d'implantation

L'échantillon est placé sur un porte échantillon de forme carrée, volontairement limité à $42 \times 42 \text{ mm}^2$ dans une chambre où règne un vide de l'ordre 10^{-5} mbar , incliné de 4° par rapport à la position perpendiculaire à l'axe du faisceau. Dans le cadre de ce travail, nous avons

utilisé une énergie d'implantation de 2,5 MeV et une fluence de 8.10^{16} H.cm⁻² pour détacher nos couches minces. La taille du faisceau (horizontale et verticale) avant la focalisation est de 15 mm de chaque côté. Elle est passée à 5 mm de chaque côté après la focalisation. Sans le balayage, le courant est de 16 μ A soit une densité de 64 μ A.cm⁻² et le courant du contour est de 0,6 μ A. Le balayage choisi est du type Lissajous, de fréquence 100 Hz. Le courant moyen est de 9,8 μ A et la durée d'implantation pour notre fluence d'implantation est de 25491 secondes soit plus de 7 heures pour une surface de 42 $\times$ 42 mm². Les implantations ont été réalisées avec un circuit de refroidissement d'eau. Ce système permet d'abaisser la température du porte échantillon. L'estimation des températures a été faite au moyen des stickers-thermomètres collés sur le porte échantillon. La température des échantillons est autour de 150 °C. Cependant, les stickers ne donnent que la température moyenne et non la température locale de l'échantillon qui peut être beaucoup plus élevée [4].

I-3 Implanter EATON200MC [5]

Les dopages de nos échantillons ont été réalisés à l'aide d'implanteurs d'ions. La figure II-4a décrit les différentes parties de ce dispositif. Les implanteurs se différencient surtout par leur source d'ions. Après l'extraction, les ions seront triés comme pour le cas du Pelletron par un système d'électro-aimants à 90°. Ensuite, ils seront accélérés avant d'être dirigés vers l'échantillon. Nos implantations ont été faites au moyen de l'implanteur EATON200MC.

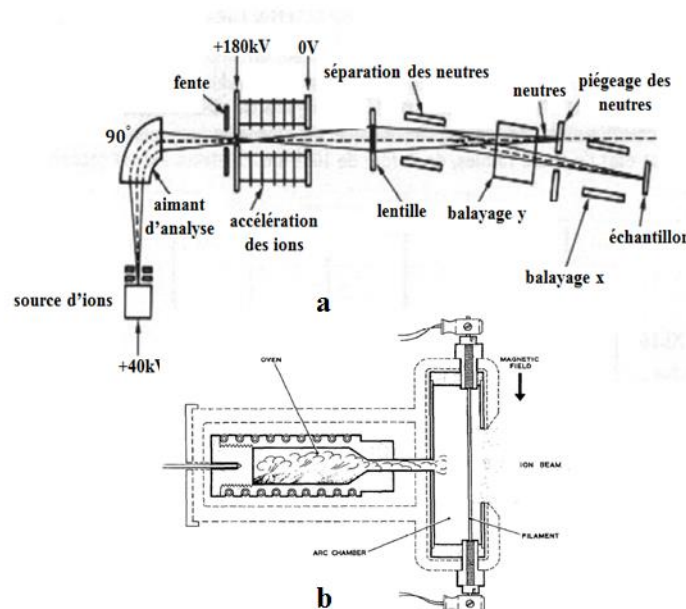


Figure II-4. a)Schéma d'un implanteur d'ions b) Schéma représentant une source d'ions de type Freeman

Cet implanteur est équipé d'une source d'ions de type FREEMAN (Figure II-4b). C'est une source très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Le plasma est créé à partir des matériaux précurseurs correspondant au type d'implantation voulue. Pour une implantation de bore, les précurseurs peuvent être du BF_3 ou du BCl_3 et pour le phosphore du PH_3 ou du PCl_3 qui sont non gazeux. Le matériau sera vaporisé par chauffage, à l'aide d'un dispositif contenant une cathode à température élevée. La vapeur ainsi produite est ionisée par bombardement électronique. Cette cathode se trouve en face de la fente d'extraction, elle est dite « Cathode Transversale », par comparaison à d'autres sources comme la NIELSEN où la cathode est perpendiculaire. Les ions seront extraits par une tension accélératrice autour de 20 kV.

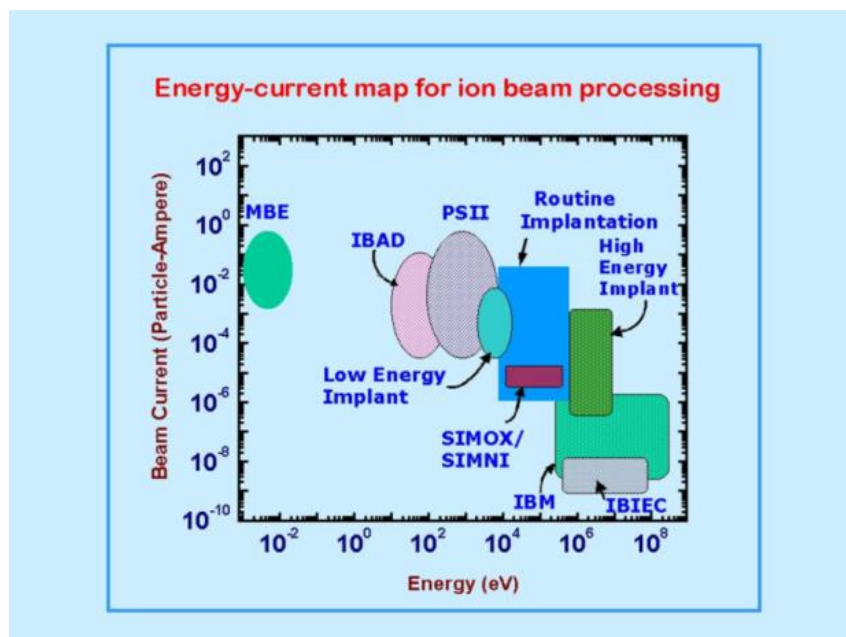


Figure II-5. Diagramme d'intensité de courant en fonction de l'énergie d'implantation

La Figure II-5 présente les différentes intensités de courant accessibles dans un implanteur d'ions pour des énergies allant de 10 à 200 keV qui sont de l'ordre de micro à quelques dizaines nano Ampère (Figure II-5). Dans la chambre d'implantation, les portes échantillons sont montés sur un système rotatif où les échantillons sont espacés d'un angle de 20° . Le balayage se fait de façon verticale et horizontale. Le Tableau 1 et la Figure II-6 résument, les implantations qui ont été réalisées au moyen du Pelletron et de l'implanteur d'ions. Ces implantations permettent d'avoir des films de silicium cristallin dont l'émetteur a un dopage de type N^+ et le Back Surface Field (BSF) de type P^+ .

Tableau 1 : Implantations

Implantation	Espèce	Energies d'implantation (keV)	Fluence	But
Pelletron	Hydrogène	2500	$8.10^{16} \text{at. cm}^{-2}$	Détachement
EATON200MC	Bore	100	$2.10^{14} \text{at. cm}^{-2}$	Dopage BSF
EATON200MC	Phosphore	180	$2.10^{14} \text{at. cm}^{-2}$	Dopage Emetteur

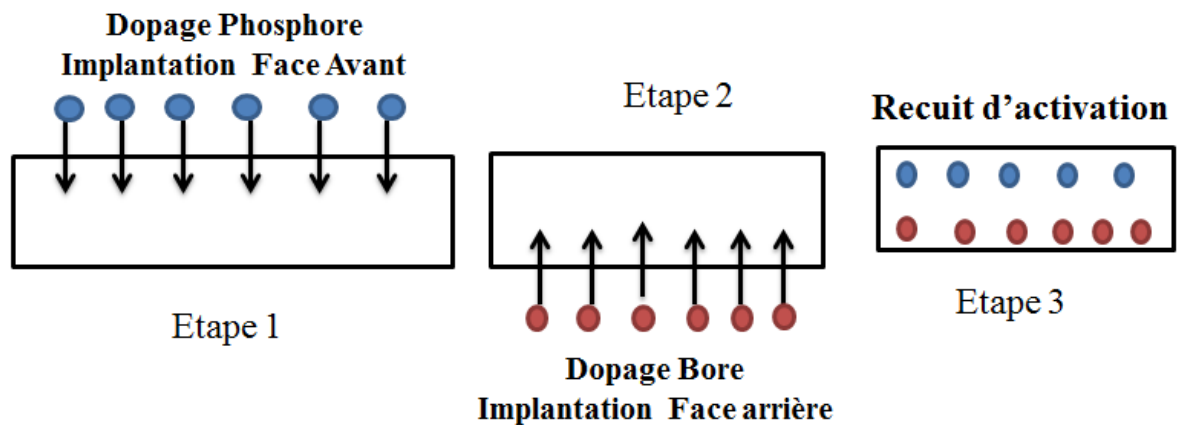


Figure II-6. Implantation pour dopage phosphore et bore dans le film de silicium et recuit à 900°C pendant 1heure

Pour réaliser les implantations, l'énergie a été préalablement obtenue après les calculs par le logiciel de simulation *Stopping and Range of Ions in matter* (SRIM).

I-4 Simulation par *Transport of Ion in Matter* (SRIM/TRIM)

SRIM est un logiciel qui permet de simuler les interactions entre les particules et la matière. Il a été développé par James F. Ziegler et Jochen P. Biersack [6]. Dans la théorie LSS [1], l'interaction ion-matière est décrite à partir des collisions entre la particule et la cible. Le pouvoir d'arrêt S du milieu dépend de la contribution des pouvoirs d'arrêt nucléaires (S_n) et électroniques (S_e) lorsque la particule traverse une épaisseur x de cette matière (Figure II-8). Il est donné par la relation suivante :

$$S = -\frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad \text{II-2}$$

Le parcours de la particule dans la matière est alors:

$$R_p = \int_0^{E_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad \text{II-3}$$

E_1 est l'énergie initiale de la particule à son entrée dans le milieu.

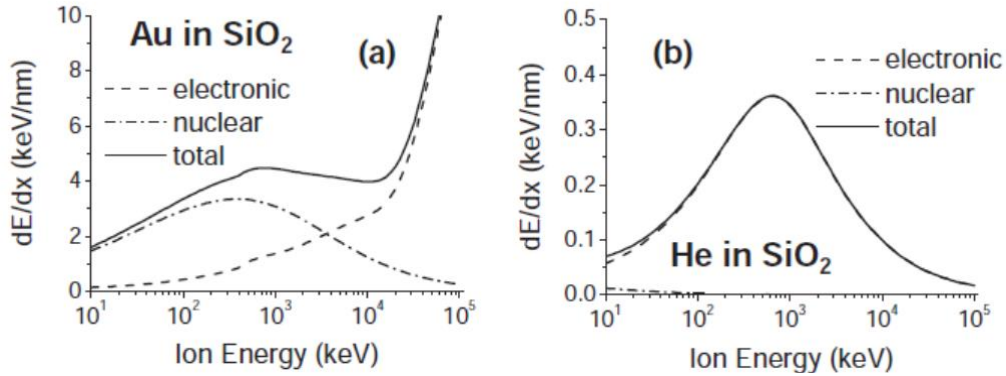


Figure II-8. Comparaison entre la perte d'énergie nucléaire et électronique dans le cas d'une implantation d'or et d'hélium dans le SiO_2 .

La Figure II-8 montre que dans le cas de l'or pour les énergies inférieures à $5 \cdot 10^3$ ce sont les pertes d'énergie nucléaires qui prédominent, mais au-delà de $5 \cdot 10^3$ en eV ce sont les pertes électroniques qui deviennent dominantes. Dans le cas de l'hélium, les pertes nucléaires s'annulent autour de 100keV. Les pertes sont dues essentiellement aux pertes électroniques.

La simulation sur SRIM démarre avec l'entrée du type d'ions à implanter et son énergie, le matériau dans lequel les ions seront implantés et ses caractéristiques. Le logiciel calcule la distribution des ions dans la cible. La Figure II-9 montre qu'elle est une gaussienne. Elle est donnée par la loi de probabilité :

$$N(x, R_p, \Delta R_p) = \frac{1}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right] \quad \text{II-4}$$

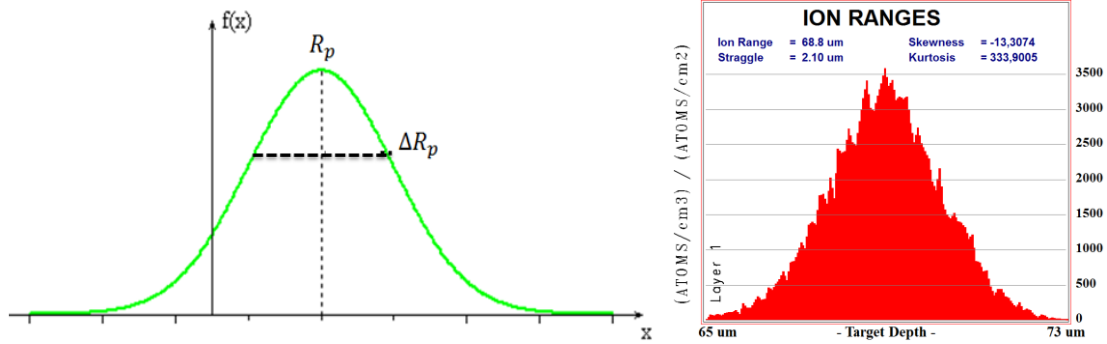


Figure II-9. Distribution des ions d'hydrogène dans le silicium.

Le logiciel permet ainsi, en fonction de l'énergie d'implantation de connaître la profondeur R_p , les concentrations d'ions et de lacunes, etc. La Figure II-9 montre une distribution des ions d'hydrogène implantés dans le silicium pour une énergie de 2,5 MeV qui a donné une profondeur de 69 μm à peu près.

I-5 Traitements thermiques

I-5.1 Recuit de détachement des couches minces

En général, les recuits appliqués varient de 400° à 800°C pour une durée allant de quelques minutes à quelques heures. Dans cette étude, nous avons implanté à la fluence de $8 \cdot 10^{16} \text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$, suivi d'un budget thermique de 600 à 800 °C pour un temps de 5 à 30 minutes. Le recuit se fait sous air, dans un four tubulaire de la marque *Vecstar*. C'est un four constitué de bobine de chauffage qui peut atteindre une température de 1200 °C. Le tube qui transporte l'échantillon au cœur du four est en céramique avec une faible inertie, il assure une très bonne isolation à la fermeture et une bonne homogénéité de la température pendant le recuit.

I-5.2 Recuit d'activation des dopants

Le procédé d'activation de dopants de type n ou p dans un semi-conducteur consiste à rendre électriquement actif les dopants introduits par implantation. Le recuit permet de redistribuer les dopants dans la matière et aboutir à une jonction plus profonde.

Avant l'implantation les échantillons avaient la dimension de 4cm x 4cm. A cause des points des vis du porte échantillon du Pelletron, toute la surface n'a pas été implantée. Ensuite, les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone et du propanol, puis de l'eau déminéralisée et finalement séchés à l'air libre. Pour le recuit de détachement, le four est préchauffé à des températures allant de 600-800°C, puis on introduit un échantillon pour un temps entre 5 et 30 minutes. Pour le recuit d'activation, les températures varient entre 850°C et 950°C pour une durée d'une heure. Un thermocouple permet de suivre l'évolution de la température du four (Figure II-7).

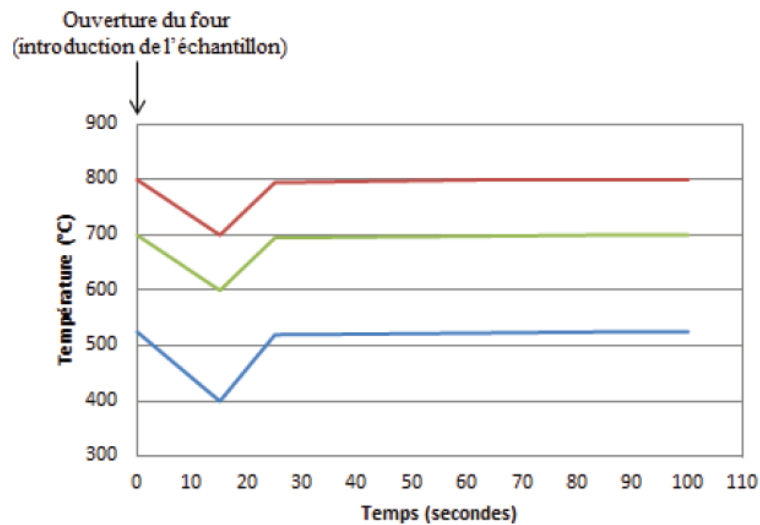


Figure II-7. Courbes de mise en température des échantillons dans le four tubulaire. La courbe rouge correspond à la mise en température pour un recuit à 800°C, la courbe verte à celle d'un recuit à 700°C et la courbe bleue à celle d'un recuit à 525°C [7]

II Techniques de Caractérisation

II-1 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique qui sert à mesurer le profil de concentration d'une espèce implantée. La technique consiste à analyser les ions éjectés d'une surface après le bombardement de cette dernière (Figure II-11).

Le dispositif peut être équipé de plusieurs sources d'ions, en général des ions oxygène ou césium. Après l'accélération, des ions primaires qui ont été filtrés, sont focalisés et balayés sur la surface de l'échantillon placé dans une chambre sous vide à une pression de l'ordre de 1.10^{-9} Torr. Cette action a pour conséquence d'induire la formation d'un cratère à la surface

de l'échantillon. Le balayage permet d'avoir une abrasion homogène. Ce cratère est dû à l'éjection d'une partie des atomes de la surface après les collisions avec les ions primaires. Pour extraire les ions de l'échantillon, une tension de quelques kV est appliquée à sa surface. Ces ions constituent des ions secondaires. Ils sont accélérés vers un spectromètre de masse qui permet de mesurer la composition élémentaire isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon.

Les éléments ionisés extraits de la cible dépendent du type d'ions primaires utilisés. Les ions primaires oxygènes augmentent significativement les rendements des ions tels que le bore. Par contre, les ions primaires césium augmentent les rendements des ions tels que le phosphore. Après l'analyse par le spectromètre, les ions secondaires sont dirigés vers un système de détection qui transforme le faisceau ionique en un signal mesurable. La mesure de la distribution de l'espèce sera faite en fonction du temps d'abrasion. Un profilomètre mécanique permet de convertir la distribution des ions en fonction de la profondeur du cratère. Trois éléments sont alors considérés : La vitesse d'abrasion, la résolution et la limite de détection.

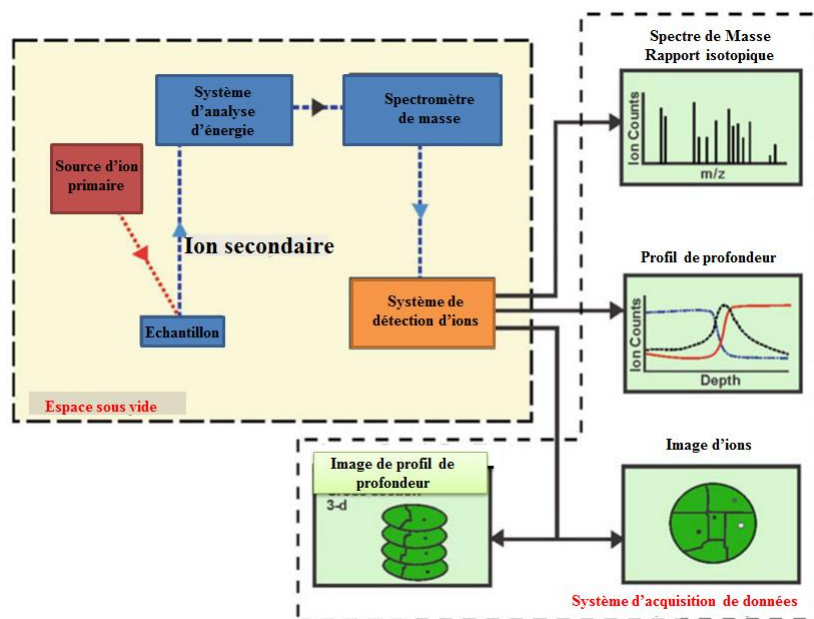


Figure II-11. Schéma des composants d'un spectromètre de masse à ions secondaires

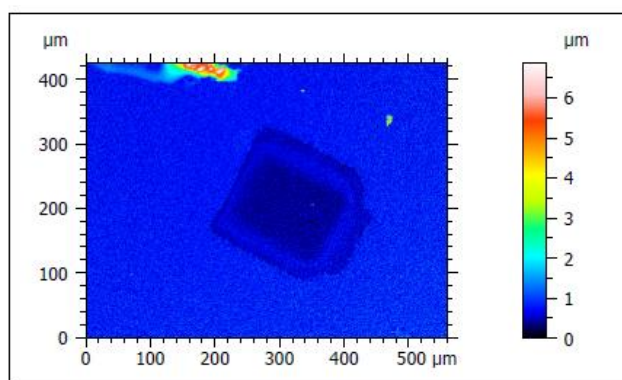
Calcul de la vitesse d'abrasion

La conversion de l'échelle de temps en échelle de profondeur est réalisée grâce à la vitesse d'abrasion des cratères. Elle peut être déduite à partir du temps d'acquisition des chronogrammes SIMS et de la profondeur de chaque cratère. Le calcul se fait en supposant que cette vitesse est constante pendant cette analyse :

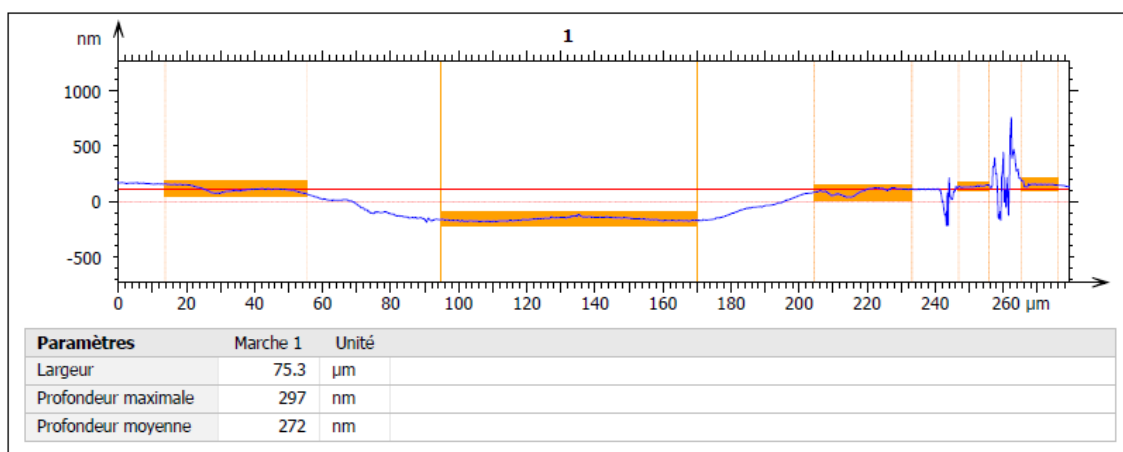
$$v = \frac{P}{t_f} \quad \text{II-5}$$

P est la profondeur du cratère et t_f est le temps final de l'analyse.

Pour mesurer la profondeur du cratère engendré par les ions primaires à la surface de l'échantillon, un interféromètre optique a été utilisé. La Figure II-12 montre une profondeur du cratère dans un échantillon implanté phosphore à 180 keV et recuit à 900°C pendant une heure. L'échelle de couleur correspond à une échelle de profondeur Figure II-12 a et b.



a



b

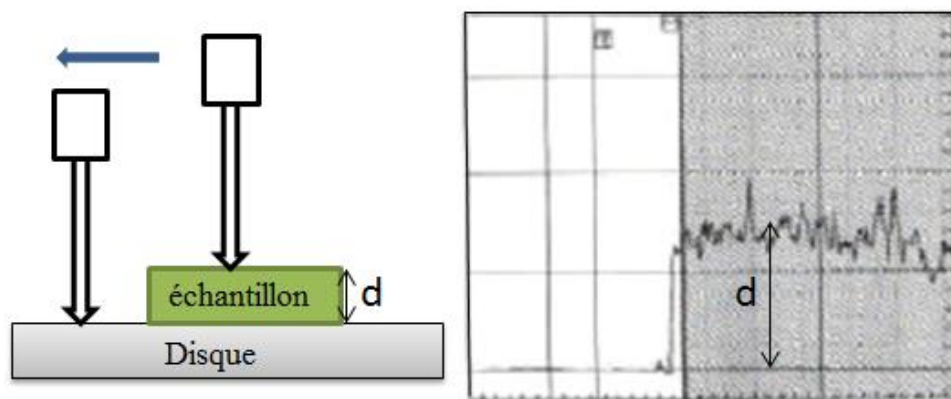
Figure II-12. Image de cratère dans un échantillon de silicium implanté phosphore

II-2 Profilomètre Mécanique

La simulation SRIM donne une prédiction moyenne des épaisseurs des échantillons pour une énergie d'implantation donnée. Dans ce cas, le profilomètre a été utilisé pour mesurer

l'épaisseur réelle et la rugosité de l'échantillon après le détachement. Les profils ont été tracés en différentes positions de l'échantillon.

Un profilomètre mécanique *KLA-Tencor D-120* a été utilisé. L'échantillon est placé sur un disque (ou un plateau) qui se déplace pour se positionner à l'endroit où l'on veut étudier l'état de la surface. Un stylet constitué d'une pointe très fine en diamant se déplace d'abord dans le sens vertical (de haut en bas) pour être en contact avec l'échantillon. Le déplacement du stylet se fait à une très faible vitesse pour éviter tout contact violent avec l'échantillon, pour qu'il ne soit pas endommagé ou que le film ne se casse pas. Dans notre cas, ce sont des échantillons de 70 μm qui sont utilisés. Ils sont par conséquent très fragiles. Le stylet balaie ensuite la surface du substrat et décrit une courbe de l'état de la rugosité de surface par rapport au plateau (Figure II-15). Le logiciel permet de calculer la valeur moyenne entre les courbures de la surface et le plateau. Les mesures sont faites suivant plusieurs directions pour que la valeur choisie reflète avec une bonne estimation l'épaisseur de l'échantillon.



II-3 Mesure de la durée de vie par la méthode Quasi-Steady-State PhotoConductance (QSSPC)

La mesure de la durée de vie est l'un des moyens les plus fiables permettant de juger de la pureté des films ou de la qualité d'un dispositif. Il existe plusieurs méthodes pour remonter à la durée de vie des porteurs de charges, cependant, les méthodes par la photoconductance ont l'avantage d'être non-destructives et sans contact.

La décroissance de la photoconductance est une technique qui permet de sonder la qualité d'un matériau à partir de l'analyse de la variation de sa résistance sous l'action de la lumière absorbée. Elle a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour mesurer la durée de vie effective des porteurs minoritaires photogénérés dans des échantillons de silicium cristallin en couche mince après le dépôt d'une couche d'oxyde d'aluminium de passivation. Le modèle utilisé est le *WTC-120* commercialisé par Sinton Consulting [8] (Figure II-16).

Le principe de la mesure de la durée de vie se fait par comparaison avec une cellule de référence calibrée et placée à côté de l'échantillon. Les électrons-trous photogénérés sont mesurés par un pont RF. Le logiciel du système analyse et affiche les courbes de décroissances de photoconductivité de la cellule de référence et de l'échantillon.

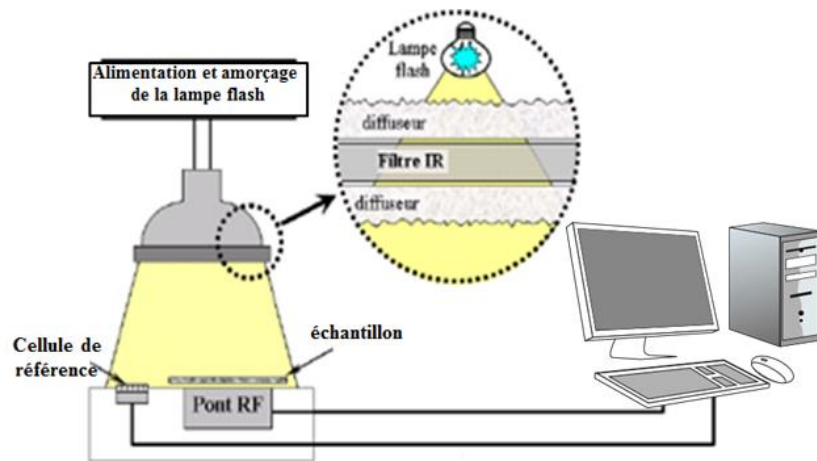


Figure II-16. Schéma du procédé de mesure suivant le principe de Sinton.

La technique consiste à générer des porteurs de charges en excès à partir de l'illumination de l'échantillon par une lampe flash Xenon calibrée, à enregistrer la conductivité liée à l'intensité de la lumière absorbée en fonction du temps : $\Delta\sigma(t)$ et $I(t)$. La lumière absorbée est une fraction de la lumière incidente f_{opt} (*optical transmission factor, en anglais*). Le calcul de la durée effective des porteurs minoritaires se fait en fonction de l'équation suivante [9] :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d\Delta n}{dt}} \quad \text{II-7}$$

La mesure de la durée de vie des porteurs en excès dépend du mode opératoire, en régime quasi-stationnaire ou transitoire :

a- Régime quasi stationnaire (QSS-PC)

Dans ce cas, le régime de décroissance du temps est lent ($\sim 2,3 \text{ ms}$). A chaque instant, l'intensité lumineuse est constante et le niveau d'injection Δn est stabilisé, c'est-à-dire que la concentration ne varie pratiquement pas avec le temps. L'équation II-7 devient alors :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} \quad \text{II-8}$$

b- Régime transitoire (PCD)

Dans ce régime, le pulse est rapide ($\sim 15 \mu\text{s}$). La photogénération est alors négligeable devant la concentration et l'équation II-7 devient :

$$\tau_{eff} = - \frac{\Delta n}{\frac{d\Delta n}{dt}} \quad \text{II-9}$$

Les mesures des durées de vie dans nos films ont été faites en régime quasi-stationnaire QSS-PC. Cette méthode est très efficace pour des études de durées de vie effectives inférieures à $400 \mu\text{s}$. Par rapport aux performances des cellules solaires à base de silicium cristallin en couches minces provenant de diverses technologies, nous nous attendons à des durées de vie autour de $200 \mu\text{s}$ [10].

Au départ, l'échantillon est placé au-dessus d'un solénoïde. Ensuite, il est éclairé par une lampe flash calibrée. Ce solénoïde fait partie d'un circuit oscillant à haute fréquence qui crée des courants de Foucault par induction magnétique dans l'échantillon. Le circuit RLC est réglé près de la résonance. Lorsque la lampe émet une lumière, la conductivité de l'échantillon est alors modifiée. Cette variation perturbe le couplage de l'échantillon avec le solénoïde (Figure II-17).

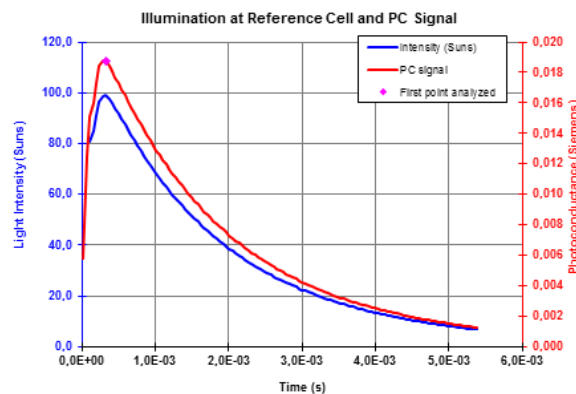


Figure II-17. Comparaison entre le signal de la cellule calibrée et un échantillon de c-Si.

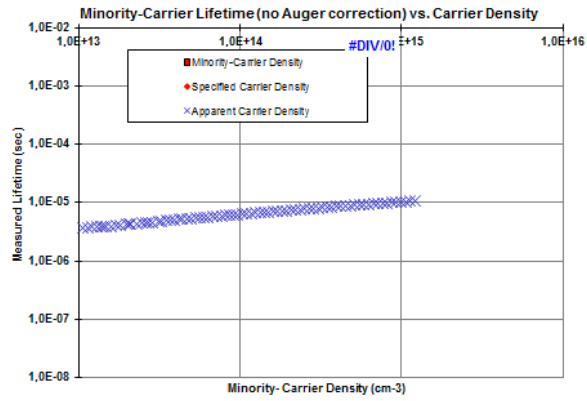


Figure II-18. Mesure de la durée de vie des porteurs photogénérés

A partir des courbes, celle calibrée et celle de l'échantillon, l'ordinateur calcule le temps moyen entre le début et la fin de l'excitation. Ce temps sera la durée de vie des porteurs photogénérés (Figure II-18).

III-Décapage et caractérisation électrique

III-1 Traitement de surface des couches minces

Dans le cadre de cette thèse, nous avons été amenés à faire des décapages de films de silicium par attaque chimique pour étudier les durées de vie des porteurs photogénérés ou par photolithographie dans le cas de la mise en place des cellules solaires inter digitées (*Intergated Back Contact, IBC*).

III-1.1 Décapage par attaque chimique

Contrairement à l'abrasion mécanique, le décapage par attaque chimique ne dégrade pas le réseau cristallin de la sous-surface, autrement dit il ne génère pas de contrainte de surface. C'est pourquoi, elle est utilisée généralement après une abrasion mécanique pour traiter les défauts liés à ces contraintes. Pour le silicium cristallin on utilise de l'hydroxyde de Tetramethylammonium : $C_4H_{13}NO$ (TMAH), de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou une solution d'acides : nitrique, acétique et fluorhydrique. L'attaque est anisotrope, c'est-à-dire son efficacité varie selon les plans cristallins du silicium [11-13]

1-Le décapage à l'aide du TMAH

La solution TMAH est diluée par de l'eau à la concentration voulue. Elle est maintenue à l'aide d'une plaque chauffante et d'un thermomètre régulateur à la température d'utilisation (80°C dans notre cas) et à l'aide d'un porte échantillon on maintient le film dans le récipient contenant la solution tout en l'agitant légèrement. La Figure II-19 montre des courbes obtenues pour une attaque au TMAH.

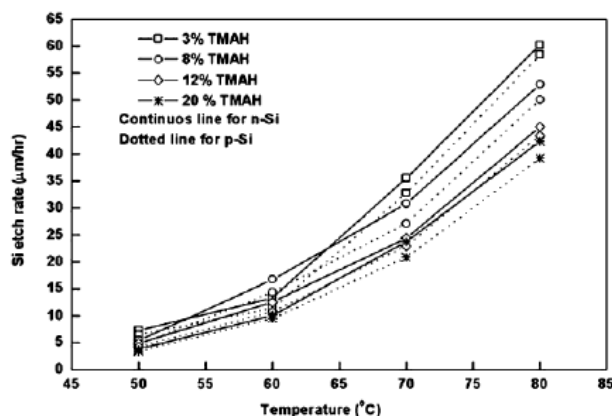


Figure II-19. Vitesse d'attaque globale du TMAH sur un substrat de Si(100) en fonction de la concentration et de la température [14]

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé du TMAH à la concentration de 12,5%.

2 –Décapage à l'aide d'une solution d'acides

L'échantillon est fixé sur une lame de verre par de la cire puis trempé dans une solution composée de 120 cm³ d'acide nitrique (14 M), 30 cm³ d'acide acétique (18 M) et 12 cm³ d'acide fluorhydrique (23 M). Pendant le temps du décapage l'échantillon est agité dans la solution pour éviter la formation des bulles. Après le décapage, l'échantillon subit un rinçage de l'alcool éthylique [3]. La Figure II-20 montre une courbe de décapage d'une solution acide sur le silicium (100).

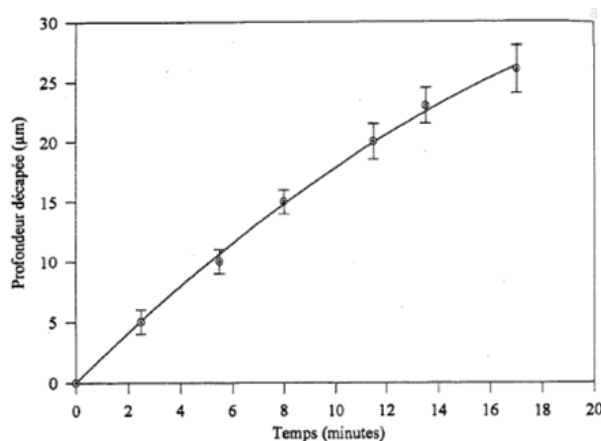


Figure II-20. Profondeur de décapage à l'aide d'une solution d'acides en fonction du temps [3]

Dans le cadre de cette étude, les deux solutions (TMAH et solution d'acides) ont été utilisées pour décaper des films de silicium cristallin en vue des mesures de durée de vie et de la réalisation de cellules solaires.

III-1.2 Décapage par photolithographie pour faire une cellule

La photolithographie s'aligne sous les mêmes principes que la lithographie. Elle consiste à l'aide de masques à protéger des zones sur un substrat durant certaines étapes de fabrication à l'aide d'une couche de résine photosensible. Elle a été utilisée pour faire des dépôts localisés lors de la fabrication de cellule IBC. La résine photosensible est un polymère thermoplastique, c'est-à-dire, un matériau qui se ramollit sous une certaine température ou se durcit au refroidissement. Le décapage se fait en trois étapes :

▪ Revêtement

Il consiste à déposer la résine par *Spin Coating* sur le substrat (Figure II-21), suivi d'un recuit thermique.

Dans notre cas, après la centrifugation, l'échantillon a subi un recuit thermique de 105°C pendant 15 minutes.

▪ Exposition

Cette étape consiste à exposer le substrat à un faisceau de lumière ultraviolette. Elle permet de créer dans la couche photosensible une image latente relative au masque ou à son complément (Figure II-21). Un laser de puissance 270 W a été utilisé.



Figure II-21. Spin Coating pour le revêtement de la résine sur le substrat à gauche et Laser pour la formation des images latentes dans la résine à droite

▪ Développement

Le développement consiste à relever l'image latente par la dissolution sélective de la couche photosensible, suivant qu'il s'agit d'une résine dite positive ou une résine négative.

Dans une résine positive, la zone exposée au faisceau UV perd le solvant et les autres parties ne changent pas. Nous avons utilisé de la résine positive : *Photoresist 7.0+*. Ces différentes étapes sont résumées à la Figure II-22.

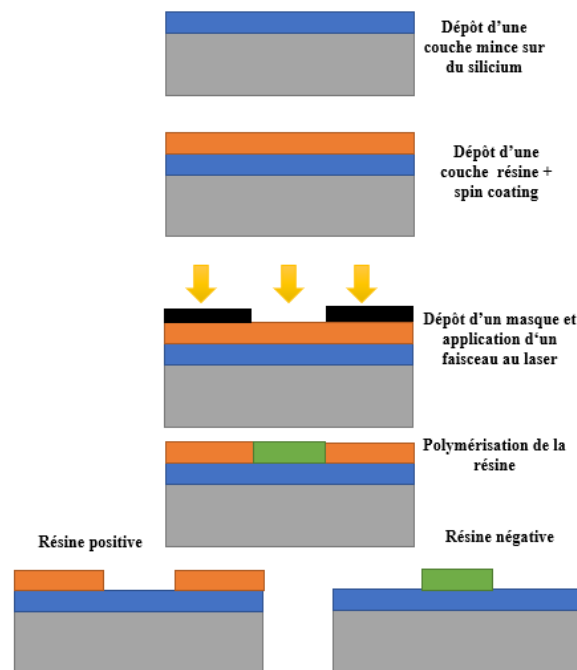


Figure II-22. Schématisation du processus de la photolithographie.

III-1.3 Passivation par Al_2O_3 des surfaces des films détachés

Le réseau cristallin se caractérise en surface par de nombreuses liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes si elles sont comblées par des impuretés peuvent devenir des centres de recombinaison. Ainsi, les liaisons pendantes dans le silicium cristallin sont naturellement comblées par le SiO_2 à l'air ambiant et créent une très grande densité de défauts d'interface. La passivation permet de contrôler ces défauts en réduisant la vitesse de recombinaison et ainsi, elle augmente la durée de vie des porteurs de charges (Figure II-23).

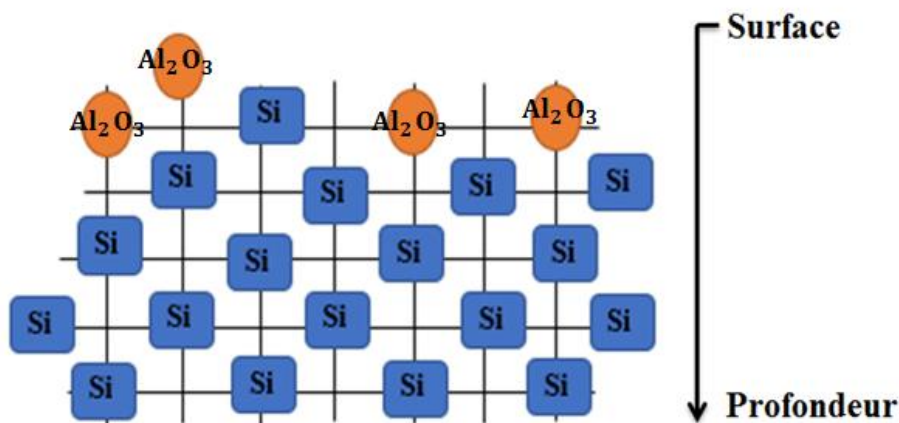


Figure II-23. Passivation des liaisons pendantes du silicium par un composé chimique

Il existe plusieurs méthodes et matériaux de passivation. Ainsi, on peut citer la passivation par effet de champ [15-16], par SiO_2 [17-18], par SiN_x [19]. Le SiO_2 et le SiN_x font apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [20], ces charges peuvent générer un court-circuit parasite [21].

La différence principale de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) avec les autres matériaux de passivation est la présence d'une densité de charges négatives à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Ceci a été démontré pour la première fois par Hezel et Jaeger [22] qui ont trouvé une valeur de $Q_{eff} = -3.10^{12} \text{cm}^{-2}$. Selon certaines études, la présence de cette densité de charge négative est due à la couche de dioxyde de silicium (SiO_2) à l'interface entre l'oxyde d'aluminium et le silicium [23-24]. Une étude sur la dynamique du SiO_2 à l'interface a été réalisée par Nauman *et al* pour un recuit d'activation de 400°C [25].

Le dépôt par *Thermal Atomic Deposition* (ALD) du Al_2O_3 peut-être de type thermique ou de type plasma [26-27]. Selon les résultats dans la littérature la passivation avec Al_2O_3 donne des résultats aussi bons sur les substrats fortement ou faiblement dopés de type n ou de type p [28-30].

Le processus commence par le nettoyage du silicium au *RCA cleaning*, ensuite le dépôt d'une couche de 35 nm d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à 200°C pour la passivation. Elle a été faite au moyen de l'ALD, le modèle utilisé est du type *Savannah S200*.

L'ALD est un procédé de dépôts de couches minces atomiques qui consiste à exposer une surface successivement à des précurseurs chimiques dépendant du matériau à déposer. Il permet d'avoir une homogénéité de surface quel que soit l'aspect ou la rugosité de la surface de l'échantillon. En effet, les réactions *Chemical Vapor Deposition* (CVD) ont lieu directement à la surface du substrat par adsorption des précurseurs. Pendant le processus, la température est maintenue à 200°C et la pression à 0.2 mbar. Le trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ou TMA) est utilisé comme précurseur. La réaction est cyclique et pendant un cycle, une épaisseur de 1.1 Å est déposée sur l'échantillon.

III-2 Mesure des paramètres électriques d'une cellule solaire

La caractérisation électrique d'une cellule solaire est l'étape qui permet de juger de ses performances (Figure II-24). Elle permet d'accéder à de nombreux paramètres pour expliquer le comportement de la cellule à partir des courbes de I-V. Ces mesures peuvent se faire sous obscurité ou sous éclaircissement.

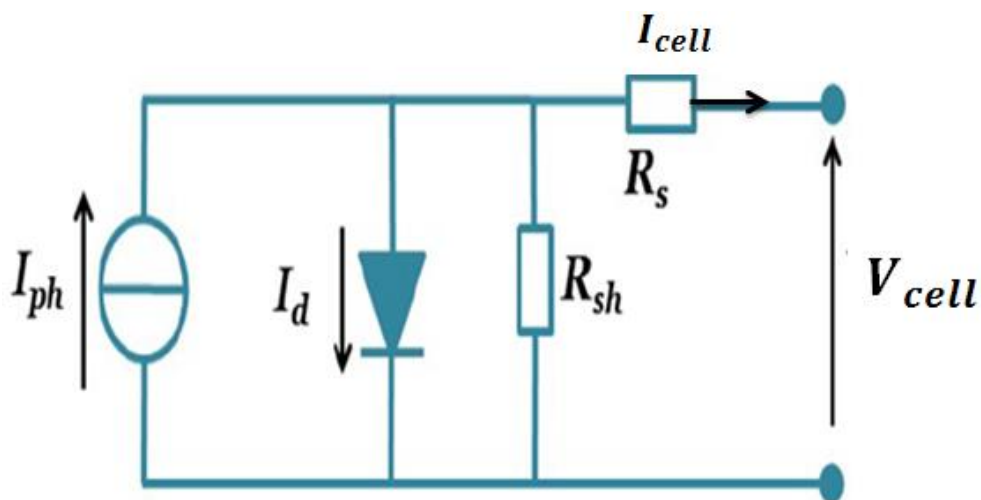


Figure II-24. Modélisation d'une cellule solaire

Mesure sous obscurité

La mesure sous obscurité permet d'extraire des paramètres tels le facteur d'idéalité de la diode (noté n), le courant de saturation (I_d), ainsi que les résistances, série (R_s) et parallèle (R_{sh}). Ces paramètres permettent d'évaluer l'écart entre une cellule idéale (FF_0) en absence des recombinaisons et le comportement de la cellule réelle où les résistances ohmiques font diminuer les performances de la cellule.

Mesure sous éclairage

La mesure sous éclairage permet de tracer la courbe I-V qui permet de juger au final la performance de la cellule solaire. A partir de cette courbe, on détermine la tension en circuit ouvert V_{oc} , le courant de court-circuit I_{cc} , le facteur de forme FF , le point de fonctionnement P_{max} et le rendement de conversion η qui ont été présentés au chapitre I :

$$I_{cell} = I_L - I_D - I_P = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{q \cdot (V_{cell} + I_{cell} R_s)}{n k T} \right) - 1 \right] - \frac{(V_{cell} + I_{cell} R_s)}{R_{sh}} \quad \text{II-13}$$

Avec I_L le courant photogéné, I_D le courant de la diode et $I_P = \frac{(V_{cell} + I R_s)}{R_{sh}}$

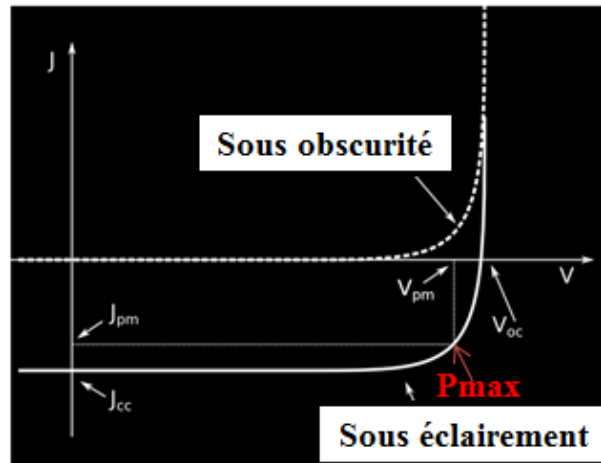


Figure II-27. Courbe de I-V sous obscurité et éclairage

Au laboratoire, ces mesures sont faites à l'aide de simulateur solaire. C'est un appareil qui fournit un éclairage proche de la lumière du soleil. Un modèle de 450W, ABB Class, Oriel 94041A, Newport USA a été utilisé. Un exemple de simulateur solaire de type Oriel est représenté à la Figure II-28. Il est équipé de filtre Air Mass pour faire des mesures dans des conditions standards : AM1.5G et à la température de 25°C.

Certaines mesures ont été faites au laboratoire Micro et Nano Technologies (MNT) de l'Université Polytechnique de Catalogne, à Barcelone, Espagne, d'autres à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), France.



Figure II-28. Simulateur de Type Oriel

Le principe de la mesure consiste à placer l'échantillon perpendiculairement au faisceau lumineux généré par une lampe au xénon correspondant à un spectre solaire de type AM1.5G. Pendant la mesure, l'échantillon reste en contact avec un support métallique dont la température est réglée à 25°C. Il sert de contact arrière. Le contact face avant est obtenu par une série de pointes posées le long des bus bars. Finalement, un dispositif électronique reliant les deux contacts permet de déterminer le point de fonctionnement de la cellule.

Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents procédés et techniques qui nous ont permis de :

- Produire des couches minces de grande surface : Implantation Pelletron et traitement thermique.
- Caractériser ces couches minces notamment pour mesurer la durée de vie par la méthode QSS-PC.
- De réaliser les cellules solaires avec ces couches minces : implanteurs et techniques de décapages.

Références Bibliographiques

- [1]- Kunihiro Suzuki, Analysis of ion implantation profiles for accurate process/device simulation : Analysis based on quasi-crystal extended LSS theory (2009)
- [2]- <http://www.pelletron.com/charging.htm>
- [3]- P. Desgardin, Etude comparative des defaults induits par les ions légers dans les semi-conducteurs : principales applications, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (1996)
- [4]- Z. F. Di, M. Q. Huang, Y. Q. Wang et M. Nastasi, Dynamic annealing versus thermal annealing effects on the formation of hydrogen-induced defects in silicon, *Appl. Phys. Lett.* 97, 194101 (2010)
- [5]- <http://www.capess.fr/Projets-realises/Projet-UPGRADE-IMPLANTEUR-EATON-200MC>
- [6]- J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, in “The stopping and ranges of ions in solids“, vol. 1, Pergamon press, New York (1985).
- [7]- P. S. Pokam Kuisseu. Détachement des substrats ultra-minces des matériaux semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques. Thèse doctorale de l'Université d'Orléans 2016.
- [8]- Ronald A. Sinton and A. Cuavas; Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69:2510. 1996
- [9]- Ussama A. I. Elani, “ The effective carrier lifetime measurement in silicon: the conductivity modulation method”, *Journal of King Saud University Science*, 2010.
- [10]- H. Seidel, The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance formicromachining, *Proc. of Transducers '87*, 120-125, 1987
- [11]- Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgärtel H. Anisotropic etching of silicon in alkaline solutions - I. Orientation dependence and behaviour of passivation layers, *J. Electrochem. Soc.*, 137(11):3612-3626, 1990
- [12]- Shikida M., Sato K., Tokoro K., Uchikawa D. Comparison of anisotropic etching properties between KOH and TMAH solutions, *Proc. of MEMS 1999*, 315-320
- [13]- Biswas K., Kal S. Etch characteristics of KOH, TMAH and dual doped TMAH for bulk micromachining of silicon, *Microelectronics Journal*, 37:519-525, 2006

- [14]- S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [15]- E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.
- [16]- W. D. Eades and R. M. Swanson, "Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si- SiO₂ interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 11, pp. 4267–4276, Dec. 1985.
- [17]- O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, no. 4, pp. 317–324, 2008.
- [18]- J. Schmidt, J. D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe, and R. Hezel, "Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride," *19th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Paris Fr.*, Jun. 2004.
- [19]- A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, "Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, 2011, pp. 003568 –003572.
- [20]- S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, "Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 271–278, 2002.
- [21]- R. Hezel and K. Jaeger. Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 136:518–523, 1989.
- [22]- V. Verlaan, L. R. J. G. van den Elzen, G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Composition and bonding structure of plasma-assisted ALD Al₂O₃ films," *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, no. 3–4, pp. 976–979, 2010.
- [23]- F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, and J. Schmidt, "Electronic and chemical properties of the c-Si/ Al₂O₃ interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113701, 2011.
- [24]- V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn, M. Werner, and C. Hagendorf, "Interface and Material Characterization of Thin ALD- Al₂O₃ Layers on Crystalline Silicon," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 312–318, 2012.
- [25]- D. Suh and W. S. Liang, "Electrical properties of atomic layer deposited Al₂O₃ with anneal temperature for surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 309–316, Jul. 2013.

- [26]- G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 10–12, Feb. 2010.
- [27]- B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, J. Schmidt, R. Brendel, and W. M. M. Kessels. Surface passivation of phosphorus-diffused *n*⁺-type emitters by plasma-assisted atomic-layer deposited al₂o₃. *Physica status solidi (RRL)– Rapid Research Letters*, 6:4–6, 2012.
- [28]- G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne. Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90:3438–3443, 2006.
- [29]- B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, Pietro P. Altermatt, MCM Van de Sanden, and WMM Kessels. Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *Applied Physics Letters*, 91(11): 112107, 2007.

Chapitre III

Simulation de cellules à base de silicium cristallin et de tandem CZTS/Si en couches minces.

Introduction

La réduction de l'épaisseur du silicium cristallin par les méthodes de découpe sans perte de matière (Kerfless) et particulièrement l'implantation ionique à haute énergie permet de réduire le coût de production du silicium cristallin pour le photovoltaïque. Cependant, elle occasionne aussi une diminution automatique de la densité de courant photogénérée. En outre, les défauts d'implantations peuvent impacter sur la qualité du matériau et donc la durée de vie des porteurs minoritaires. Ces problèmes de durée de vie s'additionnent aux autres inconvénients induits par l'utilisation des couches minces peuvent fortement limiter l'efficacité des cellules photovoltaïques qui en sont issues. D'où le besoin d'optimisation des performances des cellules solaires.

La simulation apparaît alors comme une méthode idéale pour étudier le comportement et l'évolution de chaque paramètre de façon quasiment isolée, et cela afin de trouver la meilleure procédure d'optimisation. Elle permet de mieux comprendre le comportement de la cellule solaire et d'avoir accès à certains aspects de l'évolution du système auxquels il serait impossible d'accéder par voie expérimentale. La simulation est un procédé qui se développe de plus en plus pour l'étude des systèmes complexes où quand l'expérimentation devient trop coûteuse. De nos jours, les logiciels de simulation sont de plus en plus perfectionnés et les résultats prédictifs sont très proches de la réalité expérimentale, lorsque les paramètres essentiels relatifs au système sont connus. Les méthodes de simulations s'appuient sur des modèles mathématiques pour interpréter le comportement électrique des cellules solaires.

Les équations de courants dans les cellules solaires décrites au chapitre I sont des équations aux dérivées partielles (EDP). Une des approches qui est couramment utilisée dans la simulation pour résoudre ces équations, est la méthode des éléments finis (FEM), (*finite element method*). Elle consiste à discrétiser un domaine continu en des sous-domaines finis dont les points sont reliés au travers d'un maillage. Le principe consiste en général en quatre étapes [1-3] :

- Détermination du contour et des caractéristiques des matériaux constituant le système.

- Définition des conditions aux limites appliquées à la structure.
- Réalisation du maillage de la structure à modéliser.
- Résolution des EDP jusqu'à une certaine marge d'erreur définie par l'utilisateur, en utilisant une méthode numérique convenant à la géométrie du problème.

L'étude sera menée sous trois logiciels : Personal Computer One Dimension (PC-1D), SILVACO-TCAD et Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS). Le logiciel PC-1D sera utilisé pour les études menées essentiellement sur le silicium. En effet, c'est un logiciel adapté pour la simulation de ce matériau avec des mises à jour continues et d'autre part, la résolution des EDP se fait très rapidement. Le logiciel SCAPS permet en plus du silicium, de faire des simulations sur les couches minces telles que CdS, ZnO, CIGS, CZTS. Ensuite, la définition d'une cellule tandem peut être facilement paramétrée avec des structures prédéfinies dans ce logiciel. Les logiciels SCAPS et PC-1D ont un maillage automatique. Le logiciel SILVACO a été utilisé surtout pour faire des simulations dans des conditions réelles d'expérimentation. En effet, toutes les parties d'une cellule solaire, du contact métallique de l'émetteur en passant par les couches antireflets jusqu'au contact arrière, peuvent être intégrées dans le logiciel. Cependant, le temps de calcul peut être très long, car il dépend du maillage effectué sur la cellule. La Figure III-1 résume les avantages et les inconvénients de ces logiciels et comment nous les avons intégrés dans notre travail.

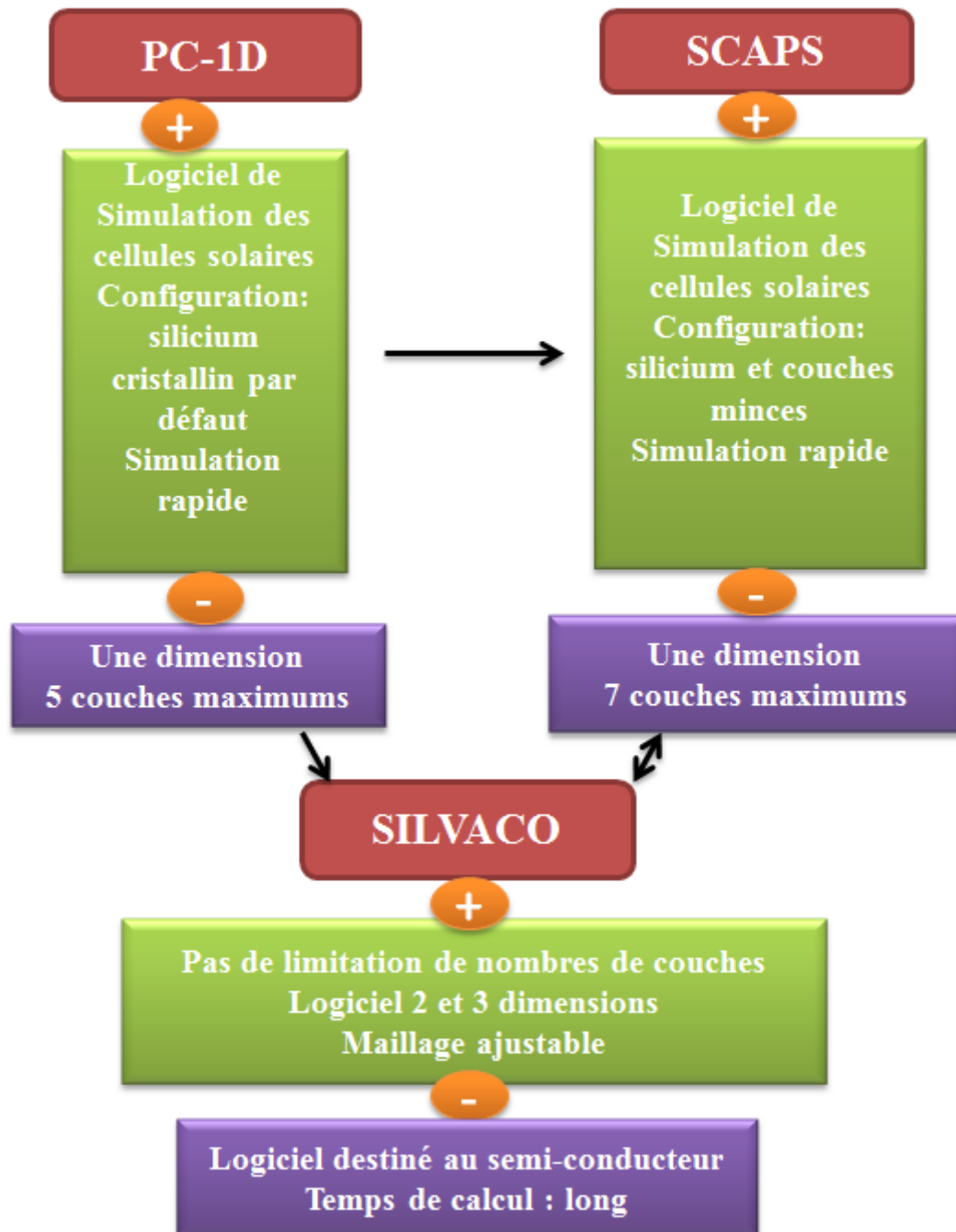


Figure III-1. Les logiciels utilisés dans ce travail.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Premièrement, des simulations sur le logiciel PC-1D, seront menées afin d'étudier des cellules à base de silicium cristallin. Dans la deuxième partie, nous utiliserons le logiciel SILVACO pour étudier une cellule à base de silicium dans les conditions réelles. Finalement, dans la troisième partie, nous décrirons une étude sur la cellule tandem CZTS/Si sous le logiciel SCAPS.

III Étude menée avec le logiciel PC-1D

Notre objectif dans cette partie est d'étudier d'abord l'importance de la réflexion sur la face arrière dans les cellules solaires et particulièrement avec des couches minces de silicium cristallin. Ensuite, l'impact des recombinaisons dans la zone du BSF nous permettra de mettre l'accent sur les défauts de surface. Cette étude sera menée avec le logiciel PC-1D.

Personal Computer One Dimensional (PC-1D) est un logiciel gratuit qui permet la simulation d'une cellule solaire en une dimension. Il a été mis à la disposition de la communauté de recherche par l'Université de New South Wales à Sydney en Australie. Sur PC-1D, la cellule solaire est divisée en cinq régions au maximum pour un maillage automatique. Dans chaque région, les caractéristiques du matériau sont spécifiées, comme le gap, l'affinité électronique, le dopage, les réflexions sur les faces avant et arrière, les recombinaisons et la durée de vie des porteurs de charge, les caractéristiques de la source de lumière (Figure III-2) [4-6].

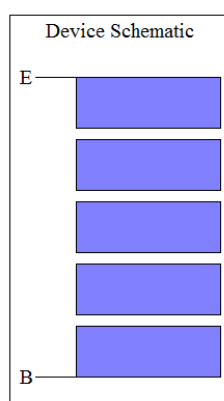


Figure III-2. Présentation de la configuration de PC-1D

Les propriétés des contacts métalliques peuvent être déclarées par : contact de l'émetteur « E » et contact de la base « B ». Après la résolution des EDP, le logiciel affiche les valeurs de la densité de courant (J_{sc}), de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et du rendement de conversion (Eff). L'outil permet également de visualiser les courbes des bandes d'énergie, les phénomènes de génération et recombinaison, et d'en déduire les caractéristiques de Courant-Tension (I-V) et Puissance-Tension (P-V).

Dans un premier temps, la structure de cellule solaire à homojonction simulée sur PC-1D est présentée (Figure III-3). La simulation a été réalisée avec des conditions idéales de réflectivité sur la face arrière dans les conditions standards AM1.5G à la température de 25°C. Les paramètres retenus sont présentés dans le Tableau 1. Les recombinaisons n'ont pas été prises en compte dans cette simulation et on suppose que toute la lumière pénètre dans le semi-

conducteur. Sur PC-1D, le facteur de forme (FF) n'est pas automatiquement calculé, on peut néanmoins y avoir accès à partir des autres paramètres trouvés ou à partir du point de fonctionnement de la cellule.

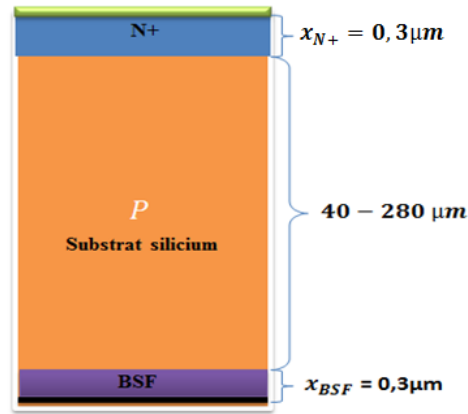


Figure III-3. Coupe schématique de la cellule solaire simulée sur PC-1D

Tableau 1 : Paramètres de simulation

Epaisseur du Silicium (μm)	Profondeur de la couche x_{N+} (μm)	Dopage émetteur (at. cm^{-3})	Dopage substrat (at. cm^{-3})	Dopage BSF (at. cm^{-3})	Profondeur BSF (μm)	Durée de vie (bulk) (ms)	Réflectivité face arrière
40-280	0,3	1.10^{19}	1.10^{16}	1.10^{19}	0,3	1	100%

I.1 Effet de la réflexion

I.1.1 Réflexion sur la face arrière

L'objectif de cette partie est de comparer les évolutions des couches minces et épaisses dans des conditions idéales : 100% de réflectivité à la face arrière et même durée de vie pour les deux types de couches. En réalité cette hypothèse est plus bénéfique aux couches minces car elles ont absolument besoin d'une bonne réflectivité en face arrière alors qu'elle est moins importante pour les couches épaisses. Les Figures III-4 et III-5 présentent les courbes de la densité de courant J_{SC} , de la tension en circuit ouvert V_{oc} et du rendement de conversion en fonction de l'épaisseur du substrat P.

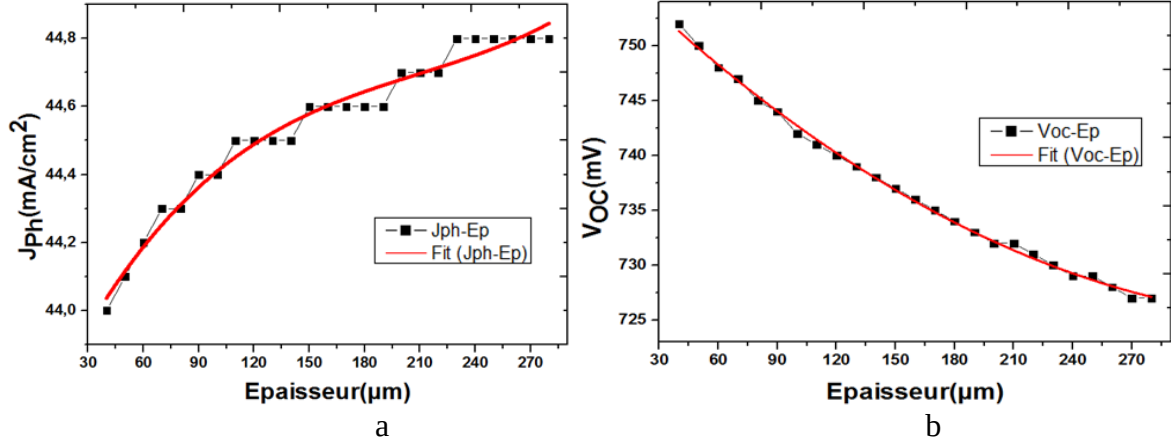


Figure III-4. Variation : a) de la densité de courant et b) de la tension en circuit ouvert en fonction de l'épaisseur du substrat P avec 100 % de réflectivité sur la face arrière.

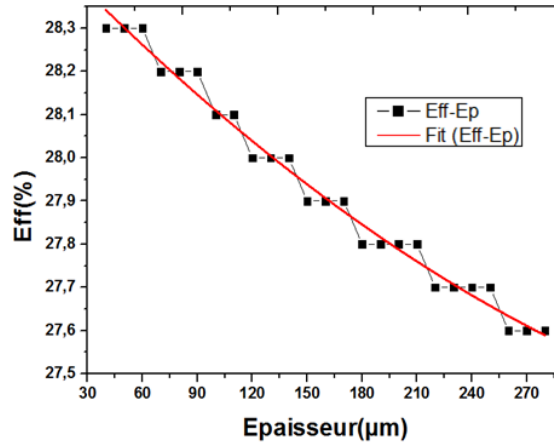


Figure III-5. Variation du rendement de conversion en fonction de l'épaisseur avec 100% réflectivité en face arrière.

La Figure III-4 (a) montre que J_{ph} diminue lorsque l'épaisseur diminue. En effet, la densité de courant photogénérée dans les cellules est donnée par la relation suivante :

$$J_{ph} = \frac{q}{hc} \int_0^{\lambda_g} \lambda A(w_{eff}, \lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad \text{III-1}$$

$$A(W_{eff}, \lambda) = 1 - \exp(-\alpha(\lambda)W_{eff})$$

Où q est la charge élémentaire, h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ_g est la longueur d'onde au gap g , w_{eff} est l'épaisseur effective, $A(w_{eff}, \lambda)$ est la fonction de l'absorption et $I_{AM1.5G}$ est la puissance spectrale du rayonnement solaire.

Ce qui explique la diminution de la densité de courant simulée dans les cellules en couches minces à base de silicium cristallin par rapport à des épaisseurs standards. Cependant, la décroissance est faible, de 44,8 à 44 mA/cm², car le chemin optique s'allonge avec la réflectivité sur la face arrière. En effet, la réflectivité sur la face arrière permet de rallonger le chemin optique et d'augmenter la capacité d'absorption du matériau [7]. Ainsi, d'après le calcul de Yablonovitch [8], la longueur maximale du chemin optique est donnée par la relation :

$$l = 4n^2w_{eff} \quad \text{III-2}$$

Où n est l'indice de réfraction du matériau.

Ce qui permet d'obtenir la Figure III-6

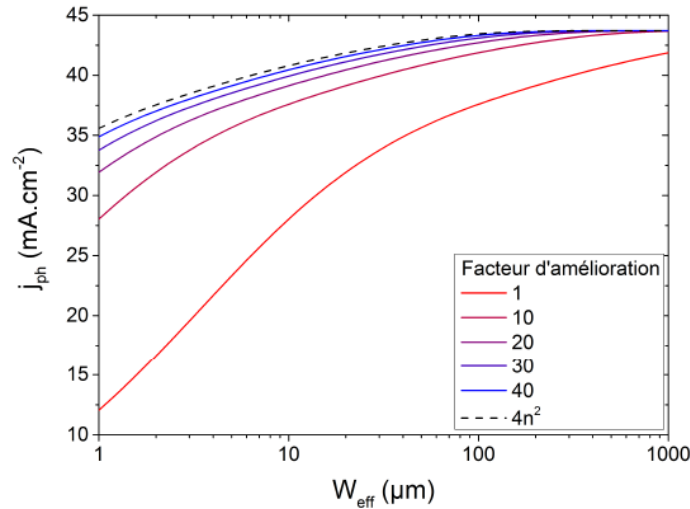


Figure III-6. Densité de courant photogénérée pour différentes longueurs du chemin optique.

De même, la réduction de l'épaisseur du matériau entraîne une augmentation du V_{oc} de 725 à 750 mV. On remarque aussi une légère croissance de l'efficacité (Eff) de la cellule de 27,5 à 28,3%.

En cas de piégeage optique parfait, la performance des couches minces pourrait être comparable à celle des cellules à épaisseur standard (180μm).

La durée de vie des porteurs de charge lors de la simulation a été gardée constante, quelle que soit l'épaisseur. En réalité, avec une passivation de surface identique, la durée de vie des couches minces est inférieure à celle des couches épaisses [9-10]. Une étude sera réservée à cette approche.

I.1.2 Effet de l'absence de réflexion sur la face arrière

Dans un deuxième temps, Les simulations ont été menées avec la même structure sans tenir compte de la réflexion des rayons lumineux sur la face arrière. Les résultats sont présentés sur les Figures III-7 et III-8.

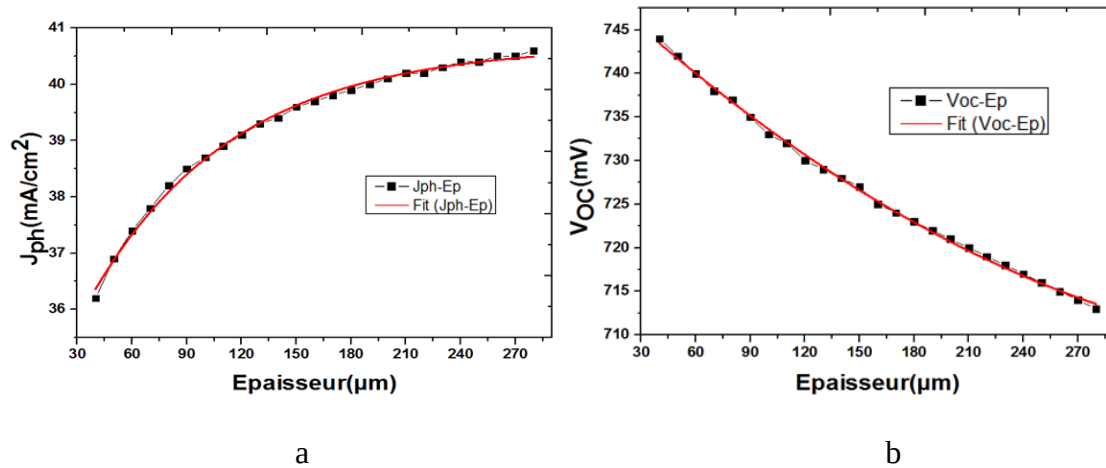


Figure III-7. Variation : a) de la densité de courant et b) de la tension en circuit ouvert en fonction de l'épaisseur du substrat P lorsque la réflectivité sur la face arrière est nulle.

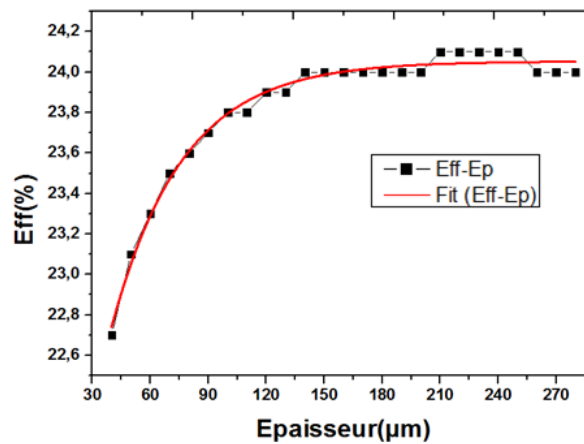


Figure III-8. Variation de l'efficacité en fonction de l'épaisseur du substrat P lorsque la réflectivité sur la face arrière est nulle.

Lorsque la réflectivité sur la face arrière est défaillante ou inexistante, le photocourant (J_{ph}) diminue avec la diminution de l'épaisseur, en accord avec la loi de Beer-Lambert, de 40,5 à 36 mA/cm^2 , alors que le V_{oc} a quasiment la même croissance que précédemment. Il en résulte une décroissance de l'efficacité de 24,1 à 22,7%. L'absence de réflectivité de la

lumière sur la face arrière de la cellule occasionne une chute du rendement de conversion de 28,3 à 24,1%. La Figure III-9 résume l'effet de la réduction de l'épaisseur sur l'absorption dans une cellule solaire. En effet, sans les piègeages optiques la réduction de l'épaisseur affecte fortement la densité de courant [11]. Par contre, avec un piègeage efficace, les J_{ph} des cellules à base de couches minces et à épaisseur standard tendent asymptotiquement vers une même limite pour la longueur théorique $4n^2w_{eff}$.

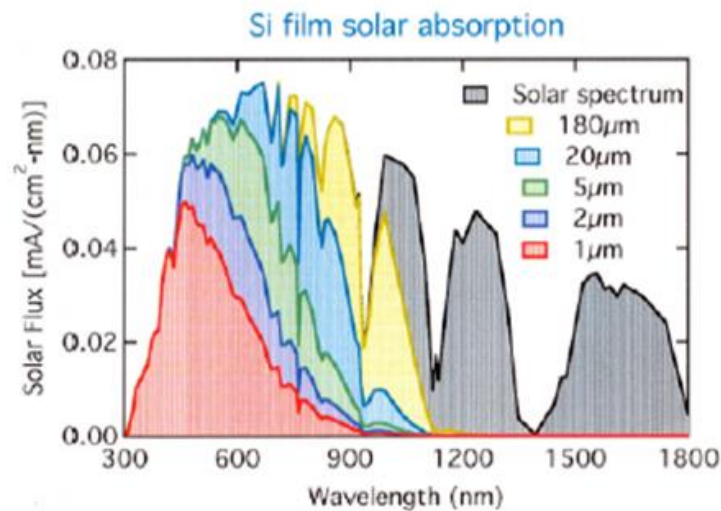


Figure III-9. Variation de l'absorption dans le Si en fonction l'épaisseur.

Ces simulations ont été réalisées sans tenir compte des recombinaisons dans les différentes couches de la structure. Dans le paragraphe suivant, nous allons évaluer l'impact de l'état de surface dans une couche de silicium (70 μm) détachée par implantation d'hydrogène.

I.2 Effet de la vitesse de recombinaison

Le but des simulations qui vont suivre est de souligner l'importance de la passivation lors de la fabrication des cellules à base de couches minces. Pour obtenir des vitesses de recombinaison de 2 cm/s pour le silicium de type n [12] ou de 12 cm/s pour le type p [13], du SiO_2 est généralement utilisé comme matériau passivant. De même, des vitesses inférieures à 3 cm/s ont été rapportées avec l'emploi de Al_2O_3 pour le silicium cristallin de type n ou p [14-16].

Nous avons donc fait varier la vitesse de recombinaison surfacique dans un domaine allant de 0 à $1,2 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$ afin d'étudier l'impact de ce paramètre sur les performances des cellules. Les résultats sont présentés sur les Figures III-10 et III-11.

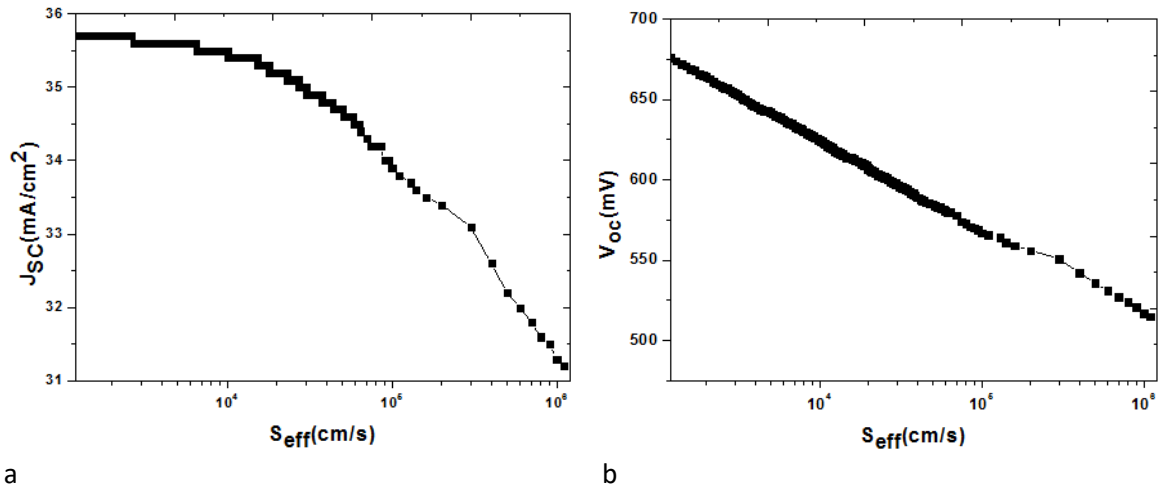


Figure III-10. Variation de a) la densité de courant (J_{ph}) ; b) la tension en circuit ouvert (V_{oc}) en fonction de la vitesse de recombinaison surfacique.

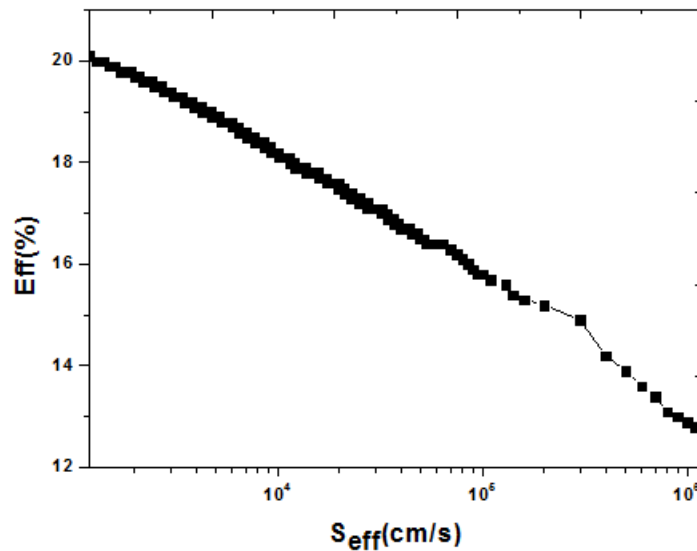


Figure III-11. Variation de l'efficacité en fonction de la vitesse de recombinaison surfacique.

La Figures III-10 montre une importante décroissance des paramètres de la cellule due à la recombinaison sur la face arrière de celle-ci. En effet, la densité de courant reste pratiquement constante pour les vitesses de recombinaison inférieures à $1.10^4 \text{ cm}/\text{s}$ autour de $35,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Au-delà de cette valeur, elle diminue sensiblement de 35 à 31 mA/cm^2 . La tension en circuit ouvert est très affectée, sa valeur passe de 732 à 515 mV pour une vitesse de recombinaison de 0 à $10^6 \text{ cm}/\text{s}$. Ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la cellule qui passe de 21,6 à 13% (Figure III-11). Dans notre cas, cette face correspond à celle détachée par implantation d'hydrogène.

La durée de vie effective dans la cellule peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad \text{III-3}$$

Où W est l'épaisseur de la cellule, τ_{bulk} la durée de vie dans le volume (*bulk*) et S_{eff} la vitesse de recombinaison en surface.

Lorsque la durée de vie dans le *bulk* est très grande, la relation III-3 peut s'écrire :

$$\tau_{eff} = \frac{W}{2S_{eff}} \quad \text{III-4}$$

Cette relation montre que les couches minces ont une durée de vie inférieure à celle des cellules à épaisseurs standards pour une même vitesse de recombinaison sous réserve que la durée de vie *bulk* soit très grande dans les deux cas. Cela entraîne une diminution de la longueur de diffusion, c'est-à-dire de la distance moyenne que peut parcourir un porteur photogénéré avant de se recombiner.

La simulation par PC-1D nous montre que la réflectivité arrière et la vitesse de recombinaison en surface sont deux paramètres qu'il faut optimiser pour avoir des cellules efficaces.

Afin d'étudier le comportement de la cellule solaire en conditions réelles de fonctionnement, le logiciel SILVACO-TCAD sera utilisé puisqu'il offre davantage de possibilités de prédiction.

II Étude menée sous SILVACO-TCAD

Dans cette partie, nous allons simuler une cellule solaire en condition réelle. Cette étude sera réalisée à l'aide du logiciel SILVACO-TCAD. La cellule solaire étudiée est une cellule AL-BSF qui a été réalisée dans le cadre d'une précédente thèse au CEMHTI [17]. Ensuite, des paramètres de la cellule sont étudiés afin de proposer une cellule optimisée.

SILVACO-TCAD (Technology Computer Aided Design) est un logiciel qui permet de réaliser des simulations bimensionnelles et trimensionnelles. Le logiciel permet de simuler aussi bien des comportements physiques (électriques, optiques, thermiques) que des processus (dopage, gravure, dépôts de matériaux) sur les semi-conducteurs.

Cette étude a été menée au laboratoire GREMAN UMR 7347 (Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique Nanotechnologie) à Tours, France.

ATLAS fait partie des outils de la suite SILVACO-TCAD [18]. Il permet de mener des analyses électriques DC, AC et transitoire sur des dispositifs semi-conducteurs.

Pour construire la structure, sur *ATLAS*, il y a diverses étapes à suivre lors de la définition du dispositif [17]:

Définition géométrique de la structure, de dopage (par diffusion dans notre cas), maillage variable en fonction des zones de recombinaisons, etc.

Choix des matériaux et leurs caractéristiques (durée de vie, les fichiers *nk* de réfraction, ...)

Choix des modèles physiques qui permettront de préciser les types de recombinaisons (SRH, Radiative, Auger), les mobilités des porteurs de charges, etc.

Choix des méthodes numériques :

Gummel (résoudre les EDP pour un inconnu tout en conservant les autres constants et ensuite recommencer les calculs pour les autres, ainsi de suite),

Newton (résolution des EDP pour tous les inconnus en même temps, c'est aussi la méthode utilisée pour nos calculs),

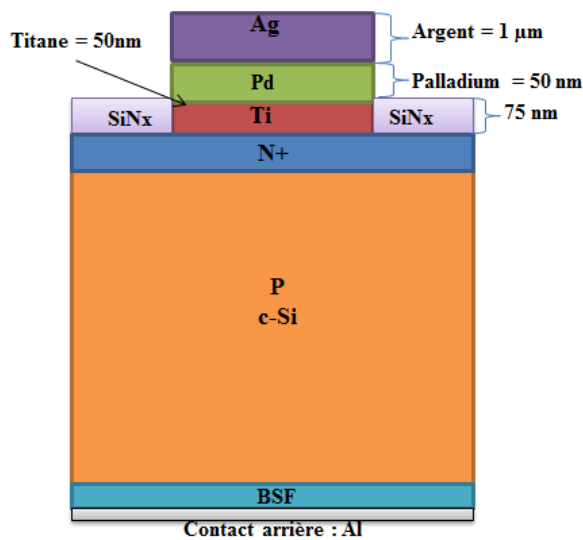
Block (Résolution des EDP en combinant les méthodes de Gummel et de Newton) [18].

Les paramètres de la cellule simulée s'appuieront sur les données de la cellule expérimentale [17] qui sont présentées dans le tableau 2. Le substrat est du silicium cristallin de type Czochralski avec une résistivité comprise entre 15 et 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ dopé avec du bore. L'émetteur est réalisé avec du phosphore et le BSF avec de l'aluminium.

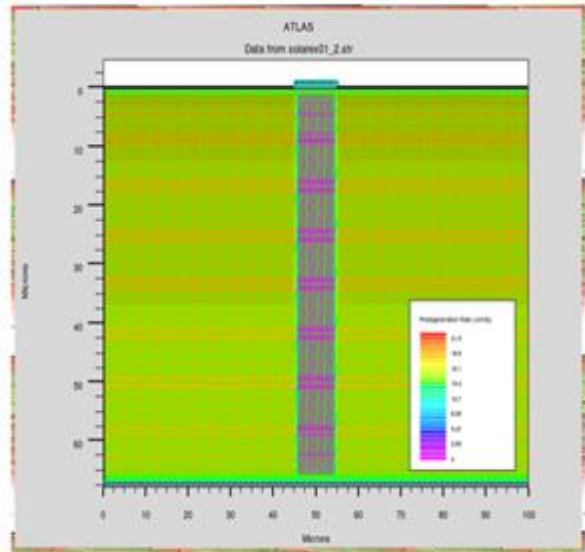
Tableau 2 : paramètres de la cellule expérimentale utilisés lors de la simulation [17]

Épaisseur du contact métallique (Argent) (μm)	Épaisseur de la Couche Antireflet (SiN_x) (μm)	Dopage de l'Émetteur N+ at. cm^{-3}	Épaisseur de l'Émetteur N+ (μm)	Dopage du substrat P at. cm^{-3}	Epaisseur du substrat P (μm)	Dopage du BSF at. cm^{-3}	Épaisseur du BSF (μm)
1	0,075	$1 \cdot 10^{19}$	0,19	$8 \cdot 10^{14}$	67	$1 \cdot 10^{19}$	0,13

La géométrie de la cellule a été dessinée sur *Devedit* (une interface d'Atlas) en tenant compte des données expérimentales (Figure III-12).



a



b

Figure III-12. a) Coupe schématique de la cellule étudiée [17] ; b) Maillage

Le maillage choisi pour la simulation est non uniforme. Cela permet de faire des calculs plus poussés dans des zones où les recombinaisons sont susceptibles d'être plus importantes. Le maillage de la couche BSF sera plus fin que dans les couches Émetteur et Titane.

Le logiciel permet de choisir et de prendre en compte, en fonction du matériau et des conditions d'étude, l'effet de la variation de la température, de la mobilité des porteurs de charges, afin de trouver les résultats de simulation les plus proches des conditions réelles du dispositif. Le modèle de recombinaison utilisé est *SRH* [19-20] à une température de 300 K. Les durées de vie des électrons et des trous sont fixées à 1µs. La source de lumière est définie sous les conditions standards AM1.5G avec une puissance de 100mW/cm². Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Comparaison entre les résultats simulés sous SILVACO et expérimentaux [17]

Cellule	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	0,48	26,84	71	9.1
Simulée	0,5	25,6	73	9.3

Ces résultats montrent une bonne cohérence entre la simulation et la référence. L'outil Silvaco nous semble adapté pour poursuivre le travail d'optimisation. Cette première étude nous a

également permis de valider certaines hypothèses qui serviront de base lors du travail d'optimisation. Ainsi, la vitesse de recombinaison de la face arrière a été portée pour les électrons et les trous à $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur a été choisie en fonction des résultats obtenus sur PC-1D où une tension en circuit ouvert d'environ 0,5 V a été obtenue pour une vitesse de recombinaison de $1 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$.

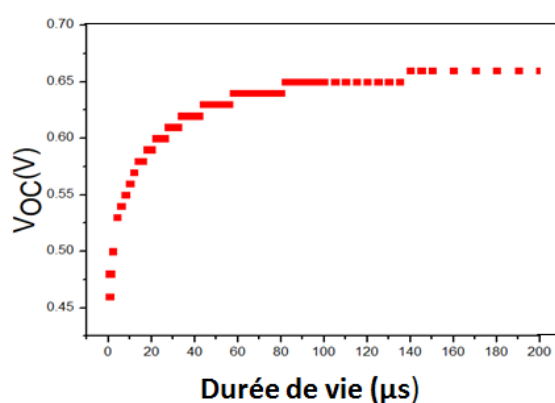
II-1 Optimisation de la cellule : Effet de la durée de vie

Les simulations ont été faites en incrémentant les durées de vies des électrons et des trous de 1 à 200 μs par pas de 2 μs .

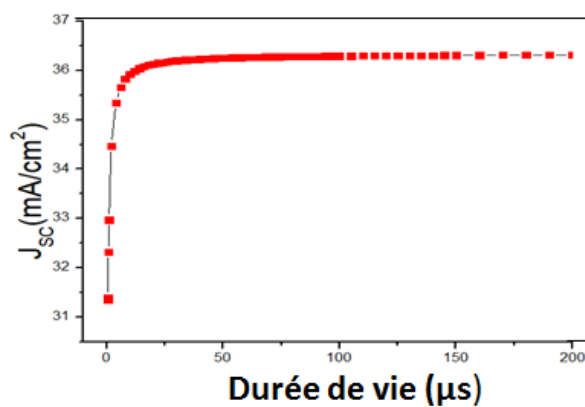
Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau 4. Les Figures III-12 et III-13 présentent l'évolution de V_{oc} et J_{sc} et le rendement en fonction de la durée de vie.

Tableau 4 : Comparaison entre les cellules expérimentale et optimisée

Cellule	Durée de vie (μs)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	1	26,84	0,48	71	9,1
Optimisée	200	36	0,6	70	14.9



a)



b)

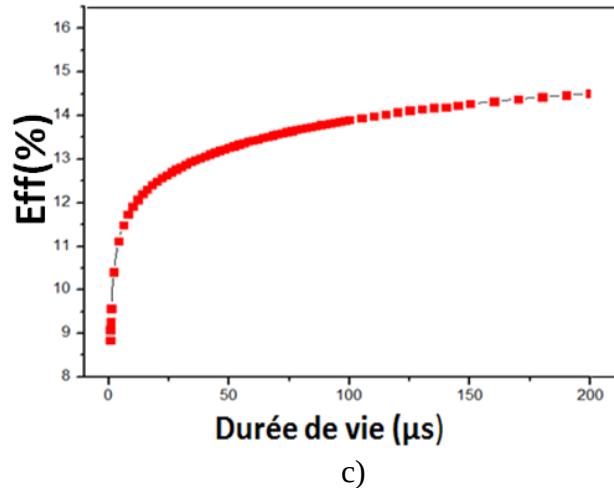


Figure III-13. Variation de a) la tension en circuit ouvert (V_{oc}), b) la densité du courant (J_{sc})
c) Variation de l'efficacité (Eff) en fonction de la durée de vie

La figure III-13 (b) montre une croissance rapide du J_{sc} , dans le domaine des durées de vie allant de 1 à 10 μs . Au-delà de 10 μs , le J_{sc} évolue très peu avec la durée de vie. Tandis que la croissance du V_{oc} (Figure III-12 (a)) évolue de façon importante dans un domaine de durées de vie beaucoup plus large : entre 1 et 100 μs . L'augmentation de la longueur de diffusion avec la durée de vie pourrait expliquer l'augmentation de J_{sc} alors que la réduction des recombinaisons entraine la croissance du V_{oc} .

La figure III-13(c) montre que l'efficacité évolue globalement entre 8 et 15% lorsque la durée de vie passe de 1 μs à 200 μs .

Il sera donc important d'avoir des cellules avec des durées de vie entre 100 et 200 μs pour espérer de bons rendements.

Lee *et al* [9] présentent des rendements de conversion d'une cellule en couche mince qui passe de 4,12% à 14,1% lorsque la durée de vie est améliorée de 1 à 130 μs .

II-2 Effet de l'épaisseur des couches et du dopage

La jonction N^+ (émetteur)/P (substrat) permet de séparer les électrons-trous photogénérés. Tandis que le sur-dopage du BSF assure une plus grande efficacité de la cellule. C'est pourquoi dans la suite de l'étude nous allons nous intéresser à l'influence de l'épaisseur et du dopage de la couche BSF ainsi que de l'émetteur.

II-2.1 Épaisseur et dopage de la couche BSF

Dans les résultats présentés dans les Figures III-13 et III-14, l'épaisseur du BSF a été fixée à 0,13 μm . Par la suite, l'étude sera réalisée en faisant varier cette épaisseur entre 0,13 et 1 μm , et en considérant une durée de vie de 200 μs pour être dans les conditions idéales. L'épaisseur 0,6 μm est celle qui permet une optimisation selon nos simulations. Les autres paramètres sont les mêmes que dans le Tableau 2. Le Tableau 5 présente les résultats obtenus.

Tableau 5 : Paramètres de performances des cellules expérimentale et simulée.

Cellule	Durée de vie (μs)	J_{sc} mA/cm^2	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	1	22,6	0,48	71	9,1
Optimisée (2) $x_{BSF}=0,6 \mu\text{m}$	200	36	0,63	68	15,4
$x_{BSF}=0,13 \mu\text{m}$	200	36	0,6	70	14,9

En comparant les résultats obtenus avec $x_{BSF}=0,6\mu\text{m}$ et $x_{BSF}=0,13\mu\text{m}$ on peut noter que la variation de l'épaisseur du BSF n'a pas d'impact sur la densité de courant, qui reste constant. Par contre, la tension en circuit ouvert a été augmentée légèrement, sans doute à cause d'un meilleur contact en face arrière.

La variation de l'épaisseur du BSF de 0,13 à 0,6 μm entraîne une augmentation de l'efficacité qui passe de 14,9 à 15,4%.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact du dopage de la couche BSF sur les performances de la cellule étudiée.

Dans les simulations précédentes, le dopage du BSF était fixé à $1.10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$. Dans ce qui suit, le dopage du BSF sera augmenté graduellement de $1.10^{18} \text{ at. cm}^{-3}$ à $7.10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$ par pas réguliers. La durée de vie des porteurs sera maintenue à 200 μs et les autres paramètres géométriques seront ceux du Tableau 2. La cellule a été optimisée pour un dopage du BSF de $2.10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Effet de l'optimisation du dopage du BSF

Cellule	Durée de vie (μ s)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	1	26,84	0,48	71	9,1
Optimisée (3) Dopage BSF $2 \cdot 10^{19}$ at. cm ⁻³	200	36,3	0,7	65	16,5
$1 \cdot 10^{19}$ at. cm ⁻³	200	36	0,6	70	14,9

En comparant les résultats pour deux valeurs de dopages du BSF, on constate que le J_{sc} reste pratiquement constant, alors que le V_{oc} a fortement augmenté ainsi que l'efficacité qui passe de 14,9 à 16,5%. On peut noter que l'épaisseur du BSF est maintenue constante et égale à 0,13 μ m. Un dopage du BSF plus important améliore donc les performances de la cellule.

Pour conclure sur l'impact de l'épaisseur et du dopage du BSF, on peut dire qu'en augmentant le dopage, on améliore les performances de la cellule photovoltaïque.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de l'émetteur (couche de N⁺) sur les performances de la cellule.

II-2.2 Effet de la profondeur x_{n+} de la diffusion N+

La réalisation de l'émetteur se fait généralement par implantation ou par diffusion. Dans cette étude, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche N⁺ (Emetteur) de 0,1 à 0,7 μ m. Le Tableau 7 présente les résultats obtenus à partir de l'épaisseur 0,3 μ m et 0,19 μ m. Les autres paramètres sont donnés au Tableau 2.

Tableau 7 : Impact de l'épaisseur de l'émetteur

Cellule	Durée de vie (μ s)	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	1	26,84	0,48	71	9,1
Optimisée (4) Épaisseur de N ⁺ =0.3 μ m	200	36,3	0,67	64	15,5
N ⁺ =0.19 μ m	200	36	0,6	70	14,9

Les performances de la cellule sont meilleures pour l'épaisseur 0,3 μm . Les épaisseurs au-delà de cette valeur induisent une diminution de la performance de la cellule.

II-3 Effet du dopage du substrat

Afin de vérifier l'effet du dopage du substrat sur les performances de la cellule, nous avons fait varier celui-ci de 1.10^{14}cm^{-3} à 1.10^{16}cm^{-3} . La durée de vie est toujours maintenue à 200 μs et les autres paramètres sont donnés au Tableau 2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Variation du dopage du substrat.

Cellule	Durée de vie (μs)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	1	26,84	0,48	71	9,1
Optimisée (5) Dopage du substrat $1.10^{16}\text{at. cm}^{-3}$	200	36	0,64	72	16,5
$8.10^{14}\text{at. cm}^{-3}$	200	36	0,6	65	14,9

Le dopage de l'absorbeur augmente le V_{oc} de 0,6 à 0,64 V et le facteur de forme (FF) de 64 à 72. Ce qui impacte grandement le rendement de conversion. Cette augmentation est sans doute due à la baisse de la résistivité de l'absorbeur à cause l'augmentation du dopage :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad \text{III-5}$$

R étant la résistance, ρ la résistivité, L et S sont respectivement la longueur et la section du substrat.

II-4 Presentation de la structure optimisée

Les diverses simulations que nous avons réalisées nous ont permis de sélectionner les paramètres géométriques et physiques optimums suivants (Tableau 9).

Tableau 9 : Paramètres d'optimisation.

Épaisseur (μm)	x_{N+} (μm)	Dopage Émetteur (at. cm^{-3})	Épaisseur x_{BSF} (μm)	Dopage BSF (at. cm^{-3})	Dopage Absorbeur (at. cm^{-3})	Durée de vie (μs)
67	0,3	1.10^{19}	0,6	2.10^{19}	1.10^{16}	200

Les résultats de la cellule optimisée sont présentés dans le Tableau 10 et la Figure III-31.

Tableau 10 : Résultats de l'optimisation.

Cellule	Durée de vie (μs)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
Expérimentale [17]	1	26,84	0,48	71	9,1
Optimisée (6)	200	36,3	0,68	83,2	20,8

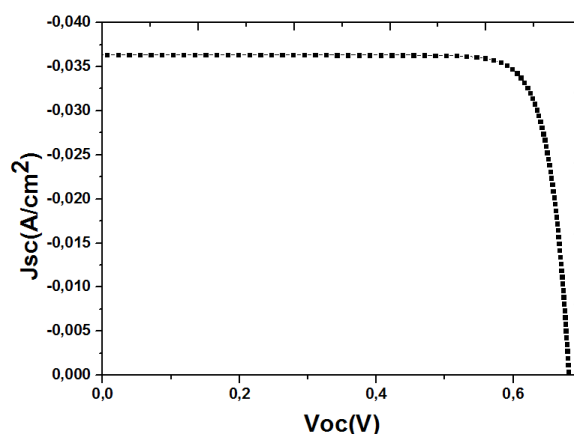


Figure III-14. Caractéristique J-V simulée de la cellule optimisée.

A partir de ces simulations un rendement de 20 % pourrait être obtenu pour une cellule en couche mince de 67 μm d'épaisseur moyennant l'optimisation des paramètres de la cellule.

On voit que 20% est un rendement optimum obtenu par nos simulations. Cependant, il y a plusieurs voies d'amélioration du rendement dont la réflectivité de la face arrière. L'autre voie qui concentre beaucoup d'efforts en ce moment, c'est l'association du silicium comme sous-couche (*bottom cell*) dans une approche tandem. Nous avons décidé dans la suite d'associer via une jonction tunnel une cellule à base de silicium que nous appellerons cellule arrière avec une cellule *top* à base de CZTS (Copper, Zinc, Tin, sulfide), cellule avant. Cette association formera une cellule tandem. Pour mener cette étude, nous travaillons avec l'outil SCAPS-1D.

III Etdude menée sous SCAPS-1D

III-1 Simulation de la cellule tandem CZTS/c-Si monolithique

Dans cette partie, nous allons étudier par simulation les performances de la cellule tandem. Une étude paramétrique sera réalisée. Nous ferons varier des paramètres tels que, la résistance série du CZTS, le dopage de la couche BSF du silicium.

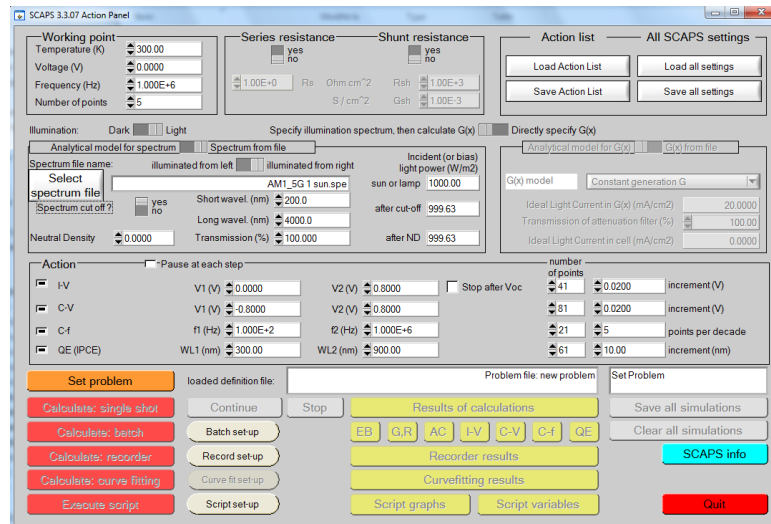


Figure III-15. Configuration des outils de SCAPS-1D

Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS-1D) est un simulateur à une dimension, mis à la disposition de la communauté de recherche sur les cellules solaires par le Département Electronique et Information de l'Université Gent, Belgique. L'environnement est très convivial, (Figure III-15), avec un maillage automatique aux nœuds desquels sont résolues les équations aux dérivées partielles (EDP) caractéristiques des semi-conducteurs.

La définition d'une cellule sur SCAPS se fait par l'association de différentes couches. La cellule est limitée à sept couches sans les contacts. L'utilisateur précise les paramètres géométriques (épaisseurs des couches) ainsi que les propriétés des matériaux (gap, affinité électronique, dopage, distribution des défauts, etc.).

Les Figures III-17 et III-18 présentent les coupes schématiques de la cellule à base de CZTS et de la cellule à base de Si.

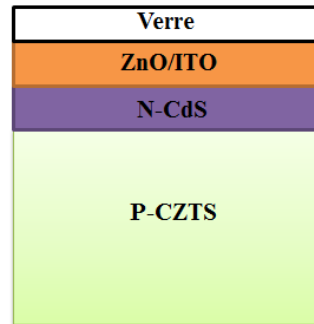


Figure III-17. Coupe schématique de la cellule à base de CZTS (cellule avant)

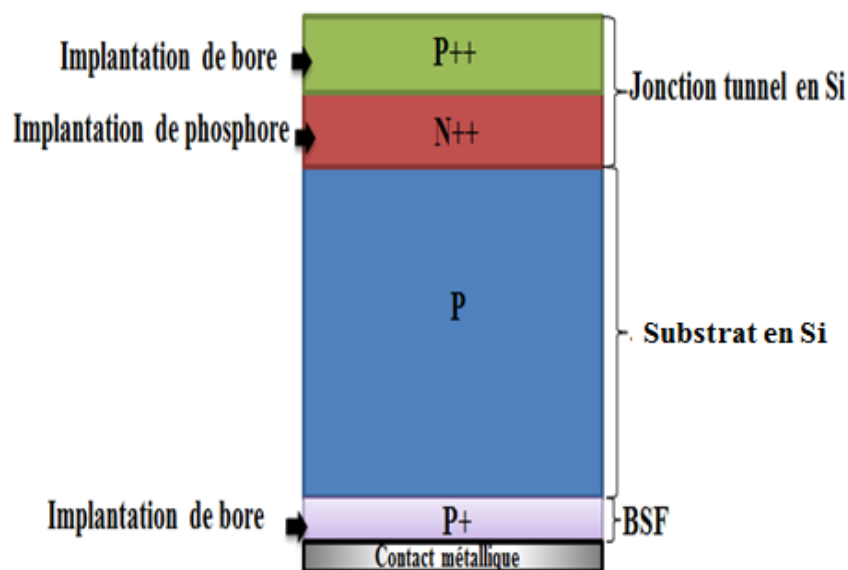


Figure III-18. Coupe schématique de la cellule silicium (cellule arrière) intégrant une jonction tunnel

L'approche Wentzel-Kramers-Brouillon (WKB) est la méthode de résolution pour le calcul de la densité de courant par effet tunnel. Cette approximation permet de trouver une solution approchée, de l'équation de Schrödinger indépendamment du temps [21]. Les algorithmes sont décrits dans les références [22-24].

A la fin de la simulation, le logiciel permet d'avoir accès à certains paramètres électriques tels que la caractéristique courant-tension (I-V), le rendement quantique externe (QE), la capacité-tension (C-V), etc.

Dans cette étude, la structure est formée d'une couche de silicium d'épaisseur standard (180-200µm). La cellule à base de silicium qui a été retenue et qui intègre une jonction tunnel est extraite de la publication de Fave *et al* [25]. Les auteurs avaient montré la présence d'un effet

tunnel avec un *pic de densité de courant* (PCD) de 180 A/cm². Les paramètres de simulation de la cellule silicium et de la cellule CZTS sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres de simulation [25-30]

Matériau	n-ZnO	n-CdS	p-CZTS	p++ Si	n++ Si	p-Si	p+ Si
Gap (eV)	3,3	2,4	1,5	1,12	1,12	1,12	1,12
Affinité « e^- » (eV)	4,6	4,5	4,5	4,05	4,05	4,05	4,05
Permittivité (ϵ_r)	9	10	10	11,9	11,9	11,9	11,9
Mobilité « e^- » (cm^2/Vs)	100	100	100	1500	1500	1500	1500
Mobilité « trou » (cm^2/Vs)	25	25	25	450	450	450	450
Densité d'état (CB)(cm^{-3})	2,2E18	2,2E18	2,2E18	2,8E19	2,8E19	2,8E19	2,8E19
Densité d'état (VB)(cm^{-3})	1,8E19	1,8E19	1,8E19	1E19	1E19	1E19	1,8E19
Densité $N_D(cm^{-3})$	1E18	1E17			1E20		
Densité $N_A(cm^{-3})$			1,8E15	1E19		1E16	-----
Vitesse thermique « e^- » (cm/s)	1E7	1E7	1E7	1E7	1E7	1E7	1E7
Vitesse thermique (trou) (cm/s)	1E7	1E7	1E7	1E7	1E7	1E7	1E7
Epaisseur (μm)	0,015	0,02	0,08	0,02	-----	50	0,6

Les paramètres de simulations de la cellule CZTS (Figure III-19) sont présentés dans le Tableau 10 [25-30]. Les épaisseurs de la cellule CZTS ont été réduites par rapport à celles présentées dans la littérature afin d'optimiser l'absorption de la cellule silicium.

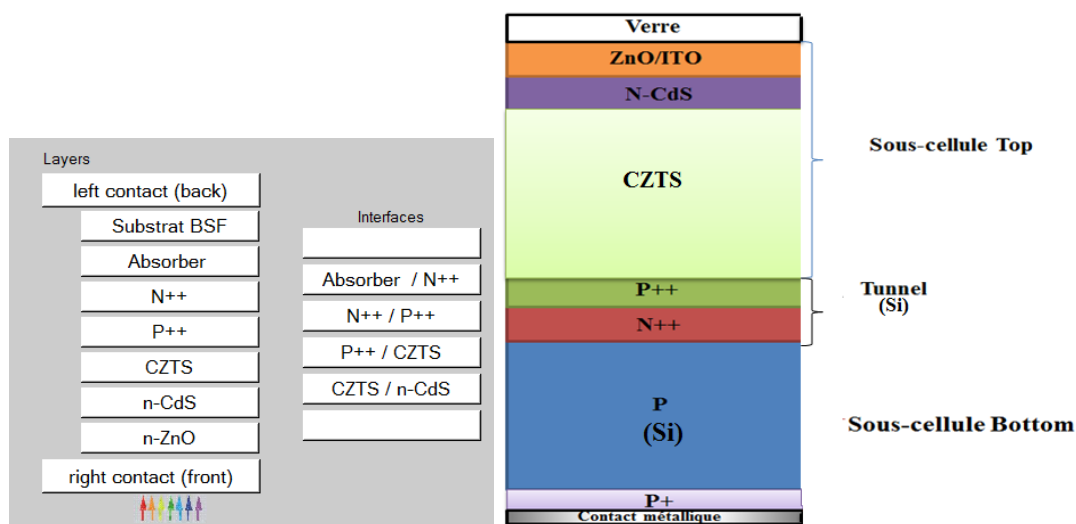


Figure III-19. Coupe schématique de la cellule tandem avec CZTS/Si.

III-2 Présentation des résultats de simulation de la cellule tandem

III-2.1 Cellule Initiale

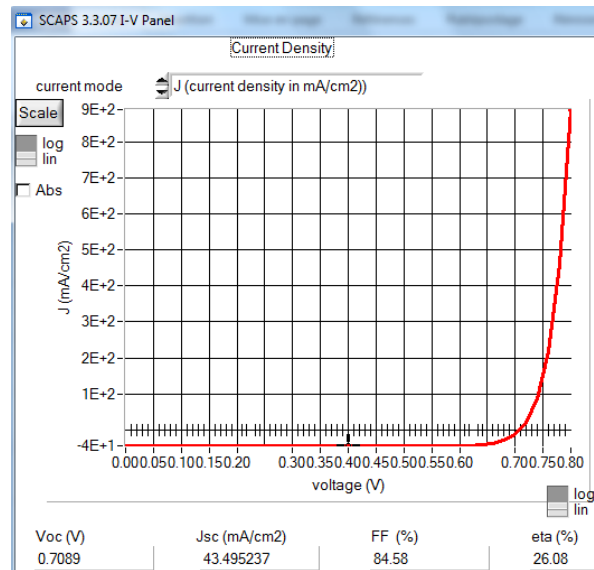


Figure III-19. Courbe de la caractéristique J-V, avec les valeurs de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), de la densité de courant (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η) qui en découlent.

Cette simulation a été réalisée dans les conditions où la couche mince présente une durée de vie de $200\mu s$ comparable à la valeur de durée de vie optimisée sur SILVACO. Le rendement obtenu est de 26%. Ce qui est assez proche des rendements théoriques des cellules tandem CZTS/Si monolithique relevés dans la littérature et qui sont annoncés entre 30 et 32 % [31].

La Figure III-20 montre une valeur de $43,5 \text{ mA/cm}^2$ pour la densité du courant J_{sc} . Cette valeur est très grande par rapport aux J_{sc} obtenues dans la littérature qui ne dépassent pas 15 mA/cm^2 pour les cellules tandem CZTS/Si. En principe, une cellule tandem devrait nous permettre d'avoir des rendements supérieurs à celui de la Figure III-19. Un travail d'optimisation reste néanmoins encore à mener.

III-2.2 Etude de l'impact de la résistance série sur les performances de la cellule

La synthèse du CZTS engendre des phases secondaires qui ont pour conséquence d'augmenter sa résistance série. Yan *et al.* ont montré que qu'un traitement thermique peut améliorer la résistance série de 4 à $2,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [32]. Nous allons faire varier la résistance autour de cette valeur de $4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

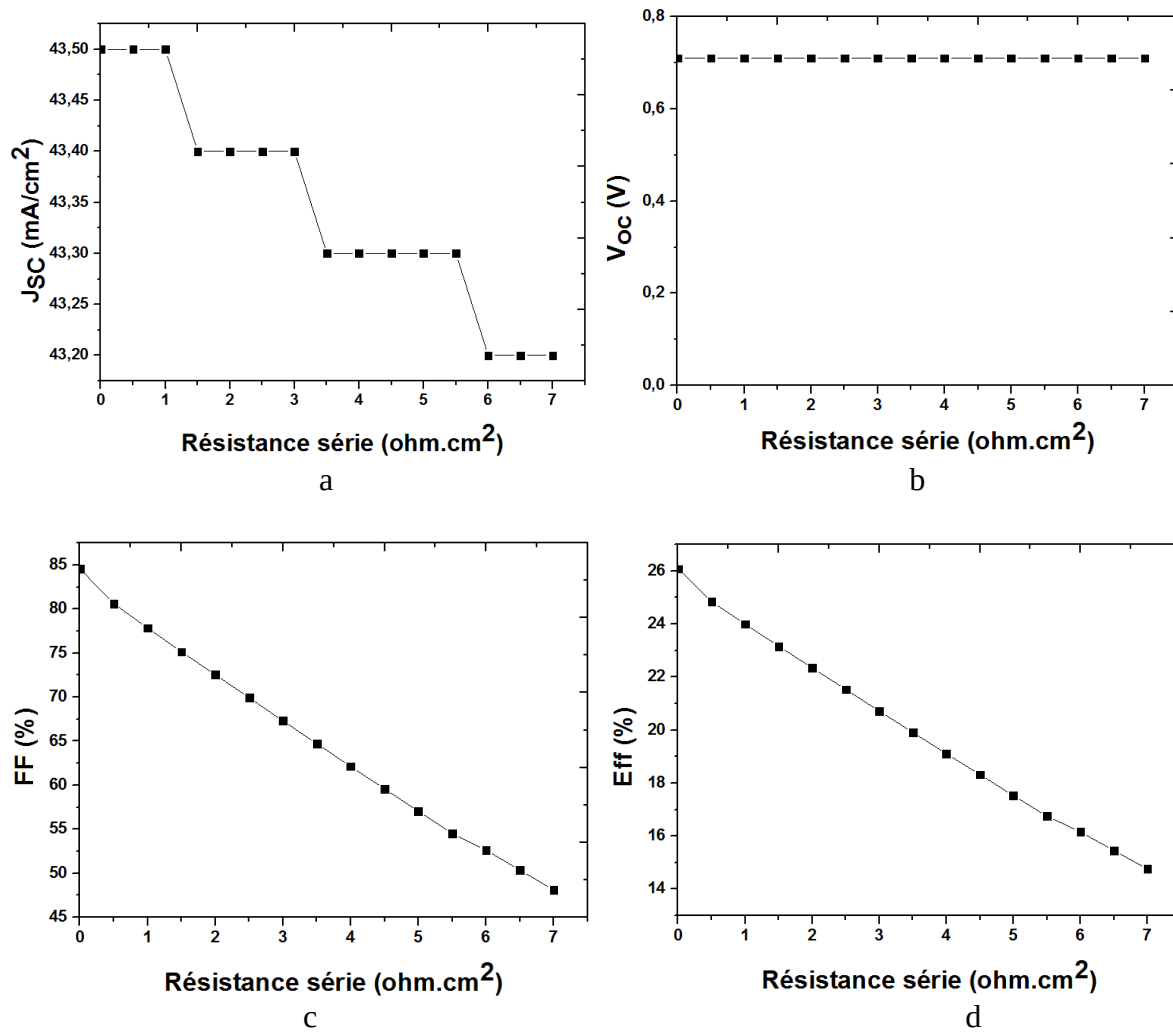


Figure III-21. Variation de : a- densité de courant (J_{sc}), b- la tension en circuit ouvert (V_{oc}), c- du facteur de forme (FF), d- et de l'efficacité (Eff) en fonction de la résistance série.

A partir des résultats présentés à la Figure III-21, on peut remarquer que la croissance de R_s affecte énormément le facteur de forme (FF) et l'efficacité (Eff) de la cellule tandem.

La croissance de R_s n'affecte pratiquement pas le V_{oc} qui reste constant et égal à 0,7V.

La décroissance du J_{sc} est très modérée, voire nulle, la valeur de la densité de courant reste autour de 43 mA/cm^2 . Par contre, le facteur de forme (FF) est très dégradé par la résistance série. Il passe de 85 à près de 45% soit une décroissance de 89%. Cela indique que le point de fonctionnement de la cellule est de plus en plus bas. Le rendement de conversion ne peut donc que se dégrader selon la relation suivante :

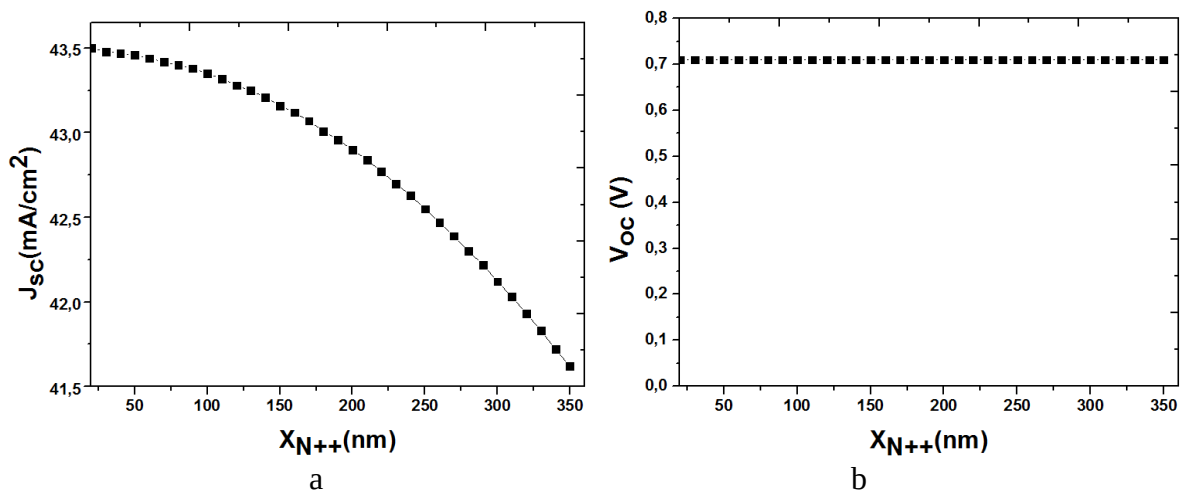
$$\text{Eff} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot \text{FF}}{P_i} = k \text{FF} \quad \text{III-6}$$

P_i est la puissance incidente et k une constante de proportionnalité, lorsque les paramètres intensité, tension et source de lumière ne varient pas. La décroissance du rendement de près de 86% pour une valeur de 7 ohm.cm^2 montre que ce paramètre est un facteur qui limite très fortement les performances de la cellule.

Ce résultat démontre que les défauts dus aux phases secondaires dans le CZTS peuvent entraîner une diminution des performances de la cellule CZTS et d'une façon générale la cellule tandem.

III-2.3 Impact de l'épaisseur de la jonction tunnel.

Nous allons dans cette partie étudier l'impact de la jonction tunnel sur les performances de la cellule tandem. La jonction tunnel est intégrée dans la cellule à base de silicium. Cette approche a l'avantage d'être compétitive par rapport à l'utilisation de matériaux différents pour réaliser la jonction tunnel. Le fonctionnement de la diode tunnel (N++, P++) est d'autant plus efficace qu'elle est dégénérée, par un sur-dopage suivant le modèle d'Esaki [33]. Cependant SCAPS avec son approche WKB ne simule pas bien les diodes tunnel dégénérées. Le dopage de la zone P++ sera donc maintenu inférieur à 10^{20}cm^{-3} (Tableau10). Dans la suite de l'étude, nous ferons varier l'épaisseur de la couche N++ entre 20 et 350 nm. Notre objectif est de trouver jusqu'à quelle épaisseur la jonction tunnel affecte les performances de la cellule tandem. Les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure III-22 a, b, c et d.



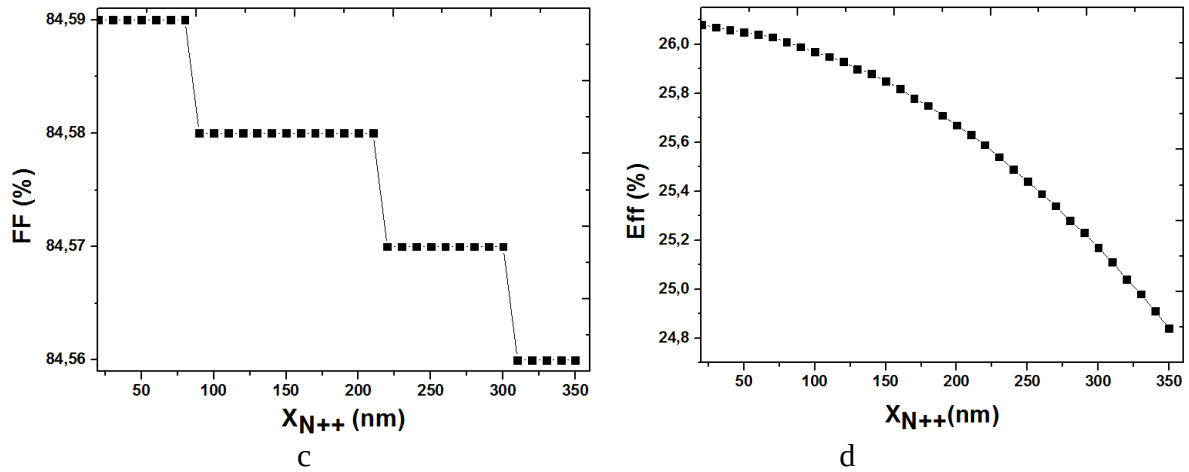


Figure III-22. Variation de : a- densité de courant (J_{sc}), b- la tension en circuit ouvert (V_{oc}), c- du facteur de forme (FF), d- et de l'efficacité (Eff) en fonction de l'épaisseur de la jonction tunnel.

A partir de ces résultats, on peut remarquer que la variation de l'épaisseur X_{N++} dans la jonction tunnel n'affecte presque pas le V_{oc} et le FF. En effet, la tension en circuit ouvert et le facteur de forme restent constants respectivement à 0,7V et 84%. Par contre, le J_{sc} décroît de façon très sensible de 43,5 à 41,5 mA/cm^2 . Cette décroissance est liée à la diminution de l'absorption dans la cellule silicium.

Ce résultat démontre que l'épaisseur de la jonction tunnel (NP) devra avoir une épaisseur inférieure à 100 nm pour que la diminution des performances ne soit pas trop importante.

III-2.4 Impact du dopage du BSF

On va maintenant s'intéresser à l'impact du dopage de la couche BSF de la cellule silicium sur les performances de la cellule tandem. Dans les simulations précédentes le dopage du BSF était fixé à $1.10^{19}at.cm^{-3}$. Dans la suite de l'étude, le dopage du BSF sera augmenté graduellement de 1.10^{17} à $1.10^{20}at.cm^{-3}$ par pas réguliers afin d'étudier l'impact de ce paramètre sur les performances de la cellule tandem. Les résultats sont présentés sur la Figure III-23.

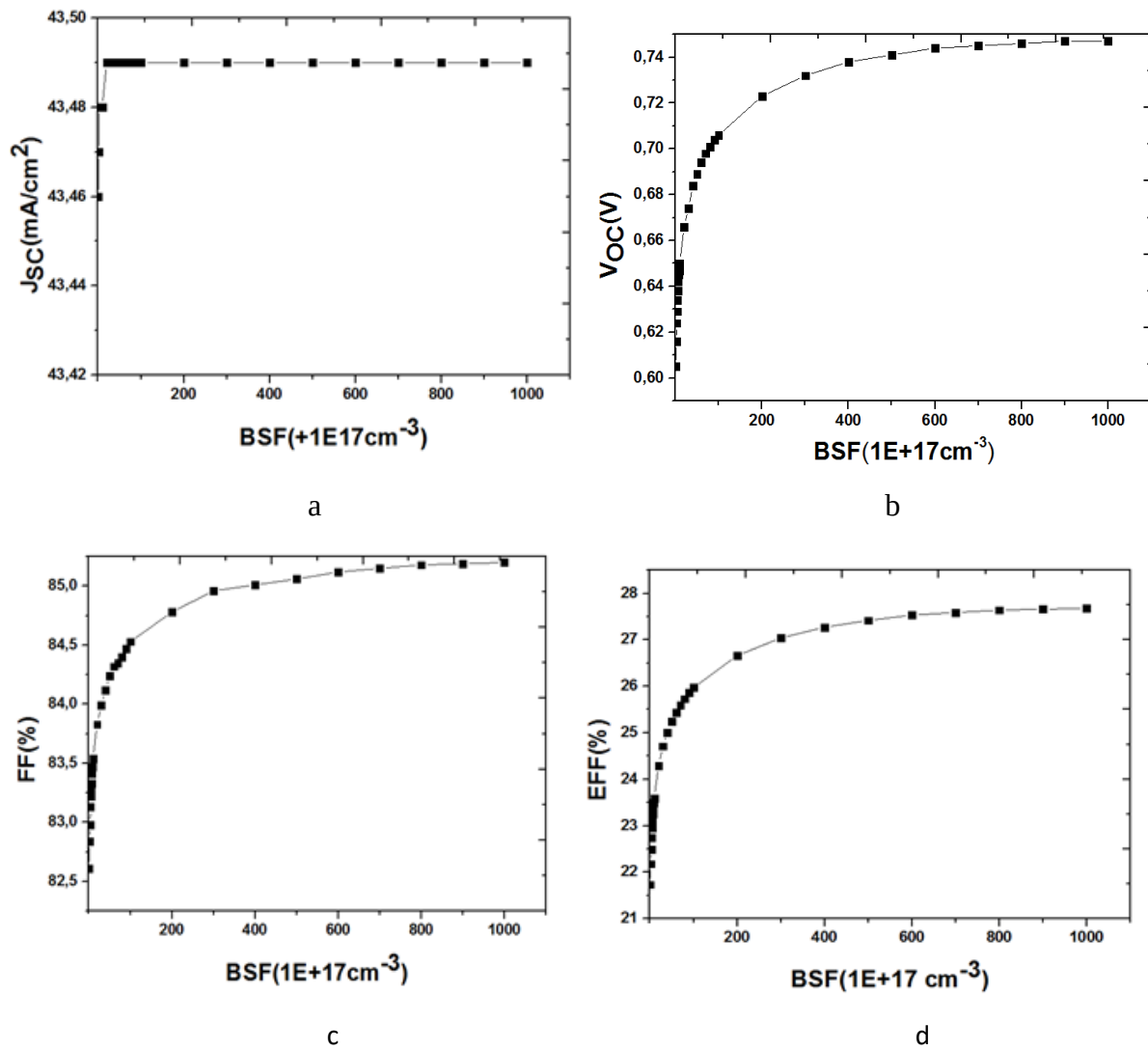


Figure III-23. Variation de : a- la densité du courant (J_{sc}), b- la tension en circuit ouvert (V_{oc}), c- du facteur de forme (FF), d- et de l'efficacité (Eff) en fonction du dopage du BSF.

Ces résultats montrent que comme précédent dans SILVACO qu'en améliorant le contact arrière par un sur-dopage du BSF, on améliore l'efficacité de 26 à 27,68%.

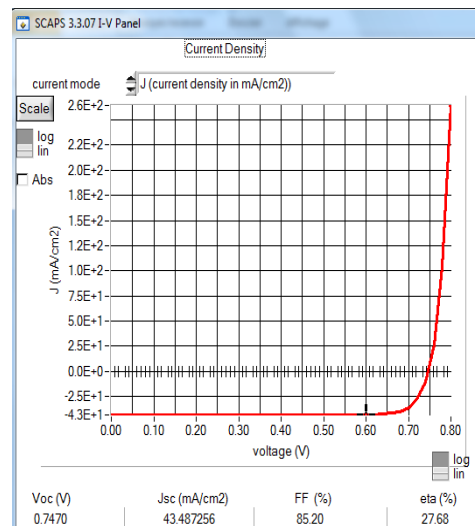


Figure III-23. Courbe de la caractéristique J-V, Valeurs de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), de la densité du courant (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η).

La simulation montre que la cellule Tandem CZTS/Si peut avoir un rendement à 27,68 %. Ceci sans tenir compte de la résistance série liée à la présence de phases secondaires dans le CZTS. Ce qui constitue un bon rendement pour une cellule faite de matériaux très abondants. Cependant, la méthode de synthétisation du CZTS doit être repensée pour pouvoir s'intégrer dans la structure des cellules en tandem.

Conclusion du chapitre

Les simulations réalisées par PC-1D ont principalement montrées que :

-Le rendement des cellules à base de couches minces peut être comparable aux cellules à épaisseur de $180\mu\text{m}$, moyennant une bonne réflectivité en face arrière.

-Un mauvais état de surface affecte énormément les performances de la cellule. Le rendement de conversion diminue de 21,7 à 12,6% lorsque la vitesse de recombinaison passe de 0 à 1.10^6 cm/s . La tension en circuit ouvert est très dégradée, elle passe de 715 à 513 mV dans cet intervalle de vitesse de recombinaison.

Pour améliorer la performance des couches minces, il faut améliorer les états de surface et la réflectivité en face arrière.

Par le logiciel SILVACO, nous avons pu faire varier plusieurs paramètres dont la durée de vie, les différents dopages des différentes couches ainsi que les épaisseurs de l'émetteur et du BSF. Il en est principalement ressorti que :

- L'amélioration de la durée de vie influe fortement sur les performances des cellules. En augmentant la durée de vie on augmente le V_{OC} , le J_{SC} et l'efficacité. Cette dernière passe notamment de 9,1 à 14,9 quand la durée de vie passe de 1 à 200 μs .
- L'optimisation des différents paramètres de la cellule nous ont permis d'obtenir une cellule optimisée avec un rendement de plus de 20%.
- Ce rendement pourrait être encore amélioré si on optimisait la réflectivité de la face arrière comme démontré par PC-1D.

La simulation de la cellule tandem CZTS/Si a été réalisée sur le logiciel SCAPS. Ce logiciel est plus adapté que PC-1D pour faire ce genre de simulation. Nous avons utilisé les paramètres de la cellule silicium en couche mince obtenus par SILVACO pour réaliser la cellule tandem CZTS/Si. L'optimisation des paramètres de la cellule CZTS, de la jonction tunnel et de la cellule silicium nous ont permis d'obtenir un rendement simulé de 27,68%.

Références bibliographiques

- [1]- Hervé Oudin, «Méthode des éléments finis,» Engineering school. Ecole Centrale de Nantes, pp.63,(2008).
- [2]- «Méthode des EF étendus,» [En ligne]. Available:<http://www.cgeo.ulg.ac.be/X-FEM>.
- [3]- Manet, Vincent, « La Méthode des Éléments Finis: vulgarisation des aspects mathématiques et illustration de la méthode,» [En ligne]. Available: <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00763690>.
- [4]- Personal Computers-1D,» Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, pp. 207–210, 1997.
- [5]- P.A. Basore and D.A. Clugston, “PC1D Version 4 for Windows: From analysis to design,” Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, pp. 377–381, 1996.
- [6]- P.A. Basore, “PC-1D Version 3: Improved speed and convergence,” Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, pp. 299–302, 1991.
- [7]- <https://www.revolution-energetique.com/cellules-solaires-a-heterojonction-lemergence-dune-filiere-europeenne-prometteuse>.
- [8]- E. Yablonovitch, “Statistical ray optics,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 72, pp. 899–907, July 1982.
- [9]- H.-S. Lee et al. Enhanced efficiency of crystalline Si solar cells based on kerfless-thin wafers with nanohole arrays. Scientific Reports 2018.
- [10]- I. Martin, Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films, Thèse de doctorat de Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) Espagne, 2003
- [11]- D. Kray, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Theory and experiments on the back side reflectance of silicon wafer solar cells,” *Progress in Photovoltaics :Research and Applications*, vol. 16, no. 1, pp. 1–15, 2008.
- [12]- S. W Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta. Field-effect passivation of the SiO_2 -si interface. *Journal of applied Physics*, 86:683, 1999.
- [13]- M. Kerr and A. Cuevas. Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers. *Semiconductor Science and Technology*, 17:35–38, 2002.
- [14]- B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, J. Schmidt, R. Brendel, and W. M. M. Kessels. Surface passivation of phosphorus-diffused n^+ -type emitters by plasma-assisted

- atomic-layer deposited Al_2O_3 . *physica status solidi (RRL)*- *Rapid Research Letters*, 6:4–6, 2012.
- [15]- G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne. Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90:3438–3443, 2006.
- [16]- B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, Pietro P. Altermatt, MCM Van de Sanden, and WMM Kessels. Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al_2O_3 . *Applied Physics Letters*, 91(11) : 112107, 2007.
- [17]- P. S. Pokam Kuisseu, Détachement des substrats ultra-mince des matériaux semi-conducteurs par implantation d'hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques, Thèse doctorale de l'Université d'Orléans, 2016.
- [18]- ATLAS User's Manual, SILVACO International. Santa Clara 2012.
- [19]- W. Shockley and W. T. Jr. Read, “Statistic of the Recombination of Hole and Electron.” *Physical Review*, 1952, vol. 87, no 5, pp. 835-842
- [20]- R. N. Hall, “Electron-Hole Recombination in germanium”, *Physical Review*, 1952, vol. 87. No 2, p. 387
- [21]- www.rpi.edu>phys>phys410>lct8 available
- [22]- Koen Decock, Samira Khelifi, Marc Burgelman, Modeling multivalent defects in thin solar cells , *Thin Solid Films*, 2011, p 7481-7484
- [23]- M. Burgelman, Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS, *Thin Solid Films*, 2007, p 6276-6279
- [24]- M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degraeve, P. Nollet, Modeling thin film devices, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2004, p 143-153
- [25]- A. Fabe, J. –F. Lelièvre, T. Gallet, Q. Su, M. Lemiti, Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion, 7th Inter. Conf. On Silicon Photobolt., SiliconPV 2017
- [26]- Y. –L. Zhou, W. –H. Zhou, Y. –F. Du, M. Li and S. –X. Wu S, Sphere-like kesterite Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Mater. Lett.*, Vol. 6(, no.11, pp. 1535-1537, juin 2011.
- [27]- H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumanadi, and Surumanadi, and S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on Cu_2ZnSnS_4 thin films;

- S thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 65, no. 1-4, pp. 141-148, jan. 2001.
- [28]- D. B. Mitzi, T. K. Todorov, K. Wang and S. Gunha: Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011, 95, 1421-1436
- [29]- J. Zhang and L. Shao, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors, Sci. China Ser. E. Technol. Sci., vol. 52, no. 1, pp. 269-272, jan. 2009.
- [30]- F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yang, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, In situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by creative magnetron co-sputtering, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 94, no. 12, pp. 2431-243', décembre 2010.
- [31]- R. Sarah, P. Kurtz, and J. M. Olson, Modeling of twojunction tandem solar cells topcell thickness as an adjustable parameter. Journal of applied Physics 68, 1890 (1990).
- [32]- CHang Yan et al., $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enable by hetejunction heat treatment. Nature Energy 2018.
- [33]- L. Esaki, "New phenomenon in narrow germanium p-n junction," Phys. Rev. 109, 604-605 (1958)

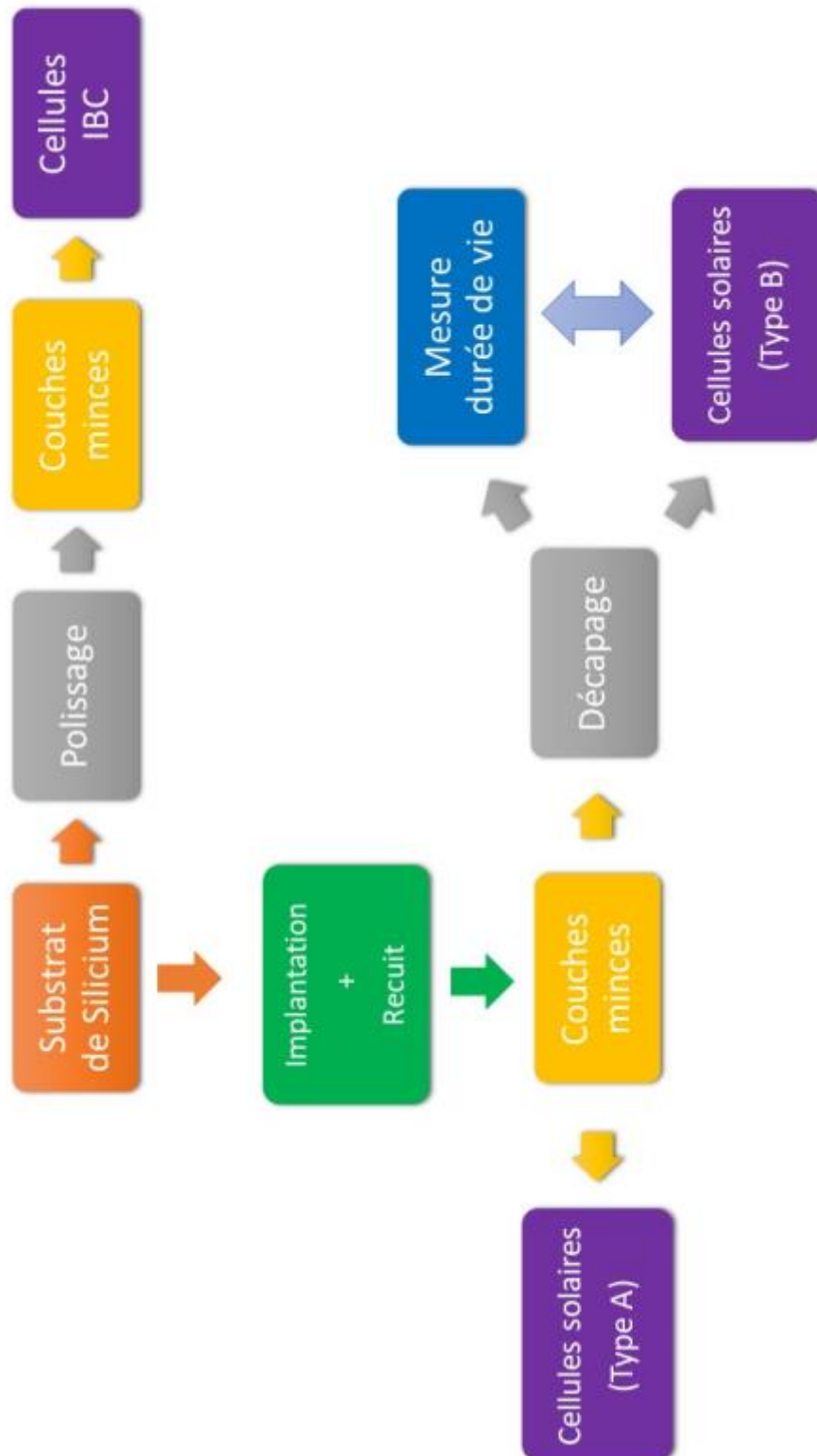
Chapitre IV

Réalisations des couches minces et des cellules solaires à base de ces couches minces de silicium cristallin.

Introduction

A partir d'une certaine épaisseur, les films de silicium cristallin, peuvent avoir une performance comparable aux cellules produites avec des épaisseurs standards (180-280 μm). En effet, il a été rapporté un rendement de 19,1% pour une cellule à base de couche mince de silicium cristallin de 43 μm d'épaisseur [1] en utilisant la technique de transfert par silicium poreux. Ce rendement représente un record dans ce domaine d'épaisseur. Il a été aussi rapporté un rendement de 24.7% pour une cellule à base de silicium cristallin d'épaisseur 98 μm [2]. Cependant, l'architecture utilisée, l'*Heterojunction With Intrinsic Thin Layer* (HIT) [2], est complexe et très coûteuse dans sa mise en place. La simulation montre au chapitre 3, d'une façon générale, que si le piègeage optique à l'arrière de la cellule est excellent, les densités de courant tendent vers une même limite, pour une réduction d'épaisseur de 280 μm à 40 μm [3]. Certaines méthodes de transfert de couches minces, malgré la qualité excellente du film après le détachement, sont trop coûteuses pour s'intégrer dans l'environnement de cellules solaires à faible coût. Le détachement par implantation ionique est une méthode compétitive. Cependant, les rendements obtenus par les cellules solaires à base de silicium cristallin obtenu par implantation ionique n'ont pas encore donné les rendements attendus. L'objectif dans ce chapitre est de mettre en place des conditions qui permettent leur optimisation.

Plan du travail



Ce chapitre est divisé en quatre parties. Dans la première partie, le travail sera porté sur les paramètres qui permettent le détachement par implantation d'hydrogène à haute énergie des films de silicium de grandes dimensions. La deuxième partie sera consacrée à la réalisation de cellules solaires à base de ces couches minces détachées. La troisième partie sera consacrée à l'étude de la durée de vie des porteurs photogénérés afin d'évaluer la qualité des films détachés et la mise en place de procédés d'optimisation des cellules à base de ces films minces. Dans la quatrième partie, une cellule utilisant la technologie IBC à base de couches minces de silicium sera présentée.

I. Optimisation des tailles des couches minces détachées.

L'objectif de cette partie est d'obtenir des couches minces de grands diamètres ($40 \times 40\text{mm}^2$). Dans cette étude, seuls les Si(111) sont étudiés car comme présenté au chapitre I, ils sont plus adaptés au détachement par implantation d'hydrogène. Pour cela, nous allons commencer par déterminer les budgets thermiques qui permettent d'obtenir ce résultat.

I.1 Détachement de films de silicium : choix des budgets thermiques

Les implantations ont été réalisées avec une fluence de $8 \cdot 10^{16} \text{ H/cm}^2$, c'est-à-dire, au-delà du minimum de fluence ($5 \cdot 10^{16} \text{ H/cm}^2$) [4] requis pour avoir un détachement pour le Si (111). Notre énergie d'implantation est de 2.5 MeV soit une profondeur de 69 μm en moyenne. Dans cette gamme, la membrane au-dessus de la zone d'implantation joue le rôle de couche contraignante et mène au détachement de films si le budget thermique fourni est suffisant. Notre objectif principal est de trouver un budget thermique permettant de faire un détachement pleine plaque de films de grande dimension : $\approx 12 \text{ cm}^2$. Ces films serviront à la réalisation de cellules solaires et à la mesure des durées de vie de porteurs photogénérés. Des températures allant de 600 à 800 °C pour des durées de 5 à 30 minutes ont été utilisées. En effet, ces intervalles de température et de durée sont les plus utilisés dans la littérature pour le transfert des couches de silicium par implantation d'hydrogène [5-6]. Après l'implantation d'hydrogène, les échantillons ont été nettoyés et introduits dans le four pour le traitement thermique de détachement.

I.2 Traitement thermique du silicium cristallin implanté hydrogène

Cas du recuit 600°C : Pour cette température aucun détachement n'est observé pour des durées allant de 5 à 30 minutes.

Cas du recuit 650°C : Pour des durées de 5 à 20 minutes aucun détachement n'est observé. A partir de 20 à 30 minutes, on obtient un détachement par morceaux, c'est-à-dire que le transfert se fait en plusieurs morceaux.

Cas du recuit à 700°C : Pour des températures allant de 5 à 15 minutes, on obtient un détachement par morceau (Figure IV-1). Cependant, à partir de 20 minutes on obtient un détachement pleine plaque.



Figure IV-1. Détachement par morceau d'un substrat à 700 °C pendant 5 minutes.

Cas du recuit à 800°C : A cette température le détachement est pleine plaque dès le recuit thermique du substrat pendant 5 minutes. La Figure IV-2 montre un échantillon de plus de 12 cm² détaché pleine plaque. Les deux parties obtenues : le film détaché et le substrat mère, présentent parfaitement les mêmes aspects et sont superposables.

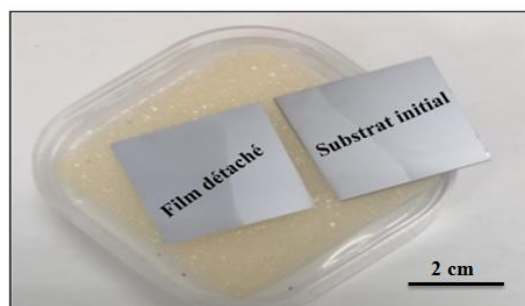


Figure IV-2. Détachement pleine plaque pour un recuit à 800 °C pendant 5 minutes.

Les résultats des différentes mesures sont présentés dans le Tableau 1

Tableau1 : Budget thermique

Température (°C)	Temps (mn)	Détachement par morceaux	Détachement pleine plaque
600	5-30	Non	Non
650	5-15	Non	Non
	15-30	Oui	Non
700	5-20	Oui	Non
	20-30	Non	Oui
800	5	Non	Oui

L'implantation d'hydrogène induit dans le silicium des défauts étendus plans et circulaires qui sont des cavités souvent appelées platelets (Figure IV-3a).

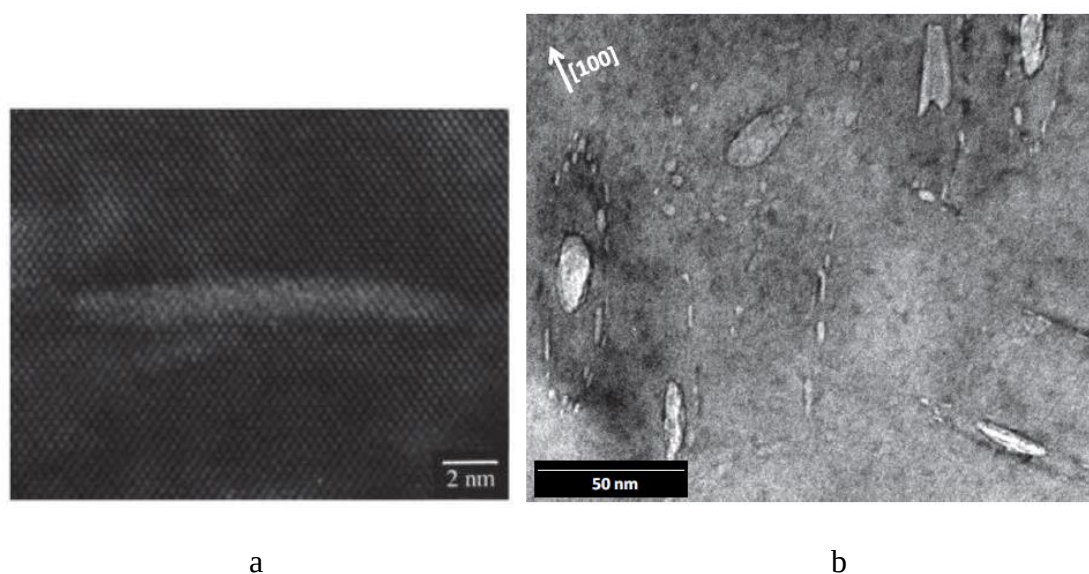


Figure IV-3. a) Image TEM haute résolution d'un platelet observé en section transverse [7]. b) Image XTEM, de l'évolution des clusters planaires après implantation d'hydrogène à 1 MeV pour un recuit à 600°C pendant 30 minutes [6]

Le traitement thermique a pour rôle de faire croître les platelets d'abord par murissement d'Oswald (Voir Chapitre I). Ces platelets donnent lieu à la formation des micro-fissures qui croissent par coalescence. Pour que la fracture se déclanche, il faut que les microfissures aient

une taille critique, et donc un budget thermique suffisant pour permettre cette croissance thermique. Lorsque le budget thermique n'est pas suffisant, comme à 600 °C pendant 5 à 30 minutes, on n'atteint pas la taille critique pour déclencher la fracture (Figure IV-3b).

Pour les budgets thermiques de 700°C pendant 5 et 20 minutes ou 650°C pendant 20 et 30 minutes, on a un détachement par morceaux. Le budget thermique permet de déclencher la fracture, mais elle devie avant d'avoir parcouru toute la surface de l'échantillon. La maturation des microfissures n'est pas homogène, certaines zones n'ont pas atteint ce stade.

Pour les budgets thermiques de 700°C pendant au moins 20 minutes et 800°C pendant 5 minutes le détachement est pleine plaque. Ces budgets thermiques permettent aux microfissures d'atteindre une taille critique pour déclencher la fracture. Dans ce cas, on atteint une maturation idéale pour déclencher la fracture sur toute la surface de l'échantillon.

Dans cette étude, le but était de trouver un budget thermique qui permet le transfert pleine plaque des échantillons de grande dimension. Nous avons donc 2 possibilités : 700°C pendant au moins 20 minutes ou 800°C pendant 5 minutes. Nous utilisons par la suite le budget thermique de 800°C pendant 5 minutes pour détacher nos couches minces.

En conclusion, nous avons montré que les budgets thermiques de (700°C et 20 minutes) et (800°C et 5 minutes) étaient les plus adaptés pour détacher des échantillons de grandes dimensions d'épaisseur $\approx 69\mu\text{m}$. Une telle étude d'optimisation n'avait jamais été réalisée, à notre connaissance, pour des détachements par implantation d'hydrogène à haute énergie. Le budget thermique de 800°C pendant 5 minutes a été choisi pour réaliser les détachements des films de grandes tailles qui vont servir à produire nos cellules solaires.

II. Réalisation de cellules solaires Al-BSF en couche mince à base de silicium cristallin

La réalisation de cellules solaires à base de films détachés nous permettra de juger de leur qualité et d'analyser à partir des caractéristiques électriques leurs principales limites. L'architecture Al-BSF a été choisie pour réaliser nos cellules solaires pour deux raisons. Premièrement, c'est la structure la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque. Deuxièmement, une partie de nos travaux s'intègre dans la continuité de ceux préalablement

effectués au laboratoire CEMHTI relatifs à l'étude des couches minces de silicium obtenues par les méthodes de découpe sans perte de matière [6][8]. Nos cellules solaires ont été réalisées au laboratoire Micro and Nano Technologies (MNT) de l'Université Polytechnique de Catalogne (UPC) (Cellule A) à Barcelone, Espagne et à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) (Cellule B), France.

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes cellules photovoltaïques réalisées dans cette thèse. L'Al-BSF est la cellule la plus simple à réaliser en raison d'un nombre faible d'étapes en comparaison aux architectures comme le PERC (*Passivated Emitter and Rear Cell*) [9], Le HIT [2] ou le IBC (Interdigitated Back Contact) [10]. Cette homojonction a aussi le plus bas coût de production [11]. Dans cette section, nous allons présenter les procédés de fabrication de nos cellules d'une façon générale.

II-1.Réalisation des cellules solaires

II-1.1 Dopage par implantation

Les échantillons de $\approx 69 \mu\text{m}$ ont été obtenus suivant le procédé d'optimisation décrit à la partie I. les films de Si utilisés provenaient des substrats de type Czochralski dopés au bore, de résistance comprise entre 8-10 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Dopage par implantation Phosphore

Pour réaliser l'émetteur, les échantillons ont été implantés au phosphore sur la face non détachée des échantillons, avec une énergie de 180 keV et une fluence de $6 \cdot 10^{14} \text{ P/cm}^2$. Ces paramètres découlent des simulations du chapitre 3 sur les épaisseurs optimales dans une cellule solaire. La profondeur des atomes de phosphore selon SRIM est de 236 nm et la concentration est autour de $1 \cdot 10^{19} \text{ P.cm}^{-3}$.

Dopage par implantation Bore

Pour réaliser le BSF, les échantillons ont été implantés Bore sur la face détachée, avec une énergie de 100 keV et une fluence de $6 \cdot 10^{14} \text{ P/cm}^2$. La profondeur des atomes de Bore selon SRIM est de 316 nm et la concentration est autour de $1 \cdot 10^{19} \text{ P.cm}^{-3}$.

Après les implantations du Phosphore et du Bore, les échantillons ont subi un recuit d'activation de 900°C pendant une heure. Ceci a permis de réaliser l'émetteur N⁺ de la jonction NP et le BSF (Figure IV-4).

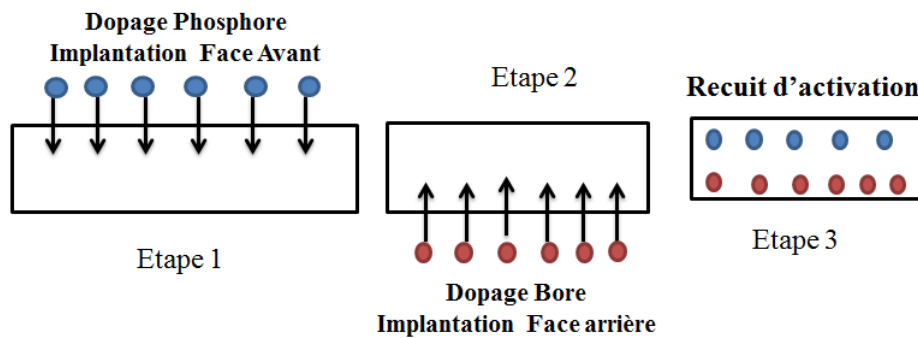


Figure IV-4. Dopage des deux faces des films de silicium

Les profils des ions phosphore et bore ont été analysés par SIMS (Figure IV-5). Il faut noter que le SIMS donne le profil des atomes de phosphore sans préjugé de leur activité électrique.

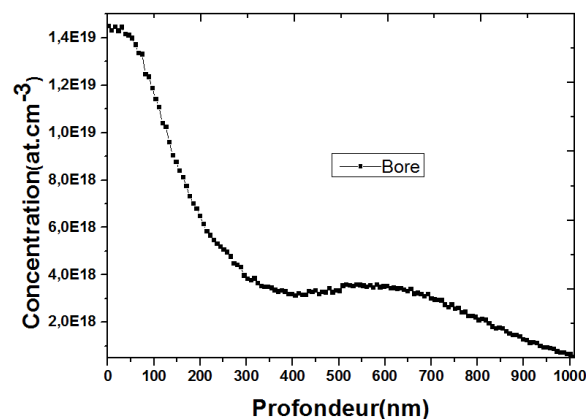


Figure IV-5 Profil du Bore dans le silicium après recuit selon SIMS

Certains de nos échantillons ont été dopés au phosphore sur la face avant et le BSF a été réalisé au laser.

II-1.2 Dopage au Laser

Le dopage au laser est un procédé basé sur des cycles de chauffage/refroidissement du substrat, avec ou sans phase de fusion du matériau. Le dopant est constitué de l'aluminium déposé sur la face arrière pleine plaque. Le laser calibré (longueur d'onde, densité d'énergie et durée d'impulsion) envoie un faisceau (Figure IV-6) qui crée une diffusion de l'aluminium

dans le substrat du silicium. Les atomes d'aluminium peuvent se placer alors en site substitutionnelle, avec une concentration estimée autour de $1.10^{19} \text{at. cm}^{-3}$. Dans notre cas, il s'agit d'un laser *Nd-YAG* (neodymium-doped yttrium aluminium garnet), émettant à une longueur d'onde de 1064 nm, dans l'infrarouge, de la marque *Rofin-Baasel* et de modèle *SMP 100 II*, avec un pitch à 250 μm .

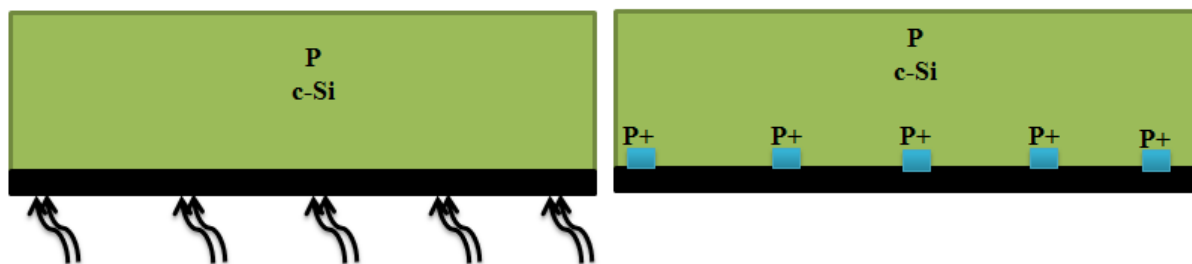


Figure IV-6. Dopage au laser.

Les dopages de l'émetteur et du BSF sont représentés sur la Figure IV-7.

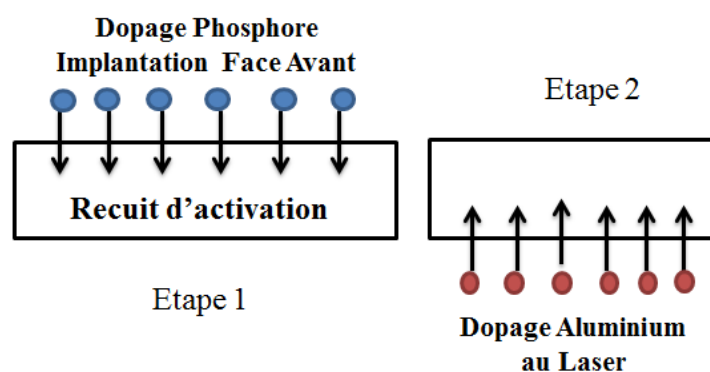


Figure IV-7. Dopage des deux faces des films.

Le Tableau 2 résume les étapes qui conduisent à la réalisation des cellules solaires.

Tableau 2 : Etapes de la réalisation des cellules par les deux approches

	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5
Cellule de type A	Substrat implanté phosphore	Substrat implanté hydrogène	Traitement thermique des films	Dopage Laser	Réalisation de cellule
Cellule de type B	Substrat implanté hydrogène	Traitement thermique de détachement	Film implanté Phosphore et Bore	Traitement thermique d'activation	Réalisation de cellule

II-2 Production de cellules solaires

La réalisation des cellules commence par le nettoyage classique des échantillons du type *RCA Clean* (*Radio Corporation of America*). Il s'agit d'enlever les particules micrométriques (poussières) ou des résidus d'éléments chimiques, comme les ions métalliques ou des éléments organiques qui peuvent devenir des centres de recombinaison par diffusion dans le matériau lors des processus à haute température. Le procédé comprend plusieurs parties RCA1 et RCA2, Kern *et al* donnent une description complète du procédé [12].

Après les RCA, les échantillons sont plongés dans un bain de HF à 2% pendant 6 minutes.

II-2.1 Dépôts de couches antireflets

Sur la Cellule de type A

D'abord sur la Cellule de type A, un dépôt d'une couche de 80 nm d'ITO (*Indium Tin Oxide*) a été réalisé par *Sputtering*. L'ITO joue alors un double rôle. Il permet de réduire les recombinaisons de surface et il est un conducteur transparent avec une bonne conductivité pour les électrons. Il a été également utilisé comme couche antireflet pour la réduction des pertes optiques [13-14].

Sur la Cellule de type B

Un dépôt d'une couche de 10 nm d' Al_2O_3 par ALD et un recuit de 400°C pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote ont été réalisés. Ensuite, un dépôt d'une couche de 70 nm de SiN_x comme couche antireflet a été réalisé.

II-2.2 Dépôt des contacts métalliques

Contact arrière

Pour réaliser le contact arrière sur les Cellules A et B, une couche de 1µm environ d'aluminium a été déposée par évaporation thermique suivie d'un recuit à 400°C pendant 30 minutes. Pour la Cellule A, le BSF a été réalisé au Laser suivant le procédé décrit plus haut.

Contact avant

Pour réaliser le contact avant, dans les deux cellules, une lithographie a été réalisée sur la face avant. Pour la cellule de type A, un dépôt d'une couche de 1µm d'argent (Figure IV-8a) a été réalisé, alors que pour la cellule de type B un dépôt d'abord de 70 nm de Titane, suivi de 1

μm d'Argent, avec masques dans les deux cas a été réalisé (Figure IV-8b). Avant la caractérisation des deux cellules, elles ont subi le processus d'ouverture de la jonction PN pour éviter les court-circuits.

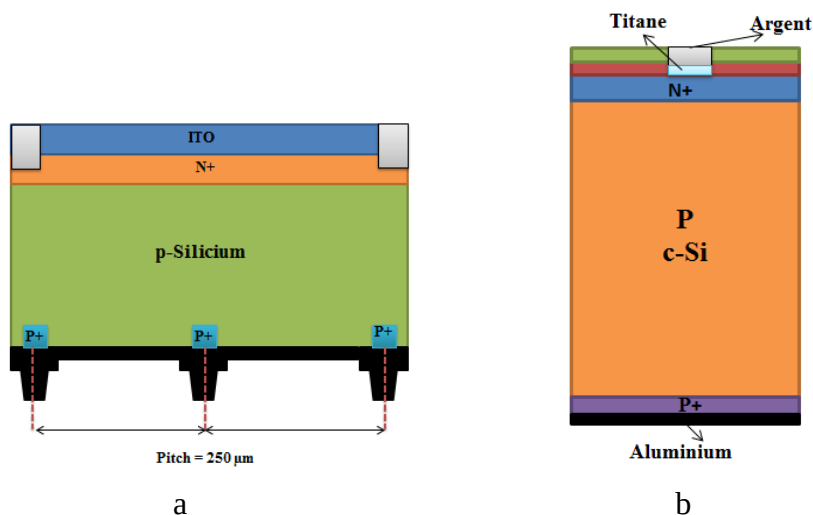


Figure IV-8. Coupe Schématique a) Cellule A b) Cellule B

II-2.3 Résultats et discussion

La première cellule qui a été réalisée est une cellule de type A. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différents résultats obtenus.

Ces mesures ont été réalisées dans les conditions standards de température de 25°C , sous obscurité et sous illumination (AM1.5G). Le Tableau 3 et la Figure IV-9 présentent ces résultats.

Tableau 3 : Paramètres électriques de la cellule solaire

J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
30,6	0,49	57,18	8,36

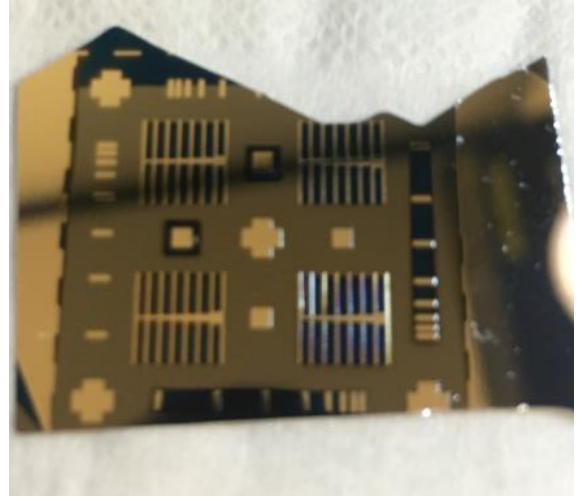
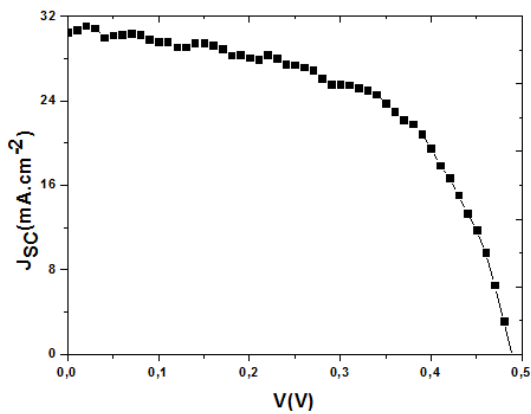


Figure IV-9. Courbe caractéristique Intensité-Tension d'une cellule de type A

On peut faire les observations suivantes pour les différents paramètres d'intérêts : J_{sc} , V_{OC} , FF, Eff.

-Courant de court-circuit : J_{sc}

Le courant de court-circuit est de l'ordre de $30,6 \text{ mA/cm}^2$. Cette valeur est plus faible que celle obtenue par une cellule standard de $180 \mu\text{m}$ de silicium (généralement $\cong 35 \text{ mA/cm}^2$). Cette diminution s'explique par la diminution de l'épaisseur (180 à $67 \mu\text{m}$). Ce résultat est proche de ceux qui ont été rapportés pour des cellules à base de silicium en couches minces obtenues par implantation d'hydrogène avec un BSF en aluminium (Figure IV-10).

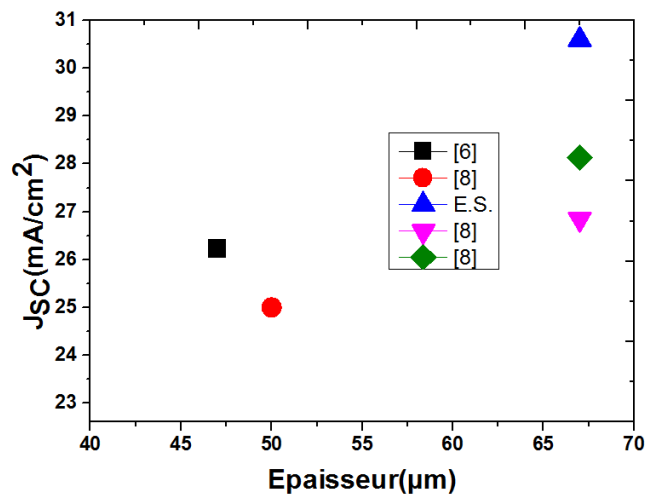


Figure IV-10. Densité de courant de cellules de silicium en couche mince.

La Figure IV-10 montre que les densités de courant varient de 22 à 30 mA/cm². Ces valeurs traduisent une diminution de l'absorption des couches minces quelle que soit la provenance des couches minces ou la technique de fabrication. Ces résultats sont conformes aux simulations du chapitre 3. Ainsi, selon la loi de Beer Lambert, l'absorption dépend de l'épaisseur de silicium que traverse la lumière, selon la relation donnée au chapitre 3:

$$J_{ph} = \frac{q}{hc} \int_0^{\lambda_g} \lambda A(w_{eff}, \lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda. \quad IV-1$$

Les recherches sur des méthodes à faible coût pouvant augmenter la longueur du chemin optique dans les couches minces sont d'une grande importance. Il a été par exemple rapporté une densité de courant de 37,8 mA/cm² [1] pour une cellule à base de couche mince de silicium cristallin de 43 µm utilisant l'architecture Passivated Emitter Rear Cell (PERC), cette architecture a été décrite au premier chapitre. Cependant, le coût de production des cellules par cette technologie est très élevé.

La tension en circuit ouvert : V_{OC}

La tension en circuit ouvert est de 0,49V pour notre cellule. Elle est très faible par rapport à ce qu'on aurait pu espérer avec de telles couches minces. De façon générale, quand on compare avec les travaux précédemment réalisés au laboratoire [6][8], les résultats sont similaires. La Figure IV-11 présente les différentes valeurs de la tension en circuit ouvert pour les cellules étudiées précédemment.

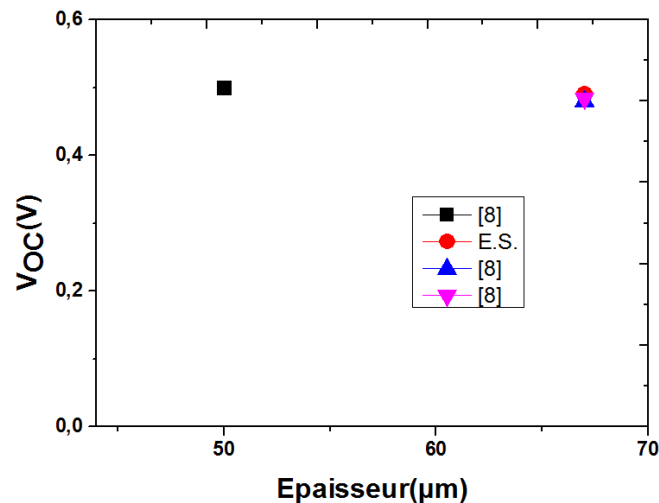


Figure IV-11. Tension en circuit ouvert de cellules de silicium en couche mince

La Figure IV-11 montre que les tensions en circuit ouvert restent quasiment constante (0,48V) pour l'épaisseur de 67µm. Si la diminution de la densité de courant avec la réduction de l'épaisseur était prévisible, la faible valeur du V_{oc} ne l'est pas. En effet, la simulation et la théorie prédisent une augmentation du V_{oc} lorsque l'épaisseur du substrat diminue, sauf si les recombinaisons dans le volume du substrat sont importantes. Notre investigation va se diriger dans ce sens pour essayer de comprendre les faibles valeurs constatées de V_{oc} dans toutes ces cellules.

Au chapitre III, pour simuler une cellule solaire par le logiciel SILVACO-TCAD, nous avons dû faire des hypothèses de recombinaisons importantes pour trouver une valeur de V_{oc} de 0,48 V. Les recombinaisons de type Shockley Read Hall (en volume et en surface) présentées au chapitre I influencent la densité de courant de saturation J_1 qui a été introduite au chapitre I lors des études de modèles de cellule à cinq paramètres. Or, le V_{oc} est relié à J_1 par la relation suivante :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_1} + 1\right) \quad \text{IV-2}$$

Lorsque les recombinaisons dans la cellule sont importantes, la durée de vie des porteurs de charge diminue, ce qui engendre une augmentation de J_1 [15]:

$$J_1 = \frac{q \cdot W_{ZCE} \cdot n_i}{2\tau} \quad \text{IV-3}$$

W_{ZCE} est l'épaisseur de la zone de charge d'espace, n_i est la concentration des porteurs intrinsèques et τ la durée de vie des porteurs photo générés.

Les deux équations montrent que le V_{oc} diminue si J_1 augmente. Ce qui peut expliquer les faibles valeurs de V_{oc} de toutes les cellules étudiées. Or, le logiciel SILVACO montre, après optimisation de la qualité du substrat des paramètres de dopage, que le V_{oc} peut atteindre la valeur de 0,68 V. Cette valeur est proche 0,65V de la valeur de la cellule record pour les couches minces de 43 µm [1].

Les performances des différentes cellules étudiées dans cette section sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Performances des cellules à base de Si obtenu par implantation d'hydrogène au CEMHTI.

Epaisseur de la cellule	[6] 47 μm	[6] 47 μm	[8] 50 μm	Cellule A 67 μm	[6] 67 μm	[6] 67 μm
J_{sc} (mA/cm ²)	22,23	26,23	25	30,6	26,84	28,13
V_{oc} (V)	0,47	0,47	0,5	0,49	0,48	0,49
FF (%)	72	45	-----	57	71	49
Eff (%)	7,6	5,6	9,69	8,36	9,1	6,8

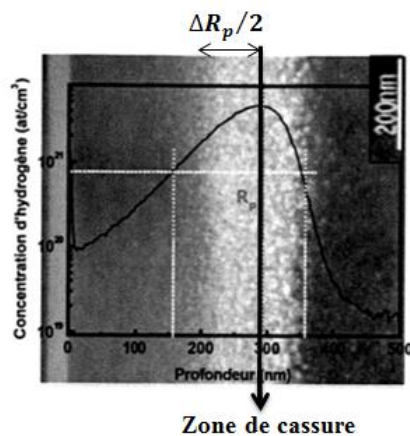
Les résultats du Tableau 4 montrent que le facteur de forme (FF) peut être aussi considéré parmi les causes de la faible performance de ces cellules solaires. Au chapitre III, la simulation numérique montre que le facteur de forme est très affecté lorsque la résistance série (R_S) augmente. En général, le facteur de forme dépend de la résistance série, de la résistance parallèle (R_{SH}) et du courant de saturation (J_1). Le Tableau 5 résume les paramètres affectant la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme dans le modèle à une diode.

Tableau 5 : Grandeurs physiques influençant les performances de la cellule.

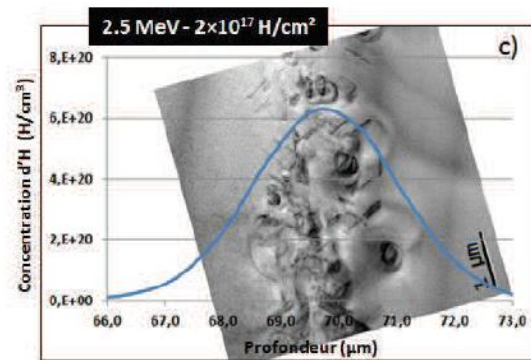
Paramètre	Méthode de caractérisation	Grandeur physique reliée
V_{oc}	Simulateur Solaire	J_1
FF	Simulateur Solaire	J_1, R_S, R_{SH}

Origine possible des défauts

Le Tableau 5 montre que les deux paramètres qui affectent la performance des cellules étudiées sont liés à des grandeurs physiques qui dépendent du niveau de recombinaisons dans les cellules. Une origine possible des défauts est liée à la dispersion de l'hydrogène dans le silicium après l'implantation. La Figure IV-12 montre le profil de l'hydrogène dans le silicium.



a



b

Figure IV-12 Profil d'hydrogène dans le silicium : a) domaine du kev [16] ; b) domaine du MeV [6]

On peut remarquer une forte concentration des défauts étendus (Fissure, platelets,...) sur une épaisseur de $\Delta R_p/2$. Dans le cas particulier de l'implantation dans le domaine du MeV (Figure IV-12), après le traitement, la zone de défauts s'étend à $\Delta R_p = \pm 6 \mu\text{m}$. Au-delà de la zone $R - \Delta R_p/2$ des défauts pourraient avoir survécu au recuit thermique de détachement. Il existerait alors une profondeur plus ou moins importante au-delà de $\Delta R_p/2$ où la concentration de défauts n'est pas négligeable. Le seul recuit de détachement ne suffit pas à restaurer le matériau.

Nous nous proposons d'étudier l'évolution de la durée de vie en fonction du décapage de la couche transférée. Une telle étude permettrait de déterminer la profondeur à décaper pour avoir des durées de vie nécessaires pour une cellule photovoltaïque optimisée. Dans le cas du Smart Cut[®] une couche de quelques nanomètres d'épaisseur est enlevée. Mais à haute énergie la dispersion est beaucoup plus importante que dans le cas des basses énergies utilisées pour le Smart Cut (Figure IV-13).

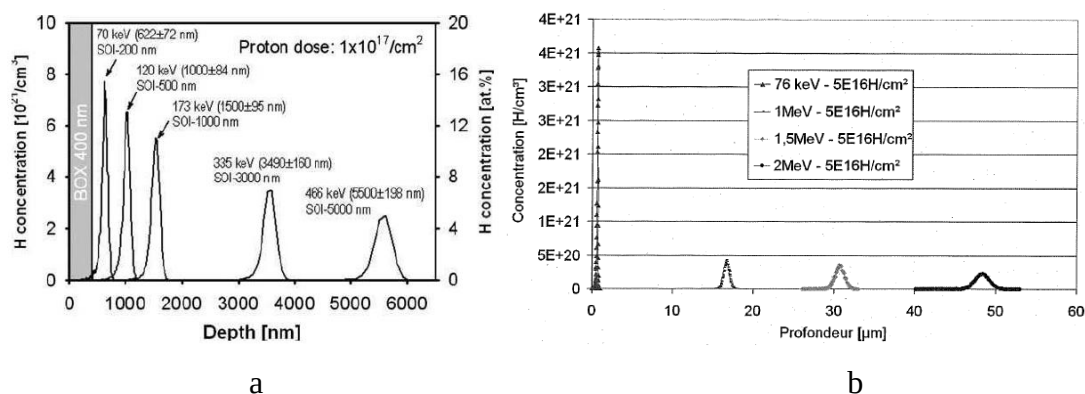


Figure IV-17. Dispersion de l'hydrogène dans le silicium selon SRIM a) basse énergie [13], b) comparaison basse et haute énergie.

Pour résumer, on peut dire qu'après une implantation dans le domaine du MeV, il existe une zone de défauts étendus sur plusieurs micromètres ($\pm \Delta R_p/2$) possiblement d'autres défauts au-delà de cette zone. Dans la suite du manuscrit, nous allons présenter une étude des durées de vie dans nos couches minces en fonction du décapage.

III-Etude de la durée de vie des porteurs photogénérés dans les films détachés

La mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires photogénérés est un outil puissant dans la détermination de la qualité d'un semi-conducteur pour des applications allant de l'électronique au photovoltaïque. Les paires électrons-trous photogénérées doivent pouvoir être collectées au lieu d'être capturés par un défaut ou une impureté. Ces défauts et impuretés peuvent être à la base d'une faible collection des porteurs de charges et par conséquent pénaliser la performance de la cellule. Dans cette partie, nous mettrons d'abord en place les techniques de décapage efficaces pour nos échantillons et ensuite, nous étudierons l'évolution de la durée de vie en fonction du décapage par le procédé *Quasi-Steady-State Photoconductance* (QSS-PC).

III-1 Décapage par de l'hydroxyde de Tétraméthylammonium (TMAH)

Dans l'industrie, après le découpage du silicium, à partir du lingot par de la scie à fil, des techniques de polissage sont appliquées pour enlever les traits de tronçonnage. Le réseau cristallin peut être fortement détérioré avec l'apparition de fissure pouvant aller à une

profondeur d'une dizaine de micromètre [18-19]. Alors pour corriger ces défauts, des techniques de polissage mécano-chimique (CMP : *Chemical Mechanic Polishing*) sont utilisées. Ces techniques sont bien décrites dans la littérature, elles utilisent parfois de l'acide fluorhydrique et nitrique ou des solutions basiques ainsi que du TMAH. Cependant, pour l'orientation (111) les données ne sont pas abondantes, cette orientation étant très peu utilisée dans l'industrie photovoltaïque.

Au départ, les épaisseurs des films sont mesurées par un profilomètre mécanique dans plusieurs directions. Ensuite, à l'aide du papier millimétré, la surface des échantillons est évaluée. La masse du film a été déterminée avec une grande précision au moyen d'une balance *SHIMADZU AUW 220D*, qui donne une précision à 0,01 mg près. Cette mesure est reprise après chaque séance d'attaque chimique pour pouvoir mesurer l'épaisseur de la couche décapée.

III-2 Résultats et Discussion

Décapage par TMAH

Les différentes mesures des couches décapées sont données dans le Tableau 6. Elles ont été obtenues à partir du calcul de l'épaisseur détachée, en utilisant la formule suivante.

$$E = \frac{\Delta M}{S \times \mu_{\text{eff}}} \quad \text{IV-4}$$

Où E est l'épaisseur décapée, ΔM est la variation de la masse avant et après décapage, S est la surface de l'échantillon et μ_{eff} est la masse volumique effective de l'échantillon.

Tableau 6: Décapage du silicium d'orientation (111) à l'aide du TMAH

Durée du décapage (mn)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
Epaisseur décapée (μm)	1,3	2,6	4	5	6	7,4	8,9	10	10,9	12,5	13,8	15	16,2	17,6

La Figure IV-14 présente la courbe de décapage en fonction du temps obtenue à partir du Tableau 6.

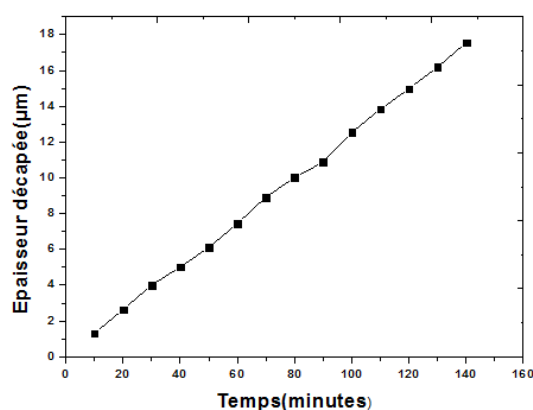


Figure IV-14. Courbe de décapage du silicium d'orientation (111) par TMAH.

De cette courbe, il en découle une vitesse moyenne de $8 \mu\text{m/h}$. Cette vitesse est très faible par rapport à celle rapportée dans la littérature pour le Si (100). En effet, une vitesse de $26,4 \mu\text{m/h}$ pour le Si (100) a été publiée dans les mêmes conditions [20]. Il semblerait qu'on décape deux fois plus vite le Si (100) que le Si(111).

Autres décapages

Une autre solution constituée de 120 cm^3 d'acides nitrique, de 30 cm^3 d'acide acétique et de 12 cm^3 fluorhydrique a été utilisée aussi pour faire du décapage sur nos échantillons avec une vitesse estimée à près de $50 \mu\text{m/h}$. Ces échantillons décapés vont être utilisés dans le paragraphe qui suit pour la mesure de durée de vie des porteurs de charges photogénérés.

III-3 Mesure des durées de vie par QSS-PC

Les mesures ont été faites par la méthode QSS-PC, suivant le procédé Sinton présenté au chapitre II. Tous les échantillons destinés à ces mesures sont des films de Si (111), détachés par le procédé décrit dans la première partie. Dans la réalisation du procédé bien connu Smart Curt[®], les défauts d'implantation sont généralement éliminés durant le procédé à trois étapes qui peut se résumer comme suit :

Etape 1) Recuit thermique de détachement. Etape 2) Recuit de consolidation. Etape 3) Polissage dont l'épaisseur dépend de ΔR_p [21].

Nous avons décidé de diviser nos échantillons en deux catégories :

-Le « Groupe 1 », ce sont des films qui ont subi seulement le recuit de détachement.

- Le « Groupe 2 » comprend les échantillons qui ont subi un deuxième recuit à 1000°C pendant une heure après le détachement.

Le principe de la mesure consiste à passiver d'abord les surfaces de l'échantillon, ensuite à le coller sur du verre, puis à réaliser la mesure de la durée de vie. Une mesure a été réalisée après chaque décapage. Ce qui a permis d'accéder au profil en profondeur de la durée de vie. La passivation de la surface a été réalisée à l'aide de l' Al_2O_3 .

III-4 Résultats et Discussions

III-4.1 Durées de vie des porteurs minoritaires des échantillons du Groupe 1

Les résultats de la mesure sont présentés dans le Tableau 7 et une mesure est présentée sur la Figure IV-15

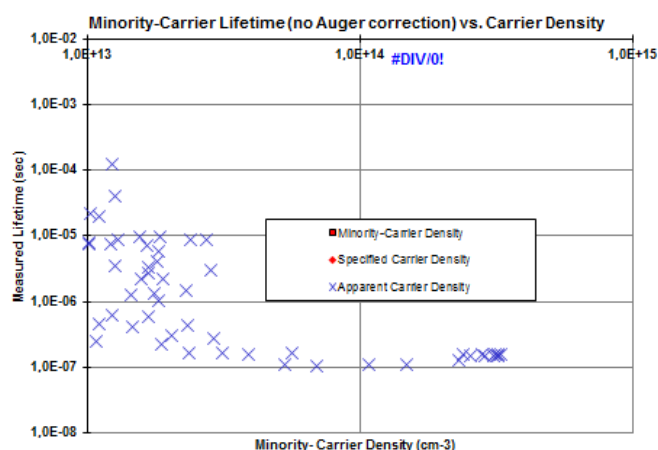


Figure IV-15. Mesure de la durée de vie

Tableau 7 : Durée de vie en fonction de l'épaisseur décapée.

Epaisseur détachée (μm)	0	5	10	15	16
Durée de vie ns	50 ± 10	25 ± 10	30 ± 10	40 ± 10	40 ± 10

La courbe de réponse de nos échantillons est totalement en dehors de la courbe de référence du comportement d'une cellule solaire sous illumination suivant le principe de la mesure décrit au chapitre II. Dans ce cas, la valeur de la mesure de la durée de vie est à la limite de la sensibilité du dispositif. Les mesures de la durée de vie après les décapages ne montrent aucune tendance vers une amélioration de la durée de vie après la photogénération.

Ces résultats restent très difficiles à expliquer, car au-delà de 5 μm de décapage on est hors de la zone des défauts étendus (platelets, microfissures, ...). Seuls les défauts ponctuels devraient être alors présents. De tels défauts ne devraient cependant pas survivre à un recuit à 800°C. Au-delà du décapage de 5 μm , on devrait donc avoir un silicium sans défauts d'implantation et une durée de vie restaurée. Mais, malgré le nombre d'échantillons étudiés, les résultats n'ont pas beaucoup varié. Des explications ou des expériences supplémentaires doivent être réalisées pour essayer de comprendre ces résultats.

III-4.2 Durées de vie des porteurs minoritaires des échantillons du « Groupe 2 »

Les mesures ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats des mesures de durée de vie des échantillons sont présentés dans le Tableau 8 et par la Figure IV-16

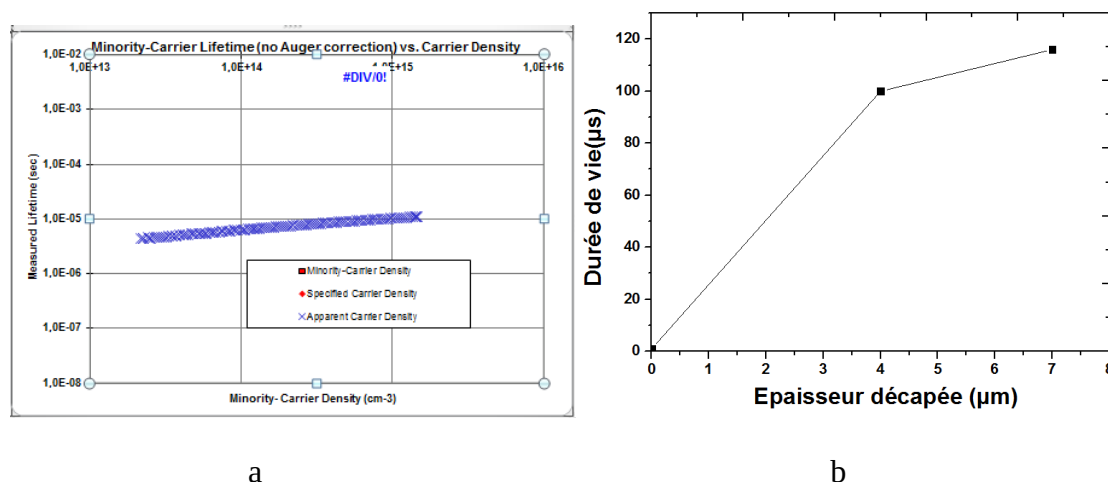


Figure IV-16. a-Mesure de la durée de vie ; b) Courbe durée de vie des porteurs minoritaires en fonction de l'épaisseur décapée du Groupe 2.

Tableau 8 : Durée de vie en fonction de l'épaisseur décapée.

Epaisseur décapée (μm)	0	4	7
Durée de vie (μs)	0,9	103	116

Il est à remarquer que dès la première mesure, sans le décapage, un échantillon du Groupe 2 présente une durée de vie compatible avec l'application photovoltaïque avec une durée de vie de 1 μs . Cette croissance de la durée de vie est très significative pour une épaisseur de 4 μm décapée. Au-delà de cette épaisseur la croissance est modérée. Ce résultat devrait permettre

d'obtenir des cellules solaires performantes. En effet, il a été montré que pour les durées de vie entre 1 et 100 μ s les cellules solaires présentent une forte augmentation de leur efficacité.

De cette étude, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

- Le second recuit à 1000°C est nécessaire pour avoir une durée de vie autour de la microseconde.
- Le décapage d'environ 4 μ m permet d'améliorer considérablement la durée de vie. Ces 4 μ m correspondent sans doute à la zone de défauts étendus qui subsistent même après les différents traitements thermiques ;
- Un décapage entre 4 et 7 μ m n'apporte plus de forte évolution de la durée de vie. Sans doute, parce qu'il ne subsiste plus beaucoup de défauts étendus dans la zone $R_p - \Delta R_p/2$.

Les traitements sur les deux groupes peuvent être résumés dans le Tableau 9

Tableau 9 : Traitement thermique des échantillons des groupes 1 et 2

Echantillon	Groupe 1	Groupe 2
Recuit de détachement	Oui	Oui
Recuit à 1000°C et 1 heure	Non	Oui

Cette étude montre l'importance du deuxième recuit après celui du détachement. A ce niveau, les résultats des mesures sur les échantillons du Groupe 2 permettent de dire que les recuits de détachement, dans le contexte où ils se font jusqu'ici, sont insuffisants pour conférer aux échantillons une qualité apte à produire des cellules solaires efficaces.

De façon générale, on peut conclure qu'il est nécessaire de coupler un recuit à haute température et un décapage d'au moins 4 μ m après le détachement. Cette épaisseur peut varier avec l'énergie d'implantation. Les mesures de durée de vie des porteurs de charges photogénérés dans les échantillons des Groupe 1 et Groupe 2 montrent l'importance des traitements thermiques. On est passé d'une durée de vie de 50ns à 900ns en appliquant un recuit à 1000°C. Ensuite, avec un décapage de 7 μ m la durée de vie est passée à 116 μ s. D'après les simulations faites au chapitre 3, on peut prédire le comportement des paramètres électriques de la cellule en fonction de la durée de vie. Le Tableau 10 montre les performances données par la simulation.

Tableau10 : Paramètres de performances selon SILVACO-TCAD

Dure de vie (μs)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Eff (%)
1	25	0,49	9,3
100	36	0,65	13,91
116	36	0,65	14,05

Nous pouvons donc espérer des efficacités de l'ordre de 14% avec les durées de vies obtenues

Résultats des cellules de type B

Les cellules de type B ont été réalisées à partir des échantillons du Groupe 2. Les épaisseurs découpées varient d'une cellule à l'autre afin d'évaluer l'impact de ce type de traitement de défauts. La tension en circuit ouvert (V_{oc}) étant le paramètre qui est le plus affecté par les défauts d'implantation dans nos échantillons. Ainsi, le premier objectif est d'étudier l'évolution de ce paramètre avec les découpes. **Les premiers résultats** montrent que ce traitement améliore les performances du V_{oc} . En effet, les V_{oc} obtenus sont de l'ordre 536 mV, ce qui représente une augmentation d'environ 10 % par rapport aux cellules de type A ($V_{oc} = 490$ mV). Dans cette cellule, il n'y avait pas eu de second recuit spécifique comme pour l'échantillon du groupe 2, mais durant le processus de fabrication un recuit d'activation du dopage avait été appliqué. La Figure IV-17 montre quelques cellules réalisées après découpes. Cependant, cette étude est en cours et nous ne disposons pas encore de résultats complets.

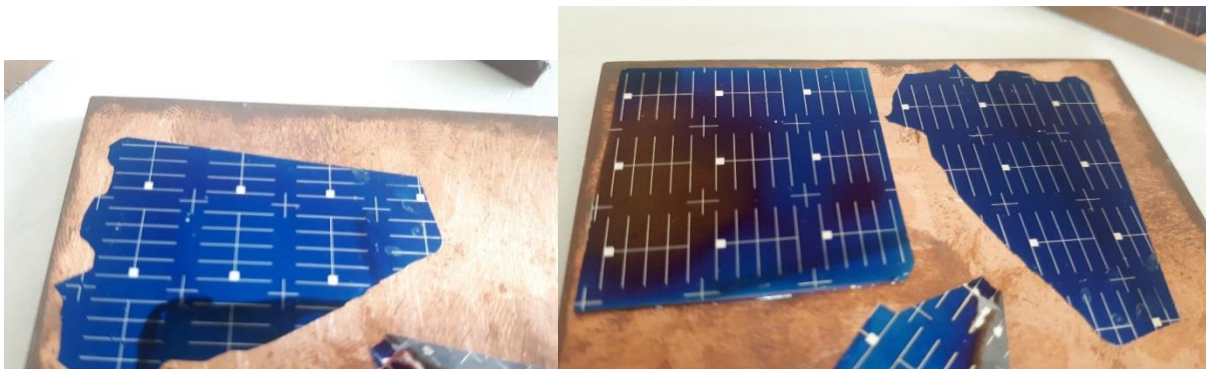


Figure IV-17 Cellule réalisée avec les échantillons du Groupe 2

IV Cellule IBC à couche mince de Si obtenu par polissage

Dans le but de rechercher les différentes voies d'optimisation des couches minces dans le photovoltaïque, nous avons décidé de les évaluer avec une autre technologie : la technologie IBC (*Interdigitated Back Contact*).

Cette technologie a été testée ici, par l'utilisation des couches minces obtenues par la méthode de polissage et non pas par implantation d'hydrogène.

IV-1 Présentation de l'architecture IBC

La structure IBC a comme particularité d'avoir les contacts du même côté, à l'arrière de la cellule. Cette idée d'enlever la métallisation de la surface qui fait ombrage sur la cellule est vieille. Elle a été effectuée et publiée par R. J. Schawtz en 1975 [22]. Dans cette technologie, nous retrouvons les cellules de type *Emitter Wrap Through* (EWT) et *Métal Wrap through* (MWT). Ainsi, les auteurs ont réalisé des contacts latéraux pour permettre à toute la surface avant de la cellule d'être éclairée (Figure IV-18). Des rendements de 17.2 % et 21.4 % ont été rapportés sur des substrats multi cristallins et monocristallins respectivement [23]. Par la suite les cellules *Back Contact Back Junction*, (BC-BJ), ou simplement IBC, ont vu le jour, et la cellule HIT à structure IBC de Sanyo est la première à avoir dépassé la barre de 25 % dans cette catégorie [24].

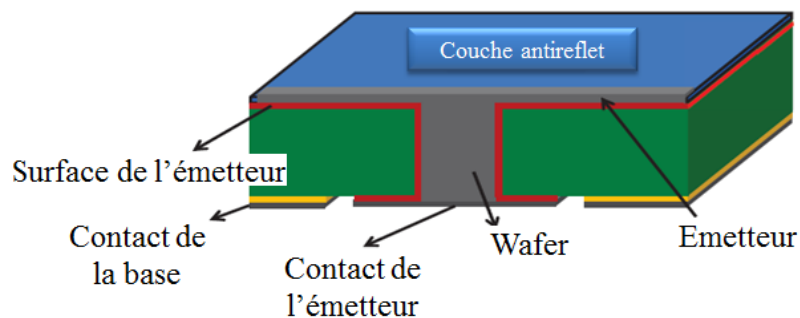


Figure IV-18. Coupe schématique d'une cellule à contact latéral

IV-2 Production de la cellule IBC

Cette cellule IBC a été produite au laboratoire MNT de Barcelone. Elle a été réalisée dans la continuité des cellules à base d'oxydes métalliques de transition, TMOs (*Transition Metal Oxide*). Les TMOs sont des transporteurs de trous, (*Hole transport layer* HTL). Ils attirent

énormément l'attention et constituent une voie prometteuse dans la recherche pour des cellules solaires à des coûts compétitifs. Les plus utilisés sont l'oxyde de vanadium (VO_x), l'oxyde de molybdène (MO_x) et l'oxyde de tungstène (WO_x) dont le niveau de Fermi s'aligne avec le silicium dans l'hétérojonction Si/ TMOs [25].

Le travail ici consiste à reproduire les différentes étapes d'une cellule Si/VO_x en utilisant du silicium d'épaisseur 40 μm .

Le processus de réalisation de la cellule commence par le nettoyage du silicium au RCA. Avant le collage de la face avant sur le verre, l'échantillon a été passivée par le dépôt d'une couche de 35 nm d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à 200 °C par ALD, puis le collage au polymère. Après le collage, les dépôts ne se font que sur la face arrière. D'abord, un dépôt de 35 nm d' Al_2O_3 par ALD pour passivation, suivi de 25 nm de carbure de silicium SiC par PECVD pour protection en vue de la première séance de lithographie. Un recuit de recristallisation est effectué après chaque dépôt de carbure de silicium. En fait, la mise en place des cellules dans l'architecture IBC exige plusieurs séances de lithographie, c'est ce qui rend la cellule plus difficile à réaliser par rapport à l'architecture Al-BSF. Quatre séances de photolithographie ont été effectuées au cours de la fabrication de la cellule.

Première Lithographie

La première lithographie a permis de séparer les zones de dépôts de matériaux en vue des bornes de contact. Après la lithographie l' $a-SiC$ est décapé par *plasma etching* (Figure IV-19).



Figure IV-19. Première lithographie

Deuxième Lithographie

La deuxième lithographie a été réalisée pour faire du dopage dans le silicium en des zones spécifiques. Le travail commence par le dépôt des précurseurs des matériaux dopants : $a-SiC(i)$ (amorphe) pour passivation (4 nm), $a-SiC(n)$ pour dopage (14 nm) et $a-$

SiC pour protection (25 nm). Les conditions sont spécifiées dans le Tableau 11. Le dopage a été réalisé au laser, avec un *pitch* à 1400 μm pour faire du n^+ (Figure IV-20)

Tableau 11: Précurseur pour le dopage n^+

Film	Précurseur	Flux [sccm]	Pression (mbar)	Puissance (W)	Durée	Résultat
$a - \text{SiC}$	SiH_4/CH_4	36/12	0.5	6	30s	4 nm
$a - \text{SiC}(\text{i})$	SiH_4/CH_4	1,2/60	1	18	9 mn	25nm
$a - \text{SiC}(\text{n})$	SiH_4/PH_3	36/4	0.5	6	2mn	14 nm

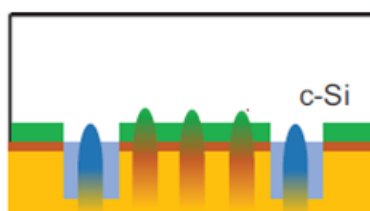


Figure IV-20. Deuxième lithographie

Troisième et quatrième lithographies

Après le dépôt du VO_x sous atmosphère d'azote et de l'ITO, une troisième lithographie sert à isoler le HTL de la zone de l'émetteur. Finalement, le dépôt des contacts métalliques est suivi d'une quatrième lithographie qui sert à séparer les différentes parties des électrodes de Titane et d'aluminium (Ti/Al) pour éviter les court-circuits (Figure IV-21).



Figure IV-21. Contacts métalliques dans une structure IBC : Bus Bars

Les caractéristiques des matériaux utilisés sont résumés dans le Tableau 12 et la Figure IV-22 présente la cellule réalisée.

Tableau 12 : Caractéristiques des matériaux de la cellule

Verre	Epaisseur Al_2O_3	BSF	Type et concentration du dopage du Substrat	Vox
6 μm	35 nm	Laser	c-Si (n) $1.10^{15} \text{at. cm}^{-3}$	HTL

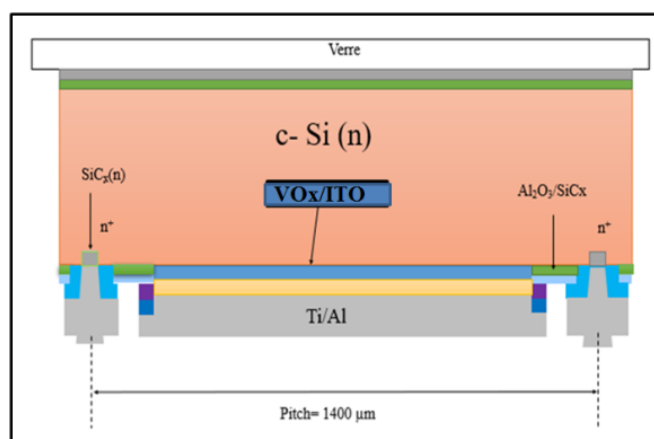


Figure IV-22.Cellule IBC constituée de Si et de Vox

Pour renforcer l'absorption, du PDMS (Polydiméthylsiloxane) a été collé sur le verre, il joue le rôle de couche antireflet.

IV-3 Résultats et Discussions

Les paramètres fondamentaux utilisés pour la réalisation de la cellule sont présentés au Tableau 13.

Tableau 13 : Paramètres électriques de la cellule

c-Si (μm)	V_{OC} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Eff (%)
40	0,62	28,4	63,2	11,1

Pour étudier l'effet de la diminution de l'épaisseur nous allons comparer ces résultats avec ceux des cellules à épaisseur de 280 μm réalisées dans les mêmes conditions.

Etude de la densité de courant

Les différentes valeurs de J_{sc} de cellules à base de TMOS sont présentées dans le Tableau 14

Tableau 14 : Densité de courant des cellules à base de TMO

Epaisseur de la couche active de la cellule	Couche mince	Si/VO_x [26]	Si/MO_x [26]	Si/WO_x [26]
	40 μm	280 μm	280 μm	280 μm
J_{sc} (mA/cm^2)	28,4	33,9	33,3	33,9

Le J_{SC} de notre cellule est le plus faible de toutes les cellules à base de TMOs. C'est logique, par rapport à la discussion faite plus haut.

Etude de la tension en circuit ouvert, V_{OC}

Les différentes valeurs de V_{OC} sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Tensions en circuit ouvert des cellules étudiées

Epaisseur de la couche active de la cellule	Couche mince 40 μm	Si/VO_x [26] 280 μm	Si/MO_x [26] 280 μm	Si/WO_x [26] 280 μm
V_{OC} (V)	0,62	0,60	0,57	0,55

Le V_{OC} de notre cellule présente la meilleure performance parmi les cellules du tableau 14. Ce résultat a été prédit lors des simulations au chapitre 3.

L'augmentation du V_{OC} par rapport aux autres cellules est faible. Cependant, elle montre la tendance que devrait suivre les couches minces quand les défauts ne sont pas un facteur limitant. On peut dire que les recombinaisons dans les films détachés par implantation d'hydrogène sont les principales sources de la baisse du V_{OC} . Le Tableau 16 présente les rendements de conversions des différentes cellules étudiées dans cette section.

Tableau 16 : Rendement des cellules étudiées

Cellule solaire	Couche mince	Si/VO_x [26]	Si/MO_x [26]	Si/WO_x [26]
Silicium poli	40 μm	280 μm	280 μm	280 μm
Rendement	11,1	15	13	12,2

Ainsi, la réduction de l'épaisseur du silicium est un facteur qui n'affecte pas trop le rendement de conversion si le film est de bonne qualité. La prochaine étape consistera à faire les mêmes cellules avec des couches obtenues par implantation.

Conclusion du chapitre

Les différents résultats réalisés dans ce chapitre peuvent se résumer comme suit :

- Les détachements des couches minces peuvent se faire sous plusieurs budgets thermiques. Cependant, pour obtenir des couches minces de grands diamètres nous avons trouvé que 700°C pendant au moins 20 minutes ou 800°C pendant 5 minutes permettent un détachement pleine plaque. Des échantillons ayant des surfaces de 12 cm^2 ont pu être produits.
- Les cellules solaires réalisées avec les couches minces détachées par implantation et qui n'ont pas subi de traitement de décapage ont de faibles performances. Les tensions en circuit ouvert ne dépassent pas 0,49V. Les J_{sc} sont relativement compatibles avec l'épaisseur des couches minces. Enfin, les rendements de conversion restent inférieurs à 9%.
- La mesure de durée de vie des porteurs de charge montre que les échantillons qui n'ont subi que le recuit de détachement ont des durées de vie incompatible avec l'application photovoltaïque. En effet, les durées de vie obtenues sont alors très faible ($\sim 50\text{ns}$) soit le seuil de sensibilité de la mesure. Un deuxième recuit à 1000°C permet à l'échantillon de présenter une durée de vie de l'ordre de $1\mu\text{s}$. Cette durée de vie augmente avec le décapage. Ainsi, une durée de vie de $116\mu\text{s}$ a été obtenue pour un décapage de $7\mu\text{m}$ d'épaisseur.

De façon générale, les cellules réalisées après détachement de la couche mince présentent des efficacités assez modestes et surtout un V_{oc} très faible. Ce paramètre dépend fortement des défauts présents dans l'absorbeur. Ces défauts sont majoritairement les défauts étendus induits par l'implantation d'hydrogène au voisinage de la profondeur de fracture. Le recuit à 1000°C permet une amélioration substantielle de la durée de vie.

La technologie IBC a été utilisée pour étudier les performances des couches minces à l'aide d'un échantillon de silicium obtenu par polissage. Les résultats montrent notamment que quand les défauts n'affectent pas les couches minces, le V_{oc} peut être supérieur par rapport aux cellules à épaisseur standard. Ainsi, un V_{oc} de 0,62V a été mesuré pour une couche mince de $40\mu\text{m}$ contre 0,60 pour celle avec une épaisseur de $280\mu\text{m}$ dans les mêmes conditions.

Références bibliographiques

- [1]- J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, and R. Brendel, “19%-efficient and 43 μ m-thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon, Prog. Photovolt. Res. Appl. (2011), Barcelona, 1997.
- [2]- M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, “24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 96–99, Jan. 2014.
- [3]- E. Yablonovitch, “Statistical ray optics,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 72, pp. 899–907, July 1982. E. Yablonovitch, “Statistical ray optics,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 72, pp. 899–907, July 1982.
- [4]- H. Assaf et E. Ntsoenzok, Transfer of thin silicon layers by MeV hydrogen implantation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 240, 183–187 (2005)
- [5]- C. Braley, Détachement des couches minces de silicium autoportées par implantation d’hydrogène à haute énergies pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat de l’université d’Orléans, CEALETI et CNRS-CEMHTI (2013)
- [6]- P. S. Pokam Kuisseu, Détachement des substrats ultra-minces des matériaux semi-conducteurs par implantation d’hydrogène à hautes énergies pour les applications photovoltaïques et électroniques, Thèse de doctorat de l’Université d’Orléans, 2016.
- [7]- J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, A transmissionelectron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si, J. Appl. Phys. 76(7), 852 (2000)
- [8]- Timothee Pingault, « Etude pionnière combinant l’implantation d’hydrogène et la fracture induite par contrainte pour le détachement de couches ultra-minces de silicium pour le photovoltaïque », Thèse doctorale de l’université d’Orléans, 2016.
- [9]- A.W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, “22.8% efficient silicon solar cell,” *Applied Physics Letters*, vol. 55, pp. 1363–1365, Sept. 1989.
- [10]- J. Kraiem, P. Papet, O. Nichiporuk, S. Amtblan, J.-F. Lelievre, S. Quoizola, A. Fave, A. Kaminski, P.-J. Ribeyron, C. Jaussaud, and M. Lemiti, “Elit Process : Epitaxial Layers for Interdigitated Back Contacts Solar Cells Transferred,” in Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, vol. 1, pp. 1126–1129, May 2006.

- [11]- M. A. Green, "The Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) : From conception to mass production," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 190–197, Dec. 2015.
- [12]- W. Kern and D. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA review*, 31:187-206,1970
- [13]- A. Cuevas, T. Allen, J. Bullock, Skin Care for healthy silicon solar cells, in: 42nd Photovolt. Spec. Conf., IEEE, New Orleans, LA, USA, 2015: pp. 1-6
- [14]- L. Barraud, Z. C. Holman, N. Badel, P. Reiss, A. Descoeudres, C. Baltaaglia, et al., Hydrogen doped indium/indium tin oxyde bilayer for high-efficiency silicon heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 115 (2013) 151
- [15]- S. Dubois, « Influence des interactions impuretés-défauts et impuretés-impuretés sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïque au silicium cristallin », Paul Cezanne Marseille 3, 2007.
- [16]- S. Personic, Etude des mécanismes de rupture du silicium induit par implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart-Cut, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, SOITEC (2007).
- [17]- Woo H. J., Choi H. W., kim J. K., Kim G. D., Hong W., Choi W. B., Bae Y. H. (2005)Thick Si-on-insulator wafers formation by ion-cut process, *Nuclear Instruments andMethods in Physics Research B*, 241:531-535
- [18]- Pei Z. J., Billingsley S. R., Miura S. (1999) Grinding induced subsurface cracks insilicon wafers, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 39:1103-1116
- [19]- Haapalinna A., Nevas S., Pähler D. (2004) Rotational grinding of silicon wafers: subsurfacedamage inspection, *Materials Science and Engineering B*, 107:321-331
- [20]- Biswas K., Kal S. Etch characteristics of KOH, TMAH and dual doped TMAHfor bulk micromachining of silicon, *Microelectronics Journal*, 37:519-525, 2006
- [21]- B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A.M. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, C ; Maleville and B. Ghyselen, The generic nature of the Smart-Cut process for thin film transfer. *Journal of Electronic Materials*, vol. 30, No. 7, 2001.
- [22]- R. J. Schwartz. « Silicon solar cells for high concentration applications. » In IEEE International Electron Devices Meeting, Washington D. C, pages 352. IEEE.1975

- [23]- M. K. Mat Desa, S. Sapeaia, Sopiana K. Azharia, M.Y. Sulaimana, N. Amina, and S. H. Zaidia. « Silicon back contact cell configuration: A pathway toward higher efficiency. » *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60 :1516-1532, 2016
- [24]- K. Masuko, M. Shigematsu, T. hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, Y. Yoshimura, and al. « Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. *IEEE journal of photovoltaics*, 4(6): 1433-1435, 2014
- [25]- J. Bisquet, *Nanostructured Energy Devices: Equilibrium Concepts and Kinetics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2014.
- [26]- L. G. G. Sarabia. *Characterization of alternative carrier selective materials and their application to heterojunction solar cells. Thèse doctorale de l'Université Polytechnique de Catalogne*, 2017.

Conclusion générale

L'implantation d'hydrogène à haute énergie (MeV) est un procédé compétitif qui permet le détachement des couches minces de silicium sans perte de matière. Cependant, ce procédé a une double limite. D'un côté, le rendement du silicium est limité à 29 % dans la théorie (Shockley-Queisser) indépendamment de son épaisseur. D'autre part, les performances de cellules à base de ces couches minces restent encore faibles. Tenant compte de ces contraintes, cette thèse avait pour objectif l'optimisation des cellules homojonctions de silicium en couche mince et ensuite l'étude d'une cellule CZTS/Si.

Par simulation numérique, nous avons étudié l'impact de la réduction de l'épaisseur du silicium sur les performances de la cellule en couche mince. Les résultats ont montré que la réflectivité en face arrière était un paramètre important pour limiter la diminution de la densité de courant. En effet, elle permet de rallonger le trajet de la lumière dans la cellule pour permettre aux rayons lumineux de pouvoir être absorbés et réabsorbés.

La simulation a surtout montré que l'amélioration des performances passe par :

- Une amélioration de la durée de vie. Il a été montré que le rendement pouvait passer de 9.1 à 15% quand la durée de vie de porteurs de charges passait de 1 à 200 μs .
- L'optimisation de la profondeur et du dopage de l'émetteur et du BSF. Nous avons déterminé une épaisseur de 0,3 μm pour un dopage de 10^{19} at/cm^3 pour l'émetteur et une épaisseur de 0,6 μm pour un dopage de $2.10^{19} \text{ at/cm}^3$ pour le BSF qui sont des valeurs optimales.

En combinant l'amélioration de la durée de vie et l'optimisation de l'émetteur et du BSF un rendement de 20% peut être obtenu. Ce rendement est proche des rendements records dans les cellules à base de couches minces de silicium.

Dans le cas de la cellule tandem CZTS/Si la simulation a été réalisée à partir d'une diode tunnel intégrée dans la cellule silicium (*Bottom Cell*). Ensuite, l'épaisseur de la cellule à base de CZTS couramment utilisée dans la littérature a été réduite afin de permettre une bonne absorption de la cellule à base de silicium. Ainsi, des épaisseurs de 80 nm de CZTS et de 40 nm pour la jonction tunnel sont les valeurs optimales que nous avons trouvées par la simulation. Ce qui a permis d'obtenir un rendement de 26%.

Les paramètres tels que le dopage du BSF, la résistance série dans le CZTS ont été simulés. L'optimisation de ces paramètres a permis d'obtenir un rendement de 27,68%.

Au chapitre IV, nous avons réalisé une étude sur le traitement thermique de détachement du silicium implanté d'hydrogène à une énergie de 2,5 MeV avec une fluence de $8 \cdot 10^{16} \text{at. cm}^{-2}$. Cette étude a montré que les budgets thermiques de 700°C pendant au moins 20 minutes ou 800°C pendant 5 permettent le détachement des films de plus de 12cm^2 avec une épaisseur de 67 μm .

Le résultat des cellules réalisées à partir de ces couches minces montre :

- Le rendement de ces cellules reste faible et comparable aux études précédemment réalisées au CEMHTI, c'est-à-dire, des rendements inférieurs à 10%.

- Après analyses, nous avons associé ces faibles performances aux défauts induits par l'implantation d'hydrogène pour le détachement du silicium. Ces défauts essentiellement localisés en fin de parcours des ions sont des platelets et des microfissures.

- Le décapage de cette zone de fin de parcours réalisé après un deuxième recuit à 1000°C pendant une heure nous a permis d'améliorer considérablement la durée de vie des porteurs dans nos couches : ces durées de vie sont passées de 0,9 μs à 116 μs après un décapage de 7 μm de silicium.

- Les premiers résultats obtenus sur les cellules réalisés après décapage montrent une très forte amélioration du V_{OC} qui était le paramètre le plus affecté dans les cellules à l'aide des couches non décapées.

Finalement, une cellule solaire IBC a été réalisée à l'aide d'un film de silicium obtenu par le procédé de polissage. Ce qui a permis d'étudier l'impact de la réduction de l'épaisseur du silicium pour un substrat ayant très peu de défauts. Les résultats ont montré que le V_{OC} n'est pas affecté dans le cas des échantillons polis contrairement à ce qu'il était dans nos couches minces obtenues par implantation d'hydrogène.

Perspectives

La densité de courant de nos cellules en couches minces montre une faible absorption qui est liée à la diminution de l'épaisseur de la couche active de la cellule. Une des approches pour augmenter la réflectivité en face arrière est d'utiliser les nanoparticules d'argent. En effet, des études montrent que des nanoparticules d'argent de 57nm de diamètre déposées sur la face arrière des cellules solaires créent l'effet plasmonique en permettant une augmentation de l'absorption dans le domaine des faibles énergies. Ainsi, l'utilisation de cette technologie pourrait nous servir de réflecteurs pour l'amélioration du chemin optique de la lumière.

La simulation de la cellule tandem CZTS/Si en couche mince, montre que le rendement de conversion pourrait atteindre 27 %. Cependant, les approches réalisées jusqu'ici dans la littérature n'ont pas donné de rendement satisfaisant par la méthode de croissance monolithique. Une combinaison d'une diode tunnel intégrée dans la cellule Bottom en silicium et un collage des cellules Top et Bottom doivent être étudiés pour éviter la contamination du silicium lors de croissance du CZTS qui est pour l'instant le facteur limitatif.

La technologie IBC permet de réaliser des cellules avec de haut rendement de conversion. Des rendements de plus de 26% sont rapportés dans la littérature. Dans notre prochaine étape, tout en améliorant la qualité de nos échantillons par l'optimisation du décapage, est de réaliser des cellules dans cette technologie avec des couches minces provenant de nos échantillons détachés par implantation d'hydrogène à haute énergie.

Annexe 1

Il existe plusieurs équations qui permettent d'interpréter le taux de transmission dans une jonction tunnel :

Modèle de Tsu-Esaki

Ce modèle a été présenté en 1973 par Tsu et Esaki, il est basé sur le calcul du coefficient de transmission d'un électron comme étant fonction seulement du vecteur d'onde k_l de l'électron dans un potentiel périodique V à une dimension :

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

TC est le coefficient de transmission, m_e est la masse effective de l'électron, E_l est l'énergie de l'électron ayant un vecteur k_l et E_{Fn}, E_{Fp} sont respectivement les niveaux de Fermi respectivement des électrons et des trous.

Ce modèle est un modèle de base dans la mesure qu'il est difficile, comme dans notre cas où le milieu cristallin n'est pas homogène, de négliger l'aspect des autres paramètres dans la transmission des électrons d'une position à l'autre de la barrière de potentiel.

Modèle de Kane

Le modèle de Kane est une adaptation de la théorie développée par Keldysh et de Karlovsky sur les semi-conducteurs soumis à un fort champ électrique. Kane ne calcule pas directement le coefficient de transmission, mais une fonction de la densité effective d'état qui tient compte des trois phases de la densité de courant :

$$D_{Kane} = \int [f_1(E_1) - f_2(E_2)] \left[1 - \exp\left(-\frac{E_1}{E_t}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{E_2}{E_t}\right) \right] dE \quad 2$$

E_1, E_2 sont respectivement les énergies de la particule avant et après l'effet tunnel, E_t est la composante transversale de l'énergie.

Modèle de Hurkx

Dans ce modèle Hurkx ne calcule pas directement la densité de courant mais le taux de recombinaison des porteurs lors du passage d'une bande d'énergie à une autre à travers l'effet tunnel. Il propose une simplification du modèle de Kane :

$$R_{BTBT} = -B|F|^\sigma D_{Kane} \exp\left(\frac{-F}{F_0}\right) \quad 3$$

L'expression proposée par Hurkx dans le modèle de Kane est :

$$D_{Hurkx} = \frac{1}{\exp\left(\frac{-E_{Fp}-qV}{k_B T}\right)+1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{-E_{Fn}-qV}{k_B T}\right)+1} \quad 4$$

σ est un coefficient égale à 2 pour un semi-conducteur à gap direct et 2.5 pour un semi-conducteur à gap indirect, F est le champ électrique (electric field) et B une constante.

Calcul du Coefficient de transmission

Le coefficient de transmission TC dans la mécanique quantique est la probabilité qu'une particule d'énergie E devant un potentiel V d'épaisseur w de se retrouver de l'autre côté de la barrière. En accord avec cette théorie, dans notre cas, le potentiel ne change pas : $V = V_0$ donc l'épaisseur de la barrière et l'énergie des électrons photogénérés sont les paramètres à considérés. Il existe plusieurs méthodes pour calculer TC à partir des modèles que nous avons notés, cependant parmi ces méthodes deux sont généralement utilisées pour leur efficacité : c'est la méthode des matrices (TM : Transfer matrix method) et la méthode WKB (Wentzel-Kramers-Brouillon). La méthode des matrices est basée sur le formalisme de Dirac à partir des Poslulats décrivant l'état d'un système physique à un instant donné par les vecteurs Ket et $Bras$ et la notion d'Opérateur Observable. Cette approche n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail. La méthode WKB est une approche à une dimension, c'est elle que notre simulateur SCAPS 1D utilise pour calculer la valeur de TC ainsi de remonter à J_{sc} .

Annexe 2

Le Smart-Cut[®]

C'est un procédé qui permet le détachement des couches minces, notamment du silicium pour la microélectronique. Les différentes étapes sont décrites sur la Figure I.

Sur la surface d'un substrat de silicium A est déposée une couche d'oxyde d'épaisseur comprise entre 10 nm et 2 μm , qui servira par la suite de couche d'isolation. De l'hydrogène (ou de l'hélium) est implanté, de l'ordre de quelques dizaines de keV (entre 20 et 250 keV en général), dans le substrat dont l'énergie détermine la profondeur de pénétration de ces ions. Ensuite un wafer B (le raidisseur) est collé sur le wafer A par adhésion moléculaire, suivi d'un recuit thermique entre 300 et 600 °C. Ce recuit servira à la fois à consolider le collage mais surtout à alimenter les défauts créés par l'implantation, en hydrogène gazeux. Ces défauts, appelés platelets, orientés suivant des plans de moindre énergie, vont évoluer en nano fissure, microfissure, jusqu'au détachement pleine plaque.

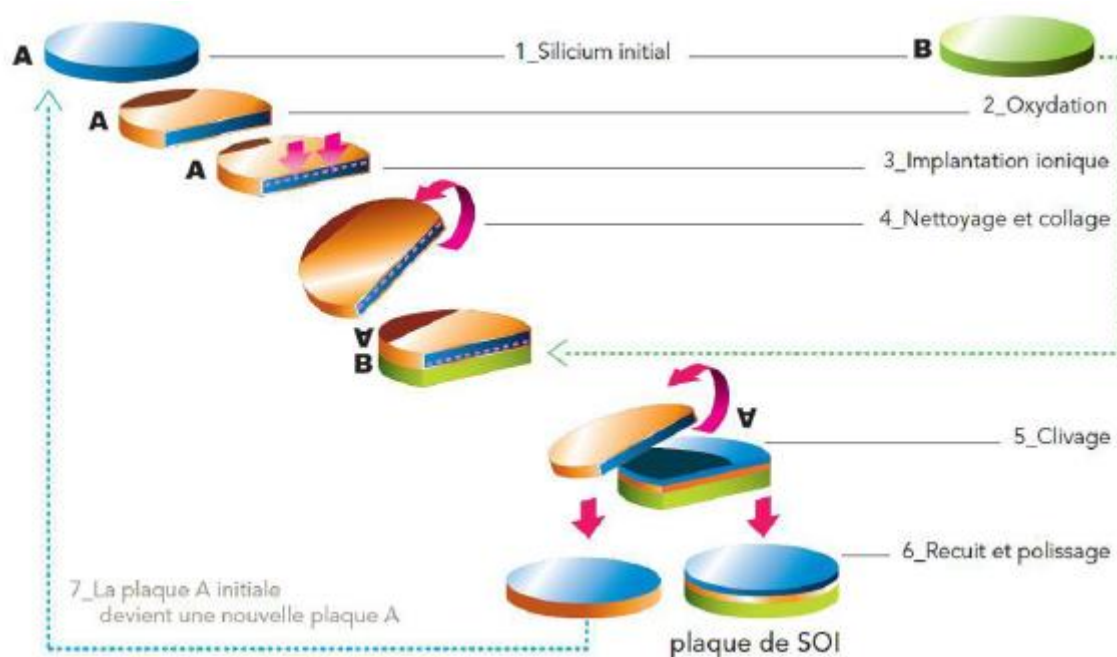


Figure 1 Description des étapes du procédé Smart-CutTM

Après de détachement, le SOI obtenu, constitué d'une mince couche de silicium sur l'oxyde, subira un recuit autour de 1100 °C qui aura pour but principal d'enlever les défauts causés lors de l'implantation. Après un polissage le SOI est prêt pour être utilisé. Ce procédé

s'applique aussi aux détachements d'autres types de semi-conducteurs : germanium (Ge), arséniure de gallium (GaAs), carbure de silicium (SiC), etc.

Le procédé Smart-Cut s'appuie sur des implantations à basse énergie (keV) et l'utilisation d'un wafer B comme raidisseur. De plus, l'épaisseur détachée est contrôlable mais trop faible pour les applications photovoltaïques.

Etudes et modélisations des substrats ultraminces de silicium et de leur application au photovoltaïque

Résumé

Les cellules solaires à base de silicium mono et multi cristallin dominent le marché du photovoltaïque. En effet, plus de 90% des panneaux sur le marché sont à base de silicium. Cependant, il se pose au moins deux problèmes majeurs qui impactent les cellules à base de ce matériau. D'abord, leur rendement au laboratoire est de 26,3%, une valeur proche de la limite théorique de 29,4% d'après la théorie Shockley Queisser. Ensuite, le coût de production des cellules à base de silicium est élevé à cause entre autres, des pertes de matière première. Ces deux problématiques ont été abordées d'une part en réduisant l'épaisseur du silicium et d'autre part en intégrant ces couches dans une structure tandem.

Pour absorber le spectre solaire, classiquement on utilise des couches de 200 μ m, alors que des épaisseurs inférieures à 100 μ m seraient suffisantes. L'implantation d'hydrogène à haute énergie permet de réaliser des substrats d'épaisseur variant de 15 à 100 μ m. Ainsi, nous avons obtenu des substrats de 48 et 70 μ m avec des énergies d'implantation respectivement de 2 et 2,5 MeV. C'est un procédé fiable et reproductible. Cependant, la réduction de l'épaisseur peut entraîner une création importante de défauts dans le substrat si un traitement n'est pas appliqué après le détachement. Des études par simulation, sous le logiciel SILVACO-TCAD, nous ont permis d'étudier l'impact des recombinaisons en surface et en volume sur les performances des cellules solaires à base de couches minces de silicium cristallin. Des mesures de durées de vie des porteurs minoritaires photogénérés par la méthode Quasi- Steady- State Photoconductance (QSS-PC) ont été réalisées afin de mesurer l'impact des contraintes résiduelles après le détachement. Par ailleurs, nous avons utilisés ces films de silicium pour servir de cellule Bottom (cellule d'en bas) dans des structures de type tandem. Des simulations sur le logiciel SCAPS-1D ont été réalisées pour étudier les performances d'une telle cellule combinant le CZTS (Copper, Zinc, Tin, Sulfide) (Top cell, cellule d'en haut) et le silicium cristallin en couche mince (Bottom cell) dont un rendement de conversion de plus de 27% a été obtenu.

Mots clés : Couche mince silicium, Implantation d'hydrogène, Cellules tandem

Studies and modeling of ultrathin silicon substrates and their application to photovoltaic

Summary

Silicon solar cells dominate the photovoltaic market; over 90% are Si based. However, there are at least two major problems that impact cells made from this material. First, cell efficiency is 26.3 % close to the theoretical limit value of 29,4% by Shockley Queisser theory. Then, the high production cost is due various factors including consumption and lose of raw material. These two issues have been addressed by the means of thickness detachment technique and its integration with thin film material in so-called tandem structures. To absorb the solar spectrum layer of 200 μm are currently used, whereas thicknesses ranging from 15 to 100 μm . The implantation of high energy hydrogen makes it possible to produce substrates with thicknesses ranging from 15 to 100 μm . Thus, we obtained crystalline silicon substrates of 48 and 70 microns for energies of 2 and 2.5 MeV respectively. It is a reliable and reproducible process. However, reducing the thickness can lead to a significant formation of defects in the substrates without treatment after thin film transfer. Simulation studies using SILVACO-TCAD software have enable us to study the impact of surface and volume recombination on the performance of solar cells produces from thin layer of c-Si. Lifetime measurements of minority carriers generated by the Quasi- Steady- State Photoconductance (QSS-PC) method were carried out in order to measure the impact of residual stresses after detachment. Furthermore, we used these c-Si films to serve as a bottom cell tandem-type structure. Simulation with SCAPS-1D software were performed in order to study the performance of such a tandem combining CZST (Copper, Zinc, Tin, Sulfide) (Top cell) and c-Si in thin-film (Bottom cell) of which an efficiency greater than 27 % was obtained.

Key words : Thin-film silicon, Ions implantation, tandem solar cells

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

(CEMHTI - UPR3079 CNRS)

CEMHTI - UPR3079 CNRS. Site Cyclotron. CS 30058. 3A rue de la Férollerie. 45071 Orléans Cedex 2.

