

Thèse

Réalisation de nouvelles structures de cellules
solaires photovoltaïques à partir de
couches minces de silicium cristallin
sur substrat de silicium
préparé par frittage de poudres

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : Électronique, Électrotechnique, Automatique

Par
Mailys Grau

(Ingénieur ESPCI)

Soutenue le 4 mai 2012 devant la Commission d'examen

Jury

ALCUBILLA Ramón	Professeur	Rapporteur
KAMINSKI-CACHOPO Anne	Professeur	Rapporteur
LEMITI Mustapha	Professeur	Directeur
MISSIAEN Jean-Michel	Professeur	Examineur
SERRA João	Professeur	Examineur
STRABONI Alain	Professeur	Examineur

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon – INSA de Lyon
et à l'entreprise S'TILE

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier Mustapha Lemiti et Alain Straboni pour m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse, mais aussi pour m'avoir guidé tout au long de celle-ci.

Je remercie aussi Ramón Alcubilla, Anne Kaminski-Cachopo, Jean-Michel Missiaen et João Serra de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je voudrais sincèrement remercier tout le personnel technique qui fait tourner le laboratoire, et en particulier Khaled Ayadi et Joëlle Grégoire. Leur travail et leur dévotion sont souvent sous-appréciés, alors que sans eux nous ne pourrions pas faire de choses aussi intéressantes sur la plateforme. Un grand merci aussi à Philippe Girard, qui sauve des vies tous les jours à coups d'électronique, et à Robert Perrin pour m'avoir appris la plomberie. Je remercie encore Evelyne Thomas et Laurence Gramain (profitez bien de la retraite !), Virginie Lagarde, Armel Descamps, Christiane Dubois, Andreï Sabac, Brice Gauthier, Cécile Jamois, Christophe Malhaire qui m'ont tous aidé à un moment ou à un autre dans mon travail de thèse.

Je remercie les membres de l'équipe photovoltaïque, avec qui j'ai eu de nombreux bons moments et discussions intéressantes. Merci à Alain Fave, avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant ces trois ans, Erwann Fourmond, Tetyana Nychporuk, Danièle Blanc-Pélessier, Fabien Mandorlo (prends bien soin du réacteur !), Barbara Bazer-Bachi et Caroline Boulord, Maxime Forster, Hubert Hody, Julien Dupuis, Romain Couderc, Gilles Poulain et Aurélien Gaufres, ainsi que les deux stagiaires que j'ai encadré, Antoine Debore et Nguyễn Nhat Thai.

Merci à toute l'équipe de S'TILE, pour leur accueil, leur générosité et leur bonne ambiance. Je remercie Pierre Bellanger, David Blangis, Laëtitia Desclaux, Gaëtan Lorrillère, Damien Joyau, Alioune Sow, Bertille Sionneau, Elise Leclère, Florent Dupont, Jean-Baptiste Brette, Youssouf Boye, Emmanuel Turlot et ce sacré Tomo Skelo !

J'aimerais aussi remercier mes amis, pour être toujours là quand il faut et en particulier ceux que j'ai accompagnés sur les marches d'escaliers pendant ces trois années de thèse. Enfin, je souhaite remercier mes parents, mes sœurs et surtout Etienne, qui m'a soutenue tout au long de cette thèse et bien avant encore, dans les pires comme dans les meilleurs moments.

RESUME

Les cellules photovoltaïques en couches minces de silicium cristallin sont des candidates prometteuses pour réduire le prix du watt-crête de l'énergie photovoltaïque, grâce à une très faible utilisation de silicium de haute pureté. Dans notre cas, les couches actives de silicium sont supportées par des substrats, de bas coût et compatibles avec les conditions de haute température nécessaires à une croissance cristalline rapide et de bonne qualité des couches. La société S'TILE développe ces substrats, par frittage à partir de poudres de silicium, et en recristallisant les plaquettes ainsi obtenues. Le but de cette thèse est de valoriser ce substrat pour l'industrie photovoltaïque et de démontrer qu'il est adapté à la fabrication de cellules solaires à bas coût et rendement élevé.

Ces travaux utilisent le procédé d'épitaxie de silicium, qui est central pour fabriquer des cellules minces. Ils s'articulent autour de deux axes principaux. Le premier est la fabrication de cellules solaires et leur optimisation sur des substrats de référence monocristallins. Dans ce cadre, de nombreuses voies ont été explorées : l'utilisation de réflecteurs de Bragg en silicium poreux, l'optimisation du dopage de l'émetteur, la formation de gradients de dopage dans la base et l'utilisation de structures à émetteur en face arrière. Ces études ont permis d'évaluer le potentiel de ces différentes voies ; des résultats prometteurs pour l'amélioration du rendement de conversion des cellules sur couches minces ont été obtenus. Le second axe de la thèse est la fabrication de cellules sur les substrats frittés préparés par S'TILE et l'application des moyens développés dans le cadre du premier axe pour améliorer ces cellules. Les rendements encourageants obtenus ont ainsi démontré la faisabilité de cellules solaires sur les substrats réalisés par le procédé de frittage à bas coût développé par la société S'TILE.

ABSTRACT

Crystalline silicon thin-film solar cells are promising candidates to reduce the watt-peak prices of photovoltaic energy, thanks to a much smaller use of high purity silicon. In our case, the active layers of silicon are supported by substrates. These substrates have low production costs and are compatible with the high temperature process steps, which are necessary to a rapid and high-quality crystalline growth. The company S'TILE develops these substrates, by sintering silicon powders and recrystallizing the obtained wafers. The objective of this PhD thesis is to pinpoint the relevance of this substrate for the photovoltaics industry and demonstrate that it is adapted to the fabrication of solar cells with low cost and high efficiency.

This work uses the epitaxy process, which is central to fabricate these thin-film cells. It is organized in two main axes. The first one is the fabrication of solar cells and their optimization on monocrystalline reference substrates. Several optimization pathways have been tested: the use of porous silicon Bragg reflectors, the optimization of emitter doping, the base variable doping and the use of rear emitter structures. The studies permitted to unveil the potential of each pathway; promising results were obtained for the improvement of thin-film solar cell conversion efficiency. The second axis of the thesis is the cell fabrication on the substrates prepared by S'TILE and the application of the means developed in the first axis to improve these cells. Encouraging efficiencies have demonstrated the feasibility of solar cells on the substrates made by the low-cost process developed by S'TILE.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	3
Résumé	4
Abstract.....	5
Table des matières	6
Introduction.....	9
Chapitre I. État de l'art	15
I.1 Les cellules solaires conventionnelles	17
I.1.1 Le contexte énergétique	17
<i>I.1.1.1 La situation énergétique mondiale</i>	<i>17</i>
<i>I.1.1.2 La place du photovoltaïque</i>	<i>18</i>
<i>I.1.1.3 Les différentes filières du photovoltaïque</i>	<i>21</i>
I.1.2 Fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin.....	22
<i>I.1.2.1 Principe de fonctionnement</i>	<i>22</i>
<i>I.1.2.2 La cellule idéale</i>	<i>23</i>
<i>I.1.2.3 Les pertes physiques et technologiques</i>	<i>25</i>
I.1.3 Le procédé de fabrication de cellule solaire en silicium massif	28
<i>I.1.3.1 Le matériau silicium</i>	<i>28</i>
<i>I.1.3.2 Les plaquettes de silicium</i>	<i>30</i>
<i>I.1.3.3 Les cellules solaires et les modules</i>	<i>31</i>
I.2 Les cellules solaires en couches minces de silicium cristallin.....	32
I.2.1 Caractéristiques principales.....	32
<i>I.2.1.1 Avantages des cellules minces</i>	<i>33</i>
<i>I.2.1.2 Éviter les pertes en absorption</i>	<i>35</i>
<i>I.2.1.3 Éviter les pertes par recombinaison</i>	<i>37</i>
<i>I.2.1.4 Difficultés technologiques</i>	<i>38</i>
I.2.2 Etat de l'art sur le rendement des cellules minces	39
<i>I.2.2.1 Approche hauts rendements sur silicium de haute qualité</i>	<i>39</i>
<i>I.2.2.2 Approche sur substrats bas coût</i>	<i>42</i>
<i>I.2.2.3 Transfert de couche</i>	<i>46</i>
I.3 L'entreprise S'TILE et son procédé	49
I.3.1 Présentation de l'entreprise	49
I.3.2 La recristallisation des plaquettes frittées	51
<i>I.3.2.1 Les techniques de recristallisation</i>	<i>51</i>
<i>I.3.2.2 Caractéristiques des plaquettes obtenues</i>	<i>52</i>
I.4 Conclusion du Chapitre I	54
Chapitre II. Épitaxie en phase vapeur	57
II.1 Notions théoriques.....	59
II.1.1 Terminologie	59
II.1.2 Le système Si-H-Cl.....	60
<i>II.1.2.1 Les gaz précurseurs</i>	<i>61</i>

II.1.2.2	<i>Déroulement de l'épitaxie</i>	61
II.1.2.3	<i>Les différents régimes</i>	63
II.1.2.4	<i>Cinétique</i>	65
II.1.2.5	<i>Dynamique des fluides</i>	67
II.1.2.6	<i>Influence de l'orientation cristalline</i>	69
II.1.3	Le dopage	70
II.1.4	Les défauts	72
II.2	Étude expérimentale.....	73
II.2.1	Description du réacteur utilisé	73
II.2.2	Le processus d'épitaxie	75
II.2.3	Rendement de l'épitaxie.....	76
II.3	Caractérisation des couches obtenues	77
II.3.1	Vitesse de croissance	77
II.3.2	Qualité du matériau.....	78
II.3.2.1	<i>Mesures électriques</i>	78
II.3.2.2	<i>Autres mesures</i>	80
II.3.3	Dopage des couches épitaxiées	81
II.3.3.1	<i>Calibration du dopage</i>	81
II.3.3.2	<i>Application aux structures de cellules photovoltaïques</i>	82
II.4	Conclusion du Chapitre II	84
Chapitre III.	Fabrication de cellules minces par un procédé classique.....	85
III.1	Procédé de fabrication de référence	87
III.2	Fabrication de cellules sur des substrats de référence.....	89
III.3	Fabrication de cellules sur des substrats bas-coût	91
III.3.1	Cellules sur substrat recristallisé pleine plaque.....	91
III.3.2	Cellules sur substrat recristallisé par ZMR	95
III.3.3	Discussion	97
III.4	Possibilités d'amélioration de ce procédé	99
III.5	Conclusion du Chapitre III.....	99
Chapitre IV.	Fabrication de cellules minces par des procédés innovants	101
IV.1	Développement de cellules avec dopage optimisé	103
IV.1.1	Modification de l'émetteur	104
IV.1.2	Modification de la base	106
IV.1.2.1	<i>Éléments de théorie</i>	106
IV.1.2.2	<i>Profils de dopage utilisés</i>	108
IV.1.2.3	<i>Résultats cellule sur substrats de référence</i>	110
IV.1.3	Conclusions et perspectives des travaux sur l'optimisation du dopage	113
IV.2	Développement de cellules avec miroir de Bragg poreux	114
IV.2.1	Fonctionnement d'un réflecteur de Bragg	114
IV.2.2	Généralités sur le silicium poreux.....	116
IV.2.3	Élaboration du silicium poreux	117
IV.2.3.1	<i>Anodisation électrochimique</i>	118
IV.2.3.2	<i>Calibration des paramètres d'anodisation</i>	120
IV.2.3.3	<i>Fabrication de multicouches poreuses</i>	124

IV.2.4	Traitement à haute température du silicium poreux.....	125
IV.2.4.1	<i>Restructuration du silicium poreux</i>	125
IV.2.4.2	<i>Épitaxie</i>	126
IV.2.5	Résultats sur substrats de référence.....	127
IV.2.5.1	<i>Propriétés optiques</i>	128
IV.2.5.2	<i>Propriétés électriques</i>	129
IV.2.5.3	<i>Propriétés structurelles des couches épitaxiées</i>	131
IV.2.5.4	<i>Résultats cellule</i>	132
IV.2.6	Conclusion sur les cellules à réflecteur poreux.....	134
IV.3	Application aux substrats bas-coût.....	134
IV.4	Conclusion du Chapitre IV.....	136
	Conclusion et perspectives.....	139
	Références	145
Annexe 1.	Le procédé de frittage de silicium	161
a)	Principe de fonctionnement.....	163
b)	Historique	164
c)	Méthodes expérimentales.....	164
Annexe 2.	Méthodes expérimentales	167
a)	Réponse spectrale des cellules photovoltaïques.....	169
b)	Extraction des courants de saturation des cellules solaires.....	170
c)	Mesures LBIC	172
d)	Détection d'impuretés par spectroscopie de masse d'ions secondaires.....	172
e)	Imagerie par microscopie électronique à balayage.....	173
f)	Mesures d'effet Hall.....	174
g)	Profilométrie interférométrique	175
h)	Mesure de résistivité de contact par TLM	175
Annexe 3.	Tableau des meilleurs rendements de cellules minces de silicium cristallin obtenus dans l'état de l'art.....	179
	FOLIO ADMINISTRATIF.....	184

INTRODUCTION

La situation énergétique mondiale actuelle et son évolution dans le futur sont des problématiques extrêmement importantes, qui concernent l'ensemble de l'humanité. L'énergie issue de sources fossiles, qui est très largement utilisée aujourd'hui, est polluante, rejette d'importantes quantités de gaz à effets de serre, génère des tensions géopolitiques et des problèmes de sûreté. De plus la quantité disponible de ces ressources va s'amenuiser à plus ou moins brève échéance. Les importantes conséquences environnementales et sociétales de nos modes de production et de consommation d'énergie nous amènent donc à devoir complètement repenser ceux-ci afin de les rendre plus durables.

Une partie importante de la solution à cette problématique réside dans l'accroissement de la part des énergies renouvelables dans le bouquet énergétique. En effet, ces énergies rejettent moins de gaz à effet de serre et de polluants, et ont une source d'énergie qui ne s'épuisera pas à cause d'une utilisation intensive.

Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque, qui est la conversion directe de l'énergie que nous envoie le soleil en électricité, a un rôle majeur à jouer. En effet, entre autres avantages, elle utilise une source d'énergie renouvelable, abondante et bien distribuée dans le monde. De plus, son impact sur l'environnement est parmi les plus faibles. Le développement de sa capacité installée est rapide, mais encore retenue par les coûts de production des systèmes photovoltaïques, et en particulier ceux des cellules solaires.

La technologie la plus largement utilisée actuellement pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin, et l'on conjecture que cela restera le cas dans les prochaines années à venir. Ces cellules solaires sont fabriquées à partir de plaquettes de silicium très purifié, d'une épaisseur de l'ordre de 200 μm . Cette filière bénéficie d'une maturité industrielle qui lui assure beaucoup de force. Afin de poursuivre et d'accélérer les baisses de coûts du photovoltaïque, il est nécessaire d'effectuer un saut technologique. Ce travail de thèse vise au développement de nouvelles techniques et idées pour réduire ces coûts.

La stratégie utilisée dans cette thèse pour réduire les coûts du photovoltaïque est de fabriquer des cellules en couches minces de silicium cristallin. Ce type de cellules permet des coûts de fabrication plus modérés car elles utilisent dix fois moins de ce coûteux silicium purifié. De plus, leur mode de fabrication diffère peu de celui des cellules conventionnelles, rendant leur industrialisation plus aisée. Cependant cette technologie se heurte au besoin d'un substrat, servant de support, remplissant un cahier des charges très contraignant sur le plan technologique, notamment en termes de non-contamination, de conductivité électrique et de coefficients d'expansion thermique, tout en nécessitant d'être capable d'être produit à large échelle avec des coûts bas. L'entreprise S'TILE développe un substrat remplissant toutes ces contraintes technologiques et économiques. Il est formé en frittant des poudres de silicium et en recristallisant les plaquettes ainsi obtenues. Ce substrat peut être fabriqué avec des coûts bien plus bas que ceux des plaquettes de silicium conventionnelles.

Cette thèse est le fruit du partenariat entre une start-up de Poitiers, S'TILE, qui développe les substrats innovants pour les cellules solaires et finance la thèse dans le cadre d'une convention CIFRE, et l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, qui apporte le savoir-faire en fabrication et caractérisation de cellules solaires. Le but de cette thèse est de valoriser ces substrats pour

l'industrie photovoltaïque et de démontrer qu'ils sont adaptés à la fabrication de cellules solaires en couches minces, à bas coût et rendement élevé.

Deux aspects principaux structurent ce travail de thèse. Le premier est le travail de mise au point de différentes variantes du procédé cellule sur des substrats de référence, et le second est l'application de ces procédés sur les substrats à bas coût de S'TILE. Ainsi, de nombreuses structures ont été testées : avec ou sans réflecteur entre la couche active et le substrat, avec un dopage de la base de type p ou de type n, avec différents profils de dopage, à la fois pour l'émetteur et pour la base de la cellule.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre dresse une description du contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse. Tout d'abord le contexte global du photovoltaïque y est décrit, en particulier la filière du silicium cristallin, qui constitue à elle seule 80 % du marché photovoltaïque. La physique du fonctionnement de ces cellules ainsi que leur procédé de fabrication y sont exposés, car il s'agit de la technologie de référence par rapport à laquelle se positionne notre recherche. Puis le principe des cellules en couches minces de silicium cristallin, leur fonctionnement et leurs défis, sont expliqués, ainsi qu'un état de l'art de ce domaine du photovoltaïque. Le troisième volet de ce chapitre est consacré à l'entreprise S'TILE et aux spécificités des substrats qu'elle crée à partir de poudre de silicium.

Le second chapitre est consacré au procédé d'épithaxie en phase vapeur de silicium. En effet, ce procédé est central dans notre étude car ce sont les couches des cellules solaires, réalisées par cette technique, qui seront actives pour la conversion photovoltaïque. Le fonctionnement chimique et les différents paramètres influençant la cinétique de réaction, la qualité des couches et leur dopage sont exposés dans ce chapitre. Les aspects expérimentaux du prototype utilisé au laboratoire INL et les caractéristiques structurales et électriques des couches ainsi formées sont également discutés.

Le troisième chapitre présente le procédé de référence que nous avons appliqué pour fabriquer des cellules en couches minces de silicium cristallin. Le procédé en lui-même est décrit, ainsi que les résultats qui ont été obtenus sur des substrats monocristallins. Ceci constitue ainsi notre standard. Les résultats de ce procédé sur les substrats de S'TILE sont aussi exposés, ils permettent de comparer les substrats fabriqués par deux techniques différentes : la recristallisation en pleine plaque et la recristallisation par zone fondue. Cette étude a, de plus, mis en évidence la nécessité de modifier le procédé de fabrication pour augmenter les rendements.

Le quatrième chapitre montre les recherches qui ont été effectuées pour améliorer les rendements de conversion par rapport au procédé du chapitre précédent. Deux voies principales ont été étudiées pour cela. La première est de modifier le dopage lors de l'épithaxie de la couche active. Ainsi, il a été possible de former les émetteurs in-situ lors de l'épithaxie, à la place d'une formation lors de la diffusion de phosphore, qui constitue une étape supplémentaire de procédé. Des structures de cellules de type n à émetteur en face arrière ont également été testées, ainsi que des variations de dopage de la base des cellules afin de générer un champ interne. Toutes ces modifications du procédé étant compatibles entre elles, les combinaisons

sont nombreuses. Elles ont été appliquées aux cellules sur les substrats de référence monocristallins et sur ceux à base de fritté de silicium. Les résultats obtenus sont discutés afin d'identifier les meilleures voies d'amélioration de procédé.

Au cours de cette thèse, nous avons fabriqué des cellules solaires par épitaxie de silicium sur des substrats de silicium monocristallin et des substrats de silicium fritté et recristallisé. Les résultats obtenus ont mis en évidence le besoin d'améliorer la structure, plusieurs techniques ambitieuses ont été testées dans cette visée.

Chapitre I. ÉTAT DE L'ART

Nous nous proposons d'exposer les notions essentielles à la compréhension du sujet dans sa globalité, avant d'aborder plus en détail les travaux effectués dans le cadre de ce doctorat. Le contexte de la filière photovoltaïque y est abordé par ses aspects physiques, technologiques, mais aussi économiques. Puis les deux particularités de ce sujet de thèse sont développées, il s'agit d'une part de la fabrication de cellules de type couches minces de silicium cristallin et d'autre part du substrat original utilisé dans ce travail, fabriqué par frittage et recristallisation de poudre de silicium.

I.1 Les cellules solaires conventionnelles

I.1.1 Le contexte énergétique

I.1.1.1 La situation énergétique mondiale

La quantité d'énergie consommée n'a cessé d'augmenter au cours de l'histoire de l'humanité, conduite par l'accroissement de la population mondiale, les évolutions techniques et les améliorations des conditions de vie. L'Homme a trouvé des moyens d'obtenir cette énergie à partir de ressources diverses comme on peut le voir sur la Figure I-1. La production a ainsi atteint la quantité de 12 150 millions de tonnes équivalent pétrole pour l'année 2009 [1].

Lorsque l'on regarde la répartition de la consommation dans le monde, on observe que les pays de l'OCDE consomment près de la moitié de l'énergie mondiale, bien que leur demande n'ait augmenté qu'assez faiblement au cours des dernières décennies [1]. En revanche, les pays dont les populations sont en train d'accéder à des niveaux de vie proches de ceux des pays de l'OCDE, notamment les BRIC (Brésil, Russie, Inde, Chine), ont une demande énergétique en forte croissance, et il est pressenti que des pays en voie de développement leur emboîteront le pas dans les années suivantes. Il faut donc anticiper que la demande va continuer de croître, malgré les politiques d'économie d'énergie mises en œuvre dans différents pays.

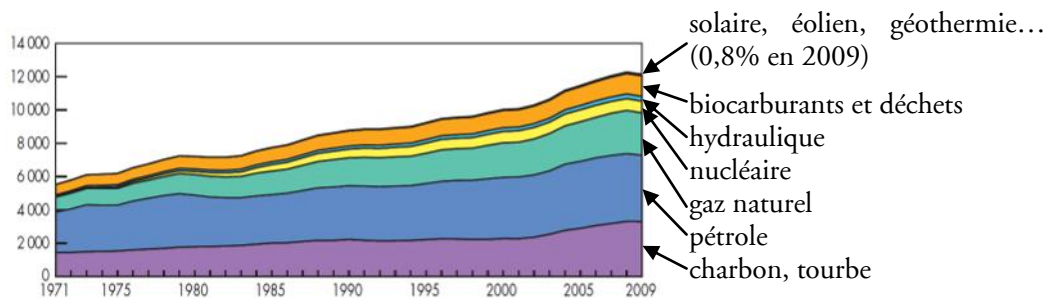


Figure I-1 Evolution de la production d'énergie primaire mondiale et répartition par source d'énergie (Mtep) [1].

Si l'on regarde maintenant les sources d'énergie, on voit que la grande majorité de l'énergie produite est issue de ressources fossiles. Celles-ci sont des ressources limitées qui arriveront en pénurie à plus ou moins brève échéance et génèrent de plus des tensions géopolitiques liées à leur répartition inégale à la surface du globe. Le charbon et les hydrocarbures relâchent des gaz à effet de serre et causent des inquiétudes sur les changements climatiques tandis que le nucléaire produit des déchets dangereux que l'on ne sait pas neutraliser et pose des problèmes de sécurité comme l'a montré la récente catastrophe de Fukushima.

Ces problèmes sont très amoindris en ce qui concerne les énergies renouvelables. La ressource est en perpétuel renouvellement, elle est mieux répartie sur le globe et ces énergies génèrent beaucoup moins de gaz à effet de serre. Cependant, elles sont encore très minoritaires dans la production d'énergie. Cela est attribué à une densité de production d'énergie faible, des coûts élevés et des rendements encore trop bas. Résoudre ces difficultés permettrait donc d'augmenter leur part dans le bouquet énergétique et ainsi d'atténuer les inconvénients que l'utilisation massive d'énergies fossiles nous fait subir. Parmi les énergies renouvelables, un candidat de choix est le photovoltaïque.

I.1.1.2 La place du photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque est issue de la conversion directe de la lumière venant du soleil, en électricité. Cette dernière est une forme d'énergie des plus pratiques car aisément exploitable pour de très nombreux usages. En tant qu'énergie solaire, elle bénéficie d'une source d'énergie permanente et qui est la plus abondante de toutes, fossiles ou renouvelables, car la radiation solaire arrivant à la surface de la terre est de 3 400 000 exajoules par an, soit 6 700 fois l'énergie produite par les Hommes en 2009 [2]. Cette ressource est de plus suffisamment bien répartie pour que son utilisation soit viable en tout point de notre planète (Figure I-2).

Son énergie peut être produite localement, ce qui réduit les pertes lors du transport et sécurise l'approvisionnement. En raison de cette production locale et de son caractère intermittent, elle nécessite d'être intégrée à une infrastructure adaptée : stockage de l'énergie pour les systèmes isolés, réseaux intelligents et relais par d'autres sources d'énergie pour les systèmes raccordés au réseau.

Un autre avantage est que l'énergie nécessaire à la production de systèmes photovoltaïques est restituée par leur fonctionnement en 1 à 3 ans seulement selon les conditions d'installation, comparé à la durée de vie de 25 ans du système [3]. Enfin il s'agit d'un produit dont l'utilisation est non polluante, silencieuse et n'entraînant pas de perturbation du milieu, si ce n'est par l'espace qu'il occupe, qui peut être très faible lorsqu'il est intégré au bâti.

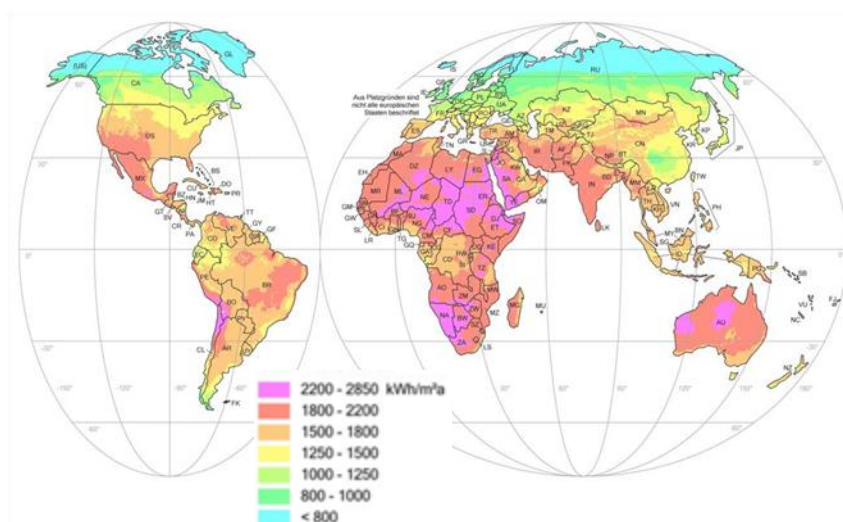


Figure I-2 Rayonnement solaire annuel sur un plan horizontal, moyenne entre 1981 et 2000. [2,4]

Les rendements des systèmes photovoltaïques sont typiquement compris entre 15 et 20 %. A titre de comparaison, l'électricité issue des centrales thermiques utilisant des ressources fossiles est obtenue avec un rendement limité par celui de leur cycle thermodynamique de Rankine, c'est-à-dire 30 à 40 %.

Sa part dans le bouquet énergétique mondial est encore très faible, mais la capacité photovoltaïque installée connaît une croissance exponentielle (Figure I-3), supérieure à celle des autres sources d'énergie. Ainsi, son taux de pénétration du marché énergétique pourrait devenir significatif dans les prochaines années. Cette croissance est portée par le marché européen, et en particulier l'Allemagne, qui représente à elle seule 43 % de la capacité installée mondiale de 2010 [5].

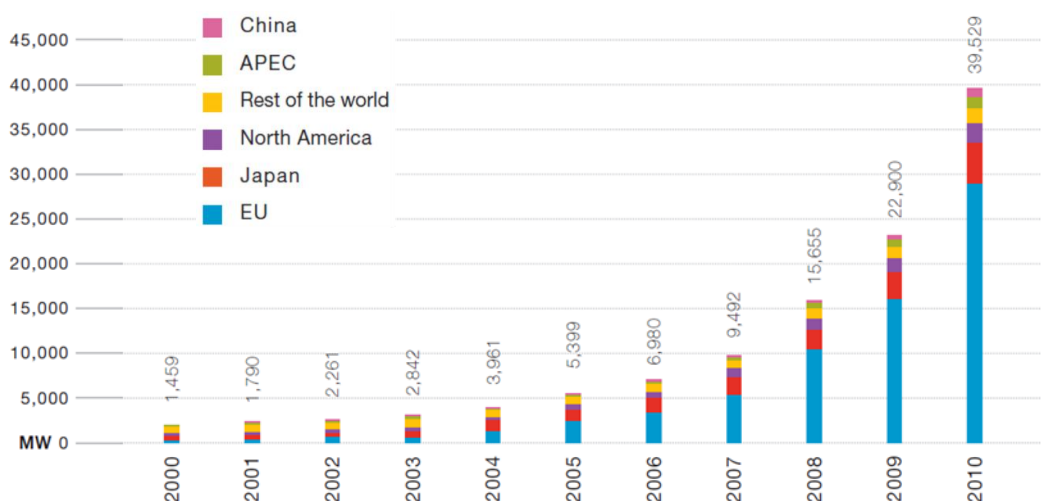


Figure I-3 Évolution de la capacité installée cumulative de systèmes photovoltaïques. [5]

Si les industries allemandes et japonaises se partageaient jusqu'à il y a peu d'années le marché mondial du photovoltaïque, c'est désormais la Chine qui domine largement la production industrielle, comme en témoignent les graphiques de la Figure I-4. Afin de rester compétitives vis-à-vis des coûts de production des pays d'Asie, les industries occidentales ont ainsi besoin de miser sur la recherche et développement.

Malgré un marché dynamique, l'énergie photovoltaïque est considérée comme chère et ce sera principalement par sa baisse des prix qu'elle pourra concurrencer les énergies fossiles. Le paramètre important pour cela est le coût de production, et notamment celui du module, en euros par watt crête (Wc), qui correspond à la puissance électrique produite dans des conditions standard d'exposition.

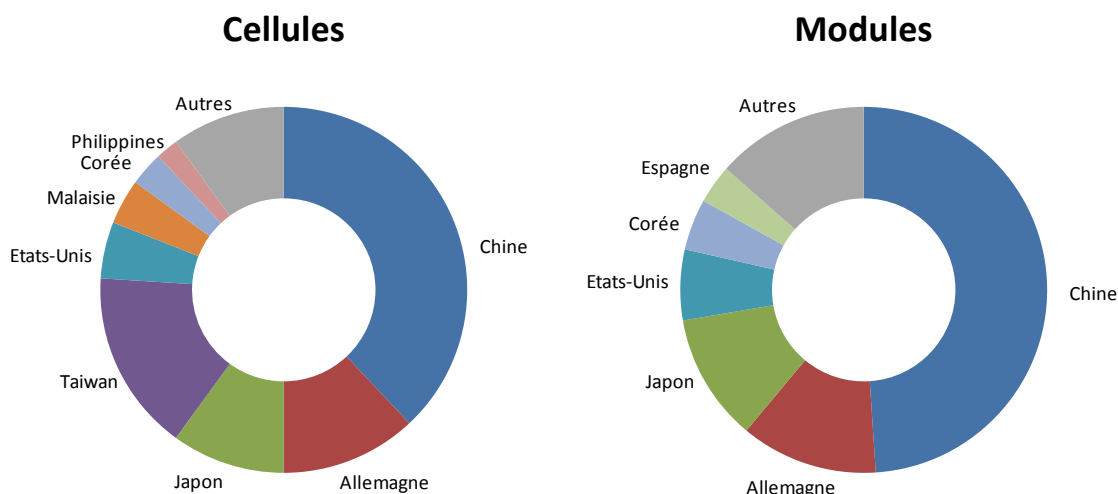


Figure I-4 Estimations de la répartition de la production mondiale de cellules et modules en 2010. [6]

Les prix de production du photovoltaïque ont jusqu'à maintenant suivi une courbe d'apprentissage, diminuant de 20 % environ chaque doublement de la capacité de production industrielle (Figure I-5). Une exception a eu lieu dans les années 2000, à l'occasion d'une pénurie de silicium purifié, qui empêcha alors les coûts de fabrication de diminuer. Cet épisode est terminé actuellement. En raison de cette réduction des prix, la parité avec le réseau, signifiant que l'électricité photovoltaïque a atteint le prix de l'électricité conventionnelle, a été atteinte ou en est proche dans de nombreux pays [7-9].

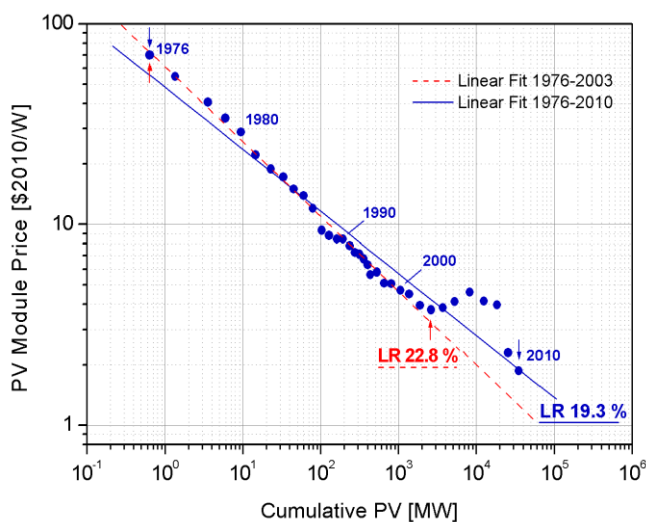


Figure I-5 Courbe d'apprentissage de la filière photovoltaïque en silicium cristallin (LR = linear rate). [10]

Au-delà du coût du module, il est à noter qu'à prix en €/Wc égal, les modules ayant le rendement le plus élevé sont les plus avantageux. Cela est dû aux coûts de l'intégration du système, qui comprend tous les éléments du système photovoltaïque hormis les modules (onduleur, câblage, châssis de montage, etc.) ainsi que les coûts du verre trempé, en face avant des modules. Ces coûts sont peu compressibles, ce qui fait qu'une technologie à rendement de conversion photovoltaïque élevé permettra d'économiser en réduisant les quantités de certains éléments par unité de puissance fournie.

I.1.1.3 Les différentes filières du photovoltaïque

Il existe différents types de modules photovoltaïques. Les modules faits de cellules de silicium cristallin sont les plus répandus, et il est généralement prédit qu'ils le resteront dans les années à venir [11]. Cette technologie représente actuellement 80 % du marché (Figure I-6). Les cellules sont constituées de plaquettes de silicium mono- ou multicristallin de 200 μm d'épaisseur environ, de forme carrée ou pseudo-carrée, de dimensions allant jusqu'à 156 mm de côté. Ces cellules sont raccordées en série et assemblées en module. Dans les parties I.1.2 et I.1.3, c'est à cette technologie que l'on fera référence.

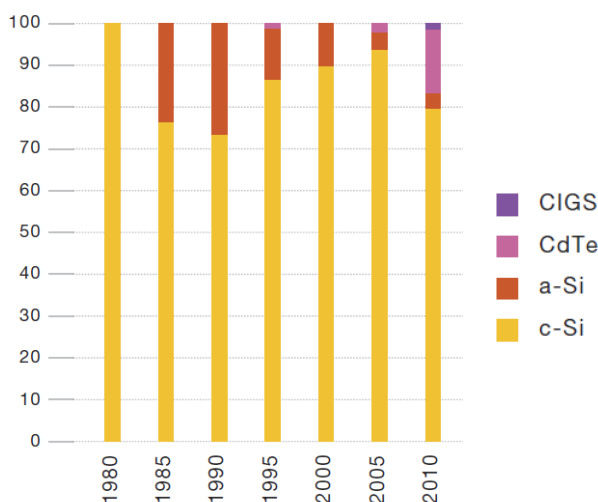


Figure I-6 Évolution de la répartition des différentes filières industrielles du photovoltaïque en parts de marché [9].

Une autre voie du photovoltaïque est la technologie couches minces. Il s'agit de modules faits d'un matériau plus absorbant que le silicium cristallin, de sorte qu'une épaisseur de quelques micromètres suffit à absorber le spectre solaire. Les couches minces industrialisées actuellement sont faites de silicium amorphe, de tellure de cadmium ou de chalcogénures (notamment les CIS faits de diséléniure de cuivre-indium et CIGS en cuivre, indium, gallium et sélénium), ainsi que de leurs dérivés. Leurs coûts de fabrication sont plus faibles mais leurs rendements de conversion aussi : de l'ordre de 4 à 8 % pour le silicium amorphe, 10-11 % pour le CdTe et 7-11 % pour les CIS et CIGS [12]. Les chalcogénures ont démontré des rendements plus élevés en laboratoire mais peinent à pénétrer le marché photovoltaïque. Les cellules CdTe ont un coût en €/Wc plus avantageux que le silicium cristallin, ce qui a permis à l'entreprise First Solar de devenir un poids lourd du marché en quelques années seulement, mais la présence de cadmium et de tellure, toxiques, compromet son impact environnemental. Un avantage de ces technologies est qu'elles impliquent une intégration monolithique en module, ce qui signifie que le module est fabriqué directement, et non constitué de cellules individuelles, assemblées ensuite. Cela permet de diminuer le nombre d'étapes de fabrication et de réduire la surface perdue entre les cellules.

D'autres technologies sont positionnées sur des applications spécifiques. Pour les applications spatiales ou le photovoltaïque à concentration, pour lesquelles les coûts peuvent être plus élevés, des cellules en arséniure de gallium ou à multijonctions sont utilisées. Ces dernières sont un empilement de deux à six cellules absorbant chacune une partie du spectre spécifique sur un

même substrat, de sorte d'optimiser l'exploitation de tout le spectre solaire. C'est ce type de cellule qui atteint le rendement record de conversion photovoltaïque, qui est de 43,5 % sous concentration [13], les cellules industrielles approchant les 40 %.

Toutes les technologies évoquées précédemment sont de nature inorganique, mais il existe également des cellules organiques. Les cellules à colorant et celles en matériaux polymères sont commercialisées sur des marchés de niche, elles ont des coûts de fabrication très faibles et des rendements de 2-4 %.

Les cellules au silicium cristallin occupent donc la quasi-totalité du marché photovoltaïque, depuis les débuts de cette filière et probablement pour longtemps encore [11]. Si l'on veut étendre la place du photovoltaïque dans la production mondiale d'énergie, c'est donc prioritairement cette technologie qu'il faut améliorer.

I.1.2 Fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les cellules conventionnelles au silicium cristallin par les aspects physiques de leur fonctionnement, ainsi que les grandeurs caractéristiques de leur opération.

I.1.2.1 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'une cellule solaire repose sur l'effet photoélectrique, découvert par A. Becquerel en 1835 et expliqué par A. Einstein en 1905 [14]. Il s'agit de l'absorption de photons par un matériau, qui convertit cette énergie lumineuse en énergie électrique. Dans le cas qui nous intéresse, le matériau est un semiconducteur, le silicium, et la source d'énergie lumineuse est le soleil. Les photons absorbés créent une paire électron-trou, les porteurs de charges ainsi photogénérés sont ensuite séparés et collectés vers un circuit extérieur.

Dans la cellule solaire, la séparation des porteurs de charges se fait grâce à la jonction pn (Figure I-7). Il s'agit de la juxtaposition de silicium avec un excès de trous (ou un défaut d'électrons) dû au dopage par un élément de la colonne III du tableau périodique, le silicium type p, avec du silicium de type n, qui comporte un excès d'électrons en raison du dopage par un élément de la colonne V. Généralement, la zone de type p est uniformément dopée au bore à hauteur de 10^{16} cm^{-3} , et forme la quasi-totalité de l'épaisseur de la plaquette, tandis que la zone de type n est fortement dopée au phosphore (densité de dopant supérieure à 10^{20} cm^{-3}). Ces deux zones forment respectivement la base et l'émetteur de la cellule. La juxtaposition des zones p et n forme un champ électrique, qui repousse les électrons vers la zone n et les trous vers la zone de type p. A la jonction de ces deux parties, il y a alors une déplétion en porteurs de charge, c'est la zone de charge d'espace (ZCE).

Lors de l'absorption d'un photon, un électron de la bande de valence du semiconducteur va être excité et se retrouver en bande de conduction, laissant un défaut d'électron dans la bande de valence. Deux porteurs de charge mobiles sont donc générés, l'électron et le trou. Si cela se produit hors de la ZCE, les porteurs minoritaires (électrons dans le type p et trous dans le type n) vont diffuser dans le matériau jusqu'à se recombiner ou arriver à la ZCE. Si un porteur se

trouve dans la ZCE, que ce soit parce qu'il y a été généré ou qu'il s'est déplacé jusque là, le champ électrique le poussera vers la zone où il sera majoritaire : les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p. Les charges sont ensuite collectées par des contacts métalliques sur les faces avant et arrière de la cellule. Un courant est ainsi généré par la cellule.

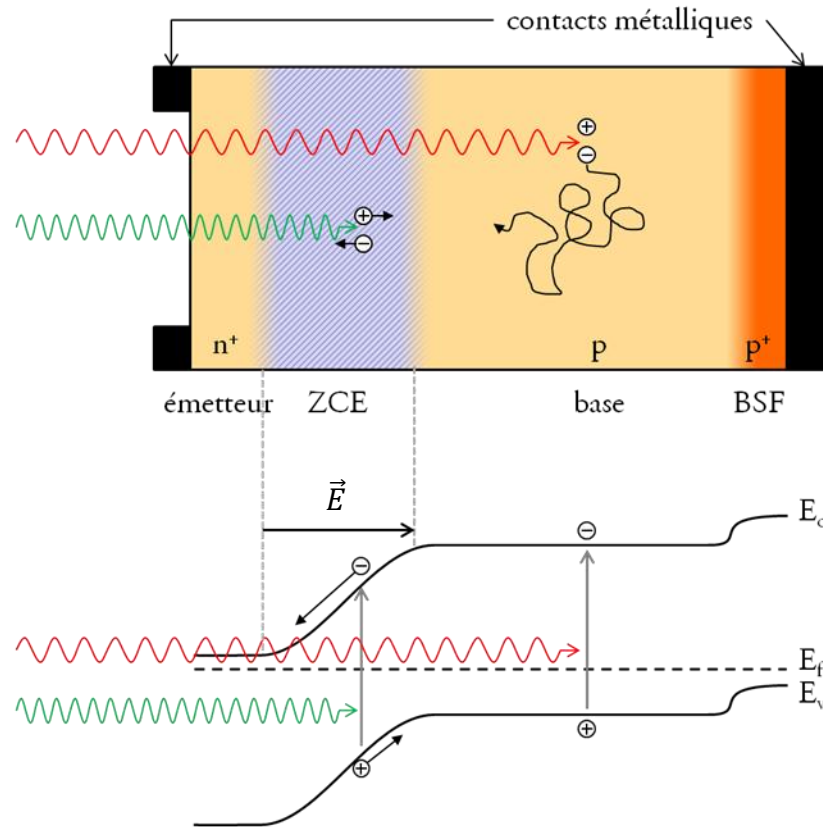


Figure I-7 Schéma d'une cellule solaire (haut) et schéma de la structure de bandes correspondant (bas).

I.1.2.2 La cellule idéale

Les performances d'une cellule solaire sont principalement évaluées à partir de sa caractéristique courant-tension sous un éclairement normalisé (spectre solaire AM1.5G, d'une puissance de 1000 W/m², à 25°C).

La courbe courant-tension, représentée sur la Figure I-8, suit dans le cas idéal l'équation de la diode

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (1)$$

- où
- I_{ph} est le courant photogénéré
 - I_0 le courant de saturation de la diode
 - q la charge de l'électron
 - k la constante de Boltzmann
 - T la température en Kelvin

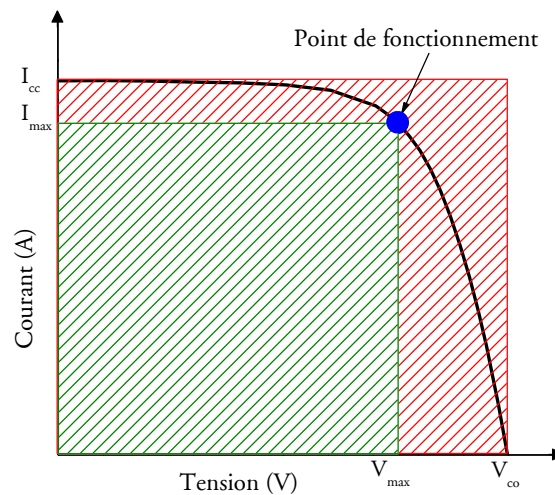


Figure I-8 Caractéristique courant-tension sous éclairage typique d'une cellule solaire.

Le courant photogénéré est donc dans le sens inverse du courant de diode. Par commodité, on choisit la convention d'avoir la valeur du courant photogénéré positive. Cette courbe est mesurée en plaçant une cellule sous l'éclairage normalisé, soit constant, soit intermittent en utilisant une lampe à flash, et en mesurant indépendamment le courant et la tension de la cellule, en plaçant à ses bornes une charge électrique variable.

Il existe un point sur cette courbe tel que le produit du courant et de la tension soit maximal. C'est le point de fonctionnement de la cellule. La puissance maximale de sortie de la cellule est représentée par l'aire du rectangle vert sur le graphique de la Figure I-8.

Le rendement de conversion est donné par l'équation

$$\eta = \frac{I_{max}V_{max}}{P_i} = \frac{I_{cc}V_{co}FF}{P_i} \quad (2)$$

avec I_{max} le courant au point de puissance maximale

V_{max} la tension au point de puissance maximale

P_i la puissance incidente

I_{cc} le courant de court-circuit, qui caractérise le courant de sortie de la cellule si la charge à ses bornes est d'impédance nulle

V_{co} la tension de circuit ouvert, correspondant à la différence de potentiel mesurée lorsque le courant de sortie est nul

FF le facteur de forme, qui correspond au ratio de surface entre le rectangle vert et le rectangle rouge de la Figure I-8

Nous verrons dans la suite de ce mémoire que ces trois derniers paramètres sont très utiles pour apprécier la qualité d'une cellule.

D'autres techniques de caractérisation des cellules solaires sont exploitées dans les travaux présentés dans ce manuscrit. Pour plus de détails sur celles-ci, on se référera à l'Annexe 2.

I.1.2.3 Les pertes physiques et technologiques

Le rendement d'une cellule est affecté par différents types de pertes, ce qui fait que toute l'énergie incidente n'est pas convertie en électricité. Nous allons décrire ces pertes ici.

Absorption incomplète des photons. Les photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite du silicium, de 1,12 eV, ne peuvent être absorbés par le matériau pour produire des paires électron-trou, car les électrons ne peuvent pas passer le gap. Ainsi le domaine infrarouge au-delà de 1100nm, qui représente environ 27 % de l'énergie incidente, ne peut être utilisé par la cellule.

Excès d'énergie des photons. En revanche les photons d'énergie supérieure à la bande interdite seront absorbés. Cependant, la différence d'énergie entre celle du photon et celle du gap ne sera pas exploitée, mais perdue par thermalisation. Environ 28 % de l'énergie incidente se trouve inutilisée pour cette raison, notamment dans les domaines visible et ultraviolet.

Recombinaisons du silicium. La tension de circuit ouvert ne peut pas dépasser l'énergie du gap E_g/q . De plus, en raison de la recombinaison Auger, la tension a une limite supérieure encore réduite (cf. I.2.1.1) [15].

Facteur de forme. Dans la Figure I-8, la courbe I(V) de la cellule n'est pas carrée, mais suit l'exponentielle de l'équation (1), liée à la statistique de Boltzmann. Le facteur de forme ne peut alors pas être supérieur à 89%.

Les pertes que nous venons d'évoquer sont toutes dues à la physique de la cellule et sont inévitables dès lors qu'il s'agit d'une cellule de silicium cristallin. Elles ramènent le rendement à une valeur maximale théorique de 29 % [16].

D'autres pertes sont de nature technologique, et peuvent être atténuées par un procédé de fabrication optimisé. Elles sont de trois types principaux.

Les pertes optiques. Elles proviennent de photons qui ne sont pas absorbés par le silicium, malgré leur énergie supérieure au gap. Il en résulte principalement une réduction du courant de la cellule.

- La collecte des porteurs en face avant utilise une grille de métal. Cette grille n'étant pas transparente, elle cause de l'ombre sur la cellule, et donc des zones où aucun photon ne pourra pénétrer. Pour cette raison, on essaie de minimiser la surface de cette grille. Cependant, si elle est trop faible, cela créera des pertes résistives, on cherche donc un compromis.
- L'indice de réfraction optique du silicium est beaucoup plus élevé que celui de l'air, ce qui cause une réflexion importante. Elle est atténuée par une texturisation de face avant, qui modifie l'angle incident de la lumière et favorise la possibilité pour le rayon réfléchi d'arriver une seconde fois à l'interface avec la cellule. Un autre moyen de l'atténuer est d'effectuer une adaptation d'indice, par un dépôt de diélectrique en face avant, mais aussi pour un module, par le biais du verre et de l'encapsulant.

- La profondeur d'absorption des photons de grandes longueurs d'onde est supérieure à l'épaisseur de la cellule (Figure I-9). Cela signifie que le silicium est partiellement transparent pour ces photons. Un confinement optique peut alors être utilisé pour réduire cette perte.

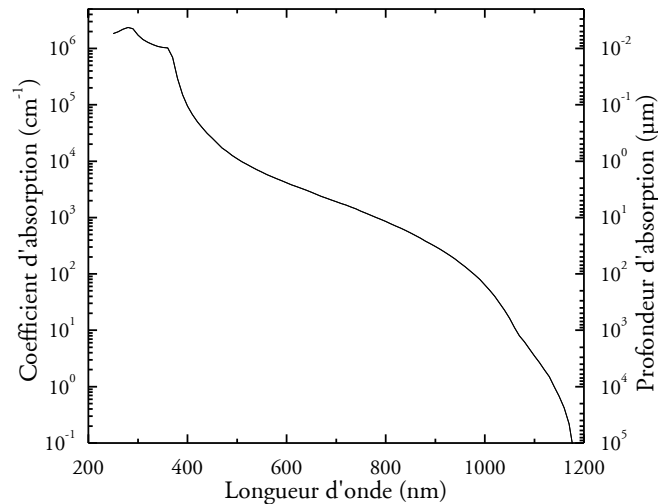


Figure I-9 Coefficient d'absorption et profondeur de pénétration de la lumière dans le silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde à 300K.

Les pertes par recombinaison. Une fois que la paire électron-trou est formée par absorption d'un photon, les porteurs de charge doivent migrer vers la ZCE et vers les zones de collecte. En chemin, il est possible qu'un électron et un trou s'assemblent : c'est la recombinaison. Les porteurs de charge sont alors perdus, ils ne pourront pas être collectés pour être utiles au circuit. Le temps et la distance parcourus par un porteur avant d'être recombiné sont caractérisés par leur durée de vie τ et leur longueur de diffusion L . Il existe différents mécanismes de recombinaison, leur importance relative est donnée dans la Figure I-10.

- La recombinaison radiative est le procédé inverse à la photogénération : un électron et un trou se recombinent pour donner un photon ayant une énergie égale au gap du silicium. Dans les conditions de fonctionnement des cellules en silicium, ce mode de recombinaison est négligeable.
- La recombinaison Auger est un phénomène à trois particules : l'énergie de la recombinaison bande à bande de l'électron et du trou va être transférée à un électron de la bande de conduction ou à un trou de la bande de valence. Cette énergie est par la suite dissipée par thermalisation. L'influence de ce type de recombinaison n'est significative qu'à haut niveau d'injection, comme pour les cellules sous lumière concentrée, ou à haut niveau de dopage, comme dans les émetteurs. La durée de vie des porteurs varie alors en $1/N^2$ avec N la densité de porteurs.
- La recombinaison en volume due aux défauts, ou recombinaison SRH pour Shockley-Read-Hall. Les défauts cristallins et les impuretés créent des niveaux d'énergie discrets

dans la bande interdite [17]. Ces niveaux facilitent la recombinaison par un mécanisme en deux étapes. Un électron va par exemple se relaxer de la bande de conduction vers le niveau discret, puis à nouveau vers la bande de valence pour se recombiner avec un trou. C'est pour cette raison que les impuretés et défauts cristallins sont à éviter dans une cellule solaire. Les joints de grains sont également des zones très recombinantes par ce mécanisme.

- La recombinaison de surface est elle aussi due aux défauts. En surface, la discontinuité du milieu cristallin cause la présence de nombreuses liaisons pendantes, qui sont autant de niveaux intermédiaires dans la bande interdite, et causent des recombinaisons par le mécanisme en deux étapes mentionné ci-dessus. Ces défauts sont passivés de deux façons. D'une part, les états d'interfaces sont neutralisés en supprimant les liaisons pendantes par l'ajout d'un diélectrique qui assure la continuité des liaisons. D'autre part, en utilisant un effet de champ, les porteurs sont repoussés du voisinage de la surface et ne peuvent donc pas s'y recombiner. Ceci est réalisé par un dopage localement plus élevé (Front- ou Back Surface Field), ou bien par un diélectrique chargé, qui engendre une couche d'accumulation ou d'inversion.

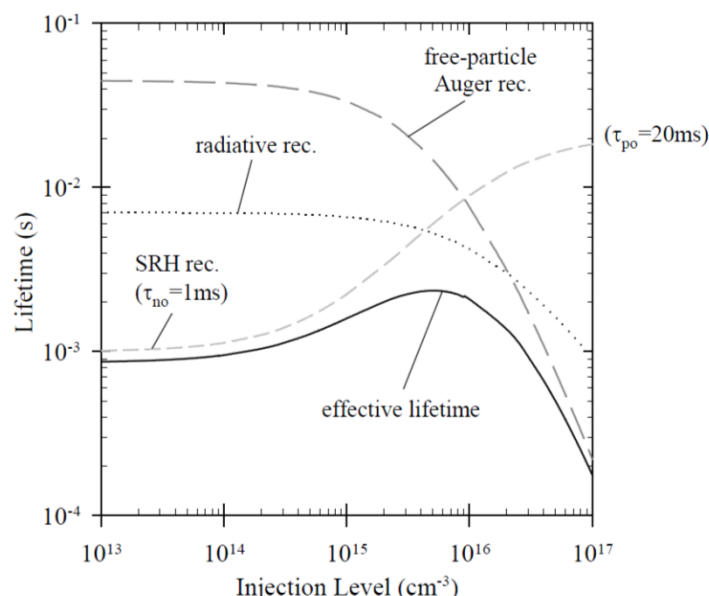


Figure I-10 Contribution des recombinaisons radiative, Auger et SRH sur la durée de vie effective des porteurs minoritaires en volume, en fonction du niveau d'injection. [18]

Les pertes résistives. Le courant, en traversant une zone de résistivité non nulle, génère des pertes par effet Joule. C'est le cas dans l'émetteur entre deux lignes de métallisation, dans la base, au contact entre le semiconducteur et le métal, dans la métallisation et dans les interconnexions du module. La somme de toutes ces pertes est reflétée par la résistance série de la cellule. L'autre type de perte résistive est la fuite de courant court-circuitant la cellule, par exemple si la jonction n'est pas correctement ouverte aux bords de la cellule ou si la métallisation traverse l'émetteur.

En tenant compte des pertes technologiques, la cellule peut être modélisée par le schéma de la Figure I-11 à deux diodes. L'équation de sa courbe $I(V)$ est alors

$$I = I_{ph} - I_{01} \left(e^{\frac{qV-IR_s}{n_1 kT}} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{\frac{qV-IR_s}{n_2 kT}} - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (3)$$

avec R_s la résistance série, correspondant aux pertes par effet Joule
 R_{sh} la résistance shunt, correspondant aux fuites de courant
 I_{01} le courant de génération-recombinaison dans la ZCE
 I_{02} le courant de diffusion dans les zones neutres (zone n et zone p)
 $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$ les facteurs d'idéalité des diodes 1 et 2 respectivement

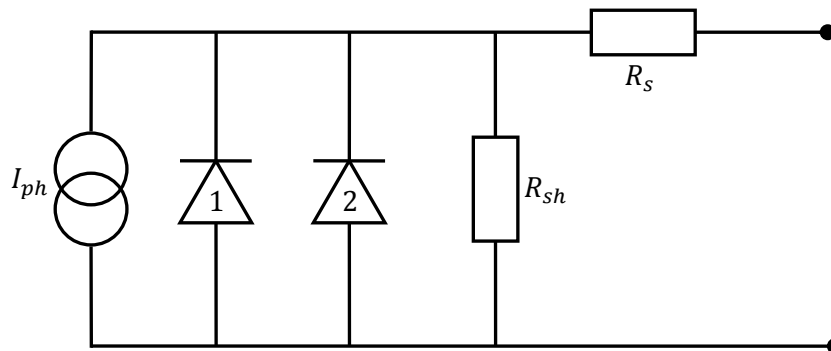


Figure I-11 Schéma équivalent d'une cellule solaire.

Les pertes optiques sont reflétées par une baisse de la valeur de I_{ph} , les pertes résistives par R_s et R_{sh} . La recombinaison se traduit par les valeurs de I_{01} , I_{02} , n_1 et n_2 .

La cellule solaire idéale n'existe donc pas, et sa valeur de 29 % de rendement maximal n'a jamais été atteinte. Les différentes pertes technologiques peuvent cependant être réduites considérablement par le développement de procédés techniques appropriés.

Nous avons ainsi vu comment fonctionne une cellule solaire, ce qui peut réduire son rendement de conversion, ainsi que certaines des méthodes pour analyser et identifier les pertes en rendement.

I.1.3 Le procédé de fabrication de cellules solaire en silicium massif

Maintenant que nous avons décrit la physique du fonctionnement des cellules solaires, voyons par quels moyens technologiques il est possible de les fabriquer. Nous allons décrire le procédé utilisé classiquement en industrie pour obtenir des cellules photovoltaïques, qui servira de point de comparaison pour le procédé développé dans ce travail.

I.1.3.1 Le matériau silicium

L'élément principal constituant la cellule solaire est le silicium, qui est le deuxième élément le plus abondant à la surface de notre planète, après l'oxygène [19]. La matière première utilisée pour obtenir le silicium purifié utilisé par les industries électronique et photovoltaïque est le quartz. Sa réduction carbothermique dans des fours à arc permet d'obtenir du silicium de qualité métallurgique, d'une pureté de l'ordre de 98 %.

Ce silicium est ensuite transformé en un composé gazeux, le plus souvent du trichlorosilane. Pour ce faire, des particules de silicium métallurgique broyé réagissent avec de l'acide chlorhydrique anhydre en lit fluidisé pour former du trichlorosilane. L'avantage du trichlorosilane est de pouvoir être facilement purifié par distillation.

Le composé gazeux est ensuite utilisé pour déposer du silicium sous forme solide. Différents réacteurs sont utilisés pour cela, les plus utilisés étant ceux du procédé Siemens [17]. Il s'agit de larges réacteurs en forme de cloche, dont les germes de silicium sont des tiges en forme de U traversées par un courant élevé. Ils chauffent ainsi par effet Joule ce qui permet le dépôt de silicium. Ils produisent de gros blocs de polysilicium en forme de U (Figure I-12). Le silicium issu de ce procédé est de qualité électronique, sa pureté va jusqu'à 9N, soit une proportion d'impuretés de 10^{-9} atomiques. Cependant, d'autres méthodes existent, comme celle à lit fluidisé, procédé continu produisant des granules de silicium. [17]

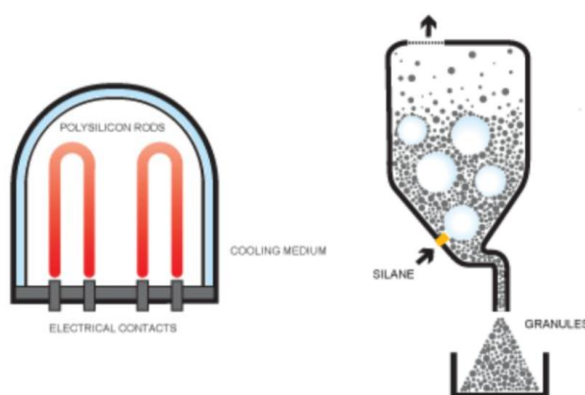


Figure I-12 Schématisation des procédés de fabrication de silicium purifié à partir d'un précurseur gazeux. A gauche : procédé Siemens, à droite : procédé à lit fluidisé. (source : site web de REC)

Il est à noter que ces procédés sont énergivores et leurs sous-produits sont nocifs pour l'environnement. Il y a lieu de considérer cela dans les analyses de cycle de vie du photovoltaïque.

Ces étapes de purification impliquent de larges usines de production, dont la mise en place est longue. Dans les années 2000, une mauvaise anticipation de la forte croissance du secteur photovoltaïque a conduit les fabricants de polysilicium à ne pas répondre à la demande dans les temps. Il s'ensuivit une forte hausse du prix du silicium purifié.

Ceci a amené le secteur photovoltaïque à envisager d'autres voies de fabrication de silicium purifié, directement à partir du silicium métallurgique. Ces techniques, court-circuitant le passage à l'état de composé gazeux, sont moins coûteuses et moins nocives pour l'environnement, mais elles conduisent à une pureté moindre. Les applications photovoltaïques ne nécessitent cependant pas une pureté aussi importante que la micro-électronique. Ainsi, différentes technologies émergent pour produire du silicium de qualité solaire, de pureté >5N, parfois qualifié de silicium UMG pour *Upgraded Metallurgical Grade*. Selon le niveau de pureté, ce silicium conduit à des rendements plus faibles de plusieurs points ou bien proches de ceux obtenus avec le silicium purifié par la voie classique.

I.1.3.2 Les plaquettes de silicium

Le polysilicium est ensuite fondu et recristallisé. Deux procédés dominent : le procédé Czochralski qui produit du silicium monocristallin et le procédé de solidification directionnelle produisant du silicium multicristallin.

Pour le procédé Czochralski ou Cz, un germe de silicium monocristallin est plongé dans le bain de silicium légèrement surfondu, et le silicium du bain est épitaxié sur ce germe (Figure I-13). Le lingot et le creuset contenant le silicium liquide sont en rotation dans les sens opposés. Le lingot qui se forme est tiré vers le haut à une vitesse d'une dizaine de centimètres par heure.

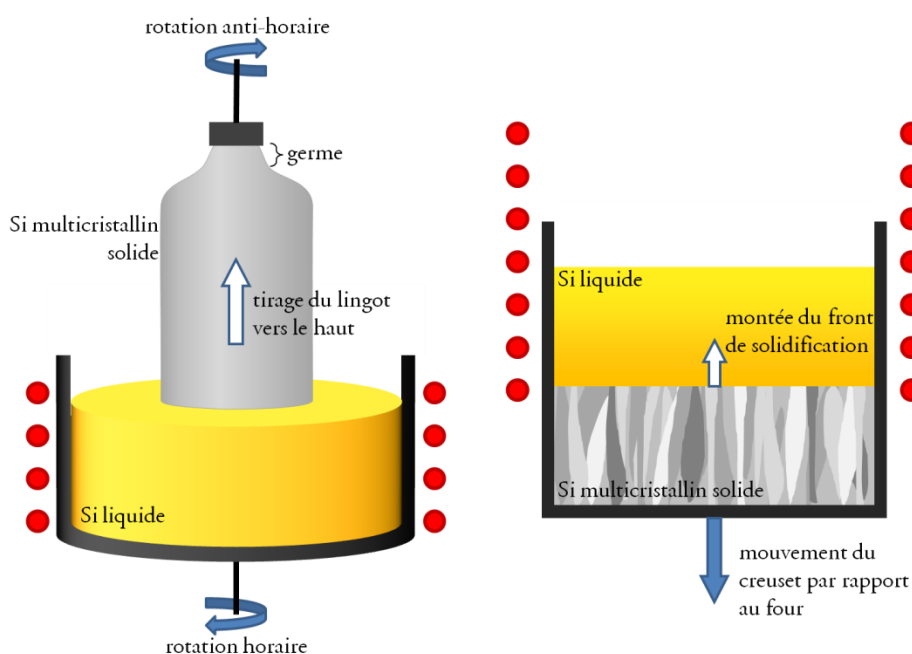


Figure I-13 Procédés de croissance de lingots de silicium classiques. A gauche : procédé Czochralski, à droite, procédé Bridgman.

On obtient ainsi un lingot de section circulaire. Ses flancs sont ensuite découpés pour obtenir une forme pseudo-carrée qui permettra une meilleure compaction des cellules dans le module, tout en évitant d'éliminer une trop grande quantité de matière.

Le second procédé est celui de la solidification directionnelle. Le silicium est fondu dans un lingot, et refroidi de bas en haut, soit en déplaçant le creuset hors du four (méthode Bridgman, voir Figure I-13), soit en ouvrant le four par le bas (Polix), soit en créant un gradient de température à l'intérieur du four (HEM). Dans tous les cas, le silicium commence à cristalliser par le bas, et le front de cristallisation se déplace vers le haut. On obtient alors un lingot de section horizontale carrée dont les grains sont allongés selon la direction verticale.

La matière proche de la surface du lingot est sciée et écartée car elle contient plus d'impuretés. Le lingot est ensuite découpé verticalement en briques de section carrée, égale à la surface des cellules finales. La surface des plaquettes sera ainsi perpendiculaire à l'axe de croissance du lingot. Cela conduit à des grains plus petits sur les plaquettes, mais évite que les joints de grains se trouvent dans un plan parallèle à la surface des cellules, leur structure est alors dite

colonnaire. En effet, comme les joints de grains sont très recombinants, il faut éviter que les porteurs minoritaires les traversent pour atteindre la jonction.

Une variante de ces procédés en train d'émerger est la fabrication de silicium quasi-monocristallin, par solidification directionnelle dans un creuset ayant au fond un germe de silicium monocristallin. Une large portion du lingot est alors formée d'un seul cristal [20].

Tous ces procédés, mono- comme multicristallins, entraînent la ségrégation des dopants dans la phase liquide, ce qui permet une purification supplémentaire du matériau. Les lingots sont presque uniformément dopés de type p.

Les lingots sont sciés en briques et celles-ci sont ensuite assemblées bout à bout et sciées en plaquettes. Ce sciage se fait par une scie à fil, constituée d'un fil d'acier enroulé autour de guides, enduit d'une solution chargée de carbure de silicium et circulant à grande vitesse. Tout le silicium où passent le fil et le SiC va être réduit en une fine poudre qui sera mélangée à la solution de découpe et donc perdue. Étant donné que la largeur occupée par le fil et le SiC est à peu près égale à l'épaisseur des plaquettes, près de la moitié de la quantité de silicium est ainsi perdue, on appelle cela le *kerf loss*. Cette perte de matière fait du sciage un poste de coût considérable dans la fabrication de cellules photovoltaïques.

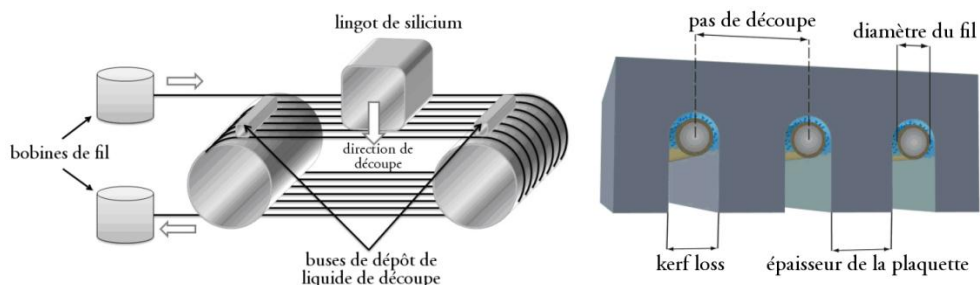


Figure I-14 Schémas du procédé de découpe de plaquettes. (sources : CRS reprocessing services, [21])

1.1.3.3 Les cellules solaires et les modules

Les plaquettes sont ensuite nettoyées et texturisées, c'est-à-dire qu'elles subissent un traitement visant à donner à leur surface une texture rugueuse. En raison de cette rugosité, les rayons lumineux arriveront avec une incidence oblique sur la matière. Ainsi, les rayons réfléchis auront plus de chances d'arriver à nouveau à l'interface avec le silicium, pour avoir une deuxième chance de la traverser. Il en résulte qu'une plus grande quantité de photons sera absorbée dans la cellule et une plus petite quantité sera réfléchi. La technique la plus courante de texturisation est la texturisation anisotrope alcaline, qui grave sélectivement le silicium selon tous les plans cristallins plus rapidement que selon le plan (111). Cette gravure forme des pyramides de quelques micromètres de haut, dont l'inclinaison dépendra de l'orientation cristalline de chaque grain, ce qui fait que ces derniers sont distinguables à l'œil nu. D'autres techniques existent, comme la texturisation acide, ou celle par plasma, qui sont des texturisations isotropes. La texturisation, en enlevant de la matière, permet aussi d'ôter des contaminants de surface.

Les plaquettes subissent ensuite une diffusion de phosphore sur toute leur surface ce qui crée une jonction pn. La diffusion se fait dans un four à plus de 800°C, avec pour précurseur du

POCl_3 . Le verre de phosphore formé pendant cette diffusion est ensuite enlevé à l'acide fluorhydrique.

Un dépôt de nitrure de silicium hydrogéné par PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) est ensuite effectué. Il permettra d'adapter l'indice optique pour diminuer encore la réflexion et il passivera la surface, c'est lui qui donne leur couleur bleue aux cellules.

La métallisation est ensuite déposée par sérigraphie en trois étapes : la grille d'argent en face avant, l'aluminium pleine plaque en face arrière et l'argent pour la soudure en face arrière, chaque étape de sérigraphie étant suivie d'une étape d'étuvage.

Les plaques sont ensuite recuites, ce qui permet aux contacts métal-semiconducteur de se former en face avant. En face arrière, le silicium et l'aluminium forment un eutectique qui permet le contact électrique. De plus, l'aluminium surdope la face arrière en type p, ce qui permet la formation d'un champ répulsif pour les électrons, le BSF pour *Back Surface Field*. Enfin, toujours pendant ce recuit, de l'hydrogène va diffuser du nitrure vers le volume de la cellule pour passiver des défauts et des joints de grains.

Afin d'éviter les courts-circuits de la cellule par ses bords, car l'émetteur y est présent, la jonction est isolée, soit par plasma sur un empilement de plaquettes, soit par un tracé au laser sur les bords de la cellule.

Les cellules sont ensuite testées, des cellules aux courants de sortie proches sont assemblées en série et le tout est encapsulé entre deux feuilles d'EVA (*Ethylene-Vinyl Acetate*), avec du verre en face avant et une feuille de polymère en face arrière. Un encadrement est posé pour compléter le module.

Nous avons vu que les coûts en €/Wc sont un grand challenge pour les cellules solaires, et qu'ils ont été réduits jusqu'à maintenant essentiellement par des économies d'échelle et des améliorations incrémentales. La suite de ce chapitre est consacrée à la présentation du moyen étudié dans cette thèse pour effectuer un saut technologique dans la baisse des coûts photovoltaïques. Le concept des cellules solaires en couches minces de silicium cristallin est tout d'abord développé, puis le substrat choisi pour les supporter est présenté.

I.2 Les cellules solaires en couches minces de silicium cristallin

I.2.1 Caractéristiques principales

Les cellules en couches minces de silicium cristallin (ou *Crystalline Silicon Thin-Film solar cells* — CSiTF en anglais) sont des cellules solaires de même nature que celles présentées précédemment, mais d'une épaisseur bien moindre : typiquement 10 à 50 μm d'épaisseur au lieu de 200 μm environ.

Une plaquette de silicium aussi mince doit être attachée à un substrat plus rigide afin d'être manipulée pendant ses étapes de fabrication car elle est flexible et très fragile. Ce substrat peut

être fait de silicium (comme dans notre cas avec les substrats de S'TILE – voir I.3) ou bien d'un autre matériau. La plupart des CSiTF sont fabriqués par épitaxie (cf. Chapitre II) à la place des étapes de coulage de lingot, sciage de briques et de plaques.

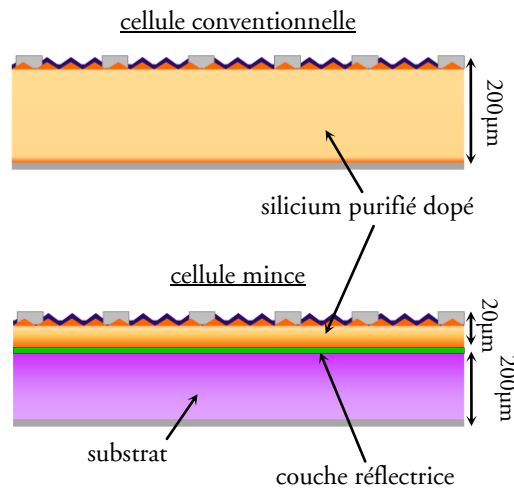


Figure I-15 Schéma d'une cellule couche mince de silicium cristallin par comparaison avec une cellule de silicium cristallin conventionnelle. En orangé : zone active de la cellule, en violet : zone inactive.

Cependant, transposer directement la technologie classique à ces cellules minces peut entraîner une baisse de rendement, car les différentes sources de pertes ne sont pas les mêmes que pour celles conventionnelles. En revanche si le procédé de fabrication est adapté, cette baisse peut être atténuée, voire annulée.

I.2.1.1 Avantages des cellules minces

Le principal avantage de cette technologie est de consommer beaucoup moins de silicium purifié. En effet la quantité présente dans une cellule est divisée par un facteur 4 à 10. Mais de plus, cette technologie n'implique pas de sciage de plaque, il n'y a donc pas de *kerf loss*. Cela permet ainsi de diviser à nouveau la quantité de silicium purifié par 2. On estime que les technologies industrialisées actuellement utilisent environ 5 g de silicium de haute pureté par watt-crête et que la production de plaquette constitue 46 % du coût du module [22]. Dans cette mesure, la réduction de la quantité de silicium utilisée représente un potentiel de réduction du coût en €/Wc considérable, pourvu que l'on parvienne à un rendement de conversion comparable.

Un autre avantage des cellules plus minces fabriquées par épitaxie de silicium est qu'elles permettent un nombre de possibilités de design accru. Par exemple l'utilisation d'un émetteur face arrière est plus avantageuse qu'avec une cellule épaisse, ou bien un gradient de dopage peut être employé dans la base, ce qui n'est pas possible avec les cellules conventionnelles (cf. III.3).

De plus, la tension théoriquement atteignable par une cellule mince est plus élevée que celle par une cellule épaisse. En effet, d'après la référence [15], dans le cas de faible injection d'une cellule de type p ($\Delta n \ll N_A$), représentatif de l'opération courante des cellules solaires en

silicium, la limite supérieure de la tension de circuit ouvert, si elle est limitée par la recombinaison due aux défauts en volume, est :

$$V_{co}^{max,Bulk} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L \tau_{n0} N_A}{q n_i^2 W_B} \right) \quad (4)$$

et si elle est limitée par la recombinaison de surface :

$$V_{co}^{max, Surf} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L N_A}{q n_i^2 S_{n0}} \right) \quad (5)$$

Ici, N_A est la concentration de dopants de type p dans la base
 k la constante de Boltzmann
 T la température
 q la charge de l'électron
 J_L le courant photogénéré
 n_i la concentration de porteurs intrinsèques
 W_B la largeur de la base
 τ_{n0} la durée de vie des électrons en volume
 S_{n0} la vitesse de recombinaison surfacique des électrons.

Dans le premier cas, la valeur limite de la tension augmente quand W_B diminue. Ainsi, plus la cellule est mince, plus la tension de circuit ouvert atteignable sera élevée. Si les recombinaisons de surface dominent, en revanche, le $V_{co}^{max, Surf}$ est indépendant de l'épaisseur. Ces tendances restent valables dans le cas de forte injection de porteurs.

De plus, même si les recombinaisons en volume et en surface sont extrêmement basses et que la limitation n'est plus due qu'aux recombinaisons Auger, la tendance reste la même. Le taux de recombinaison étant bas, on est plutôt dans le cas de forte injection, et la limite de tension de circuit ouvert est

$$V_{co}^{max, Auger} = \frac{2}{3} \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{q n_i^2 (C_n + C_p) W_B} \right) \quad (6)$$

avec C_n et C_p les coefficients Auger, respectivement pour les électrons et les trous. Là encore, plus W_B sera faible, et plus la tension limite sera élevée, cette tendance restant valable pour la formule à faible injection. Ainsi pour une cellule de 200 μm la recombinaison Auger impose la limite de 0,65 V tandis qu'à 20 μm d'épaisseur elle est de 0,72 V.

Cette technologie de couches minces de silicium cristallin combine ainsi les avantages des techniques conventionnelles en silicium cristallin en termes de rendements élevés, de durabilité ainsi que le fait que la technologie cellule soit bien maîtrisée industriellement, avec les avantages des couches minces (CdTe, CIGS...) pour leurs faibles coûts de production.

Cependant, pour avoir un rendement aussi élevé que les cellules conventionnelles, les pertes dues à une plus faible absorption ou à des modes de recombinaison différents sont des écueils qui doivent être contournés.

I.2.1.2 Éviter les pertes en absorption

Si l'épaisseur de silicium est plus faible, la proportion des photons incidents pouvant être absorbés sera plus faible. Dans l'ultraviolet et le visible, le coefficient d'absorption est suffisamment élevé pour que cette différence soit négligeable (Figure I-9). En revanche dans les longueurs d'onde du proche infrarouge, où le coefficient d'absorption est plus faible, un grand nombre de photons sont perdus. Cela peut être visualisé comme la différence entre la courbe bleue et la courbe rouge de la Figure I-17.

Cette perte peut être contrebalancée grâce au piégeage optique, dont le principe est d'avoir le plus grand nombre possible de photons dans la couche, et de les empêcher d'en sortir. Ainsi, ils ont plus de chances d'être absorbés pour former une paire électron-trou. Le piégeage optique a donc beaucoup plus d'importance dans une cellule mince que dans une cellule épaisse.

Un moyen de réduire cet effet est d'allonger le chemin optique en le rendant oblique à l'intérieur de la cellule. De cette manière, pour les photons, tout se passe comme si la cellule était épaisse de $W/\cos\theta$ (voir Figure I-16). Cet effet de la texturisation de la face avant de la cellule, qui a une importance secondaire pour une cellule épaisse (par rapport au fait de réduire la réflexion externe), devient très avantageux pour une cellule mince.

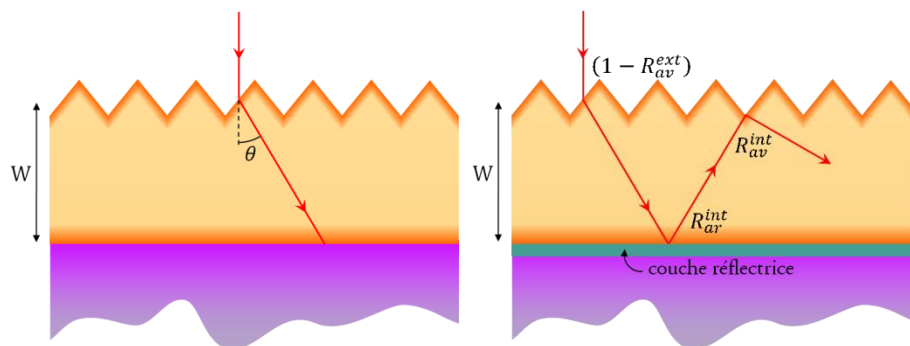


Figure I-16 Piégeage optique. Allongement du chemin optique par inclinaison des rayons (à gauche) et piégeage optique par le biais de la réflectivité externe en face avant R_{av}^{ext} , la réflectivité interne en face arrière R_{ar}^{int} due à la présence d'une couche réfléchissante et la réflectivité interne en face avant R_{av}^{int} .

Le piégeage optique peut également être amélioré par une réflexion interne des photons élevée. Ainsi la cellule joue le rôle de cavité piégeant les photons jusqu'à ce qu'ils soient absorbés (Figure I-16). Sur la Figure I-17, la courbe verte représente le spectre absorbé si la cellule dispose d'un réflecteur arrière. On voit ainsi qu'une importante partie des photons perdus en passant à la cellule mince est regagnée grâce au réflecteur.

Il est à noter qu'un piégeage optique réussi entraîne une densité locale de porteurs plus élevée.

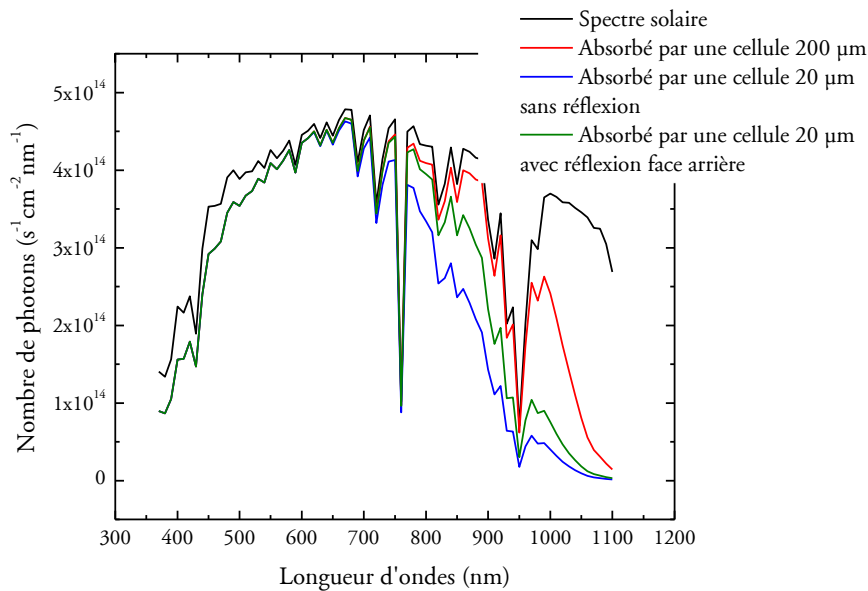


Figure I-17 Spectre en nombre de photons par seconde et par nanomètre de longueur d'onde absorbé par centimètre carré de cellules solaires de différentes configurations (les chemins optiques sont de direction normale à la surface de la cellule).

D'un point de vue technologique, différentes techniques ont été mises au point pour assurer une bonne réflexion interne en face arrière. Parmi elles, le dépôt d'un matériau blanc [23] et la formation d'un réflecteur de Bragg [24]. Ce dernier est constitué d'une alternance de deux couches satisfaisant la relation

$$n_1 e_1 = n_2 e_2 = \frac{\lambda_0}{4} \quad (7)$$

avec n_i l'indice de réfraction et e_i l'épaisseur de la couche i et λ_0 la longueur d'onde à laquelle est centrée le plateau de forte réflectivité. La réflexion sera d'autant meilleure que les indices de réfraction des deux couches seront éloignés l'un de l'autre. Ceci peut être obtenu en alternant du silicium poreux de deux porosités différentes, ou bien en alternant différents matériaux (voir Tableau 1). Le spectre de réflectivité du réflecteur peut encore être élargi en utilisant deux réflecteurs de Bragg empilés l'un sur l'autre, centrés sur deux longueurs d'onde distinctes [25] ou bien en variant graduellement l'épaisseur des couches [26]. Ce type de réflecteur de Bragg amélioré permet aussi d'être plus tolérant en matière d'angle d'incidence des rayons lumineux, car un réflecteur de Bragg « classique » offre une faible réflectivité pour les angles de l'ordre de 20 à 45° [27].

Tableau 1 Indice de réfraction à 950 nm de longueur d'onde et à 300K de différents matériaux pour utilisation en réflecteur. ⁽¹⁾ selon stœchiométrie; ⁽²⁾ selon porosité; ⁽³⁾ pour le SiC amorphe par PECVD, valeurs différentes selon la stœchiométrie, cf. [28].

Si cristallin	3,6
SiO ₂	1,5
SiN _x :H	2 – 2,8 ⁽¹⁾
Si ₃ N ₄	2
SiC	2,6 ⁽³⁾
Al ₂ O ₃	1,7
Si Poreux	1 – 3,6 ⁽²⁾

La réflexion interne en face avant est beaucoup plus difficile à augmenter car la face avant des cellules est d'abord optimisée pour minimiser la réflexion extérieure. Avec un contrôle précis de la structure face avant et de l'épaisseur [29], ainsi que la présence éventuelle de cristaux photoniques en face arrière [30], la réflexion interne en face avant peut être très importante, sans gêner l'antiréflexion externe. Cependant, ce mode de fonctionnement requiert un contrôle de l'angle d'incidence de la lumière par rapport à la cellule, ce qui n'est possible qu'avec un dispositif de suivi mécanique du soleil (tracking).

Ainsi, même si une couche plus mince absorbe moins les photons qu'une couche épaisse, ce problème peut être résolu par un bon piégeage optique.

1.2.1.3 Éviter les pertes par recombinaison

La recombinaison de surface joue un bien plus grand rôle dans les cellules minces que dans les cellules conventionnelles. Ceci peut s'expliquer simplement par le fait que le rapport surface sur volume étant plus élevé, les effets de surface sont plus importants.

Les simulations PC1D de la Figure I-18 en témoignent, on y voit que dans une cellule épaisse, la vitesse de recombinaison de surface n'a que peu d'incidence, mais uniquement pour des surfaces très recombinantes et des qualités de matériau très bonnes. En revanche, dans le cas d'une cellule mince, elle a toujours une influence importante sur le rendement, même lorsque le volume est lui-même fortement recombinant. Les parties verticales des courbes de niveau sont plus espacées, ce qui indique que si la qualité du matériau est toujours importante, son influence est moins prononcée que pour les cellules épaisses.

Ainsi, alors que pour les cellules solaires conventionnelles, il est primordial d'avoir une durée de vie des porteurs minoritaires élevée, pour les cellules minces la passivation de surface et la qualité du matériau sont de même importance.

Si l'utilisation de cellules minces est généralement considérée comme étant à l'origine d'une baisse de rendement, ce n'est en réalité pas le cas selon les circonstances. En effet, selon la durée de vie des porteurs minoritaires, la simulation montre que le fait de passer à une épaisseur plus faible peut ne modifier le rendement que très faiblement, voire significativement l'améliorer, et ce même avec une passivation de surface modeste (Figure I-19). D'une manière générale, l'épaisseur optimale varie linéairement avec la longueur de diffusion des porteurs, de sorte

qu'avec un matériau de basse qualité en raison d'un procédé à faible coût, l'épaisseur optimale sera bien celle d'une cellule mince.

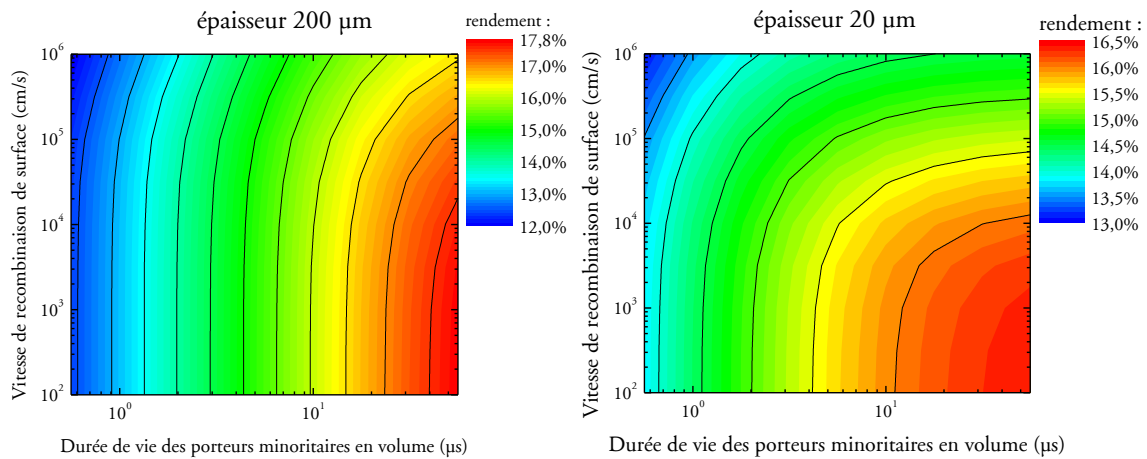


Figure I-18 Évolution du rendement cellule par simulations PC1D en fonction de la durée de vie des porteurs minoritaires et de la vitesse de recombinaison en surface pour une cellule de 200 μm d'épaisseur (à gauche) et une cellule de 20 μm d'épaisseur (à droite).

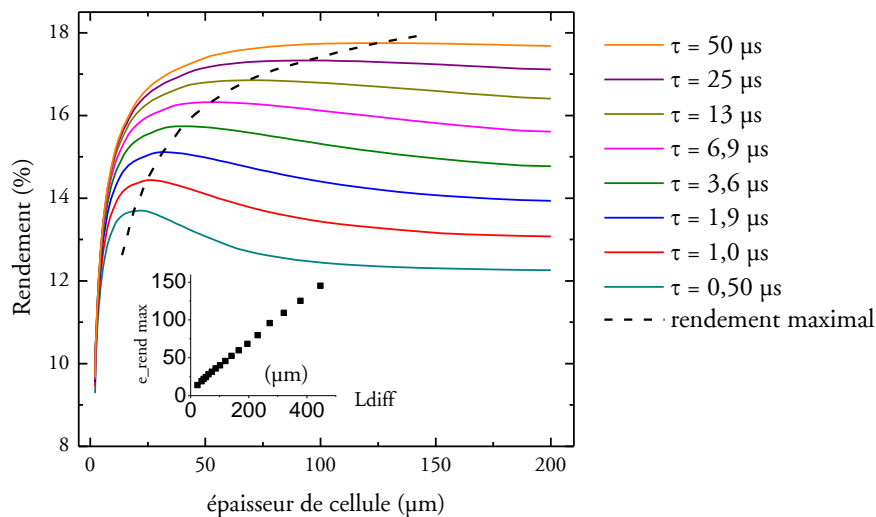


Figure I-19 Simulation PC1D de l'évolution du rendement cellule en fonction de l'épaisseur de cellule, pour différentes valeurs de durée de vie des porteurs minoritaires. En insert, est affichée la valeur de l'épaisseur pour laquelle le rendement maximal est trouvé, en fonction de la longueur de diffusion des porteurs. ($S_{\text{avant}} = S_{\text{arrière}} = 1000 \text{ cm/s}$)

I.2.1.4 Difficultés technologiques

Ce type de cellules souffre cependant de freins à leur déploiement industriel.

Leur fabrication passe le plus souvent par une étape d'épitaxie de silicium, et parfois de recristallisation. Les équipements pour ces procédés existent à l'échelle du laboratoire, ou pour l'industrie microélectronique, mais pas encore en tant sur des lignes industrielles permettant des cadences et des coûts de production compatibles avec l'industrie photovoltaïque. Leur industrialisabilité n'a donc pas pu être prouvée. Cependant, la conception et la fabrication de

lignes pilotes pour de tels équipement est en cours de réalisation par différents organismes [31,32].

Un autre obstacle à la fabrication industrielle de ces cellules minces est la nécessité d'un substrat adéquat. En effet, le substrat doit supporter les hautes températures des étapes de fabrication, comme l'épitaxie, et avoir un coefficient d'expansion thermique proche de celui du silicium, afin d'éviter les contraintes dans le matériau. Il doit, de plus, conduire l'électricité et ne pas contaminer la cellule en impuretés. Et par-dessus tout, ce substrat doit bien sûr être peu coûteux. Ces conditions très restrictives rendent le choix d'un substrat approprié très difficile. Le substrat développé par la société S'TILE est l'un des rares pouvant remplir toutes ces conditions, comme nous le verrons en I.3.

Le fonctionnement des cellules minces a été expliqué et simulé, leurs différents verrous ont été identifiés. Les performances de cellules ont été simulées, voyons maintenant celles obtenues sur des cellules réelles.

I.2.2 État de l'art sur le rendement des cellules minces

Cette partie établit un état des lieux des meilleures cellules solaires de type couches minces de silicium cristallin ayant été fabriquées. Leurs principales caractéristiques y sont expliquées, et les meilleurs rendements sont présentés. Les caractéristiques des cellules citées ici sont résumées dans un tableau en Annexe 3.

Nous ne nous attarderons pas ici sur les cellules à hétérojonctions, ni celles contenant pour tout ou partie du silicium amorphe et/ou microcristallin. Cependant certaines sont mentionnées car elles constituent le seul exemple d'application d'une structure donnée. De même, les techniques de cellules par transfert de couche sont peu détaillées ici, seuls leurs meilleurs résultats sont abordés.

Des synthèses sur le sujet pourront être trouvées dans les références numéro [33-38]. Les résultats présentés ici vont des structures à plus fort rendement vers celles à plus faibles coûts, en finissant par celles de type transfert de couche.

I.2.2.1 Approche hauts rendements sur silicium de haute qualité

Pour cette approche, la stratégie est de démontrer un bon rendement, quels que soient les moyens utilisés. Le paramètre coût n'entre presque pas en ligne de compte, l'essentiel étant de montrer le rendement maximal atteignable avec des structures en couche mince de silicium cristallin. Les travaux des deux organismes les plus prolifiques en cellules de ce type à haut rendement sont présentés, ainsi que la cellule mince record de l'UNSW, bien qu'elle soit fabriquée d'une façon très différente de toutes celles qui seront détaillées dans ce rapport.

Fraunhofer ISE

Une cellule à 19,2 % de rendement a été obtenue en 1997 par le Fraunhofer ISE [39]. Cette cellule combine l'avantage d'être monocristalline et celui d'avoir un réflecteur en face arrière grâce à la technique SIMOX. Cette technique repose sur l'implantation ionique d'oxygène,

suivie d'un recuit, puis d'un épaissement du silicium par CVD. Elle n'est pas industrialisable selon les critères de la filière photovoltaïque, mais elle a permis de démontrer que de hauts rendements sont atteignables. Dans le cas de cette cellule, l'absorbeur est assez épais (46 μm) et le procédé cellule est extrêmement optimisé : texturation par pyramides inversées, passivation faces avant et arrière au SiO_2 , etc. Les contacts sont tous en face avant, la technique de contacts par points en face arrière n'ayant pas été développée à l'époque, mais ils sont très minces et donc n'occasionnent que peu d'ombre.

Par la suite, le Fraunhofer ISE a développé deux procédés de cellules épitaxiées, en vue de les utiliser sur des substrats bas-coût, nommés *Epitaxial Wafer Equivalent* (EpiWE) et *Recrystallized Wafer Equivalent* (RexWE), schématisés en Figure I-20 [32]. Le principe du premier est d'épitaxier directement la couche active de la cellule sur le substrat. Il reste limité aux substrats de silicium cristallin et aux épaisseurs assez importantes, car il ne comporte pas de réflecteur en face arrière.

Le second procédé, RexWE, a plus de potentiel pour les substrats à bas-coût comme les céramiques mais il implique une étape de recristallisation par ZMR (*Zone Melting Recrystallization*, cf. I.3.2.1). De plus, comme la couche intermédiaire est isolante, il est nécessaire de la percer, par laser ou photolithographie, pour assurer le contact électrique. Cette couche intermédiaire est formée d'un empilement de SiO_2 , SiN et/ou SiC ; elle est une bonne barrière aux impuretés provenant d'un éventuel substrat bas-coût. Pour ce procédé, la couche intermédiaire est déposée sur le substrat, puis 1 à 5 μm de silicium p^+ est déposé dessus, l'échantillon est entièrement encapsulé par du SiO_2 pour le protéger lorsqu'ensuite, sa face supérieure est recristallisée par ZMR. Puis, après avoir ôté l'oxyde encapsulant et creusé des contacts à travers la couche intermédiaire avec un laser, la couche active est épitaxiée. Afin de démontrer leur potentiel, ces structures ont été réalisées sur des substrats de bonne qualité.

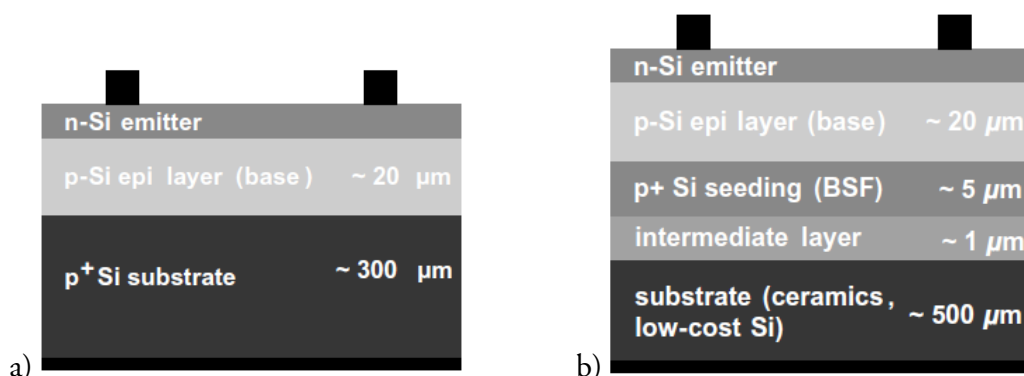


Figure I-20 Structures de l'EpiWE (a) et du RexWE (b) [32].

Un rendement de 17,6 % a été obtenu sur une cellule de 4 cm^2 et 37 μm sur la structure EpiWE sur un substrat monocristallin Cz et avec un procédé cellule haut rendement [40]. Sur des surfaces plus grandes de 92 cm^2 , on arrive à 15,1 % sur monocristallin et 14 % sur multicristallin [41].

Tous les rendements mentionnés précédemment concernent des structures à couche dopée n^+ formée par diffusion et non par épitaxie in-situ. Avec des émetteurs épitaxiés, les rendements

maximaux de la structure EpiWE sont légèrement plus faibles à 14,8 % sur monocristallin et 13,6 % sur mc-Si [41].

Avec la structure RexWE, le rendement maximal atteint est plus modeste, de 13,5 % sur une petite cellule de 1 cm², même sur substrat monocristallin [42]. Cependant c'est cette structure qui a le plus de potentiel d'industrialisation en raison de la possibilité d'utiliser des substrats à bas coût.

IMEC

L'IMEC a développé une structure de cellule combinant les avantages d'un réflecteur en face arrière, qui est de plus conducteur, et de ne pas nécessiter d'étape de recristallisation. En revanche, les propriétés de barrière à la diffusion du réflecteur arrière, ainsi que la possibilité d'industrialiser ce procédé n'ont pas encore été démontrées.

Le principe est de former une multicouche de silicium poreux par anodisation à la surface du substrat servant de support, en alternant deux porosités différentes, ayant donc deux indices optiques différents, de façon à former un miroir de Bragg. En recuisant sous hydrogène, 30 min à 1130°C, le silicium poreux se restructure, pour devenir faiblement résistif et obtenir une surface fermée. Cela permet d'obtenir une faible résistivité et de pouvoir épitaxier la base directement sur ce poreux restructuré.

Ce procédé a permis d'obtenir un rendement de 16,9 % sur une cellule monocristalline de 25 µm, de type n avec émetteur face arrière et *Front Surface Field* (FSF) n⁺ épitaxié en face avant [43]. Sur un substrat multicristallin de grande surface, 13,9 % ont été obtenus avec un émetteur épitaxié [44].

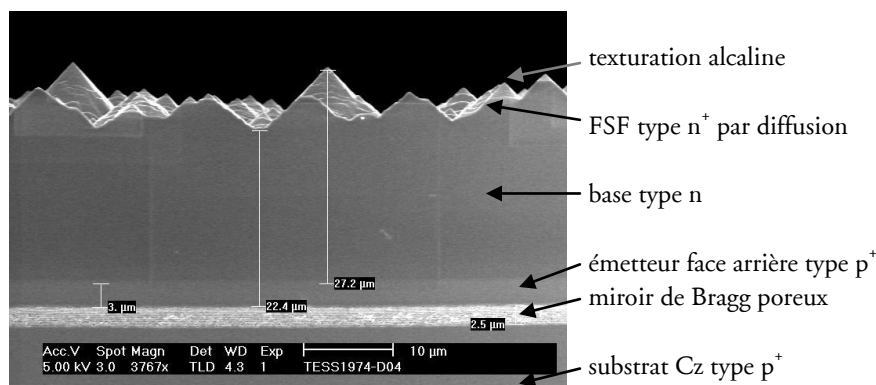


Figure I-21 Image MEB d'une cellule du concept ayant montré un rendement de 16,9 % à l'IMEC [43].

Les résultats de l'IMEC, lorsque la zone fortement dopée n⁺ en face avant est créée par épitaxie, sont un peu plus faibles que lorsqu'elle est formée par diffusion (on passe de 15,8 % à 15,5 % sur Cz [43]).

University of New South Wales

Les chercheurs du centre de recherche sur l'énergie photovoltaïque de l'UNSW ont publié l'obtention d'un rendement de 17,6 % sur une cellule de silicium cristallin de 17 µm d'épaisseur épitaxiée sur un substrat monocristallin [45]. La structure de bande de cette cellule est originale. En effet, elle comprend plusieurs jonctions pn empilées les unes sur les autres,

avec des dopages de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} . Certaines des couches n sont connectées ensemble en parallèle, tandis que les autres sont flottantes, c'est-à-dire non connectées [46]. Il faut cependant remarquer qu'une couche tampon est épitaxiée en dessous de la couche dite active, de $15 \mu\text{m}$ et de dopage d'une décade supérieure au reste de la cellule. Elle participe probablement aussi à la génération de porteurs.

Afin de compléter cet état de l'art des cellules minces de silicium cristallin à haut rendement, il est nécessaire de mentionner la cellule record fabriquée par l'UNSW, bien qu'elle n'implique pas d'étape d'épitaxie de silicium. En effet, la couche active de $47 \mu\text{m}$ est obtenue par amincissement d'une plaquette de silicium préparée par zone fondue, et elle est fabriquée sans support rigide malgré sa fragilité. La structure de la cellule est celle de la cellule PERL (Figure I-22), ce qui permet d'obtenir 21,5 % de rendement [47].

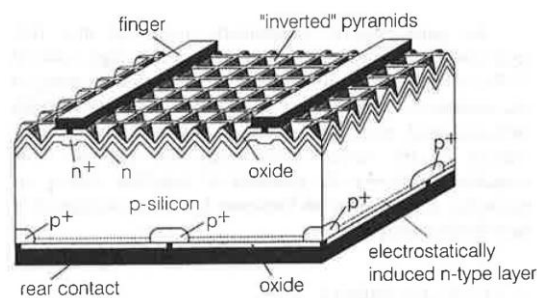


Figure I-22 Structure PERL (*Passivated Emitter with Rear Locally Diffused*), utilisée pour obtenir la cellule record à 25 % de rendement en couche épaisse, et à 21,5 % en couche mince.

Nous avons donc vu que par une approche à haut rendement, des cellules de type couche mince de silicium cristallin peuvent atteindre des rendements très élevés. Cependant ces procédés présentent des coûts élevés, ils ont donc besoin d'être modifiés pour prétendre à l'industrialisation. Un substrat bas-coût doit notamment être utilisé pour remplacer les plaquettes de silicium classiques.

I.2.2.2 Approche sur substrats bas coût

Un autre axe de recherche est de fabriquer un prototype avec des matériaux à bas coûts et des étapes de procédé qui soient industrialisables. Des coûts de fabrication faibles ainsi que des cadences de production pouvant être élevées sont alors des paramètres importants. Les rendements de conversion en sont aussi forcément plus faibles. Nous allons présenter ici les résultats obtenus selon les différents substrats possibles.

Sur support en silicium de type ruban

Différentes technologies de fabrication de silicium par ruban ont utilisé le concept de cellule couche mince pour valoriser leurs filières. Les substrats SSP (*Silicon Sheets from Powder*), issus de la recristallisation partielle de poudres de silicium en continu (Figure I-23 en haut) ont été utilisés pour obtenir des cellules à 8 % de rendement, avec une structure de cellule EpiWE et un absorbeur de $30 \mu\text{m}$ [48]. D'autre part, un rendement de 10,4 % a été démontré sur un substrat RGS (*Ribbon Growth on Substrate*, Figure I-23 en bas) avec une structure et une épaisseur similaires [49].

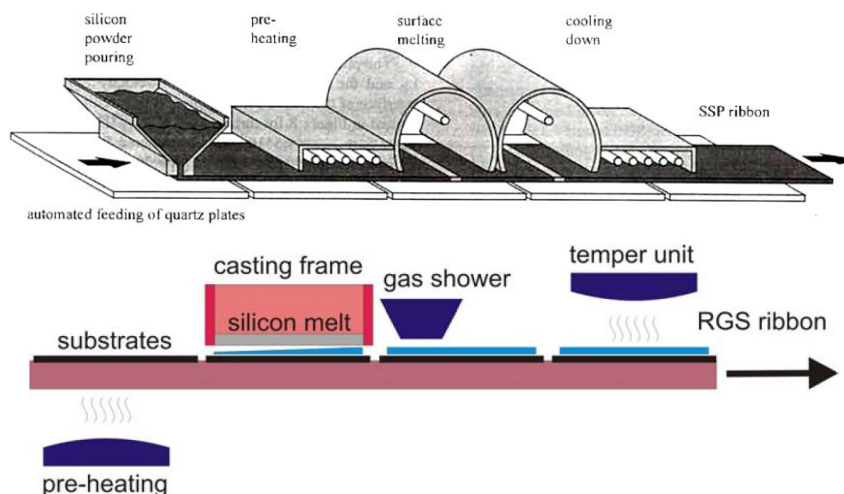


Figure I-23 Procédés *Silicon Sheet from Powder* (en haut) [50] et *Ribbon Growth on Substrate* (en bas) [51].

Sur support de silicium de basse pureté

Du silicium contenant une trop forte concentration d'impuretés, comme certains siliciums UMG, peut servir comme substrat de cellule mince. L'IMEC a obtenu 12,2 %, sur un substrat de qualité UMG de grande surface et une couche active de 20 μm d'épaisseur, sans réflecteur face arrière [52]. Ce résultat est très proche de ceux obtenus sur des substrats multicristallins de meilleure qualité. Ceci peut s'expliquer par le fait que, si les cellules couches minces sont beaucoup plus sensibles aux recombinaisons de surface que les cellules conventionnelles, elles sont en revanche moins affectées par les recombinaisons en volume, induites notamment par les impuretés.

Sur support de céramique

De nombreux matériaux céramiques différents ont été utilisés comme substrat. Le procédé RexWE permet de fabriquer des cellules épitaxiées de silicium sur des substrats étrangers. Ainsi, 10,7 % ont été obtenus sur du carbure de silicium infiltré de silicium, qui est un matériau rendu conducteur par dopage au bore [53]. Sur un support de nitrure de silicium, un rendement de 9,4 % a été atteint [54]. La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) est un matériau qui a été particulièrement étudié par différentes équipes, mais le meilleur rendement obtenu à ce jour avec ce matériau est de 8,2 % [55]. Ces résultats ont été obtenus par le Fraunhofer ISE sur des petites cellules avec une couche intermédiaire ONO (oxyde-nitrure-oxyde) et en utilisant des contacts uniquement en face avant, en raison de la faible conductivité des substrats.

Sur un substrat de graphite encapsulé de SiC, le ZAE Bayern a obtenu 11,1 %, avec un procédé identique au RexWE incluant la ZMR. [56]. Le procédé cellule tire parti de la conductivité du substrat et de l'encapsulant pour contacter en face arrière, sans besoin d'ouverture laser de la couche intermédiaire de SiC.

Sur de l'alumine, l'IMEC a obtenu 8 % de rendement en utilisant la technique de l'AIC (*Aluminium Induced Crystallization*, voir partie suivante) [57]. D'autres matériaux encore ont été essayés comme substrats par différents groupes, comme SiAlON [58], ZrSiO_4 [59] avec des rendements plus faibles.

Un procédé de silicium cristallin en couche minces sur substrat céramique a été industrialisé par la société Astropower, même si cette activité a été fermée depuis. Il s'agit d'une technologie de croissance cristalline en continu sur son substrat, similaire aux technologies ruban. Les modules sont fabriqués avec une intégration monolithique [60]. Sur une épaisseur de 60-100 μm , une cellule de 0,5 cm^2 a atteint 12,5 % de rendement [61].

Les résultats sur substrats étrangers sont donc généralement plus modestes que sur silicium. Ceci est principalement attribué à la différence de propriétés thermomécaniques, même faible, entre le silicium et le substrat, délétère lors des traitements à haute température. Elles créent des contraintes dans le matériau, qui se relaxent en formant de nombreuses dislocations, qui sont autant de sources de recombinaison.

Sur support verre

Les substrats de verre ne supportent pas les traitements thermiques au-delà de 650°C. Par conséquent, les méthodes de recristallisation atteignant le point de fusion du silicium, ainsi que l'épitaxie de silicium à vitesse élevée et haute température sont proscrites. Ce substrat est donc cantonné aux structures à silicium amorphe, nano- ou microcristallin, ou aux méthodes de recristallisation basse température.

La société CSG Solar (*Crystalline Silicon on Glass*) a industrialisé le procédé SPC (*Solid Phase Crystallization*) de 2007 à 2011, en recristallisant de la sorte l'ensemble de la structure de cellule déposée sous forme amorphe sur du verre texturé. Les cellules font jusqu'à 2,2 μm d'épaisseur et incluent une interconnexion monolithique du module (Figure I-24). Le meilleur rendement obtenu à ce jour est de 10,4 % sur un mini-module de 20 cellules de 94 cm^2 au total [23].

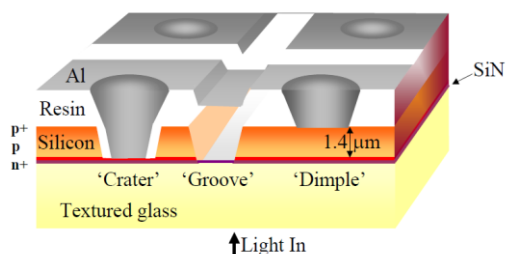


Figure I-24 Schéma d'un module CSG fabriqué par SPC [23].

La SPC consiste en un chauffage à 550-600°C pendant 60 à 70 heures, qui fournit l'apport d'énergie permettant de traverser la barrière de potentiel pour passer de l'état amorphe à cristallin, sans passer par la phase liquide [62]. Les grains ainsi obtenus ont une taille de l'ordre de 2 μm [63].

La société Kaneka a développé une structure à hétérojonction appelée STAR (*naturally Surface Texture and enhanced Absorption with a back Reflector*), représentée en Figure I-25. Le procédé inclut une recristallisation par laser pour obtenir du silicium polycristallin ; il a permis d'obtenir un rendement de 10,1 % [64].

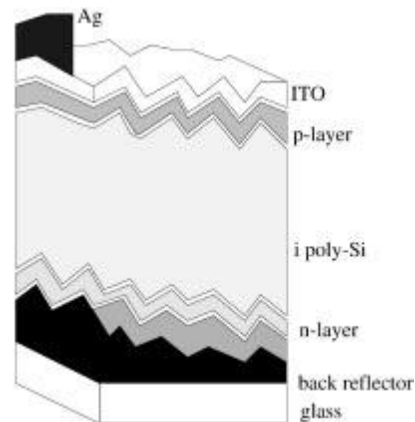


Figure I-25 Structure de la cellule STAR [36].

L'UNSW travaille sur différentes approches pour fabriquer des cellules de silicium cristallin sur verre, avec des procédés de dépôt de silicium par évaporation ou par PECVD, recristallisant un germe d'épitaxie et/ou la zone active entière de la cellule, par AIC ou par SPC. Les différentes voies empruntées sont schématisées sur la Figure I-26. Leur meilleur rendement actuel est de 7 % [65].

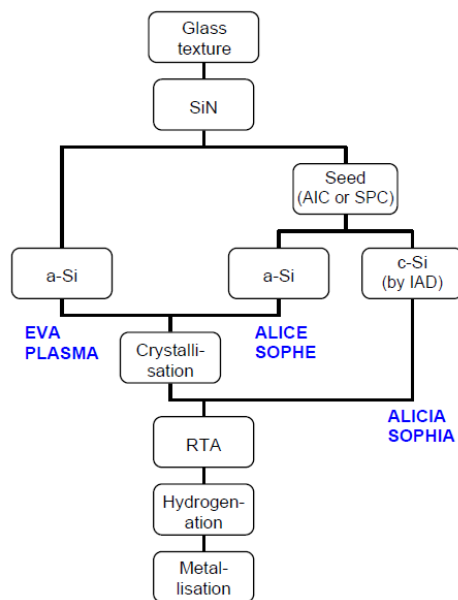


Figure I-26 Les différents procédés sur verre développés par l'UNSW. Le silicium amorphe est déposé par évaporation pour EVA et par PECVD pour PLASMA puis cristallisé par SPC ; ALICE et ALICIA ont leur germe cristallin formé par AIC tandis que pour SOPHE et SOPHIA, il est formé par SPC [65].

L'AIC se fait par un dépôt d'une couche d'aluminium puis de silicium amorphe sur le substrat, suivi d'un recuit à une température proche de celle de l'eutectique Al-Si (577°C) pendant plusieurs heures. Il en résulte une inversion des couches et la cristallisation du silicium. Ce phénomène est dû à un phénomène combiné de dissolution, de diffusion dans le métal et d'incorporation au cristal. La couche de silicium restante est dopée p^+ par l'aluminium, ses grains sont colonnaires et d'une taille de l'ordre du micromètre. Cette technologie est l'une des nombreuses variantes de la *Metal Induced Crystallization*, l'aluminium étant le seul métal combinant la formation de grains suffisamment larges et la compatibilité avec des durées de vie

raisonnables pour l'application photovoltaïque. Les grains obtenus sont plus larges qu'avec la recristallisation SPC mais les défauts sont plus nombreux.

Le domaine des cellules de silicium cristallin mince sur substrat bas coût est donc riche de nombreux procédés différents. Tous mènent à des rendements plus faibles que sur substrat de silicium classique, mais cela n'empêche pas certains d'entre eux d'être des procédés viables industriellement.

1.2.2.3 Transfert de couche

Une autre approche est d'utiliser un substrat de haute qualité pour la croissance cristalline et de transférer la couche mince sur un support bas coût. Le substrat de croissance est alors réutilisable. Ceci permet de travailler avec des supports très bon marché (verre, céramiques) sans avoir besoin d'étape de cristallisation.

Détachement par couche de silicium poreux

Ce procédé a été étudié par différents organismes dont l'INL, dont le procédé est représenté en Figure I-27. Une double couche de silicium poreux est formée sur une face d'une plaquette de silicium monocristallin, puis restructurée sous hydrogène. La couche inférieure est très poreuse afin d'être fragile tandis que la couche supérieure, de très faible porosité, favorise l'épitaxie qui a ensuite lieu par-dessus. La couche mince de silicium est collée à son support et, sous l'action d'ultrasons, elle se sépare du substrat au niveau de la zone fragile. Après nettoyage, le substrat peut être réutilisé.

De nombreuses équipes ont travaillé sur les différentes variantes de ce procédé, qui peuvent être classées en trois catégories selon le rang de l'étape de détachement et transfert dans l'ordre des étapes de fabrication (Figure I-28).

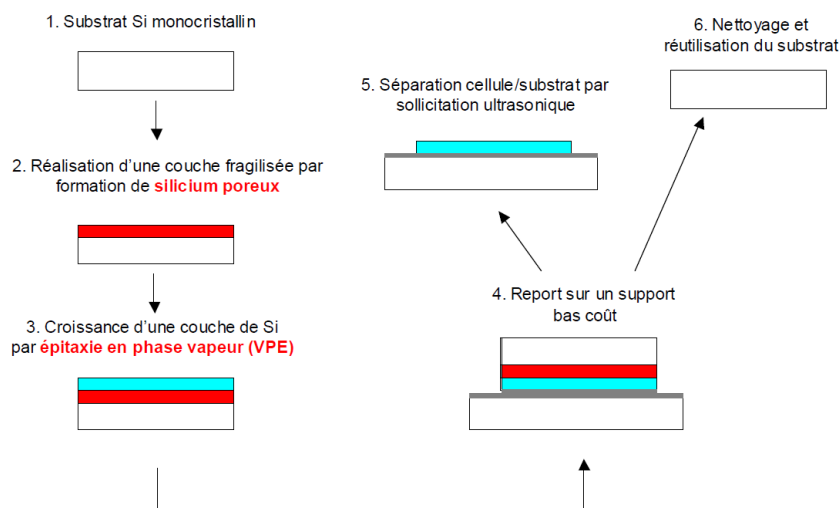


Figure I-27 Procédé de transfert ELIT, développé à l'INL [66].

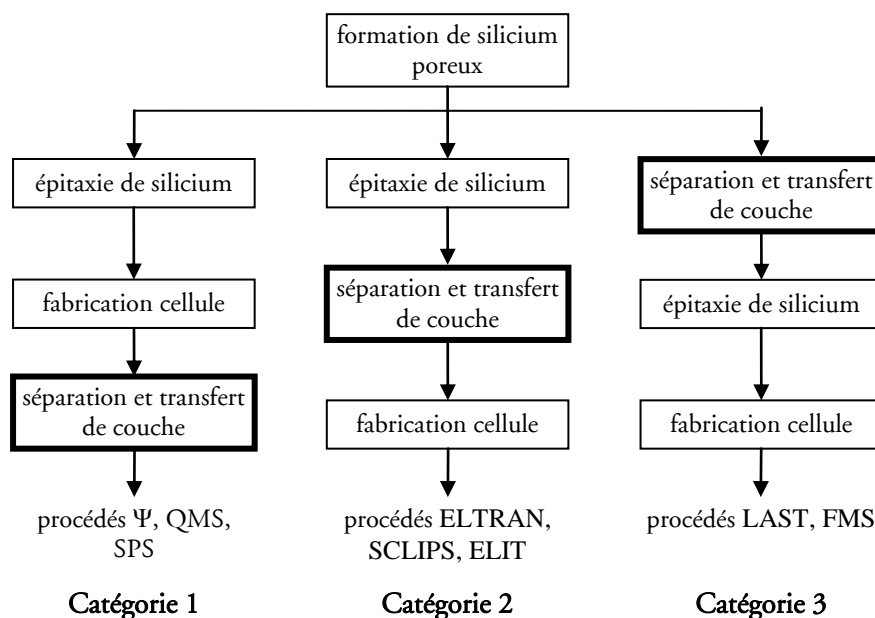


Figure I-28 Les différentes catégories de procédés de transfert par silicium poreux (d'après [38]).

Dans la première catégorie, où le transfert se fait après avoir fini la cellule, Sony a obtenu un rendement de 12,5 % avec une cellule de 12 μm de son procédé SPS (*Sintered Porous Silicon*) [67]. L'Université de Stuttgart a obtenu 15,4 % avec leur procédé QMS (*Quasi Monocrystalline Silicon*) de 24,5 μm d'épaisseur et 16,6 % sur 44 μm d'épaisseur [68]. Le procédé Ψ (ou PSI pour *Porous Silicon*) développé par ZAE Bayern, a permis d'obtenir 15,4 % de rendement sur une cellule de 25 μm d'épaisseur [69]. De plus, un rendement de 19,1 % a été obtenu récemment par l'ISFH avec le procédé Ψ en utilisant une structure de type PERC avec Al_2O_3 en face arrière sur une cellule de 43 μm d'épaisseur [70]. Ce résultat montre qu'en mettant à profit les méthodes avancées de passivation de surface, il est possible d'obtenir des rendements très élevés.

Concernant la seconde catégorie, dans laquelle le transfert se fait entre l'étape d'épitaxie et celles de fabrication de cellule, le procédé ELTRAN a été développé par Canon pour la formation de SOI (*Silicon On Insulator*). Dans ce procédé, après la formation de silicium poreux double couche, il est oxydé à 400 °C, et l'oxyde est enlevé en surface par un court bain de HF, de sorte que seule la partie supérieure du poreux se restructure. Après épitaxie, le silicium est à nouveau oxydé pour adhérer à un support oxydé lui aussi. Ceci permet d'obtenir la structure SOI. Le procédé SCLIPS (*Solar Cells by Liquid Phase Epitaxy over Porous Silicon*), qui en est dérivé, a permis d'obtenir un rendement de 9,3 % [66]. A l'INL, avec le procédé ELIT, pour lequel le poreux est formé et détaché en pleine plaque, un rendement de 12,7 % a ainsi été obtenu sur une cellule de 45 μm d'épaisseur [71] et de 9,5 % sur une cellule à hétérojonction de 20 μm d'épaisseur [66].

Lorsque le transfert se fait avant l'étape de croissance de la couche active, le procédé fait partie de la troisième catégorie de la Figure I-28. Le procédé FMS (*Freestanding Monocrystalline Silicon*) de l'IMEC, dérivé de leur procédé LAST (*LAYER Separation and Transfer*) consiste en un détachement électrochimique de la couche poreuse avant l'épitaxie. Un rendement de 12,6 % a été obtenu, sur une cellule de 75 μm d'épaisseur dont 20 μm actifs [72].

Autres modes de détachement

Il est aussi possible de détacher la couche active sans utiliser le procédé d'anodisation de silicium poreux.

Mitsubishi a obtenu 16 % de rendement sur une cellule de 96 cm² grâce à son procédé VEST (*Via hole Etching for the Separation of Thin films*) [73], qui consiste en la formation d'un SOI par dépôt d'oxyde puis de silicium, suivi de recristallisation par ZMR et épaisseur par épitaxie. Le détachement se fait en creusant des trous dans la cellule, par lesquels du HF va atteindre et enlever l'oxyde (Figure I-29).

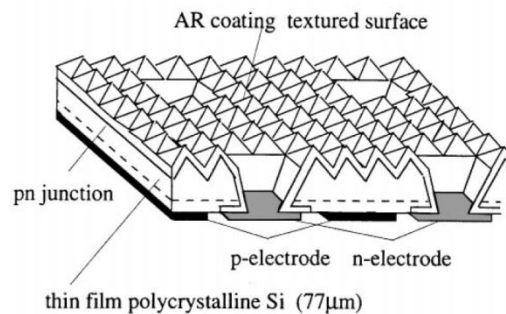


Figure I-29 Schéma d'une cellule VEST [73].

La technologie SOI Smart-Cut de l'entreprise Soitec a été utilisée afin de fabriquer des cellules, mais n'a donné pour l'instant que des résultats faibles [74].

Un autre procédé, développé par l'IMEC et appelé Slim-cut (*Stress-induced Lift-off Method*), consiste en un décrochage d'une couche de plusieurs dizaines de micromètres par contrainte mécanique au cours du refroidissement de silicium attaché à un métal au coefficient d'expansion thermique très différent. 10 % de rendement ont été obtenus sur une cellule préliminaire [75]. Un autre procédé de détachement par métal, le procédé Silicon-On-Metal de la société Astrowatt, a montré un rendement de 14,9 % sur 25 µm en hétérojonction [76].

Enfin un autre mode de détachement est l'implantation ionique à haute énergie dans un plan sur une brique (111), suivie du clivage le long de ce plan, sur lequel travaillent les start-up SiGen [77] et Twin Creeks [78].

Un grand nombre de procédés différents ont été utilisés pour fabriquer des couches minces de silicium cristallin sur substrat de référence, ou bien sur substrat bas coût, que ce soit directement ou via un transfert de couche. Parmi eux, rares sont ceux qui aient atteint le stade industriel. Des rendements élevés ont été démontrés, ainsi que la stabilité des résultats vis-à-vis des tailles de cellules et des procédés de fabrication industriels. Ceci permet d'être optimiste sur la possibilité d'industrialiser un jour la fabrication de telles cellules. Cet état de l'art a également permis de mettre en évidence que les principales différences entre les technologies sont liées au choix du substrat. Nous allons maintenant présenter celui qui a été choisi pour ce travail de thèse.

I.3 L'entreprise S'TILE et son procédé

Le substrat utilisé dans notre étude pour la fabrication de cellules en couches minces de silicium cristallin est un substrat de silicium fritté et recristallisé. Il est fabriqué par la société S'TILE. Nous allons présenter dans cette partie cette entreprise, ainsi que ses procédés spécifiques de fabrication de substrat.

I.3.1 Présentation de l'entreprise

S'TILE est une start-up issue de l'université de Poitiers, fondée en 2007 par le Professeur Alain Straboni. Sa création est basée sur un brevet sur le frittage de poudres de silicium (voir Annexe 1) [79], et sur le travail de thèse de Karim Derbouz au laboratoire de Physique des Matériaux de l'université de Poitiers, encadré par le Pr. Straboni [80]. Puis des activités supplémentaires se sont rajoutées, incluant notamment le travail de thèse de Pierre Bellanger sur la recristallisation de silicium (voir I.3.2) [81] et celui d'Alioune Sow sur la purification de silicium [82]. L'entreprise emploie actuellement douze personnes.

Depuis sa création, l'entreprise S'TILE vise au développement de procédés de fabrication de cellules solaires utilisant des substrats de silicium fritté. Ses applications sont donc exclusivement photovoltaïques, via la création et l'industrialisation de plaquettes de silicium issues du procédé de frittage et se présentant comme une alternative aux plaquettes conventionnelles.

Deux voies de développement ont été investiguées, la première est de recristalliser les plaquettes frittées à partir de poudres de haute pureté et d'utiliser les plaquettes multicristallines ainsi obtenues directement comme substrat pour le procédé conventionnel de fabrication de cellules photovoltaïques. Cette voie est relativement simple à mettre en place car elle ne dévie que peu du procédé classique. Cependant, en raison du procédé bas-coût de fabrication des plaquettes, celles-ci ne peuvent prétendre à une qualité aussi importante que celles fabriquées par la fusion de lingots. La seconde voie, plus risquée mais aussi à plus fort potentiel, est de fabriquer des cellules de type couche minces de silicium cristallin en utilisant le substrat de silicium fritté. Cela peut être soit par un procédé de transfert, soit, comme étudié dans cette thèse, par la croissance épitaxiale de silicium sur le substrat. Dans ce dernier cas, la recristallisation de tout ou partie de la plaquette doit être envisagée. La plaquette de silicium fritté de S'TILE sert donc à la fois de substrat et d'électrode arrière à la cellule solaire, elle est pour cela fortement dopée de type p. Étant donné que dans cette deuxième voie, le substrat fritté peut être fabriqué à partir de poudres de moindre pureté, le coût du matériau est extrêmement réduit, ce qui fait préférer cette voie à la première dans la stratégie de S'TILE.

Le procédé de frittage de poudre et de recristallisation est schématisé Figure I-30. L'idée de base est de réduire les coûts de production des plaquettes de silicium en évitant l'étape de sciage à fil des plaquettes, qui entraîne une très importante perte de matière, de l'ordre de la moitié en quantité. Avec le procédé de S'TILE, les plaquettes sont formées de façon séparée dès le départ. La quantité de silicium gaspillée est ainsi bien plus faible qu'avec le procédé conventionnel.

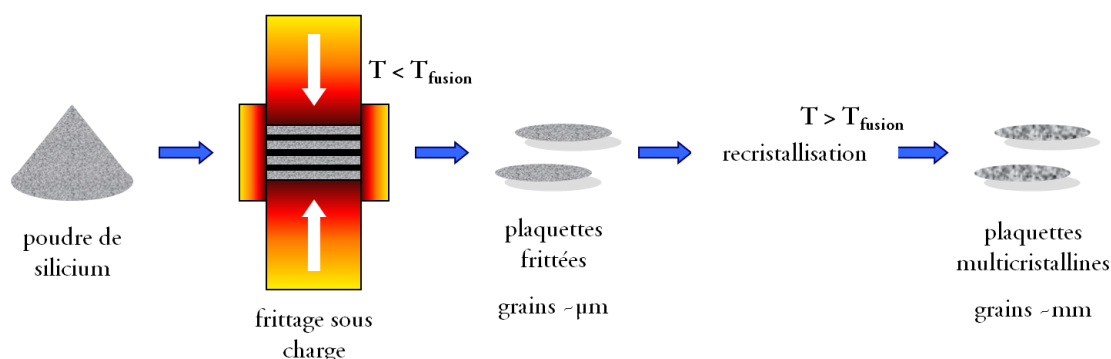


Figure I-30 Le procédé de S'TILE.

L'entreprise est principalement financée par l'investissement de type capital-risque de la société Emertec, ainsi que des fonds issus de la banque publique d'aide aux PME OSÉO et de la région Poitou-Charentes. Son plan d'action consiste en la démonstration de rendements de cellule élevés sur substrats de grande surface, puis de concevoir une ligne pilote de fabrication de cellules, en vue d'une ligne de production à l'horizon 2015 [83].

La société collabore avec différents partenaires, dont le Fraunhofer ISE, l'IMEC et l'INL, pour développer un procédé de cellule en couche mince de silicium cristallin sur son substrat. Un rendement de 9,2 % a ainsi été obtenu par le Fraunhofer ISE par le procédé RexWE appliqué sur un substrat de silicium fritté, avec un piégeage optique non-optimisé : pas de texturisation en face avant et une face arrière constituée d'une monocouche de SiO₂. Ce résultat est l'un des meilleurs obtenus sur un substrat bas-coût, et notamment la tension de court-circuit de la cellule, atteignant 580 mV, est très élevée pour ce type de cellule et laisse présager des possibilités d'obtention de hauts rendements pour l'avenir. [84]

L'entreprise vise ainsi à diminuer de moitié les coûts de fabrication cellule, comme calculé dans le Tableau 2.

Tableau 2 Comparaison des coûts de production estimés entre une cellule solaire standard et une fabriquée par le procédé de cellules en couches minces de S'TILE, en €/Wc.

	Cellule multicristalline standard	Cellule S'TILE
Silicium	0,30	0,05
Lingot	0,05	-
Plaquette	0,29	0,05
Cellule	0,29	0,35
Total	0,93	0,45

Le détail du procédé de frittage de poudres de silicium de S'TILE, d'un point de vue théorique et expérimental, ainsi qu'un court historique, pourront être consultés en Annexe 1. Les plaquettes obtenues sont formées de grains d'une taille de l'ordre du micromètre, elles sont fortement dopées au bore et ont une bonne tenue mécanique. Leur porosité peut varier de façon contrôlée de 50 % à moins de 2 %.

I.3.2 La recristallisation des plaquettes frittées

I.3.2.1 Les techniques de recristallisation

Les grains obtenus sur la plaquette frittée sont beaucoup trop petits pour permettre la fabrication de cellules solaires avec des rendements suffisants [85]. Afin d'augmenter la taille des grains, les plaquettes sont recristallisées en passant par la phase liquide. La recristallisation des plaquettes de S'TILE se fait actuellement par 3 voies : une voie de recristallisation pleine plaque, une voie de recristallisation par zone fondue en surface et une voie de recristallisation par zone fondue en profondeur.

La recristallisation pleine plaque a été mise en place à S'TILE pendant la thèse de P. Bellanger [81], en utilisant les mêmes presses que pour le frittage. Dans ce cas, la température est réglée de sorte d'atteindre le point de fusion du silicium et il n'y a pas de pression appliquée. Des cales de carbure de silicium sont utilisées afin d'éviter l'écrasement du silicium en phase liquide. La fusion est détectée par une diminution de la résistance mécanique à la pression appliquée [86], puis le refroidissement se fait par une rampe de température contrôlée. Comme pour le frittage, plusieurs échantillons peuvent être recristallisés à la fois, de sorte d'obtenir des cadences élevées.

La recristallisation par fusion de zone (ou ZMR pour Zone Melting Recrystallization) consiste en un chauffage d'une bande de la plaquette, afin de la mettre en fusion, et le déplacement de cette zone en fusion tout le long de la plaquette. Il y a en premier lieu une germination des cristaux de silicium sous forme de grains de petite taille (mc-Si), puis au fur et à mesure du déplacement de la zone fondue, le silicium est épitaxié sur ces grains déjà formés à l'arrière de la zone fondue, de sorte que les grains soient « étirés » dans le sens du déplacement. Ce type de recristallisation permet, de plus, la ségrégation des impuretés vers la zone fondue. La ZMR peut s'opérer sur une faible épaisseur en surface de l'échantillon (quelques dizaines de micromètres), c'est le cas du procédé du Fraunhofer ISE [87], ou bien sur toute son épaisseur, comme développé à l'Université de Lisbonne [88].

Dans le premier cas (Figure I-31 à gauche), l'échantillon est d'abord encapsulé d'une couche de 1-2 μm de SiO_2 pour le protéger. Puis il est posé dans un tube de quartz sous argon, et le dispositif chauffant va se déplacer horizontalement autour de lui à une vitesse de typiquement 10 à 100 mm/min. Ce dernier est composé d'une lampe halogène au foyer d'un réflecteur elliptique en face avant, la surface de l'échantillon étant située au second foyer de cette ellipse, et d'un alignement de lampes halogènes en face arrière. Leur rôle est de chauffer uniformément l'échantillon par l'arrière, de sorte de réduire les gradients thermiques, évitant ainsi la courbure voire la rupture de l'échantillon. Après la ZMR, l'oxyde protecteur est enlevé par un bain d'acide fluorhydrique.

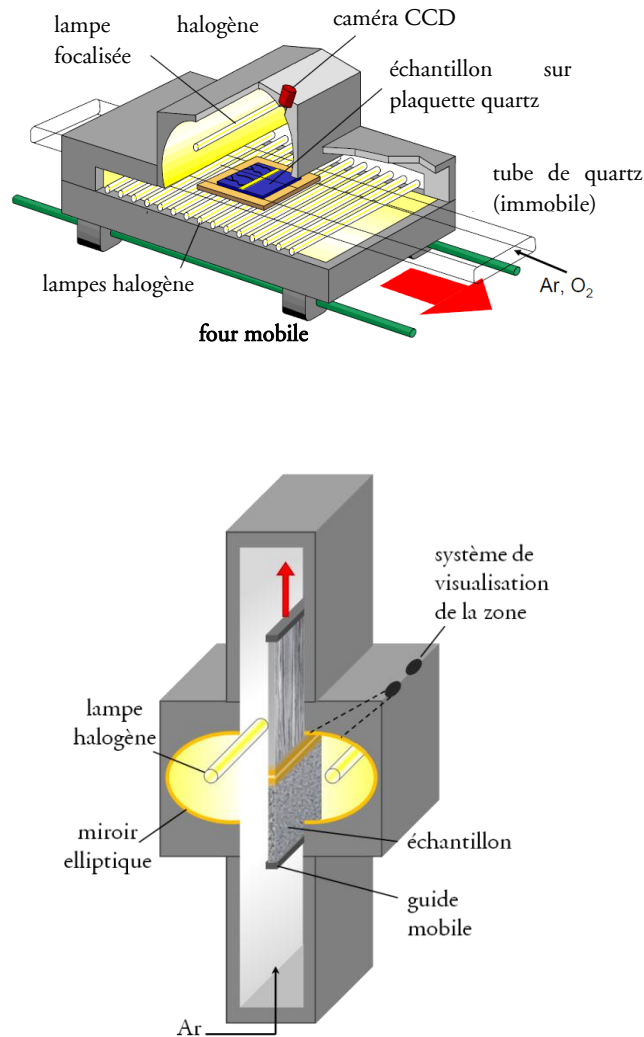


Figure I-31 Schéma de l'équipement de ZMR de surface du Fraunhofer ISE (à gauche) et de celui de ZMR en épaisseur de l'Université de Lisbonne (à droite). [81,87]

Dans le cas de la ZMR de l'Université de Lisbonne (Figure I-31 à droite), L'échantillon est vertical, maintenu en haut et en bas, et il se déplace du bas vers le haut, à une vitesse de l'ordre de 2 à 10 mm/min. Le chauffage est ici aussi assuré par des lampes halogènes aux foyers d'ellipses réfléchissantes, ici disposées symétriquement de chaque côté de la plaquette. Le rayonnement réfléchi sur chaque ellipse est focalisé sur l'échantillon pour le mettre en fusion tandis que le rayonnement direct des lampes chauffe l'échantillon autour de la ligne de focale. Ce dispositif permet de recristalliser des échantillons d'une largeur jusqu'à 50 mm. Il présente l'avantage d'être sans contact au niveau de la zone fondue.

Des études ont également été effectuées en utilisant un laser au lieu de lampes, pour former la zones fondue [89,90].

I.3.2.2 Caractéristiques des plaquettes obtenues

Les plaquettes obtenues par recristallisation ont été caractérisées et comparées pendant la thèse de P. Bellanger [81]. Les résultats obtenus sont des matériaux multicristallins, dont les tailles et

morphologies de grains peuvent être comparées sur la Figure I-32. Dans les deux cas de ZMR, les grains sont allongés dans le sens du déplacement, avec une largeur de l'ordre du millimètre tandis que leur longueur peut n'être limitée que par la longueur de l'échantillon. Les lignes horizontales de la ZMR en profondeur sont des ondulations de la surface de la plaquette, dues à des variations de la focalisation des lampes et donc de la puissance transmise. Dans les trois cas, les grains obtenus sont colonnaires, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de joint de grains parallèle à la surface de l'échantillon.

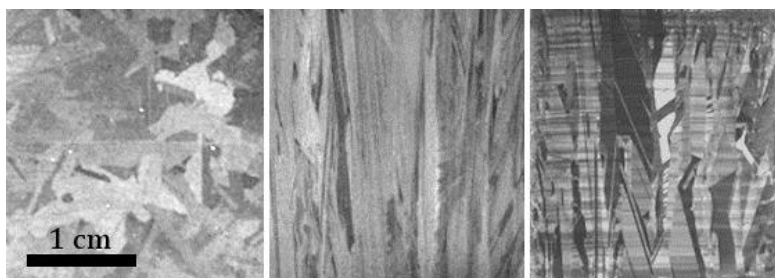


Figure I-32 Photographies des grains obtenus par recristallisation de plaquette frittée pleine plaque (à gauche), par ZMR de surface (au milieu), par ZMR en profondeur (à droite), à la même échelle. La zone fondue s'est déplacée du bas vers le haut sur les deux images de ZMR.

Les concentrations en impuretés ont été déterminées par GDMS (*Glow Discharge Mass Spectroscopy*) et IGA (*Instrumental Gas Analysis*), pour les échantillons recristallisés en pleine plaque et ceux par la ZMR en profondeur [81]. Elles sont comparées aux plaquettes frittées dans le Tableau 3.

Tableau 3 Concentration d'impuretés en cm^{-3} détectées dans les plaquettes frittées, recristallisées par ZMR en profondeur et recristallisées en pleine plaque. C, N et O sont mesurées par IGA, les autres éléments sont mesurés par GDMS. Les valeurs en italique correspondent à la limite de détection de l'appareil.

	fritté	Rx pleine plaque	ZMR épaisseur
Al	$1,6 \times 10^{16}$	$5,2 \times 10^{16}$	$1,0 \times 10^{16}$
C	$3,5 \times 10^{19}$	$3,5 \times 10^{19}$	$3,0 \times 10^{19}$
N	$5,8 \times 10^{18}$	$3,0 \times 10^{18}$	$3,2 \times 10^{18}$
O	$1,5 \times 10^{20}$	$2,3 \times 10^{19}$	$2,1 \times 10^{18}$
Mg	$5,8 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{16}$	<i>$< 5,8 \times 10^{14}$</i>
Ca	$2,6 \times 10^{16}$	$1,9 \times 10^{17}$	<i>$< 1,8 \times 10^{15}$</i>
Ti	$8,8 \times 10^{14}$	<i>$< 1,5 \times 10^{14}$</i>	<i>$< 1,5 \times 10^{14}$</i>
Fe	<i>$< 1,5 \times 10^{15}$</i>	$1,3 \times 10^{16}$	<i>$< 1,5 \times 10^{15}$</i>

Avant recristallisation, les principales impuretés présentes dans les plaquettes frittées sont le carbone, à hauteur de $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, l'oxygène ($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et l'azote ($6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Il a été montré que la recristallisation, et en particulier la ZMR, permet d'évacuer l'oxygène sous forme gazeuse, jusqu'à atteindre une concentration de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ainsi que réduire la quantité d'azote de moitié [81]. Les impuretés légères restantes sont présentes sous forme de précipité.

On remarque aussi que le procédé de ZMR réduit considérablement les teneurs en impuretés métalliques, de sorte de les rendre indétectables par les moyens de mesure utilisés, tandis que la recristallisation en pleine plaque est contaminante, et augmente par conséquent les concentrations de ces impuretés.

Le Tableau 4 présente une comparaison de caractéristiques des matériaux obtenus. Les densités de défauts, révélées par attaque Secco [91], sont du même ordre de grandeur pour les trois types d'échantillons, et comparables à celles d'une plaquette de silicium multicristallin fabriquée par la voie conventionnelle (10^5 à 10^6 cm⁻²) [87]. Les échantillons recristallisés par ZMR contiennent des défauts plans, désignés dans la littérature comme sous-joints de grain. La densité de défauts est affectée par l'espacement de ces derniers et le fait qu'ils soient alignés ou non, d'où la variabilité observée [87]. Les plaquettes recristallisées pleine plaque présentent des clusters d'une grande densité de défauts, d'une taille de plusieurs dizaines de micromètres, attribués aux précipités d'impuretés légères [81].

A faible dopage, la durée de vie des porteurs minoritaires de plaquettes frittées puis recristallisées est plus faible que celle des plaquettes multicristallines conventionnelles. La meilleure cellule obtenue de la sorte est de rendement de 7 % pour la ZMR en épaisseur et 3,2 % pour la recristallisation pleine plaque. Toutefois, En effectuant deux ZMR à la suite sur une même plaque, un rendement maximal de 8,9 % a été obtenu [81].

Tableau 4 Comparaison des densités de défauts (déterminées par attaque Secco) et des durées de vie de porteurs minoritaires à un niveau de dopage bore de 5×10^{16} cm⁻³ (mesurées par μ W-PCD) pour les trois types de recristallisations. Les valeurs pour la recristallisation pleine plaque et la ZMR en profondeur sont issues d'échantillons initialement frittés par S'TILE. [81,87]

	Rx pleine plaque	ZMR surface	ZMR épaisseur
Densité de défauts (cm ⁻²)	10^6 + clusters	10^5 à 6×10^6	5×10^5 à 10^6
Durée de vie des porteurs minoritaires (μ s)	0,3	-	0,7

La technologie développée par S'TILE pour fabriquer des plaquettes de silicium est donc un procédé à bas-coût, utilisant des équipements compatibles avec l'industrie. Les plaquettes obtenues sont de bonne qualité, mais ne conviennent pas pour une fabrication directe de cellules conventionnelles. Elles constituent, en revanche, d'excellents substrats pour la fabrication de cellules minces de silicium cristallin.

I.4 Conclusion du Chapitre I

Nous avons donc vu dans ce chapitre le fonctionnement des cellules traditionnelles, ainsi que leur mode de fabrication, dont les coûts sont encore élevés. Pour les abaisser, afin de développer cette filière qui se situe dans un secteur très concurrentiel, nous proposons la fabrication de cellules en couches minces de silicium cristallin. Cette technique présente des avantages notables mais aussi des défis majeurs pour leur industrialisation. Ainsi, de nombreux procédés ont été investigués mais peu d'entre eux ont encore débouché sur une industrialisation.

La technologie présentée dans ce travail utilise pour substrat des plaquettes de silicium fritté et recristallisé à faibles coûts réalisées par la société S'TILE. Ces plaquettes permettent de satisfaire le cahier des charges imposé par la technologie de cellule mince de silicium cristallin, notamment en termes de compatibilité de matériau et de conductivité électrique. Un travail d'optimisation et de stabilisation du procédé de fabrication de ces substrats a déjà été réalisé en amont. Cela a permis dans cette thèse de nous concentrer sur la réalisation des cellules photovoltaïques sur un matériau de bonne qualité.

Chapitre II. ÉPITAXIE EN PHASE VAPEUR

Dans ce travail de thèse, les cellules solaires étudiées sont en couches minces de silicium cristallin, sur un substrat lui aussi fait de silicium cristallin. Pour réaliser ces couches minces, l'épitaxie en phase vapeur est le procédé qui a été systématiquement utilisé. Il s'agit d'une technique complexe se situant à l'interface de la physique et de la chimie, qui permet d'obtenir des couches de nature variée de façon contrôlée. Dans un premier temps, nous allons exposer la théorie de fonctionnement de l'épitaxie en phase vapeur en général, puis nous aborderons plus particulièrement l'équipement utilisé au laboratoire INL, ainsi que les résultats obtenus sur les couches formées.

II.1 Notions théoriques

L'épitaxie a été développée dans les années 1970 pour les technologies de microélectronique, où elle trouve encore la majorité de ses applications aujourd'hui. Nous appliquons cette technique au domaine du photovoltaïque, ce qui implique des spécifications différentes. En effet, nous recherchons ici une vitesse de croissance élevée et des coûts de procédé maîtrisés, alors que pour la microélectronique, ces aspects sont moins contraignants. En revanche, la qualité cristalline peut être moins élevée que pour une application de microélectronique.

II.1.1 Terminologie

Le terme d'épitaxie a été créé en 1928 par Louis Royer [92], il provient étymologiquement des mots grecs *epi*, qui signifie au-dessus, et *taxís*, qui signifie ordonné. L'épitaxie correspond à la croissance d'un cristal sur un autre, selon l'ordonnement cristallin de ce dernier [17]. La croissance épitaxiale peut s'appliquer à une grande variété de matériaux : silicium, alliage silicium-germanium, composés III-V, métaux, oxydes, etc. Lorsque la nature de la couche épitaxiée est la même que celle du substrat, on parle d'homoépitaxie ou plus simplement de croissance du substrat. Quand elles sont différentes, il s'agit d'hétéroépitaxie. Dans ce cas, il est important que les deux matériaux aient des paramètres de maille cristalline proches, sous peine de générer des contraintes et des défauts cristallins. Lorsque la surface du substrat est composée de plusieurs matériaux selon un motif, il est parfois désiré de ne faire croître que sur l'un d'entre eux, on parle alors d'épitaxie sélective.

Pour ces différentes variations de l'usage de l'épitaxie, différentes technologies sont employées, les principales sont décrites ci-dessous.

- L'épitaxie par jet moléculaire (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) – Elle se produit sous vide poussé (de l'ordre de 10^{-10} Torr) et à température 400-800°C, les sources de matière sont évaporées par effet Joule. La vitesse de croissance est très faible et la qualité cristalline est très élevée. Ce procédé est très coûteux et par conséquent réservé à des applications à plus forte valeur ajoutée que le photovoltaïque.
- L'épitaxie en phase liquide (LPE pour Liquid Phase Epitaxy) – C'est le premier procédé d'épitaxie à avoir été développé. La croissance est effectuée à l'équilibre thermodynamique et est basée sur la solubilité de l'espèce à déposer dans un solvant métallique. Cette solubilité décroît avec la température. Le refroidissement de la solution va donc

causer le dépôt épitaxial. Cette technique a apporté de bons résultats en laboratoire mais est difficilement industrialisable.

- L'épitaxie en phase vapeur (VPE pour Vapour Phase Epitaxy) – Il s'agit du procédé utilisé dans le cadre de ce travail, en raison de sa grande vitesse de croissance et de son aptitude à être industrialisé. Cette technique est parfois désignée abusivement par le terme plus général de CVD (Chemical Vapour Deposition), qui est la déposition d'une couche amorphe ou cristalline, non nécessairement épitaxiée, par réaction chimique entre espèces gazeuses. Un grand nombre de types de réacteurs différents existent : APCVD (Atmospheric Pressure, comme c'est le cas dans ce travail), LPCVD (Low Pressure), UHVCVD (Ultra High Vacuum), RTCVD (Rapid Thermal), PECVD (Plasma Enhanced), etc. La source d'énergie permettant la réaction peut être un chauffage résistif, inductif ou par lampes, ou bien des ultraviolets, un plasma, etc.

Un concept important dans toute épitaxie est la sursaturation. Un solide et un gaz sont en équilibre thermodynamique si la pression partielle du gaz est égale à la pression de vapeur saturante. Par exemple, dans le cas de la CVD de silicium, la pression partielle du précurseur silicé en phase gazeuse est plus élevée que sa pression de vapeur saturante. Dans ces conditions, ce composé se condense à l'interface avec le substrat de sorte de réduire sa pression partielle et ainsi se rapprocher de l'équilibre. [93]

Dans la réaction $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, où A est le composé en phase gazeuse et B celui en phase solide, la vitesse de réaction est donnée par

$$v = k_1 [A] \left(-\frac{\Delta\mu}{kT} \right) \quad (8)$$

avec k_1 la constante de la réaction dans le sens direct
 $[A]$ la pression partielle de l'espèce A
 $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique entre B et A
 k la constante de Boltzmann
 T la température

Si la réaction n'avait lieu que dans le sens direct, la vitesse de réaction serait égale à $k_1[A]$, c'est donc la vitesse maximale de la réaction, elle constitue le terme cinétique de l'équation (8). Elle est modérée par $-\frac{\Delta\mu}{kT}$, qui est la fonction de sursaturation et constitue le terme thermodynamique de l'équation. Ce principe de calcul peut être étendu aux nombreuses sous-étapes qui constituent les réactions d'épitaxie, que nous allons voir par la suite. [94]

II.1.2 Le système Si-H-Cl

Pour effectuer une épitaxie en phase vapeur du silicium, les molécules en présence doivent contenir les éléments chimiques silicium, hydrogène et chlore. On considère donc le système Si-H-Cl.

II.1.2.1 Les gaz précurseurs

Différents gaz précurseurs peuvent être utilisés pour la CVD de silicium. La tétravalence du silicium est remplie par des atomes d'hydrogène et/ou de chlore. Le silane (SiH_4), le dichlorosilane (SiH_2Cl_2 ou DCS), le trichlorosilane (SiHCl_3 ou TCS) ou le tétrachlorure de silicium (SiCl_4 ou STC) sont les différentes possibilités. Lorsqu'il s'agit de silane, l'absence de chlore est compensée par l'ajout d'acide chlorhydrique gazeux. Le gaz précurseur est dilué dans un gaz porteur, le plus souvent H_2 comme c'est le cas dans cette étude, ou N_2 . Le mélange de ces gaz aux températures du procédé donne sensiblement les mêmes molécules, si bien que l'étude de la chimie de la CVD est similaire quel que soit le précurseur, c'est pourquoi l'on parle de système Si-H-Cl. La différence principale est la quantité relative des différentes espèces (Figure II-1). Dans les descriptions qui suivent, on considère que le précurseur est le DCS, ce qui est le cas expérimentalement dans cette étude.

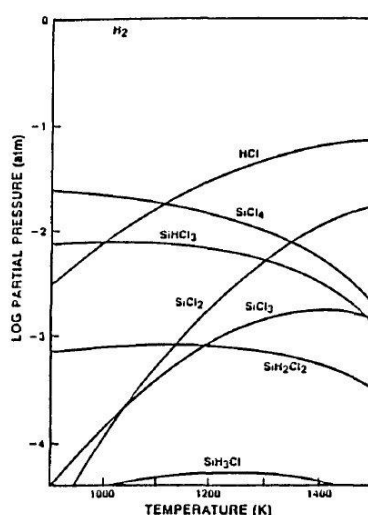
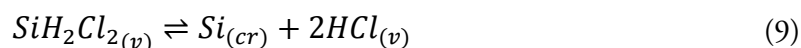


Figure II-1 Pressions partielles à l'équilibre calculées des différentes espèces du système Si-H-Cl à pression atmosphérique et $\text{Cl}/\text{H} = 0,06$. Bien que l'épitaxie se déroule hors équilibre, ce graphique est considéré comme représentatif des molécules en présence dans la phase gazeuse lors du processus. [95]

II.1.2.2 Déroulement de l'épitaxie

Une vision simplifiée de ce qui se passe pendant l'épitaxie en phase gazeuse peut être résumée dans cette réaction :



où (v) fait référence au volume de la phase gazeuse et $\text{Si}_{(cr)}$ signifie que l'atome de silicium est incorporé au cristal dans une position stable.

Cependant, le mécanisme complet est bien plus complexe que cela. Une étude cinétique approfondie inclut de nombreuses étapes intermédiaires de réaction (cf. II.1.2.4). Les principales phases du procédé d'épitaxie sont présentées ci-dessous. [96]

Ⓐ **Apport des espèces réactives.** C'est la phase durant laquelle les réactants sont transportés depuis le volume du gaz vers le voisinage de la surface du substrat. Si c'est cette phase qui limite la cinétique, on considère l'épitaxie comme étant en régime limité par transfert de masse, elle sera donc contrôlée par la dynamique des fluides plutôt que par les réactions chimiques.

Ⓑ **Réactions en phase gazeuse.** Au voisinage de la surface, dans la phase gazeuse, les composés sont chauffés de sorte que des réactions chimiques se produisent. Une réaction essentielle est la pyrolyse du DCS en SiCl_2 , car cette molécule est de grande importance par la suite. D'autres réactions conduisent à la formation d'autres (chloro)silanes. Par conséquent, quel que soit le précurseur initial, tous ceux cités en II.1.2.1 se trouvent être présents dans la phase gazeuse au voisinage du substrat, au moins en faibles quantités. Leurs présences et concentrations ont également été confirmées par spectroscopie de masse [97,98]. Leurs concentrations à l'équilibre ne dépendent théoriquement pas du gaz précurseur initial, mais seulement du ratio entre les trois éléments du système Si-H-Cl (Figure II-1).

Ⓒ **Adsorption à la surface (physisorption).** Toutes les espèces sursaturées dans la phase gazeuse ont une chance d'être adsorbées à la surface (et éventuellement désorbées par la suite). Pour l'adsorption du silicium, on distingue deux routes principales : une par l'adsorption de DCS et l'autre par l'adsorption de SiCl_2 , cette dernière étant prédominante à haute température [99]. L'adsorption d'autres composés se produit également. Comme on peut le voir sur le Tableau 5, l'adsorption d'atomes d'hydrogène est toujours largement majoritaire. L'adsorption de composés non silicés est considérée comme ralentissant le procédé d'épitaxie car ces molécules occupent des sites qui ne sont, par conséquent, plus libres pour l'adsorption d'espèces contenant du silicium.

Ⓓ **Réactions à la surface (chemisorption).** Pour chacune des deux voies d'adsorption de molécules avec silicium, il se produit une réaction à la surface produisant du silicium atomique adsorbé à la place d'une molécule. D'autres réactions peuvent avoir lieu à la surface, faisant se rejoindre les deux voies d'épitaxie (DCS et SiCl_2), ou bien menant à la désorption de chlorosilanes (voir II.1.2.4).

Ⓔ **Réactions de croissance.** Une fois que le silicium atomique est adsorbé à la surface, il a besoin de se placer dans une position favorable à l'épitaxie. Une position où il forme plusieurs liaisons avec ses plus proches voisins est ainsi plus favorable qu'une position où il ne peut en former qu'une seule.

Désorption. La désorption de molécules se produit tout au long du procédé d'épitaxie, en tant que réaction inverse de Ⓒ ou sous-produit de Ⓓ.

Gravure. Une réaction non désirée pendant l'épitaxie est la gravure de silicium par HCl gazeux. L'acide chlorhydrique réagit avec le silicium pour former un chlorosilane, qui peut ensuite être désorbé ce qui conduit à la perte d'un atome de silicium sur le substrat, alors que l'on veut au contraire en ajouter.

Tableau 5 Fractions de sites d'absorption en surface occupés, calculées par l'isotherme de Langmuir à partir des pressions partielles pour une croissance à partir de SiCl_4 avec $\text{Cl}/\text{H} = 0,01$ à 1500K, d'après ref. [100].

Espèce	Fraction de site occupée
H	0,63
Cl	0,2
SiCl_2	0,16
H_2	10^{-4}
Si	$3,1 \times 10^{-7}$
HCl	10^{-7}
SiHCl_3	$1,7 \times 10^{-10}$
SiCl_4	$1,5 \times 10^{-11}$
site non occupé	0,015

Un autre effet parasite qui peut se produire lors de la CVD est la germination en phase gazeuse, aussi appelée germination homogène par opposition à la germination hétérogène, en phase solide. Si un agrégat de silicium se forme en phase gazeuse, il peut soit être dissout par le HCl de l'atmosphère, soit s'il atteint une taille critique, continuer à grossir. Dans ce cas, il s'agrandira dans le gaz jusqu'à ce qu'il tombe par gravité. Si cette particule tombe sur le substrat, elle perturbera l'épitaxie, car elle ne sera pas incorporée au cristal et son ordre cristallin n'est pas celui du substrat. Ce phénomène est donc à éviter pour une épitaxie de qualité. C'est pour cela que la présence de chlore dans la phase gazeuse est nécessaire, bien qu'il ralentisse l'épitaxie, car il prévient cet effet de formation de particules en phase gazeuse. [101]

Par bien des aspects, ce procédé est similaire à ceux utilisés pour la fabrication de silicium purifié, comme le procédé Siemens ou les technologies à lit fluidisé. En effet les gaz précurseurs sont identiques et les mêmes réactions se produisent, le germe de croissance de ces procédés étant substitué par le substrat dans le cas de l'épitaxie.

Un nombre important d'étapes sont donc à considérer pour le processus d'épitaxie. Leurs importances relatives pour la cinétique de croissance, qui est un paramètre essentiel pour notre application, dépend des conditions d'épitaxie, notamment en termes de température, pression et flux de gaz.

II.1.2.3 Les différents régimes

Le dépôt de silicium peut être contrôlé soit par la diffusion des réactants vers le substrat, soit par la cinétique des réactions à la surface du substrat [102]. La vitesse d'épitaxie est contrôlée différemment selon ces deux régimes.

Cette vitesse de croissance est un paramètre important pour le procédé d'épitaxie. Elle doit être la plus élevée possible pour assurer les cadences nécessaires aux procédés industriels. Cependant, si la vitesse est trop élevée, il arrivera que des atomes de silicium n'aient pas le temps de se positionner selon l'ordre cristallin, ce qui créera des dislocations dans le silicium, qui seront source de recombinaison pour les cellules solaires. Un compromis doit donc être trouvé.

Le procédé est limité par la cinétique de surface lorsque la température est faible, le flux est élevé et/ou la concentration en précurseur de silicium est élevée. Dans ce cas, la vitesse de réaction varie selon une loi d'Arrhenius. En effet sa vitesse est celle de l'étape limitante du mécanisme réactionnel, dont la constante de vitesse est

$$k = Ae^{\frac{E_A}{kT}} \quad (10)$$

où E_A est l'énergie d'activation de l'étape de réaction et A le facteur pré-exponentiel.

Au contraire, si l'on se trouve dans des conditions de forte température, de pression élevée, et si le débit ou la concentration de précurseur est faible, le transfert de masse détermine la vitesse d'épitaxie. Dans ces conditions, la dépendance à la température est plus faible, en $T^{3/2}$ (voir II.1.2.5) [103].

Ces deux régimes peuvent être exprimés dans le cadre théorique du flux des espèces dans la phase gazeuse et au niveau du substrat [103]. Le flux d'atomes de silicium de la phase gazeuse vers la surface du substrat est donné par

$$F_g = H_g(C_g - C_s) \quad (11)$$

et le flux d'atomes de silicium consommé par les réactions chimiques à la surface du substrat est

$$F_s = K_s C_s \quad (12)$$

avec H_g le coefficient de transport de masse (en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
 K_s le coefficient de réaction surfacique (en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
 C_g la concentration d'atomes de silicium dans la phase gazeuse
 C_s la concentration surfacique de silicium à l'interface entre le gaz et le cristal.

En régime stationnaire, ces deux flux sont égaux, ce qui résulte en

$$C_s = \frac{H_g}{H_g + K_s} C_g \quad (13)$$

Or la vitesse de croissance épitaxiale est donnée par

$$v = \frac{F_s}{N} \quad (14)$$

où N est la concentration d'atomes de silicium par unité de volume dans le cristal, soit $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

En combinant les équations (13) et (14), on obtient

$$v = \frac{H_g K_s}{H_g + K_s} \cdot \frac{C_g}{N} \quad (15)$$

Lorsque $H_g \gg K_s$, on a

$$v = K_s \frac{C_g}{N} \quad (16)$$

on est en régime limité par la cinétique de surface.

Au contraire lorsque $H_g \ll K_s$,

$$v = H_g \frac{C_g}{N} \quad (17)$$

le régime est limité par transfert de masse.

Ces deux régimes sont mis en évidence dans la Figure II-2 pour les quatre précurseurs de silicium. Les courbes sont parallèles car l'énergie d'activation est la même, mais non superposées en raison d'un facteur pré-exponentiel apparent qui augmente lorsque le nombre d'atomes de chlore dans la molécule décroît [104]. Cela est cohérent avec le fait que le chlore grave le silicium, faisant ainsi décroître la vitesse de croissance.

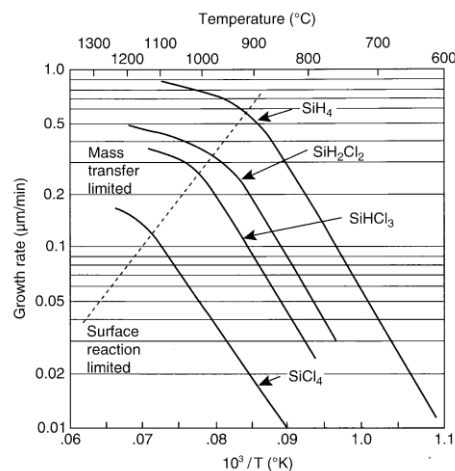


Figure II-2 Variation de la vitesse de croissance avec la température pour différents chlorosilanes à une concentration de 0,1 %. [103]

Une augmentation de la concentration en gaz précurseur augmentera la vitesse de croissance pour toutes les températures et donc les courbes de la Figure II-2 seront décalées vers le haut [105].

Nous avons donc vu que deux régimes peuvent avoir lieu, attachons-nous maintenant à la compréhension plus détaillée de la vitesse de croissance associée à chacun.

II.1.2.4 Cinétique

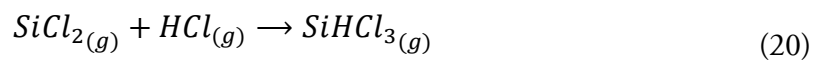
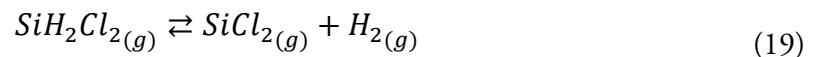
Les réactions chimiques impliquées dans la cinétique de l'épitaxie à partir de dichlorosilane sont détaillées ci-dessous, en correspondance avec les phases décrites en II.1.2.2. [96]

Dans toutes les réactions ci-dessous, (*v*) fait référence au volume de la phase gazeuse, (*g*) à une molécule en phase gazeuse à proximité du substrat, * à un site de surface libre (ou accolé à une molécule, il signifie que cette molécule est sur un site d'adsorption), (*m*) est une position sur une marche atomique et (*cr*) signifie une position stable du cristal.

Ⓐ Apport des espèces réactives



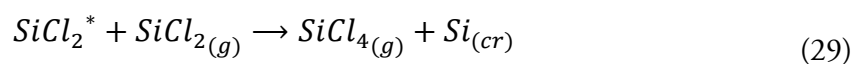
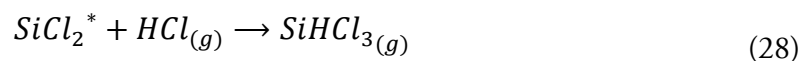
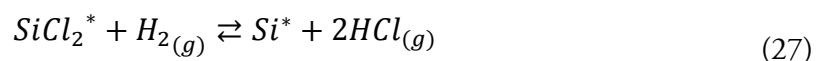
Ⓑ Réactions en phase gazeuse



Ⓒ Adsorption/désorption à la surface

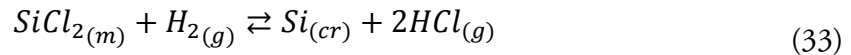


Ⓓ Réactions à la surface et désorption (en inverse : gravure)



Ⓔ Réactions de croissance





Ce mécanisme est schématisé en Figure II-3.

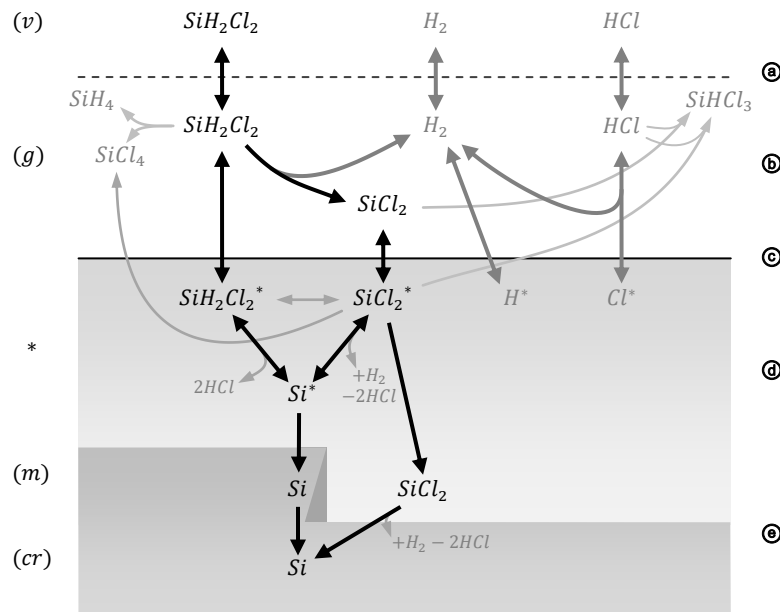


Figure II-3 Schéma du mécanisme réactionnel principal de l'épitaxie en phase vapeur à partir de dichlorosilane, d'après [96]. A gauche, de haut en bas : dans le volume du gaz, en phase gazeuse à proximité du substrat, adsorbé, à une marche atomique, incorporé au cristal. A droite, les différentes phases du mécanisme.

On remarque que la molécule de dichlorosilène SiCl_2 a une importance prépondérante, puisqu'elle représente l'une des deux voies d'absorption des atomes de silicium.

Si l'on est en régime limité par la cinétique de surface, l'étape limitante est l'une des réactions (19) à (33). En général, cette étape est une des étapes de réaction de surface ou de désorption, plutôt qu'une des réactions en phase gazeuse [96]. Si, au contraire, on est limité par le transfert de masse, l'étape limitante est la réaction (18) ; la cinétique est alors gouvernée par la dynamique des fluides. C'est le cas pour le réacteur utilisé dans le cadre de cette thèse, pour cette raison, on ne détaillera pas ici la cinétique chimique pour le régime limité par les réactions de surface. Pour plus de renseignements à ce sujet, on se reportera aux références numéro [96,106-108].

II.1.2.5 Dynamique des fluides

L'étude de la dynamique des fluides est prépondérante pour un système en régime limité par le transport de masse. Le système est soumis à deux types de convection : la convection forcée, due au flux gazeux introduit en entrée du réacteur, et la convection naturelle, causée par de forts gradients de température. Cette dernière ne joue un rôle prédominant que dans le cas de CVD à basse pression. La convection forcée domine à pression atmosphérique, en raison des

forts flux de gaz. Afin d'optimiser l'homogénéité de l'épitaxie, il est préférable de se situer en régime laminaire.

L'écoulement du gaz le long du substrat peut être modélisé par le modèle de la couche limite. A la surface du substrat, la vitesse du gaz est nulle en raison de sa viscosité, tandis que loin du substrat, il est à sa pleine vitesse v_g^∞ . Entre les deux, la vitesse varie graduellement dans la couche limite.

Lorsque le système est limité par le transfert de masse, le phénomène limitant la croissance épitaxiale est la diffusion des précurseurs depuis le flux de gaz libre vers la surface du substrat, et donc à travers la couche limite. On a alors

$$H_g = \frac{D_g}{\delta} \quad (34)$$

où D_g est le coefficient de diffusion du précurseur dans le gaz de dilution à la température d'épitaxie et δ l'épaisseur de la couche limite.

Dans la couche limite, les forces de viscosité, égales à $\eta v_g / \delta^2$ sont du même ordre de grandeur que celles d'inertie, de valeur $\rho v_g^2 / x$.

Ici, η est la viscosité dynamique du fluide,
 v_g sa vitesse,
 δ l'épaisseur de la couche limite,
 ρ la masse volumique du fluide et
 x la position le long du substrat.

D'où l'expression de l'épaisseur de la couche limite :

$$\delta = a \sqrt{\frac{\eta x}{\rho v_g}} \quad (35)$$

où a est un coefficient de proportionnalité.

On déduit des équations (17), (34) et (35) la vitesse de croissance cristalline en régime limité par transfert de masse :

$$v = Cste \cdot D_g \sqrt{\frac{\rho v_g^\infty}{\eta L}} \frac{C_g}{N} \quad (36)$$

avec L la longueur du substrat. On constate alors que la vitesse d'épitaxie augmente linéairement avec la concentration en précurseur dans le gaz. La dépendance à la vitesse du gaz, et donc, pour une configuration du réacteur donnée, au débit, est en racine carrée. Pour augmenter la vitesse de croissance, il est donc plus efficace d'augmenter la proportion de gaz précurseur à débit total constant, plutôt que d'augmenter le débit de tous les gaz.

Ce calcul assez simple ne reflète pas la complexité du système en entier. En effet, le flux gazeux dépendra de la géométrie du réacteur, le mouvement des espèces est influencé par la convection naturelle, même si elle est minoritaire par rapport à la convection forcée. Le gradient de température sera lui-même complexe à évaluer, selon la géométrie et le fait que les parois soient chaudes ou froides. Des études plus poussées sur la dynamique des fluides dans des réacteurs de CVD ont été publiées [109,110].

II.1.2.6 Influence de l'orientation cristalline

Nous avons vu la variation de la vitesse de croissance cristalline selon les paramètres expérimentaux, pour un substrat monocristallin donné. Cependant, selon l'orientation cristalline de ce substrat, la vitesse de croissance n'est pas la même. Dès lors, pour un substrat multicristallin, les différents grains verront des croissances cristallines de vitesses différentes [111].

Si la surface est de type F (flat pour un cristal de Kossel – voir Figure II-4), il doit se déplacer jusqu'à trouver un site d'incorporation au cristal (C, D ou E). La croissance procède alors par un mouvement latéral de marches atomiques. C'est le cas pour du silicium (111) avec une très légère désorientation. En revanche, pour une surface de type K (kink), comme le silicium (100), presque tous les sites sont valables pour l'incorporation d'un atome. Les atomes adsorbés n'ont donc pas besoin de migrer et s'incorporent plus facilement au cristal.

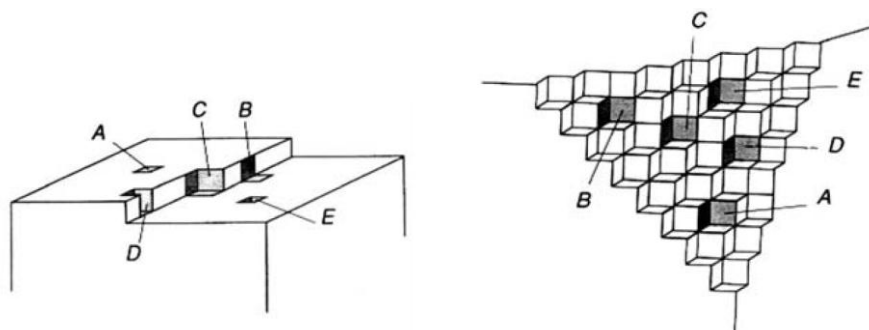


Figure II-4 Cristaux de Kossel. A gauche : surface F (flat). Le site C est un pas répétable, de degré de recouvrement égal à $\frac{1}{2}$, l'incorporation répétée en ce site résulte en l'avancement des marches. Les sites A et B ont des degrés de recouvrement très inférieurs à $\frac{1}{2}$ et sont des sites d'adsorption et les sites D et E ont des degrés de recouvrement proches de 1 et sont des sites d'incorporation. A droite : surface K (kink). Tous les sites sont équivalents. [112,113]

Ce raisonnement conduit à penser que la croissance atteint sa vitesse maximale sur le plan (100). Cependant, d'autres effets entrent en compte, tels que les procédés de reconstruction et de relaxation, ainsi que l'adsorption des différentes espèces présentes au voisinage de la surface. Ces effets peuvent avoir pour conséquence une stabilisation ou une déstabilisation d'une face par rapport à une autre [114]. Les différences de vitesse selon l'orientation cristalline peuvent être considérables (Figure II-5).

Une autre conséquence de ce phénomène est l'apparition de rugosité sur certaines orientations cristallines. En effet une face d'orientation quelconque fera apparaître les faces les plus stables au cours de la croissance (Figure II-6) [115,116]. Ces facettes peuvent croître en taille jusqu'à atteindre plusieurs micromètres.

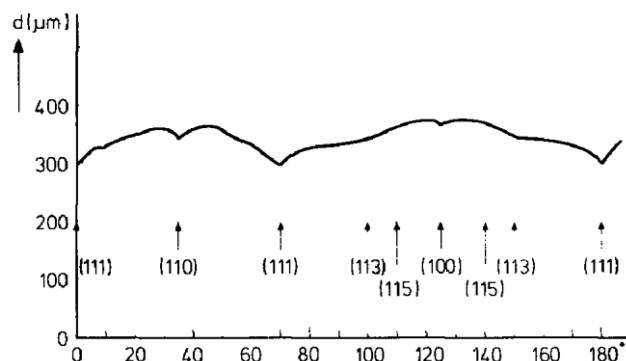


Figure II-5 Variation de l'épaisseur d'une couche de silicium épitaxiée sur un cylindre de silicium, selon l'orientation cristalline. [117]

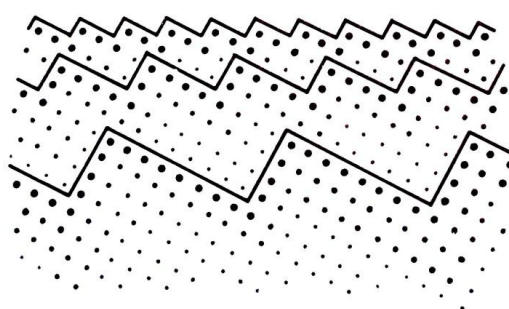


Figure II-6 Schéma de facettes susceptibles d'apparaître à la surface de l'échantillon lors de l'épitaxie.

De même, la croissance aux joints de grains est défavorisée, ce qui conduit à la formation de tranchées dont les parois sont les faces les plus stables [53,118].

Étant donné que les phénomènes décrits ci-dessus sont dus à un mécanisme de surface, la différence de vitesse de croissance entre les différentes orientations cristallines est d'autant plus faible que l'on se situe dans des conditions de croissance en régime limité par le transport de masse [119].

Nous avons donc abordé les différents aspects du système Si-H-Cl, et en particulier l'influence des différents paramètres sur la vitesse de croissance cristalline du silicium. Pour la fabrication de cellules solaires ou d'autres semiconducteurs, d'autres caractéristiques du silicium épitaxié sont importantes, en particulier son dopage et sa qualité cristalline, c'est-à-dire son absence de défauts et d'impuretés.

II.1.3 Le dopage

Afin de fabriquer des cellules solaires, le silicium épitaxié doit être dopé. Le dopage de la couche épitaxiée se fait par l'introduction de phosphine, de diborane ou d'un autre précurseur d'atome dopant dans le flux gazeux. Comme le dichlorosilane, ces précurseurs se décomposent en phase gazeuse et réagissent à la surface de sorte de s'incorporer au cristal.

Il en résulte une modification du système en Si-H-Cl-P ou Si-H-Cl-B. Similairement au système Si-H-Cl, ces deux systèmes peuvent être étudiés en termes de pressions partielles, densité d'occupation des sites d'adsorption et mécanisme chimique [120].

En régime limité par le transfert de masse, l'introduction de dopants ne modifie pas la cinétique de croissance, mais ce n'est pas le cas pour un système en régime limité par la cinétique de surface. Selon le dopant en question, la vitesse augmentera ou bien diminuera [121].

La concentration en dopants dans le solide formé peut être réglée par le taux de dilution par rapport au précurseur de silicium. Cependant, le rapport entre les deux est modéré par le taux d'incorporation K_{eff} , dont la valeur dépend des paramètres du système. La concentration est alors donnée, par exemple pour le diborane, par

$$C = K_{eff} \frac{N \times 2p_{B_2H_6}}{p_{SiH_2Cl_2}} \quad (37)$$

où p_i est la pression partielle de l'espèce i dans le flux gazeux

$N = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ est le nombre d'atomes de silicium par centimètre cube de silicium cristallin

le facteur 2 tient compte de la stoechiométrie de réaction.

Il a été montré que le coefficient K_{eff} n'était constant que sur une certaine gamme de pressions partielles. En effet, à fortes valeurs de la pression partielle de dopant, la relation entre la concentration dans le solide et celle dans le gaz n'est plus linéaire mais sature, voire devient négative dans le cas du diborane [120,122]. La température d'épitaxie fait aussi varier K_{eff} [17]. Le profil de dopage en profondeur peut ainsi être ainsi régulé par les débits de gaz.

En plus de ce dopage intentionnel, il se produit un dopage fortuit, appelé autodopage. Il s'agit du dopage issu de l'exodiffusion d'un composé depuis les parois du réacteur, depuis les éléments servant de support à l'échantillon ou bien depuis la face arrière du substrat vers la phase gazeuse, puis vers la face avant du substrat. Ce phénomène d'exodiffusion peut se produire avec des atomes dopants mais aussi avec d'autres atomes, provoquant l'incorporation d'impuretés dans la couche.

Lors d'une variation abrupte du dopage intentionnel, la diffusion en phase solide participe aussi à l'autodopage [123]. Le profil de dopage est alors adouci par ces deux phénomènes conjointement (Figure II-7).

Cet autodopage est généralement à éviter, cependant il arrive qu'on l'exploite afin d'obtenir des profils de dopages particuliers (voir II.3.3)

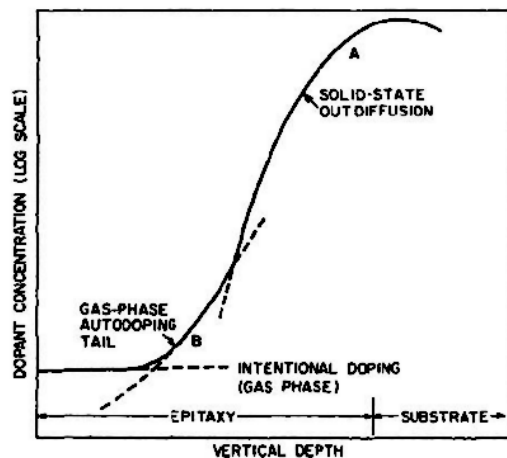


Figure II-7 Schématisation de l'autodopage [17].

II.1.4 Les défauts

Une couche épitaxiale de bonne qualité est une couche avec peu de défauts cristallins et peu d'impuretés. Divers types de défauts peuvent se trouver dans une couche épitaxiale. Ils sont à éviter autant que possible car ils causent de la recombinaison des porteurs minoritaires et réduisent ainsi les performances des cellules solaires.

Ils résultent soit du substrat, soit des conditions expérimentales. Typiquement, un nettoyage insuffisant du substrat, la présence d'impuretés en surface ou une contamination par le réacteur conduiront à des défauts d'épitaxie.

Les défauts les plus généralement trouvés dans une couche épitaxiée sont schématisés en Figure II-8.

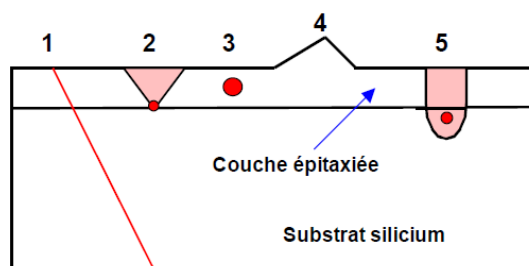


Figure II-8 Défauts typiques de l'épitaxie. (1) dislocation se prolongeant dans la couche épitaxiée, (2) faute d'empilement causée par un précipité en surface, (3) précipité d'impuretés apportées pendant l'épitaxie, (4) pyramide, (5) impuretés causant un défaut dans le substrat se prolongeant à la surface. [124]

D'une manière générale, tous les défauts présents à la surface du substrat le seront aussi à la surface de la couche épitaxiée. On observera donc au moins autant de défauts après épitaxie qu'avant. D'autres types de défauts viennent s'y ajouter. Les fautes d'empilement sont dues à un défaut d'arrangement atomique pendant la croissance, par exemple induit par un précipité. Il en résulte une couche atomique en plus ou en moins le long d'un plan (111) [17]. Ce défaut aura donc une forme carrée à la surface d'une couche épitaxiée sur un substrat (100) et triangulaire pour un substrat (111) ou (110). Les impuretés peuvent causer plusieurs types de

défauts. Sous forme de précipité, elles peuvent créer des contraintes causant des dislocations. Elles peuvent aussi accélérer ou ralentir la croissance localement.

L'influence des paramètres expérimentaux a été étudiée dans la littérature. Il y est montré que l'occurrence des fautes d'empilement et de pyramides est fortement diminuée en augmentant la température ou en diminuant le débit de précurseur. [119]

Les différents aspects théoriques relatifs à l'épitaxie de silicium à partir de dichlorosilane ont été exposés ici. Dans ce travail de thèse, ils ont été appliqués à un dispositif expérimental pour former la couche active des cellules solaires.

II.2 Étude expérimentale

Nous allons à présent présenter le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse pour effectuer l'épitaxie de silicium.

II.2.1 Description du réacteur utilisé

Le réacteur utilisé est principalement constitué un tube de quartz, d'un suscepteur pour échantillon rond de taille 2 pouces maximum, d'un système d'introduction des échantillons, d'un panneau de mélanges de gaz et d'un système d'évacuation des gaz.

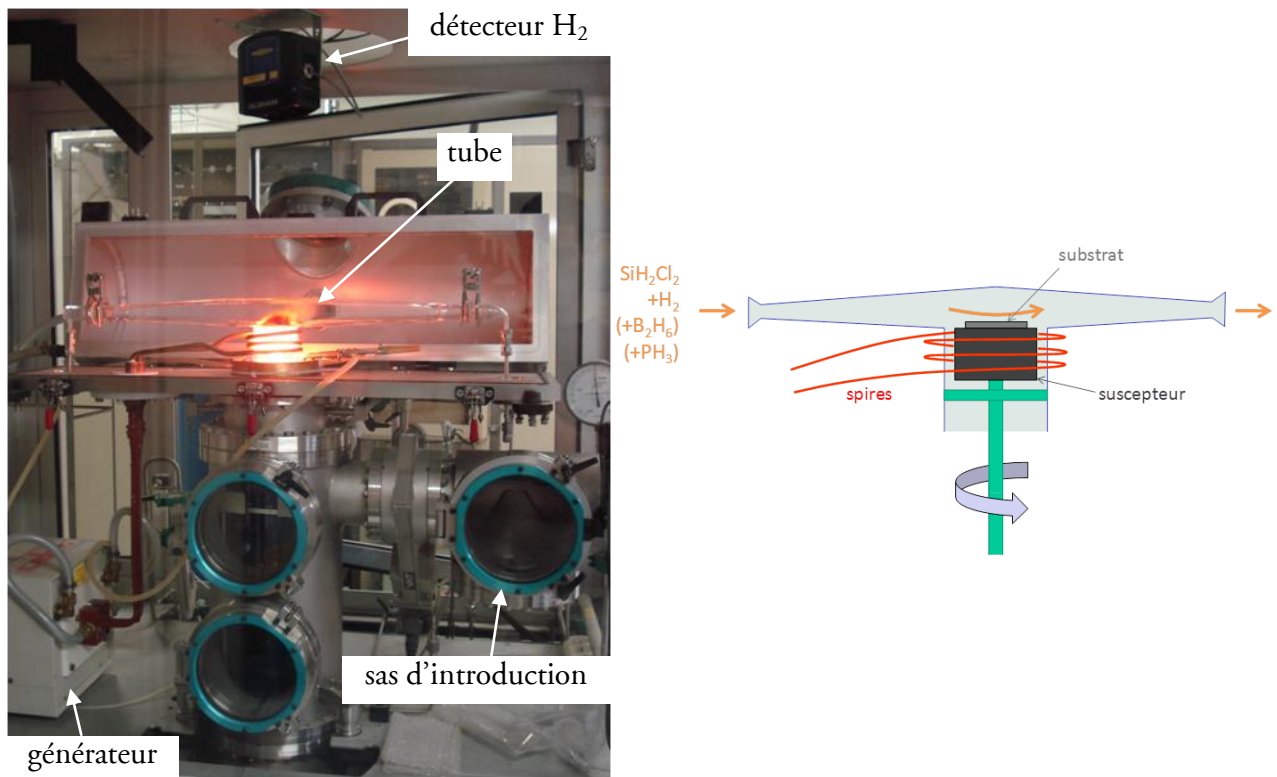


Figure II-9 Photographie et schéma du réacteur d'épitaxie.

Le tube est en quartz, en forme de T et à base cylindrique. Il s'agit d'un réacteur à parois froides. Un réacteur de CVD est généralement conçu soit à parois chaudes, soit à parois froides. Dans ce dernier cas, il n'y a pas de dispositif d'isolation thermique des parois, elles

peuvent même être refroidies à l'eau. Un réacteur à parois froides limite le dépôt sur les parois, ce qui évite que des particules de silicium tombent sur l'échantillon, mais la température à l'intérieur est alors moins homogène.

L'échantillon est posé sur une coupelle ronde de diamètre 2 pouces, elle-même posée sur un suscepteur ; le tout tourne sur un axe vertical à une vitesse de 80 tours par minute. Ces deux pièces sont faites de graphite recouvert de carbure de silicium pour éviter les contaminations d'impuretés, la pureté du graphite n'étant pas parfaite. Le suscepteur est chauffé par induction à l'aide de trois spires de cuivre et d'un générateur à 103 kHz. Il atteint ainsi la température de 1100°C et chauffe l'échantillon par conduction thermique.

L'étanchéité avec l'extérieur est assurée par un système de vide différentiel entre deux joints Viton[®]. En cas de fuite, l'hydrogène, qui sert de gaz porteur, est détecté. L'intérieur du tube est constamment maintenu à pression atmosphérique. En cas de surpression supérieure à 0,1 bar, le cycle est arrêté pour des raisons de sécurité.

Les différents gaz utilisés dans ce réacteur sont :

- N₂ pour purger le réacteur en début et fin de cycle. Suite à l'introduction de l'échantillon, le réacteur est sous air, la purge sert donc à l'éliminer afin d'éviter qu'il réagisse avec l'hydrogène. En fin de cycle, le tube est mis sous azote de sorte de ne plus avoir de gaz inflammable dans le tube entre deux cycles.
- H₂ qui est le gaz de dilution.
- SiH₂Cl₂ qui sert de précurseur gazeux au silicium. Pour un débit de 40 cm³/min, on a une vitesse de croissance de 1,3 µm/min.
- B₂H₆ et PH₃ qui sont les précurseurs des gaz dopants. Ils sont dilués dans l'hydrogène à respectivement 100 et 200 ppm dans leurs bouteilles, et sont à nouveau dilués au niveau du panneau de contrôle des gaz, de sorte de pouvoir atteindre des concentrations jusqu'à un niveau très bas dans le flux gazeux.
- HCl est utilisé pour nettoyer le réacteur in-situ. Il permet notamment de graver le silicium involontairement déposé sur les parois du réacteur et sur la coupelle. Un dépôt trop épais sur ces zones va détériorer la qualité de l'épitaxie, c'est pourquoi un cycle de gravure HCl est lancé tous les 100 µm d'épitaxie cumulés. De plus, le réacteur est régulièrement démonté pour être nettoyé par voie humide (HF:HNO₃:H₂O 1:1:2) pour compléter ce nettoyage.

En sortie du réacteur, les gaz sont brûlés et évacués hors du bâtiment.

Il s'agit d'un dispositif de laboratoire, dont la productivité n'est pas optimisée. Ce réacteur permet néanmoins d'obtenir des couches de qualités similaires à celles fabriquées par des dispositifs plus proches de la réalité industrielle.

S'il n'existe pas à l'heure actuelle de réacteur d'épitaxie de silicium utilisé industriellement pour la filière photovoltaïque, des lignes pilotes sont cependant en cours de réalisation au Fraunhofer ISE et au ZAE Bayern. Elles remplissent les cahiers des charges inhérents à un procédé

industriel, afin de prouver la viabilité industrielle de la technique d'épitaxie de silicium [125,126].

II.2.2 Le processus d'épitaxie

Nous allons ici développer les différentes étapes pour faire de l'épitaxie de silicium.

Avant de subir l'épitaxie, les échantillons doivent être nettoyés. D'une part, le silicium présente un oxyde natif en surface, qui doit être enlevé, et d'autre part, la surface du substrat est susceptible de contenir des impuretés. Ces impuretés risqueraient ensuite de générer des défauts, ou bien de diffuser dans la couche épitaxiée et diminuer sa qualité.

Pour ce nettoyage ex-situ, les échantillons sont tout d'abord plongés dans une solution d'acide fluorhydrique à 5 % pendant quelques secondes, jusqu'à démoillage du silicium, son hydrophobicité démontrant que tout l'oxyde de silicium natif en surface a été gravé. Puis ils sont oxydés dans une solution $H_2O_2 : H_2SO_4$ 1 : 1 pendant 15 minutes. Les impuretés de surface sont piégées dans cette couche d'oxyde. Après rinçage à l'eau désionisée, l'oxyde est à nouveau gravé comme précédemment. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau désionisée, puis séchés sous flux d'azote. Cette étape de nettoyage est cruciale pour assurer une épitaxie de qualité.

Après ce nettoyage par voie humide, les substrats sont placés dans le réacteur. Le cycle commence par une purge d'azote, afin d'éliminer l'oxygène et les diverses impuretés présentes dans l'air. Puis l'azote est remplacé par l'hydrogène, et le suscepteur est chauffé. Sa température monte jusqu'à 1100°C en 15 minutes. Ensuite, vient une étape où le réacteur est maintenu à cette température sous flux d'hydrogène. Cette étape sert à la fois à stabiliser la température et à nettoyer la plaquette in-situ. En effet, à haute température l'hydrogène va réduire les traces d'oxyde de silicium natif ayant pu se former à la surface du substrat depuis son nettoyage.

Après avoir purgé leurs lignes de gaz précurseurs, le dichlorosilane et le gaz dopant dilué à une teneur adéquate sont introduits dans le réacteur et la croissance épitaxiale peut commencer. Les concentrations de gaz et le type de dopage sont modifiés au cours du cycle de sorte d'obtenir le profil de dopage désiré.

Une fois l'épitaxie terminée, les lignes de phosphine et diborane sont purgées et l'échantillon refroidi. Le cycle se termine par une purge d'azote. Après un temps de refroidissement supplémentaire, les échantillons et le porte-échantillon sont à température ambiante et peuvent être sortis du réacteur.

L'évolution des débits de gaz et de la température lors d'un cycle, ainsi que les principales étapes de ce cycle, sont représentées sur la Figure II-10.

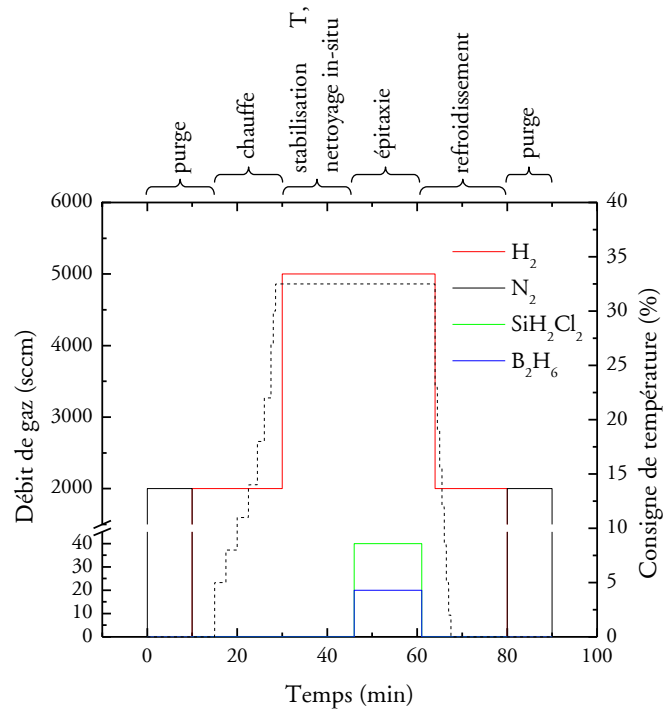


Figure II-10 Évolution des débits de gaz et de la température en fonction du temps, pour un cycle d'épitaxie de silicium dopé p de 20 µm d'épaisseur environ.

II.2.3 Rendement de l'épitaxie

Le rendement d'un procédé d'épitaxie est la proportion de silicium introduit dans le réacteur sous forme gazeuse qui aboutira en silicium dans la couche épitaxiée. Il est donc calculé par le rapport entre le nombre de moles de silicium dans la couche épitaxiée :

$$n_{cr} = \frac{SvN}{N_a} \quad (38)$$

et le nombre de moles de silicium introduit dans le réacteur :

$$n_{gaz} = \frac{Pd_{DCS}}{RT} \quad (39)$$

avec S la surface de l'échantillon, ici 20,27 cm² pour un échantillon rond de 2 pouces de diamètre

N_a le nombre d'Avogadro

P la pression en sortie du débitmètre de dichlorosilane

d_{DCS} le débit de dichlorosilane

R la constant des gaz parfaits

T la température au niveau du débitmètre

On obtient ainsi un rendement de conversion chimique typiquement de 13,3 %. Si ce rendement est faible, il faut considérer que les lignes industrialisables en présentent de plus

élevés, et que le gaz précurseur non réagi peut être recyclé à grande échelle, comme c'est déjà le cas pour les procédés de croissance de type Siemens [17].

Maintenant que le procédé d'épitaxie utilisé a été expliqué à la fois théoriquement et en pratique, nous allons détailler les principales caractéristiques des couches réalisées expérimentalement.

II.3 Caractérisation des couches obtenues

Il est important de connaître la qualité du matériau formé, ainsi que d'être capable de vérifier que son dopage est bien celui attendu. Dans cette partie, nous allons voir différentes façons de caractériser nos couches épitaxiées, toutes donnant des informations différentes.

Les substrats typiquement utilisés pour nos caractérisations et calibrations sont des plaquettes monocristallines rondes de deux pouces de diamètre, disponibles commercialement.

II.3.1 Vitesse de croissance

L'épaisseur déposée est systématiquement caractérisée par pesée de l'échantillon avant et après épitaxie. Elle est calculée par la formule

$$e = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \quad (40)$$

avec m_1 la masse avant épitaxie
 m_2 la masse après épitaxie
 $\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$ la densité du silicium
 S la surface de l'échantillon.

En divisant par la durée de la croissance épitaxiale, on obtient ainsi une vitesse de croissance pour nos conditions expérimentales typiques de $v = 1,3 \mu\text{m}/\text{min}$ sur un substrat (100).

La vitesse de croissance varie selon l'orientation cristalline, ce qui conduit à des hauteurs de grains différentes sur un substrat multicristallin, comme on peut le voir sur la Figure II-11. Ces différences peuvent être considérables, ainsi, sur une couche de $20 \mu\text{m}$, on observe une différence de hauteur jusqu'à $8 \mu\text{m}$.

La rugosité est également élevée, jusqu'à être de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ de hauteur sur certains grains (pour une épitaxie de $60 \mu\text{m}$), alors qu'un échantillon monocristallin d'orientation (100) reste poli optique quelle que soit l'épaisseur épitaxiée.

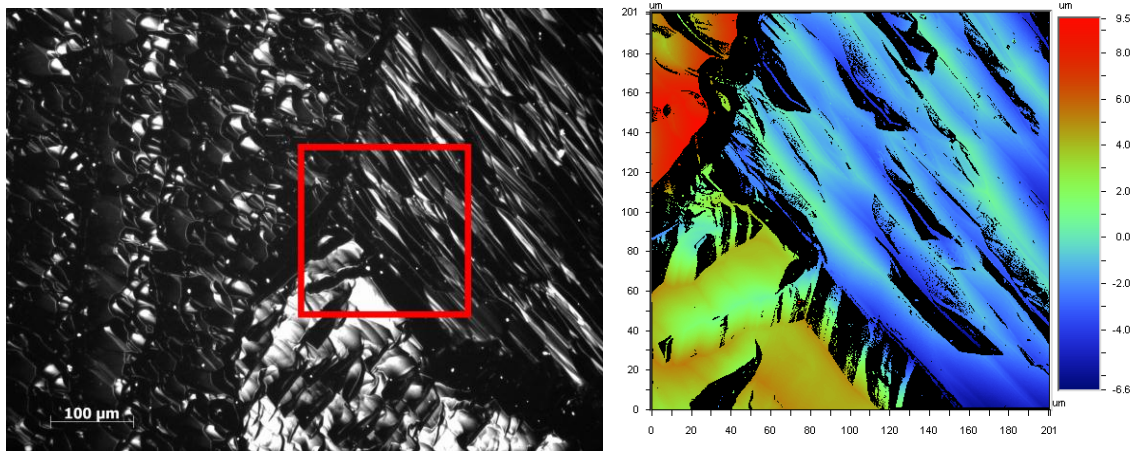


Figure II-11 Image au microscope optique (à gauche) et mesure de hauteur au profilomètre interférométrique (voir Annexe 2) sur un carré de 200 µm de côté (à droite, zone correspondant au carré rouge) à la jointure de trois grains, sur une couche épitaxiée de 60 µm environ sur un échantillon multicristallin poli.

II.3.2 Qualité du matériau

La qualité du matériau épitaxié dans notre réacteur est caractérisée par différentes méthodes.

II.3.2.1 Mesures électriques

La durée de vie des porteurs minoritaires est très représentative que la qualité du matériau. En effet, si des défauts ou des impuretés sont présents, ils agiront comme centres de recombinaison et les porteurs de charge minoritaires n'auront qu'une durée de vie très faible entre leur génération et leur recombinaison.

Un échantillon non dopé de très grande pureté et qualité (*float-zone* intrinsèque, de résistivité $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) est utilisé comme substrat pour évaluer la qualité des couches épitaxiées. Une couche de silicium dopée au bore à environ $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et d'épaisseur 21 µm y est épitaxiée. L'échantillon est ensuite passivé en surface à l'éthanol iodé [127] et la durée de vie des porteurs minoritaires y est cartographiée par la méthode de décroissance de la photoconductance détectée par micro-ondes de la société Semilab®. Les résultats sont présentés en Figure II-12.

La durée de vie mesurée est donnée par l'équation

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{epi}} + \frac{1}{\tau_{sub}} + \frac{2S}{W} + \frac{S_{int}}{W} \quad (41)$$

- où
- τ_{eff} est la durée de vie effective, mesurée par l'instrument
 - τ_{epi} est la durée de vie des porteurs minoritaires dans la couche épitaxiée
 - τ_{sub} est la durée de vie des porteurs de charge dans le substrat
 - S est la vitesse de recombinaison en chacune des surfaces de l'échantillon
 - S_{int} est la vitesse de recombinaison à l'interface entre le substrat et la couche épitaxiée, due à d'éventuels défauts cristallins et impuretés présents dans cette zone
 - W est l'épaisseur de l'échantillon [128]

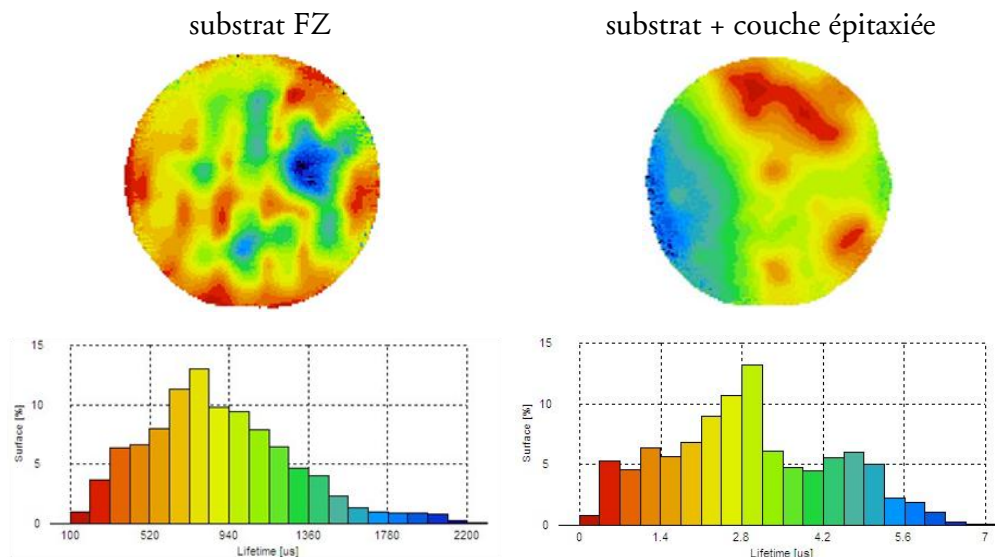


Figure II-12 Cartographie de durée de vie des porteurs minoritaires par μ W-PCD (Semilab[®]) d'une plaquette FZ non dopée de diamètre 2 pouces (à gauche) et de la même plaquette avec une couche épitaxiée de silicium type p de 21 μ m d'épaisseur.

En raison de la qualité très élevée du substrat et de la passivation de surface, les deux termes qui leur sont associés peuvent être négligés. La mesure de la durée de vie ne dépend alors plus que des caractéristiques de la couche épitaxiale et de l'interface, deux paramètres représentant la qualité du procédé de croissance cristalline. L'équation simplifiée est alors

$$\frac{1}{\tau_{eff}} \approx \frac{1}{\tau_{epi}} + \frac{S_{int}}{W} \quad (42)$$

Sur la Figure II-12, les valeurs de durée de vie sont faibles par rapport à un échantillon typique fabriqué par la technique Czochralski au même niveau de dopage. Il s'agit là d'un procédé ayant été pollué, comme en ont témoigné les résultats de la délinéation, montrant une densité de défauts supérieure à 10^6 cm^{-2} (voir II.3.2.2). Par conséquent, on peut affirmer que les défauts dus au procédé de fabrication par épitaxie ont détérioré la durée de vie des porteurs minoritaires.

La durée de vie est du même ordre de grandeur sur toute la surface de l'échantillon épitaxié, ce qui signifie que l'épitaxie est relativement homogène. Les inhomogénéités présentes ne sont pas les mêmes que celles que l'on peut observer sur le substrat seul, ce qui indique qu'elles sont uniquement dues au processus d'épitaxie. Ces inhomogénéités en durée de vie mesurée peuvent être dues à une inégalité de qualité de croissance dans le réacteur, à une différence d'épaisseur de la couche épitaxiée entre différentes zones ou à une inhomogénéité lors du nettoyage par voie humide, affectant l'interface. Cette dernière raison est privilégiée car, en raison de la rotation de l'échantillon dans le réacteur, les autres explications devraient induire une symétrie concentrique sur la plaquette.

Un autre moyen d'établir la qualité d'une couche épitaxiale est de mesurer la mobilité de ses porteurs majoritaires, et de la comparer à celle donnée par les abaques de mobilité versus densité de dopants. Si elles sont égales, on peut dire que la mobilité est limitée uniquement par

le dopage, tandis que si la mobilité dans la couche est inférieure, cela signifie que des défauts en détériorent les propriétés électriques.

Des mesures de mobilité des porteurs majoritaires par effet Hall sont donc effectuées en utilisant la méthode de van der Pauw [129]. Leurs valeurs sont elles aussi représentatives de la qualité du matériau. Pour cela, deux échantillons de 0,7 cm² ont été pris dans les zones de plus forte et plus faible durée de vie (Tableau 6). Un échantillon de silicium de type n épitaxié sur un substrat fortement dopé de type p a également été mesuré, ce type de substrat étant plus représentatif de ceux utilisés pour fabriquer des cellules solaires. En raison de la forte résistivité du substrat intrinsèque et de la zone de charge d'espace pour le substrat p⁺, on considère que la mesure ne caractérise que la couche épitaxiée.

Tableau 6 Résultat de mesures d'effet Hall sur divers échantillons. La mobilité des porteurs majoritaires théorique est celle donnée par les abaques pour le niveau de dopage correspondant.

Type	Durée de vie $\mu\text{W-PCD}$ (μs)	Densité de dopants (cm^{-3})	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Mobilité théorique ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
p sur FZ intrinsèque 21 μm	>5	$2,07 \times 10^{16}$	0,75	406	405
	<1	$2,60 \times 10^{16}$	0,82	293	396
n sur CZ p ⁺ 8 μm		$1,24 \times 10^{17}$	0,081	620	670

Ces mesures montrent que la mobilité de Hall est très proche de la valeur de mobilité théorique, donnée pour le cas où elle est uniquement limitée par le dopage. Ceci est valable aussi bien pour nos échantillons de type p ou de type n, que le substrat soit d'excellente qualité ou bien un substrat Czochralski fortement dopé, plus représentatif du cadre de cette étude, et même avec une couche épitaxiale défectueuse comme c'est le cas de la couche de type p. En revanche, on voit que la mobilité est significativement réduite dans la même zone que celle où la durée de vie des porteurs est dégradée. Cela peut être expliqué par une zone où la surface avant épitaxie n'était pas parfaitement nettoyée, de sorte que des impuretés et des défauts cristallins sont présents en densité importante à l'interface et dans le volume, réduisant ainsi durée de vie et mobilité des porteurs.

Nous avons donc vu que pour un niveau de dopage donné, la durée de vie des porteurs minoritaires et la mobilité de Hall sont environ de la même valeur que pour une plaquette fabriquée par le procédé plus conventionnel Czochralski. Ceci permet d'affirmer que l'épitaxie dans ce réacteur est de très bonne qualité.

II.3.2.2 Autres mesures

La présence d'impuretés dans le matériau épitaxié avec notre réacteur a été analysée par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) en essayant de détecter différentes impuretés [124]. Le fer, le cuivre, le chrome, le chlore, l'oxygène sont en quantité inférieure à la limite de détection. En revanche, le carbone est présent en quantité non négligeable. Il provient probablement de

contamination entre l'étape de nettoyage et l'épitaxie, ou bien d'une exodiffusion de la coupelle et du suscepteur de graphite pourtant couvert de SiC.

Les défauts cristallins peuvent également être mis en évidence par délinéation. Cette méthode consiste en la révélation des défauts cristallins par une attaque chimique préférentielle, de sorte de les rendre visibles au microscope optique [130]. Dans le cadre de notre étude, nous avons employé l'attaque Secco [91]. Pour cela, une solution d'acide fluorhydrique et de $K_2Cr_2O_7$ est utilisée pour attaquer les plaquettes pendant 5 à 15 minutes selon le dopage en surface de l'échantillon. Après ce traitement, les défauts ponctuels apparaissent en trous de décapage (points noirs sur Figure II-13) et les fautes d'empilement comme des traits selon un schéma carré pour une surface (100) (Figure II-13) ou triangulaire pour une surface (110) ou (111).

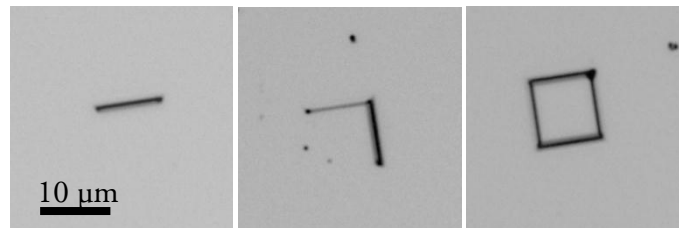


Figure II-13 Fautes d'empilement et trous de décapage sur surface (100) révélés par attaque Secco.

Sur nos échantillons épitaxiés, on trouve une densité de défauts de $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, ce qui est assez faible. Ces résultats sont donc cohérents avec ceux provenant des autres caractérisations, indiquant une bonne qualité d'épitaxie.

II.3.3 Dopage des couches épitaxiées

II.3.3.1 Calibration du dopage

Le dopage des couches épitaxiées est évalué par deux techniques : la mesure d'effet Hall par la méthode de van der Pauw [129] et la mesure par SIMS. La première est facile d'utilisation et caractérise les dopants actifs uniquement, mais nécessite une couche de dopage constant sur un substrat de type opposé et d'épaisseur de plusieurs micromètres au moins. En revanche, la seconde utilise un appareillage complexe et coûteux, mesure les dopants actifs comme ceux non actifs électriquement, et permet de faire des profils de dopage sur des profondeurs de l'ordre du micromètre. Ces deux mesures ne s'effectuent donc pas sur les mêmes types d'échantillons et apportent des informations complémentaires. Les valeurs mesurées sont représentées sur la Figure II-14, en fonction de la dilution en atome dopant, par rapport à la concentration en atome de silicium dans la phase gazeuse. Sur le graphique de gauche, on voit en particulier que la mesure par effet Hall et celle par SIMS pour le même taux de dilution sont très proches, ce qui signifie que les dopants sont presque tous actifs.

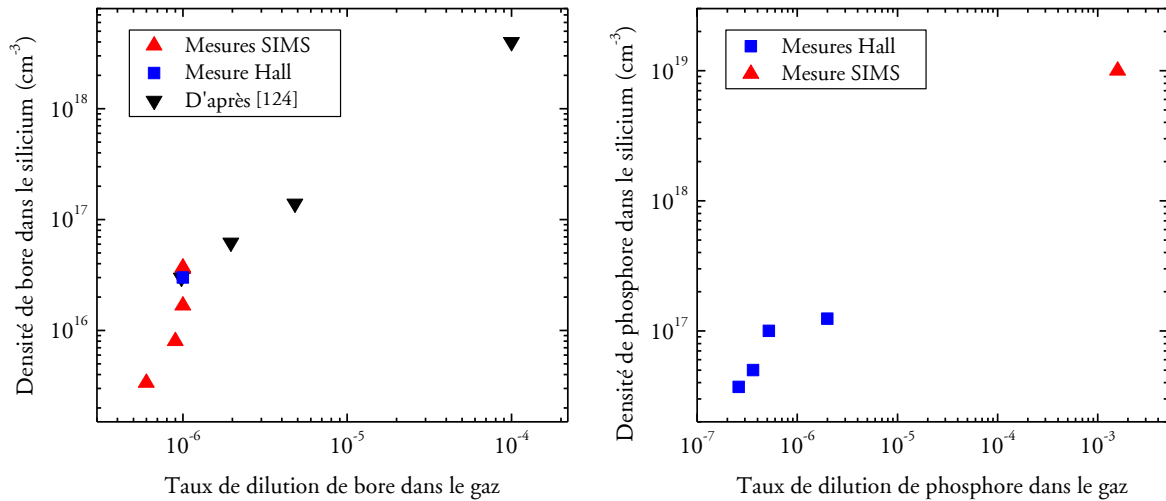


Figure II-14 Mesures de la densité de dopants en fonction du taux de dilution de ces dopants par rapport au dichlorosilane dans la phase gazeuse.

Ces mesures permettent d'établir des lois empiriques approximatives pour le taux d'incorporation de dopant, qui a été défini dans l'équation (37), pour le bore et le phosphore respectivement :

$$K_{eff}^B = 0,106 d_B^{1,03} \quad (43)$$

$$K_{eff}^P = 3,95 \times 10^6 d_P^{0,623} \quad (44)$$

où d_B et d_P sont les taux de dilution du bore et du phosphore par rapport au silicium dans la phase gazeuse. Ces deux équations de calibration nous permettent de prédire la densité de dopants qui sera obtenue dans la couche épitaxiée, en fonction des ratios de gaz.

II.3.3.2 Application aux structures de cellules photovoltaïques

En ce qui concerne la base des cellules et la zone fortement dopée en face arrière (Back Surface Field pour les cellules type p ou émetteur pour les cellules type n – voir III.3), le dopage est déterminé par cette calibration. Pour la zone fortement dopée en face avant, qu'il s'agisse d'un émetteur ou d'un Front Surface Field (FSF), il est nécessaire de contrôler le profil de dopage de cette zone. Dans la suite, nous partons du principe que cette zone est un émetteur, mais le même raisonnement peut s'appliquer aux FSF. Cette zone doit être très fortement dopée pour assurer un champ électrique élevé à la jonction, afin d'avoir une résistance carrée faible pour limiter les pertes résistives entre les lignes de métallisation avant. De plus, son dopage doit être particulièrement élevé à la surface pour permettre un bon contact électrique avec le métal. Cependant, si elle est trop fortement dopée et/ou trop épaisse, elle causera trop de recombinaisons en face avant de la cellule solaire et diminuera son rendement. L'utilisation de notre calibration uniquement est trop grossière pour un contrôle si fin du profil de dopage dans cette zone.

Les profils d'émetteurs sont mesurés par SIMS (Figure II-15). La concentration maximale de phosphore dans la phase gazeuse n'est pas suffisante pour avoir une concentration au voisinage de la surface supérieure à 10^{20} cm^{-3} , ce qui est nécessaire pour un bon contact électrique avec la métallisation en face avant (Emetteur 1). En maintenant la présence de phosphore dans la phase gazeuse pendant le refroidissement de l'échantillon, une fois que la phase d'épitaxie est terminée, le phosphore va diffuser vers l'échantillon et former un surdopage en surface (Emetteurs 2 et 3), ainsi le contact électrique sera possible et on obtient des résistivités de contact très faibles (Tableau 7). On remarque que le dopage est néanmoins beaucoup plus faible que celui formé par une diffusion classique au POCl_3 , ce qui permet d'avoir moins de recombinaisons, mais cause aussi une résistance carrée plus élevée. Le motif de grille métallique devra alors être plus resserré pour éviter des pertes résistives dans l'émetteur.

Enfin, si l'on maintient l'échantillon à haute température avant de commencer le refroidissement, les dopants vont migrer par diffusion en phase solide et l'émetteur sera alors plus profond (Emetteur 2, par rapport à l'Emetteur 3). Ce phénomène cause une légère augmentation de la résistance carrée.

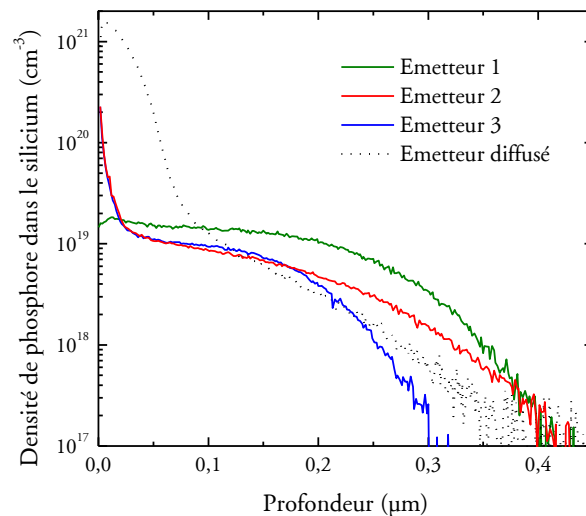


Figure II-15 Profils de dopage des émetteurs épitaxiés.

Tableau 7 Propriétés des émetteurs.

	Résistance carrée (Ω/\square)	Résistivité de contact ($\Omega.\text{cm}^2$)
Emetteur 2	134	$1,2 \times 10^{-3}$
Emetteur 3	148	$2,3 \times 10^{-4}$
Emetteur diffusé	61,3	$1,5 \times 10^{-4}$

Les résistivités de contact ont été mesurées par la méthode TLM (Transmission Line Model, voir Annexe 2). On observe que l'on réussit à contacter avec l'émetteur 3 presque aussi bien

qu'avec l'émetteur formé par diffusion classique, ce qui est encourageant pour obtenir des cellules solaires aux rendements élevés.

On peut ainsi contrôler la plupart des aspects du profil de dopage de l'émetteur, de sorte d'optimiser les performances des cellules photovoltaïques.

Grâce aux différentes méthodes de caractérisation évoquées ci-dessus, nous pouvons connaître la qualité cristalline, la pureté et le niveau de dopage des couches épitaxiées dans notre réacteur, ce qui nous permet d'affirmer que ces couches sont de bonne qualité, et de calibrer leur niveau de dopage. Cependant, ces mesures sont destructives et/ou nécessitent la fabrication d'échantillons particuliers, qui ne peuvent être utilisés pour la fabrication de cellule. En dehors de la mesure d'épaisseur, on ne caractérise donc pas directement les couches actives des cellules photovoltaïques mais on obtient les informations de manière détournée, en formant des échantillons analogues.

II.4 Conclusion du Chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons exposé le fonctionnement physique et chimique de l'épitaxie en phase vapeur du silicium, qui sert à réaliser la couche active de nos cellules photovoltaïques en couches minces de silicium cristallin. Nous avons particulièrement insisté sur les paramètres gouvernant la vitesse de croissance, mais aussi développé comment se déroule le dopage et la formation de défauts. Après avoir été expliquées théoriquement, ces caractéristiques ont été mesurées et analysées sur les plaquettes issues de notre réacteur d'épitaxie. Nous avons ainsi déterminé que la qualité des couches était bonne et leur dopage reproductible.

L'appareillage et le procédé utilisés pour réaliser les couches dans notre laboratoire ont également été décrits.

Les calibrations effectuées dans ce chapitre vont servir à contrôler la fabrication de cellules solaires, aussi bien sur les substrats de référence que sur les substrats fournis par la société S'TILE.

Chapitre III. FABRICATION DE CELLULES MINCES PAR UN PROCEDE CLASSIQUE

Dans un premier temps, nous avons réalisé des cellules solaires de silicium en couche mince épitaxiée dont la structure est connue dans la littérature et relativement simple. Elles sont fabriquées en épitaxiant la couche active de silicium sur un substrat de silicium dopé p⁺, puis en traitant les échantillons de façon similaire au procédé de fabrication de cellules conventionnel sur plaquettes épaisses. Ces structures ont tout d'abord été appliquées sur des substrats monocristallins, afin d'obtenir des cellules qui nous servent de référence, puis sur les substrats bas-coût préparés par frittage de poudres et recristallisation par le procédé de l'entreprise S'TILE.

III.1 Procédé de fabrication de référence

Nous allons d'abord décrire le processus complet utilisé au laboratoire pour réaliser des cellules minces de silicium cristallin.

Pour commencer, ces plaquettes sont nettoyées et épitaxiées selon le procédé décrit en II.2.2. Le profil de dopage de la couche épitaxiée consiste en un micromètre de couche dopée p⁺ et 22 µm environ de couche dopée p à une densité de 10¹⁶ cm⁻³. La couche fortement dopée est présente d'une part afin d'assurer une continuité avec le substrat et d'autre part pour repousser les porteurs de charge loin de l'interface entre le substrat et la couche épitaxiée, car elle peut potentiellement contenir plus de défauts.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, l'épaisseur optimale pour obtenir un rendement de conversion élevé varie en fonction des paramètres de la cellule, en particulier la passivation de surface. La passivation de surface au nitrure de silicium hydrogéné que nous utilisons ici est assez bonne, estimée à 300-500 cm/s [131], mais insuffisante pour que l'épaisseur optimale soit de l'ordre de 20 µm. Pour cette raison, nous avons dans un premier temps, réalisé des cellules de 60 µm d'épaisseur environ. Cependant, ce travail de thèse devant être confronté aux réalités des contingences industrielles, un optimum a été choisi en fonction du rendement potentiel des cellules et du temps de procédé de l'étape d'épitaxie. C'est pour cette raison que nous avons choisi de nous focaliser sur des cellules d'épaisseur épitaxiée de 20 à 25 µm.

La jonction pn est formée par une étape de diffusion au POCl₃. Pour cela, les échantillons sont nettoyés par un bain dans un mélange CARO suivi d'un bain dans de l'acide fluorhydrique dilué à 2 %, puis sont introduits dans le four de diffusion à basse pression. De l'azote est mis à buller dans du POCl₃ liquide et sert ainsi de gaz porteur pour former du verre de phosphore à la surface des échantillons. A une température de 850 °C, le phosphore diffuse depuis la couche déposée vers le silicium pour former un émetteur [132]. Le verre de phosphore est ensuite enlevé par un bain d'HF à 2 % jusqu'à démouillage du silicium. Après cette étape de diffusion, la résistance carrée de l'échantillon est de 60 Ω/□ environ.

Puis les échantillons sont nettoyés par mélange CARO suivi d'un bain d'HF avant d'être placés dans un réacteur PECVD pour déposer leur couche de nitrure SiN_x:H antireflet. Environ 75 nm sont déposés de sorte d'obtenir une couche bleu foncé, dont les caractéristiques sont un optimum pour assurer une faible réflectivité en face avant et une bonne passivation.

Les échantillons subissent ensuite les étapes d'une photolithographie négative afin d'être recouverts de résine protectrice, à l'exception du motif de grille en face avant. Le nitrure sur la surface de la grille est gravé par plasma RIE (*Reactive Ion Etching*) et/ou une solution de BOE (*Buffered Oxide Etch*, mélange tamponné de HF et NH_4F). Les échantillons sont ensuite placés dans un évaporateur. Du titane, du palladium et de l'argent, d'épaisseurs respectivement de 50 nm, 50 nm et 600 nm sont successivement évaporés sur la face avant de l'échantillon. Après le lift-off, réalisé par la dissolution de la résine à l'acétone, les échantillons subissent un recuit RTA (*Rapid Thermal Annealing*) dans un four à lampes à 300 °C afin d'assurer le contact de la métallisation en face avant, et sa bonne tenue aux étapes technologiques suivantes.

La face arrière des échantillons est ensuite nettoyée par un court bain au HF 2 %, afin d'enlever l'oxyde de silicium natif s'y étant formé. Puis une évaporation de 600 nm d'aluminium est effectuée en pleine plaque de la face arrière. Les échantillons sont ensuite recuits par RTA à une température allant jusqu'à 800°C. Ces recuits permettent d'une part d'assurer les contacts entre les métaux et le semiconducteur, et d'autre part de permettre à l'hydrogène de la couche de nitrure de silicium de diffuser vers le volume de l'échantillon et d'y passiver les défauts. Les cellules de 1 à 4 cm² typiquement sont découpées dans les plaquettes par laser, ce qui assure par ailleurs l'ouverture de la jonction pn sur les côtés de la cellule.

Elles sont ainsi terminées et peuvent ensuite être caractérisées. Ces cellules sont schématisées en Figure III-1. Le procédé que nous venons de décrire sera considéré comme notre procédé de référence par la suite.

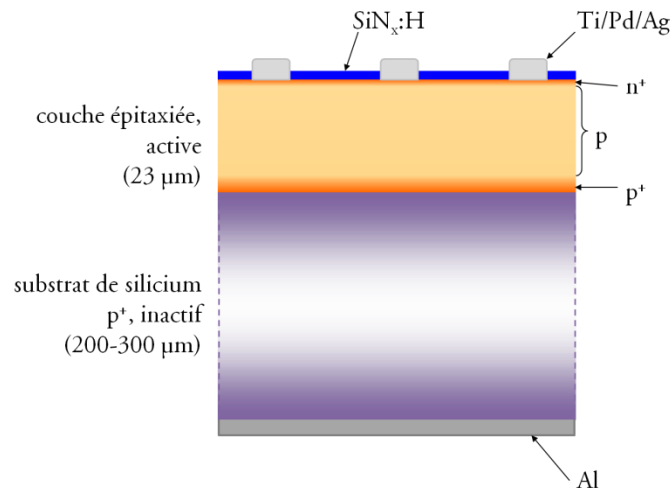


Figure III-1 Schéma d'une cellule fabriquée selon le procédé de référence. Le dessin n'est pas à l'échelle, le substrat étant approximativement dix fois plus épais que la couche épitaxiée.

Ce procédé de fabrication est, en dehors de l'étape d'épitaxie, très similaire à celui utilisé pour la fabrication de cellules conventionnelles épaisses en silicium cristallin. Cependant, par rapport au procédé industriel qui a été décrit en I.1.3, des différences subsistent, plus en raison des conditions de laboratoire qu'à cause de leur nature de cellules minces. En particulier, la taille des cellules est bien plus petite que celle des cellules industrielles, qui font au minimum 156 cm². De plus, la technique de métallisation utilisée ici est l'évaporation sous vide de métaux, avec photolithographie pour la face avant, tandis qu'en industrie la sérigraphie de

pâtes métallisées est utilisée, plus adaptée aux grandes tailles et cadences importantes. Par ailleurs, nous utilisons des échantillons dont la surface est polie et non texturisée, ce qui permet une meilleure qualité d'épitaxie mais occasionne des pertes optiques plus élevées.

Durant cette thèse, nous avons été plusieurs fois confrontés à des difficultés technologiques pour la fabrication de cellules. Celles-ci étaient généralement liées à une non-reproductibilité des conditions de fabrication, comme le vieillissement de la lampe de photolithographie, de la résine ou d'autres produits chimiques, ou bien une pollution des réacteurs pour certaines étapes de procédé. La plupart ont été résolues en adaptant le mode opératoire, par exemple en remplaçant la gravure par le BOE par une gravure sèche par RIE, ou en utilisant des solutions neuves. Cependant, pour cette raison, un certain nombre de nos cellules ont abouti à des rendements plus faibles qu'attendu, d'où l'intérêt de fabriquer toujours un lot de référence en parallèle des cellules à tester.

III.2 Fabrication de cellules sur des substrats de référence

Le procédé qui vient d'être décrit a tout d'abord été appliqué à des substrats de référence. Il s'agit de plaquettes de silicium monocristallin de type Czochralski dopé p^+ , de diamètre 2 pouces et d'orientation (100). Le but de cette opération est de valider notre procédé de fabrication de cellules minces. Pour les tests élaborés par la suite, des cellules de ce type seront systématiquement fabriquées afin de constituer un lot de référence, qui nous servira de témoin du déroulement bon ou mauvais des étapes technologiques de fabrication de cellule.

La Figure III-2 représente une caractéristique courant-tension sous éclairage d'une cellule typique obtenue par le procédé de fabrication de référence, avec une épaisseur de couche épitaxiée de 23 μm . Cette cellule atteint 10,5 % de rendement. On remarque que la densité de courant de court-circuit est déjà assez élevée, malgré l'absence de confinement optique, de 25,2 mA/cm^2 . Sa tension de circuit ouvert, sans pour autant atteindre les valeurs des cellules conventionnelles, est assez haute, de 599 mV.

Il n'y a pas de perte due à des courants de fuite, la valeur de la résistance shunt étant évaluée à 7000 $\Omega.\text{cm}^2$ à partir de la pente de la courbe au voisinage du point de court-circuit. En revanche une légère perte est imputable à une résistance série un peu trop élevée, d'une valeur de 2,8 $\Omega.\text{cm}^2$, évaluée en comparant la courbe I-V sous éclairage à la courbe SunsVoc (voir Annexe 2), en utilisant la méthode décrite dans la référence [133]. Cette résistance série est principalement attribuée à des pertes dans les contacts métalliques en face avant, dont l'épaisseur est insuffisante. Cette perte résistive cause une réduction du facteur de forme, dont la valeur est alors de 69,8 %. Si l'on n'avait pas eu cette perte et atteint un facteur de forme de 78 % ce qui est raisonnable par rapport aux résultats généralement obtenus sur les cellules industrielles et par rapport au pseudo-facteur de forme de la courbe SunsVoc, le rendement de la cellule aurait été de 11,8 %.

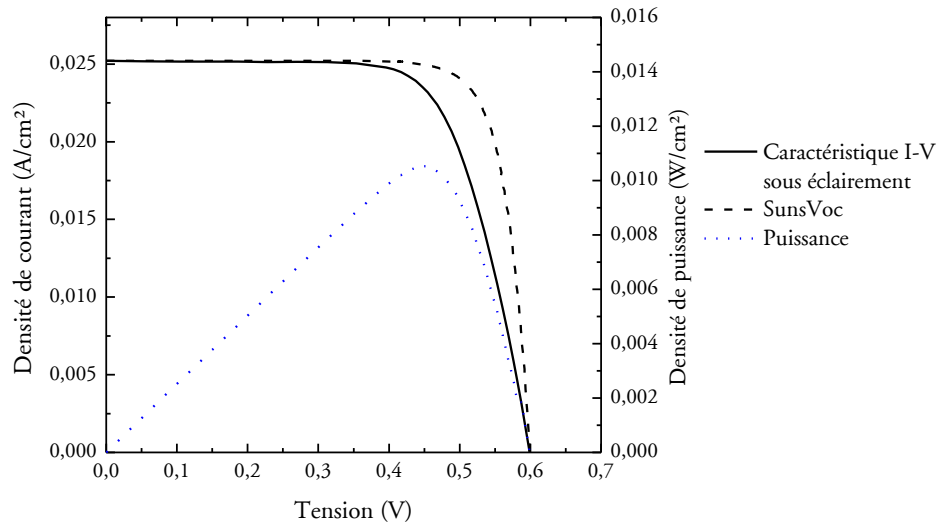


Figure III-2 Caractéristique courant-tension sous éclairage AM1.5G typique obtenue par le procédé de cellule épitaxiée simplifié.

Sur un lot de 14 cellules, les valeurs moyennes obtenues sont détaillées dans le Tableau 8. Deux cellules du lot pour lesquelles le procédé cellule n'a pas fonctionné ont été écartées de ces statistiques car considérées non représentatives des caractéristiques associées à ce procédé.

Ce tableau permet tout d'abord de confirmer que la cellule de la Figure III-2 est bien représentative des résultats de ce procédé. Il permet par ailleurs de remarquer que l'erreur-type pour chacune des caractéristiques est faible, ce qui indique que l'on a un très petit écart entre les cellules et donc une bonne reproductibilité des résultats.

Tableau 8 Valeurs moyennes des différents paramètres extraits des caractéristiques courant-tension d'un lot de 12 cellules solaires.

J_{cc}	$25,1 \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$
V_{co}	$597,6 \pm 0,7 \text{ mV}$
FF	$69,4 \pm 0,8 \%$
Rendement	$10,4 \pm 0,1 \%$
R_s	$2,6 \pm 0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$
R_{sh}	$1250 \pm 230 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Pseudo-FF	$78,9 \pm 0,2 \%$

Les rendements quantiques externe et interne de ce type de cellule sont représentés sur la Figure IV-2. Dans les faibles longueurs d'ondes, comme pour une cellule classique, le rendement quantique est faible en raison de la recombinaison au voisinage de la surface avant et dans l'émetteur, ainsi que la forte réflectivité. Pour les longueurs d'ondes au-delà de 800 nm, il décroît plus rapidement que pour une cellule épaisse, en raison de la faible absorption des photons des grandes longueurs d'ondes, décrite en I.2.1.2. Entre les deux, le rendement quantique interne est élevé et s'approche de 1.

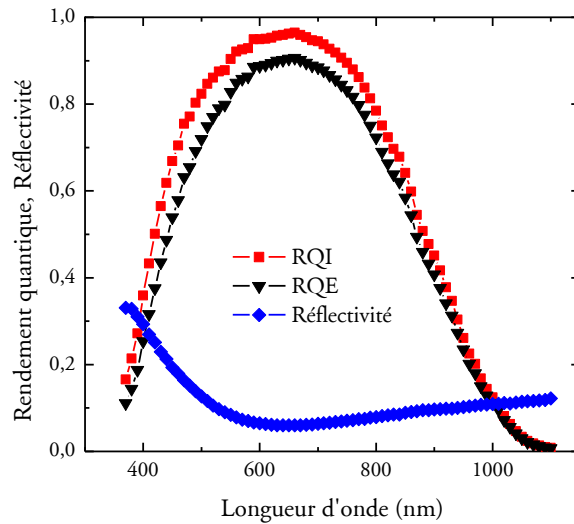


Figure III-3 Rendements quantiques interne, externe et réflectivité d'une cellule fabriquée par le procédé simplifié.

Les résultats de ces cellules nous serviront de point de référence pour y comparer les autres cellules test étudiées dans la suite de ce manuscrit. En effet, fabriquer une cellule de type conventionnel, épaisse, comme référence de nos tests ne présente qu'un intérêt limité, car trop d'étapes de fabrication d'une telle cellule seraient différentes de nos cellules test, en particulier l'absence de l'étape d'épitaxie, cruciale, l'épaisseur d'aluminium en face arrière et les paramètres de recuit pour former le BSF.

III.3 Fabrication de cellules sur des substrats bas-coût

Les cellules solaires sur substrats à bas coût basés sur le frittage de poudres ont, dans un premier temps, été réalisées avec ce procédé simplifié. Dans les travaux présentés ici, les substrats utilisés sont exclusivement recristallisés par la méthode en pleine plaque et la méthode de ZMR verticale sur toute l'épaisseur du wafer, dont le principe a été exposé dans la partie I.3.2. On rappelle que la méthode de recristallisation pleine plaque se déroule dans les fours de frittage, où tout le volume de la plaquette est fondu en même temps, puis recristallisé, ce qui conduit à l'obtention de grains d'une surface importante. La méthode de ZMR en épaisseur de l'Université de Lisbonne, quant à elle, ne fond qu'une petite zone à la fois, ce qui permet d'obtenir des grains de forme allongée et de ségréger les impuretés. Dans les deux cas, le substrat obtenu est une plaquette multicristalline, dopée p^+ .

III.3.1 Cellules sur substrat recristallisé pleine plaque

Des cellules ont d'abord été fabriquées sur les substrats recristallisés en pleine plaque avec le procédé de fabrication de référence décrit au début de ce chapitre. Ces cellules ont été réalisées au début de notre étude, avec un motif de grille en face avant non encore complètement optimisé et une épaisseur nominale de couche épitaxiée de 60 μm .

Comme développé dans le Chapitre II, le substrat étant multicristallin, des rugosités d'une hauteur allant jusqu'à plusieurs micromètres apparaissent selon les orientations cristallines et à l'endroit de certains défauts cristallins (voir II.3.1). De plus, la vitesse de croissance étant différente en fonction de l'orientation cristalline des grains, l'épitaxie va faire apparaître des différences de hauteur allant jusqu'à 8 μm . Une importante rugosité de surface apparaît donc sur nos substrats bas-coût, malgré la préparation polie optique de la surface avant épitaxie. L'épaisseur de 60 μm ne correspond donc pas à l'épaisseur en tout point de la cellule, mais est une moyenne sur la plaquette.

En raison de cette rugosité, de hauteur supérieure à l'épaisseur de la résine utilisée pour la photolithographie, l'étape technologique de *lift-off* a échoué, la résine et le métal déposés dessus ne s'évacuant pas dans un bain prolongé d'acétone. Nous avons alors dû adapter la technique de lithographie utilisée pour la formation des contacts en face avant. Une résine photosensible sèche à laminer est donc utilisée au lieu de la résine fluide classique. Elle a une épaisseur bien plus élevée et des propriétés chimiques différentes, ce qui permet le *lift-off* sur ces échantillons. Cependant cette résine sèche n'adhère pas aux surfaces polies des cellules sur substrats de référence, si bien que la résine classique est conservée pour le lot de référence.

Avec cette adaptation du procédé de fabrication, des cellules en couches minces de silicium cristallin ont pu être fabriquées sur les substrats monocristallins, préparés par la technique de recristallisation en pleine plaque de plaquettes frittées.

Les résultats obtenus avec ces cellules sont très dispersés, en raison d'une faible reproductivité du procédé de recristallisation. Pour cette raison, nous montrons ici les valeurs des meilleures cellules, de deux tests différents, nommées Recristallisé 1 et Recristallisé 2 dans la suite de cette partie, plutôt que des moyennes de résultats par lots. Les caractéristiques courant-tension des deux meilleures cellules obtenues sont représentées en Figure III-4. Pour chacune de ces cellules, une cellule typique du lot de référence, fabriqué avec le même procédé de cellule mince mais sur substrat monocristallin, est également représentée.

Le meilleur rendement obtenu avec ces échantillons est de 5,6 %. Ce résultat a permis de démontrer la faisabilité de la fabrication de cellules de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium fritté et recristallisé par la technique de recristallisation en pleine plaque.

Les performances de la cellule sur substrat bas-coût sont toutefois beaucoup plus faibles que celles sur le substrat de référence, aussi bien en courant de circuit ouvert qu'en tension de court-circuit. De plus, en particulier sur le test 1, la cellule sur recristallisé ainsi que sa référence souffrent d'une résistance série élevée due au procédé de fabrication cellule, un motif de grille en face avant non optimisé ayant été utilisé. Enfin, en observant la courbe SunsVoc de la cellule, on observe que celle-ci a une forme arrondie, ce qui indique un facteur d'idéalité à 1 soleil trop élevé (cf. Annexe 2).

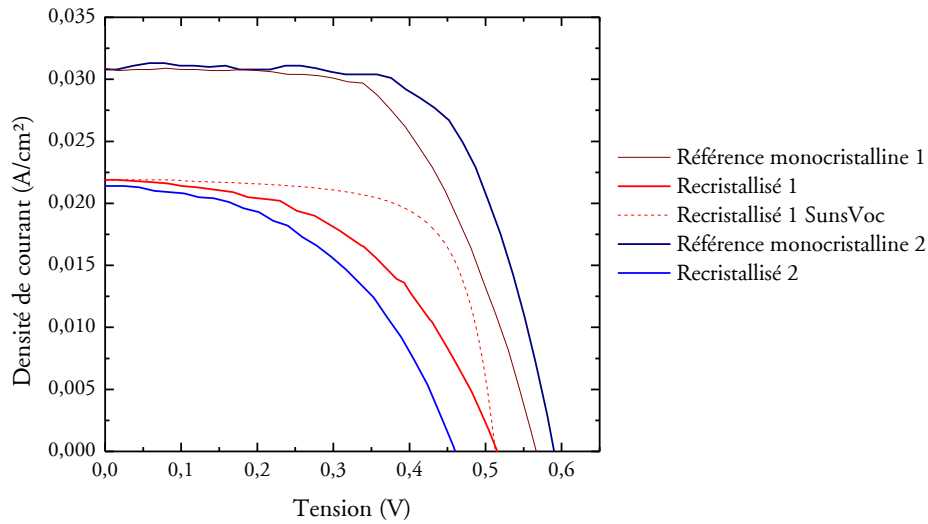


Figure III-4 Caractéristiques courant-tension sous éclairnement des deux meilleures cellules de 60 μm d'épaisseur sur substrat recristallisé pleine plaque et de leurs références respectives. Les cellules notées 1 et 2 correspondent à deux campagnes de fabrication de cellules différentes.

Afin d'approfondir ces résultats, la caractéristique courant-tension dans l'obscurité de la cellule a été mesurée. En ajustant une courbe simulée à partir du modèle des deux diodes de sorte qu'elle se superpose à celle de la courbe mesurée, on extrait les paramètres présentés dans le Tableau 9. Les courbes expérimentales et celles calculées avec les paramètres ajustés sont représentées dans la Figure III-5. La courbe de la cellule sur échantillon recristallisé est largement au-dessus de celle sur substrat de référence. Cela indique donc pour les propriétés sous éclairnement des cellules, qu'à densité de courant égale, la tension de sortie est bien plus faible pour la cellule sur notre substrat bas-coût que sur la cellule de référence, en cohérence avec les résultats expérimentaux sous éclairnement de la Figure III-4.

La courbe courant-tension dans l'obscurité Recristallisé 1 ne peut pas être ajustée avec le modèle à deux diodes classique avec $n_1=1$ et $n_2=2$, contrairement à celle de la cellule de référence. On prend alors la valeur de 3 pour n_2 . Ce facteur d'idéalité très élevé explique les faibles valeurs du courant et de la tension et la forme de la courbe SunsVoc. Cela ne peut être causé que par une forte recombinaison dans la cellule, qui serait alors due aux défauts et clusters de défauts du substrat fritté et recristallisé, mis en évidence lors de la caractérisation des substrats. La présence éventuelle de contaminants métalliques peut également avoir causé ces recombinaisons. Les valeurs de courant de saturation extraites des courbes ne peuvent être comparées avec rigueur, lorsque les valeurs de facteurs d'idéalité différents.

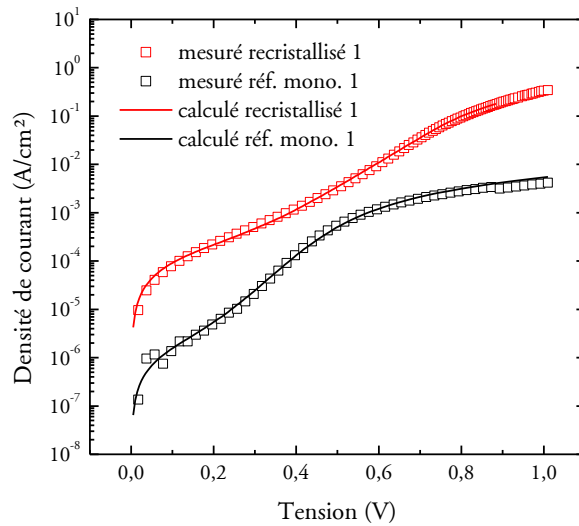


Figure III-5 Caractéristiques courant-tension dans l'obscurité de la cellule sur recristallisé et une des cellules de référence du test 1 correspondant aux courbes de la Figure III-4. Les courbes calculées sont générées à partir des variables d'ajustement du Tableau 9.

Tableau 9 Paramètres des cellules obtenus en ajustant une courbe simulée sur la courbe courant-tension sous obscurité.

Substrat	Recristallisé 1	Référence 1
J_{01} (A/cm ²)	$2,5 \times 10^{-14}$	$4,12 \times 10^{-15}$
J_{02} (A/cm ²)	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,69 \times 10^{-8}$
n_1	1	1
n_2	3	2
R_{sh} (Ω.cm ²)	1280	85900
R_s (Ω.cm ²)	75	77,4

Un ajustement similaire des courbes SunsVoc aboutit aux mêmes valeurs de facteurs d'idéalité et confirme cette analyse.

L'extraction des paramètres de la courbe sous obscurité permet aussi de confirmer la forte résistance série des cellules. On observe qu'elle est de valeur voisine pour la cellule sur le substrat à bas coût et celle sur le substrat de référence.

Le courant de court-circuit a été cartographié en utilisant la technique LBIC (*Laser Beam Induced Current*, voir Annexe 2), cette cartographie est représentée en Figure III-6. Elle permet de visualiser que pour une même cellule de 1 cm², plusieurs zones comportent un signal avec des aberrations, dont certaines sont entourées sur la figure. Ces aberrations sont le lieu de défauts cristallins, très recombinaisons. Curieusement, ces aberrations se traduisent parfois par un signal LBIC plus élevé, ce qui donne les points blancs sur la cartographie, et la ligne en haut à gauche de l'image. Cependant ces zones ont plus probablement un effet néfaste sur les performances de la cellule solaire.

En comparaison de ces zones recombinantes, les différents grains de la cellule ont un écart de signal LBIC assez faible, de l'ordre de ce qui est attendu en raison de la différence de texture d'un grain à l'autre seulement. On remarque aussi que les lignes de métallisation apparaissent comme très épaisses. Cela est dû au procédé de fabrication, utilisant la résine sèche et le BOE pour graver le nitrure de silicium sous les contacts. Cette résine adhérant plus faiblement qu'une résine photosensible plus classique, le BOE pénètre dessous au voisinage des contacts. Cette zone n'a alors plus de couche antireflet et n'est plus passivée. L'utilisation de cette résine n'est donc pas adapté à la gravure par BOE, la technologie RIE lui est alors préférée par la suite.

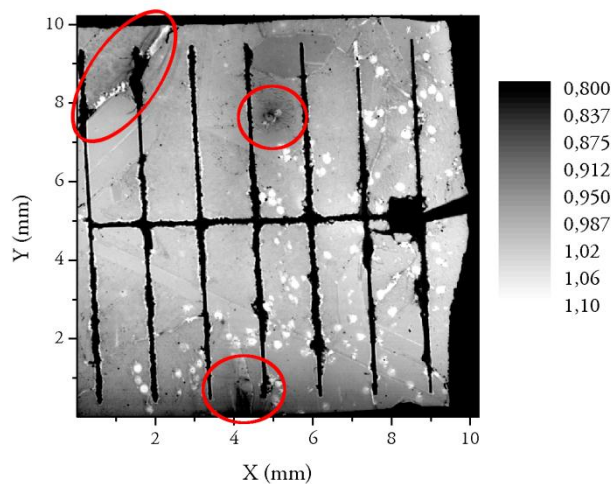


Figure III-6 Image LBIC à une longueur d'onde de 532 nm d'une cellule fabriquée sur substrat recristallisé en pleine plaque (Recristallisé2). Les zones entourées en rouge sont des zones de défauts, de même que les points blancs.

En raison des défauts issus du substrat, les résultats cellule obtenus sur les substrats frittés et recristallisés en pleine plaque restent plus faibles que les valeurs nécessaires à une fabrication de cellules solaires de qualité. De plus, le procédé de recristallisation par cette voie n'étant pas encore stabilisé, les résultats obtenus présentent une faible reproductibilité, l'ensemble des cellules ayant des courants et tensions distribués entre zéro et ceux de la cellule présentée ci-dessus.

III.3.2 Cellules sur substrat recristallisé par ZMR

Par la suite, des cellules ont été réalisées sur les substrats recristallisés par *Zone Melting Recrystallization*. Ces cellules ont été réalisées avec une couche épitaxiée de 23 μm en moyenne et en utilisant le procédé de fabrication décrit en III.1 dont l'étape de photolithographie se fait avec la résine sèche.

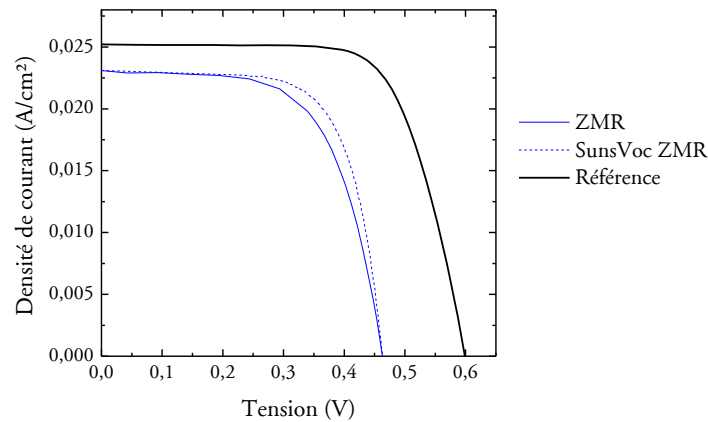


Figure III-7 Caractéristiques courant-tension sous éclairage de la meilleure cellule fabriquée par ZMR et d'une cellule représentative de son lot de référence.

Cette fois-ci, nous avons pu obtenir des résultats similaires sur plusieurs échantillons, ce qui indique que nous travaillons sur un substrat dont le procédé de fabrication est plus stable que pour la recristallisation pleine plaque.

Le meilleur rendement de conversion obtenu est de 6,73 %. La tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit sont, encore une fois, inférieurs aux valeurs de la référence. Cependant le courant de court-circuit est très proche de celui de la référence. De plus, on a cette fois-ci un facteur de forme acceptable.

Les courbes SunsVoc sont ajustées afin d'extraire les paramètres des cellules, listés dans le Tableau 10. L'ajustement est effectué avec les valeurs de facteur d'idéalité $n_1=1$ et $n_2=2$. Les deux courants de saturation extraits de chaque cellule sont plus élevés que la référence, de plus d'un ordre de grandeur, aussi bien pour J_{01} que pour J_{02} . Cela indique donc que la recombinaison est plus élevée sur la cellule sur substrat réalisé par ZMR à partir d'un fritté que sur le substrat de référence, aussi bien dans les zones quasi neutres que dans la zone de charge d'espace.

Tableau 10 Paramètres des cellules obtenus en ajustant une courbe simulée sur la courbe SunsVoc.

Substrat	ZMR	Référence
J_{01} (A/cm ²)	$3,93 \times 10^{-11}$	$1,54 \times 10^{-12}$
J_{02} (A/cm ²)	$2,62 \times 10^{-6}$	$6,98 \times 10^{-8}$
n_1	1	1
n_2	2	2
R_{sh} (Ω .cm ²)	$1,01 \times 10^4$	$2,65 \times 10^3$

La cartographie LBIC à 532 nm est représentée en Figure III-8. On observe qu'elle est très homogène. Des points noirs apparaissent toutefois sur la cartographie, ils correspondent à une zone où le courant est très faible en raison d'un défaut ou d'une impureté. La différence de courant entre les grains est très faible, si bien qu'on les distingue à peine sur la cartographie.

Cette caractérisation permet aussi de mettre en évidence les sous-joints de grains, visibles comme une zone rayée sur l'image de droite de la Figure III-8. Enfin, on remarque que les lignes de métallisation apparaissent désormais comme très minces, signe de l'amélioration du procédé de fabrication.

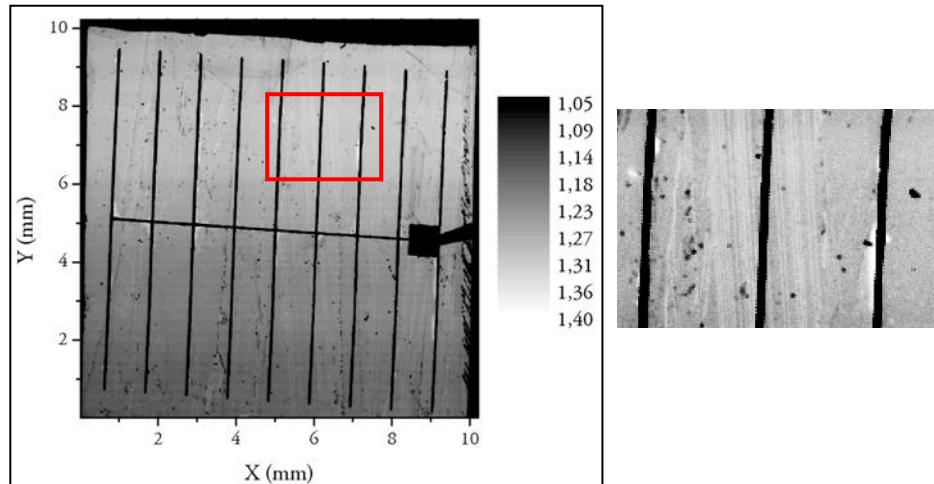


Figure III-8 Cartographie LBIC à 532 nm de la cellule sur substrat ZMR. Les rayures horizontales sur le bas de la cartographie correspondent à un artefact de mesure. A droite, zoom sur une zone de la cartographie, avec contraste amélioré (l'échelle des gris est alors arbitraire).

Nous avons donc examiné les performances de cellules fabriquées sur les deux types de substrats bas-coût de la société S'TILE, recristallisés pleine plaque ou par ZMR. Il est maintenant intéressant de pouvoir les comparer.

III.3.3 Discussion

Les résultats des différents types de cellules évoquées ci-dessus sont résumés dans le Tableau 11. Les procédés de fabrication de cellule étant assez différents entre les deux tests, notamment en termes d'épaisseur de couche active, il faut comparer ces résultats à leurs lots de référence respectifs.

Les procédés de fabrication de cellule ont évolué entre le test concernant les échantillons recristallisés en pleine plaque et celui avec les échantillons recristallisés par ZMR. Entretemps, nous avons choisi de diminuer l'épaisseur épitaxiée afin d'être plus réaliste vis-à-vis des contraintes à l'industrialisation des cellules. De plus, le motif de grille et la passivation en face avant ont été améliorés, de sorte que ce qui a été perdu en rendement de conversion par la diminution de l'épaisseur de l'absorbeur a été regagné par l'amélioration de la technologie de fabrication des cellules.

Tableau 11 Caractéristiques des courbes courant-tension sous éclairnement des cellules sur substrat recristallisé par la méthode pleine plaque (Rx) ou par ZMR (meilleures cellules) et leurs références respectives (lots).

	Rx	Lot de référence (Rx)	ZMR	Lot de référence (ZMR)
Épaisseur (μm)	60	60	23	25
V_{co} (mV)	517	551 \pm 4	463	597,6 \pm 0,7
J_{cc} (mA/cm ²)	22,1	30,6 \pm 2,6	23,1	25,1 \pm 0,1
FF (%)	49,2	60,5 \pm 0,6	62,9	69,4 \pm 0,8
Rendement (%)	5,6	10,18 \pm 0,08	6,73	10,4 \pm 0,1

Même si ce phénomène est théoriquement moins marqué pour les cellules minces que pour les cellules épaisses, le rendement de conversion photovoltaïque est toujours moins élevé avec des cellules multicristallines qu'avec des cellules monocristallines. La principale raison pour cela est la recombinaison accrue en volume aux joints de grains et aux dislocations, absente pour les substrats préparés par la technique Czochralski. Il était donc attendu que les rendements soient plus faibles avec les substrats multicristallins bas-coût qu'avec les substrats de référence, monocristallins.

Le meilleur rendement obtenu avec la recristallisation par ZMR est de 20 % plus élevé que celui obtenu avec la recristallisation pleine plaque, avec un absorbeur plus mince, même si la comparaison doit être effectuée avec précaution en raison de la différence de technologie cellule.

On constate que les pertes de rendement par rapport à la cellule de référence sont surtout situées au niveau du courant de court-circuit et du facteur de forme pour la cellule recristallisée en pleine plaque, tandis que pour la cellule recristallisée par ZMR, elles sont surtout dues à une baisse de la tension de circuit ouvert. Cela indique que, bien que la baisse de rendement par rapport à la référence soit, dans les deux cas, due à un excès de recombinaison des porteurs, la zone et les défauts source de recombinaison ne sont pas les mêmes pour les deux types de recristallisation.

Il est à noter que les résultats obtenus sur les substrats ZMR présentent des variations significatives, mais une bien meilleure reproductibilité que ceux obtenus sur les substrats obtenus par recristallisation pleine plaque. Il a été essayé de fabriquer des cellules de façon appairée sur les deux types de substrats, avec notamment la même épaisseur d'absorbeur, cependant les résultats sur substrats recristallisés en pleine plaque ont été bien inférieurs à ceux présentés ici, en raison d'une qualité moindre du substrat. Il est difficile de déterminer à quelle étape de fabrication du substrat l'on peut attribuer ces variations. Cela peut être dû aux poudres de silicium qui servent de matière première, au procédé de frittage, ou bien aux procédés de recristallisation.

Les substrats ZMR bénéficient donc d'une amélioration de la reproductibilité, de facteurs d'idéalité des cellules en adéquation avec la norme des cellules solaires de silicium cristallin, contrairement aux échantillons recristallisés en pleine plaque, et de meilleurs rendements de

conversion. Nous avons donc préféré focaliser la suite de notre étude sur les substrats recristallisés par ZMR.

Les rendements obtenus sont toutefois encore trop faibles. Il est alors nécessaire de les augmenter, en optimisant le procédé de fabrication.

III.4 Possibilités d'amélioration de ce procédé

En comparaison de ces cellules minces fabriquées dans notre laboratoire, les cellules monocristallines typiquement fabriquées en industrie atteignent 18 % de rendement, avec un V_{co} de l'ordre de 625 mV, un J_{cc} de 37 mA/cm² et un FF de 78 %. Afin d'être compétitives, les cellules minces fabriquées sur substrat à bas coût doivent non seulement être moins onéreuses à fabriquer que les cellules conventionnelles, mais aussi s'approcher de leurs rendements. Pour cela, il faut dans un premier temps pouvoir atteindre ces rendements avec des échantillons de qualité élevée. Il est donc important de combler le fossé de rendement entre les cellules minces fabriquées sur substrat monocristallin dont nous avons présenté les résultats et les cellules solaires fabriquées par des voies plus conventionnelles.

Les résultats obtenus sur les cellules minces peuvent être améliorés suivant deux voies technologiques.

La première est d'utiliser les techniques d'amélioration du rendement développées pour les cellules conventionnelles sur les cellules minces. De nombreuses études sont effectuées sur la formation d'émetteurs sélectifs, la métallisation par des techniques électrochimiques, l'optimisation de la texturisation et la couche antireflet en face avant. Ces technologies sont directement transposables aux cellules minces de silicium cristallin, qui peuvent donc profiter de la recherche et développement plus vastes des cellules épaisses conventionnelles. En revanche, les effets de ces optimisations ne seront pas forcément les mêmes que pour des cellules épaisses. Par exemple, l'amélioration de la passivation de surface a beaucoup plus d'impact bénéfique sur une cellule mince que sur une cellule épaisse, comme nous l'avons déjà montré par simulation en I.2.1.3.

La seconde voie technologique est spécifique à la nature de couche mince de silicium cristallin de ces cellules. La technologie de ce type de cellule permet une ingénierie du profil de dopage impossible pour des cellules épaisses fabriquées par le procédé classique. D'autre part, un réflecteur optique entre la cellule et son substrat peut améliorer l'absorption des photons et ainsi considérablement améliorer son courant de sortie. C'est ce type de méthode que nous allons employer par la suite pour améliorer nos cellules.

III.5 Conclusion du Chapitre III

Les substrats monocristallins de référence que nous avons utilisés ont permis de développer notre technologie de cellules en couches minces de silicium cristallin. Les rendements de conversion ainsi obtenus atteignent 10,4 %. Le même procédé ayant été appliqué aux substrats à bas coût issus du frittage et de la recristallisation de silicium, des rendements maximaux de 5,6 % et 6,73 % ont été obtenus respectivement sur les substrats recristallisés en pleine plaque

et par ZMR. Il a été évalué que la recombinaison dans les cellules était la raison pour laquelle les résultats étaient inférieurs à ceux sur les substrats de référence.

Afin d'augmenter les rendements, sur les cellules sur substrats bas-coût mais aussi celles sur substrats monocristallins, une voie technologique consistant à optimiser les cellules en tirant parti de leur nature de couche mince est adoptée. Elle est détaillée dans le chapitre suivant. Pour différentes raisons, dont la reproductibilité des propriétés des substrats, il a été décidé de poursuivre l'étude sur les substrats recristallisés par ZMR et non par le procédé pleine plaque.

Chapitre IV. FABRICATION DE CELLULES MINCES PAR DES PROCEDES INNOVANTS

Après avoir fabriqué des cellules solaires selon notre procédé de référence, nous avons cherché à améliorer ces structures selon deux axes principaux. Le premier concerne le dopage des cellules, et peut être subdivisé entre le dopage de la zone n^+ en face avant de la cellule et celui de sa base, tandis que le second axe consiste en la formation d'un réflecteur en face arrière des cellules solaires. Ces axes de recherches ont été choisis d'une part parce qu'ils sont propres à la nature de cellules de type couches minces de silicium cristallin, d'autre part parce qu'ils sont tous compatibles entre eux, si bien qu'il est possible d'appliquer toutes les améliorations à la fois sur une même cellule.

Les objectifs de cette thèse concernent la fabrication de cellules sur des substrats à bas coût de production, préparés par la technologie de frittage et recristallisation de poudres de silicium de l'entreprise S'TILE. Cependant, ces substrats n'étant pas à l'heure actuelle fabriqués industriellement, leur disponibilité, et dans certains cas leur reproductibilité, ne sont pas suffisantes pour travailler les phases de développement de l'épitaxie et de la technologie cellule directement dessus. Pour cette raison, ces études en amont ont été effectuées sur des substrats de référence, qui sont des plaquettes monocristallines, de dopage p^+ proche de celui de nos plaquettes frittées.

IV.1 Développement de cellules avec dopage optimisé

La très grande majorité des cellules solaires industrielles d'aujourd'hui est fabriquée en utilisant le même procédé, décrit dans la partie I.1.3, avec très peu de variations d'un fabricant à l'autre. Il implique en particulier une base de silicium de type p , de niveau de dopage constant dans toute la plaquette, et un émetteur en face avant, fabriqué par diffusion d'atomes de phosphore dans les premières centaines de nanomètres de la cellule. Un petit nombre de cellules industrielles est fabriqué avec des plaquettes de type n , ou des émetteurs réalisés par des techniques alternatives, ou bien encore des structures à émetteur face arrière. Toutefois, peu dérogent au standard en raison de sa stabilité, sa rentabilité et des bons résultats de rendement obtenus, tandis que les alternatives présentent souvent des inconvénients en termes de procédé. Par exemple, les lingots de type n ont difficilement un dopage constant, en raison du coefficient de ségrégation du phosphore à l'interface liquide-solide du silicium, ou les structures à émetteur en face arrière nécessitent un matériau dont la durée de vie des porteurs minoritaires est extrêmement élevée, afin d'éviter les recombinaisons.

En revanche, dans le cas de cellules minces de silicium cristallin obtenues par épitaxie, fabriquer une structure avec une base de type n et un émetteur face arrière, ou faire varier le dopage de la base, peut se faire sans altérer la productivité ou les coûts de fabrication, car il s'agit uniquement de modifier les ratios de gaz lors de l'étape d'épitaxie. Ces critères pour l'industrialisation sont même améliorés en réalisant les émetteurs *in situ* par épitaxie car cela permet de supprimer une étape de procédé.

Dans cette partie, nous allons donc investiguer le potentiel de ces structures avancées pour augmenter le rendement des cellules solaires épitaxiées.

IV.1.1 Modification de l'émetteur

La zone fortement dopée de type n en face avant de la cellule, qu'elle ait la fonction d'émetteur ou, comme on le verra par la suite, de FSF (Front Surface Field), peut être fabriquée in-situ pendant l'épitaxie au lieu de l'être lors d'une étape de procédé supplémentaire, la diffusion POCl_3 . Ceci offre non seulement l'avantage de supprimer une des étapes de la séquence de fabrication de cellule, mais amène aussi la possibilité de fabriquer des émetteurs de profils de dopage différents.

En effet, les émetteurs fabriqués par le procédé standard de diffusion POCl_3 ont une épaisseur minimale importante pour atteindre la concentration en surface voulue. Avec l'épitaxie, bien que le phénomène de diffusion en phase solide soit aussi à prendre en compte, il est possible de fabriquer des émetteurs à profils de dopage plus abrupts. Grâce à cela, des émetteurs plus minces, et donc moins recombinaisons, peuvent être formés, de sorte d'obtenir un gain de courant dans la zone bleue du spectre solaire. Les techniques pour obtenir ces émetteurs ainsi que leurs caractéristiques ont déjà été expliquées en II.3.3.2.

Des cellules solaires ont été fabriquées avec un émetteur diffusé et d'autres avec un émetteur épitaxié. Afin de comparer ces deux voies de procédé, nous avons fabriqué de façon appariée des cellules de ces deux types, dont les principales caractéristiques sont représentées sur la Figure IV-1 (test1). Pour compenser la différence de résistance carrée de ces deux émetteurs (voir II.3.3.2), les cellules à émetteur épitaxié ont un motif de grille en face avant plus resserré et avec plus de lignes, diminuant les pertes résistives en face avant mais augmentant le taux d'ombre, qui passe de 3,9 % à 4,8 % de la surface de la cellule.

On observe que la cellule épitaxiée a un courant de court-circuit plus élevé que celle à émetteur diffusé, et ce, malgré l'augmentation du taux d'ombre. Cela est dû au fait que l'émetteur est plus mince, et donc moins recombinaison. Cette explication est confirmée par les mesures de rendement quantique externe de la Figure IV-2, montrant que l'augmentation se fait dans les courtes longueurs d'ondes, correspondant aux photons absorbés au voisinage de l'émetteur. Cependant le facteur de forme varie beaucoup pour les cellules à émetteur épitaxié, en raison d'un mauvais contact en face avant, ce qui fait que la plupart des cellules à émetteur épitaxié ont un rendement plus faible que celles à émetteur diffusé.

Le procédé de formation de l'émetteur épitaxié a été amélioré en accélérant le refroidissement sous phosphine de la plaquette (cellules du test2 de la Figure IV-1). La différence n'est pas perceptible au niveau de la résistance carrée ou du profil de dopage, car elle ne doit probablement exister que sur les premiers nanomètres de profondeur. Cependant le contact électrique est amélioré et surtout stabilisé comme on peut le voir sur la figure. On observe également une amélioration du courant et une légère augmentation de la tension, bien que la variabilité des mesures ne permette pas de l'affirmer avec certitude pour cette dernière. Elle est attribuée à une baisse de recombinaison dans l'émetteur et à l'augmentation logarithmique de la tension avec le courant.

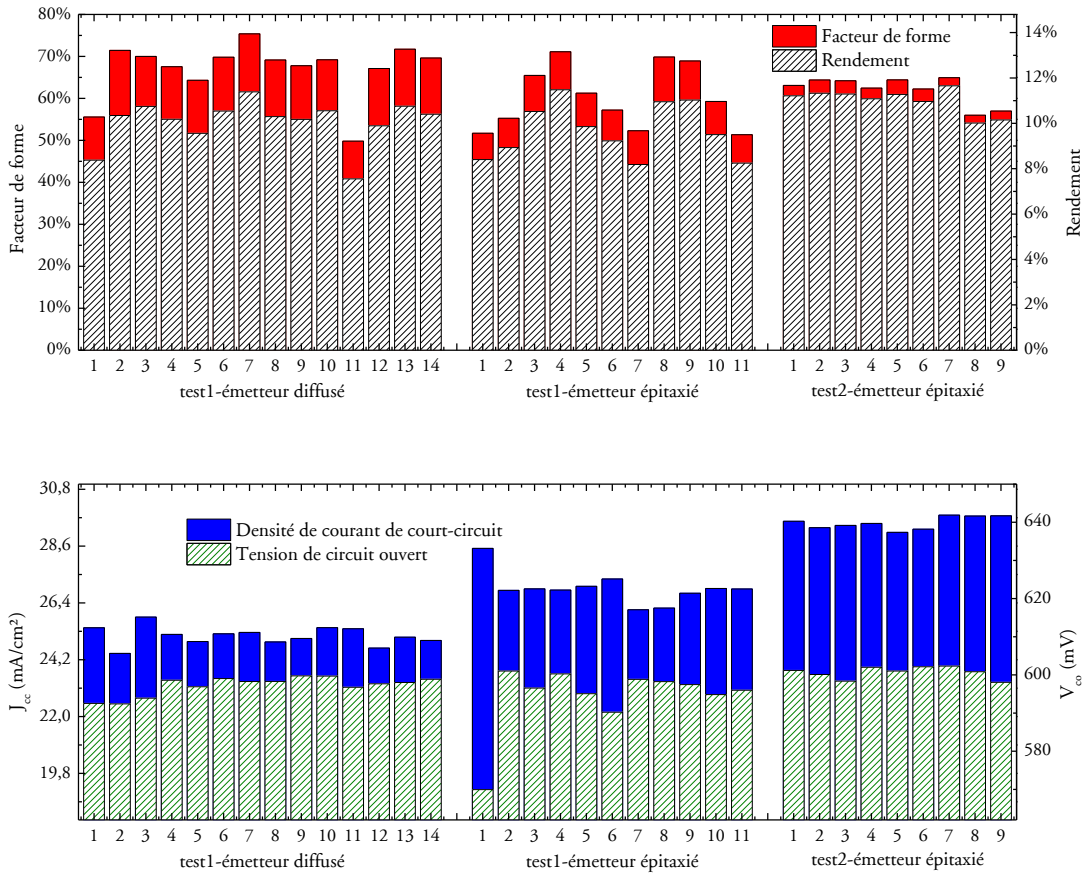


Figure IV-1 Paramètres des caractéristiques courant-tension sous éclairciment de cellules solaires avec différents émetteurs. En haut : rendement et facteur de forme ; en bas : densité de courant de court-circuit et tension de circuit ouvert.

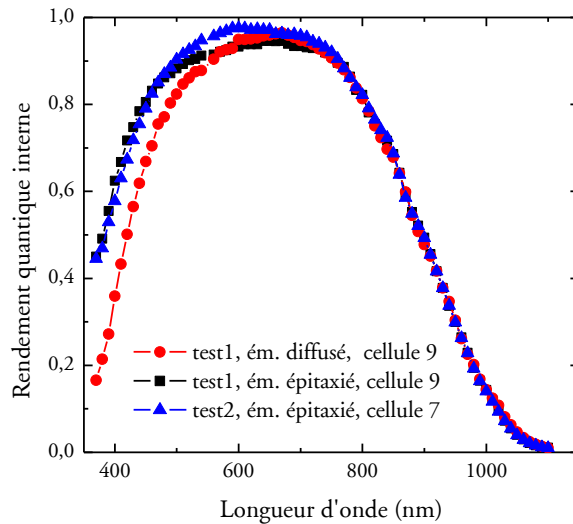


Figure IV-2 Rendement quantique interne de trois cellules solaires des lots de la Figure IV-1.

Ainsi, les rendements obtenus avec les cellules épitaxiées à émetteur formé in-situ sont supérieurs à ceux des cellules à émetteur diffusé du test1. Pour cette raison ainsi que pour des raisons pratiques, nous préférons, par la suite, travailler avec des émetteurs épitaxiés.

Il faut toutefois remarquer que les cellules sont fabriquées ici avec des contacts métalliques par évaporation, contrairement aux procédés industriels, le plus souvent par sérigraphie. Or, il est probable qu'un tel émetteur ne soit pas contacté correctement avec une sérigraphie standard. Cependant, des pâtes de sérigraphies adaptées à ce type d'émetteur [134] ainsi que les techniques de métallisation électrochimiques [135,136], en train d'être développées à l'échelle industrielle, peuvent répondre à cette problématique.

IV.1.2 Modification de la base

Améliorer la tension de circuit ouvert est considéré comme un des développements les plus critiques pour l'augmentation du rendement de cellules solaires [137]. Avec les technologies des cellules en silicium cristallin conventionnelles, un bon moyen de l'augmenter est, par exemple, d'améliorer la passivation de surface des cellules solaires, et cela fonctionne d'autant mieux avec les cellules minces. Dans cette partie, nous avons investigué une autre façon d'améliorer la tension de circuit ouvert, en utilisant une stratégie qui est spécifique à la nature de cellule mince. Il s'agit de l'utilisation de profils de dopage avancés de la base.

À la différence des cellules conventionnelles épaisses, une cellule épitaxiée peut être facilement fabriquée avec une base dont le dopage varie de façon contrôlée, de plus la base peut être de type p ou n, dans ce dernier cas, en structure à émetteur face arrière. La raison pour laquelle nous ne faisons pas de cellules de type p à émetteur en face arrière ou de cellules de type n à émetteur en face avant est que les substrats fabriqués par S'TILE sont de type p. En outre, une face avant de type p nécessiterait une adaptation de la passivation et de la métallisation qui modifierait alors profondément notre procédé, et nécessiterait un travail d'optimisation en soi.

IV.1.2.1 Éléments de théorie

La théorie classique de fonctionnement des cellules solaires ne tient pas compte d'éventuelles variations de dopage dans la base. Des études théoriques ont donc été effectuées spécifiquement pour ce cas de figure. L'usage d'un gradient de dopage dans la base d'une cellule permet de constituer un champ interne de valeur

$$E = \frac{kT}{qN_A} \frac{dN_A}{dx} \quad (45)$$

pour une base de type p, avec N_A la densité d'accepteurs et x la profondeur dans la cellule. Ce champ repousse les porteurs minoritaires vers la jonction et favorise ainsi leur collection. Il en résulte une réduction du courant de saturation et donc une tension de circuit ouvert de la cellule améliorée. Cependant, comme la densité de dopants est plus élevée que dans une cellule standard, la recombinaison y est également plus importante, ce qui peut causer une réduction du courant de court-circuit de la cellule. [138]

La théorie du transport de charges et de la recombinaison ayant été établie pour des semiconducteurs avec une base de dopage uniforme, de nouveaux modèles ont dû être créés afin de rendre compte des phénomènes en jeu dans les cellules à dopage variable [139-143]. Ces différents modèles ont montré que les performances d'une cellule solaire sont très sensibles au gradient de dopage, d'une façon qui dépend fortement des paramètres cellule, tels que l'épaisseur, la recombinaison de surface et la durée de vie des porteurs minoritaires.

Dans le cas d'une cellule mince de type p ($W \ll L$), et d'un dopage faible, de sorte que la longueur de diffusion n'en soit pas altérée, Green [143] a montré que le courant de saturation devient

$$J_0 \approx \frac{qD_n n_0(0)}{L'} \times \frac{W/L' + S'L'/D}{1 + S'W/D} - \frac{qD_n n_0(0)\xi}{2} \quad (46)$$

comparé à

$$J_0 \approx \frac{qD_n n_0(0)}{L} \times \frac{W/L + SL/D}{1 + SW/D} \quad (47)$$

pour un dopage uniforme.

Ici, D_n est le coefficient de diffusion des électrons
 $n_0(0)$ la densité de porteurs à l'équilibre à la jonction
 $\xi = \frac{1}{N_A} \frac{dN_A}{dx}$ le champ interne normalisé
 W l'épaisseur de la cellule
 $L' = L/\sqrt{1 + (\xi L/2)^2}$ est la longueur de diffusion effective et
 $S' = S + \xi D_n/2$ la recombinaison de surface effective.

Ainsi, la longueur de diffusion effective est réduite et la recombinaison de surface effective augmentée, ce qui est plutôt considéré comme néfaste, mais le terme de droite de l'équation (46) permet de réduire la valeur de J_0 , et donc potentiellement d'augmenter la valeur de la tension de circuit ouvert de la cellule.

La probabilité de collecte des porteurs, influençant directement le courant de court-circuit de la cellule, devient

$$f_c(x) \approx \exp\left(\xi x/2\right) \times \frac{1 + \frac{S'(W-x)}{D}}{1 + \frac{S'W}{D}} \quad (48)$$

comparé à

$$f_c(x) \approx \frac{1 + \frac{S(W-x)}{D}}{1 + \frac{SW}{D}} \quad (49)$$

pour un dopage uniforme. Ici aussi, le facteur en exponentielle permet d'augmenter la valeur de $f_c(x)$. Green montre que J_0 et f_c sont améliorés aussi bien dans le cas de recombinaisons de surface élevées, faibles, ou bien neutres (c'est-à-dire $SL/D = 1$).

Ces formules deviennent plus complexes si l'on considère que la longueur de diffusion varie en $\frac{1}{N_A^a}$ [143]. Pour $a \geq 2$, correspondant à la décroissance de la durée de vie des porteurs minoritaires avec le dopage dues aux recombinaisons Auger, ou à des décroissances encore plus rapides, la présence de champ interne est toujours défavorable. Pour $0 < a < 2$, l'étude de cas particuliers montre que les paramètres cellule peuvent être améliorés ou détériorés selon les conditions choisies. Les formules exactes sont trop complexes pour permettre d'en dégager des tendances générales, excepté que plus a est petit, et plus on aura de chances que le gradient de dopage entraîne de meilleures performances de cellule solaire.

Weber a simulé par PC1D les performances de cellules avec différents paramètres de réflectivité et de passivation de surface, de durée de vie, d'épaisseur de cellule, mais aussi la variation exponentielle le long de la base [142]. Les simulations montrent que si la réflectivité interne et la passivation de surface sont idéales, un gradient de dopage n'entraîne aucune amélioration du rendement. En revanche, si l'une ou l'autre est détériorée, le dopage optimal inclut un gradient, avec une différence entre la face avant et la face arrière allant jusqu'à plus de 2 décades, et ce pour toutes les gammes de durées de vie. Toutefois, le gain en rendement reste inférieur à 1 % absolu dans tous les cas.

En ce qui concerne les cellules de type n, elles ont pour avantage d'avoir une mobilité dans la base plus importante, et d'être moins recombinantes en volume. Dans le cas de structures à jonction arrière, pour des cellules épaisses, ces avantages sont contrebalancés par la recombinaison en volume, car les porteurs, générés en plus grande quantité près de la face avant, ont plus de distance à parcourir avant d'atteindre la jonction. Pour des cellules minces, cet inconvénient est très atténué car la distance est bien moindre.

Ces structures ont été simulées avec le logiciel PC1D. Les résultats de ces simulations indiquaient que le rendement en resterait presque inchangé, tandis que la tension de circuit ouvert diminuerait et le courant de court-circuit augmenterait. Comme nous allons le voir par la suite, ces résultats de simulation sont en contradiction avec ce qui a été obtenu expérimentalement.

IV.1.2.2 Profils de dopage utilisés

Des couches minces épitaxiées ont été fabriquées avec un dopage suivant différents profils, représentés en Figure IV-3. Certaines structures ont été réalisées en type p avec l'émetteur en

face avant et d'autres, en type n avec l'émetteur en face arrière. Pour chacun de ces deux types, des couches ont été réalisées avec un dopage de la base constant (profils n et p), avec une large variation du dopage dans la base (profils n1 et p1) et avec une variation du dopage de la base plus faible (profils n2 et p2).

Pour des raisons pratiques, il a été décidé de ne pas réaliser un gradient sur toute l'épaisseur mais de procéder par paliers. En première approximation, la théorie présentée ci-dessus reste valide. La hauteur de chaque palier a été choisie de sorte d'avoir, à l'échantillonnage des paliers près, une variation exponentielle du dopage en fonction de la distance à la jonction, ce qui se traduit par une allure linéaire sur les graphiques en échelle logarithmique de la Figure IV-3.

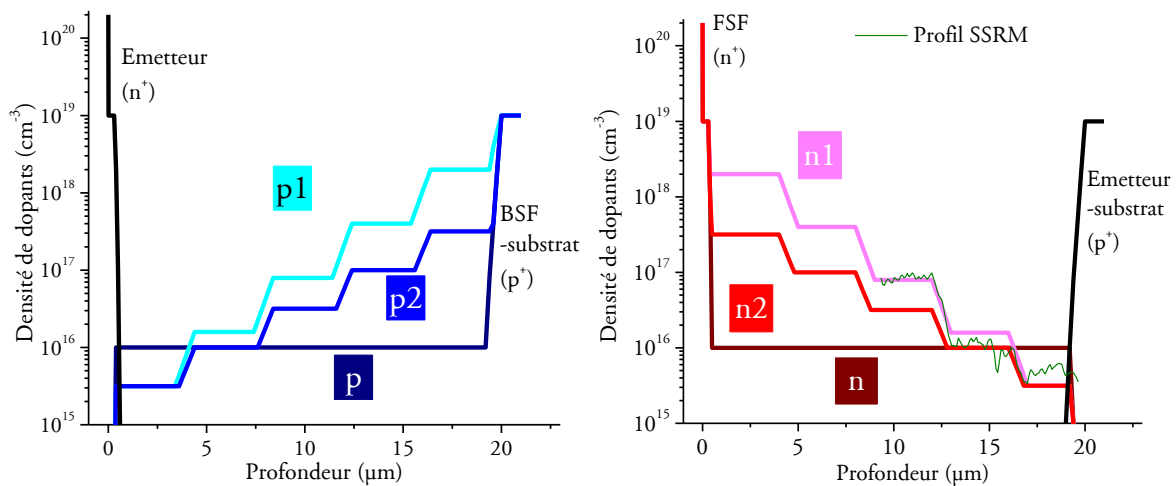


Figure IV-3 Profils de dopage de différentes cellules. A gauche : profil de dopage de cellules de type p, avec et sans variation du dopage, les courbes bleues montrent les profils de bore et celle en noir de l'émetteur dopé phosphore. A droite : profil de dopage de cellules de type n, avec et sans variation du dopage, les courbes rouges montrent les profils de phosphore et la noire celui de l'émetteur dopé bore ; mesure SSRM (*Scanning Spreading Resistance Microscopy*) sur un échantillon de profil n1 (en unités d'échelle arbitraires).

La caractérisation de nos couches permet de mettre en évidence que les marches de dopage ne sont pas parfaitement abruptes. On peut le voir sur les mesures SSRM de la Figure IV-3 à droite et sur les mesures SIMS de la Figure IV-4. Ceci est dû d'une part, à l'autodopage et d'autre part, aux délais de changement de concentrations de gaz dans le réacteur.

Après avoir été formées par épitaxie, ces couches sont utilisées pour fabriquer des cellules, selon le même procédé qu'avec un profil de dopage standard.

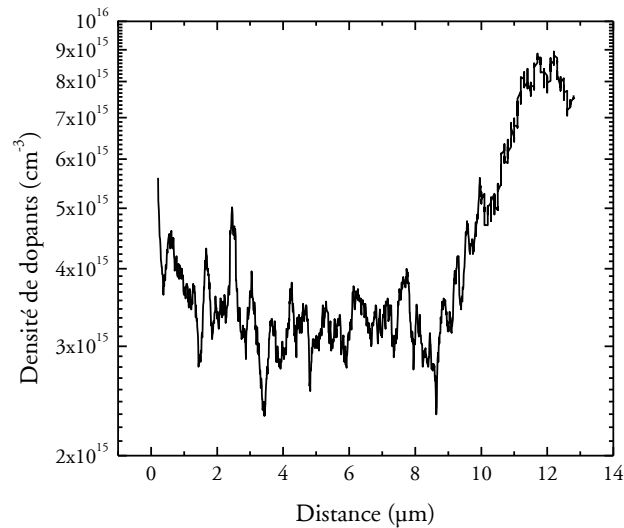


Figure IV-4 Profil SIMS de la densité de bore de la zone proche de la surface pour un profil de dopage variable, sur une cellule plus épaisse.

IV.1.2.3 Résultats cellule sur substrats de référence

Des cellules ont été fabriquées avec les différents profils de dopage présentés ci-dessus, pour une couche épitaxiée de $23\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La zone n^+ en face avant est formée *in situ* par épitaxie et le reste du procédé de fabrication est identique à celui décrit dans le Chapitre III. Les courants de court-circuit et tensions de circuit ouvert obtenus sont illustrés sur la Figure IV-5. D'emblée, nous pouvons observer que par la modification seule du dopage de la base de la cellule, nous avons atteint une augmentation de la tension de circuit ouvert de $23\ \text{mV}$, ce qui est considérable (différence moyenne entre les lots n2 et p, Figure IV-5 à gauche).

Les tensions de circuit ouvert des cellules de type n sont, d'une manière générale, supérieures à celles des cellules de type p. Cependant leurs courants de court-circuit sont toujours inférieurs à ceux de leurs homologues en structure de cellule de type p. Cela est dû, pour les cellules de dopage n uniforme, à un niveau de dopage au phosphore trop élevé, de $6 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ au lieu de $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ désirés, qui augmente la tension de circuit ouvert en augmentant le champ électrique à la jonction mais facilite aussi la recombinaison. Cette recombinaison dans la base est néfaste pour une cellule à émetteur en face arrière, car la plupart des porteurs minoritaires doivent la traverser presque complètement pour atteindre la jonction.

Ces tests ont permis de montrer que l'implémentation d'un gradient de dopage augmente toujours la tension de circuit ouvert de la cellule. Ce résultat a été obtenu aussi bien sur des cellules de type p à émetteur face avant que sur des cellules de type n à émetteur face arrière. Cependant en augmentant le gradient de dopage, le gain en V_{co} dû au champ interne est contrebalancé par une perte liée à la recombinaison due aux dopants. C'est pourquoi, par exemple, le V_{co} du lot n1 est inférieur à celui du lot n2.

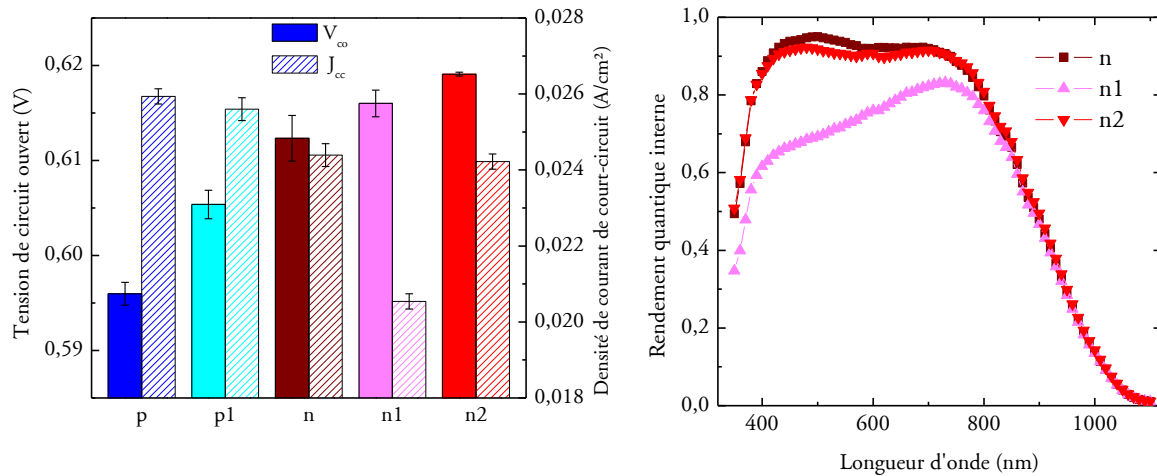


Figure IV-5 À gauche : comparaison de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit de différents profils de dopage. À droite : comparaison des rendements quantiques internes de cellules des trois lots de cellules de type n.

Toutes les cellules avec gradient de dopage ont un courant de court-circuit plus bas que celles leur correspondant avec dopage constant de la base (Figure IV-5, à gauche). Les mesures de rendement quantique sur les cellules (Figure IV-5, à droite) ont permis de mettre en évidence que cette perte est bien due à la recombinaison induite par une plus grande quantité de dopants, comme annoncé en IV.1.2.1. En effet, la perte en courant existe sur tout le spectre, mais est d'autant plus importante que la longueur d'onde est faible, et donc que les photons sont absorbés dans une zone moins large à l'avant de la cellule, correspondant à une zone plus fortement dopée. Cette figure permet également de mettre en évidence la différence de magnitude de cet effet entre les profils n1 et n2.

Afin d'évaluer les performances du lot p2 ainsi que la reproductibilité des résultats et l'impact sur le facteur de forme et le rendement (non concluants sur le premier test en raison de problèmes de contacts lors de la fabrication cellule), un deuxième test a été réalisé, dont les résultats sont reportés en Figure IV-6. Encore une fois, les cellules ayant le profil nommé p correspondent à la référence. Pour ces cellules, nous avons utilisé pour la zone de type n en face avant l'épitaxie in-situ, développée plus haut dans la partie IV.1.1.

On voit ainsi que les tendances déjà observées de gain en tension et perte en courant liés à la présence de gradient de dopage et à la structure de type n à émetteur face arrière se confirment, bien que la différence soit moins spectaculaire qu'avec le test précédent.

Le facteur de forme est amélioré dans les deux cas de cellules à gradient de dopage. Cela peut s'expliquer par une plus grande conductivité de la base et, pour le profil n2, le fait que les pertes résistives entre les lignes de métallisation en face avant soient amenuisées. En effet, pour les cellules de type n à émetteur face arrière, c'est à la fois la base et le FSF qui participent à la conduction des porteurs majoritaires en face avant, ce qui conduit à une faible résistance carrée des échantillons de $65 \pm 3 \Omega/\square$ au lieu de $135 \pm 10 \Omega/\square$.

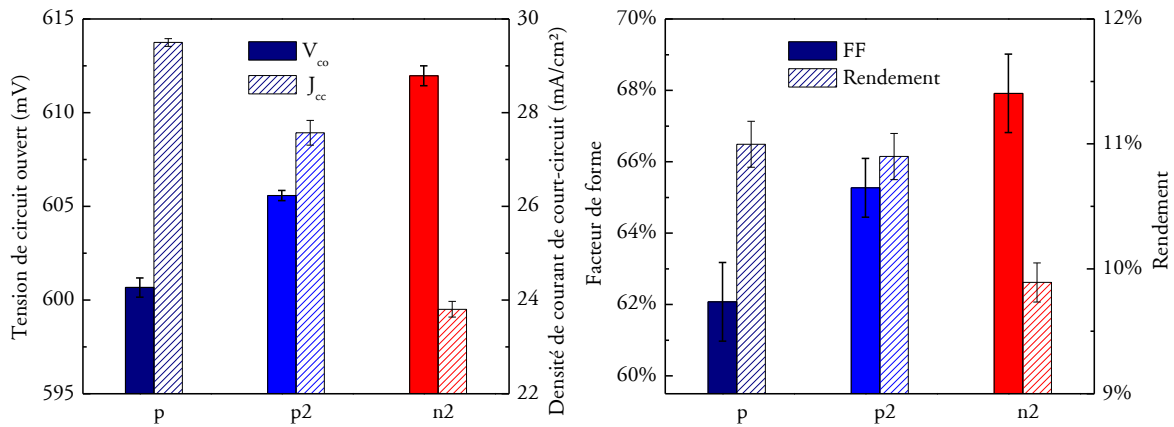


Figure IV-6 Caractéristiques cellulaires d'un deuxième test visant à évaluer les performances de cellules de différents dopages de bases.

Les performances des cellules du lot au profil n2 montrent une dispersion assez importante, comme en témoignent leurs barres d'erreurs standard élevées sur les graphiques de la Figure IV-6. Ceci semble toutefois être plus dû à un incident durant les étapes technologiques de fabrication des cellules qu'à un effet directement imputable à la structure de dopage de ce lot.

Contrairement au résultat du premier test, pour lequel le courant de court-circuit des cellules était presque le même entre le lot de référence et celui de profil p1, dans le cas de ce deuxième test nous observons une baisse significative du courant entre la référence et le lot au profil de dopage p2. Afin de mieux comprendre cette baisse, comme nous l'avions fait pour le premier test, des mesures de rendement quantique interne ont été réalisées, elles sont reportées en Figure IV-7. La cellule de profil p2 subit une perte en rendement quantique sur une large gamme de longueur d'onde, à l'exception des plus courtes, correspondant à la zone proche de l'émetteur et faiblement dopée et des plus longues, où l'influence du BSF se fait sentir.

Par ailleurs on constate que la perte en courant entre le profil p servant de référence et le profil n2 persiste, et qu'elle correspond à une perte de rendement quantique au niveau des mêmes longueurs d'ondes que lors du test précédent, ce qui confirme notre analyse de pertes due à la recombinaison induite par les dopants.

En ce qui concerne les rendements obtenus sur ce test, le lot p2 a un rendement équivalent à celui de la référence, la différence étant comprise dans l'erreur standard, statistiquement calculée sur le lot. Au contraire, le lot n2, comme pour le premier test, montre une baisse de rendement en comparaison du profil de référence en cellule de type p.

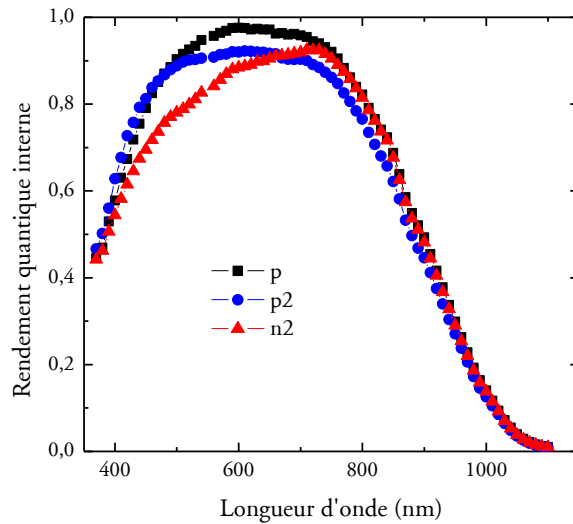


Figure IV-7 Rendements quantiques internes des cellules du second test. p : procédé classique, p2 : base de type p avec un faible gradient de dopage, n2 : cellule à jonction arrière et base de type n avec un faible gradient de dopage.

IV.1.3 Conclusions et perspectives des travaux sur l'optimisation du dopage

Nous avons donc vu dans cette partie deux façons d'altérer le dopage des cellules solaires en couches minces de sorte d'obtenir des profils innovants. La formation de l'émetteur in-situ pendant l'épitaixie au lieu du procédé classique de diffusion a permis d'améliorer les cellules de 0,6 point de rendement, tout en supprimant un étape de procédé et donc en rendant la séquence de fabrication de cellule plus attractive du point de vue d'une production industrielle. Cette modification du procédé conduit donc nettement à une amélioration.

En ce qui concerne la modification du dopage de la base, le jugement est moins clair. En effet, les rendements obtenus étaient inférieurs à la référence dans le cas de dopage de la base de type n et dans le cas de gradients de dopage, excepté pour le cas du profil p2, pour lequel le rendement était égal à celui de la référence. Cependant, nous n'avons testé que deux profils parmi la multitude possible, or il est possible qu'avec des gradients moins fort, ou un nombre de marches de dopage plus ou moins élevé, ou encore une variation du dopage plus ou moins rapide avec la distance, les résultats soient améliorés. En l'absence d'outil de simulation donnant des résultats validés par l'expérience, il est difficile de prédire le profil optimal.

On peut remarquer également que les structures à émetteur face arrière sont peu compatibles avec les variations de dopage dans la base. En effet, dans ce cas la zone la plus fortement dopée, et donc la plus recombinante, est située en face avant, là où la plus grande partie des porteurs sont générés. Cette combinaison de structures favorise donc la recombinaison d'un plus grand nombre de porteurs. Un dopage constant de la base sera donc préférable sur les cellules dont la base est de type n.

Par ailleurs, le potentiel de ces profils innovants étant dépendant de la variation de la durée de vie des porteurs minoritaires avec le dopage, le gain en rendement possible dépendra du matériau utilisé comme substrat. En effet, les calculs théoriques suggèrent que si la durée de vie varie moins avec le dopage, par exemple si elle est limitée par un autre facteur, une variation de dopage dans la base aura un effet plus bénéfique sur le rendement des cellules. Les résultats obtenus sur les substrats de référence ne permettent donc pas de prédire complètement l'effet d'une telle structure sur les substrats de S'TILE.

IV.2 Développement de cellules avec miroir de Bragg poreux

Les cellules en couches minces de silicium cristallin n'absorbent que faiblement les photons des plus grandes longueurs d'onde, une grande partie d'entre eux traversent donc la couche active de la cellule. En l'absence de réflecteur en face arrière, ces photons sont perdus. En revanche, avec un réflecteur, les photons sont réinjectés dans la couche active et ont une nouvelle chance d'être absorbés.

Un réflecteur consistant en un miroir de Bragg de silicium poreux a été étudié. Il présente les avantages de faciliter la conduction électrique et de permettre l'épitaxie, ce qui n'entraîne qu'une étape supplémentaire, sans affecter le reste du procédé de fabrication cellule, exposé en III.1. Ce type de procédé a déjà été mis en œuvre avec succès dans la littérature (voir état de l'art en partie I.2.2.1).

IV.2.1 Fonctionnement d'un réflecteur de Bragg

Nous allons résumer ici les principaux aspects du fonctionnement d'un réflecteur de Bragg. Un réflecteur de Bragg est un cristal photonique à une dimension constitué d'une alternance de deux couches d'indices de réfraction différents. Il est schématisé en Figure IV-8.

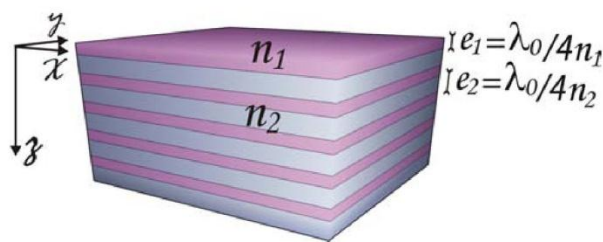


Figure IV-8 Schéma d'un réflecteur de Bragg. [144]

Les épaisseurs des couches sont liées à leurs indices de réfraction et à la longueur d'onde centrale que l'on veut réfléchir par l'équation (7), rappelée sur la Figure IV-8. Pour chaque couche traversée, l'onde incidente normale à la surface va subir un déphasage de

$$\varphi(\lambda) = \frac{2\pi n_i e_i}{\lambda} \quad (50)$$

où λ est la longueur d'onde incidente. De plus, à chaque interface, une partie de l'onde sera transmise et l'autre sera réfléchi avec un déphasage de π . Ces déphasages causent un jeu

d'interférences constructives et destructives qui entraîne une réflexion maximale sur une certaine gamme de longueurs d'onde, centrée en λ_0 . Si l'onde incidente forme un angle θ avec la normale, la gamme de longueurs d'onde de réflexion maximale sera alors centrée en $\lambda_0/\cos \theta$.

Plus les indices des deux couches sont éloignés l'un de l'autre, et plus le spectre réfléchi sera large, comme en témoignent les résultats des simulations de la Figure IV-9. Il est cependant à noter que ce calcul est effectué pour des couches dont l'indice ne varie pas avec la longueur d'onde, ce qui est rarement le cas en réalité et, en particulier, ne l'est pas dans le cas du silicium poreux. Une légère variation par rapport au calcul idéal est donc à prévoir.

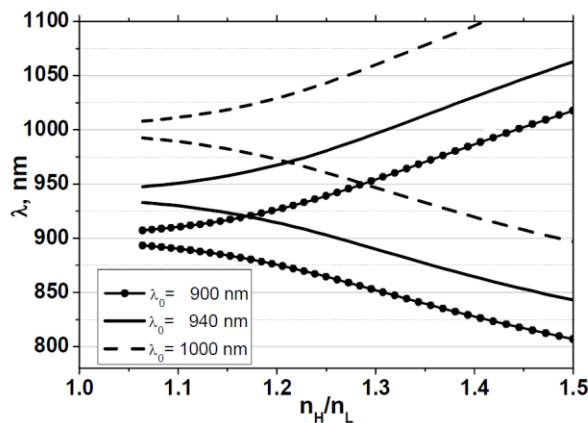


Figure IV-9 Longueurs d'onde de début et de fin du plateau de réflexion en fonction du rapport entre l'indice de couche le plus élevé et le plus faible, pour un réflecteur de Bragg contenant 10 bicouches. n_H est l'indice de la couche d'indice le plus élevé, n_L celui de la couche d'indice le plus bas. [24]

D'autre part, la qualité du réflecteur, c'est-à-dire la valeur de sa réflexion maximale ainsi que sa sélectivité entre son plateau de réflexion et les autres longueurs d'onde, sera d'autant meilleure que le nombre de bicouches sera élevé. Des exemples de spectres de réflexion de différents réflecteurs de Bragg sont représentés en Figure IV-10, ils permettent de rendre compte de l'impact du nombre de couches et de l'indice de ces couches sur la réflectivité.

Les réflecteurs de Bragg dont nous avons expliqué le fonctionnement ici sont fabriqués en silicium poreux restructuré. Nous allons maintenant développer les caractéristiques et le procédé de fabrication de ce matériau.

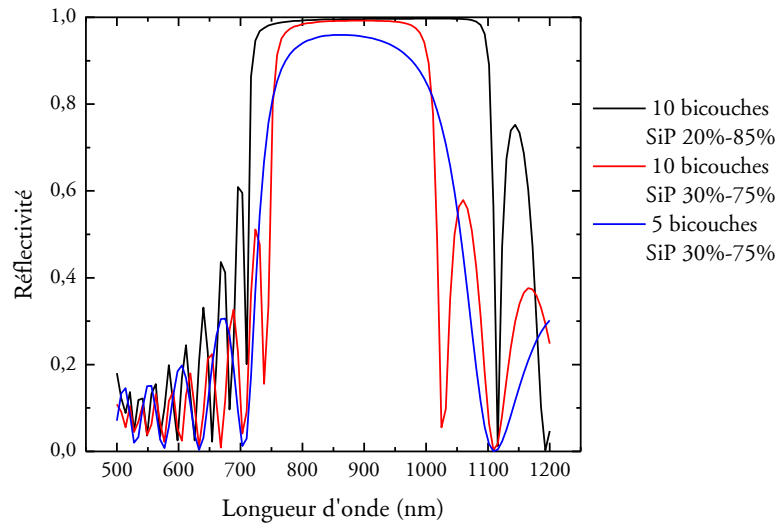


Figure IV-10 Simulations par le logiciel IMD [145] du spectre de réflexion de différents réflecteurs de Bragg en silicium poreux pour une lumière en incidence normale. Comparaison selon la différence de porosité (et donc d'indice) et le nombre de couches.

IV.2.2 Généralités sur le silicium poreux

Le réflecteur de Bragg utilisé dans ce travail de thèse est formé par porosification du silicium puis recuit à haute température sous hydrogène.

Le silicium cristallin peut être gravé ou déposé de sorte de présenter une porosité. Le silicium poreux ainsi formé présente une forte surface spécifique (typiquement 20 à 800 $\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$), une taille caractéristique de quelques nanomètres à plusieurs micromètres et une porosité, définie par la fraction volumique du matériau non occupée par le silicium, pouvant aller de moins de 10 % à plus de 90 %.

Le silicium poreux peut être formé par voie sèche en utilisant un dépôt ou une gravure plasma ou bien par voie humide, par dissolution chimique ou par anodisation électrochimique. Cette dernière méthode, qui est utilisée dans ce travail de thèse, est développée en IV.2.3.

Les différentes variantes de silicium poreux pouvant être obtenues ont des propriétés de luminescence, d'oxydation, de grande surface spécifique ainsi qu'un caractère cristallin malgré leurs nanostructures, qui leur donnent de nombreuses applications dans des domaines comme l'optoélectronique, les capteurs ou la fabrication de SOI. Ici, nous nous intéressons plus particulièrement aux propriétés optiques et conductrices d'électricité du silicium poreux, ainsi que son comportement particulier à haute température.

L'indice de réfraction optique du silicium poreux est un équilibre entre celui du silicium et celui de l'air (ou du gaz qui occupe les pores), selon la théorie des milieux effectifs [146]. Cette théorie prédit selon différents modèles l'indice optique d'un matériau hétérogène à partir des indices des matériaux le constituant. Dans les modèles les plus simples, la permittivité diélectrique du silicium poreux est la moyenne pondérée arithmétique ou harmonique des

permittivités des matériaux constituant le composite. Des modèles reflétant mieux nos structures existent, comme le modèle de Maxwell-Garnett, pour un matériau B inclus dans un matériau A :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon + 2\varepsilon_A} = f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_A} \quad (51)$$

où ε est la permittivité diélectrique (complexe) du matériau composite
 ε_A est la permittivité diélectrique du matériau A (ici, le silicium)
 ε_B est la permittivité diélectrique du matériau B (ici, le gaz)
 f_B est la fraction volumique du matériau B.

Pour deux matériaux interpénétrés, le modèle de Bruggeman permet de calculer la permittivité diélectrique selon l'équation :

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon}{\varepsilon_A + 2\varepsilon} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon_B + 2\varepsilon} = 0 \quad (52)$$

Le modèle de Bruggeman est généralement considéré comme plus exact pour le silicium poreux [147], cependant la morphologie des pores après recuit correspond plus au modèle de Maxwell-Garnett. Les résultats obtenus avec différents modèles pour le silicium poreux sont présentés dans la Figure IV-11. Ils permettent d'apercevoir que la différence est surtout notable pour les grandes porosités.

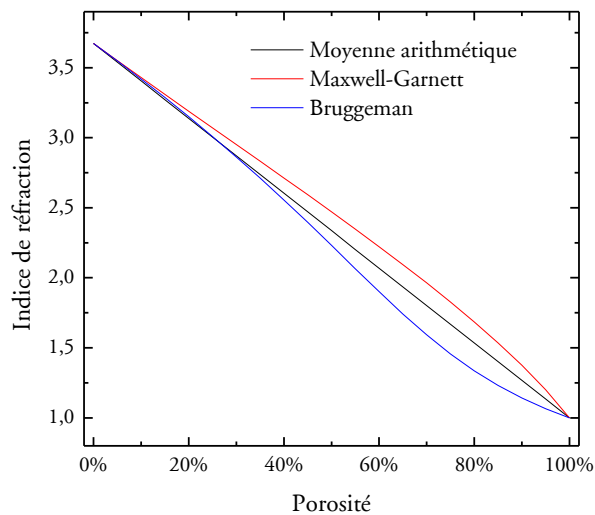


Figure IV-11 Prédiction de l'indice de réfraction, à 830 nm de longueur d'onde, du silicium poreux selon différents modèles de la théorie des milieux effectifs.

IV.2.3 Élaboration du silicium poreux

Dans ce travail de thèse, le silicium poreux est formé par gravure du silicium cristallin massif, en utilisant la technique d'anodisation électrochimique.

IV.2.3.1 Anodisation électrochimique

Le silicium est gravé par dissolution électrochimique dans une solution à base d'acide fluorhydrique. Afin d'améliorer la mouillabilité de la solution dans des pores de très petite taille ainsi que l'évacuation des sous-produits gazeux, on ajoute dans la solution de l'éthanol ou de l'acide acétique [148].

Le silicium sert d'anode dans la réaction électrochimique. L'anodisation peut se dérouler soit à courant constant, comme c'est le cas ici pour assurer une meilleure reproductibilité, soit à tension constante. La caractéristique $I(V)$ de la réaction est représentée en Figure IV-12. Aux faibles densités de courant (zone A), la caractéristique est celle d'une diode Schottky, correspondant au contact entre le silicium et l'électrolyte. C'est dans ce régime que la porosification a lieu. A courants plus élevés, il y a une zone de transition (B) entre le régime de porosification et celui d'électropolissage (C).

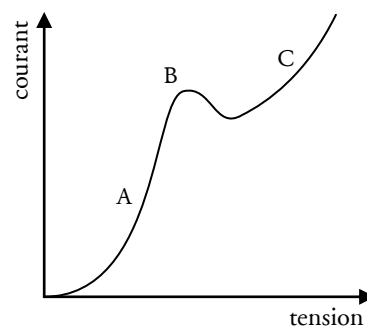


Figure IV-12 Caractéristique courant-tension typique de l'anodisation de silicium de type p^+ . A : régime de porosification, B : zone de transition, C : régime d'électropolissage.

La gravure chimique est effectuée dans une cellule d'anodisation en téflon comme celle représentée sur la Figure IV-13. La cathode est constituée d'un fil de platine enroulé en spirale pour une meilleure homogénéité des couches poreuses et une bonne évacuation du gaz formé.

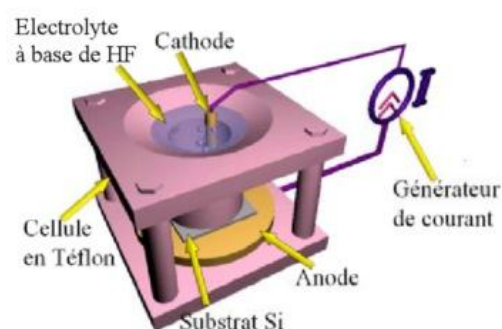
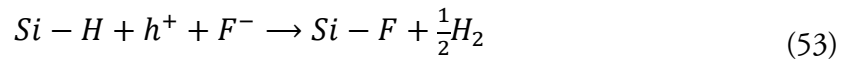


Figure IV-13 Schéma d'une cellule d'anodisation pour la formation de silicium poreux. [149]

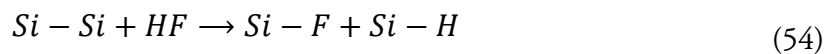
Le mécanisme de dissolution électrochimique conduisant à la formation de silicium poreux reste aujourd'hui controversé. Le modèle de Lehmann et Gösele [150] est le plus généralement admis, il est décrit ci-dessous (Figure IV-14).

En présence d'HF la surface de silicium est passivée par des liaisons Si – H. En raison de la polarisation appliquée, un trou est injecté depuis le substrat vers l'interface entre le silicium et

l'électrolyte. Il polarise une liaison Si – H et l'affaiblit, ce qui favorise le remplacement de l'atome d'hydrogène par un atome de fluor (schéma 1 de la Figure IV-14) selon la réaction d'attaque nucléophile :



La présence de la liaison Si – F ainsi formée polarise la liaison Si – H voisine (sur le même atome de silicium) et la déstabilise. Cela favorise la réaction de remplacement de l'atome d'hydrogène par le fluor qui peut se produire à nouveau, avec production d'un électron dans le silicium (schéma 2). Le dihydrogène formé s'échappe ensuite sous forme de bulles. La présence des deux liaisons Si – F sur le même atome de silicium déstabilise les deux liaisons Si – Si qui le rattachent au substrat. La réaction suivante est alors favorisée :



Elle se produit deux fois et casse donc les deux liaisons Si – Si restantes (schémas 3 et 4). Ces liaisons peuvent aussi être cassées par des molécules d'eau. La surface est alors à nouveau passivée par les liaisons Si – H tandis qu'un complexe SiF₄ est dissout en solution (schéma 5). Ce dernier réagit avec deux molécules d'acide fluorhydrique pour former le complexe SiF₆²⁻, plus stable.

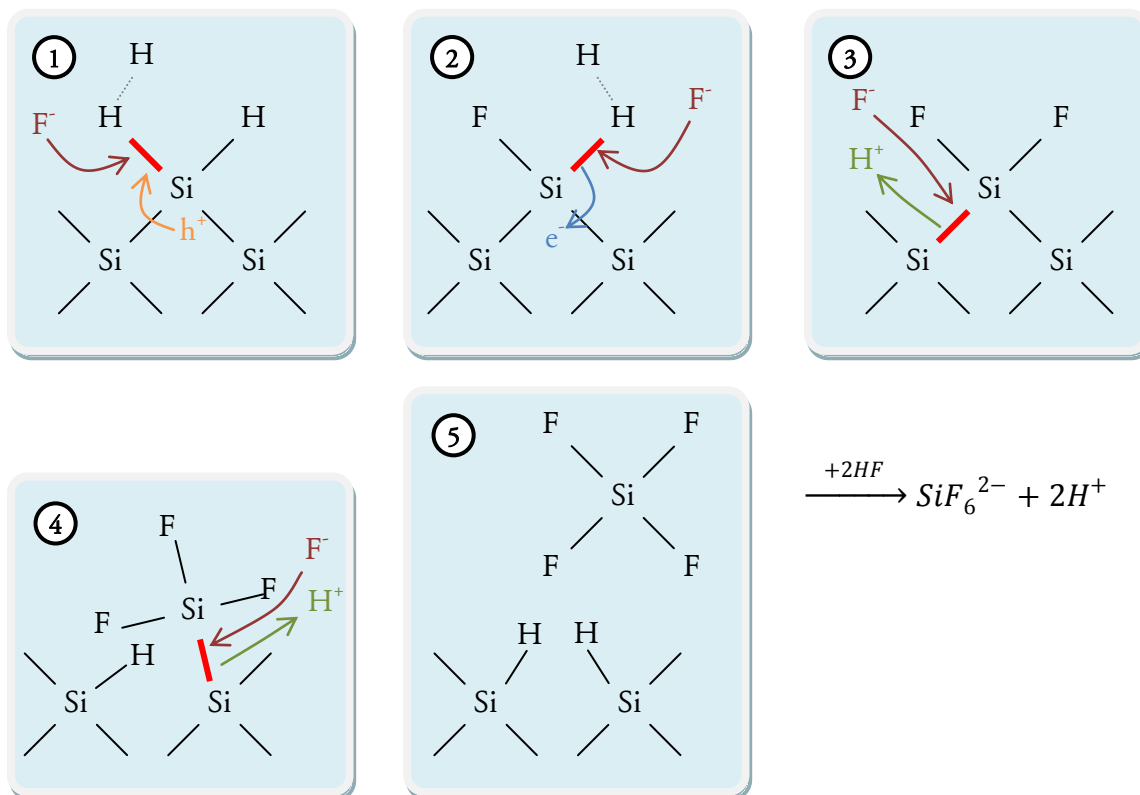


Figure IV-14 Mécanisme de dissolution électrochimique du silicium.

Ainsi, pour libérer un atome de silicium, deux électrons sont nécessaires et une molécule de dihydrogène est produite. On parle alors de dissolution divalente du silicium. Le processus

limitant la dissolution du silicium par ce mécanisme est la diffusion des trous vers l'interface, à densités de courant modérées.

Lors du processus d'anodisation, des cavités se forment de façon préférentielle là où il y a des défauts en surface. Certaines de ces cavités disparaissent par gravure tandis que d'autres coalescent et grossissent, de sorte que leur distribution ne dépende plus des défauts de surface initialement présents. Plus le rayon de courbure de l'interface liquide-silicium est petit, plus le champ électrique augmente, et donc la densité de trous est supérieure au fond de la cavité. La dissolution divalente y est par conséquent préférentielle. Ces cavités sont alors creusées plus profondément tandis que les parois restent intactes. Les pores sont ainsi germinés, puis propagés.

Comme la gravure ne se fait qu'au fond des pores, en changeant les paramètres de porosification en cours d'expérience, il est possible de faire varier la porosité des couches. La nouvelle couche réalisée, plus profonde que la première, pourra être plus poreuse ou moins poreuse que la couche superficielle déjà réalisée, sans modification de cette dernière. Un grand nombre de couches peuvent être ainsi réalisées.

Aux fortes densités de courant, en revanche, une autre réaction a lieu : l'oxydation tétravalente du silicium, et la dissolution successive de l'oxyde anodique ainsi formé par l'HF. Ce mécanisme est quant à lui limité par l'apport en ions F^- qui, en présence d'aspérités, sont statistiquement plus nombreux aux pointes du silicium que dans les creux. Ce processus conduit donc à l'électropolissage de la surface de silicium, correspondant à la zone C de la Figure IV-12.

Maintenant que nous avons vu comment fonctionne la porosification anodique du silicium en général, nous allons étudier l'influence des paramètres d'anodisation sur les propriétés des couches de silicium poreux obtenues.

IV.2.3.2 Calibration des paramètres d'anodisation

La porosité de la couche obtenue par anodisation ainsi que sa vitesse de formation dépendent de la concentration en HF de la solution, du type et de la résistivité du substrat et de la densité de courant appliquée. Une fois la vitesse de porosification connue, la durée de réaction peut être ajustée afin d'obtenir l'épaisseur désirée.

Afin de calibrer l'effet de ces différentes variables sur la porosité et la vitesse, nous avons formé une série d'échantillons monocouche de $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur ou plus sur des substrats monocristallins, sur une surface de $3,25 \text{ cm}^2$. Leurs spectres de réflectivité infrarouge sont mesurés et des spectres simulés par un logiciel créé au laboratoire y sont ajustés, afin d'obtenir la porosité et l'épaisseur de chaque couche [151]. Un exemple des résultats de ces simulations est représenté en Figure IV-15.

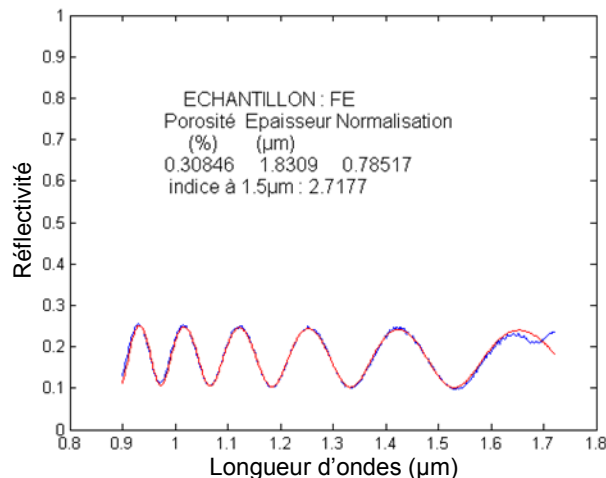


Figure IV-15 Exemple de spectre de réflectivité mesuré (en bleu) et simulé (en rouge) d'une couche de silicium poreux, fabriquée par anodisation d'un substrat de résistivité $2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, dans une solution à 43% de HF, à $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pendant 650s.

Les courbes de la Figure IV-16 et de la Figure IV-17 montrent la calibration obtenue par cette méthode.

Tout d'abord on constate en regardant la Figure IV-16c) que, quelle que soit la résistivité du substrat, dans la gamme de silicium fortement dopé p où l'on travaille, on est capable d'atteindre la porosité désirée entre 10 % et 75 % en jouant sur les paramètres courant et concentration. Une exception existe toutefois pour les plaquettes extrêmement dopées, de résistivité inférieure à $0,003 \Omega\cdot\text{cm}$, pour lesquelles les plus faibles porosités sont inatteignables. En effet, pour des raisons pratiques, la solution n'est pas utilisée avec une concentration d'acide fluorhydrique au-delà de 43 %. Ainsi, pour des plaquettes de $0,002 \Omega\cdot\text{cm}$, il est impossible de descendre en-dessous de 30 % de porosité.

D'une manière générale, dans la gamme des paramètres d'anodisation où nous travaillons, la porosité augmente avec la densité de courant (ce qui n'est plus le cas aux courants très faibles, cf. [149]) et décroît avec une concentration en HF ou une résistivité croissante.

Afin de fabriquer des couches de caractéristiques maîtrisées, il est nécessaire, une fois la porosité déterminée par le courant, la concentration et la résistivité, de connaître la vitesse de porosification, de sorte de contrôler l'épaisseur de couche. La vitesse de porosification est constante durant toute la durée de l'injection de courant. Les résultats de calibration de la Figure IV-17 nous permettent de la déterminer.

Nous avons vu que les trois paramètres expérimentaux d'anodisation sont d'égale importance pour la variation de la porosité. Au contraire, la vitesse de porosification est au premier ordre déterminée par la densité de courant, tandis que la concentration de HF et la résistivité ont une influence plus faible, de second ordre. La vitesse de formation du silicium poreux augmente en fonction de la densité de courant en suivant une loi de puissance. Par exemple pour un substrat de résistivité $0,004 \Omega\cdot\text{cm}$ et une solution à 36 % de HF, on a l'expression empirique

$$v_{\text{poreux}} = 2,0 J^{0,87} \quad (55)$$

La courbe correspondant à cette équation est représentée sur le graphique de la Figure IV-17a). La vitesse augmente aussi avec la concentration en HF de la solution et la résistivité du substrat. Ces variations, bien que secondaires, sont à prendre en compte pour une bonne précision dans les épaisseurs de couches formées.

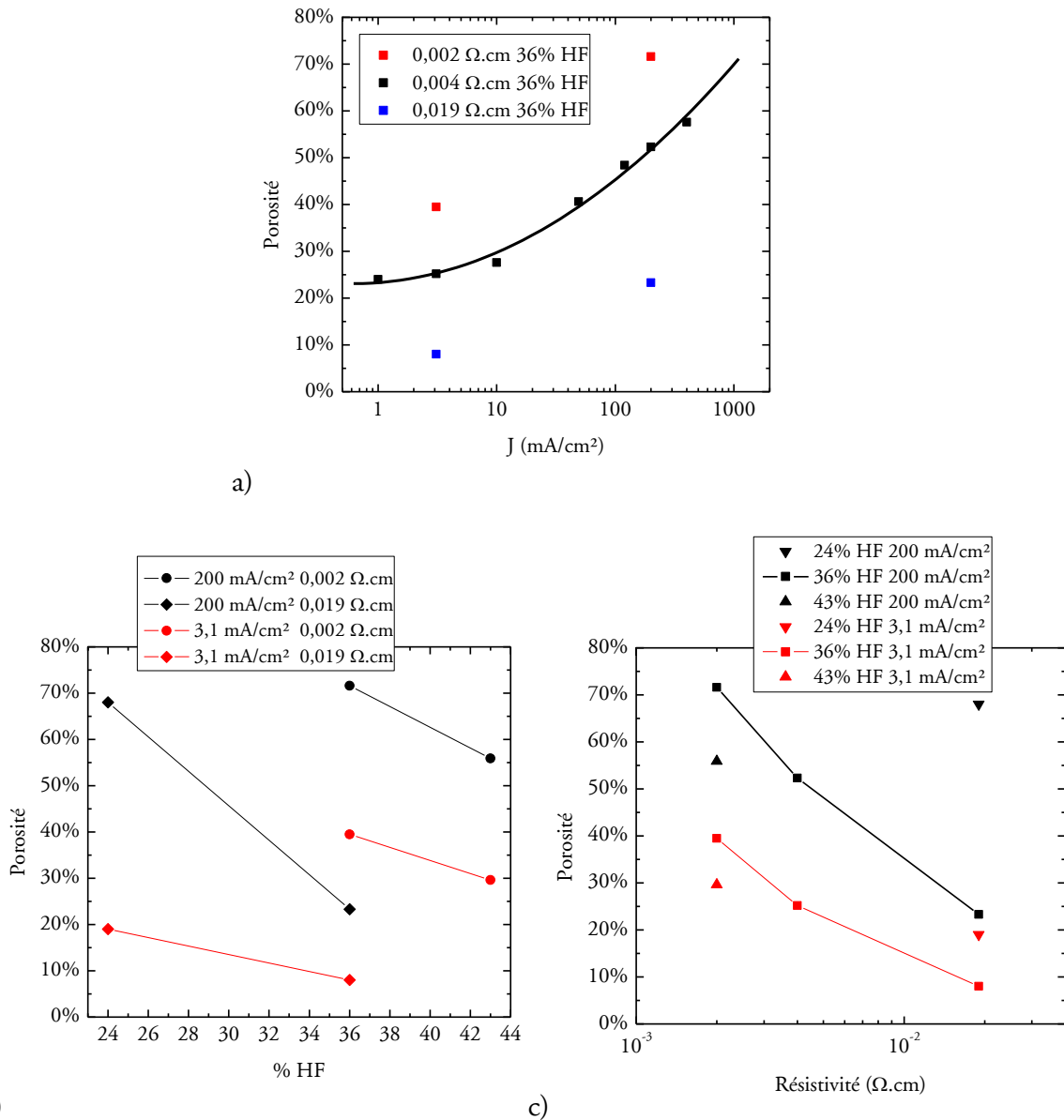


Figure IV-16 Courbes de calibration de la porosité des couches en fonction des paramètres expérimentaux. a) influence de la densité de courant appliquée, b) influence de la concentration de l'électrolyte en acide fluorhydrique, c) influence de la résistivité du substrat. Les tracés des lignes donnent un aperçu des tendances.

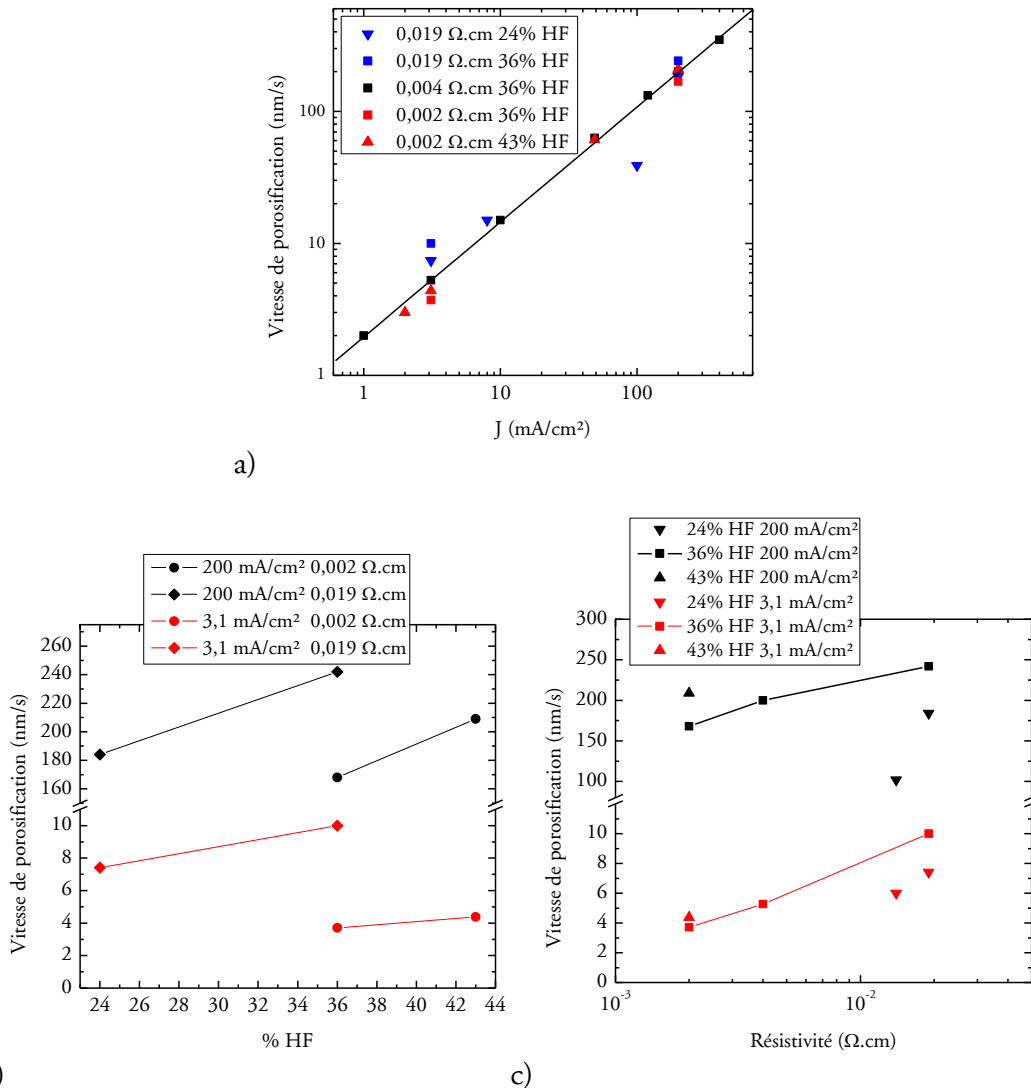


Figure IV-17 Courbes de calibration de la vitesse de porosification en fonction des paramètres expérimentaux. a) influence de la densité de courant appliquée, b) influence de la concentration de l'électrolyte en acide fluorhydrique, c) influence de la résistivité du substrat. Les tracés des lignes donnent un aperçu des tendances.

Ces influences du courant et de la concentration sont cohérentes avec la théorie exposée en IV.2.3.1. En effet, des ions F^- ainsi que des trous sont consommés lors de la porosification ; la facilitation de leur apport, par l'augmentation de la concentration en HF ou celle du courant, augmente la cinétique de réaction. Comme nous l'avons vu, dans le régime de dissolution divalente du silicium où nous travaillons, le processus limitant est l'apport de trous. Ceci explique que l'augmentation du courant d'anodisation ait une importante prépondérance dans le contrôle de la vitesse de réaction.

Le dopage du silicium a également une influence sur la morphologie du silicium poreux obtenu. Dans la gamme de substrats que nous utilisons, fortement dopés de type p, le silicium poreux formé est de type mésoporeux. Pour du silicium faiblement dopé de type p, la morphologie est nanoporeuse. L'augmentation de la résistivité du substrat aura donc pour effet de réduire la taille caractéristique des pores. [148]

L'orientation cristalline joue également un rôle dans la formation du silicium poreux. En effet, il a été montré que les pores se propagent préférentiellement selon les directions (100) quel que soit le type de dopage [152]. Par voie de conséquence, lorsque cette direction n'est pas normale à la surface du wafer, les pores se forment de biais, et la vitesse de formation des couches poreuses est légèrement réduite [153].

IV.2.3.3 Fabrication de multicouches poreuses

Grâce à cette calibration, il est possible de connaître les paramètres d'anodisation nécessaires pour chacune des deux couches du réflecteur de Bragg afin de les obtenir avec la porosité et l'épaisseur voulues. En pratique, pour un substrat donné, on choisit la concentration en HF compatible avec sa résistivité et les deux porosités que l'on veut obtenir, puis, à l'aide des calibrations, on détermine les deux densités de courant correspondant, et enfin, à partir des données de vitesse, le temps nécessaire pour obtenir l'épaisseur voulue pour chacune des monocouches.

Le réflecteur est fabriqué en gravant le silicium avec les paramètres de chaque couche, successivement et en alternance, comme représenté en Figure IV-18. De courtes pauses à courant nul sont effectuées entre chaque couche afin de laisser du temps pour la concentration en ions F^- de se réhomogénéiser, et ainsi assurer la reproductibilité des caractéristiques de chaque couche.

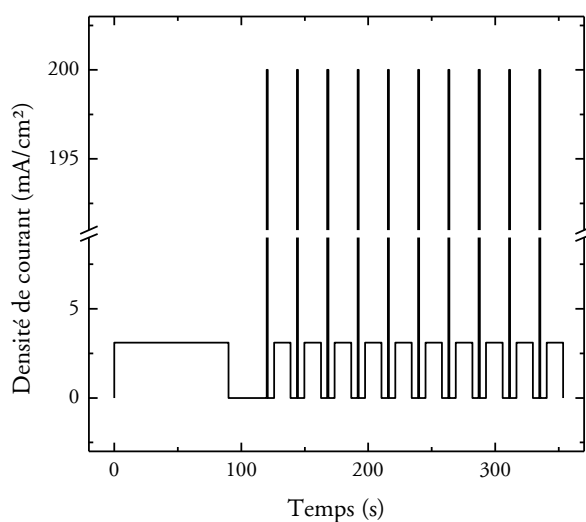


Figure IV-18 Exemple de programme de courant d'anodisation d'un réflecteur de Bragg. Trois types de séquences sont utilisés : une longue à 10 mA/cm² (voir IV.2.4.1), une de 0,8 s à 200 mA/cm² et une de 13 s à 10 mA/cm².

Des multicouches de silicium poreux formant des réflecteurs de Bragg sont ainsi formées, leur structure microscopique est représentée sur l'image de gauche de la Figure IV-19. Les épaisseurs de couches sont vérifiées par des mesures au MEB, elles sont en accord avec les calibrations établies précédemment. Les multicouches de silicium poreux subissent ensuite un traitement thermique.

IV.2.4 Traitement à haute température du silicium poreux

Après la formation du silicium poreux, l'échantillon est placé dans le réacteur d'épitaixie et chauffé sous hydrogène pendant 15 minutes pour atteindre 1100°C, puis maintenu dans ces conditions pendant 16 minutes avant qu'ait lieu l'épitaixie en elle-même.

IV.2.4.1 Restructuration du silicium poreux

Le silicium poreux est un matériau de surface spécifique très élevée. En cela, il est similaire aux poudres utilisées pour fabriquer nos substrats frittés. A haute température, les atomes de silicium vont migrer pour diminuer cette surface spécifique, tout comme pour le processus de frittage naturel, décrit en Annexe 1. Cependant, ce phénomène ne doit pas conduire à une densification.

Les pores vont alors coalescer et s'élargir, tandis que les ponts de silicium entre les pores s'élargiront également. En surface du wafer, les pores initialement ouverts vont se refermer pour offrir une surface lisse. Les paramètres cristallins du substrat, qui avaient été conservés lors de la porosification, restent encore maintenus lors de la restructuration. L'évolution de la morphologie des pores a été étudiée expérimentalement dans la littérature [154], il a ainsi été montré qu'elle variait en fonction de la température et la durée du recuit, ainsi que de la porosité de la couche. Des simulations ont confirmé le caractère similaire au phénomène de frittage de ce processus [155], et ont mis en évidence une taille de pore critique en dessous de laquelle il rétrécira et au-delà de laquelle il s'élargira [156].

Ces modifications se font sur une courte distance, ce qui fait que la structure de couches alternées reste valide. Il en résulte une multicouche dont les matériaux de silicium poreux constitutifs ont des tailles caractéristiques plus élevées qu'avant le recuit. On peut le visualiser sur la Figure IV-19, sur des images MEB prises dans les mêmes conditions. Les pores sont à peine visibles pour les couches de forte porosité et pas du tout pour les couches de plus faible porosité avant recuit, tandis qu'après la restructuration les pores sont facilement visibles pour les couches de plus forte porosité et légèrement visibles pour les couches de plus faible porosité.

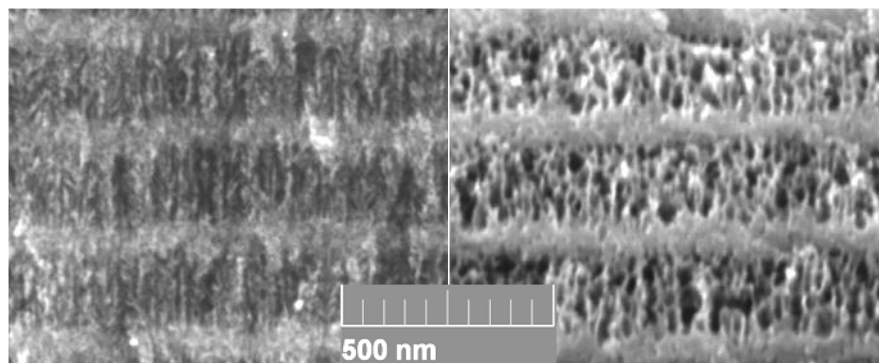


Figure IV-19 Comparaison des morphologies d'une même multicouche poreuse vue en tranche, avant (à gauche) et après (à droite) recuit sous hydrogène (images MEB). Les couches les plus larges sont celles à porosité la plus élevée.

Le processus de restructuration du silicium poreux peut être visualisé à l'œil nu. En effet, à haute température, le substrat de silicium et son support de graphite recouvert de carbure de silicium rayonnent dans le domaine visible. Avant que la restructuration ait lieu, le rayonnement de la couche de silicium poreux est différent, plus intense, que celui du silicium massif. En revanche, une fois la restructuration achevée, ce n'est plus le cas. Ceci indique que les propriétés du matériau poreux se sont plus rapprochées de celles du silicium massif.

Cependant, il arrive que la structure de multicouche se dégrade pendant la restructuration : tout le silicium part d'un côté, et tous les pores coalescent ensemble de l'autre, de sorte de former un large pore unique d'une épaisseur de l'ordre de celle de la multicouche (Figure IV-20, à gauche). La surface, qui était originellement plane de type poli-optique, devient irrégulière et gondolée (Figure IV-20, à droite) et l'on remarque de plus la présence d'orifices faisant le contact entre le pore et la surface, à travers la couche de silicium restructuré. Dans ce mode de restructuration, les distances parcourues par les atomes de silicium sont importantes, de l'ordre du micromètre. On peut en déduire que la diffusion en phase gazeuse est prépondérante, la diffusion en phase solide ne permettant pas de parcourir de telles distances.

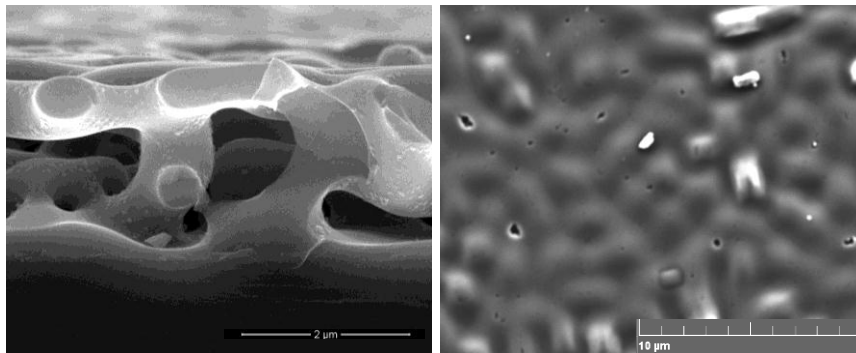


Figure IV-20 Images MEB d'une multicouche poreuse s'étant déstructurée lors du recuit sous hydrogène. A gauche : vue en coupe, à droite : vue de dessus.

Ce phénomène de destruction de la multicouche peut être évité en ajoutant à la structure une première couche en surface d'épaisseur 350 nm et de la même porosité que la moins poreuse des deux couches formant le réflecteur. L'occurrence de ces destructions de la structure par coalescence complète des pores est ainsi passée de plus de la moitié des expériences à presque jamais. Ceci est en accord avec des études précédentes rapportant l'influence de l'épaisseur de la première couche de silicium poreux [71,157].

IV.2.4.2 Épitaxie

L'épitaxie est réalisée juste après la phase de restructuration, lors du même cycle du réacteur de CVD. La restructuration ne rallonge donc pas le procédé, car le temps de recuit était de toutes façons utilisé pour stabiliser et homogénéiser la température avant l'épitaxie.

La rugosité du silicium poreux juste après anodisation est importante, comme on peut le voir sur la Figure IV-21, alors même que la sonde de l'AFM ne peut pas pénétrer à l'intérieur des pores. Une telle structure de surface ne permet pas d'obtenir une épitaxie de qualité. Cependant, grâce à la restructuration à haute température, les pores se referment en surface et la

rugosité diminue drastiquement [71]. L'épitaxie peut alors avoir lieu, comme pour un substrat standard.

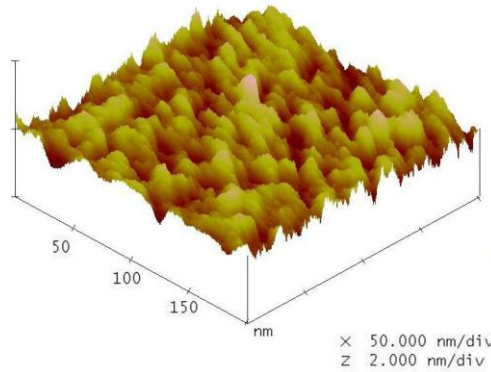


Figure IV-21 Mesure AFM (*Atomic Force Microscopy*) de la rugosité d'une couche de 23 % de porosité, non recuite. Rugosité RMS : 0,3 nm. [71]

Le procédé de restructuration s'étant entièrement déroulé pendant le traitement à haute température de l'échantillon, il ne se poursuit pas pendant l'épitaxie. Des caractérisations au MEB montrent ainsi que la structure d'une multicouche ne varie pas si elle a subi le traitement thermique avec ou sans épitaxie, ou bien un traitement thermique de 40 min au lieu de 16.

IV.2.5 Résultats sur substrats de référence

La Figure IV-22 montre l'allure de la structure de réflecteur de Bragg après le recuit et l'épitaxie. On peut ainsi visualiser l'intégralité de la structure, comportant 10 doubles couches. On observe que la restructuration est bien identique pour chacune des doubles couches, et que la couche épitaxiée a une allure identique au substrat.

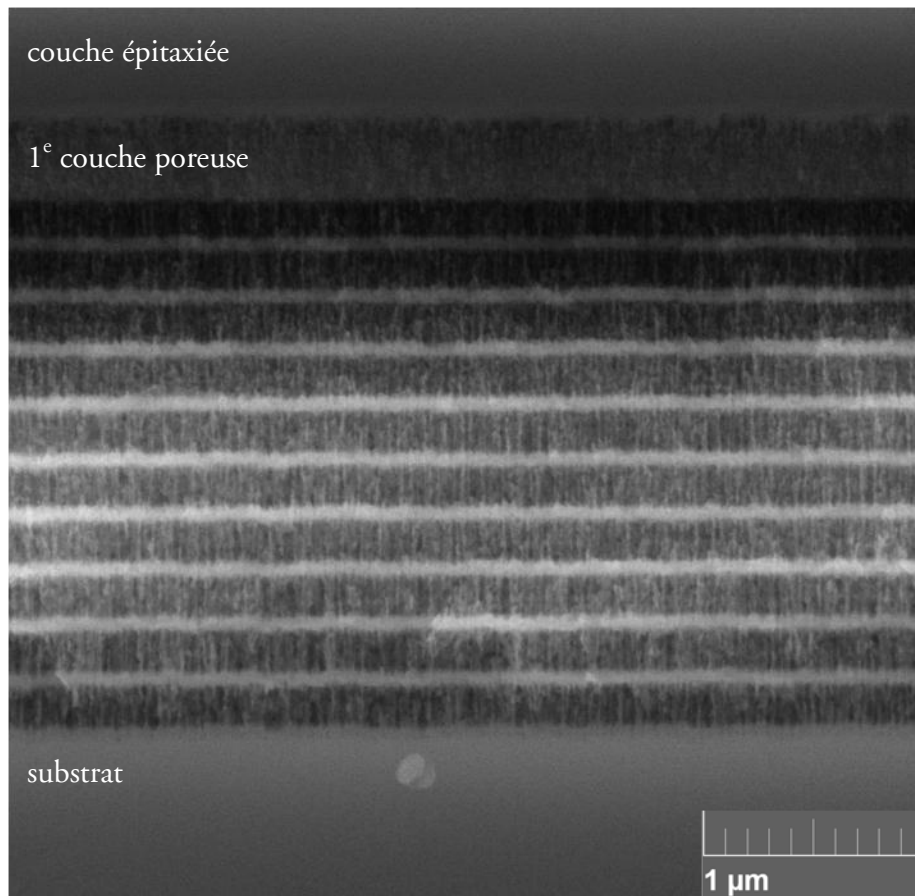


Figure IV-22 Image MEB d'un réflecteur de Bragg après recuit et épitaxie.

IV.2.5.1 Propriétés optiques

La réflectivité de ces structures a été mesurée. Afin de mieux l'analyser, nous avons mesuré la réflectivité sur des échantillons sans épitaxie, de sorte d'éviter d'avoir un signal dominé par la réflectivité et l'absorption du silicium en face avant.

La Figure IV-23 représente le spectre de réflectivité de différents réflecteurs de Bragg. On a ainsi pu fabriquer un réflecteur ayant une réflectivité supérieure à 90 % sur une très large gamme de longueur d'onde, allant de 720 nm à 1150 nm. Le creux dans la courbe de réflectivité est dû à la couche la plus proche de la surface, plus épaisse, qui joue le rôle de cavité de Fabry-Pérot. Cependant, des simulations avec le logiciel IMD [145] ont montré que cet effet est presque inexistant en situation avec du silicium épitaxié dessus. En effet la couche de silicium poreux ne peut jouer le rôle de cavité résonante que parce que ses interfaces sont formées avec des matériaux d'indices très éloignés du sien, le poreux de forte porosité d'un côté et l'air de l'autre. Pour une interface de silicium poreux de faible porosité avec du silicium massif au lieu de l'air, la différence d'indices est bien moindre et la réflexion interne à la couche de silicium poreux est beaucoup plus faible.

Les courbes bleue et rouge de la Figure IV-23 représentent les réflectivités de la même structure, avant et après restructuration. On voit ainsi que le spectre de réflectivité est très fortement modifié par la restructuration. Comme la réflectivité du miroir de Bragg a tendance à augmenter, alors que les couches étaient déjà dans les conditions de Bragg, on peut en

déduire que les indices des couches se sont écartés. Ceci signifie alors que les couches les plus poreuses le sont devenues encore plus et/ou que les couches les moins poreuses se sont densifiées. Cependant, comme on peut le visualiser sur les images de la Figure IV-19, la période de la structure n'est pas modifiée par restructuration. On en déduit que ce sont bien les deux types de couches à la fois qui ont été affectées, les atomes de silicium ayant migré des couches fortement poreuses vers celles plus denses. La restructuration a en cela un effet bénéfique pour l'augmentation de la réflectivité.

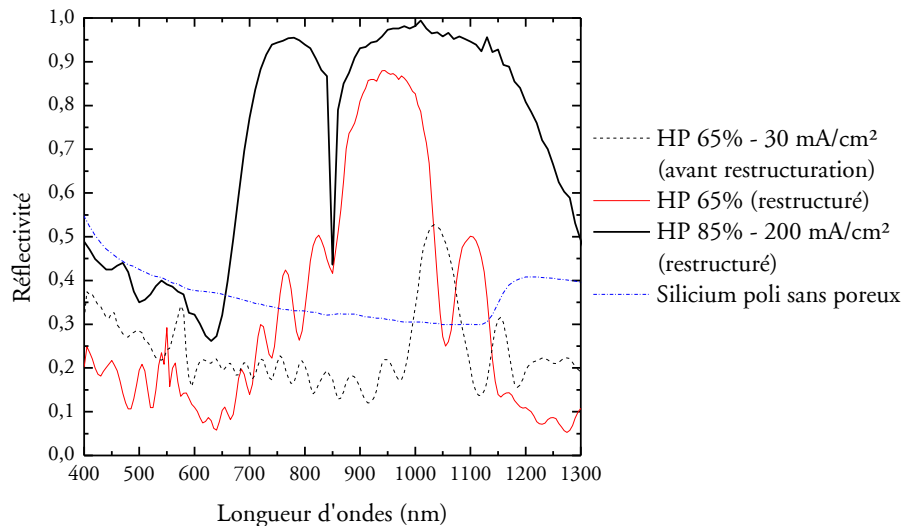


Figure IV-23 Spectres de réflectivité de deux réflecteurs de Bragg, influence de la restructuration sur la réflectivité. HP : couches de haute porosité, la couche de faible porosité ayant été fabriquée à une densité de courant de 3,1 mA/cm².

Nous sommes donc en mesure d'obtenir une structure de silicium poreux en face arrière des cellules minces, très réfléchissante dans l'infrarouge. Les photons de cette gamme de longueur d'onde sont donc renvoyés dans la cellule lorsqu'ils atteignent la face arrière, de sorte d'avoir une nouvelle chance d'être absorbés.

IV.2.5.2 Propriétés électriques

Le silicium poreux est connu pour être très résistif. Sa résistivité, bien que malaisée à mesurer, est généralement considérée comme égale à celle du silicium intrinsèque, soit $4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [148], bien que certains l'aient évaluée à une valeur supérieure à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ [158]. Cependant, le recuit des échantillons, en réarrangeant les atomes de silicium, va élargir les zones où le silicium est présent. La conduction électrique ne se produit plus de la même manière.

Afin de mesurer la résistance de nos structures, nous les avons restructurées puis une épitaxie de plusieurs nanomètres de silicium dopé p⁺ a été réalisée. Ensuite, nous avons effectué une mesure en quatre pointes transverse, qui est une méthode de mesure élaborée à S'TILE et à l'INL, permettant de faire des mesures de résistivité au travers d'une plaquette, et dont le

schéma de principe est représenté en Figure IV-24. Le prototype qui a été fabriqué pour effectuer de telles mesures est décrit en Annexe 2.

Cette méthode est basée sur celle des mesures en quatre pointes, en partant du principe que la formule (56), qui la régit, est calculée en négligeant l'épaisseur de la plaquette.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} e \frac{V}{I} \quad (56)$$

où ρ est la résistivité de l'échantillon homogène

e est son épaisseur

$V = V^+ - V^-$ est la tension mesurée entre les deux pointes intérieures

$I = I^+ - I^-$ est le courant injecté à travers les deux pointes extérieures

Dès lors, pour une plaquette homogène, le résultat doit être le même quel que soit le côté où sont placés les pointes. En revanche, si la plaquette contient une couche de plus grande résistivité que le reste, cette dernière va limiter le passage du courant. L'écart à l'idéalité, qui serait la résistivité de la couche épitaxiée et du substrat, nous donnera alors une indication qualitative sur la résistance de la structure poreuse.

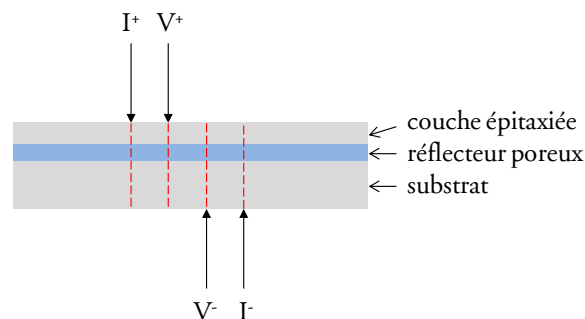


Figure IV-24 Principe de fonctionnement de la mesure à quatre pointes transverse.

Ainsi, différentes structures de multicouches ont été fabriquées, en faisant varier le courant d'anodisation utilisé pour la couche de plus forte porosité, et donc sa porosité, la densité de courant utilisée pour fabriquer la couche de plus faible porosité étant de 3,1 mA/cm². Après recuit et épitaxie, les valeurs de la résistivité équivalente sont mesurées et calculées selon l'équation (56), elles sont reportées dans le graphique de la Figure IV-25.

A titre de comparaison, les mêmes mesures effectuées sur les substrats nus donnent une valeur de résistivité de 0,006 Ω .cm, correspondant bien à la résistivité de l'échantillon mesurée par la méthode quatre pointes classique. Malgré l'imprécision de certaines mesures de la Figure IV-25, due aux surfaces des échantillons, qui n'étaient pas toujours suffisamment grandes devant l'écartement des pointes, nous pouvons facilement voir que la variation de la porosité induit une modification de la résistance de la structure de réflecteur de Bragg de deux ordres de grandeur.

On en déduit donc que les zones fortement poreuses du miroir de Bragg limitent la conduction à travers cette structure. Un moyen de limiter les pertes résistives sur une cellule solaire est de

travailler à porosités faibles ou bien de former des contacts par points à travers la structure poreuse.

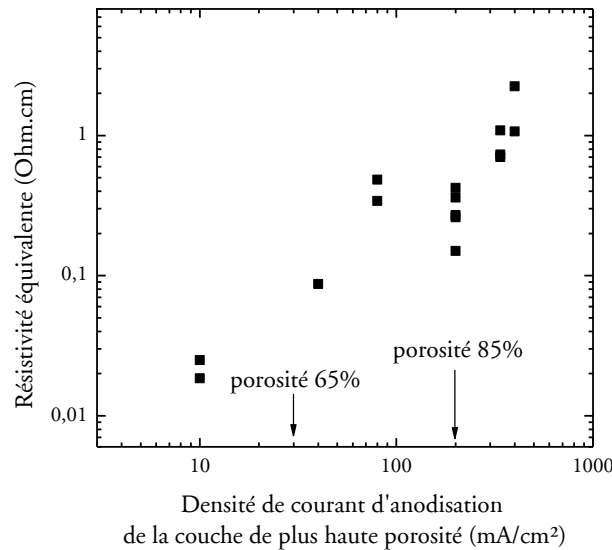


Figure IV-25 Résistivité équivalente mesurée en transverse d'échantillons contenant un réflecteur de Bragg en fonction de la densité de courant utilisée pour la couche de plus forte porosité.

IV.2.5.3 Propriétés structurelles des couches épitaxiées

Les méthodes utilisées dans le Chapitre II pour caractériser la qualité des couches épitaxiées sont malheureusement peu adaptées aux structures que nous avons formées sur du silicium poreux. Cependant une inspection visuelle nous indique que l'épitaxie est bien monocristalline et qu'il n'y a pas de défauts macroscopiques. Nous avons pu également visualiser notre couche au MEB (Figure IV-26, à gauche) et, alors que les pores des couches poreuses sont bien visibles, aucun défaut dans la couche épitaxiée n'est détectable.

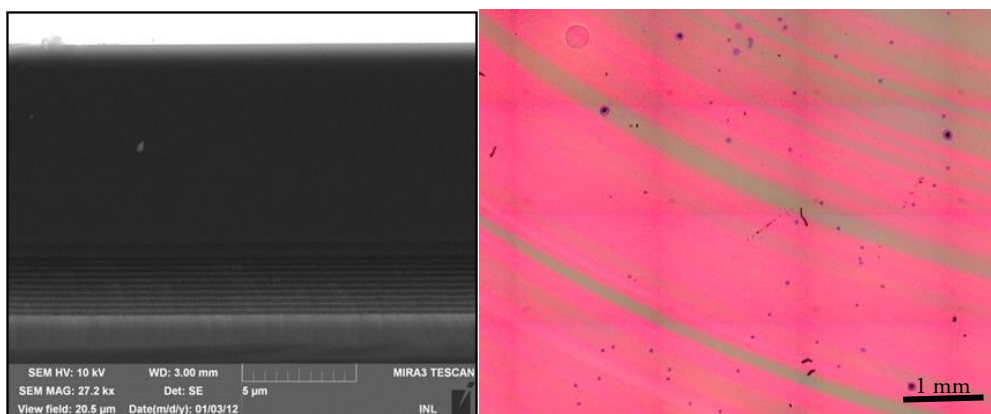


Figure IV-26 A gauche : Image MEB de la tranche d'un échantillon avec une structure de réflecteur poreux et une couche épitaxiée dessus. A droite : compilation d'images au microscope optique d'une multicouche poreuse après restructuration et sans épitaxie, vue du dessus.

En revanche, en observant la surface des échantillons avec réflecteur de Bragg restructuré, on observe un certain nombre de défauts d'une taille de plusieurs dizaines de micromètres (Figure

IV-26, à droite). Il s'agit probablement là de zones d'éclosion locale du poreux vers la surface du substrat. Ces zones donneront alors lieu à des défauts dans la couche épitaxiée.

La caractérisation du matériau épitaxié sur silicium poreux est malaisée, mais nous pouvons cependant identifier que ce matériau est bien monocristallin, sans défauts macroscopiques, mais avec des défauts microscopiques supplémentaires par rapport à une épitaxie dans les mêmes conditions mais sans structure de silicium poreux.

IV.2.5.4 Résultats cellule

Ces cellules ont directement été fabriquées en appliquant certaines des modifications du dopage étudiées dans la première partie de ce chapitre. La zone dopée n^+ en face avant a été fabriquée par épitaxie in-situ au lieu de la diffusion par le procédé standard. De plus, sur certaines cellules, un dopage de type n ou une variation de dopage dans la base a été appliqué. Dans tous les résultats présentés dans le Tableau 12, les cellules avec réflecteur sont comparées à un lot ayant la même technologie de dopage. En dehors des modifications que nous venons d'évoquer, le reste du procédé est identique à celui décrit dans le Chapitre III, avec une épaisseur d'absorbeur nominale de 23 μm .

Tableau 12 Paramètres de la courbe courant-tension sous éclairissement des cellules avec réflecteur de Bragg en silicium poreux, comparée à leurs lots de référence respectifs, pour deux tests différents. Dans le cas du test2, le résultat d'une seule cellule avec réflecteur est présenté. Les valeurs de résistance série sont extraites de la différence entre la courbe SunsVoc et la courbe courant-tension sous éclairissement.

	Test1				Test2	
	avec réflecteur p	sans réflecteur p	avec réflecteur n	sans réflecteur n	avec réflecteur	sans réflecteur
dopage de la base	p	p	n	n	p2	p2
Résistivité du substrat ($\Omega\cdot\text{cm}$)	0,004	0,004	0,004	0,004	0,02	0,02
V_{co} (mV)	503 \pm 13	511 \pm 2	556 \pm 15	569 \pm 12	563	605,5 \pm 0,3
J_{cc} (mA/cm ²)	25,6 \pm 1	24,2 \pm 0,2	21,3 \pm 0,3	21,1 \pm 0,5	24,2	27,5 \pm 0,3
FF (%)	41,4 \pm 3	58,9 \pm 3	56,9 \pm 3	58,0 \pm 3	68,4	65,3 \pm 0,8
R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	4,6 \pm 0,4	3,5 \pm 0,4	5,5 \pm 1,3	4,8 \pm 0,6	2,0	3,6 \pm 0,3
Rendement (%)	5,4 \pm 0,7	7,3 \pm 0,4	6,8 \pm 0,4	7,0 \pm 0,6	9,33	10,8 \pm 0,2

Le test1 sur le tableau a rencontré des difficultés dans la technologie de fabrication cellule, comme en témoigne les faibles résultats du lot standard (deuxième colonne du Tableau 12). Ces difficultés sont attribuées à une pollution du réacteur PECVD, ayant entraîné un dépôt de nitrure de silicium offrant une plus faible passivation de surface et peut-être aussi du volume, via l'hydrogène relâché lors du recuit. La modification des propriétés du nitrure aura aussi affecté sa vitesse de gravure par RIE, la rendant incomplète et affectant ainsi le contact en face avant. En raison des faibles résultats du test1 en termes de rendement de conversion, les résultats cellule d'un autre test, nommé test2 dans le tableau, sont également présentés. Pour ce second test, une seule cellule a été fabriquée avec un réflecteur poreux.

Dans chacune des trois configurations de dopage présentées, le rendement obtenu avec le réflecteur poreux est en-dessous de celui sans réflecteur. On constate donc que notre technique de fabrication de réflecteur n'est pas encore suffisamment au point pour améliorer les rendements. Elle nécessite donc encore un travail d'optimisation.

La résistance électrique de la structure poreuse ne crée pas de pertes en résistance série majeure. En effet, les valeurs de facteur de forme et de résistance série des cellules restent du même ordre de grandeur. Il est à noter qu'étant donnée l'instabilité des résultats du facteur de forme du test1, il est difficile de déterminer finement une variation de la résistance série. Il est donc seulement possible d'en conclure qu'avec ces structures poreuses, formées sur des substrats de 4 m Ω .cm, seule une légère augmentation de la résistance série est remarquée, de l'ordre de 15 à 30 %. En ce qui concerne le test2, pour lequel le procédé sans réflecteur en face arrière est beaucoup plus stable, on remarque même une réduction de la résistance série avec le réflecteur formé sur un substrat de 0,02 Ω .cm. Cette baisse n'est pas forcément significative, étant donné que l'on ne dispose que d'une seule cellule solaire avec réflecteur, mais ce résultat indique que le réflecteur en face arrière n'est pas une source de pertes résistives. La multicouche de silicium poreux est suffisamment conductrice pour prendre un bon contact électrique en face arrière.

La perte systématique en tension de circuit ouvert sur les cellules solaires avec réflecteur en face arrière indique que l'on a une plus forte recombinaison dans le volume de la cellule et/ou en face arrière, c'est-à-dire au niveau du réflecteur poreux lui-même. Les courbes courant-tension dans l'obscurité le confirment, car sur le test 2 le facteur d'idéalité n_2 extrait de la courbe de la cellule avec réflecteur est égal à 3 alors que pour le lot sans réflecteur, il est égal à 2.

L'influence de la présence du réflecteur poreux sur le courant de court-circuit n'est pas positive dans tous les lots. Un gain en courant de court-circuit est cependant observé sur les cellules avec le profil de dopage de type p de référence, passant ainsi de 24,2 mA/cm² à 25,6 mA/cm².

Afin de caractériser l'impact de la présence du réflecteur sur les cellules sur le courant, nous avons mesuré les rendements quantiques de cellules de type p du test1, pour lesquelles on observe un gain en J_{cc} . On observe ainsi une nette augmentation du rendement quantique pour les longueurs d'onde au-delà de 850 nm. La réflectivité de la face arrière se ressent également de façon très importante sur la courbe de réflectivité externe en face avant. Un large pic de réflectivité est visible dans l'infrarouge. Cela signifie que le miroir de Bragg réfléchit de façon très effective ces longueurs d'ondes. Ce pic indique aussi qu'une partie importante des photons réfléchis en face arrière ne sont pas absorbés lors du deuxième passage à travers la cellule et s'échappent par la face avant. C'est là la limite d'une structure avec un réflecteur interne en face arrière, mais ne pouvant pas réfléchir en interne en face avant. D'autre part, si l'on observe effectivement un gain de rendement quantique dans l'infrarouge, il y a aussi une perte dans le domaine visible du spectre. Cette perte correspond aux recombinaisons, déjà évoquées pour le V_{co} . Le fait qu'elle soit présente de 450 nm à 800 nm confirme qu'il s'agit de recombinaisons dans le volume de la cellule. C'est pour cette raison que le gain en courant de court-circuit des cellules est relativement faible, bien que le réflecteur fonctionne de façon efficace.

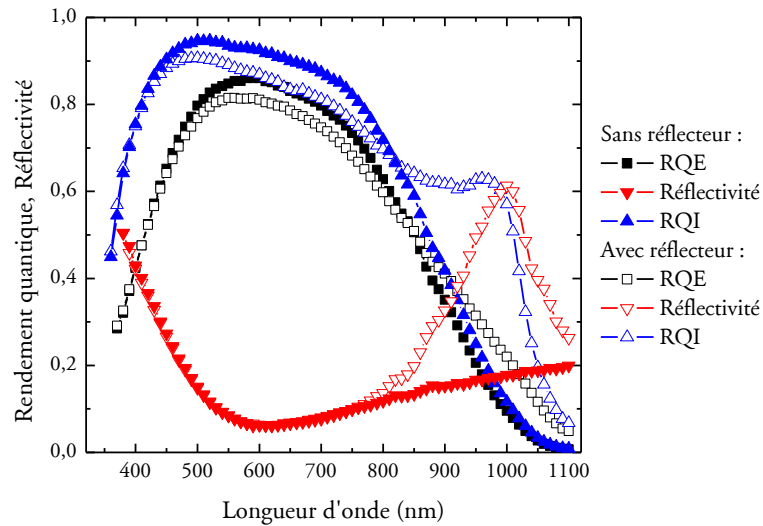


Figure IV-27 Rendements quantiques externe, interne et réflectivité externe en face avant de cellules à base de type p du test1, avec et sans réflecteur de Bragg en silicium poreux.

IV.2.6 Conclusion sur les cellules à réflecteur poreux

La formation du silicium poreux ainsi que l'optique des réflecteurs de Bragg ont été étudiées pendant ce travail de thèse. Dans la mesure où la résistivité des échantillons de S'TILE n'est pas encore contrôlée avec précision, il nous a fallu déterminer les paramètres de porosification pour toute une gamme de résistivités. Les couches fabriquées ont démontré une forte réflectivité sur une large gamme de longueur d'ondes et leurs caractéristiques électriques ont été évaluées grâce à un outil de mesure élaboré dans le cadre de la thèse.

Ces couches ont été testées sur des cellules photovoltaïques, ce qui a permis de s'assurer qu'elles ne causent pas de pertes résistives. Une forte réflectivité interne en face arrière des cellules avec miroir de Bragg a été mise en évidence. Cependant, en raison d'une augmentation des recombinaisons en volume, nous n'avons pas réussi à augmenter le rendement de conversion des cellules avec cette technique. Ce procédé nécessite encore une optimisation plus poussée, pour améliorer la qualité des couches épitaxiées sur les réflecteurs de Bragg en silicium poreux, afin d'augmenter les rendements de conversion photovoltaïque.

IV.3 Application aux substrats bas-coût

Les structures et procédés étudiés dans ce chapitre peuvent être directement appliqués aux cellules frittées et recristallisées.

Cependant, plusieurs légères différences sont à noter. Le processus de fabrication de silicium poreux par anodisation électrochimique étant dépendant de l'orientation cristalline, il sera légèrement différent selon les grains de notre substrat multicristallin. L'épaisseur ne sera donc pas exactement celle optimisée obtenue par calibration sur du silicium orienté (100). En première approximation toutefois, la structure de silicium poreux devrait rester réfléchissante dans l'infrarouge.

De même, les gradients de dopage peuvent être appliqués aux cellules, cependant, comme l'épaisseur va varier d'un grain à l'autre, le gradient se trouvera alors plus fort sur les zones moins épaisses. La rugosité de la croissance jouera aussi un rôle sur la répartition en trois dimensions des dopants dans le volume de la cellule. On notera également que selon la théorie exposée en IV.1.2.1, l'évaluation du gain en rendement qui puisse être apporté par l'utilisation d'un gradient de dopage est directement liée à la dépendance de la durée de vie des porteurs minoritaires par rapport à la densité de dopants. Étant donné que, pour des couches épitaxiées sur échantillons bas coût, la durée de vie des porteurs minoritaires est limitée par les défauts et impuretés, l'influence de densité de dopants plus élevée aura une incidence plus faible sur la durée de vie des porteurs minoritaires. Il est donc attendu que la présence d'un gradient de dopage dans la base ait plus de chances d'améliorer le rendement sur une cellule épitaxiée sur un substrat à bas coût que sur un substrat monocristallin.

Des cellules ont donc été fabriquées en appliquant les structures étudiées dans le Chapitre III aux substrats préparés par frittage de poudres et recristallisés par ZMR. Le Tableau 13 montre les meilleurs résultats obtenus, en utilisant la structure d'émetteur épitaxié, en utilisant des structures de dopage en cellules de type n à émetteur face arrière ou des structures avec variation du dopage au bore de la base de la cellule, ou enfin, en utilisant un réflecteur en face arrière. Pour chaque type de cellule, nous montrons les paramètres de la cellule de rendement le plus élevé, ainsi que ceux du lot de référence correspondant. On remarquera que pour les tests 2 et 3, les lots de référence sont fabriqués directement avec un émetteur épitaxié.

Tableau 13 Paramètres des courbes courant-tension des meilleures cellules sur substrat bas-coût recristallisé par ZMR avec structure avancée et de leurs lots de référence respectifs.

	Test1		Test 2		Test 3	
	ZMR1	Lot de référence 1	ZMR2	Lot de référence 2	ZMR3	Lot de référence 3
zone n+ face avant	épitaxiée	diffusée	épitaxiée	épitaxiée	épitaxiée	épitaxiée
dopage base	p	p	n	p	profil p2	p
réflecteur arrière	non	non	non	non	oui	non
V_{co} (mV)	499,2	597,6 ±0,7	422,7	511 ±2	480,2	600,6 ±0,5
J_{cc} (mA/cm ²)	23,8	25,1 ±0,1	24,4	24,2 ±0,2	23,9	29,5 ±0,1
FF (%)	66,8	69,4 ±0,8	72,0	58,9 ±3	55,5	62,1 ±1
Rendement (%)	7,95	10,4 ±0,1	7,44	7,3 ±0,4	6,38	11,0 ±0,2

Ces résultats montrent qu'il est possible de combiner dans une cellule plusieurs des structures avancées, comme la cellule du test 3, qui bénéficie à la fois d'un émetteur épitaxié *in situ* au lieu de diffusé, d'une variation de dopage dans la base pour former un champ interne et d'un réflecteur de Bragg en face arrière.

La meilleure cellule qui ait été fabriquée au cours de ce travail de thèse, par épitaxie de film mince de silicium sur substrat fritté et recristallisé par ZMR, atteint donc 7,95 % de rendement (test 1). Ce rendement est élevé, compte tenu de la structure et du substrat. Il n'est qu'à trois points de rendement en-dessous des meilleures cellules fabriquées sur substrat monocristallin.

Cette cellule a été obtenue avec un émetteur épitaxié, ce qui confirme encore une fois que cette modification du procédé permet d'obtenir de hauts rendements. Cependant, on ne peut affirmer que le gain obtenu par rapport à la meilleure cellule obtenue par le procédé standard, à 6,73 % de rendement, soit entièrement dû au changement de structure d'émetteur. En effet cela signifierait un gain en rendement beaucoup plus important que ce qui a été obtenu sur les substrats de référence. Il est plus probable que la qualité du substrat ait également varié.

Ce rendement de conversion de 7,95 % a été obtenu sur une cellule qui n'avait pas le meilleur courant de court-circuit et facteur de forme, comparé à la cellule ZMR2 du tableau, dont la structure de type n ne favorise pourtant pas le courant de court-circuit, comme nous l'avons vu sur les substrats monocristallins. Cela nous indique que ce rendement peut probablement encore être amélioré, sans modification majeure du procédé de fabrication.

On remarque que le courant de court-circuit et le facteur de forme se rapprochent des valeurs des cellules sur échantillons monocristallins. Seule la tension de circuit ouvert reste significativement plus basse.

Avec la structure de cellule ayant une base de type n et un émetteur face arrière (test 2), nous obtenons un rendement assez proche, de 7,44 %. Nous rappelons que, sur les substrats de référence, ce type de structure a abouti à une augmentation de la tension de circuit ouvert et à une réduction du courant de court-circuit. Pourtant, en comparaison de la cellule du test 1, on constate l'inverse. Cela est probablement dû aux problèmes techniques de fabrication rencontrés pour ce test en particulier, dont témoignent les faibles résultats du lot standard. La tension de circuit ouvert est en effet particulièrement basse, aussi bien pour les cellules de référence que sur la cellule ZMR2. Il est donc très probable qu'un rendement encore plus élevé pour la cellule ZMR2 aurait pu être atteint. En raison de ces problèmes techniques, entraînant de plus un bas facteur de forme dans le lot de référence, la cellule ZMR2 offre un rendement supérieur au lot réalisé sur substrat monocristallin.

Les résultats sous éclairage d'une cellule fabriquée sur substrat recristallisé par ZMR, avec un réflecteur de Bragg en silicium poreux et le profil de dopage de bore modéré p2 dans la base, sont également présentés. Le procédé de fabrication avec un réflecteur de silicium poreux n'étant pas encore optimisé, les résultats sont, comme pour les substrats monocristallins, en dessous de ceux obtenus sur substrat standard.

IV.4 Conclusion du Chapitre IV

Dans ce chapitre, de nombreuses structures avancées de cellules solaires ont été étudiées afin d'améliorer le rendement de nos cellules solaires en couches minces, que ce soit sur substrat monocristallin ou sur substrat à bas coût. L'implémentation d'un réflecteur en silicium poreux

a été développée, qui a nécessité un travail important de calibration en fonction des paramètres expérimentaux. De hautes réflectivités ont ainsi été obtenues. Des cellules avec de tels réflecteurs ont été fabriquées, cependant une baisse de la qualité du matériau épitaxié nous a empêchés d'obtenir une amélioration du rendement de conversion des cellules. Le développement de ce procédé nécessite d'être poursuivi avant de montrer des gains en rendement.

Un deuxième axe de développement de structures avancées concerne le dopage des cellules solaires. La mise en place d'un émetteur épitaxié au lieu d'un émetteur diffusé a été un succès : un gain de 0,6 point de rendement a été obtenu sur les substrats de référence, tout en supprimant une étape du procédé de fabrication. Des structures de cellules à base de type n et émetteur face arrière ont également été étudiées, ainsi que des variations de dopage de la base, créant un champ interne dans le volume de la cellule. Ces structures ont donné lieu à une augmentation de la tension de circuit ouvert et une diminution du courant de court-circuit. Des tensions de circuit ouvert élevées, jusqu'à une valeur de 623 mV ont ainsi été obtenues. Les rendements restent proches ou inférieurs à ceux des cellules de référence, toutefois d'autres variations du profil restent à investiguer.

Des cellules ont été fabriquées sur les substrats à base de frittage et recristallisation de silicium de la société S'TILE, en tirant parti des enseignements de ces études. Cela nous a permis d'obtenir un rendement de conversion de 7,95 % sur ces substrats.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette thèse a porté sur l'utilisation de structures en couches minces de silicium cristallin pour fabriquer des cellules sur des substrats à bas coût, compatibles et conducteurs, préparés par le procédé de S'TILE de frittage et de recristallisation de poudres de silicium. L'objectif était de démontrer la faisabilité de telles cellules et leur potentiel pour l'industrialisation d'un procédé de fabrication offrant bas coût et haut rendement.

Ce sujet de thèse a suscité une étude approfondie de l'épitaxie, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. La croissance de couches épitaxiées de silicium a été effectuée sur différents substrats, avec une vitesse et un profil de dopage contrôlés. De nombreuses cellules solaires ont été réalisées sur ces couches, en effectuant toutes les étapes de procédé au laboratoire. Au fil de ces trois années de thèse, les paramètres expérimentaux ont été améliorés de sorte d'obtenir des rendements de conversion moyens de 10,4 % sur des cellules de 23 μm d'épaisseur avec les substrats monocristallins et le procédé standard. Des cellules solaires ont été fabriquées sur des couches épitaxiées sur les substrats frittés et recristallisés de S'TILE, pour la première fois avec ce type de structure de cellule mince, où la couche de silicium croît directement sur l'échantillon fabriqué à base de poudres. Ces cellules ont montré un rendement de conversion jusqu'à 5,6 % sur des substrats recristallisés par la technique en pleine plaque et 6,7 % sur des substrats recristallisés par ZMR. La faisabilité de cellules minces de silicium cristallin sur les substrats issus du frittage de poudre de silicium a ainsi pu être prouvée.

Une partie importante de ce travail de thèse a été consacrée à la conception de structures innovantes, qui tirent parti du mode de fabrication des cellules en couche mince, et notamment le procédé d'épitaxie, pour améliorer le rendement des cellules. Différentes modifications de la structure ont été envisagées, toutes compatibles entre elles de sorte de pouvoir être combinées. Elles ont dans un premier temps été étudiées sur des substrats de référence, puis appliquées aux substrats de S'TILE.

Un profil d'émetteur mince par fabrication in-situ a été testé, en remplacement de l'émetteur formé par la classique diffusion de POCl_3 . Cette modification permet non seulement d'améliorer le rendement, mais aussi de supprimer une étape du procédé de fabrication, ce qui est un avantage supplémentaire quand on se projette dans une possible industrialisation du procédé. Un gain de 0,6 point de rendement a ainsi été obtenu en moyenne par rapport au meilleur lot fabriqué avec le procédé de diffusion du laboratoire, permettant ainsi d'obtenir des lots de cellules de 11% de rendement de conversion en moyenne. D'autres modifications de la structure de dopage ont été investiguées. Par exemple, des cellules dont la base épitaxiée est de type n avec la jonction en face arrière, au lieu de type p avec la jonction en face avant ont ainsi été fabriquées. Une variation du dopage de la base, de sorte de générer un champ interne repoussant les porteurs vers la jonction, a également été étudiée et appliquée dans des cellules solaires. Ces structures avancées ne nécessitent pas l'ajout d'étapes de fabrication, elles sont réalisées uniquement en modifiant les ratios de gaz. Elles n'affectent donc pas la productivité du procédé de fabrication. Ce type de structure s'est montré très efficace pour augmenter la tension de circuit ouvert des cellules, ainsi un gain en V_{co} de 23 mV a été obtenu en modifiant uniquement les ratios de gaz de l'épitaxie, de sorte d'obtenir une cellule de type n et de dopage variable. Les cellules à dopage de la base avancé ont donné lieu à des rendements égaux ou

inférieurs à ceux des cellules de référence, cependant, étant donné la multitude de profils de dopage possibles, une optimisation pourrait permettre d'améliorer les rendements de conversion. Une autre modification du dopage possible, non étudiée ici, est la formation de multiples jonctions de silicium cristallin, sa compatibilité avec les hauts rendements ayant déjà été prouvée dans la littérature.

L'implémentation de réflecteurs de Bragg en silicium poreux en face arrière des cellules pour augmenter le confinement optique, réalisés avant l'étape d'épitaxie de la couche active, est une autre voie d'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires qui a été étudiée. Un important travail de calibration et d'étude du comportement à haute température de ces réflecteurs a été effectué. Il nous a permis de réaliser des cellules solaires avec ces réflecteurs. La forte réflexion dans l'infrarouge, qui était désirée, a été observée aussi bien au niveau de la couche seule que de la cellule solaire. Il a ainsi été montré que le rendement quantique augmentait bien dans cette partie du spectre. Une optimisation de la qualité de la couche épitaxiée sur le réflecteur poreux nous permettrait d'éviter les recombinaisons en volume et ainsi d'augmenter significativement le rendement des cellules.

Ces structures avancées ont ensuite été appliquées aux cellules fabriquées par croissance cristalline de silicium sur substrats de S'TILE. Dans ce cadre, nous sommes parvenus à des rendements de conversion jusqu'à 8 %, avec des indications que ce rendement peut encore être dépassé. Cette valeur de rendement n'est que trois points en dessous de celle de la référence sur substrat monocristallin. Des valeurs approchant ce rendement ont été obtenues sur différents échantillons recristallisés par ZMR, ce qui prouve la stabilité satisfaisante de ce procédé. De plus, des cellules combinant les différentes structures avancées que nous avons étudiées ont été fabriquées. Les résultats d'une cellule ayant à la fois un émetteur épitaxié, une variation de dopage dans la base et un réflecteur en face arrière sont encourageants.

L'ensemble des études présentées dans ce manuscrit montre que cette technologie de cellules solaires, en couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium fabriqué par frittage de silicium et recristallisation, a un fort potentiel pour la fabrication industrielle de cellules à bas coût et rendement élevé. Les expériences menées ici concernaient des substrats recristallisés par deux voies différentes, la recristallisation pleine plaque et la ZMR. Ces deux procédés, réalisées en amont de ce travail, se sont beaucoup améliorées au cours de cette thèse, et ils ont tous deux encore une importante marge de progression. De plus, d'autres technologies de recristallisation pourraient être utilisées pour la préparation des substrats. Ainsi S'TILE travaille actuellement sur la recristallisation en surface par laser.

Si le substrat peut encore être amélioré, c'est aussi le cas des procédés d'épitaxie et de fabrication de cellule. Les techniques de fabrication de cellule avancées, telles que l'utilisation d'émetteur sélectif, la texturisation en face avant ou la passivation de surface avancées, permettraient aussi d'augmenter les rendements. Ainsi, en combinant une amélioration du substrat, une optimisation des structures avancées étudiées dans ce travail de thèse et une technologie de fabrication cellule perfectionnée, il est tout à fait possible d'améliorer le rendement de conversion de plusieurs points au-dessus de notre meilleur résultat, de 8 %.

Le substrat de silicium fritté de S'TILE se prête également à la fabrication de cellules transfert, qui pourraient montrer des résultats élevés rapidement car la technologie est déjà assez bien développée et peu dépendante du support. Cependant ce type de cellule tirerait moins parti des propriétés intéressantes des substrats frittés. D'autre part, le dopage des substrats étant effectué lors de la phase de frittage, il serait également intéressant d'essayer de les doper de type n plutôt que p. Il serait alors possible de fabriquer des cellules dont la base est dopée n et l'émetteur dopé p, avec la jonction en face avant. Ces cellules auraient très probablement des propriétés intéressantes à étudier, et un fort potentiel pour les rendements élevés.

Finalement, ce travail de thèse a permis de démontrer que les substrats à base de poudres de silicium frittées et recristallisées sont tout à fait adaptés comme substrats de base à la fabrication de cellules solaires en couches minces de silicium cristallin de qualité. Des cellules aux performances très prometteuses ont ainsi été obtenues. Un nombre important de voies d'amélioration de ce rendement ont été explorées, toutes pouvant être industrialisées. L'application d'une partie de ces structures innovantes a déjà permis d'augmenter les rendements de conversion des cellules sur substrats bas-coût, les autres ont ouvert des perspectives d'étude encourageantes pour l'amélioration de ces cellules. Ces différents volets de notre travail ont pu ainsi démontrer que des rendements élevés sont possibles sur ces substrats avec des procédés industrialisables, de sorte de réduire les coûts de fabrication de la filière photovoltaïque.

REFERENCES

- [1] “Key world energy statistics 2011,” rapport de l’Agence Internationale de l’Energie, 2011.
- [2] “2010 survey of energy resources,” rapport du Conseil Mondial de l’Energie, 2010.
- [3] V. Fthenakis and H. Kim, “Photovoltaics: Life-cycle analyses,” *Solar Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 1609 – 1628, 2011.
- [4] Energie-Atlas, données de Meteonorm 6.0. <http://www.energie-atlas.ch>
- [5] “Global market outlook for photovoltaics until 2015,” European Photovoltaic Industry Association, 2011.
- [6] “Trends in photovoltaic applications – Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2010,” International Energy Agency Photovoltaic Power System Programme, 2011.
- [7] K. Branker, M. Pathak, and J. Pearce, “A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 9, pp. 4470 – 4482, 2011.
- [8] M. Watt, R. Murray-Leach, and R. Brazzale, “Regulatory changes needed for distributed energy,” in proceedings of the *EcoGen 2011*, 2011.
- [9] “Solar photovoltaics competing in the energy sector – on the road to competitiveness,” European Photovoltaic Industry Association, 2011.
- [10] C. Breyer, C. Birkner, F. Kersten, A. Gerlach, J. Goldschmidt, G. Stryi-Hipp, D. F. Montoro, and M. Riede, “Research and development investments in PV – a limiting factor for a fast PV diffusion?” in proceedings of the *5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, no. 6CV.5.22, 2010.
- [11] A. Jäger-Waldau, “PV status report 2008, research, solar cell production and market implementation of photovoltaics,” Joint Research Centre, European commission, 2008.
- [12] *Photon International*, analyse EPIA, mars 2010.
- [13] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 38),” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. 5, pp. 565–572, 2011.
- [14] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Annalen der Physik*, vol. 322, p. 132–148, 1905.
- [15] M. A. Green, “Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes,” *IEEE Transactions on Electron Device*, vol. 31, no. 5, pp. 671–678, 1984.
- [16] R. M. Swanson, “Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells,” in proceedings of the *31th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, p. 889, 2005.

- [17] W. C. O'Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. Noyes Publications, 1990.
- [18] M. J. Kerr, "Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells," Thèse de Doctorat, The Australia National University, 2002.
- [19] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, and G. J. Orris, "Rare earth elements—critical resources for high technology," 087-02 US Geological Survey Factsheet, 2002.
- [20] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, B. Drevet, E. Pihan, C. Cayron, T. Lafford, and D. Camel, "Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Doi: 10.1002/pip.1221, 2011.
- [21] 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.
- [22] M. Green, "Quo vadis silicon photovoltaics?" in proceedings of the *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 1AP.1.3, 2011.
- [23] M. Keevers, T. Young, U. Schubert, and M. Green, "10% efficient CSG minimodules," in proceedings of the *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 3DP.2.3, 2007.
- [24] I. Ivanov, T. Nychporuk, V. Skryshevsky, and M. Lemiti, "Thin silicon solar cells with SiO_x/SiN_x Bragg mirror rear surface reflector," *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 12, no. 4, pp. 406–411, 2009.
- [25] J. Krc, M. Zeman, S. L. Luxembourg, and M. Topic, "Modulated photonic-crystal structures as broadband back reflectors in thin-film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 15, p. 153501, 2009.
- [26] I. J. Kuzma-Filipek, F. Duerinckx, E. V. Kerschaver, K. V. Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Chirped porous silicon reflectors for thin-film epitaxial silicon solar cells," *Journal Of Applied Physics*, vol. 104, no. 7, p. 073529, 2008.
- [27] F. Duerinckx, I. Kuzma-Filipek, K. V. Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Simulation and implementation of a porous silicon reflector for epitaxial silicon solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, no. 5, pp. 399–407, 2008.
- [28] S. Janz, "Amorphous silicon carbide for photovoltaic applications," Thèse de Doctorat, Universität Konstanz, 2006.
- [29] P. Campbell and M. A. Green, "Light trapping properties of pyramidally textured surfaces," *Journal Of Applied Physics*, vol. 62, no. 1, pp. 243–249, 1987.

- [30] L. Zeng, Y. Yi, C. Hong, J. Liu, N. Feng, X. Duan, L. C. Kimerling, and B. A. Alamariu, "Efficiency enhancement in Si solar cells by textured photonic crystal back reflector," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 11, p. 111111, 2006.
- [31] T. Kunz, I. Burkert, R. Auer, R. Brendel, W. Buss, H. Campe, and M. Schulz, "Convection-assisted chemical vapor deposition (CoCVD) of silicon on a 40x40 cm² substrate for photovoltaics," in proceedings of the *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 2CV.3.37, 2004.
- [32] S. Reber, A. Hurre, A. Eyer, and G. Willeke, "Crystalline silicon thin-film solar cells—recent results at Fraunhofer ISE," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 865 – 875, 2004.
- [33] G. Beaucarne, F. Duerinckx, I. Kuzma, K. V. Nieuwenhuysen, H. Kim, and J. Poortmans, "Epitaxial thin-film Si solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 533 – 542, 2006.
- [34] R. B. Bergmann, "Crystalline Si thin-film solar cells: a review," *Applied Physics A—Materials Science & Processing*, vol. 69, no. 2, pp. 187–194, Aug. 1999.
- [35] M. J. McCann, K. R. Catchpole, K. J. Weber, and A. W. Blakers, "A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 1: Native substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 68, no. 2, pp. 135 – 171, 2001.
- [36] K. R. Catchpole, M. J. McCann, K. J. Weber, and A. W. Blakers, "A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 2: Foreign substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 68, no. 2, pp. 173 – 215, 2001.
- [37] A. G. Aberle, "Fabrication and characterisation of crystalline silicon thin-film materials for solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 26 – 34, 2006.
- [38] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, J. Nijs, and R. Mertens, "Porous silicon layer transfer processes for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 1, pp. 101 – 113, 2004.
- [39] C. Hebling, W. Glunz, J. Schumacher, and J. Knobloch, "High-efficiency (19.2%) silicon thin-film solar cells with interdigitated emitter and base front contacts," in proceedings of the *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1997.
- [40] F. Faller, V. Henninger, A. Hurre, and N. Schillinger, "Optimization of the CVD process for low-cost crystalline silicon thin-film solar cells," in proceedings of the *2nd World Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1998.
- [41] E. Schmich, N. Schillinger, and S. Reber, "Silicon CVD deposition for low cost applications in photovoltaics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 22-23, pp. 9325 – 9329, 2007.

- [42] T. Kieliba, J. Pohl, A. Eyer, and C. Schmiga, "Optimization of c-Si films formed by zone-melting recrystallisation for thin-film solar cells," in proceedings of the *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003*.
- [43] K. V. Nieuwenhuysen, M. R. Payo, I. Kuzma-Filipek, J. V. Hoeymissen, and J. Poortmans, "Epitaxial thin film silicon solar cells with efficiencies up to 16.9% by combining advanced light trapping methods and CVD emitters," in proceedings of the *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2009*.
- [44] J. V. Hoeymissen, I. K. Filipek, K. V. Nieuwenhuysen, F. Duerinckx, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Thin-film epitaxial solar cells on low-cost Si substrates : Closing the efficiency gap with bulk si cells using advanced photonic structures and emitters," in proceedings of the *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008*.
- [45] G. F. Zheng, S. R. Wenham, and M. A. Green, "17.6% efficient multilayer thin-film silicon solar cells deposited on heavily doped silicon substrates," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 4, no. 5, pp. 369–373, 1996.
- [46] M. A. Green and S. R. Wenham, "Novel parallel multijunction solar cell," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 23, pp. 2907–2909, 1994.
- [47] J. Zhao, A. Wang, S. Wenham, and M. Green, "21.5% efficient 47- μ m thin-layer silicon cell," in proceedings of the *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1995*.
- [48] F. Faller, N. Schillinger, A. Hurre, and C. Schetter, "Improvement and characterization of mc-Si thin-film solar cells on low-cost SSP ribbons," in proceedings of the *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1997*.
- [49] T. Vermeulen, O. Evrard, W. Laureys, J. Poortmans, M. Caymax, J. Nijs, R. Mertens, C. Vinckier, and H.-U. Höfs, "Realisation of thin film solar cells in epitaxial layers grown on highly-doped RGS ribbons," in proceedings of the *13th European PV Solar Energy Conference, 1995*.
- [50] W. Zimmermann, S. Bau, and A. E. F. Haas, K. Schmidt, "Silicon sheets from powder as low cost substrates for crystalline silicon thin-film solar cells," in proceedings of the *Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1998*.
- [51] S. Seren, "Low cost solar cells from fast grown silicon ribbon materials," Thèse de Doctorat, Université de Constance, 2007.
- [52] F. Duerinckx, K. V. Nieuwenhuysen, H. Kim, I. Kuzma-Filipek, H. Dekkers, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Large-area epitaxial silicon solar cells based on industrial screen-printing processes," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, no. 8, pp. 673–690, 2005.
- [53] S. Bau, "High-temperature CVD silicon films for crystalline silicon thin-film solar cells," Thèse de Doctorat, Universität Konstanz, 2003.

- [54] A. Eyer, F. Haas, T. Kieliba, D. Osswald, S. Reber, W. Zimmermann, and W. Warta, "Crystalline silicon thin-film (CSiTF) solar cells on SSP and on ceramic substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 225, no. 2-4, pp. 340–347, 2001.
- [55] A. Slaoui, S. Bourdais, G. Beaucarne, J. Poortmans, and S. Reber, "Polycrystalline silicon solar cells on mullite substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 71, no. 2, pp. 245 – 252, 2002.
- [56] T. Kunz, I. Burkert, N. Gawehns, and R. Auer, "Crystalline silicon thin-film solar cells on graphite or SiC-ceramic substrates," in proceedings of the *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2008.
- [57] I. Gordon, L. Carnel, D. V. Gestel, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Fabrication and characterization of highly efficient thin-film polycrystalline-silicon solar cells based on aluminium-induced crystallization," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 6984 – 6988, 2008.
- [58] A. van Zutphen, M. Zeman, J. Metselaar, A. von Keitz, C. Tool, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Film silicon on ceramic substrates for solar cells," in proceedings of the *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2000.
- [59] T. Kieliba, S. Bau, R. Schober, D. Osswald, S. Reber, A. Eyer, and G. Willeke, "Crystalline silicon thin-film solar cells on $ZrSiO_4$ ceramic substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 74, no. 1-4, pp. 261 – 266, 2002.
- [60] A. M. Barnett, J. A. Rand, R. B. Hall, J. C. Bisailon, E. J. DelleDonne, B. W. Feyock, D. H. Ford, A. E. Ingram, M. G. Mauk, J. P. Yaskoff, and P. E. Sims, "High current, thin silicon-on-ceramic solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 66, no. 1-4, pp. 45 – 50, 2001.
- [61] D. Ford, J. Rand, A. Barnett, E. DelleDonne, A. Ingram, and R. Hall, "Development of light-trapped, interconnected silicon-film modules," in proceedings of the *26th IEEE PV Specialists Conference*, 1997.
- [62] R. Drosd and J. Washburn, "Some observations on the amorphous to crystalline transformation in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 1, pp. 397–403, 1982.
- [63] D. Toet, B. Koopmans, R. Bergmann, B. Richards, P. Santos, M. Albrecht, and J. Krinke, "Large area polycrystalline silicon thin films grown by laser-induced nucleation and solid phase crystallization," *Thin Solid Films*, vol. 296, no. 1-2, pp. 49 – 52, 1997.
- [64] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Tawada, Y. Okamoto, and A. Nakajima, "Below 5 μm thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature," in proceedings of the *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1998.
- [65] A. Aberle, P. Widenborg, P. Campbell, A. Sproul, M. Griffin, J. Weber, B. Beilby, D. Inns, M. Terry, T. Walsh, O. Kunz, S. He, C. Tsao, Z. Ouyang, J. Wong, B. Hoex, L. Shi,

T. Sakano, M. Wolf, J. Huang, G. Jin, L. Huang, S. Peng, M. Lang, D. Schmunk, F. Bamberg, S. Chan, J. Han, T. Ruof, O. Berger, D. Di, A. Fattal, P. Gress, M. Pelletier, E. Mitchell, Y. Zhou, F. Fecker, and S. Pohlner, "Poly-Si on glass thin-film PV research at UNSW," in proceedings of the *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 3DO.7.2, 2007.

[66] S. Amtablian, "Du transfert de films minces de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique," Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2008.

[67] H. Tayanaka, K. Yamauchi, and T. Matsushita, "Thin-film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer," in proceedings of the *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1998.

[68] C. Berge, R. Bergmann, T. Rinke, and J. Werner, "Monocrystalline silicon thin-film solar cells by layer transfer," in proceedings of the *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2001.

[69] R. Brendel, "Thin-film crystalline silicon mini-modules using porous Si for layer transfer," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 969 – 982, 2004.

[70] J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, and R. Brendel, "19%-efficient and 43 μm -thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011.

[71] J. Kraiem, "Épitaxie et transfert de films minces de silicium pour applications photovoltaïques," Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2005.

[72] H. Kim, V. Depauw, G. Agostinelli, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Progress in thin film free-standing monocrystalline silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, pp. 411 – 414, 2006.

[73] H. Morikawa, Y. Nishimoto, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara, and K. Namba, "16.0% efficiency of large area (10 cm \times 10 cm) thin film polycrystalline silicon solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, no. 1-2, pp. 23 – 28, 1998.

[74] P.-J. Ribeyron, A. Beaumont, C. Lagahe, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, and A. Laugier, "Thin film monocrystalline silicon on cheap substrate: an innovative approach based on ion implantation or porous silicon, silicon epitaxy and back contact design," in proceedings of the *18th European PV Solar Energy Conference*, 2002.

[75] F. Dross, A. Milhe, J. Robbelein, I. Gordon, P.-O. Bouchard, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Slim-cut: a kerf-loss-free method for wafering 50- μm -thick crystalline Si wafers based on stress-induced lift-off," in proceedings of the *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2008.

[76] R. Rao, L. Mathew, S. Saha, S. Smith, D. Sarkar, R. Garcia, R. Stout, A. Gurmu, D. Ahn, D. Xu, D. Jawarani, E. Onyegam, M. Hilali, S. Banerjee, and J. Fossum, "A novel

low cost 25 μ m thin exfoliated monocrystalline Si solar cell technology,” in proceedings of the *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2011.

[77] F. Henley, S. Kang, Z. Liu, L. Tian, J. Wang, and Y. Chow, “Kerf-free 20-150 μ m c-Si wafering for thin PV manufacturing,” in proceedings of the *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 2DP.2.2, 2009.

[78] M. H. Clark, S. B. Herner, and M. M. Hilali, “Selective etch for damage at exfoliated surface,” Brevet Etats-Unis 12/484,271, 2011.

[79] A. Straboni, “Sintered semiconductor material,” brevet français N° 03/04 676 FR, 2003.

[80] K. Derbouz, “Etude du frittage du silicium pour application aux cellules solaires photovoltaïques,” Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2006.

[81] P. Bellanger, “Etude d’un procédé de recristallisation de plaquettes de silicium fritté pour la réalisation de cellules solaires photovoltaïques,” Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2010.

[82] A. Sow, “Purification et dopage de poudres de silicium pour la préparation de plaquettes frittées destinées à des applications solaires photovoltaïques,” Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2011.

[83] <http://www.silicontile.fr/>

[84] M. Grau, D. Blangis, S. Lindekugel, S. Janz, S. Reber, and A. Straboni, “High Voc crystalline silicon thin film solar cells through recrystallised wafer equivalent applied to sintered silicon,” in proceedings of the *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 3AV.1.42, 2009.

[85] R. B. Bergmann and J. H. Werner, “The future of crystalline silicon films on foreign substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 403-404, pp. 162 – 169, 2002.

[86] A. Straboni, “Recristallisation complète de plaquettes semi-conductrices,” brevet français 09/55 179 FR, 2009.

[87] T. Kieliba, “Zone-melting recrystallisation for crystalline silicon thin-films solar cells,” Thèse de Doctorat, Konstanz University, 2006.

[88] C. Pinto, J. Serra, M. Brito, R. Gamboa, J. M. Alves, and A. Vallera, “Zone melting recrystallization of self supported silicon ribbons obtained by fast cvd from silane,” in proceedings of the *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2006.

[89] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, and E. Ose, “Multicrystalline silicon thin film solar cells on glass,” in proceedings of the *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 2CV.2.05, 2004.

- [90] A. Baghdadi and R. W. Gurtler, "Recent advances in ribbon-to-ribbon crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 50, no. 1, pp. 236 – 246, 1980.
- [91] F. Secco d'Aragona, "Dislocation etch for (100) planes in silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, no. 7, pp. 948–951, 1972.
- [92] L. Royer, "Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes," *Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie*, vol. 51, pp. 7–159, 1928.
- [93] H. Schneider, V. Ruth, J. Hunt, H. Langer, U. Broehl, J. Fruehauf, and L. Ickert, *Advances in Epitaxy and Endotaxy*, ser. Material Science Monographs. Elsevier, 1990, no. 53.
- [94] J. Bloem, "Nucleation and growth of silicon by CVD," *Journal of Crystal Growth*, vol. 50, no. 3, pp. 581 – 604, 1980.
- [95] J. Bloem, Y. Oei, H. D. Moor, J. Hanssen, and L. Giling, "Near equilibrium growth of silicon by CVD I. The Si-Cl-H system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 65, no. 1-3, pp. 399 – 405, 1983.
- [96] W. A. P. Claassen and J. Bloem, "Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon: II. The SiH_2Cl_2 - H_2 - N_2 - HCl system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 50, no. 4, pp. 807 – 815, 1980.
- [97] V. S. Ban and S. L. Gilbert, "Chemical processes in vapor deposition of silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, no. 10, pp. 1382–1388, 1975.
- [98] T. Aoyama, Y. Inoue, and T. Suzuki, "Gas phase reactions and transport in silicon epitaxy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 1, pp. 203–207, 1983.
- [99] C. E. Morosanu, D. Iosif, and E. Segal, "Vapour growth mechanism of silicon layers by dichlorosilane decomposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 61, no. 1, pp. 102 – 110, 1983.
- [100] A. A. Chernov, "Growth kinetics and capture of impurities during gas phase crystallization," *Journal of Crystal Growth*, vol. 42, pp. 55 – 76, 1977.
- [101] J. Bloem, "High chemical vapour deposition rates of epitaxial silicon layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 18, no. 1, pp. 70 – 76, 1973.
- [102] E. Sirtl, L. P. Hunt, and D. H. Sawyer, "High temperature reactions in the silicon-hydrogen-chlorine system," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 121, no. 7, pp. 919–925, 1974.
- [103] M. Lemiti, *Vapor Phase Epitaxy*. Springer, 2009, ch. in Crystal Growth of Si for Solar Cells, p. 159.

- [104] J. L. Regolini, D. Bensahel, J. Mercier, and E. Scheid, "Silicon selective epitaxial growth at reduced pressure and temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 96, no. 3, pp. 505 – 512, 1989.
- [105] K. I. Cho, J. W. Yang, C. S. Park, and S. C. Park, "Selective epitaxial growth of silicon by CVD and its thermodynamic consideration," in proceedings of the *10th Conference on Chemical Vapor Deposition*, ser. The Electrochemical Society, pp. 379–388, 1987.
- [106] J. Korec and M. Heyen, "Modeling of chemical vapor deposition : I. general considerations," *Journal of Crystal Growth*, vol. 60, no. 2, pp. 286 – 296, 1982.
- [107] J. Bloem and W. A. P. Claassen, "Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon : I. The SiH_4 - HCl - H_2 system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 49, no. 3, pp. 435 – 444, 1980.
- [108] J. Bloem, "Equilibrium and kinetics in the chemical vapour deposition of silicon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 31, pp. 256 – 263, 1975.
- [109] R. Pollard and J. Newman, "Silicon deposition on a rotating disk," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 3, pp. 744–752, 1980.
- [110] H. K. Moffat and K. F. Jensen, "Three-dimensional flow effects in silicon CVD in horizontal reactors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, no. 2, pp. 459–471, 1988.
- [111] S. K. Tung, "The effects of substrate orientation on epitaxial growth," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 112, no. 4, pp. 436–438, 1965.
- [112] W. Kossel, "Zur Theorie des Kristallwachstums," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 1927, pp. 135–143, 1927.
- [113] I. Stranski, "Zur Theorie des Kristallwachstums," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 136, p. 259, 1928.
- [114] J. G. E. Gardeniers and L. J. Giling, "Vapour growth of silicon: growth anisotropy and adsorption," *Journal of Crystal Growth*, vol. 115, no. 1-4, pp. 542 – 550, 1991.
- [115] J. Gardeniers, M. Mooren, and L. Giling, "Roughening effects during silicon CVD studied by the use of hemispherical substrates," *Surface Science*, vol. 236, no. 1-2, pp. 85 – 102, 1990.
- [116] T. Vermeulen, J. Poortmans, M. Caymax, F. Duerinckx, S. Maene, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens, N. Mason, and T. Bruton, "Application of industrial processing techniques to thin film crystalline solar cells on highly doped defected silicon substrates," in proceedings of the *2nd World Conference And Exhibition On Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1998.
- [117] C. V. D. Brekel, "Growth rate anisotropy and morphology of autoepitaxial silicon films from $SiCl_4$," *Journal of Crystal Growth*, vol. 23, no. 4, pp. 259 – 266, 1974.

- [118] A. Voigt, B. Steiner, W. Dorsch, J. Krinke, M. Albrecht, H. Strunk, and G. Wagner, "Solution growth of silicon on multicrystalline Si substrate: growth velocity, defect structure and electrical activity," *Journal of Crystal Growth*, vol. 166, no. 1-4, pp. 694 – 699, 1996.
- [119] B. J. Baliga, "Defect control during silicon epitaxial growth using dichlorosilane," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, no. 5, pp. 1078–1084, 1982.
- [120] L. Giling, "Mechanisms of chemical vapour deposition," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 1-3, pp. 117 – 138, 1983.
- [121] P. D. Agnello, T. O. Sedgwick, and J. Cotte, "Growth rate enhancement of heavy n- and p-type doped silicon deposited by atmospheric-pressure chemical vapor deposition at low temperatures," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 9, pp. 2703–2709, 1993.
- [122] P. Rai-Choudhury and E. Salkovitz, "Doping of epitaxial silicon: Effect of dopant partial pressure," *Journal of Crystal Growth*, vol. 7, no. 3, pp. 361 – 367, 1970.
- [123] A. S. Grove, A. Roder, and C. T. Sah, "Impurity distribution in epitaxial growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 3, pp. 802–810, 1965.
- [124] S. Quoizola, "Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût," Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2003.
- [125] S. Reber, M. Arnold, D. Pocza, and N. Schillinger, "ConCVD and ProConCVD: Development of high-throughput CVD tools on the way to low-cost silicon epitaxy," in proceedings of the *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 3AV.1.27, 2009.
- [126] T. Kunz, I. Burkert, R. Auer, A. Lovtsus, R. Talalaev, and Y. Makarov, "Convection-assisted chemical vapor deposition (CoCVD) of silicon on large-area substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 6, pp. 1112 – 1117, 2008.
- [127] A. W. Stephens and M. A. Green, "Effectiveness of 0.08 molar iodine in ethanol solution as a means of chemical surface passivation for photoconductance decay measurements," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 45, no. 3, pp. 255 – 265, 1997.
- [128] D. Walter, P. Rosenits, F. Kopp, S. Reber, B. Berger, and W. Warta, "Determining the minority carrier lifetime in epitaxial silicon layers by microwave-detected photoconductivity measurements," in proceedings of the *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, no. 2CV.3.1, 2010.
- [129] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [130] M. Fathi, "Delineation of crystalline extended defects on multicrystalline silicon wafers," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2007, p. 18298, 2007.

- [131] J.-F. Lelievre, “Élaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques,” Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2007.
- [132] B. Bazer-Bachi, “Développement et mise au point d’un procédé innovant de diffusion des dopants n et p pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium,” Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2010.
- [133] A. Mette, D. Pysch, G. Emanuel, D. Erath, R. Preu, and S. W. Glunz, “Series resistance characterization of industrial silicon solar cells with screen-printed contacts using hotmelt paste,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, no. 6, pp. 493–505, 2007.
- [134] V. Yelundur, B. Damiani, V. Chandrasekaran, A. Adedokun, A. Payne, X. Wang, D. Meier, B. McPherson, A. Rohatgi, A. Gupta, R. Low, P. Sullivan, and J. Mullin, “First implementation of ion implantation to produce commercial silicon solar cells,” in proceedings of the *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 2AO.1.2, 2011.
- [135] L. Tous, M. Récaman-Payo, M. Ngamo, J. Hernández, J. Poortmans, and R. Mertens, “Evaluating contact resistance using epitaxially grown phosphorous emitters,” in proceedings of the *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. 2BV.2.5, 2011.
- [136] C. Boulord, “Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement,” Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2011.
- [137] A. Barnett, R. Hao, C. Murcia, A. Lochtefeld, C. Leitz, A. Gerger, and M. Curtin, “Independent approaches to increase voltage and current in thin crystalline silicon solar cells,” in proceedings of the *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2011.
- [138] R. V. D’Aiello, P. H. Robinson, and H. Kressel, “Epitaxial silicon solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 28, no. 4, p. 231, 1976.
- [139] B. Ellis and T. Moss, “Calculated efficiencies of practical GaAs and Si solar cells including the effect of built-in electric fields,” *Solid-State Electronics*, vol. 13, no. 1, pp. 1 – 24, 1970.
- [140] F. A. Lindholm and Y. H. Chen, “Current-voltage characteristic for bipolar p-n junction devices with drift fields, including correlation between carrier lifetimes and shallow-impurity concentration,” *Journal Of Applied Physics*, vol. 53, no. 12, pp. 8863–8866, 1982.
- [141] R. Bell and M. Cretella, “Effect of doping gradients on solar cell efficiency,” in proceedings of the *18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1985.
- [142] K. J. Weber, A. Cuevas, and A. W. Blakers, “The influence of drift fields in thin silicon solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 45, no. 2, pp. 151 – 160, 1997.
- [143] M. A. Green, “Do built-in fields improve solar cell performance?” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 17, no. 1, pp. 57–66, 2009.

- [144] E. Guillermain, “Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux : technologie et application à la bio-détection,” Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2008.
- [145] D. L. Windt, “IMD – software for modeling the optical properties of multilayer films,” *Computers in Physics*, vol. 12, no. 4, pp. 360–370, 1998.
- [146] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley, 2007.
- [147] W. Theiß, “Optical properties of porous silicon,” *Surface Science Reports*, vol. 29, no. 3–4, pp. 91 – 192, 1997.
- [148] L. Canham, *Properties of Porous Silicon*, 1997.
- [149] T. Nychyporuk, “Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l’anodisation électrochimique : élaboration, propriétés physicochimiques et applications,” Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2006.
- [150] V. Lehmann and U. Gösele, “Porous silicon formation: A quantum wire effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 8, pp. 856–858, 1991.
- [151] C. Jamois, C. Li, E. Gerelli, R. Orobtschouk, T. Benyattou, A. Belarouci, Y. Chevolot, V. Monnier, and E. Souteyrand, *New Concepts of Integrated Photonic Biosensors Based on Porous Silicon*. InTech, 2011.
- [152] S.-F. Chuang, S. D. Collins, and R. L. Smith, “Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study,” *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 7, pp. 675–677, 1989.
- [153] M. Guendouz, P. Joubert, and M. Sarret, “Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 69–70, no. 0, pp. 43 – 47, 2000.
- [154] N. Ott, M. Nerding, G. Muller, R. Brendel, and H. P. Strunk, “Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 497–503, 2004.
- [155] G. Müller and R. Brendel, “Simulated annealing of porous silicon,” *physica status solidi (a)*, vol. 182, no. 1, pp. 313–318, 2000.
- [156] M. M. Hassan, M. Y. Ghannam, J. Poortmans, and R. Mertens, “A quantitative stress-related model for the evolution of the pore size in porous silicon during high temperature annealing,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 253, no. 1–2, pp. 269 – 273, 2006.
- [157] T. Rinke, R. Bergmann, and J. Werner, “Quasi-monocrystalline silicon for thin-film devices,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 68, pp. 705–707, 1999.
- [158] M. Ben-Chorin, F. Möller, and F. Koch, “Nonlinear electrical transport in porous silicon,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 4, pp. 2981–2984, 1994.

- [159] W. D. Kingery and M. Berg, "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion," *Journal of Applied Physics*, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1212, 1955.
- [160] D. L. Johnson, "New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data," *Journal Of Applied Physics*, vol. 40, no. 1, pp. 192–200, 1969.
- [161] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques," *Techniques de l'Ingénieur*, no. AF 6 620, 2005.
- [162] R. L. Coble, "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models," *Journal Of Applied Physics*, vol. 32, no. 5, pp. 787–792, 1961.
- [163] C. Greskovich and J. H. Rosolowski, "Sintering of covalent solids," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, no. 7-8, pp. 336–343, 1976.
- [164] F. F. Y. Wang, S. Bhaduri, T. A. Baum, and K. M. Krishnan, "Hot pressing of silicon," *Sintering Processes*, vol. 13, pp. 289–294, 1979.
- [165] H.-J. Möller and G. Welsch, "Sintering of ultrafine silicon powder," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 6, pp. 320–325, 1985.
- [166] A. N. Béré, "Préparation des substrats actifs par frittage de poudre de silicium pour application photovoltaïque - étude des cinétiques de broyage et de frittage - caractérisations physiques et électriques," Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2001.
- [167] A. Derbouz, A. Straboni, A. Archambault, F. Valdivieso, and E. Bere, "Production of polycrystalline silicon sheets for photovoltaic applications by pressing and sintering of silicon powders," in proceedings of the *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2004.
- [168] D. Rover, P. Basore, and G. Thorson, "Solar cell modeling on personal computers," in proceedings of the *18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1985.
- [169] P. Papet, "Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin," Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2007.
- [170] A. Baudrant, F. Tardif, and C. Wyon, *Caractérisation et nettoyage du silicium*, Lavoisier ed., 2003.
- [171] A. G. Olszak, J. Schmit, and M. G. Heaton, "Interferometry: Technology and applications," Documentation technique de Veeco.

Annexe 1. LE PROCEDE DE FRITTAGE DE SILICIUM

a) Principe de fonctionnement

Le frittage est le passage d'un état compact pulvérulent à celui de matériau cohérent sous l'action de la chaleur. Il se produit en formant des liaisons rigides entre les particules de la poudre, mais sans atteindre la fusion totale du matériau. Dans le cas du silicium, les liaisons qui se forment sont covalentes, ce qui nécessite une forte énergie d'activation. La force motrice provient alors de l'application d'une pression extérieure, c'est le frittage sous charge.

En raison de sa surface spécifique élevée, l'énergie de surface d'une poudre est haute. Le frittage a pour effet de réduire l'énergie libre liée au système, et est par conséquent un procédé irréversible. Dans le cas d'un frittage naturel (c'est-à-dire sans pression appliquée), la force motrice du frittage est la courbure de la surface des particules, qui induit de grandes forces de compression sur les grains et forces de tension au niveau des pores. C'est pourquoi l'état final, comprenant moins de surface et une plus faible courbure, est plus stable thermodynamiquement. Pour un frittage sous charge, cette force motrice est supplantée par la pression appliquée.

Sous l'action de la chaleur et la pression appliquée, la matière va se déplacer de sorte de réduire l'énergie libre. Il en résulte soit un grossissement des grains (mûrissement d'Ostwald), soit une soudure des grains, avec ou sans densification.

L'interaction de deux grains peut être modélisée par deux sphères en contact [159]. Les mécanismes de déplacement de matière depuis les grains vers le pont entre les grains sont représentés sur la Fig. 1. Depuis la surface du grain peuvent se produire un transport gazeux (1) par diffusion gazeuse ou par évaporation-condensation, une diffusion par la surface (2) ou à travers le volume du grain (3). Depuis le joint de grain la matière peut être transportée par le volume (4) ou le joint de grain (5), enfin le transport peut aussi s'effectuer depuis le volume du grain par déformation plastique. Tous ces mécanismes peuvent avoir lieu simultanément [160].

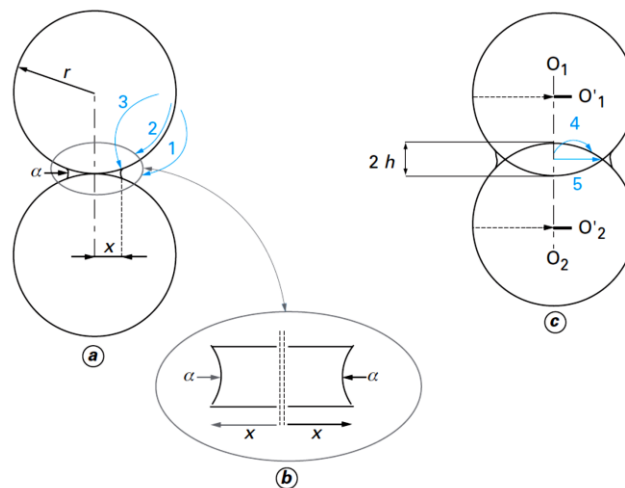


Fig. 1 Mécanismes de transport de matière lors du frittage : (1) transport gazeux, (2) diffusion superficielle, (3) diffusion en volume depuis la surface, (4) diffusion en volume depuis les joints de grains, (5) diffusion aux joints de grains. [161]

Ces mécanismes de transport de matière permettent, dans un premier temps, la formation de ponts et dans un deuxième temps, l'élimination de la porosité ouverte, c'est-à-dire coalescence à

travers tout le matériau, puis fermée [162]. Le résultat est un échantillon de densité approchant celle du matériau massif.

b) Historique

En ce qui concerne le silicium, le frittage a été étudié pour la première fois en 1976 en frittage naturel (sans pression appliquée), montrant que des poudres peuvent être frittées de la sorte avec une taille de grains de 60 nm, mais pas pour une taille de 230 nm et au-delà [163], le silicium ayant auparavant été considéré comme infritté. En 1979 un frittage sous charge de poudre de silicium est réalisé. Cette étude montre l'importance de la température pour la densification et de la durée du plateau à haute température pour le grossissement des grains [164]. Dans le cas de poudres oxydées en surface, il est montré par la suite que les mécanismes de diffusion en volume sont prépondérants [165]. C'est en 2001 que le silicium fritté est pour la première fois étudié pour des applications photovoltaïques, lors de la thèse d'E. Béré, portant principalement sur le broyage de silicium et son frittage naturel [166]. Les caractéristiques électriques des échantillons y sont analysées. En 2003 les brevets CNRS/Université de Poitiers sur le frittage de silicium sont déposés. Puis dans sa thèse, K. Derbouz établit pour le frittage sous charge une relation semi-empirique liant la porosité du fritté à la température, la pression et la durée du frittage [80]. Les travaux de ces deux thèses, encadrées par le Pr. Alain Straboni, ont donné naissance au procédé de S'TILE.

c) Méthodes expérimentales

La poudre utilisée pour le procédé de S'TILE est un sous-produit de la fabrication de silicium purifié par lit fluidisé (cf. I.1.3.1), ou bien une poudre formée par broyage de silicium UMG. Il s'agit d'une poudre non oxydée en surface car stockée sous atmosphère inerte, d'une taille de grain allant de submicronique à plusieurs dizaines de micromètres selon les cas.

Lors du procédé de fabrication, la poudre de silicium est dans un premier temps comprimée à température ambiante pour former la pièce en cru. Lors de cette étape, les grains se réarrangent par glissement. Puis, en chauffant le matériau sous charge, le frittage peut avoir lieu.

Les étapes du processus de frittage de silicium ont été analysées par dilatométrie (Fig. 2) [80,166]. Dans les conditions expérimentales de ce travail, il a été montré que la phase de formation des ponts se déroule entre 1000°C et 1150°C environ et celle d'élimination de la porosité est au-delà de 1150°C. La morphologie microscopique des poudres et des frittés a également été caractérisée par MEB (Fig. 3). On trouve des grains d'une taille de plusieurs micromètres, avec une répartition des tailles différente de celle de la poudre initiale.

La société S'TILE utilise deux presses de frittage, l'une à chauffage résistif fabriquée par Thermal Technology pouvant fabriquer des échantillons jusqu'à 90 mm de diamètre et l'autre à chauffage inductif fabriquée en interne permettant de fritter jusqu'à 200 mm de diamètre.

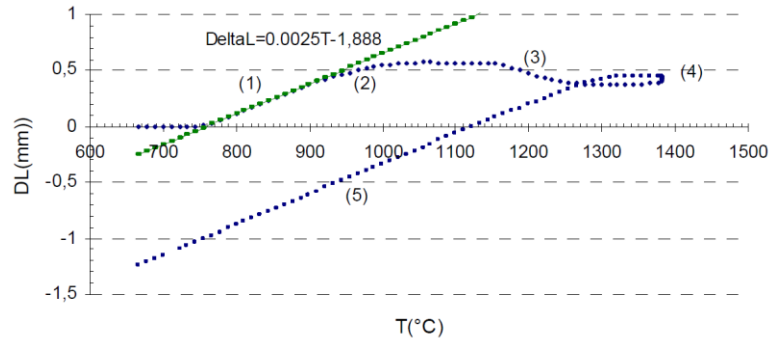


Fig. 2 Étude dilatométrique du frittage de poudre de silicium. DeltaL est le déplacement des pistons en mm, correspondant à la dilatation du solide en cours de frittage. (1) dilatation par chauffage, (2) début du frittage par formation des joints de grains, (3) élimination de la porosité, (4) légère dilatation par grossissement des grains, (5) contraction par refroidissement. [167]

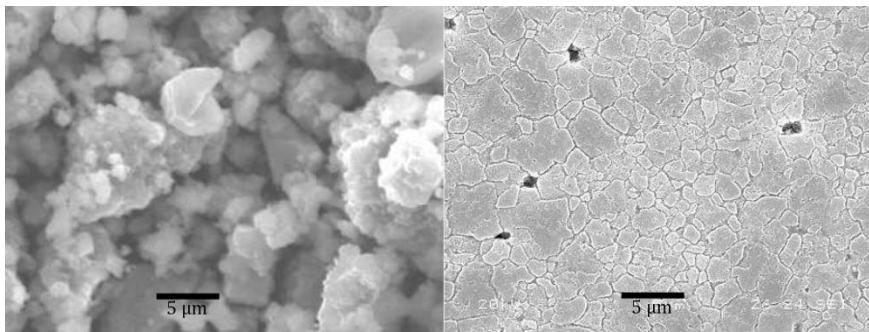


Fig. 3 Images de microscopie électronique à balayage d'une poudre de silicium (à gauche) et d'un fritté (à droite). [80]

Les poudres, manipulées en boîte à gants sous atmosphère inerte afin d'éviter la formation d'oxyde natif, sont tout d'abord compactées à température ambiante sous forme de plaquettes épaisses puis insérées entre deux contre-pistons de graphite recouverts de carbure de silicium pour faire barrière aux impuretés et de nitrure de silicium pour éviter le collage des frittés. Il est possible d'empiler plusieurs échantillons de sorte de les fritter par lots. Après avoir purgé les gaz dans l'enceinte, le frittage se déroule à pression atmosphérique sous balayage d'argon. Le frittage s'effectue à une pression de plusieurs dizaines de MPa et à une température inférieure à 1414 °C. Les plaquettes sont dopées pendant le frittage en introduisant du bore dans l'enceinte. Le chauffage s'effectue soit par rayonnement radiatif d'un résistor en graphite, soit par induction électromagnétique dans les contre pistons.

Le frittage des poudres de silicium permet d'obtenir une plaquette consolidée mécaniquement et d'une densité contrôlée, de 50 % à presque 100 % du silicium massif selon les paramètres expérimentaux. Ses grains sont d'une taille comparable à celle des grains de la poudre initiale.

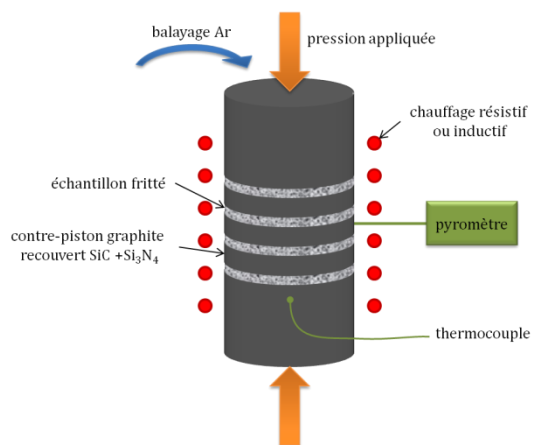


Fig. 4 Schéma des dispositifs de frittages de S'TILE.

Annexe 2. METHODES EXPÉRIMENTALES

Si la mesure de la courbe courant-tension sous éclairage nous fournit les grandeurs les plus importantes pour évaluer la qualité d'une cellule, il est nécessaire de procéder à d'autres caractérisations afin de comprendre les raisons d'une baisse ou d'une hausse de rendement.

a) Réponse spectrale des cellules photovoltaïques

La réponse spectrale permet d'identifier pour quelles longueurs d'onde se produit une modification du rendement. Connaissant la profondeur d'absorption du silicium (Figure I-9), on peut déduire la recombinaison de différentes zones le long de l'épaisseur de la cellule.

Dans la mesure où les photons des plus faibles longueurs d'onde ont une forte absorption, ils sont absorbés intégralement dans une zone très proche de la face avant de la cellule, typiquement l'émetteur. Au contraire, les photons dans l'infrarouge seront absorbés dans toute l'épaisseur, si bien qu'en face arrière de la cellule, ils sont les seuls à être absorbés. De même, à chaque gamme de longueurs d'onde correspondra une zone spécifique de la cellule.

Le spectre de réponse spectrale correspond au courant de court-circuit issu de la cellule quand elle est éclairée d'une lumière monochromatique, et ce pour chaque longueur d'onde. On en déduit le spectre du rendement quantique externe, qui est le pourcentage d'électrons collectés par rapport au nombre de photons incidents.

$$RQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} RS(\lambda) = \frac{hc I_{cc}(\lambda)}{q\lambda P_i(\lambda)} \quad (57)$$

où RQE est le rendement quantique externe
 h la constante de Planck
 c la vitesse de la lumière dans le vide
 λ la longueur d'onde de la lumière incidente
 RS la réponse spectrale

Le rendement quantique externe inclut les pertes optiques. Pour s'en affranchir de sorte d'identifier les zones de recombinaison, on utilise le rendement quantique interne.

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (58)$$

avec R et T respectivement la réflexion et la transmission de la cellule. Pour une cellule épaisse, ou une cellule mince sur un substrat épais non transparent, avec une métallisation en pleine plaque en face arrière, on néglige généralement la transmission. un exemple de ces spectres est représenté en Fig. 5.

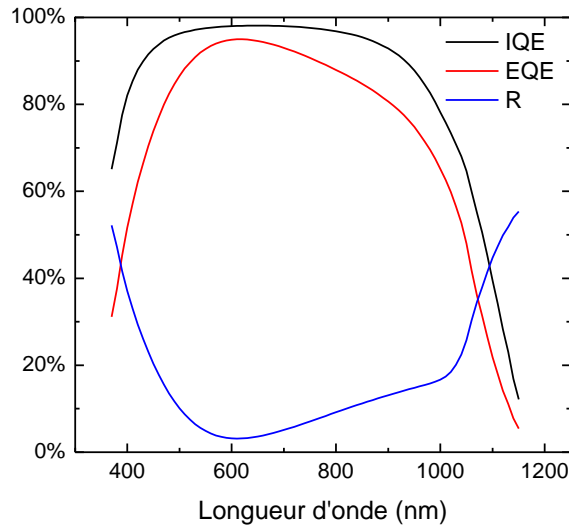


Fig. 5 Rendements quantiques interne et externe et réflectivité d'une cellule photovoltaïque typique de silicium cristallin de 220 μm d'épaisseur, la transmission est supposée nulle (simulation PC1D [168]).

Afin de mesurer le rendement quantique externe et la réponse spectrale, nous utilisons un dispositif avec une lampe au Xénon, dont le faisceau est haché par un système rotatif. La lumière blanche est décomposée par un monochromateur, et le faisceau monochromatique en sortie éclaire une partie de la cellule solaire. La cellule est en régime de court-circuit et son courant est traité par un convertisseur courant-tension avec amplification puis le signal est extrait par une détection synchrone, liée au hacheur de faisceau, et acquis numériquement. Un balayage en longueurs d'ondes nous permet d'obtenir un spectre proportionnel à la réponse spectrale. La comparaison avec le spectre d'une cellule de référence mène à l'obtention du spectre de rendement quantique externe.

La mesure de la réflectivité est similaire et utilise en partie le même équipement. La lumière monochromatique hachée éclaire cette fois-ci la cellule solaire à travers une sphère intégrante, recouverte en son intérieur d'un matériau assurant une réflexion proche de 100 %. La lumière ayant été réfléchi sur l'échantillon, diffuse ou spéculaire, se réfléchit à nouveau sur les parois internes de la sphère, qui n'a que trois ouvertures : celle par laquelle est entré le faisceau, celle où se trouve l'échantillon et celle où se trouve un capteur, qui détectera alors un signal proportionnel à la lumière réfléchi par l'échantillon. Le signal du détecteur est, comme pour la réponse spectrale, envoyé vers le convertisseur et la détection synchrone. La comparaison du spectre d'une cellule et de celui d'un échantillon de référence permet alors d'extraire le spectre de réflectivité.

b) Extraction des courants de saturation des cellules solaires

Connaître les courants de saturation d'une cellule solaire permet de mieux comprendre la forme de la courbe courant-tension sous éclairage ainsi que la tension de circuit ouvert de la

cellule. Ces valeurs peuvent être extraites soit de la courbe courant-tension dans l'obscurité, soit de la courbe SunsVoc. La première est mesurée grâce à une alimentation électrique à quatre cadrans. En balayant la cellule en tension et en mesurant son courant, on obtient une courbe comme celle de la Fig. 6.

Le SunsVoc est un appareil de mesure commercialisé par la société Sinton Consulting. La courbe est mesurée en faisant varier l'éclairement d'une cellule, et en mesurant pour chaque éclairement la valeur de la tension aux bornes de la cellule. Il en résulte une courbe très similaire à celle de la Fig. 6, à part deux choses : la résistance série n'affecte pas la courbe, et l'axe des ordonnées de la courbe est en nombre de soleils à la place de la densité de courant, cependant ces deux valeurs sont proportionnelles, en prenant la valeur du courant de court-circuit sous éclairement à un soleil comme facteur multiplicatif. Le traitement des deux courbes se fait alors de la même manière.

Sur ces courbes, l'influence de la résistance shunt n'est sensible qu'aux faibles tensions. En augmentant la tension, l'influence de la diode virtuelle de densité de courant de saturation J_{02} et de facteur d'idéalité $n_2 = 2$ se fait sentir, puis celle de l'autre diode, ayant J_{01} et $n_1 = 1$ pour paramètres. Enfin, aux valeurs élevées de tension, la résistance série devient prépondérante dans le cas de la courbe $I(V)$ dans l'obscurité. L'influence des différentes composantes de l'équation (3) de la page 28 est représentée graphiquement en Fig. 6.

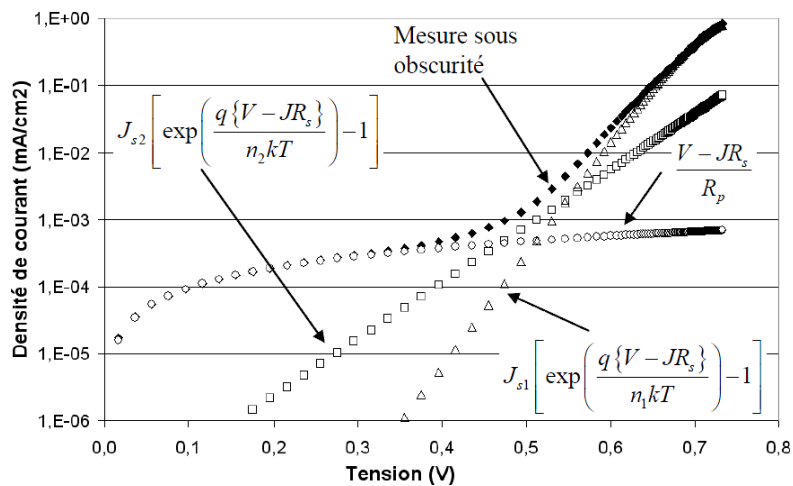


Fig. 6 Représentation d'une courbe courant-tension sous l'obscurité d'une cellule typique, avec ses composantes. [169]

Les paramètres des cellules sont déterminés en les ajustant de sorte de tracer une courbe qui soit superposée aux points expérimentaux. La recombinaison augmentera J_{01} si elle a lieu dans la zone de charge d'espace ou J_{02} si elle se produit dans les zones quasi-neutres. La portion de courbe correspondante sera alors déplacée vers le haut sur le graphique. Cela affectera alors la tension de circuit ouvert, qui est l'ordonnée du point de la courbe à la valeur du courant de court-circuit ou à un soleil, respectivement pour une courbe $I(V)$ sous obscurité ou pour une courbe SunsVoc. Cela affectera aussi le facteur d'idéalité à un soleil de la cellule, qui est lié à la pente de la courbe en ce même point.

Dans certains cas, la recombinaison est si élevée que les courbes $I(V)$ sous obscurité et SunsVoc ne peuvent pas être ajustées avec les valeurs de n_1 et n_2 usuelles.

c) Mesures LBIC

La mesure LBIC, pour *Light* ou *Laser Beam Induced Current*, est une méthode de caractérisation permettant de cartographier la génération de courant dans une cellule solaire, et d'identifier ainsi les zones fournissant plus ou moins de courant. Au laboratoire, quatre lasers sont utilisés, de longueurs d'onde 532, 632, 780 et 980 nm. La comparaison des résultats entre plusieurs longueurs d'ondes permet, par exemple, d'identifier à quelle profondeur de la cellule se situe une zone recombinante.

Un faisceau laser, alimenté par un signal carré, illumine une petite zone de la cellule. Le courant de court-circuit induit est mesuré en envoyant le signal de sortie vers un convertisseur courant-tension avec amplification, puis le signal est modulé par une détection synchrone, reliée au signal d'alimentation du laser. La cellule étant placée sur une table de déplacement XY automatisée, l'opération est répétée pour de nombreuses positions, de sorte de pouvoir cartographier la cellule.

d) Détection d'impuretés par spectroscopie de masse d'ions secondaires

Pour détecter des impuretés, et surtout des dopants, dans un échantillon de silicium, nous avons utilisé la technique de spectroscopie de masse d'ions secondaires ou SIMS, pour *Secondary Ion Mass Spectroscopy*. Cette technologie, utilisant un matériel coûteux et complexe, représenté en Fig. 7, consiste en un bombardement de la surface l'échantillon par un faisceau d'ions primaires focalisés. Une partie des espèces pulvérisées est ionisée et ces ions secondaires sont défléchis, filtrés et leur quantité est mesurée par le spectromètre de masse. Au fur et à mesure du bombardement, le cratère formé par le bombardement est plus profond et la variation des ions comptés au cours du temps permet alors d'extraire un profil de profondeur de l'espèce étudiée.

La limite de détection de ce système est, selon l'espèce détectée dans le silicium, de 10^{15} à 10^{16} cm^{-3} . Cette technologie est donc plus adaptée à la détection de dopants, présents en plus grande quantité et distribués non uniformément selon la profondeur, que les autres impuretés. Celles-ci ont été analysées par GDMS (*Glow Discharge Mass Spectroscopy*) et IGA (*Instrumental Gas Analysis*) [82]. Il est à noter également que la spectroscopie de masse tient compte de tous les dopants, qu'ils soient actifs ou non, si bien que l'on peut avoir des différences par rapport à des mesures électriques, ne tenant compte que des dopants actifs.

L'appareillage utilisé ici pour les mesures est un Cameca IMS 4F, le faisceau d'ions primaire est constitué d'oxygène et a une énergie de 12,5 keV. L'échantillon est porté à une tension de +4500 V. Dans le cas des mesures de concentration de phosphore, de l'oxygène est soufflé sur l'échantillon afin d'obtenir un meilleur rendement d'ionisation. La mesure est effectuée sur un diamètre de l'ordre de 20 μm au fond de cratères de 250 μm de diamètre.

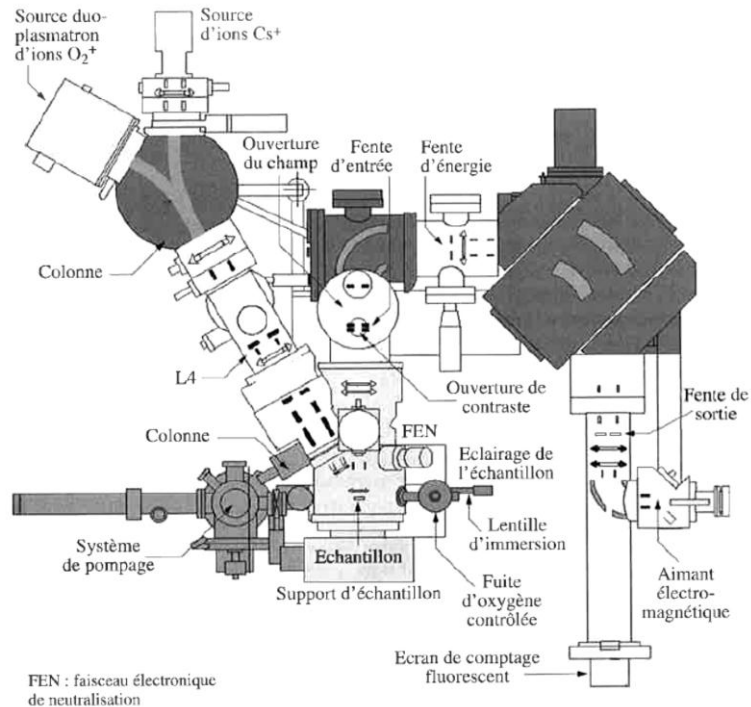


Fig. 7 Schéma d'un appareil de SIMS. [170]

e) Imagerie par microscopie électronique à balayage

Plusieurs MEB sont disponibles au laboratoire INL. La majeure partie des mesures effectuées durant cette thèse l'ont été sur un MEB à effet de champ FEG-SEM Tescan Mira3. Cet appareil est constitué d'une enceinte à vide, d'une colonne optique, d'un porte échantillon et de détecteurs. Un vide de 10^{-7} Pa est atteint en quelques minutes après fermeture de la chambre. Il assuré par une pompe à membranes sèches, une pompe turbomoléculaire et une pompe ionique. Le canon à électrons à effet de champ consiste en un champ électrique intense de 10^8 V/m qui extrait et accélère des électrons depuis une pointe de tungstène, de rayon de courbure $0,5 \mu\text{m}$. La pointe est recouverte de ZrO pour un effet Skottky, qui apporte un gain sur le travail de sortie des électrons. Le courant d'extraction est de l'ordre de $180 \mu\text{A}$ et la tension d'accélération utilisable va de 200 V à 30 kV . Un système électro-optique dans la colonne permet ensuite de focaliser le faisceau sur l'échantillon.

Deux détecteurs d'électrons secondaires ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. L'un est un détecteur classique, situé sur le côté de la colonne et pour lequel le faisceau est défléchi, l'autre est placé dans la lentille de l'objectif de la colonne. Contrairement au premier, pour lequel la colonne écrante les électrons secondaires si l'on se situe à une distance de travail courte, ce détecteur permet d'effectuer de l'imagerie à une distance entre l'échantillon et l'objectif très faible, jusqu'à 1 mm , ce qui permet une résolution améliorée.

Afin d'imager nos couches de silicium poreux, les échantillons sont clivés et positionnés verticalement sur un support qui le maintient par une vis ou par un ressort, juste avant d'être introduits dans l'enceinte de l'appareil. Sous réserve que l'échantillon ne se charge pas pendant la mesure, ce qui peut entraîner un déplacement de l'image, des mesures de distance quantitatives peuvent être effectuées.

f) Mesures d'effet Hall

Afin de quantifier la qualité du matériau d'un échantillon, nous utilisons des mesures de la mobilité des porteurs majoritaires en utilisant l'effet Hall par la méthode de van der Pauw [129]. En faisant passer un courant entre deux points à la surface d'une plaquette, traversée par un champ magnétique perpendiculaire à sa surface, ce courant va être dévié dans la plaquette, perpendiculairement à sa trajectoire sans champ électrique et au champ magnétique, par effet Hall.

Afin de le mesurer, un échantillon de forme carrée est métallisé à ses quatre coins en utilisant un eutectique d'indium-gallium, que l'on fait contacter à l'aide d'une pointe diamantée. Afin de s'affranchir de l'imperfection géométrique de notre échantillon, la résistivité est mesurée en utilisant ces plots, sans champ magnétique appliqué. Sa valeur est égale à

$$\rho = \frac{\pi e R_{14,23} f}{\ln 2} \quad (59)$$

où $R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij}$ est la résistance calculé à partir de la tension mesurée entre les plots k et l et le courant injecté entre les plots i et j , disposés comme sur la Fig. 8.

e est l'épaisseur de l'échantillon

f est un facteur, voisin de 1 dans notre cas, déterminé en calculant ρ à partir de $R_{14,23}$.

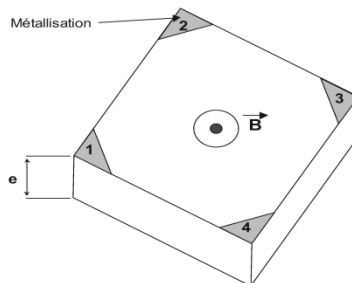


Fig. 8 Schéma de disposition des prises de contact sur l'échantillon pour la mesure d'effet Hall. [124]

Lors de l'application du champ magnétique B , la tension de Hall va être mesurée. Sa valeur est égale à

$$V_H = V_{24} = \frac{B}{nq} \frac{I_{13}}{e} \quad (60)$$

avec n la densité de porteurs majoritaires
 q la charge de l'électron.

L'équation (60) permet alors de déduire la valeur de n . Connaissant la valeur de la résistivité et celle de la densité de porteurs, on peut calculer la mobilité des porteurs majoritaires dans le matériau, dont la formule est rappelée dans l'équation (61).

$$\mu = \frac{1}{n q \rho} \quad (61)$$

Cette technique est valable pour un échantillon de caractéristiques homogènes. Dans le cas d'une couche déposée sur un substrat de silicium, on ne pourra négliger ce dernier que si il n'est pas conducteur (cas d'un substrat non-dopé) ou si une zone de charge d'espace se trouve à l'interface (cas d'un substrat de type opposé à la couche).

g) Profilométrie interférométrique

Afin de déterminer la topologie des échantillons, nous avons utilisé la technique de profilométrie interférométrique. Le principe de cette méthode est de créer des interférences entre la lumière réfléchie par l'échantillon et un faisceau de référence, et de reconstruire la surface à partir des franges d'interférence.

Le dispositif se présente comme un microscope, pour lequel un interféromètre est installé dans l'objectif, comme représenté sur la Fig. 9. Nos mesures sont effectuées lumière blanche et en mode VSI pour *Vertical Scanning Interferometry*, ce qui signifie que, une fois le focus réglé pour être en position de visualiser les interférences, l'objectif va être déplacé verticalement par un moteur ce qui fera bouger les franges. Les images sont acquises et traitées par le logiciel qui reconnaît les angles par l'écart entre les franges et les morphologies par leur motif. La longueur de cohérence de la lumière blanche étant courte, le déplacement vertical permet de plus de se placer à toutes les hauteurs de la surface de l'échantillon.

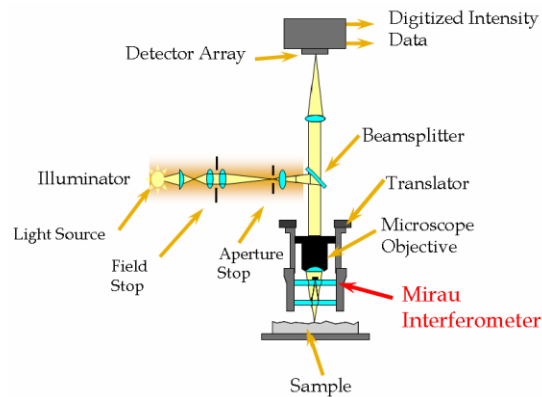


Fig. 9 Schéma du dispositif de profilométrie interférométrique. [171]

Pour une meilleure réflexion, une couche de métal de quelques dizaines de nanomètres est évaporée sur les échantillons.

h) Mesure de résistivité de contact par TLM

Pour déterminer la résistivité de contact entre nos émetteurs épitaxiés et la métallisation, nous avons utilisé la méthode TLM (*Transmission Line Model*). Elle consiste en la mesure de la caractéristique courant-tension entre des plots espacés de différentes distances comme représenté sur la Fig. 10.

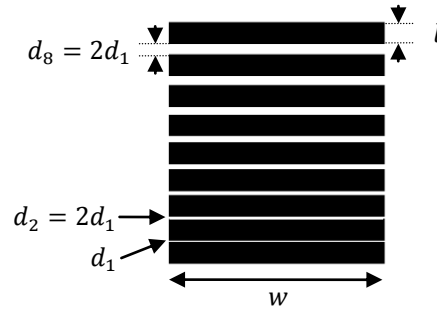


Fig. 10 Motif de métallisation pour la mesure TLM.

La propagation du courant est horizontale sous les contacts, si bien que la densité de courant décroît exponentiellement sous les contacts, avec une longueur caractéristique L_T , appelée longueur de transfert. Les résistances extraites des caractéristiques courant-tension sont égales à

$$R_i = \frac{R_{\square}}{w} d_i + 2R_c \quad (62)$$

avec les conventions de la Fig. 10, R_{\square} la résistance carrée de l'émetteur et R_c la résistance de contact. Pour $l \gg L_T$, on a

$$R_c = \frac{\rho_c}{w} \quad (63)$$

où ρ_c est la résistivité de contact. En traçant la droite de la résistance mesurée, en fonction de la distance entre les plots, on obtient la résistance et la résistivité de contact par l'ordonnée à l'origine et la résistance carrée par la pente de la droite.

Ce calcul n'est valable que pour le cas où la résistance de couche (ou résistance carrée) sous les contacts est égale celle entre les contacts, ce qui ne sera pas le cas pour un contact allié comme l'aluminium silicium ou un émetteur sélectif.

i) Mesure 4 pointes transverse

Nous avons élaboré une méthode de mesure pour déterminer et quantifier si une plaquette de semiconducteur est homogène du point de vue résistif dans son épaisseur ou pas. Le principe physique de cette mesure, basé sur la méthode de mesure 4 pointes classique, est expliqué en IV.2.5.2. Il implique l'utilisation de quatre pointes, alignées et régulièrement espacées, les deux premières d'un côté du wafer et les deux autres de l'autre côté.

Afin d'assurer la stabilité mécanique de l'ensemble, nous utilisons deux têtes de 4 pointes du commerce, identiques et placées l'une en face de l'autre. Ainsi en face de chacune des pointes utilisées pour la mesure, se trouve une autre pointe empêchant la plaquette de basculer. Ceci peut être visualisé sur les photos du prototype en Fig. 11. La tête inférieure est déplacée en x et en y à l'aide de verniers afin d'être en face de la tête supérieure. L'échantillon est placé entre les deux têtes 4 pointes et la tête supérieure est baissée à l'aide du vernier de l'axe z. Chacune des pointes est reliée à une fiche électrique, si bien que, selon les branchements, on pourra faire une mesure 4 pointes classique avec les pointes du haut ou celles du bas, faire une mesure

transverse avec les deux pointes en haut à gauche et les deux pointes en bas à droite, ou bien faire une mesure transverse avec les deux pointes en bas à gauche et les deux en haut à droite.

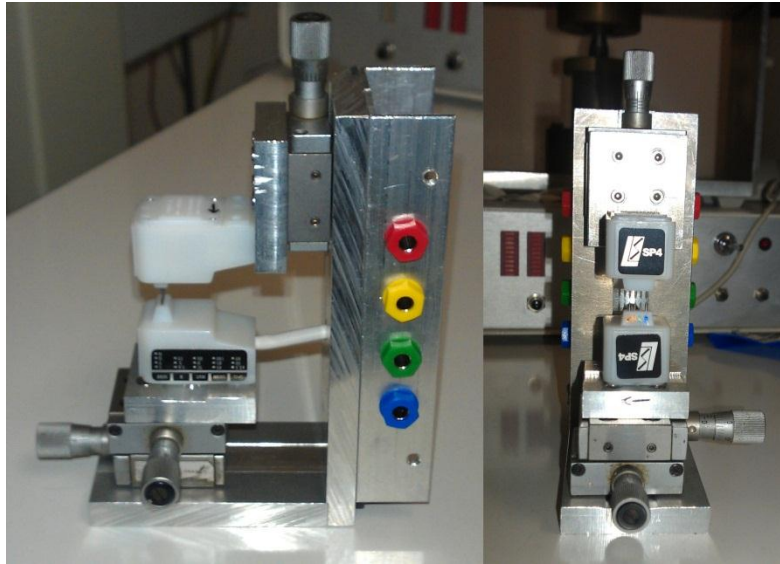


Fig. 11 Photographies du prototype de mesure 4 pointes transverse élaboré au cours de cette thèse.

Annexe 3. TABLEAU DES MEILLEURS RENDEMENTS DE
CELLULES MINCES DE SILICIUM CRISTALLIN OBTENUS DANS
L'ETAT DE L'ART

Annexe 3. Tableau des meilleurs rendements de cellules minces de silicium cristallin obtenus dans l'état de l'art

<i>Approche hauts rendements</i>					Face arrière		Face avant		Contacts	Résultats Cellule				Ref
Organisa- tion/Année	Substrat	Surface (cm ²)	Absorbeur	Tech- nologie	Dopage	couche intermé- diaire	Dopage	Texture, CAR		Vco (mV)	Jcc (mA/ cm ²)	FF (%)	Ren- dem- ent (%)	
UNSW 1995	aucun	4	P-47µm FZ	PERL	N/P ⁺	SiO ₂	N- diffusé, sélectif	pyramides inversées, SiO ₂	Ti/Pd/Ag Al (par points)	699	37,9	81,2	21,5	[47]
Fh. ISE 1997	Mono SiMOX	4	P-46µm	-	BSF P ⁺	SiO ₂	N-diffusé	pyramides inversées, SiO ₂	tout face avant Ti/Pd/Ag	668	37,1	77,5	19,2	[39]
UNSW 1994	Mono CZ P ⁺	4	NPNPN- 17µm	-	BSF P ⁺ 15µm	-	N-épi	pyramides inversées, SiO ₂ /MgF ₂	Ti/Pd/Ag - Al	661	32,8	81,4	17,6	[45]
Fh. ISE 1998	Mono CZ P ⁺	4	P-37µm	EpiWE	BSF P ⁺	-	N-diffusé	pyramides inversées, SiO ₂	N/C	661	32,5	81,9	17,6	[40]
IMEC 2009	Mono CZ P ⁺	4	N-25µm	-	émet- teur P ⁺	Si poreux (Bragg)	FSF N+ diffusé	Wet Etch, ZnS/MgF ₂	Ti/Pd/Ag - Al	627	34,6	77,9	16,9	[43]
IMEC 2009	Mono CZ P ⁺	4	P-20µm	-	BSF P ⁺	Si poreux (Bragg)	N-diffusé N-épi	pyramides, SiO ₂ / ZnS/MgF ₂	Ti/Pd/Ag - Al	626 635	32,1 31,5	78,6 77,5	15,8 15,5	[43]
Fh. ISE 2007	Mono CZ P ⁺	92 21	P-19µm P-18µm	EpiWE	BSF P ⁺	-	N-diffusé N-épi	SiO ₂ / TiO _x /MgF _x	Ti/Pd/Ag - Al	645 646	29,8 29,5	78,6 77,7	15,1 14,8	[41]
Fh. ISE 2007	Multi P ⁺	92	P-28µm P-33µm	EpiWE	BSF P ⁺	-	N-diffusé N-épi	SiO ₂ / TiO _x /MgF _x	Ti/Pd/Ag - Al	645 626	29,4 29,4	73,8 73,9	14,0 13,6	[41]
IMEC 2008	Multi P ⁺	71	P-25µm	-	BSF P ⁺	Si poreux (Bragg)	N-épi	SiN, textu plasma	sérigraphie Ag - Al	605	29,5	77,9	13,9	[44]
Fh. ISE 2003	Mono CZ P ⁺	1	P-30µm	RexWE	BSF P ⁺	SiO ₂	N-diffusé	SiN	Ti/Pd/Ag Al contact par le côté	610	30,9	71,6	13,5	[42]

Annexe 3. Tableau des meilleurs rendements de cellules minces de silicium cristallin obtenus dans l'état de l'art

<i>Substrats bas-coûts</i>					Face arrière		Face avant		Contacts	Résultats Cellule				Ref
Organisa- tion/Année	Substrat	Surface (cm ²)	Absorbeur	Tech- nologie	Dopage	couche intermé- diaire	Dopage	Texture, CAR		Vco (mV)	Jcc (mA/ cm ²)	FF (%)	Ren- dem- ent (%)	
Astropower 1997	N/C	0,5	P- 60-100µm	Silicon- Film	BSF P ⁺	substrat blanc et passivant	N-diffusé	substrat textu, SiO ₂ / ZnS/MgF ₂	N/C (interconnexion monolithique)	566	29,3	75,4	12,5	[61]
IMEC 2005	UMG P ⁺	92	P-20µm	-	BSF P ⁺	-	N-diffusé	textu plasma SiN/MgF ₂	sérigraphie Ag - Al	604	26,4	76,5	12,2	[52]
ZAE B./2008	Graphite	1,7	P-20µm	ZMR	BSF P ⁺	SiC	N-diffusé	SiN	Ti/Pd/Ag - Al	547	32,3	62,8	11,1	[56]
Fh. ISE 2003	SiSiC	1	P-25µm	ZMR	BSF P ⁺	ONO	N-diffusé	TiO ₂ /MgF ₂	tout face avant Ti/Pd/Ag	554	28,9	66,8	10,7	[53]
IMEC 1995	RGS ribbon	4	P-30µm	-	BSF P ⁺	-	N-diffusé	SiO ₂ / ZnS/MgF ₂	Ti/Pd/Ag Al	558	24,5	76,1	10,4	[49]
CSG Solar 2007	verre	94 (20 cellules)	P-2,4µm	CSG (SPC)	BSF P ⁺	Résine réfléchis- sante	N-déposé	textu du verre, SiN	tout face arrière, Al	492	29,5	72,1	10,4	[23]
Kaneka 1998	verre	1,2	i-2µm	STAR (LC)	P	réflecteur	N-déposé	textu du verre, ITO	Ag/ ?	539	24,4	76,8	10,1	[64]
Fh. ISE 2001	SiN	1	P-30µm	ZMR	BSF P ⁺	ONO	N-diffusé	textu humide CAR N/C	tout face avant Ti/Pd/Ag	539	26,1	66,8	9,4	[54]
Fh. ISE 2001	Mullite	1	P-49µm	ZMR	BSF P ⁺	ONO	N-diffusé	Passivation, CAR N/C	tout face avant Ti/Pd/Ag	525	23,8	65,6	8,2	[55]
Fh. ISE/1997	SSP ribbon	N/C	P-40µm	EpiWE	BSF P ⁺	-	N-diffusé	TiO ₂ /MgF ₂	N/C	553	21,8	66,4	8,0	[48]
IMEC 2008	Verre	1	P-3µm	AIC	BSF P ⁺	-	N-aSi- déposé	textu plasma, ITO	évaporés	529	20,7	73	8,0	[57]
UNSW 2007	verre	4	P-4µm	PLAS MA (SPC)	BSF P ⁺	Al	N-déposé	textu du verre, SiN	tout face arrière, Al	491	20,1	70,5	7	[65]

Annexe 3. Tableau des meilleurs rendements de cellules minces de silicium cristallin obtenus dans l'état de l'art

<i>Transfert de couche</i>					Face arrière		Face avant		Contacts	Résultats Cellule				Ref
Organisa- tion/Année	Substrat/ support	Surface (cm ²)	Absorbeur	Tech- nologie	Dopage	couche face arrière	Dopage	Texture, CAR		Vco (mV)	Jcc (mA/ cm ²)	FF (%)	Ren- dem- ent (%)	
ISFH 2011	mono/ aucun	4	P-43μm	PERC	-	ALD AL ₂ O ₃ , SiN, Al	N-diffusé	pyramides, ALD AlO _x , SiN	Al faces avant et arrière	650	37,8	77,6	19,1	[70]
Mitsubishi 1998	Mono SOI/ aucun	96	P-77μm	VEST (ZMR)	BSF P ⁺	métallisa- tion	N-diffusé etched- back	pyramides, SiN	sérigraphie tout face arrière Ag/Al - Al	589	35,6	76,3	16,0	[73]
IPE Stuttgart 2001	mono/ verre	4	P-44μm P-24μm	QMS	BSF P ⁺	Al	N-diffusé	pyramides, SiN	Ti/Pd/Ag - Al monolithique	645 636	32,8 30,4	78,2 79,7	16,6 15,4	[68]
ZAE Bayern 2004	mono/ verre	4	P-25μm	PSI	BSF P ⁺	N/C	N-diffusé	pyramides, MgF ₂	évaporés, bi-face	623	32,7	75,5	15,4	[69]
INL 2005	mono/ aucun	0,5	P-50μm	ELIT	Al BSF P ⁺	Al	N-diffusé	SiN	Ti/Pd/Ag - Al	557	32,3	71	12,7	[71]
IMEC 2006	mono/ aucun	0,1	P-25μm +PSi 50μm	FMS	BSF P ⁺	Al	N-diffusé	SiN	Ti/Pd/Ag - Al	598	27,8	75,7	12,6	[72]
Sony 1998	mono/ plastique	4	P-12μm	SPS	BSF P ⁺	Si poreux	N-diffusé sélectif	TiO _x /SiO ₂	Al avant - Ag arrière	623	25,5	79	12,5	[67]
IMEC 2008	mono	1	P-40μm	Slim- Cut	BSF P ⁺	Al	N-aSi- déposé	TCO	Ti/Pd/Ag - Al	565	26,7	67,8	10,0	[75]

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : Grau, née Nguyễn

DATE DE SOUTENANCE : 4 mai 2012

Prénoms : Maïlys, Clélia

TITRE : Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : AAAAISALXXXX

École doctorale : Électronique, Électrotechnique, Automatique
Spécialité :

RÉSUMÉ :

Les cellules photovoltaïques en couches minces de silicium cristallin sont des candidates prometteuses pour réduire le prix du watt-crête de l'énergie photovoltaïque, grâce à une très faible utilisation de silicium de haute pureté. Dans notre cas, les couches actives de silicium sont supportées par des substrats, de bas coût et compatibles avec les conditions de haute température nécessaires à une croissance cristalline rapide et de bonne qualité des couches. La société S'TILE développe ces substrats, par frittage à partir de poudres de silicium, et en recristallisant les plaquettes ainsi obtenues. Le but de cette thèse est de valoriser ce substrat pour l'industrie photovoltaïque et de démontrer qu'il est adapté à la fabrication de cellules solaires à bas coût et rendement élevé.

Ces travaux utilisent le procédé d'épitaxie de silicium, qui est central pour fabriquer des cellules minces. Ils s'articulent autour de deux axes principaux. Le premier est la fabrication de cellules solaires et leur optimisation sur des substrats de référence monocristallins. Dans ce cadre, de nombreuses voies ont été explorées : l'utilisation de réflecteurs de Bragg en silicium poreux, l'optimisation du dopage de l'émetteur, la formation de gradients de dopage dans la base et l'utilisation de structures à émetteur en face arrière. Ces études ont permis d'évaluer le potentiel de ces différentes voies ; des résultats prometteurs pour l'amélioration du rendement de conversion des cellules sur couches minces ont été obtenus. Le second axe de la thèse est la fabrication de cellules sur les substrats frittés préparés par S'TILE et l'application des moyens développés dans le cadre du premier axe pour améliorer ces cellules. Les rendements encourageants obtenus ont ainsi démontré la faisabilité de cellules solaires sur les substrats réalisés par le procédé de frittage à bas coût développé par la société S'TILE.

MOTS-CLÉS : cellules solaires, silicium cristallin, couches minces, silicium fritté

Laboratoire(s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon

Directeur de thèse: Mustapha Lemiti

Président de jury :

Composition du jury : Ramón Alcubilla
Anne Kaminski-Cachopo
Mustapha Lemiti
Jean-Michel Missiaen
João Serra
Alain Straboni