



N° d'ordre NNT : 2016LYSEC57

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de l'École centrale de Lyon**

**Ecole Doctorale ED 160
Electronique, Electrotechnique, Automatique**

**Spécialité de doctorat :
Physique**

Soutenue publiquement le 13/12/2016, par :
Romain CHAMPORY

**Cellules solaires silicium ultra-minces
nanostructurées : conception électro-
optique et développement technologique**

Devant le jury composé de :

GOURGON Cécile	LTM	Rapporteur
SLAOUI Abdelilah	iCUBE	Rapporteur
KAMINSKI-CACHOPO Anne	IMEP-LAHC	Examineur
DEPARIS Olivier	U. Namur	Examineur
SEASSAL Christian	INL	Directeur
FAVE Alain	INL	Encadrant
MANDORLO Fabien	INL	Encadrant
FOURMOND Erwann	INL	Membre invité

*THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de l'Ecole centrale de Lyon*

Romain CHAMPORY

**Cellules solaires silicium ultra-minces
nanostructurées : conception électro-optique
et développement technologique**

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Trois années de thèse ne se résument pas uniquement à un manuscrit et à des résultats scientifiques. Trois années de thèse sont aussi un temps de vie, un temps de jeunesse, durant lequel nous côtoyons et partageons, durant lequel bien souvent nous nous faisons accompagner. Et s'il n'est fait que très peu mention de ce cadre, de cet entourage, dans la dissertation scientifique du manuscrit de thèse, j'aimerais dédier ces quelques lignes à ces personnes qui ont été importantes.

C'est d'abord avec chaleur et sympathie que je tiens à remercier mes encadrants de thèse : Christian Seassal, Alain Fave, Fabien Mandorlo et Erwann Fourmond. Ils m'ont en premier lieu accordé leur confiance pour m'attribuer ce poste de doctorant à l'INL. Ils m'ont ensuite soutenu sans failles au cours de ces trois années de thèse ; corrigeant mes élans de curiosité un peu trop fougueux, acceptant défauts et qualités pour m'aider à me construire en tant que chercheur. La réussite obtenue à la clé ne serait sans doute pas la même sans leurs conseils, leur vision et leur soutien. Merci.

Je tiens à remercier Cécile Gourgon et Abdelillah Slaoui pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ma thèse. Je remercie les autres membres du jury, Anne Kaminski-Cachopo et Olivier Deparis d'avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

Je voudrais sincèrement remercier tout le personnel technique et les ingénieurs de l'INL qui font fonctionner le laboratoire, qui rendent possible toutes les réalisations technologiques et qui nous épaulent avec leurs connaissances et leurs expériences. Leur travail et leur dévotion sont souvent exemplaires. Un grand merci à Khaled Ayadi, Abdelmounaim Harouri, Joëlle Grégoire, Robert Perrin, Marine Le Coz, Philippe Girard, Andreï Sabac, Daniel Vincent, Céline Chevalier, Nicolas Terrier, Solène Brottet et Benjamin Fornacciari. Je tiens également à remercier les membres de l'équipe administrative de l'INL, dont la bonne humeur et la rigueur professionnelle ont été tant appréciées. Je remercie particulièrement Virginie Lagarde, Annie Suslec et Sylvie Goncalves. Je remercie aussi les personnes chargées de la gestion de l'Ecole Doctorale EEA pour leur disponibilité auprès des doctorants, notamment Marie-Christine Havgoudoukian. De plus, je remercie vivement les chercheurs de l'INL, des diverses équipes de recherche, qui m'ont aidé à un moment ou à un autre de la thèse, avec qui j'ai pu partager des moments de réflexion scientifique ou bien de simples discussions, très souvent enrichissantes.

Par ailleurs, ce travail de thèse est né de la collaboration entre deux équipes de recherche de l'INL : les équipes Nanophotonique et Photovoltaïque. Je souhaite remercier la « task force » photonique qui travaille sur les projets PV en couches minces et qui m'ont beaucoup apporté. Je remercie notamment encore Christian Seassal, Emmanuel Drouard, Loïc Lalouat, encore aussi Abdelmounaim Harouri, Hai Son Nguyen, Régis Orobtschouk, Jia Liu et He Ding. Collaborer avec vous a été un réel plaisir. J'en profite aussi pour remercier les différents partenaires du projet PhotoNVoltaics ; tout le travail effectué au cours du projet a été un vrai catalyseur pour mes recherches.

J'en arrive maintenant à remercier mon équipe d'accueil au sein de l'INL, l'équipe Photovoltaïque, et je remercie tous ses membres pour toutes les collaborations durant trois années. De nombreux moments de partage scientifique et parfois plus personnel. Merci pour leur bonne humeur souvent infaillible. J'ai une pensée vive et émue pour Mustapha Lemiti et ses conseils avisés ; pour

REMERCIEMENTS

Alain Fave et Erwann Fourmond et leur gaieté, leur expérience ; pour Tetyana Nychporuk ; pour Danièle Blanc- Pélissier qui aura réussi à supporter les discussions bruyantes du bureau des doctorants ; pour Fabien Mandorlo et son enthousiasme, son altruisme ; pour Romain Couderc et son sens du débat (scientifique ou non) ; pour Félix Gerenton le savoyard avec qui j'ai partagé le bureau des doctorants pendant trois ans ; pour Corina Barbos avec qui j'ai aussi arpenté quotidiennement la route de la thèse pendant trois ans ; pour les « petits » nouveaux Benoît Guillo Lohan et Florian Berry qui ne manquent pas d'humour et de gaieté pour affronter les deux (voire trois) années à venir ; pour Céline Chevalier qui a repris le flambeau de la litho holo d'une main de maître. Je leur souhaite à tous une bonne continuation dans la vie et espère recroiser leur chemin. Je n'oublierai pas bien sûr de remercier les autres doctorants ou stagiaires qui ont notamment partagé le bureau du 2^{ème} étage avec nous et qui ont marqué ces dernières années : Amaury Mavel, Aurélien Griffart, Clémentine Renevier et Laurent Milord. Merci aussi à Nasser Benali pour ces moments et discussions, notamment en Australie.

Enfin, à l'écriture de ces quelques lignes, le regard dans le rétroviseur sur toutes ces années, de thèse évidemment mais aussi d'école d'ingénieur, de prépa, de lycée, collège... je pense à ceux à qui je dois beaucoup, à ceux avec qui je me suis construit. Mes amis, dont le cercle s'est agrandi peu à peu au cours des années, les amis de la première heure qui sont encore là pour moi ; et ceux dont les routes ont croisé la mienne plus tard et qui sont devenus si importants depuis. Je remercie Camille, qui m'accompagne (et me supporte aussi...) depuis quelques années maintenant, et qui a été un pilier de ma stabilité ces dernières années. Mais je dois surtout tellement à ma famille; à mon père, à ma mère, à mon frère, à mes grands-parents ; ils ont été des modèles, des sources d'inspiration, ils m'ont toujours accompagné, toujours soutenu, et je leur dois, et leur dédie avec amour, ma réussite.

Merci à vous tous, et à bientôt !

RESUME

Les cellules photovoltaïques en couches minces de silicium cristallin sont des candidates prometteuses pour les développements futurs de l'industrie photovoltaïque, au travers des réductions de coûts attendues et des applications dans les modules souples. Pour devenir compétitive, la filière des couches minces de silicium monocristallin doit se différencier des filières classiques. Elle est donc généralement basée sur l'épitaxie de couches de haute qualité puis sur le transfert de ces couches vers un support mécanique pour terminer la fabrication de la cellule et réutiliser le premier substrat de croissance. Le but de cette thèse est de trouver les associations technologiques qui permettent de réaliser des cellules photovoltaïques en couches minces et ultra-minces de silicium monocristallin à haut-rendement. Les travaux présentés s'articulent selon deux axes principaux : le développement et la maîtrise de procédés technologiques pour la fabrication de cellules solaires en couches minces et l'optimisation des architectures de cellules minces haut-rendement.

Dans ce cadre de travail, les développements des techniques de fabrication ont d'abord concerné la mise au point de procédés de transfert de couches minces : une technologie basse température de soudage laser et un soudage par recuit rapide haute température. Afin d'augmenter le rendement de conversion, nous avons développé des structurations de surface utilisant les concepts de la nano-photonique pour améliorer le pouvoir absorbant des couches minces. Avec une lithographie interférentielle à 266 nm et des gravures sèches par RIE et humides par TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide), nous pouvons réaliser des cristaux photoniques performants sur des couches épitaxiées de silicium. Finalement, nous avons pu concevoir des architectures optimisées de cellules solaires minces à homo-jonction de silicium et à hétéro-jonction silicium amorphe / silicium cristallin plus performantes électriquement, grâce aux outils de simulation électro-optique. Notre approche théorique nous a aussi conduits à expliciter les phénomènes électriques propres aux couches minces, et à démontrer tout le potentiel des cellules photovoltaïques minces en silicium monocristallin.

Mots clés : Cellules solaires, Cellules Photovoltaïques, Cellules en couches minces, Couche mince de silicium monocristallin, Electronique, Cristaux photoniques, Texturation, Epitaxie, Gravure du silicium, Lithographie, Soudage aluminium, Collage de substrat, Conversion photovoltaïque

ABSTRACT

Thin-film crystalline silicon solar cells are promising candidates for future developments in the photovoltaic industry, through expected costs reductions and applications in flexible modules. To be competitive, thin-film monocrystalline silicon solar cell technology must differentiate itself from conventional ones. It is generally based on the epitaxy of high-quality layers and then on the transfer of these layers onto a mechanical support to complete the manufacture of the cell and reuse the growth substrate. The aim of this thesis is to find the technological associations that make it possible to realize high-efficiency photovoltaic cells from thin and ultra-thin layers of monocrystalline silicon. The work presented focuses on two main axes: the development and control of technological processes for the fabrication of thin-film solar cells and the optimization of high-performance thin-cell architectures.

In this framework, the development of manufacturing techniques began with the development of thin-film transfer processes: low temperature laser welding technology and high temperature fast annealing welding technology. In order to increase conversion efficiency, we have developed surface patterns using the nano-photonics concepts to improve the absorbency of thin films. With an interferential lithography at 266 nm and dry etching by RIE and wet etching by TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide), we can produce high-performance photonic crystals on epitaxial layers of silicon. Finally, we were able to design optimized architectures of thin solar cells with homo-junction of silicon and hetero-junction amorphous silicon / crystalline silicon more efficient electrically, thanks to electro-optical simulation tools. Our theoretical approach has also led us to explain the electrical phenomena specific to thin films, and to demonstrate the full potential of thin photovoltaic cells made of monocrystalline silicon.

Key words: Electronics, Photonic crystals, Texturing, Epitaxy, Silicon etching, Lithography, Aluminum welding, Substrate bonding, Photovoltaic conversion, Solar cells, Photovoltaic cells, Thin-film solar cells, Silicon thin film

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	5
RESUME	7
ABSTRACT.....	8
TABLE DES MATIERES.....	9
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART	19
1. LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE.....	20
1.1. La jonction pn, clé de la production d'énergie photovoltaïque.....	20
1.1.1. La jonction pn.....	20
1.1.2. Caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque	22
1.2. Limite théorique du rendement	24
2. PERTES EN RENDEMENT : AVANTAGES ET LIMITATIONS DES COUCHES MINCES DE SILICIUM	26
2.1. Origines des pertes de rendement	26
2.2. Techniques de piégeage de la lumière dans les couches minces de silicium.....	29
2.2.1. Limite de l'absorption de la lumière dans une cellule photovoltaïque.....	29
2.2.2. Approches classiques et structurations photoniques avancées.....	30
3. LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE MINCE EN SILICIUM CRISTALLIN	34
3.1. Architectures haut rendement des cellules solaires en c-Si épais : la feuille de route de la filère couches minces	34
3.1.1. La structure homo-jonction optimisée	34
3.1.2. La structure hétéro-jonction a-Si:H / c-Si.....	35
3.2. Filières et rendements des cellules photovoltaïques minces en silicium cristallin.....	37
4. CELLULES MINCES EPITAXIEES A STRUCTURATION PHOTONIQUE : OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE	39
4.1. L'épitaxie des couches minces de silicium monocristallin pour le solaire photovoltaïque	40
4.1.1. Epitaxie en phase vapeur du silicium.....	40
4.1.2. Dopage des couches durant le procédé d'épitaxie	41
4.2. Le silicium poreux pour le transfert de couches minces de silicium monocristallin	42
4.2.1. Le silicium poreux comme couche sacrificielle.....	42
4.3. Structuration photonique des surfaces du silicium monocristallin	44
4.4. Cellules solaires minces visées : approches hétéro-jonction et homo-jonction	45
5. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	47

CHAPITRE II. TRANSFERT DE COUCHES DE SILICIUM MONOCRISTALLIN POUR LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES 49

1.	ETAT DE L'ART DES PROCEDES DE COLLAGES DE SUBSTRATS	50
1.1.	Les collages de substrats en micro-technologies	50
1.2.	Travaux antérieurs menés à l'INL	51
2.	CAHIER DES CHARGES ET CHOIX TECHNOLOGIQUES	52
3.	PROCEDE DE SOUDAGE ALUMINIUM PAR RECUIR RAPIDE.....	53
3.1.	Conditions expérimentales et procédé mis en place	53
3.1.1.	Conditions expérimentales, description du four de recuit.....	53
3.1.2.	Procédure de recuit	54
3.2.	Soudage de substrats de silicium désoxydés : le problème de l'inhomogénéité des soudures	55
3.3.	Mouillabilité des interfaces métal / silicium, métal / diélectrique / silicium	57
3.3.1.	Mouillage de l'aluminium sur silicium désoxydé (support conducteur).....	57
3.3.2.	Mouillage de l'aluminium sur silicium recouvert par 100 nm de SiO ₂ (FAR couche active)	57
3.4.	Bilan expérimental du soudage de substrats épais de silicium	60
3.4.1.	Bilan des essais de soudage	60
3.4.2.	Caractérisation du transport électrique latéral des soudures	61
3.4.3.	Conclusions des observations des soudures réalisées	63
3.4.4.	Application du procédé aux couches minces de silicium épitaxiées	64
3.5.	Soudage sur substrat bas coût isolant : cas du verre	65
3.5.1.	Essais sur lames de verre dépolies	65
3.6.	Impact du procédé de soudage sur la passivation en face arrière.....	66
4.	ALTERNATIVE AU REPORT SUR SUBSTRAT ISOLANT : LE SOUDAGE PAR IMPULSIONS LASER .	69
4.1.	Conditions expérimentales et procédé développé.....	69
4.2.	Interaction laser-métal et simulations thermiques.....	70
4.2.1.	Principes de l'interaction laser-métal et modèle retenu	70
4.2.2.	Modélisation de l'échauffement du métal lors de l'impulsion Laser	72
4.3.	Soudage laser de substrats épais de silicium.....	75
4.4.	Evolution de la passivation de surface après marquage laser	76
5.	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	79

CHAPITRE III. CRISTAUX PHOTONIQUES POUR LE PIEGEAGE DE LA LUMIERE DANS LES COUCHES MINCES DE SILICIUM MONOCRISTALLIN..... 81

1.	NANO-LITHOGRAPHIES ET GRAVURES POUR LA STRUCTURATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES MINCES	82
1.1.	Technologies de nano-lithographie.....	82
1.1.1.	Lithographies par nano-impression.....	82
1.1.2.	Lithographies interférentielles	83
1.1.3.	Lithographies par auto-organisation	85
1.2.	Technologies de gravure du silicium	86

1.2.1. Gravure sèche RIE du silicium (Reactive Ion Etching)	87
1.2.2. La gravure humide du silicium	87
2. CRISTAUX PHOTONIQUES SUR SILICIUM (100).....	89
2.1. Fabrication de cristaux photoniques sur substrats de silicium monocristallin par lithographie interférentielle	89
2.1.1. Etapes technologiques, lithographie interférentielle avec masque dur de silice	89
2.1.2. Lithographie interférentielle sans masque dur avec la résine Man2403	91
2.1.3. Gravure du silicium : réseaux de cylindres, de bols, et de nano-pyramides inversées.....	93
2.2. Fabrication de cristaux photoniques sur couches minces de silicium épitaxiées	95
2.2.1. Gravure mixte RIE et chimique pour la formation de pyramides inversées à grands ff	95
2.2.2. Elaboration de pyramides inversées sur les couches épitaxiées à basse température	97
2.2.3. Elaboration de pyramides inversées sur les couches épitaxiées à haute température	98
3. COMPORTEMENTS ELECTRONIQUES PROCHE DES SURFACES STRUCTUREES	101
3.1. Passivation de surfaces à cristaux photoniques sur silicium (100)	101
3.1.1. Description des échantillons et du champ d'étude	101
3.1.2. Comparaison des performances de passivation	102
3.2. Incidence de la morphologie de surface et hétérojonction c-Si / a-Si:H.....	104
3.2.1. Morphologie des surfaces gravées par RIE et problématiques posées.....	104
3.2.2. Simulations électriques de structures à hétérojonction c-Si / a-Si:H en face avant	105
4. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	111

CHAPITRE IV. OPTIMISATION D'ARCHITECTURES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ULTRA-MINCES PAR MODELISATION ELECTRO-OPTIQUE 113

1. CELLULES HIT A STRUCTURATION PHOTONIQUE	114
1.1. Structure innovante à structuration photonique	114
1.1.1. Limitations induites par les couches conformes de silicium amorphe hydrogéné et de TCO..	114
1.1.2. Minimisation des pertes optiques sur la face avant : structuration de l'émetteur et du TCO...	116
1.2. Evolution de la résistance série dans un TCO structuré.....	118
1.2.1. Augmentation locale de la résistance surfacique	119
1.2.2. Résistance série et puissance électrique d'une cellule à a-Si:H et TCO structurés.....	122
1.2.3. Rendement de cellules HIT avec émetteur a-Si:H et TCO structurés	123
1.3. Synoptique des étapes de fabrication de cellules minces HIT à émetteur structuré.....	124
2. OPTIMISATION DES CELLULES MINCES A HOMO-JONCTION ET STRUCTURATION PHOTONIQUE	128
2.1. Optimisation d'une cellule mince plane de grande dimension	128
2.1.1. Configuration de l'émetteur en face arrière	130
2.1.2. Dopage optimal de la base pour différents Front Surface Field (FSF)	131
2.1.3. Influence de la géométrie du FSF de cellules minces	133
2.1.4. Vers un comportement dépendant d'un dopage effectif moyen de la base ?	134
2.1.5. Paramètres de la cellule optimisée	136
2.2. Influence du dopage du FSF in-situ pour une cellule à structuration photonique.....	136
2.3. Estimation de la dégradation de la résistance série pour un FSF structuré (motifs pyramidaux)	138

2.4. Procédé de fabrication de cellules solaire mince homo-jonction à dopage in-situ	140
3. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	143
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	145
1. CONCLUSION GENERALE.....	146
2. PERSPECTIVES.....	149
2.1. Soudage de substrats de silicium : vers des interfaces micro-structurées ?.....	149
2.2. Cristaux photoniques sur silicium : l'originalité de la structuration du silicium (111).....	150
BIBLIOGRAPHIE.....	155
ANNEXE 1.....	163
PRODUCTION SCIENTIFIQUE DE L'AUTEUR.....	165

INTRODUCTION

La production de l'énergie est devenue un élément central dans le monde d'aujourd'hui tant son influence sur les différentes facettes de notre société est étendue. Le facteur énergétique est en effet notamment présent dans les questions politiques et géopolitiques, économiques, sociétales, et évidemment environnementales. Le défi écologique, que l'Homme s'est lui-même imposé par le développement économique de ses sociétés et qui s'est accru par l'augmentation démographique sans précédent des dernières décennies, constitue pour bon nombre d'experts l'une des épreuves les plus difficiles que nous ayons eues sur notre route. Il remet nécessairement en question la société dans son intégralité, ses modes de production, de consommation, de développement, mais il est surtout un problème global qui touche le climat et les écosystèmes naturels.

La consommation mondiale d'énergie primaire, dominée par la consommation d'énergies fossiles émettrices de gaz à effet de serre, a été de 13 Gtep en 2012 et ne cesse de croître. Dans cette course à l'énergie, les Etats prennent peu à peu conscience de leurs responsabilités, passées et futures, pour donner au monde un nouvel élan plus respectueux de nos ressources et de l'environnement. La COP 21 de Paris à la fin de l'année 2015 est l'exemple d'un lent et long processus diplomatique et économique visant à long terme à minimiser l'impact écologique de nos sociétés, en fixant notamment une limite d'augmentation de température mondiale à 2°C d'ici à la fin du siècle (et ramené ensuite à 1,5°C), par des mesures de réduction des rejets de gaz à effet de serre (GES). Selon l'IEA (International Energy Agency) deux principaux facteurs seront les garants de la tenue de ces objectifs, passant par la réduction de 60% des émissions de GES d'ici 2050 (Figure 1) : d'une part la montée en puissance des énergies renouvelables (ENR) dans le mix énergétique ; d'autre part la mise en place de productions énergétiques sobres en terme de rejets atmosphériques, grâce à la rationalisation des productions / consommations et grâce aux technologies de capture des GES (20% de l'effort total).

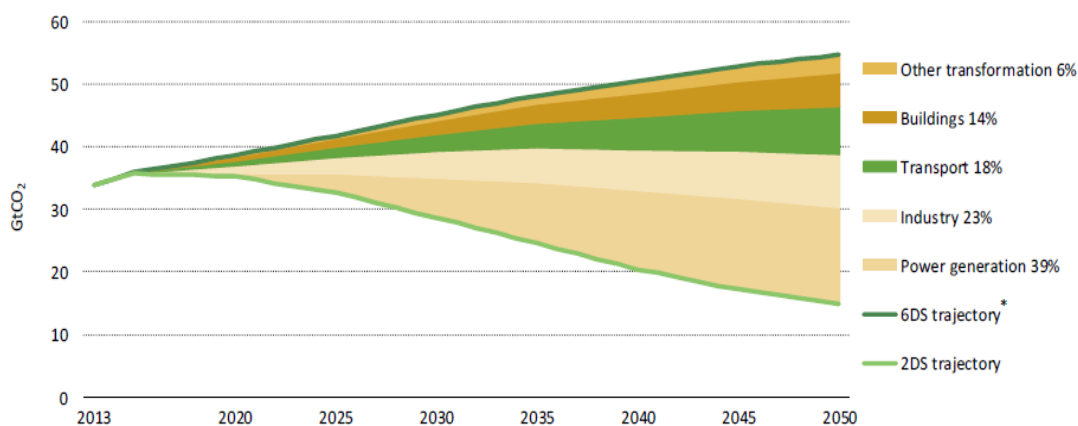


Figure 1. Projection des évolutions des émissions de gaz à effet de serre (en Gt CO₂) selon les deux scénarios de l'IEA 2DS et 6DS : respectivement, scénario de limitation à 2°C de l'augmentation de température d'ici à 2100 et scénario de la continuation des émissions selon la tendance actuelle ; La part des différents secteurs économiques dans les efforts de réduction des émissions est donnée à droite [1].

La Figure 1 représente deux scénarios d'évolution des émissions de GES jusqu'en 2050 proposés par l'IEA (2DS trajectory et 6DS trajectory) [1]: le scénario 2DS correspond à l'objectif fixé par la COP 21 de limitation à 2°C de la température tandis que le scénario 6DS correspond à une continuation des consommations et émissions basées sur la tendance actuelle. On peut le voir, le transport (biens et personnes) et la production d'électricité représentent 57% des efforts de réduction

des émissions, et ils représentent des secteurs économiques où l’empreinte des énergies renouvelables sera importante. Elles sont donc bien une de clés de la tenue des engagements pour le futur.

Ces énergies renouvelables sont variées mais certaines définitions plus strictes désignent comme énergies renouvelables les énergies basées sur l’exploitation d’un flux, principalement le rayonnement solaire, le vent et les circulations d’eau (rivières ou courants marins), qui se renouvellera en permanence à l’échelle de temps de l’humanité. Elles sont aussi peu génératrices de GES. Malgré l’intermittence des productions d’énergie éolienne et solaire, qui nécessite un développement joint aux technologies de stockage de l’énergie, la réserve de leur ressource de base en fait les principaux candidats pour le développement des ENR dans les prochaines années : par exemple la terre reçoit du soleil plus de 10 000 fois la consommation d’énergie mondiale chaque année. Leur développement se heurte toutefois au climat économique actuel, dans lequel leur coût est encore considéré comme trop élevé pour être compétitif. La Figure 2 représente l’évolution, entre 2010 et 2014, du coût du kWh pour les différentes filières des énergies renouvelables, pour des installations de toutes dimensions à travers le monde. Il apparaît donc que de nombreuses sources d’énergies renouvelables, dont l’éolien, sont devenus compétitives par rapport aux énergies fossiles traditionnelles. Les technologies de production solaires, encore chères, connaissent une diminution drastique de leur coût qui devrait l’équilibrer avec celui des autres énergies d’ici 2020 / 2025 selon l’IEA.

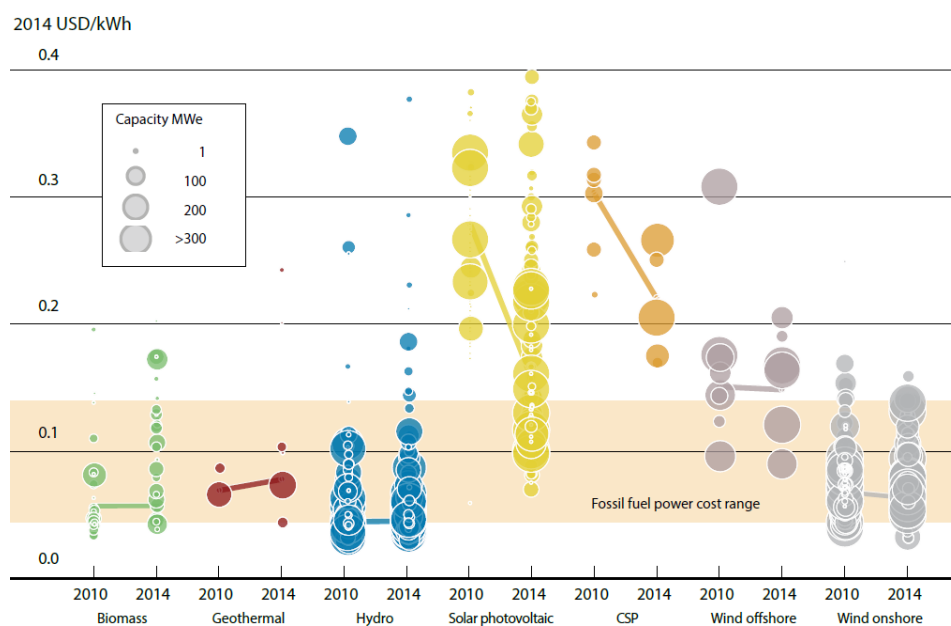


Figure 2. Graphique regroupant les différents coûts (en \$ / kWh) de production des énergies renouvelables ; les valeurs pour l’année 2010 et l’année 2014 sont données [2] (CSP : photovoltaïque à concentration).

Le solaire photovoltaïque reste toutefois une voie extrêmement prometteuse pour l’avenir et la puissance installée photovoltaïque croît de plus de 30 GW depuis 2011 [2]. Les systèmes photovoltaïques ont de multiples avantages :

- L’énergie solaire est la ressource la plus dispersée et la plus abondante au monde ;
- Les rendements des dispositifs sont suffisants pour répondre aux besoins énergétiques (besoins moyens et non-instantanés) ;
- La production photovoltaïque est efficace indépendamment de l’échelle du dispositif, ce

qui la désigne comme une solution sérieuse aux besoins de mobilités, de transportabilité, de production régionalisée ;

- Les technologies et dispositifs photovoltaïques sont très robustes, demandent peu de maintenance et sont garantis pour des durées d'exploitation de 25 à 30 ans.

Une grande variété de technologies de modules et cellules photovoltaïques existe (un module photovoltaïque est composé de cellules photovoltaïques) ; on peut les distinguer en trois grandes familles :

- Les technologies standards au silicium : silicium monocristallin (c-Si) et multicristallin (mc-Si) ;
- Les technologies de couches minces : silicium amorphe / silicium micro-cristallin (a-Si/ μ c-Si), cadmium-tellure (CdTe) et Cuivre-Indium-Selenium (CIS) ou Cuivre-Indium-Gallium-Selenium (CIGS), les cellules à colorant (Dye-sensitized solar cell, DSSC), les cellules organiques ;
- Les technologies de haut-rendement : les cellules solaires à multijonctions /à concentration.

La technologie de cellule photovoltaïque dominante sur le marché est celle à base de silicium cristallin, avec 90% des ventes au niveau mondial en 2014 [3]. Les meilleurs modules industriels ont depuis 2012 dépassé 20% de rendement et aujourd'hui culminent à 23% de rendement (SunPower, [4]). Cependant de nombreux efforts restent à produire pour rendre compétitive cette technologie, d'autant plus que les énergies conventionnelles bénéficient des infrastructures pour faire perdurer leur modèle. Dans une approche de réduction des coûts de production, une voie parallèle a été engagée avec le développement des technologies de cellules en couches minces CIGS (CIS) / CdTe / a-Si pour les applications terrestres, puis, plus récemment, par l'augmentation des recherches dans la filière couches minces en silicium cristallin. Cette dernière stratégie entend utiliser la maturité technologique des filières classiques de cellules photovoltaïques en silicium, tout en réduisant les coûts de production par des besoins en matériau réduits drastiquement (consommation plus de 10 fois moins importante). Elles peuvent aussi être utiles pour la fabrication de modules souples, mieux adaptés aux problématiques de la mobilité, de l'autonomie énergétique et de l'intégration au bâtiment. Ces applications peuvent favoriser, à travers la proximité avec le consommateur, l'acceptabilité sociale de ces nouvelles énergies qui peinent encore à convaincre.

Les problématiques apportées par ces nouvelles structures en couches minces de silicium diffèrent à certains égards de celles retrouvées pour les cellules classiques, autant sur les aspects électroniques et optiques que sur leurs modes de fabrication. Ce travail de thèse vise donc à explorer et maîtriser les concepts technologiques pour la fabrication de ce type de cellules, ainsi qu'à l'élaboration d'architectures à haut-rendement répondant au critère de réduction des coûts.

Le travail réalisé est exposé dans quatre chapitres.

Le premier chapitre dresse une description du contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse. Le fonctionnement des cellules solaires est présenté, en insistant sur les particularités des technologies en silicium et des couches minces de silicium cristallin. Les limitations optiques imposées par ces structures sont décrites, avec les solutions technologiques adoptées pour les réduire. La fin de ce chapitre est centrée sur les étapes technologiques servant de base aux architectures de cellules solaires minces conçues dans ce travail de thèse.

Afin de renforcer mécaniquement les cellules minces, il est indispensable de les transférer sur un support mécanique. Le second chapitre est donc naturellement consacré à l'étude de deux procédés de collage de wafers de silicium grâce à une couche intermédiaire métallique. L'objectif final consiste à transférer des couches minces qui deviendront de futures cellules solaires. L'impact des technologies développées sur les performances électriques sera pris en compte.

Afin d'augmenter le rendement de conversion, il est indispensable de concevoir une face avant permettant d'augmenter la probabilité d'absorption des photons dans la couche active. Le troisième chapitre présente les travaux réalisés dans une approche « couches minces ». Celle-ci nécessite des procédés de structuration photonique particuliers, surtout lorsqu'ils sont appliqués à des couches épitaxiées. La maîtrise de ces étapes de structuration du silicium et l'étude de la qualité des surfaces constituent l'essentiel des travaux expérimentaux. Enfin, la compréhension de certaines propriétés de passivation des surfaces y est approfondie par des simulations électro-optiques.

Le quatrième chapitre, présente les structures de cellules solaires en couches minces de silicium monocristallin conçues. Les architectures de cellules photovoltaïques homo-jonction et hétéro-jonction à haut rendement sont étudiées et optimisées grâce aux outils de simulations électro-optiques. Cette approche théorique aura pour objectif d'explicitier les phénomènes électriques propres aux couches minces.

Les réalisations expérimentales ont été menées dans les locaux de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur les sites du campus de la Doua à Villeurbanne et sur le site d'Ecully. Ce travail a été réalisé en partie dans le cadre du projet européen *FP7 – PhotoNVoltaics* (Grant No. 309127).

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

Dans ce chapitre nous introduirons d'abord le fonctionnement général d'une cellule solaire photovoltaïque. L'objectif sera ici de montrer les avantages et limitations des cellules photovoltaïques en couches minces de silicium, et de définir les exigences techniques et technologiques que cette filière impose. Nous présenterons également les filières de cellules photovoltaïques en couches minces de silicium, ce qui nous conduira à exposer les choix technologiques réalisés au laboratoire et les aspects notamment associés à l'obtention des couches minces de silicium monocristallin. Nous terminerons par donner une vue d'ensemble des objectifs définis au début du travail de thèse et des concepts de cellules solaires qui ont guidé nos recherches.

1. La conversion photovoltaïque

1.1. La jonction pn, clé de la production d'énergie photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par E. Becquerel qui a mis en évidence pour la première fois la propriété de certains matériaux à convertir directement la lumière en énergie électrique. Le phénomène photoélectrique fut expliqué plus tard en 1912 par A. Einstein. Il postula que la lumière pénétrant dans les matériaux était à l'origine de l'expulsion des électrons de leur orbite grâce à l'interaction entre photons et atomes, produisant ainsi un courant électrique. En 1954, la première cellule photovoltaïque a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Bell aux USA, elle n'affichait alors à l'époque qu'un rendement de 4,5% [5]. Nous allons présenter dans un premier temps les principes généraux du fonctionnement des cellules solaires et leurs caractéristiques. Nous décrirons ensuite les limites théoriques du rendement de conversion des cellules solaires en silicium cristallin.

1.1.1. La jonction pn

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation se base sur trois mécanismes : l'absorption des photons incidents, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par la photo-génération de porteurs de charges (paires électron/trou) puis enfin la collecte de ces charges (collecte du courant). Dans notre cas, le matériau chargé d'absorber le rayonnement incident est un semi-conducteur, le silicium. La génération des porteurs de charge provient de la migration énergétique des électrons de la bande de valence (BV) vers des niveaux d'énergie situés dans la bande de conduction (BC), grâce à l'énergie du photon incident qui doit être donc supérieure à la différence d'énergie entre ces deux bandes, appelée énergie de gap E_g .

Pour rendre possible la collecte des porteurs de charges générés, un champ électrique permettant de dissocier spatialement les paires électron/trou est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction pn, qui consiste à mettre deux régions dopées l'une de type p et l'autre de type n en contact. La Figure 3 schématise une structure de cellule solaire type avec ses zones dopées et la jonction pn réalisée. La séparation des charges est alors induite par le champ électrique produit par la différence des dopages : les électrons diffusent vers la zone dopée n, tandis que les trous diffusent vers la zone dopée p.

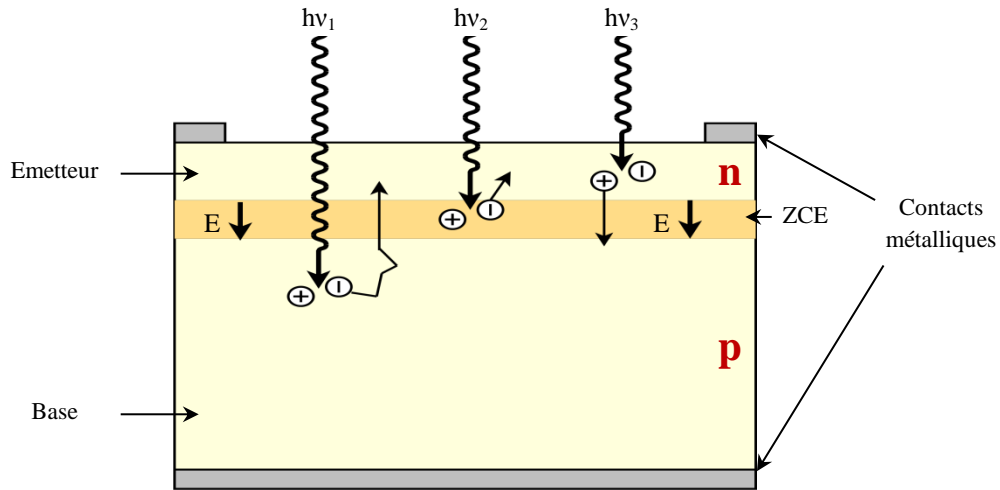


Figure 3. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en silicium et illustration des phénomènes de photo-génération et de collecte des porteurs de charges pour différentes longueurs d'onde (différentes profondeurs de pénétration des photons)

La différence de concentration de porteurs entre la zone dopée p et celle de type n produit un potentiel de diffusion V_d à la jonction des deux zones. Le potentiel de diffusion provoque un champ électrique intrinsèque à la jonction, dans une zone appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE, voir Figure 3). À l'équilibre, cette zone désertée de porteurs libres est présente essentiellement dans la région la moins dopée, et sa largeur est généralement inférieure à $1 \mu\text{m}$. On distingue alors dans la diode p/n, deux types de zones : les zones neutres (émetteur et base) où il n'y a aucun champ électrique, et la ZCE où le champ électrique intrinsèque accélère les porteurs minoritaires vers la zone où ils sont majoritaires. Lorsque la base et l'émetteur de la diode sont réalisés dans un seul et même matériau, on parle d'une structure à homo-jonction. Les structures à hétéro-jonction consistent quant à elles à mettre en contact deux matériaux différents pour réaliser la jonction.

La valeur de la tension de diffusion V_d peut s'exprimer en fonction des densités de dopants dans l'émetteur et la base du matériau par la relation suivante :

$$V_d = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_a \cdot N_d}{n_i^2}\right) = \frac{E_g}{q} + \ln\left(\frac{N_a \cdot N_d}{N_c \cdot N_v}\right) \quad (1)$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann

T la température (en K)

q la charge élémentaire

E_g l'énergie de gap du matériau (par exemple, pour le silicium, $E_g = 1,12 \text{ eV}$)

N_a la densité de dopants de type accepteurs (cm^{-3})

N_d la densité de dopants de type donneurs (cm^{-3})

N_c la densité d'états dans la bande de conduction (cm^{-3})

N_v la densité d'états dans la bande de valence (cm^{-3})

n_i la concentration intrinsèque de porteurs (cm^{-3})

Si les densités de dopage étaient égales aux densités d'états du matériau, la tension de diffusion de la jonction serait égale à $\frac{E_g}{q}$ (1120 mV dans le cas du silicium). Mais les recombinaisons

de porteurs et la diminution de la valeur de E_g pour les matériaux très dopés à cause du « Band Gap Narrowing » [6] limitent la valeur de V_d .

Dans un même temps, la diffusion des porteurs photo-générés vers les zones dopées n et p crée un photo-courant de diffusion I_{ph} . Les contributions des électrons et des trous s'ajoutent, c'est un courant de minoritaires, opposé au courant de diode appelé courant d'obscurité I_{obs} . Le courant résultant I s'exprime alors (théorème de superposition) suivant l'équation (2) :

$$I = I_{obs} - I_{ph} \quad (2)$$

Avec :

$$I_{obs} = I_0 \cdot \left(e^{\frac{qV}{n \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) \quad (3)$$

Où : q la charge élémentaire
 k_B la constante de Boltzmann
 T la température (en K)
 V la tension aux bornes de la jonction (en V)
 n un facteur d'idéalité (borné entre 1 et 2, 1 si la diode est idéale)
 I_0 le courant de saturation en inverse de la diode

Le courant de saturation est notamment influencé par les recombinaisons des porteurs de charge en surface et en volume.

1.1.2. Caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque

L'équation (3) correspond à un cas idéal de fonctionnement de la cellule solaire. Pour en décrire correctement le fonctionnement, il faut tenir compte des limitations de la cellule : les pertes résistives, les pertes dues aux courants de fuite et les recombinaisons. Pour cela, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un modèle électrique équivalent (Figure 4), le modèle à une diode. Ce modèle intègre une résistance série R_s et une résistance parallèle R_p pour modéliser respectivement les pertes résistives dans la structure (dues à la conduction et aux résistances de contact) et les courants de fuite. Les pertes par recombinaisons évoquées sont quant à elles déjà prises en compte au travers du terme de courant d'obscurité I_{obs} , qui doit donc être minimisé. Simplement, nous pouvons dire que le terme de pertes résistives doit être minimisé tandis que le terme de résistance lié aux fuites doit être maximisé pour éviter les courants parasites.

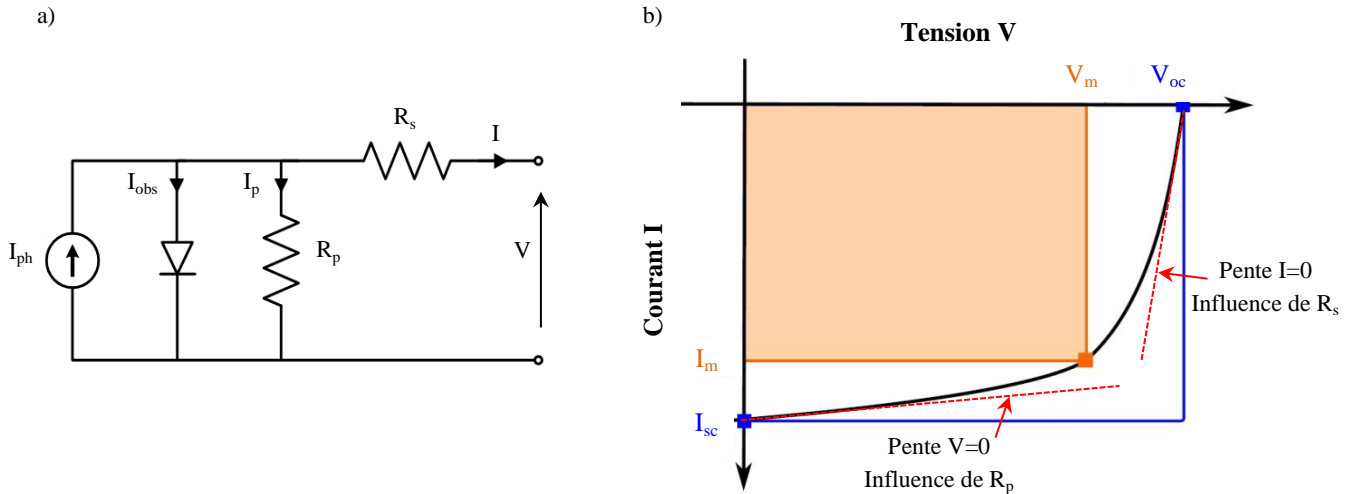


Figure 4. a) Schéma électrique du modèle à une diode représentant la cellule photovoltaïque, b) Allure d'une courbe I-V obtenu pour une cellule photovoltaïque sous éclairement, avec ses paramètres électriques

Afin d'obtenir un générateur électrique autonome il faut que la diode soit polarisée en direct. L'effet photovoltaïque est à la fois une création d'un photo-courant et d'une tension qui auto-polarise la diode en direct. De cette manière, on voit qu'une cellule solaire ne peut être assimilée à aucun générateur classique. On peut au premier ordre la considérer comme un générateur à tension constante dans la partie « verticale » de la courbe I-V ($I < I_m$), et comme une source de courant constante dans la partie « horizontale » ($V < V_m$) (Figure 4b). Une caractéristique fondamentale des cellules PV est que pour une irradiance et une température donnée, elles n'imposent ni le courant ni la tension de fonctionnement. Seule la courbe I-V est fixée et c'est l'impédance de la charge qui va déterminer le point de fonctionnement.

En circuit ouvert, la photo-génération de paires électron / trou entraîne une augmentation conséquente du nombre de porteurs majoritaires (électrons du côté n de la jonction et trous du côté p). La séparation de ces charges induit un champ électrique opposé à celui existant dans la jonction. Un nouvel équilibre est obtenu pour lequel une tension existe entre les deux terminaux du circuit extérieur. C'est la tension de circuit-ouvert V_{oc} , pour laquelle le photo-courant et le courant d'obscurité se compensent. C'est la tension maximale que peut délivrer la cellule solaire, intimement liée aux recombinaisons des porteurs de charge, qui l'impactent négativement.

Le courant de court-circuit (I_{sc}) correspond à la valeur maximum de la densité de courant débitée par la cellule. Dans ce cas, les deux électrodes qui contactent la zone p et n sont en court-circuit et les porteurs minoritaires vont être drainés par le champ interne. C'est ce courant de porteurs minoritaires qui constitue le courant de court-circuit. La valeur de densité de courant de court-circuit est limitée par des aspects optiques (absorption limitée du flux lumineux incident, réflectivité du substrat, absorption dans les couches d'encapsulation du module) et par la longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires. On peut d'ailleurs lier le courant de court-circuit (I_{sc}) et le courant de saturation (I_0) au V_{oc} par la relation suivante :

$$V_{oc} = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \approx \frac{n \cdot k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (4)$$

Le maximum de puissance disponible correspond à la tension V_m et au courant I_m . La qualité électrique de la cellule est notamment déterminée par le facteur de forme (FF), donné par l'équation suivante :

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (5)$$

On en vient donc à définir le paramètre de référence pour évaluer la qualité d'une cellule solaire : « le rendement de conversion η » qui est le rapport entre la puissance électrique fournie par celle-ci et la puissance lumineuse incidente P_{inc} . Il s'exprime selon la relation (6) en fonction des paramètres extraits de la courbe I-V sous éclairage. Dans l'industrie photovoltaïque, les rendements des dispositifs sont donnés à 25°C sous une illumination de 1 soleil (soit 1 kW.m^{-2}) suivant le spectre de référence AM1.5G.

$$\eta = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{inc}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (6)$$

1.2. Limite théorique du rendement

Le rendement des cellules photovoltaïques est limité, hors considérations technologiques, par les différentes propriétés physiques / électroniques intrinsèques des matériaux semi-conducteurs sélectionnés pour les fabriquer. A partir de ces différentes caractéristiques, il est possible de calculer une valeur théorique maximale du rendement de conversion associé à une cellule solaire fabriquée avec un semi-conducteur avec un gap donné. La Figure 5 représente donc la limite maximale du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de la valeur du gap du matériau constitutif de la cellule [7].

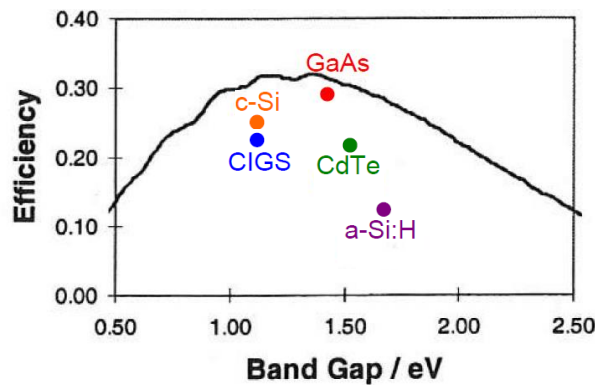


Figure 5. Limite maximale du rendement d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction en fonction de l'énergie de gap du matériau absorbant [7] ; les positions des énergies de gap des principaux matériaux utilisés pour le solaire photovoltaïque sont données ; la position verticale donne le niveau du dernier record de rendement démontré en laboratoire ; c-Si correspond au silicium cristallin, a-Si correspond au silicium amorphe

Dans le cas du silicium, Schokley et Queisser [8] ont, les premiers, démontré la limite maximale de 30% pour le rendement d'une cellule photovoltaïque. Cette limite a par la suite été à plusieurs reprises affinée, les derniers travaux de Richter ont fixé une limite supérieure de 29,4% [9]. Pour dépasser cette limite, des concepts de cellules à multijonctions sont alors nés, consistant à superposer plusieurs matériaux de gap différents chargés de convertir une partie spécifique du spectre solaire avec le maximum d'efficacité. Cependant, ces concepts de troisième génération sont encore trop coûteux pour des applications terrestres compétitives.

Après cet exposé des principaux paramètres de fonctionnement de la cellule photovoltaïque, certains critères apparaissent comme étant les principaux facteurs limitants du rendement des cellules solaires : le gap d'énergie du matériau semi-conducteur, les propriétés d'absorption et de génération des charges, ou bien encore les propriétés de collecte du courant généré dans la cellule solaire. Nous allons désormais présenter plus précisément les influences physiques et technologiques causant ces pertes, et voir quels peuvent être les avantages des structures de cellules en couches minces.

2. Pertes en rendement : avantages et limitations des couches minces de silicium

Les filières couches minces silicium profitent d'une consommation moins importante en silicium, diminuant leur coût, et aussi de leur adaptabilité aux applications solaires souples. Certaines technologies de croissance des couches minces comme l'épitaxie en phase vapeur (voir section 4.1) offrent aussi la possibilité de modifier les structures des cellules avec plus de liberté, en modifiant les profils de dopage par exemple. Les procédés de fabrication sont alors simplifiés et mieux adaptés aux applications photovoltaïques, avec par exemple la structure à émetteur en face arrière qui est plus avantageuse électriquement, comme nous l'étudierons dans le chapitre IV. Ces degrés de liberté ne sont cependant pas toujours sans contreparties sur le rendement des cellules, mais des choix technologiques judicieux permettent de compenser majoritairement ces pertes.

2.1. Origines des pertes de rendement

Pour définir les propriétés limitantes, ou au contraire avantageuses de cellules solaires en couches minces de silicium, nous allons exprimer le rendement de conversion photovoltaïque selon les facteurs de pertes existants [10] :

$$\eta = \underbrace{\frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) \cdot d\lambda}}_1 \cdot \underbrace{\frac{E_g \cdot \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) \cdot d\lambda}}_2 \cdot \underbrace{FF}_3 \cdot \underbrace{(1 - R)}_4 \cdot \underbrace{\frac{S - S_{\text{m\u00e9tal}}}{S}}_5 \cdot \underbrace{\eta_{\alpha}}_6 \cdot \underbrace{\frac{q \cdot V_{oc}}{E_g}}_7 \cdot \underbrace{\eta_{col}}_8 \quad (7)$$

Ces différents facteurs de pertes (1 à 8) sont dus soit aux restrictions physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Décrivons-les un à un.

1 - Pertes des photons de faible énergie (grandes longueurs d'onde)

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paires électron/trou et sont donc perdus (Figure 6). Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium [11]). Sous un éclaircissement AM1.5G, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium [12].

2 - Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons (thermalisation)

A chaque photon absorbé, la génération de seulement une paire électron/trou intervient. L'excès d'énergie lorsque ce photon possède une énergie supérieure à l'énergie de gap du matériau est principalement dissipé sous forme de chaleur, on a alors un phénomène dit de « thermalisation » (Figure 6). Sous un éclaircissement de AM1.5G, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [12].

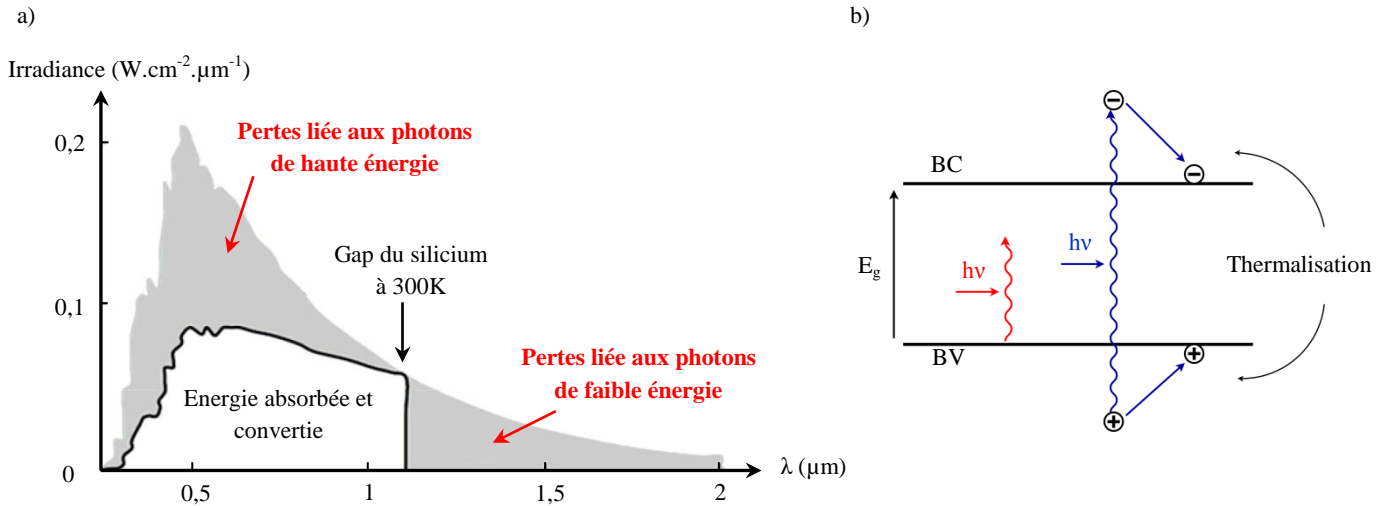


Figure 6. a) Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium liées aux phénomènes de thermalisation des porteurs et de non-absorption, b) Illustration des phénomènes de pertes : en rouge la non absorption d'un photon de faible énergie, en bleu la thermalisation des porteurs générés par un photon trop énergétique

3 - Facteur de forme (FF)

Nous avons pu le voir, les équations courant-tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle (3). La courbe I-V ne peut donc pas avoir une forme rectangulaire parfaite. Ainsi, même dans le cas d'une cellule idéale le FF ne peut pas dépasser la valeur de 0,89 [9]. Les influences technologiques, généralement modélisées par les résistances série R_s et parallèle R_p existantes dans la structure, font rapidement décroître la valeur du FF dans une structure réelle non optimale (Figure 4). Dans le cadre des couches minces, la contribution liée à la résistance série de la base peut être légèrement diminuée en considérant que le transport s'effectue majoritairement dans les couches très dopées, puisque l'épaisseur de matériau pour atteindre les couches très conductrices (émetteur et BSF) est réduite.

4, 5, 6 – Réflectivité, taux d'ombrage et rendement d'absorption

Les pertes optiques sont généralement regroupées dans ces trois termes. Ils traduisent le fait que, d'une part la lumière incidente va être partiellement réfléchi sur la surface de la cellule non couverte de métal (réflectivité), d'autre part la lumière arrivant sur les métallisations (de surface $S_{\text{métal}}$) ne va pas du tout pénétrer dans le matériau absorbant (taux d'ombrage), et enfin que la lumière atteignant le matériau actif peut ne pas être absorbée totalement dans la couche active (rendement d'absorption). Dans les deux premiers cas, des solutions technologiques existent pour limiter leurs effets. Notamment, des traitements de surface appelés « texturations » et le dépôt de couches antireflet en face avant permettent de diminuer la réflectivité de la cellule. Les développements technologiques des métallisations permettent quant à eux de réduire le taux d'ombrage, voire même de l'annuler pour les architectures de cellules à contacts en face arrière. Enfin, le rendement d'absorption est souvent lié à l'épaisseur de la cellule, qui lorsqu'elle est trop faible ne permet pas d'absorber tout le flux incident. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption. Mais les cellules minces restent fortement impactées par ce type de pertes. Des nouvelles texturations de surface ont donc dû être développées, utilisant notamment des concepts de Nano-Photonique (voir section 2.2.2).

7, 8 – Facteur de tension et Rendement de collecte

Le facteur de tension est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{oc}) par la tension de gap $\frac{E_g}{q}$. Le rendement de collecte η_{col} est par contre le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photo-générés. Ces deux paramètres sont particulièrement impactés par les recombinaisons des porteurs de charge dans la cellule ou à ses interfaces (courant de saturation I_0 dans le cas du V_{oc} , selon l'équation (4)). Les recombinaisons sont généralement de quatre types :

- Les recombinaisons radiatives, négligeables dans le silicium, sont les procédés inverses de la photo-génération.
- Les recombinaisons Auger sont des phénomènes 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. Leur influence est sensible à haut niveau d'injection (photo-génération importante), ou à fort niveau de dopage du matériau.
- Les recombinaisons en volume, ou recombinaisons SRH (Shockley-Read-Hall), sont dues aux défauts cristallins et aux impuretés, qui créent des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite [13]. Ces niveaux facilitent donc les recombinaisons par un mécanisme en deux étapes. Dans le cas de couches minces épitaxiées, les dislocations formées durant la croissance sont pénalisantes. Mais sous de bonnes conditions d'épitaxie, la concentration en impuretés est nettement réduite par rapport à des procédés métallurgiques classiques.
- Les recombinaisons de surface sont dues, elles-aussi 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 provoquent des recombinaisons. Ces défauts sont généralement passivés en supprimant les liaisons pendantes par l'ajout d'un diélectrique qui assure la continuité des liaisons, et/ou en utilisant un effet de champ (c'est l'objectif des couches fortement dopées aux interfaces appelées « Back Surface Field » ou « Front Surface Field »).

La faible épaisseur des couches minces est par contre un avantage pour augmenter la tension de circuit ouvert et donc le facteur de tension. Effectivement, Green [14] a montré que dans le cas de faible injection, la limite supérieure du V_{oc} est régie par l'équation (8), si les recombinaisons sont faibles en surface :

$$V_{oc}^{max} = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left(\frac{J_{ph} \cdot \tau_0 \cdot N_b}{q \cdot n_i^2 \cdot W_b} \right) \quad (8)$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann

T la température

q la charge élémentaire

n_i la concentration intrinsèque de porteurs

W_b l'épaisseur de la base

J_{ph} le courant photo-généré

τ_0 la durée de vie des porteurs minoritaires

N_b la concentration de dopants dans la base (ici le niveau de dopage fixé, dopants tous ionisés)

La valeur limite de la tension augmente donc quand W_b diminue : plus la cellule est mince, plus la tension de circuit ouvert atteignable sera élevée (à absorption équivalente). Cette tendance reste aussi valable dans le cas de forte injection de porteurs. Par contre, si les recombinaisons de surface

dominant ($\tau_0 \approx \frac{2 \cdot S}{W_b}$, avec S la vitesse de recombinaisons en surface), on constate que cette limite sera indépendante de l'épaisseur. De plus dans le cas des couches minces, la longueur de diffusion des porteurs devient rapidement supérieure à l'épaisseur de la couche, réduisant les recombinaisons dans le volume du matériau s'il est de qualité suffisante. Si les recombinaisons en volume et en surface sont extrêmement basses et que la limitation n'est plus due qu'aux recombinaisons Auger, le taux de recombinaisons est faible et nous passons dans un cas de forte injection. La limite de tension de circuit ouvert s'exprime alors [14]:

$$V_{oc}^{max} = \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot q} \cdot \ln \left(\frac{J_{ph}}{q \cdot n_i^2 \cdot (C_n + C_p) \cdot W_b} \right) \quad (9)$$

Avec : C_n et C_p les coefficients Auger, respectivement pour les électrons et les trous.

Là encore, plus l'épaisseur de la cellule sera faible, et plus la tension limite sera élevée. Ainsi pour une cellule de 300 μm (silicium type p) la recombinaison Auger impose la limite de 0,76 V tandis qu'à 20 μm d'épaisseur elle est de plus de 0,8 V [14].

2.2. Techniques de piégeage de la lumière dans les couches minces de silicium

Comme nous l'avons expliqué, le rendement d'absorption est un facteur de plus en plus limitant lorsque l'épaisseur de matériau absorbeur diminue. Dans le cas du silicium, son gap indirect est d'autant plus pénalisant car s'il est à l'origine de recombinaisons radiatives faibles qui n'impactent donc que très peu les performances électriques, il est aussi responsable d'une absorption plus réduite que pour les semi-conducteurs à gap direct. Sans stratégie de piégeage de la lumière à l'intérieur des couches minces, celles-ci ne suffisent pas à capter assez de rayonnement pour fournir des puissances électriques comparables aux technologies existantes. Nous allons présenter sommairement les différentes problématiques liées à l'absorption de la lumière des couches de silicium et les technologies développées jusqu'alors pour répondre au défi posé.

2.2.1. Limite de l'absorption de la lumière dans une cellule photovoltaïque

La probabilité d'absorption d'un rayonnement incident est directement liée au temps durant lequel ce rayonnement va interagir avec le matériau absorbant. En considérant ce rayonnement incident comme un ensemble de rayons lumineux on obtient que la probabilité d'absorption est liée à la distance parcourue par les rayons lumineux à l'intérieur de la couche absorbante. En étudiant les parcours des rayons et notamment le parcours moyen des rayons lumineux, Yablonovitch et Cody ont permis en 1982 [15] d'établir une limite maximale de l'absorption pour une couche de matériau absorbant dont les surfaces sont parfaitement lambertiennes. On dit de surfaces qu'elles sont lambertiennes lorsqu'elles diffusent de manière homogène la lumière dans toutes les directions, selon les cas par réflexion ou par transmission. La limite de Yablonovitch correspond en réalité à la distance moyenne maximale de parcours des rayons lumineux pénétrant dans la couche absorbante, elle

s'exprime selon l'équation suivante :

$$\langle l \rangle = 4 \cdot n^2 \cdot W \quad (10)$$

Avec : $\langle l \rangle$ le parcours moyen des photons dans la couche
 W l'épaisseur de la couche
 n l'indice optique de la couche (partie réelle).

Cette limite représente une augmentation du parcours moyen égale à $4n^2$ par rapport à une couche plane sous incidence normale. Elle n'est par contre valide que lorsque l'épaisseur de la couche considérée est bien supérieure à $\frac{\lambda}{2n}$, ou bien lorsque le coefficient d'absorption est trop élevé [16]. Il a donc été possible d'évaluer l'absorption maximale des couches de semi-conducteur utilisées pour la fabrication de cellules solaires et constitue un objectif théorique qui caractérise l'efficacité des texturations de surfaces employées pour piéger la lumière dans celles-ci. La Figure 7b représente pour le silicium l'évolution de la densité de courant photo-généré en fonction de l'épaisseur du substrat absorbant [17]. Nous constatons que dans le cas de la limite de Yablonovitch, une épaisseur de 10 μm de silicium permet d'atteindre une valeur de photo-courant très proche de la valeur obtenue pour un substrat dix fois plus épais. Cet argument justifie complètement le développement des technologies couches minces mais impose l'essor de techniques de piégeage extrêmement efficaces.

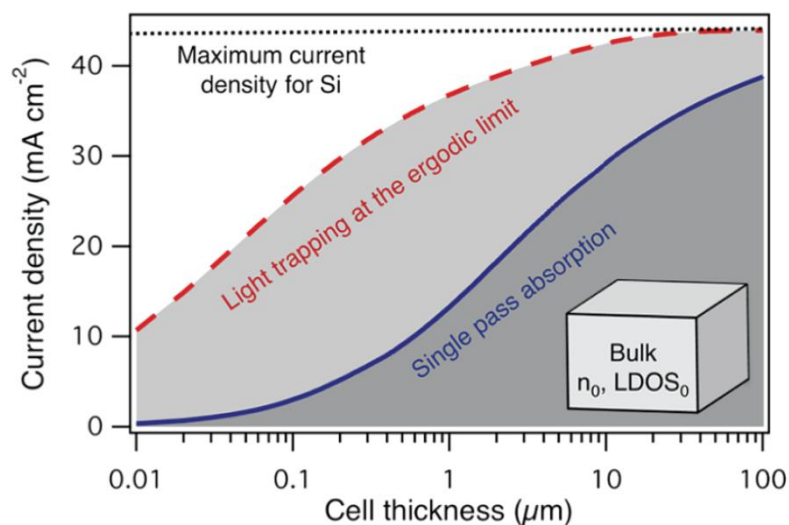


Figure 7. Evolution de la densité de courant photo-généré maximale (correspondant à l'absorption intégrée) avec l'épaisseur de substrats de Si dans le cas de couches planes et de couches aux surfaces lambertiennes [17]

2.2.2. Approches classiques et structurations photoniques avancées

Les technologies classiques de piégeage de la lumière pour la filière photovoltaïque silicium utilisent des couches antireflets en face avant qui sont combinées à des texturations aux dimensions caractéristiques supérieures au micromètre. Ces techniques permettent à la fois de diminuer la réflexion du rayonnement incident sur la cellule par effet d'interférences et, dans l'esprit des travaux

de Yablonovitch et Cody [15], de diffuser la lumière pour augmenter le parcours moyen des rayons dans les substrats. Ces texturations de surface, essentiellement basées sur des procédés de gravure chimique anisotrope par solution de KOH (hydroxyde potassium) ou TMAH (tétraméthylammonium hydroxyde) [10] - [11], permettent de former sur toute la surface des pyramides aléatoires micrométriques ou bien des réseaux ordonnés de pyramides inversées après une étape de lithographie (Figure 8, [20], [21]).

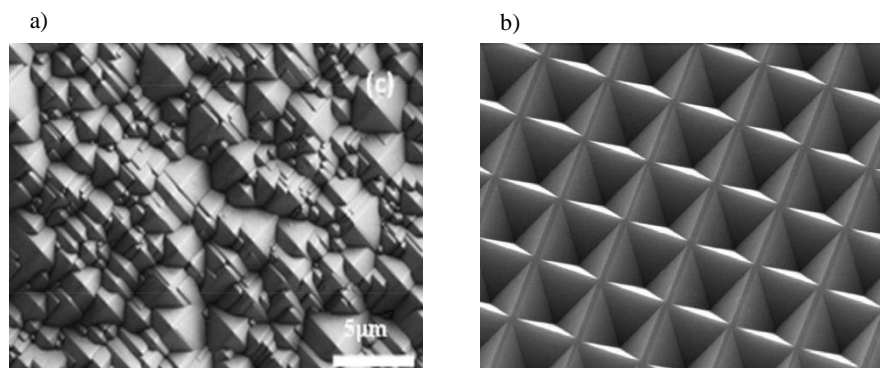


Figure 8. Exemples de texturations classiques réalisées sur des substrats de silicium cristallin ; a) pyramides aléatoires formées par gravure TMAH [21], b) réseau de pyramides inversées formées par gravure KOH combinée à un masque localisé [20]

Ces texturations classiques ne sont pas directement applicables aux couches minces car elles nécessitent souvent la gravure d'une épaisseur trop importante de matériau et ne sont pas suffisamment efficaces pour compenser la chute d'absorption observée pour les couches trop fines. Des structures plus complexes ont donc été développées pour contrôler plus efficacement la propagation de la lumière de manière guidée dans les couches minces absorbantes, basées sur de structurations de surface à partir de cristaux photoniques (CP) [22]–[24], de réseaux de diffractions [25]–[27], de réseaux de nano-fils [28], [29], ou bien de structures plasmoniques [20].

Les cristaux photoniques représentent ces dernières années une voie très prometteuse pour les applications photovoltaïques. Ceux-ci sont en général, sur le même principe que les réseaux de diffraction, des milieux diélectriques structurés dont la permittivité est modulée périodiquement selon une, deux ou trois directions (Figure 9a et b). En pratique, la plupart des structures à cristaux photoniques sont réalisées au sein d'une couche très mince d'indice de réfraction élevée, on parle alors de cristal photonique membranaire. Ils permettent un confinement de la lumière dans l'épaisseur de la couche grâce au couplage de la lumière incidente avec les modes de propagation latérale du cristal photonique (modes de Bloch). Ceux-ci sont différents des modes diffractés transmis par un réseau de diffraction (Figure 9a). Dans le cas des cellules en couches minces de silicium, nous sommes dans une configuration intermédiaire entre le réseau de diffraction et le cristal photonique membranaire, la lumière incidente est couplée avec des modes guidés résonnants dans la couche de silicium. Ce couplage augmente l'absorption du silicium grâce au confinement des photons (modes de Bloch) et l'allongement de leur parcours moyen (modes diffractés).

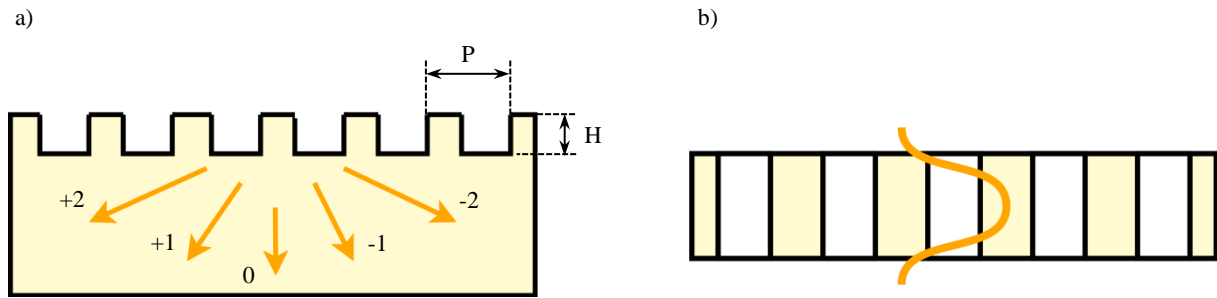
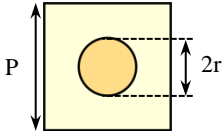
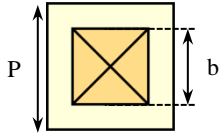


Figure 9. Schémas en vue de profil a) d'un réseau de diffraction avec ses ordres diffractés, b) d'un cristal photonique membranaire avec un mode confiné dans la membrane structurée

Des réseaux 1D et surtout 2D (CP 2D) ont été proposés et étudiés, avec des motifs élémentaires aux formes variées : trous circulaires [30]–[32], nano-cônes [33], nano-piliers [34] ou bien encore nano-pyramides [24], [35]–[37]. Ils sont généralement caractérisés par leurs paramètres morphologiques : la période du réseau P , le facteur de remplissage ff (ou « filling factor », c'est-à-dire la surface du motif, trous, pyramides, etc, rapportée à la surface totale) et la profondeur des motifs H (voir Figure 9). Par exemple, pour un réseau de trous circulaires et un réseau de nano-pyramides, la période et le facteur de remplissage sont liés par les relations suivantes :



a) $ff_{trous} = \frac{\pi \cdot r^2}{P^2}$



b) $ff_{pyramides} = \frac{b^2}{P^2}$

(11)

Avec : r est le rayon du trou circulaire
 b est la dimension d'un côté de la base de la pyramide.

Les simulations numériques de couches minces de silicium structurées par des cristaux photoniques ont pu montrer l'efficacité de ces structures avec notamment un gain en absorption supérieur à 50%, voire même supérieur à 65%, pour des couches structurées de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur par rapport à des couches planes [33]. Par exemple, un photo-courant de plus de $34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [33] a été prédit par simulation pour une couche d'environ $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, structurée sur ses deux faces par des réseaux de nano-cônes. Depauw *et al.* [38] ont montré une augmentation de 20% du courant de courant-circuit sur une cellule mince de $1,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur et structurée par lithographie par nano-impression et gravure RIE. Dans la structure réalisée il a pu cependant être observé un impact néfaste de la structuration sur les mécanismes recombinaisons, faisant chuter la tension de circuit ouvert. Ces structurations de surface étudiées théoriquement posent donc certains jalons technologiques pour garantir des surfaces faiblement défectueuses, à ajouter à celui de proposer des technologies compétitives de nano-lithographie pour leur réalisation.

Cette seconde partie nous a permis de définir les propriétés électriques et optiques des couches minces de silicium et d'y associer des procédés pour les améliorer (passivation des surfaces pour limiter les recombinaisons, structuration des surfaces pour augmenter l'absorption,...). De nombreux

développements restent à réaliser pour atteindre des niveaux de performances comparables à celles des cellules classiques, et nous devons apprendre à profiter des qualités de ces structures matures technologiquement pour perfectionner les cellules en couches minces.

3. La cellule photovoltaïque mince en silicium cristallin

Nous allons présenter dans cette partie les différents concepts de cellules solaires à haut-rendement en silicium dont l'architecture a inspiré les structures de cellules solaires en couches minces. Nous présenterons d'ailleurs dans un deuxième temps les filières technologiques majeures des cellules photovoltaïques en couches minces de silicium cristallin.

3.1. Architectures haut rendement des cellules solaires en c-Si épais : la feuille de route de la filière couches minces

3.1.1. La structure homo-jonction optimisée

Dans la filière homo-jonction pour les cellules solaires en silicium cristallin, la technologie à émetteur sélectif est la solution la plus répandue pour atteindre des hauts rendements de conversion. A la différence de l'émetteur homogène d'une cellule standard, la structure à émetteur sélectif a sous les contacts un profil de dopage plus profond et très dopé, tandis qu'entre les contacts le profil de l'émetteur est le plus mince possible. De cette façon, on réduit les résistances de contact tout en limitant les recombinaisons à l'interface métal / semi-conducteur et on optimise aussi la passivation de surface entre les contacts, tout ceci induit un gain sensible en V_{oc} . Par ailleurs, on obtient un gain additionnel en I_{sc} grâce à la réduction des recombinaisons Auger dans l'émetteur mince (entre les contacts). Ce dernier est par contre plus résistif que l'émetteur standard et peut donc avoir une influence négative sur le facteur de forme [39]. Cette technologie impose donc un compromis entre le FF et le couple (V_{oc} , I_{sc}). Le concept de BSF localisé a été essentiellement développé par l'UNSW (University of New South Wales) avec l'introduction des structures PERL (Passivated Emitter with Rear Locally diffused) [40], PERT (Passivated Emitter Rear Totally diffused) [41] et PERC (Passivated Emitter Rear Cell) [42]. Toutes ces structures (Figure 10) ont pour but la réduction des recombinaisons de surface et de volume en limitant l'augmentation des pertes résistives.

Pour ce faire, deux voies sont exploitées : d'abord la réduction de la taille de l'interface métal / semi-conducteur qui est très recombinaison, puis l'introduction de dopage par diffusion thermique pour limiter les recombinaisons à cette interface dans le cas des cellules PERT (Figure 10b) et PERL (Figure 10c). L'ajout d'une couche de diélectrique sur la surface arrière entre les contacts permet de réduire les recombinaisons de surface et peut aussi favoriser les réflexions en face arrière. La réflectivité interne de la face arrière augmente alors jusqu'à 90% avec un empilement couche diélectrique / métal [43].

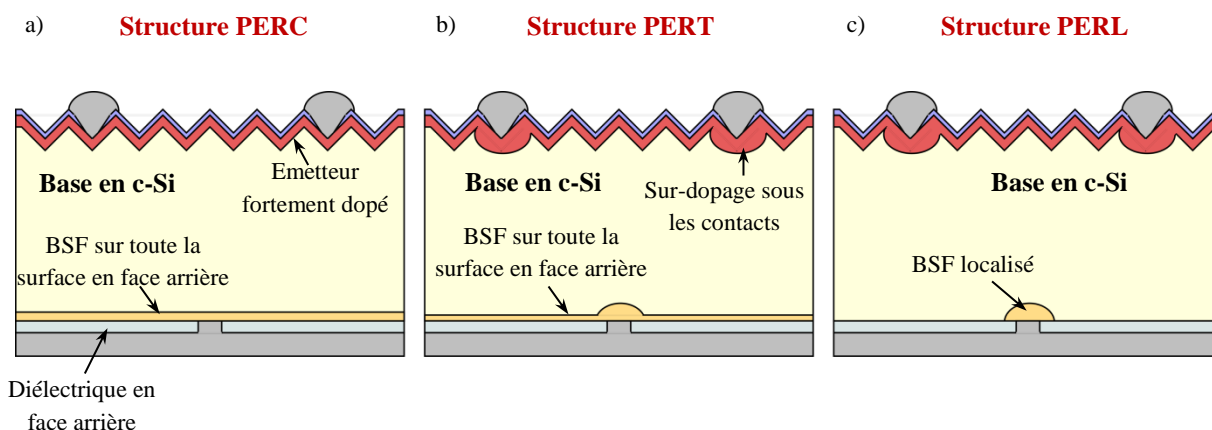


Figure 10. Les trois structures de cellules solaires à homo-jonction de silicium cristallin avec contact arrière localisé

La structure PERL diminue nettement les recombinaisons en face arrière, ce qui permet d'obtenir des tensions de circuit-ouvert élevées, supérieures à 700 mV. Elle augmente en parallèle la densité de courant fournie. Son inconvénient principal est l'augmentation de la résistance latérale dans la base et de la résistance de contact, elle induit donc le même type de compromis que dans le cas de l'émetteur sélectif [44]. Les structures PERL et PERT sont les plus performantes pour les cellules à homo-jonction de silicium, cependant nous verrons que la structure PERC possède certains avantages pour un procédé couche mince, surtout s'il s'agit de réaliser le dopage in-situ durant la croissance de la couche mince active (section 4.1.2).

3.1.2. La structure hétéro-jonction a-Si:H / c-Si

L'intérêt pour la structure à hétérojonction est grandissant dans l'industrie et dans le monde de la recherche sur le photovoltaïque. Les derniers records de rendement, regroupés dans le Tableau 1 attestent d'ailleurs de l'efficacité de telles structures.

Affiliation	Architecture	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	Aire (cm ²)	Année
Kaneka [45]	IBC (Interdigitated Back Contact)	26,33	-	-	-	180	2016
Panasonic [46]	IBC	25,6	740	41,8	82,7	144	2014
Panasonic [47]	Contacts bifaciaux	24,7	750	39,5	83,2	100	2013
Kaneka[48]	Contacts bifaciaux	23,5	737	40	79,8	220	2012

Tableau 1. Paramètres électriques des dernières cellules records épaisses à hétéro-jonction de silicium

Les cellules photovoltaïques à hétéro-jonction sont obtenues par la mise en contact de matériaux d'énergie de gap différente. L'hétéro-jonction de silicium consiste à mettre en contact le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) avec le silicium cristallin (c-Si). L'énergie de gap du silicium amorphe hydrogéné, entre 1,5 eV et 1,9 eV, est en effet plus élevée que celle du c-Si (1,12 eV).

Contrairement aux cellules à homo-jonction, les zones dopées et la passivation de surface sont ici réalisées par un unique dépôt de silicium amorphe hydrogéné de quelques nm. En effet, celui-ci permet d'obtenir une passivation de bonne qualité, et l'on peut changer ses propriétés électriques en ajustant son dopage. Le dépôt des couches de a-Si:H est le plus souvent réalisé par CVD assisté par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à basse température, généralement inférieure à 250°C. Théoriquement, selon le modèle d'Anderson [49], la différence d'énergie de gap entre le c-Si et l'a-Si:H entraîne des discontinuités de bande de valence ΔE_v et de conduction ΔE_c (Figure 11a).

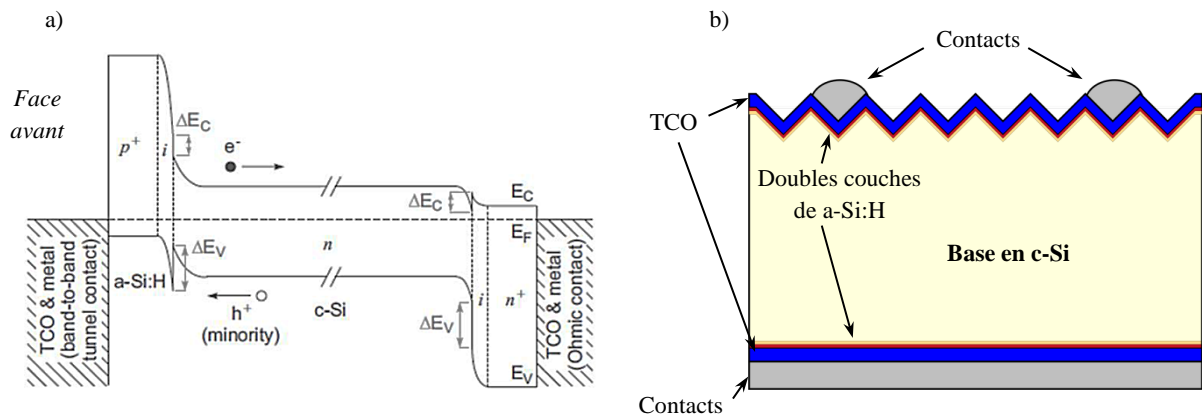


Figure 11. a) Diagramme de bandes de la structure HIT avec un absorbeur de type n ; b) Schéma de la structure classique HIT

Ces discontinuités permettent théoriquement d'augmenter les barrières de potentiel de chaque côté de la jonction et donc d'augmenter le potentiel de diffusion (V_d) de la jonction a-Si:H / c-Si. Par conséquent, on obtient des valeurs de V_{oc} plus élevées. Certaines limitations à la collecte des porteurs sont introduites en fonction de la distribution des discontinuités [50]. Dans le cas de la Figure 11, les trous sont collectés en face avant de la cellule. La discontinuité de bande de valence en face avant introduit une barrière de potentiel limitant la collecte des porteurs photo-générés. Toutefois, le mécanisme de transport par effet tunnel aide à la collecte des trous à travers la barrière de potentiel [Rubinelli89]. Par ailleurs, en face arrière le léger ΔE_c ne gêne pas réellement la collection des électrons (porteurs majoritaires). De plus, en face avant, la discontinuité de la bande de conduction ΔE_c et la discontinuité en face arrière de la bande de valence ΔE_v aident à repousser, respectivement les électrons et les trous, ce qui limite les phénomènes de recombinaison en face arrière (Figure 11a). La qualité de la passivation de surface dans les cellules Si-HJ a été démontrée par Sanyo avec sa structure HIT (Heterojonction with Intrinsic Thin Layer) [51]. D'ailleurs, les fortes valeurs de V_{oc} (Tableau 1) obtenues pour les cellules record en attestent. Pour acheminer les porteurs de charge vers les électrodes métalliques, une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO : Transparent Conductive Oxide) déposée sur toute la surface est nécessaire (Figure 11b). Elle sert aussi en face avant de couche antireflet et permet un transport latéral des porteurs de charge peu résistif car les couches de a-Si:H ont une conductivité trop faible. En face arrière, cette couche de TCO est mise à profit pour favoriser la

réflexion optique des photons de grande longueur d'onde. La résistivité de la couche est moins critique, puisque l'ensemble de cette couche est couverte par le métal du contact arrière.

Les couches nécessaires à la création de l'hétéro-jonction sont cependant pénalisantes optiquement. En effet, le caractère absorbant de la couche de TCO et surtout de la couche de silicium amorphe hydrogéné induit des pertes en courant non-négligeables. Pour réduire ces pertes, les structures à contacts en face arrière « interdigités » (IBC : Interdigitated Back Contact) ont été développées pour limiter ces absorptions parasites. Ces structures sont à l'origine des récents records de rendement, avec un gain avéré en courant de plus de 2 mA.cm^{-2} [45], [46].

3.2. Filières et rendements des cellules photovoltaïques minces en silicium cristallin

Les concepts de cellules solaires en silicium cristallin ont commencé à migrer vers la filière couches minces dans les années 1990, mais se sont réellement développés dans les années 2000 dans un contexte où les autres technologies de cellules en couches minces (CIGS / CdTe / a-Si) étaient nettement en avance. Il a fallu rapidement démontrer l'efficacité du concept de cellule mince en silicium cristallin et ces premières preuves ont été généralement obtenues avec des procédés non industrialisables :

- Les chercheurs du Fraunhofer ISE ont réalisé une implantation ionique d'oxygène (couche fragilisée pour la séparation de la couche supérieure) suivie d'une épitaxie et démontré un rendement de 19,2% pour une épaisseur d'absorbeur de $46 \mu\text{m}$ [52]
- Les chercheurs de l'University of New South Wales (UNSW) ont procédé à l'amincissement d'un wafer monocristallin jusqu'à une épaisseur de $47 \mu\text{m}$ puis ont réalisé une structure PERL dont le rendement a atteint 21,5% [53].

Par la suite, le Fraunhofer ISE a développé deux procédés de cellules épitaxiées, pour des applications sur des substrats bas coût, nommés Epitaxial Wafer Equivalent (EpiWE) et Recrystallized Wafer Equivalent (RexWE) [54]. 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). En effet, une couche très dopée est d'abord déposée puis recristallisée pour permettre l'épitaxie de la couche active de la cellule par-dessus. Une couche intermédiaire est formée avant cela, avec un empilement de SiO_2 , SiN et/ou SiC , afin de former une barrière aux impuretés provenant du substrat. Les premiers résultats obtenus pour ces structures ont montré deux phénomènes, d'une part les rendements étaient plus élevés dans le cas du procédé EpiWe (17,6% de rendement) que pour le procédé RexWe (13,5% de rendement), d'autre part les émetteurs diffusés ont généralement été plus performant que les émetteurs formés par épitaxie.

Plusieurs autres approches ont été développées pour disposer de couches minces de bonne qualité : on nommera les procédés basé sur la découpe (ou plutôt initiation de découpe) au laser ou par voie électrochimique, et le procédé SLiM-Cut proposé par l'IMEC qui permet de désolidariser de son wafer une couche mince de silicium grâce à des contraintes mécaniques en surface (la couche est comme pelée de son substrat). Malgré des résultats prometteurs de ces autres technologies, les deux

procédés EpiWe et RexWe ont été les initiateurs des deux filières technologiques des cellules solaires minces en silicium cristallin regroupant pour l'instant les principaux efforts de recherche : la filière des couches minces épitaxiées et souvent transférées sur un substrat différent du substrat de croissance (voir section 4.2) [55]–[57], et la filière des couches minces recristallisées sur des substrats bas coût (céramiques, verre,...) [58]–[60].

Les technologies de croissance des couches cristallines sur substrats bas coût sont généralement regroupées en quatre catégories : 1) les dépôts directs de couche multi-cristalline sur substrat, 2) les approches utilisant une couche mince servant de germe à la croissance cristalline, 3) les procédés SPC (Solid Phase Crystallization) et, 4) les procédés LPC (Liquid Phase Crystallization). A l'origine d'un procédé SPC performant, la société CSG Solar avait prouvé en 2007 un rendement de plus de 10% sur un mini-module de 20 cellules minces d'épaisseur de 2,2 μm . Plus récemment, Haschke *et al.* [59] ont fabriqué une cellule mince par LPC de 10 μm d'épaisseur dont le rendement était égal à 11,5%, pour une structure hétéro-jonction à contacts en face arrière.

La filière des cellules en couches minces épitaxiées a parallèlement fait l'objet de recherches nourries. Pour l'instant, Solexel détient le record de rendement sur une cellule en silicium cristallin, transférée sur un substrat étranger, de 35 μm d'épaisseur et affichant un rendement de 20,2% (mini-module) [4]. Par ailleurs, Wang *et al.* ont démontré un rendement de 16,8% sur une cellule mince reportée sur un substrat métallique de 18 μm d'épaisseur avec une structure homo-jonction à émetteur face arrière [55]. Une contrainte imposée par ces structures pour les adapter à des techniques plus industrielles est la nécessité de disposer d'un équipement d'épitaxie suffisamment performant pour correspondre aux cadences industrielles. Les équipes de recherche de l'IMEC ont d'ailleurs proposé un procédé alternatif ne nécessitant plus d'étape d'épitaxie (procédé « Epifree »), adapté pour réaliser des couches minces actives d'une épaisseur de l'ordre du micromètre [56], [61]. Pour cela, des nanocavités sont formées de manière contrôlée par gravure plasma en surface d'un wafer de silicium. Après un recuit, les différentes cavités fusionnent et forment dans un même temps une couche parfaitement cristalline en surface, facilement détachable de son substrat hôte. Grâce à une architecture de cellule à hétéro-jonction, ils ont pu jusque-là atteindre un rendement de 4,1% pour une épaisseur de silicium monocristallin de 1 μm [56].

Nous avons donc vu qu'en s'inspirant des approches à haut rendement des cellules classiques, les cellules de type couche mince de silicium cristallin peuvent atteindre des rendements élevés. Leur industrialisation ne sera cependant possible que lorsque les technologies développées bénéficieront de procédés de fabrication simplifiés et compétitifs. A l'INL nous avons fait le choix de développer des procédés basés sur la croissance par épitaxie de couches minces de silicium de haute qualité et d'étudier les technologies de transfert de ces couches vers des substrats bas coût. Intégrés dans le projet européen FP7 *PhontoNVoltaics*, nos travaux se sont d'abord concentrés vers une maîtrise des architectures hétéro-jonction en couche minces. Nous avons ensuite parallèlement développé une expertise sur la filière homo-jonction, tout aussi prometteuse.

4. Cellules minces épitaxiées à structuration photonique : objectifs des travaux de thèse

Le procédé de fabrication de cellules solaires en couches minces de silicium imaginé à l'INL est schématisé sur la Figure 12. Décomposé en trois briques principales, la croissance de la couche active, la fabrication de la face arrière et le transfert de la couche épitaxiée et la fabrication de la face avant. Il fait apparaître les liens entre les grandes étapes technologiques associées à l'élaboration d'une structure de cellule mince à haut rendement.

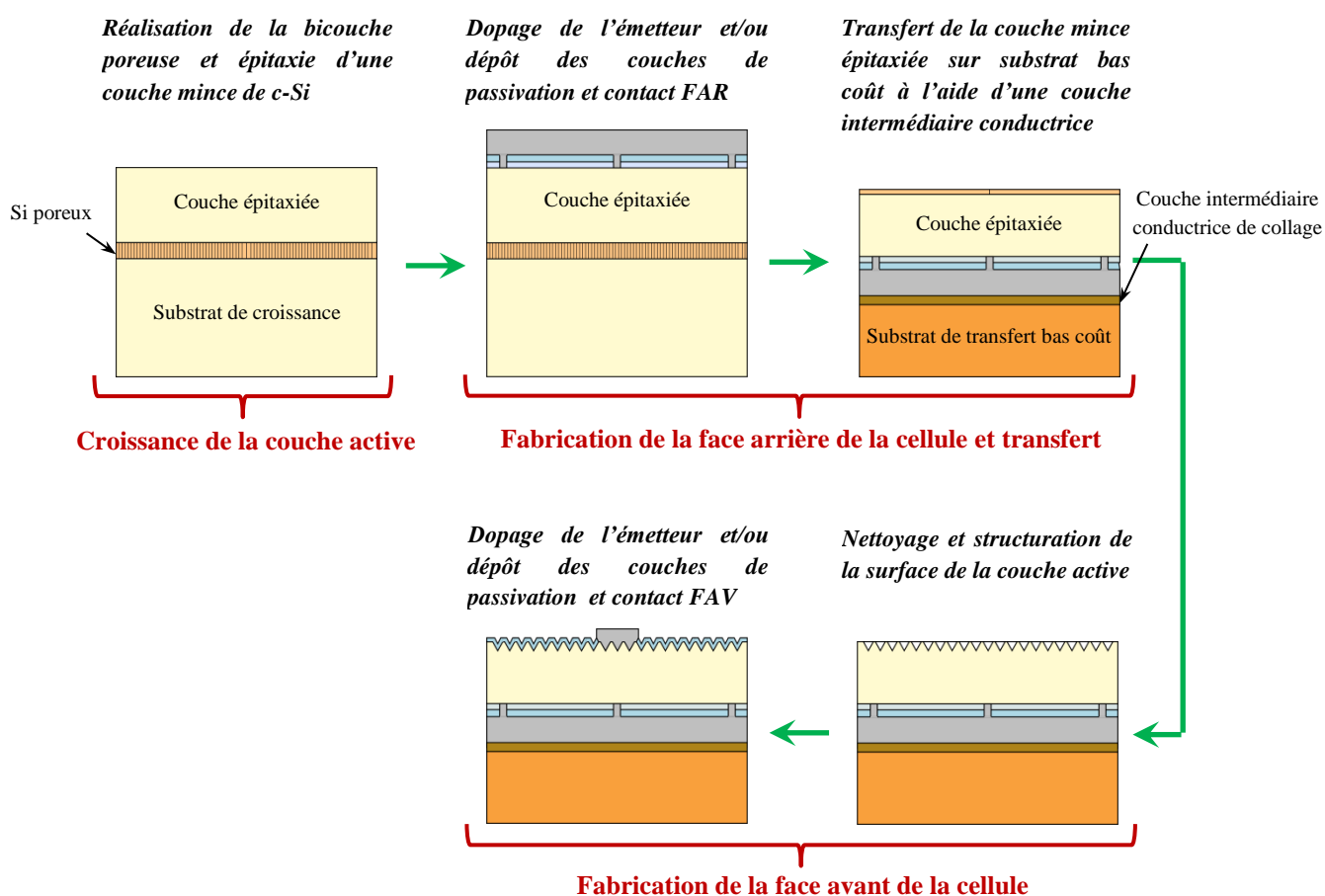


Figure 12. Description de la méthode générique de fabrication de cellules solaires en couches minces de c-Si à partir d'une couche active réalisée par épitaxie en phase vapeur

La croissance de la couche active est une étape cruciale pour réaliser des cellules minces à haut-rendement, dont les performances sont directement liées à la qualité structurale et chimique de cette couche. Les étapes qui suivent l'épitaxie de la couche active concernent le traitement de la surface supérieure de la couche, qui deviendra la face arrière de notre cellule suite à son transfert sur un substrat bas coût. Enfin, la cellule sera finalisée par la préparation de sa face avant : nettoyage, structuration, passivation et dépôt des contacts métalliques.

Dans cette dernière partie, nous ferons donc une présentation des procédés technologiques clés

de la conception de cellules photovoltaïques en couches minces de silicium monocristallin : la croissance des couches monocristalline par épitaxie, les techniques de transfert de ces couches minces et les techniques de structuration photonique des surfaces pour le piégeage de la lumière. Nous définirons finalement les objectifs de ce travail de thèse, et notamment les architectures de cellules solaires étudiées.

4.1. L'épitaxie des couches minces de silicium monocristallin pour le solaire photovoltaïque

L'utilisation d'un procédé d'épitaxie pour la croissance des couches actives des cellules solaires minces n'implique donc pas de procédé de sciage de plaque, il n'y a donc pas de déchets de sciage et on peut s'attendre à diminuer la consommation de silicium purifié. Dans cette approche, les filières couches minces constituent des voies à explorer pour réduire les coûts de fabrication des cellules solaires en silicium.

4.1.1. Epitaxie en phase vapeur du silicium

L'épitaxie en phase vapeur fait partie de la grande famille des procédés dits de CVD (Chemical Vapor Deposition) qui concentrent toutes les techniques de dépôts de couches amorphes ou cristallines à base de précurseurs gazeux. Le procédé de base de l'épitaxie est de reproduire lors de la phase de dépôt, l'organisation cristalline du substrat sur lequel la couche croît. Deux situations peuvent se présenter : lorsque l'espèce déposée est la même que celle du substrat hôte on parle alors d' homo-épitaxie, sinon on parle d'hétéro-épitaxie. Pour un procédé en phase vapeur, les précurseurs gazeux pour le silicium sont généralement :

- Le silane SiH_4 , qui nécessitera d'ajouter de l'acide chlorhydrique gazeux
- Les composés chlorés tels que le dichlorosilane SiH_2Cl_2 , le trichlorosilane SiHCl_3 et tétrachlorure de silicium SiCl_4 .

Dans le procédé d'épitaxie développé à l'INL, le dichlorosilane a été préféré comme précurseur pour la croissance des couches de silicium : il reste gazeux à pression atmosphérique et la température de dépôt est plus faible avec ce précurseur (1100°C). La réaction d'épitaxie du silicium à partir de ce précurseur est la pyrolyse de ce gaz, dont l'équation de réaction est la suivante :



Cette équation synthétise les nombreuses réactions physico-chimiques intermédiaires intervenant dans le processus d'épitaxie. L'étude des différentes étapes intervenant dans le processus d'épitaxie font apparaître deux régimes de croissance [62] : l'un limité par le transport de matière (transport des gaz, phénomènes de diffusion,...) et l'autre limité par les réactions de surfaces (adsorption/désorption, décomposition des espèces, diffusion surfacique,...) et donc lié en particulier à la température.

4.1.2. Dopage des couches durant le procédé d'épitaxie

Le procédé d'épitaxie donne la possibilité d'introduire des atomes dopants dans le cristal du matériau. Cette technologie est d'un grand intérêt pour simplifier le procédé de fabrication de cellules solaires, mais aussi pour maîtriser les profils de dopage afin d'optimiser le compromis entre recombinaisons des porteurs de charge et effets du champ électrique pour la collection de ces charges. Les dopages sont possibles grâce à l'introduction dans le mélange de gaz dopants :

- Diborane (B_2H_6) pour un dopage de type p (Bore)
- Phosphine (PH_3) pour un dopage de type n (Phosphore)

Dans sa thèse, M. Grau [63] a étudié les niveaux de dopages obtenus avec le réacteur disponible à l'INL et a montré qu'ils correspondaient à des densités maximales de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} , voire légèrement moins dans le cas d'un dopage au Bore (valeurs pour le réacteur INL). Le dopage d'une couche durant l'étape de croissance ne se résume pas uniquement à des phénomènes d'incorporation des dopants de la phase gazeuse à la phase solide lors de la croissance. Parmi les mécanismes additionnels, il y a notamment l'influence du substrat hôte qui peut induire un auto-dopage résultant de la diffusion des dopants du substrat vers la couche épitaxiée [64]. La pénétration des espèces est généralement de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$, voire jusqu'à $1,5 \mu\text{m}$, selon la température et la durée d'épitaxie. Un autre effet est localisé en surface de la couche épitaxiée et concerne l'exo-diffusion des dopants dans la phase gazeuse. Lors de la phase de refroidissement, les dopants proches de la surface diffusent dans la phase gazeuse créant une zone en surface appauvrie en dopants (courbe verte, Figure 13). Pour éviter de phénomène il est possible de laisser refroidir l'échantillon en conservant une certaine concentration en gaz dopant dans le réacteur. Les dopants peuvent alors migrer dans la phase solide et créer un sur-dopage (courbes rouge et bleu, Figure 13). Les résistances de contact alors atteintes sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

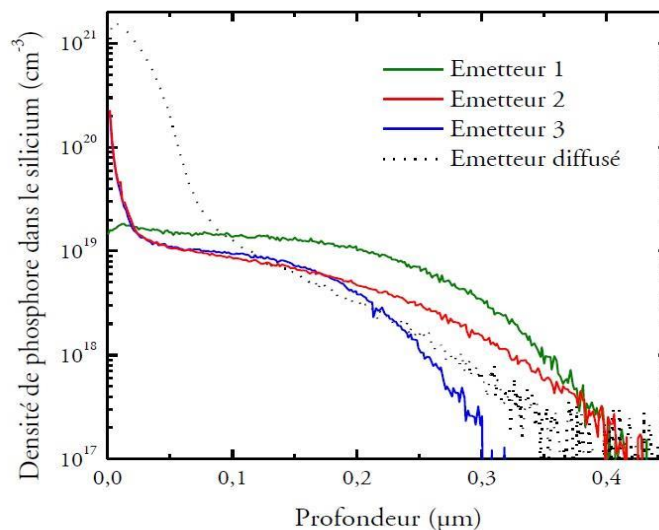


Figure 13. Profils de concentration en phosphore mesurés par SIMS sur des couches épitaxiées à l'INL [63] ; refroidissement sous atmosphère riche en PH_3 (courbes rouges et bleu), sans PH_3 lors du refroidissement (vert) ou profil de diffusion (noir)

4.2. Le silicium poreux pour le transfert de couches minces de silicium monocristallin

Les procédés de transfert de couche minces nécessitent une préparation de surface du substrat de croissance pour permettre le transfert de la couche active et la réutilisation du substrat de croissance. Généralement, une couche plus faible mécaniquement est utilisée en tant que couche sacrificielle pour autoriser le détachement de la couche de son substrat de croissance. Le dépôt d'une couche diélectrique, l'implantation ionique, et la formation de silicium poreux sont les principaux traitements utilisés pour créer des zones fragilisées en surface pour le transfert de film.

Découvert par Ulhir [65] dans les années cinquante, le silicium poreux est depuis l'objet de recherches nourries pour ses particularités, spécialement concernant ses propriétés thermiques ; ses propriétés optiques ; sa stabilité mécanique et sa surface spécifique élevée ; ainsi que la biocompatibilité du silicium lui-même. Le silicium poreux peut se former principalement de deux manières :

- Par voie sèche, consistant en une gravure plasma de sites localisés créant une structure poreuse ou par dépôt PECVD de nano-cristaux de silicium
- Par voie humide, consistant pour le procédé le plus répandu en une dissolution chimique du silicium et son anodisation électrochimique à l'aide d'électrolytes à base d'acide fluorhydrique généralement.

L'approche humide offre une plus large maîtrise de la porosité, elle est la technique la plus utilisée pour la formation du silicium poreux. C'est cette méthode qui a été développée à l'INL.

4.2.1. Le silicium poreux comme couche sacrificielle

Dans le domaine du photovoltaïque, les principaux travaux exploitent le silicium poreux comme couche sacrificielle pour transférer des couches minces de silicium monocristallin [66]–[69].

L'approche bas coût pour réaliser des cellules en couches minces de silicium monocristallin pose à l'heure actuelle trois verrous technologiques majeurs interdépendants :

- La croissance d'une couche mince de silicium de bonne qualité qui formera la couche active de la cellule solaire
- Le détachement et le report de cette couche sur un substrat bas coût
- La réutilisation du substrat.

Le silicium poreux permet de réaliser des couches dont la résistance mécanique peut être contrôlée. Ainsi une couche de forte porosité enterrée avec des cristallites de faible taille, pourra aisément être fragilisée pour permettre le détachement de la couche supérieure. Cette couche dite « fragile » doit cependant permettre la croissance d'une couche active à sa surface. La combinaison de ces deux aspects est le concept à la base des technologies développées pour le transfert de couches minces par l'intermédiaire du silicium poreux. On classe généralement en trois catégories les procédés de transfert de couches de silicium pour la fabrication de cellules solaire.

Dans la première catégorie, le transfert se fait après avoir fini la cellule. Les principaux procédés regroupés dans cette catégorie sont : le procédé SPS (Sintered Porous Silicon) de Sony [67], le procédé QMS (Quasi Monocrystalline Silicon) de l'Université de Stuttgart [70] et le procédé PSI (Porous Silicon) de la ZAE Bayern [66]. Un résultat remarquable est l'obtention d'un rendement de plus de 19% sur une cellule de 43 μm d'épaisseur [57].

La seconde catégorie regroupe les procédés ELTRAN de Canon (formation de SOI) [71], SCLIPS (Solar Cells by Liquid Phase Epitaxy over Porous Silicon) qui est dérivé du procédé de Canon, et le procédé ELIT développé à l'INL [72]. Ces technologies permettent d'abord d'épitaxier les couches actives de silicium puis de réaliser le transfert pour fabriquer la cellule. Avec le procédé ELIT, une cellule de 45 μm d'épaisseur a été fabriquée pour un rendement de 12,5%.

Dans la troisième catégorie, le transfert intervient avant l'étape de croissance de la couche active. Le procédé FMS (Freestanding Monocrystalline Silicon) de l'IMEC en fait partie, dérivé de leur procédé LAST (LAYER Separation and Transfer). Plus récemment, une évolution de ce procédé a été mise au point par l'IMEC encore, permettant de détacher des couches monocristalline d'une épaisseur de l'ordre du micromètre, grâce à une recristallisation de surface de la couche poreuse (procédé Epi-free) [61].

Dans les travaux de thèse nous nous sommes appuyés sur la technologie ELIT développée à l'INL pour permettre le transfert de couches minces de silicium monocristallin. Ce procédé s'appuie sur la réalisation d'une bicouche de silicium poreux. Cette bicouche est réalisée sur des substrats (100) de type p fortement dopés avec une résistivité de l'ordre de $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. La couche supérieure de faible porosité accueillera donc ultérieurement le dépôt de la couche active par épitaxie en phase vapeur après une étape de recristallisation réalisée in-situ dans le bâti d'épitaxie. Les travaux précédents de Jed Kraiem, Sébastien Quoizola [73] et Kristian Cieslak ont donné au laboratoire le savoir-faire relatif à la formation d'une couche sacrificielle de silicium poreux et au transfert de couches épitaxiées sur des substrats de diamètre 50 mm. Un procédé de fabrication reproductible qui répond aux exigences du transfert de couches minces a été défini : la Figure 14 en présente les caractéristiques.

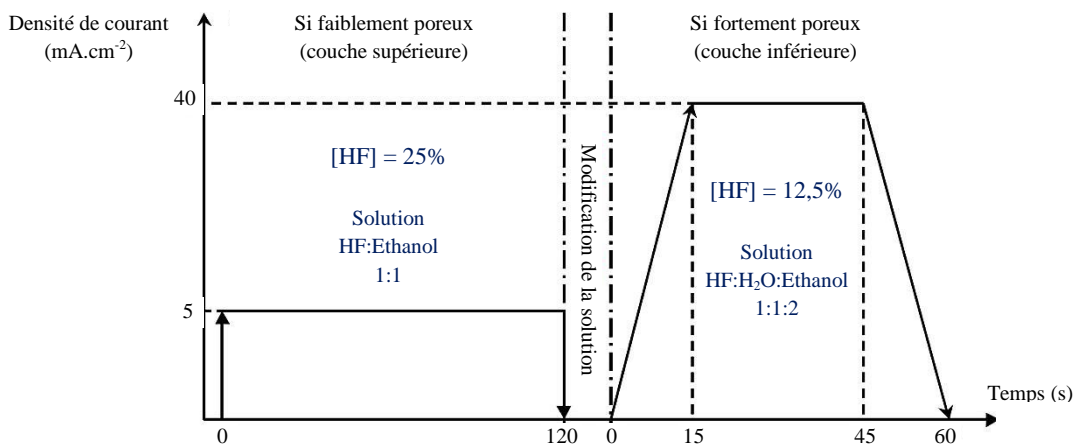


Figure 14. Procédé de fabrication de la bicouche poreuse ; les deux étapes d'anodisation distinctes permettent la réalisation de la bicouche avec deux régimes de courant différents et deux solutions d'acide fluorhydrique différentes

Les paramètres morphologiques de la bicouche de silicium poreux ainsi obtenue sont les suivants :

- Couche supérieure, porosité d'environ 25% et d'épaisseur comprise entre 1 et 1,5 μm
- Couche inférieure, porosité d'environ 70% et d'épaisseur comprise entre 500 et 700 nm.

Lors de la phase d'épitaxie le substrat hôte pour la croissance de la couche épitaxiée va être soumis à une température de 1100°C durant plusieurs dizaines de minutes. Cette température élevée permet la recristallisation en surface de la couche faiblement poreuse et autorise une reprise d'épitaxie sur un matériau parfaitement monocristallin. Elle augmente aussi la fragilité de la couche enterrée fortement poreuse, point bénéfique pour le détachement de la couche épitaxiée. Les épitaxies réalisées sur des bicouches poreuses ont révélé des densités de défauts de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ pour des substrats de 50 mm [74]. Ces valeurs sont supérieures d'un ordre environ à celles trouvées pour les épitaxies réalisées directement sur substrats monocristallins mais restent tout de même assez faibles. Par contre, les mesures au microscope à force atomique de la rugosité des couches d'épaisseur supérieure à 20 μm ont permis de constater de très bons états de surface avec des rugosités inférieures à 1 nm [62]. Ces valeurs sont remarquablement proches de celles généralement mesurées sur des substrats monocristallins polis (1,5 fois supérieures). Il est cependant attendu que les rugosités des couches plus minces (inférieures à 10 μm) soient plus importantes, à cause d'un mécanisme de lissage moins efficace. Ce procédé, de qualité, peut être désormais intégré dans un procédé de fabrication de cellule solaire en couches minces de silicium monocristallin.

4.3. Structuration photonique des surfaces du silicium monocristallin

Dans les sections précédentes nous avons montré comment faire croître une couche mince de silicium monocristallin et nous avons introduit des méthodes permettant le transfert de ces couches sur un support étranger. Pour garantir une forte absorption de la couche active en silicium il est nécessaire de structurer la surface du silicium avec des réseaux photoniques qui permettent de piéger la lumière efficacement dans la couche. La réalisation des réseaux photoniques s'effectue en deux temps. D'abord une étape de nano-lithographie qui permet de former, dans une résine déposée en surface, des réseaux périodiques ou non de motifs de quelques centaines de nanomètres de large. Les techniques de nano-lithographies les plus largement utilisées sont les lithographies par faisceau d'électrons [75], les lithographies par nano-impression [76], [77], les lithographies par auto-assemblage [78], [79] ou bien encore les lithographies interférentielles [80]. Après cela intervient une étape de transfert du réseau formé, dans la couche à structurer (dans notre cas le silicium). Les procédés technologiques employés ici sont des procédés de gravures sèches telles que les gravures RIE (Reactive Ion Etching) ou bien des procédés de gravures humides (généralement anisotropes) grâce à des solutions de KOH ou TMAH dans le cas du silicium. Ces solutions développent des vitesses de gravure différentes selon les plans cristallographiques du silicium, les plans les plus denses (111) sont les plus difficiles à graver. Les gravures par plasma sont généralement verticales et permettent de former des cavités à parois latérales droites. Les gravures à base de solutions chimiques sur du silicium (100) forment généralement des motifs pyramidaux à cause de l'orientation des plans cristallographiques (111), comme sur la Figure 8.

4.4. Cellules solaires minces visées : approches hétéro-jonction et homo-jonction

Dans ce travail de thèse nous nous sommes fixé comme objectif de mettre au point des architectures de cellules solaires en couches minces de silicium monocristallin à haut-rendement. Pour cela deux approches ont été développées parallèlement : une approche basse température (hormis la croissance de la couche active) dédiée aux architectures HIT, et une approche à plus haute température dédiée aux cellules homo-jonction. La Figure 15 représente ces structures.

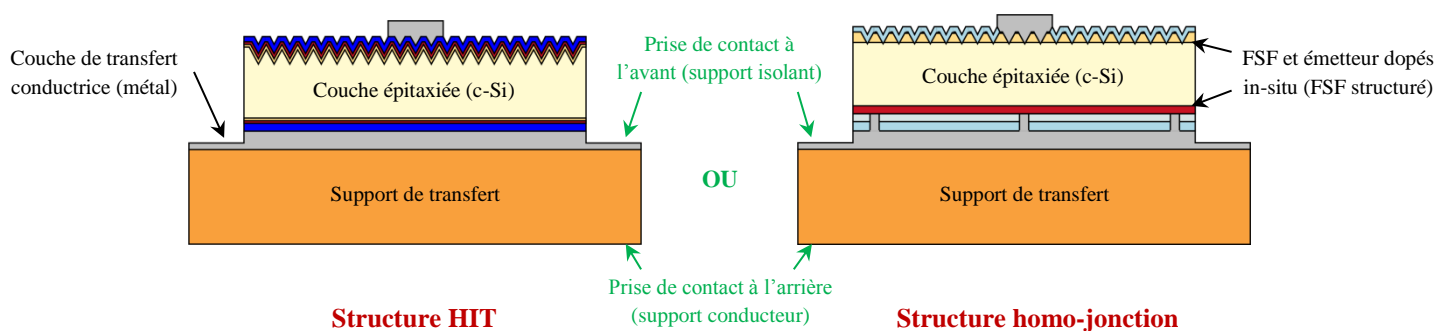


Figure 15. Structures de cellules solaires minces étudiées durant les travaux de thèse

Dans ce travail de thèse, pour réaliser ces cellules, nous souhaitons d'abord mettre au point une technique de transfert des couches minces épitaxiées en silicium à l'aide d'une couche intermédiaire conductrice (métal) pour garantir l'adhésion de la cellule sur son support et permettre la collecte du courant soit à l'arrière du support s'il est conducteur, soit sur la face avant de celui-ci s'il est isolant, directement grâce à cette couche de collage. Cet aspect concernant le report d'un substrat actif sur un support mécanique à l'aide d'un recuit ou d'un procédé localisé par contrôle laser, constitue l'étude du second chapitre. Avant le transfert, la face arrière doit être passivée et couverte de couches diélectriques (homo-jonction) ou de couches de silicium amorphe et d'un TCO (HIT) et il faudra alors veiller à la compatibilité de notre technologie de report de couche épitaxiée avec ces traitements de surface. Une fois la couche transférée sur son support, la face avant accueillera la structuration photonique pour confiner la lumière incidente dans la cellule. Ces structurations de surface, étudiées dans le troisième chapitre, devront être adaptées aux conditions de fabrication imposées par les couches minces pour éviter de les détériorer ainsi que la qualité de l'interface supérieure. Enfin dans le dernier chapitre, nous approfondirons notre compréhension des phénomènes physiques régissant le comportement électrique de ces types de cellules solaires, notamment grâce aux outils de simulation électro-optiques. Ces études nous mèneront à repenser les configurations des cellules pour optimiser leurs performances.

5. Conclusion du chapitre

Nous avons présenté le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium et les concepts de cellules solaires associés à la filière silicium en couches minces. Les différents aspects physiques et technologiques évoqués ont montré tout le potentiel des structures en couches minces : des performances électriques potentiellement équivalentes malgré leur faible épaisseur, des coûts en matériau moins importants et des procédés technologiques parfois plus flexibles comme la croissance de couches par épitaxie, qui nécessite par contre une étape de transfert de la couche active épitaxiée. La difficulté à absorber complètement la lumière incidente pèse sur les performances de ces architectures de cellules solaires mais les nouveaux concepts de structuration photonique des surfaces permettent désormais d'augmenter de bien plus de 50% l'absorption des couches minces de silicium. La fabrication de cellules minces à haut-rendement doit s'inspirer des architectures matures des filières à base de substrat de silicium épais mais le changement de paradigme imposé par la faible épaisseur des couches actives contraint à les adapter pour les rendre plus efficaces. Cet état de l'art nous a permis d'identifier les trois axes d'études de cette thèse : le transfert d'une cellule sur un support mécanique, l'étude du cristal photonique sur sa face avant et enfin l'optimisation de leur architecture qui se démarque des travaux réalisés sur les cellules d'épaisseur classique. A terme, le développement de technologies adaptées aux modules souples constituera un objectif technologique pour ces filières.

CHAPITRE II. TRANSFERT DE COUCHES DE SILICIUM MONOCRISTALLIN POUR LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

Dans notre approche, pour la conception de cellules solaires couches minces (et ultra-minces) de silicium, nous tentons de combiner la croissance par épitaxie des couches actives des futures cellules avec un procédé de transfert de ces couches sur un substrat bas coût. Ce procédé permet alors de réutiliser le substrat originel de croissance (de grande qualité) et ainsi de réduire les coûts. Le transfert de ces couches minces est donc une étape cruciale pour le développement d'un procédé compétitif.

Pour rendre possible le report, une couche d'accroche permet de solidariser la couche mince épitaxiée avec son futur support. Une bicouche intermédiaire de silicium poreux préalablement constituée en surface du substrat hôte de l'épitaxie est utilisée pour en favoriser le détachement grâce à un traitement aux ultrasons. Les épaisseurs des couches à reporter, l'exigence de qualité des couches reportées, la prise de contact électrique, la robustesse du procédé de report des couches ou bien encore la qualité des surfaces accueillant la couche d'accroche, sont autant de points clés qui définissent l'importance de l'étape de transfert de ces couches minces. Parmi les solutions technologiques disponibles, nous avons choisi de développer un procédé de soudage avec des couches métalliques minces à base d'aluminium. Cette approche, basée sur la fusion du métal d'apport par recuit, est selon nous une réponse aux avantages variés, qui permettrait la réalisation d'architectures de cellules solaires avec un bilan thermique modéré. Nous détaillerons dans ce chapitre les techniques que nous avons développées pour le transfert de couche minces épitaxiées de silicium monocristallin, pour lesquelles nous présenterons les caractérisations menées pour estimer leur influence sur la quantité de défauts aux interfaces.

1. Etat de l'art des procédés de collages de substrats

Le transfert de couches minces épitaxiées se rapproche des techniques dites de « collage de substrats » généralement employées en micro-électronique et pour les microsystèmes électromécaniques « MEMS » (MicroElectroMechanical Systems). Ces procédés ont été élaborés pour transférer des architectures simples ou complexes sur des puces de silicium.

Pour éclairer notre approche et nos choix technologiques, nous présenterons les principes majeurs des techniques de collage de substrats en micro-technologies, puis nous résumerons les travaux antérieurs effectués au sein du laboratoire sur les techniques de transfert de couches minces.

1.1. Les collages de substrats en micro-technologies

Le collage de substrat regroupe de nombreuses techniques dont toutes ne sont pas toujours adaptées au procédé de transfert de couches minces de silicium pour des applications photovoltaïques. Parmi ces techniques on peut citer notamment les collages par adhésion moléculaire (« Direct bonding » en anglais) [81]–[84] ou bien les collages dits « adhésifs ». Les technologies les plus prometteuses pour l'intégration dans un procédé de fabrication de cellule solaire en silicium sont celles qui emploient le collage anodique ou bien le soudage par l'intermédiaire de couches de métaux ou d'alliages métalliques.

Plus répandu dans les procédés photovoltaïques, le collage anodique nécessite un contact oxyde-métal et associe la montée en température modérée des échantillons, le plaquage des échantillons par une force de pression et l'application d'un potentiel pour sceller les échantillons ensemble. Généralement cette accroche est assurée par la migration d'ions oxygène O^{2-} à l'interface qui créent des liaisons covalentes avec le substrat. Ce procédé a prouvé son efficacité ces toutes dernières années et plusieurs laboratoires ont développé des procédés complets de fabrication de cellules solaires à partir de couches minces reportées pour des structures homojonction, hétérojonction et tandem a-Si/c-Si [56], [61], [85].

Dans un autre domaine, les technologies de soudage utilisant des métaux ou alliages métalliques sont néanmoins une alternative crédible au collage anodique offrant selon la configuration une solution plus simple car permettant notamment la prise de contact directe sur le support de collage. Ces soudages se divisent en trois catégories : les soudages par thermocompression ou diffusion (pas de fusion des matériaux), les soudages par fusion, et les brasures (utilisation d'un matériau d'apport porté à son point de fusion). Toutes ces technologies ont leur équivalent dans le domaine des collages de substrats mais les deux dernières ont donné naissance aux solutions les plus adaptées pour le transfert de couches minces de silicium : les collages eutectiques ou les collages par fusion. Généralement les couches minces formant la soudure sont en or [86], en alliage aluminium-germanium [87], ou en alliage or-étain [88]. Plus récemment une équipe de chercheurs a mis au point un soudage en combinant des couches d'aluminium et d'étain [89].

1.2. Travaux antérieurs menés à l'INL

A l'INL, le collage et le transfert de couches minces fut partiellement étudié au laboratoire notamment par S. Amtblan [62] qui démontra la possibilité de reporter des couches minces de plusieurs dizaines de micromètres sur des substrats hôtes de silicium, d'abord grâce à des couches de collage de type résine ou adhésif polymère. Malgré des résultats intéressants, ils n'offrent qu'une solution temporaire (détérioration rapide des adhésifs par exemple) et ne permettent pas une prise de contact aisée. Ensuite, furent employées des couches intermédiaires métalliques : Aluminium (dépôts par évaporation, feuilles commerciales ou pâte de sérigraphie), Etain (dépôts par évaporation ou fil d'étain commercial) et empilement étain / nickel-bore. Les collages réalisés avec les couches d'aluminium ou l'empilement étain / nickel-bore ont prouvé une certaine efficacité. Les principales limitations rencontrées ont concerné la faible tenue mécanique de certains collages lors de traitement aux ultrasons (nécessaire pour le détachement de la couche épitaxiée), une inhomogénéité des collages réalisés avec les couches d'aluminium et une forte diffusion de l'aluminium à haute température (plus de 800°C).

Dans la partie suivante, où nous décrirons les conditions et les objectifs liés au transfert de couches, nous verrons que pour des raisons technologiques, nous avons choisi de poursuivre dans la voie utilisant des couches intermédiaires métalliques, notamment à base d'aluminium.

2. Cahier des charges et choix technologiques

A la lumière des différents résultats obtenus au laboratoire et de nos motivations technologiques, nous pouvons définir un cahier des charges que devra respecter la technique que nous utiliserons pour effectuer le transfert des couches minces épitaxiées. La technologie employée devra vérifier les conditions suivantes :

- Le matériau de collage sera conducteur électrique
- Le budget thermique devra être réduit au possible pour limiter les phénomènes de diffusion (températures inférieures à 800/850°C)
- La couche de collage devra résister à des températures supérieures à 450/500°C (températures maximales des principaux procédés de dépôt)
- La couche de collage sera uniforme sur de grandes dimensions
- Le support de transfert ainsi que la couche de collage supporteront des traitements chimiques de type Piranha (peroxyde d'hydrogène H_2O_2 + acide sulfurique H_2SO_4), acide fluorhydrique (HF), Tétraméthyl-ammonium hydroxyde (TMAH) ou hydroxyde de potassium (KOH)
- La couche de collage résistera à plusieurs minutes de traitement ultrasons en solution aqueuse
- La couche de collage sera stable malgré des cycles de chauffage température modérée / refroidissement

Pour répondre à ces contraintes technologiques les soudages métalliques de substrats de silicium et notamment la soudure aluminium semble être un bon candidat : réduction des températures de recuit autour de 580°C (température d'eutectique $T_{eut}[Al-Si] = 577^\circ C$) tout en autorisant des procédés ultérieurs à température modérée (autour de 450°C maximum). De plus, à 600°C à 700°C les phénomènes de diffusion de dopants au sein de la couche seront limités. (Préservation des profils de dopage). L'étude des phénomènes de soudage par fusion ou de soudage eutectique nous a conduit à mettre au point deux technologies qui pourraient être applicables au transfert de couches minces de silicium épitaxiées : le soudage par recuit rapide dans un four (temps de recuit inférieur à 3 min) et le soudage par impulsions laser. Nous allons présenter les développements menés pour ces deux technologies et les caractérisations des défauts d'interfaces pour évaluer l'impact de ces procédés de collage sur les performances cellules.

3. Procédé de soudage aluminium par recuit rapide

Dans cette partie nous allons traiter de l'étude des conditions de soudure aluminium par recuit rapide pour deux empilements de substrats à souder : un empilement de type substrat/support conducteur (substrat Si sur substrat Si) et un empilement de type substrat/support isolant (substrat Si sur verre). Dans un premier temps, l'étude des procédés de collage fut réalisée grâce à des substrats épais de silicium du commerce, pour disposer de surface de très bonne qualité et planéité. L'étude des soudures s'est déroulée à un niveau macroscopique (observations, caractérisation électriques) comme à un niveau micrométrique (observations) pour comprendre les différents processus physiques intervenant. Une étude de l'impact des recuits à température élevée sur la qualité de la passivation en face arrière des substrats a aussi été menée.

3.1. Conditions expérimentales et procédé mis en place

3.1.1. Conditions expérimentales, description du four de recuit

Les techniques de soudage dans des fours en industrie sont souvent destinées à du brasage de pièces dont les types de soudures peuvent être très complexes. Le brasage consiste à souder deux pièces par l'intermédiaire d'un matériau d'apport qui a un point de fusion inférieur aux pièces à assembler. Le soudage dit « par refusion » est aussi utilisé dans l'industrie micro-électronique pour souder des composants non-traversants sur des circuits imprimés. Il consiste à disposer sur les circuits des plots de pâte de soudure et à disposer les éléments dessus la carte, puis par recuit les plots fondent et soudent les connecteurs des éléments. Le soudage de substrats par fusion d'une couche d'aluminium s'inspire de ces techniques car le métal a un point de fusion bien inférieur au silicium que nous souhaitons souder. Dans notre cas la soudure par recuit rapide mise au point, inspirée de la technologie utilisée par la ZAE Bayern [90], consiste à mettre en contact les couches à coller (substrat support et couche épitaxiée sur son substrat de croissance). Ces couches, couvertes toutes les deux ou non de métal sont alors disposées une sur l'autre pour ensuite appliquer un recuit rapide inférieur à 3 minutes pour permettre la fusion du métal et donc permettre la soudure.

Dans les structures de cellules solaires (voir chapitre I, section 3.1.1), un dépôt de couche diélectrique en face arrière est réalisé. Cette couche diélectrique (ou empilement de couches diélectriques) doit être prise en compte. Nous avons donc étudié séparément les deux interfaces différentes constituant l'empilement de collage comme montré dans la Figure 16 :

- L'interface de la couche active, recouverte de 100 nm de SiO_2 pour simuler la couche réflectrice en face arrière (FAR), Figure 16 b
- L'interface du support accueillant la couche active (silicium désoxydé conducteur ou substrat isolant de verre), Figure 16 c et d.

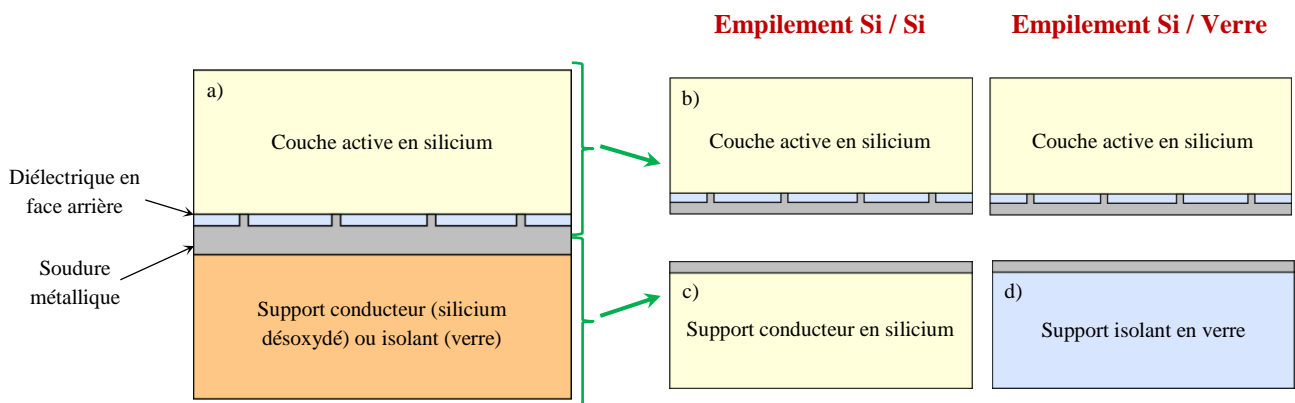


Figure 16. a) Schéma de l'empilement après collage sur un substrat support conducteur ou isolant d'une couche active en silicium pour une architecture de cellule solaire ; b), c) et d) Interfaces étudiées pour le transfert de couches minces :

Les recuits ont été réalisés dans un four à recuit rapide (nommé communément « four RTA » pour *Rapid Thermal Annealing*). Ce four est de la marque ADDAX, et est doté de deux jeux de 6 lampes halogènes chauffant par le haut et par le bas la zone de recuit. Une entrée à l'arrière de la chambre permet la mise en place d'un flux laminaire d'azote pour rendre l'atmosphère neutre, les recuits sont à pression atmosphérique. Le suivi de température s'effectue par l'intermédiaire d'un thermocouple et le contrôle des rampes de température grâce à un programme sur le logiciel LabView. L'homogénéité de la température a été contrôlée sur toute la zone de recuit et des variations de l'ordre d'une quinzaine de degrés ont été constatées (pénalisant pour de grands échantillons). De plus, la configuration du four rend impossible l'ajout d'un système de serrage classique pour contraindre les substrats par une pression de serrage pour favoriser la soudure. Cela peut néanmoins éviter d'imposer de nouvelles contraintes mécaniques et dislocations dans la couche mince épitaxiée sur silicium poreux lors d'un procédé de report. Deux rampes de températures, de 30 s et de 120 s, ont été couramment testées pour les différents tests de soudage avec toujours un plateau de 30 s à la température maximale de recuit T_{ann} . L'allongement de la rampe de température permet une meilleure homogénéisation de la température dans l'empilement (diminution du choc thermique, relâchement des contraintes mécaniques) et ainsi de voir l'effet d'une augmentation du budget thermique sur la qualité de la soudure.

3.1.2. Procédure de recuit

Tout d'abord, les couches de matériaux déposées sur les échantillons ont toutes été déposées par évaporation sous vide. Pour les échantillons simulant la face arrière de la couche active, les couches de silice ont été déposées préalablement par PECVD au laboratoire. Toutes ces couches de matériaux étaient alors déposées sur des wafers (CZ, 250 μm) avant leur découpe au laser, pour standardiser les conditions de test. Le type de dopage important peu, le niveau de dopage a par contre été choisi selon les caractérisations envisagées (voir 3.4.2). Les étapes de manipulation pour un recuit sont donc les suivantes, à noter que chaque série de tests commençait d'abord par un recuit « à vide » pour commencer toujours dans les mêmes conditions :

- Refroidissement chambre fermée sous flux d'azote maximal
- Ouverture de la chambre lorsque la température du support est inférieure ou égale à 50°C

- Retrait de l'échantillon
- Refroidissement du support en quartz maintenant le support de recuit en silicium avec une soufflette d'azote pendant 1 minute (jusqu'à ce que la température soit stabilisée à 30°C)
- Mise en place du nouvel échantillon toujours dans une même zone
- Fermeture de la chambre et balayage pendant 30s à flux d'azote modéré
- Lancement du recuit toujours avec un flux d'azote modéré

Les phases de refroidissement de la chambre et du support en quartz sont très importantes. La modification sensible des conditions de refroidissement de la soudure influe sur celle-ci et le refroidissement du support en quartz garantit la reproductibilité des rampes et une stabilité de la température durant des durées de recuit de plus de 2 minutes.

3.2. Soudage de substrats de silicium désoxydés : le problème de l'inhomogénéité des soudures

Grâce à un soudage aluminium, nous sommes arrivés à coller efficacement des substrats de silicium désoxydés pour des températures allant de 650°C (Figure 17 b, c et d) à 800°C, sans application d'une force de serrage et pour des couches intermédiaires métalliques de 500 nm à 1 µm d'épaisseur (déposées sur chaque face). Les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB), après clivage des échantillons ont permis de mettre en évidence une inhomogénéité très pénalisante de la couche de soudure, à la fois en terme d'épaisseur (tilt de l'échantillon) et en terme de continuité de la soudure avec la présence de nombreuses lacunes dans la soudure (Figure 17 b, c et d). Ces lacunes peuvent être très importantes, de quelques dizaines de micromètres de large jusqu'à des dimensions de l'ordre du millimètre. La première hypothèse proposée pour expliquer de telles lacunes est le « démouillage » du métal ou alliage en fusion à la surface du silicium à cause des effets de tension superficielle. Le métal se rétracte alors en formant des zones avec une épaisseur de métal plus importante. Cette propriété connue, trouve d'ailleurs des applications pour réaliser des réseaux de particules de métal [91]. Pour tenter de favoriser la soudure et réduire la quantité des lacunes présentes à l'interface, nous avons supprimé l'oxyde d'aluminium, qui est une source de défauts de soudure (utilisation de « flux décapants » en industrie pour supprimer cette couche d'oxyde), en évaporant une couche mince de silicium juste après le dépôt des couches d'aluminium. Le silicium a l'avantage d'être un matériau simple et peu coûteux, qui forme un oxyde moins résistant que l'alumine et qui peut facilement être supprimé par une simple trempe dans une solution d'acide fluorhydrique sans toutefois se reformer aussi rapidement (100 ps pour Al₂O₃ contre quelques minutes pour SiO₂).

En multipliant les essais de soudage pour disposer de données statistiques masquant les erreurs dues aux conditions parfois changeantes des recuits, nous avons mis en évidence plusieurs tendances importantes :

- Les résultats de collage sont meilleurs lorsque la couche d'aluminium est recouverte par une couche mince de silicium (voir section 3.4.1, Tableau 2), ceci pouvant s'expliquer par une réduction de l'effet de parasitage de l'oxyde sur la soudure
- La couche de silicium ne doit pas être plus mince que 4 à 5 nm sinon la gravure chimique de l'oxyde endommage la couche de métal
- La couche de silicium ne doit pas excéder la dizaine/quinzaine de nanomètres sous peine d'une diminution nette des réussites de collage

- Enfin, l'augmentation du temps de montée en température à 120 s n'a pas réellement montré de différence flagrante dans les taux de réussites des soudures.

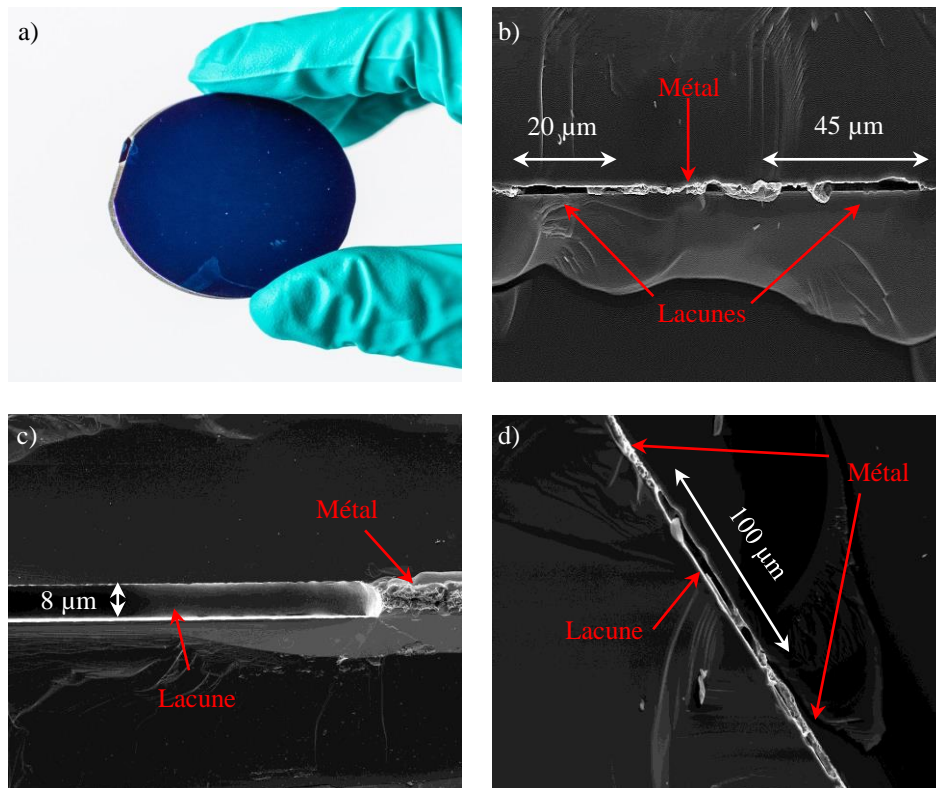


Figure 17. a) Wafers 2'' de silicium CZ collés par soudage aluminium (500 nm d'aluminium sur chaque face) à 650°C ; b), c) et d) Images MEB de soudures montrant les cavités présentes à l'interface de collage et leurs dimensions

En raison des conditions d'expérimentation, il a par contre été difficile de quantifier l'impact de l'oxyde natif de silicium et nous avons choisi pour la majorité des tests de laisser cette couche d'oxyde. Bien que les soudures réalisées aient montré une résistance mécanique élevée conduisant à la destruction des échantillons dans la tentative d'un détachement manuel des substrats, les observations MEB des tranches ont toutes révélé la présence de cavités à l'interface de collage comme sur la Figure 17. On verra par la suite que ces inhomogénéités de collage ont un impact important sur la qualité du report de couches minces épitaxiées. La mesure de l'épaisseur de la soudure révèle une augmentation importante de l'épaisseur de la couche de soudure (alliage Al/Si après recuit) qui peut être multipliée par 4 parfois. Il est néanmoins peu évident de trouver une constance dans les multiples d'augmentation d'épaisseur des couches de soudure par rapport à la couche de métal initiale permettant de caractériser fidèlement les conditions de soudage les plus favorables. Les conditions du « démouillage » du métal en fusion dépendent à la fois du traitement thermique et de la nature de la surface (rugosité, couche de surface, propreté de l'échantillon,...). Nous avons alors étudié la « mouillabilité » du métal (ou alliage) en fusion sur les substrats de silicium pour mieux comprendre les phénomènes de migrations de ces matériaux sur les surfaces.

3.3. Mouillabilité des interfaces métal / silicium, métal / diélectrique / silicium

L'amélioration de la soudure entre les substrats de silicium semble dictée par l'amélioration des conditions de mouillabilité des couches de métal en fusion à la surface du silicium. Il est logique de penser que ce phénomène sera aussi crucial pour l'interface comportant une couche de silice à sa surface. Nous allons étudier les conditions favorables à un mouillage efficace du métal ou alliage en fusion sur nos interfaces. Pour cela des séries de recuits d'échantillons recouverts d'une couche de métal ont été réalisées selon les différentes conditions de température et de temps de recuit évoquées précédemment. Quatre épaisseurs de couches ont été ainsi déposées : 200 nm, 500 nm, 1 μm et 4 μm .

3.3.1. Mouillage de l'aluminium sur silicium désoxydé (support conducteur)

Les résultats des recuits sur des surfaces de silicium désoxydées ont montré que les épaisseurs qui étaient les moins affectées par ces phénomènes de « démouillage » sont les grandes épaisseurs (4 μm) et les très faibles épaisseurs (200 nm). Les plus grandes épaisseurs sont peu affectées car la présence d'une importante quantité de matière garantit une distribution de métal sur toute la surface malgré les effets de tension superficielle. Ces forces sont tout de même à l'origine d'inhomogénéités dans l'épaisseur du métal en surface. Par ailleurs, nous n'avons pas pour l'instant vérifié si de telles épaisseurs de métal influaient sur la courbure des échantillons. Les plus faibles épaisseurs ne donnent pas réellement une distribution de métal homogène sur toute la surface mais présentent en réalité des structures micrométriques filaires. Ces inhomogénéités ne seraient pas gênantes en raison de dimensions caractéristiques des lacunes inférieures ou égales à l'épaisseur des couches épitaxiées auxquelles ce procédé est destiné.

Concernant les conditions de recuit, l'augmentation de la durée de la rampe de température tout comme l'augmentation de la température ont pour effet d'augmenter la rétractation du métal pour les couches d'épaisseur intermédiaire formant des zones de métal de plus en plus réduites en surface mais de plus en plus épaisses. Ainsi par exemple des épaisseurs de l'ordre de 4 à 6 μm ont pu être mesurées par profilomètre pour une épaisseur initiale d'aluminium de 1 μm .

3.3.2. Mouillage de l'aluminium sur silicium recouvert par 100 nm de SiO_2 (FAR couche active)

La Figure 18 présente deux échantillons recuits ensemble pendant 1 min (rampe 30 s) à 650°C et couverts chacun d'une couche de 500 nm d'aluminium, l'un sans SiO_2 et l'autre avec SiO_2 (100 nm) en surface du silicium. On peut clairement remarquer l'impact de l'oxyde de silicium sur le mouillage de l'aluminium qui est totalement uniforme sur la surface avec de l'oxyde après recuit. Des études ont montré que l'aluminium réagissait très facilement avec la silice pour former un oxydo-alliage Al-Si-O [92], [93]. Dans le cas d'une goutte d'aluminium déposée en surface la réaction d'oxydation semble créer des fissures dans la couche de silice [93]. Ces cavités limitent alors le

mouillage. Par contre, dans le cas d'une couche uniforme déposée en surface, la réaction étant uniforme on peut imaginer que ces différentes cavités créées freinent au contraire le « démouillage » du métal. Le dépôt d'une couche de SiO_2 sur un matériau pourrait alors par réaction, favoriser l'homogénéité de la couche d'aluminium sur le substrat de silicium. Cela expliquerait alors les résultats de nos observations. De plus, il a été montré que la présence d'une couche d'alumine sous la couche d'aluminium pouvait favoriser dans certaines conditions l'étalement du métal [94].

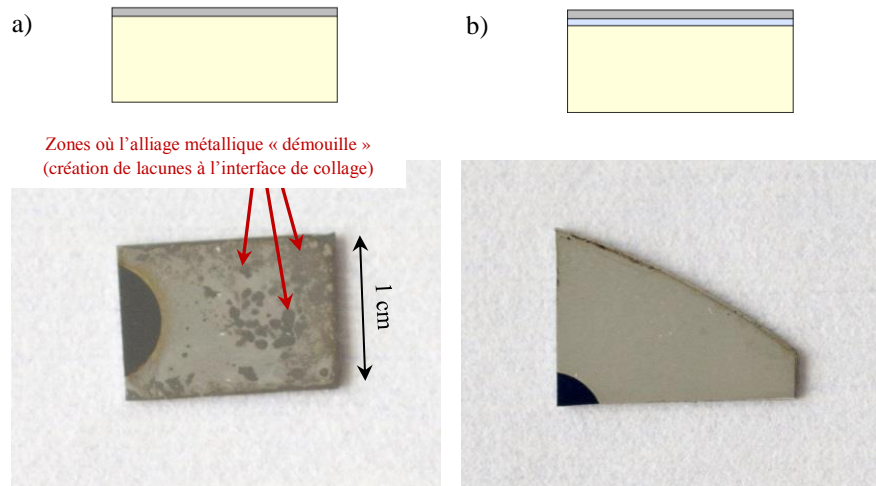


Figure 18. Photographies d'échantillons de silicium couverts d'une couche métallique après recuit ; a) Echantillon couvert d'une couche de 500 nm d'aluminium déposée par évaporation et recuit à 650°C durant 30s (rampe 30s), b) Echantillon couvert d'une couche de SiO_2 de 100 nm déposée par PECVD ainsi que d'une couche de 500 nm d'aluminium déposée par évaporation et recuit à 650°C durant 30s (rampe 30s)

Dans une structure réelle de cellule solaire la couche de diélectrique est percée pour permettre la prise du contact électrique en face arrière. Nous avons effectué une lithographie sur les échantillons dont la surface était recouverte de 100 nm de SiO_2 pour y réaliser des trous de 50 μm de diamètre espacés de 500 μm (motif réaliste pour une architecture de cellule solaire) par gravure chimique. Les échantillons ont d'abord été couverts par 500 nm d'aluminium puis recuits à différentes températures (Figure 19 c, f et i). Les effets de capillarité ont ainsi provoqué la désertion partielle ou complète du métal dans les trous réalisés dans le diélectrique ou bien autour des défauts de lithographie (rayures observées). Un tel comportement serait trop handicapant dans un procédé de cellule solaire car la prise de contact en face arrière serait extrêmement dégradée, tout comme les performances optiques (couche réfléchissante en métal non homogène).

Pour remédier à ce problème deux solutions ont été testées :

- Le dépôt d'une couche épaisse d'aluminium de 4 μm qui garantit un bon mouillage du métal (Figure 19 a, d et g) sur le silicium
- Le dépôt d'une couche d'accroche mince de titane (Ti) de 20 nm sous la couche de d'aluminium de 500 nm (Figure 19 b, e, h).

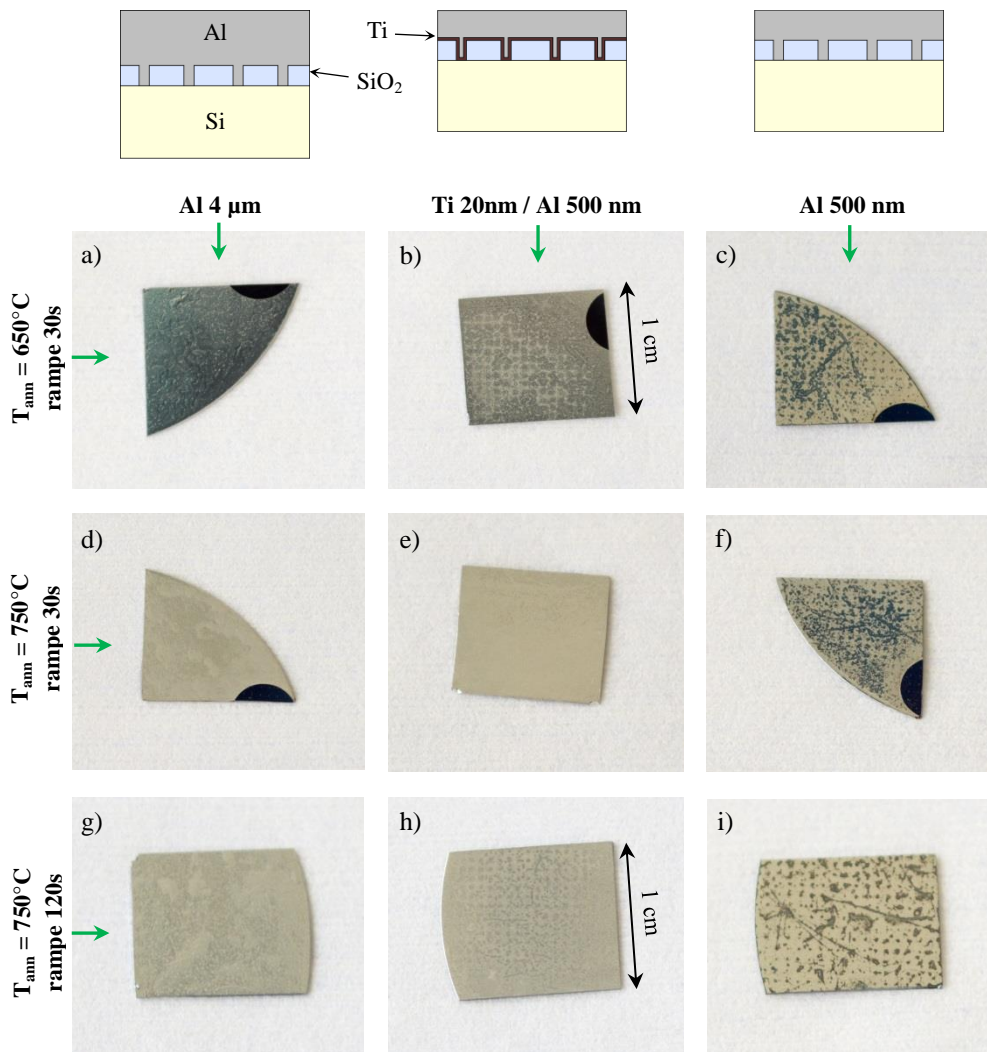


Figure 19. Photographies d'échantillons de silicium couverts d'une couche de SiO₂ de 100 nm (PECVD) trouée (trous de diamètre 50 μm, espacés de 500 μm) ; les échantillons d'une même colonne ont tous le même type de couche métallique à leur surface (les schémas représentent les empilements distinctifs) ; les échantillons d'une même ligne ont tous été recuits en même temps dans le four

Nous pouvons constater que les deux solutions proposées permettent de réduire voire éliminer la désertion du métal dans les trous de contact, même dans les conditions de recuit les moins favorables (haute température et recuit le plus long). Dans le cas d'un empilement Ti/Al (500 nm), on observe encore les structures des contacts, signe d'effet de capillarité, mais la couche de titane semble améliorer nettement la mouillabilité de l'aluminium. Un autre avantage du titane est qu'il reste à l'état solide pour des températures entre 650°C et 800°C (température de fusion du titane supérieure à 1600°C), la couche support de la couche d'aluminium est donc très stable, ce qui peut aussi expliquer les bons résultats obtenus. Dans une structure de cellule solaire reportée, cette propriété serait un avantage pour une prise de contact de qualité en face arrière des cellules.

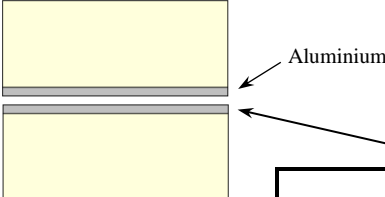
Nous avons vu que l'ajout d'une couche de silice sur le silicium peut nettement améliorer le mouillage de l'aluminium en fusion sur le support (cas d'une couche lisse), mais cette propriété se dégrade très significativement lorsque la couche est structurée ou comporte des défauts (rayures par exemple) à cause des effets de la capillarité.

3.4. Bilan expérimental du soudage de substrats épais de silicium

3.4.1. Bilan des essais de soudage

Les Tableau 2 et Tableau 3 regroupent les différents résultats de soudures obtenus et les classent en tant que réussite (collage des substrats assez fort pour résister à une force de cisaillement manuelle) ou échec de la soudure (collage trop faible ou pas d'adhésion du tout), ceci dans le cas d'un recuit de 30s avec une rampe de 30s. Comme mentionné précédemment les recuits de plus longue durée avec une rampe de 120s ont révélé des tendances similaires, bien que le taux d'échecs soit légèrement plus élevé. Nous savons qu'une montée en température prolongée favorise la diffusion du métal en fusion à la surface, et donc la formation de « gouttes » de métal. Cela impacte sans doute négativement les possibilités de créations de jonctions entre les deux surfaces métallisées pour former une zone de soudure.

Les nombreux tests réalisés ont permis de mettre en évidence l'utilité de supprimer l'oxyde d'aluminium par l'intermédiaire d'une couche protectrice de silicium (voir Tableau 2) pour des couches de métal de 200 nm ou 500 nm sans couche intermédiaire de silice, avec respectivement 75% et 67% de réussites. Cela, nous le rappelons, même si l'oxyde de silicium n'est pas supprimé avant soudage. Le faible taux de réussites pour l'épaisseur la plus grande d'aluminium (4 µm) est par contre difficilement interprétable en raison de conditions de recuit lors des tests différentes des autres catégories d'échantillons.

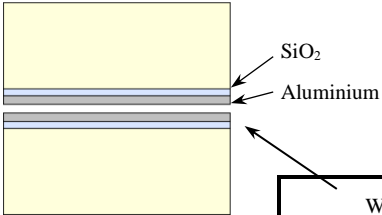


Wafers de silicium désoxydés					
Type de couche de collage	Al (200 nm)	Al (200 nm) / Si (8 nm)	Al (500 nm)	Al (500 nm) / Si (8 nm)	Al (4 µm)
Nombre d'échantillons	8	8	26	27	8
Taux de réussites	12,5%	75%	53,8%	66,7%	25%

Tableau 2. Récapitulatif des échantillons qui ont fait l'objet de tests de collage avec des recuits à rampes de température courtes ; les échantillons sont des morceaux de silicium désoxydés (voir schéma de l'empilement de collage)

Sur le Tableau 3 nous observons que l'élimination de l'oxyde d'aluminium n'est plus une démarche essentielle lorsqu'une couche de SiO₂ recouvre la surface du silicium (résultats ont été presque tous concluants dans les différentes configurations), cette couche de silice est donc très avantageuse. Notre procédé gagne alors nettement en reproductibilité. Ces tendances semblent aller dans le même sens que nos conclusions sur l'étude du mouillage de l'aluminium en fusion sur la couche de SiO₂. Cependant l'observation des interfaces de collage ont encore montré la présence de

lacunes dans la soudure, difficilement quantifiables pour espérer comparer strictement les différents empilements.



Wafers de silicium recouverts de 100 nm de SiO₂

Type de couche de collage	Al (200 nm) / Si (8 nm)	Al (500 nm)	Al (500 nm) / Si (8 nm)
Nombre d'échantillons	8	11	11
Taux de réussites	87,5%	90,1%	100%

Tableau 3. Récapitulatif des échantillons qui ont fait l'objet de tests de collage avec des recuit à rampe de températures courtes ; les échantillons sont des morceaux de silicium couverts de 100 nm de SiO₂ (voir schéma de l'empilement de collage)

3.4.2. Caractérisation du transport électrique latéral des soudures

Les observations des tranches des échantillons collés, au MEB, donne seulement un aperçu ponctuel de la qualité des soudures. Nous avons caractérisé les soudures par leurs propriétés électriques pour disposer de données macroscopiques sur l'état de la soudure sur toute la surface de l'échantillon.

L'observation des cavités à l'interface de collage et les études sur le mouillage du métal fondu à la surface du silicium nous ont prouvé que la couche de métal servant à la soudure était dispersée à la surface. Le métal est donc réparti soit en grandes zones connectées entre elles soit en îlots ponctuels indépendants. Cette distribution du métal doit influencer la conduction latérale du courant dans la couche de soudure. Ainsi, plus le métal aura tendance à « démouiller » à la surface et à former des îlots indépendants, moins la conductivité de la couche de soudure sera élevée. Pour vérifier cela des échantillons de silicium de résistivité élevée (5 et 10 Ω.cm) ont été découpés au laser aux dimensions 2,5 cm x 1 cm et 1,5 cm x 1 cm puis ont été recouverts par des empilements de matériaux différents pour l'étape de collage. Les échantillons ont été disposés « en croix » lors de l'étape de recuit (les bords de l'échantillon le moins long ont été ensuite découpés). Un dispositif électrique simple a été conçu pour faciliter la mesure par une méthode 4 pointes de la résistance latérale (voir Figure 20) et donc de la résistance de la couche de soudure.

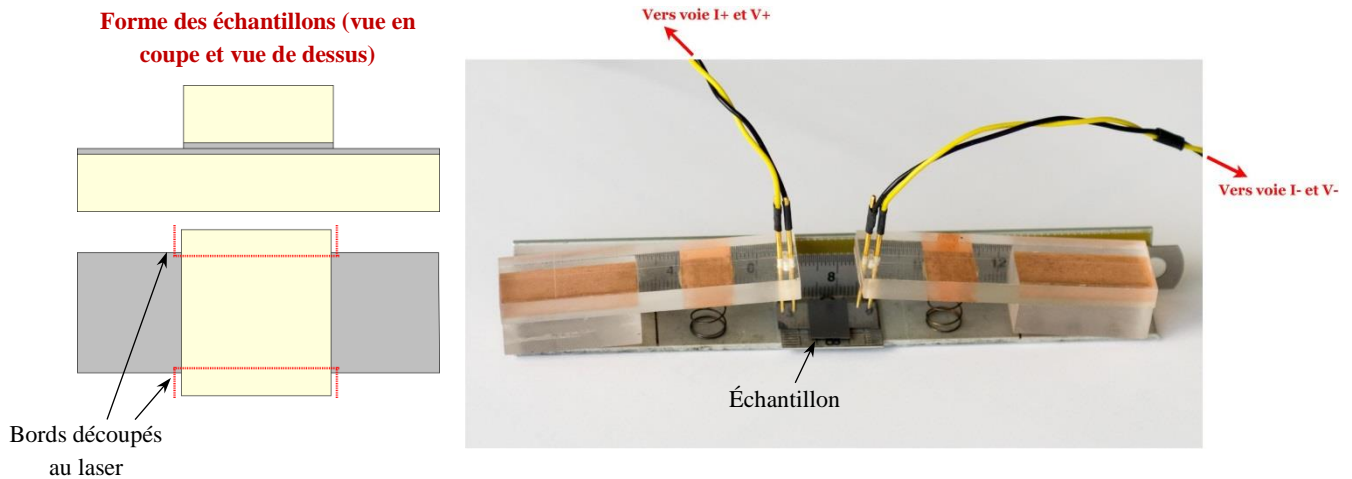


Figure 20. Photographie du dispositif de mesure « 4 pointes » conçu pour la mesure de résistance latérale de la couche de soudure ; un échantillon est montré sur la photo

La Figure 21 présente les résultats des mesures de résistances latérales selon le type d'empilement déposé sur les échantillons et selon les températures de recuit. Les valeurs des résistances données sont à comparer à la valeur mesurée dans les mêmes conditions (espacement des pointes, positionnement latérale des pointes, même substrat) pour une couche d'aluminium de 500 nm dans son état initial : $R_0 = 0,1 \Omega$. On peut voir sur la Figure 21 que le dépôt de couche intermédiaire de silice améliore très nettement la qualité du collage d'un point de vue électrique. La résistance latérale est en effet diminuée en moyenne d'un facteur 4 dans le cas d'un empilement Al /Si. Comme pour nos tests de soudage (Tableau 3), lorsqu'il y a une couche intermédiaire de SiO_2 , les empilements Al (500 nm) et Al (500 nm) / Si (8 nm) semblent de qualité similaire, avec des résistances latérales moyennes quasiment identiques pour les deux empilements (environ 0,5 Ω).

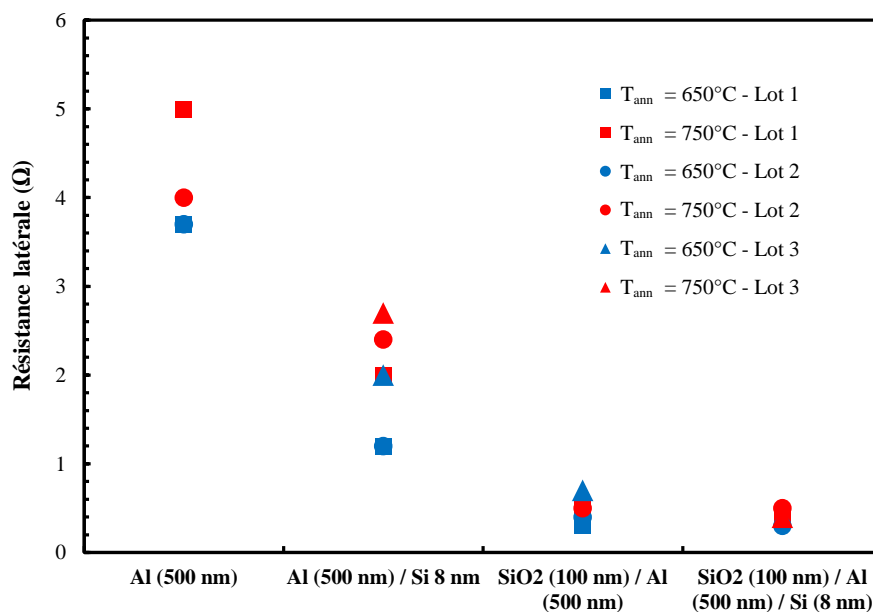


Figure 21. Valeurs des résistances électriques latérales mesurées en fonction des couches déposées sur le silicium pour la soudure et de la température maximale de recuit T_{ann} (rampe 30s)

Il faut aussi remarquer que l'ajout d'une couche protectrice de silicium semble faciliter le soudage car elle permet de faire décroître la résistance latérale de la couche de soudure. Ceci semble là-aussi à nouveau confirmer les résultats de tous nos tests. Même dans les cas les plus favorables la résistivité effective de la couche de soudure a été 10 fois supérieure à celui d'une couche d'aluminium standard, égale à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est cependant tout à fait acceptable si on la compare à la résistivité standard d'un oxyde conducteur comme l'ITO, dont la résistivité est de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

3.4.3. Conclusions des observations des soudures réalisées

L'observation des soudures au microscope électronique à balayage est une méthode de caractérisation limitée comparée à une cartographie globale de la surface de collage mais elle permet de déceler et d'analyser certains défauts des soudures.

La conclusion principale de ces observations est la persistance des lacunes de grande dimension (plusieurs dizaines de micromètres jusqu'au millimètre) malgré les bons résultats observés lors de l'étude du mouillage de l'aluminium lorsque la surface du silicium était couverte par une couche mince de SiO_2 ou lorsque la couche d'aluminium avait une épaisseur importante. Les tests de collage n'ont par contre pas pu être menés complètement avec l'empilement titane/aluminium. Notre hypothèse de départ, qui justifiait les cavités observés par les seuls effets de « démoillage » dus aux effets de tension superficielle dans chaque couche doit être complétée. Deux phénomènes peuvent être responsables des lacunes constatées : d'une part les forces de tension superficielle permettent au métal de se rétracter pour former des amas plus épais, puis, lorsque les deux couches métalliques établissent des points de jonction (initiation de la soudure) les matériaux en fusion se concentrent par capillarité autour de ces points de jonction.

Les observations au MEB auront aussi permis de confirmer la solidité mécanique des zones soudées. Ainsi l'image de la Figure 22 est un exemple où la cassure volontaire des échantillons collés a arraché des morceaux de silicium non soudés tandis que les zones soudées adjacentes ont été totalement préservées.

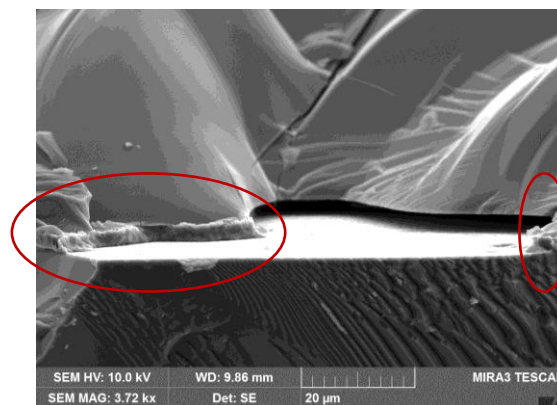


Figure 22. Image MEB d'un bord d'échantillon brisé manuellement (empilement de collage Al (500 nm) / Si (8 nm)) ; les zones entourées montrent que là où la soudure est effective le silicium n'a pas été arrachée.

3.4.4. Application du procédé aux couches minces de silicium épitaxiées

A la suite de ces développements sur substrats de silicium épais, nous avons fait croître des couches de silicium sur des wafers (2'') avec une bicouche de silicium poreux en surface. Il faut cependant noter que pour des raisons techniques, notre étude a été limitée en nombre d'échantillons disponibles. Nous avons pu travailler seulement sur un wafer 2'' avec une couche épitaxiée de 40 μm d'épaisseur et de trois wafers 2'' avec une couche épitaxiée de 5 μm d'épaisseur. Comme pour les échantillons standards, ces couches épitaxiées ont été couvertes par une couche d'aluminium de 500 nm puis d'une couche de silicium de 8 nm. L'étape d'évaporation sous vide est en soit un défi technologique, certains échantillons avec une couche de silicium épitaxiée de 5 μm ont été détériorés (éclatement des pores la couche de silicium poreux à cause de la mise sous vide). Ce problème, évoqué dans sa thèse par S. Amtablian [62] nous semble directement lié à la configuration des pores dans la couche de silicium poreux. Et s'il ne fut alors constaté que sur un seul wafer sur quatre à disposition, il est important de résoudre ce problème en perfectionnant la configuration de pores. Au total 4 échantillons avec des couches de 40 μm d'épaisseur et 7 échantillons avec des couches de 5 μm d'épaisseurs furent collés sur un substrat support de silicium. La Figure 23 montre 4 échantillons (5 μm) différents reportés soit correctement (a et b), soit incorrectement (c et d). Les échantillons b et d n'ont pas encore subit la phase de nettoyage (solution d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique) permettant d'éliminer les résidus de silicium poreux à la surface, d'où la couleur noire.

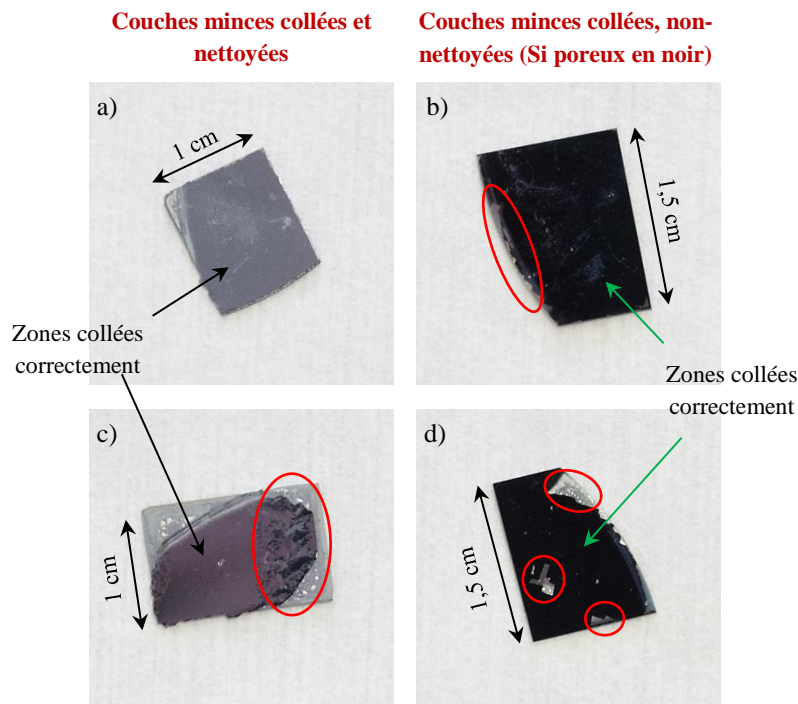


Figure 23. Photographies d'échantillons de silicium sur lesquels ont été collées puis reportées des couches de silicium épitaxiées à l'INL de 5 μm d'épaisseur ; les couches épitaxiées et les wafers hôtes étaient couverts par une double couche Al (500 nm) / Si (8 nm), la température maximale de recuit était de 700°C pendant 30s avec une rampe de montée en température de 60 s ; les zones entourées correspondent aux zones avec un défaut de collage ou de report de la couche.

Le succès des soudures pour les couches les plus épaisses en comparaison des couches très minces provient selon nous de deux facteurs :

- Une meilleure homogénéisation de la température dans la couche épitaxiée épaisse
- Une plus grande solidité mécanique de la couche grâce à son épaisseur plus importante.

En effet, pour obtenir un transfert des couches très minces, la rampe de température a dû être allongée (de 30 s à 60 s) et la température maximale augmentée à 700°C. Nous pensons que la couche de silicium poreux, véritable barrière thermique, perturbe la montée en température de la couche épitaxiée lorsqu'elle est très mince. Par ailleurs, les couches très minces ont montré pour la plupart des points de soudure dispersés à la surface durant les tests mais elles se sont souvent fissurées et seules les zones proches des points de soudure se sont détachées efficacement. Pour les couches épaisses, la rigidité de la couche a sans doute permis le report des couches même avec une soudure non-uniforme avec des lacunes à l'interface.

Appliqué au transfert de couches minces, ce procédé de soudage par recuit rapide montre une efficacité encore limitée pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à une dizaine de micromètres. Les effets de tension superficielle et de capillarité compromettent l'homogénéité des couches de soudure et doivent être soit mieux maîtrisés et réduits, soit en appliquant une force de serrage sur les échantillons à coller, soit en modifiant la structure des interfaces à souder (couches d'accroches, morphologies des surfaces,...).

3.5. Soudage sur substrat bas coût isolant : cas du verre

Les technologies du photovoltaïque en couches minces de silicium monocristallin se basent principalement sur la croissance par épitaxie d'une couche active de silicium monocristallin puis son report sur un substrat bas coût et la réutilisation du support d'épitaxie. En tant que substrat bas coût le verre pourrait être une solution compétitive, et il est un matériau déjà largement utilisé dans les procédés de fabrication de panneaux photovoltaïques. Par ailleurs, en adaptant le procédé de soudure de substrats de silicium il serait possible de profiter de la transparence du verre pour cartographier efficacement les lacunes aux interfaces de collage. Nous avons donc choisi de tester des soudures de substrats épais de silicium sur des lames de verre de microscope (lames porte-objet, dimensions = 76 mm x 26 mm, épaisseur = 1,1 mm). Toutefois, la température maximale des recuits ne devra pas excéder 700°C à 750°C.

3.5.1. Essais sur lames de verre dépolies

Les séries de tests menées sur des lames dans leur état initial (nettoyage préliminaire à l'acétone puis à l'éthanol) se sont soldées par des échecs, malgré le bon mouillage du métal sur le verre (couche homogène après recuit). Une des causes principales est le transfert de la couche d'aluminium déposée sur le verre sur le substrat de silicium, en raison de la faible adhérence de métal sur les lames. Nous avons par la suite modifié la topographie de la surface des lames et ajouté un revêtement en titane (Ti) par évaporation sous vide pour favoriser l'adhérence de la couche de métal. Les lames ont donc été dépolies par abrasion manuelle (papier de verre, grain P1200) pour apporter une rugosité à

échelle micrométrique/millimétrique de hauteur 300/400 nm environ (mesure par profilomètre). Pour des lames couvertes d'un empilement de couches Ti (20 nm) / Al (100 nm) / Si (5 nm), des soudures de résistances mécaniquement ont été réalisées, avec d'ailleurs des couches de soudure plus homogènes (disparition des lacunes de dimension millimétrique). Preuve de la résistance mécanique de la soudure, lors de certains recuits à 750°C, des lames entièrement fissurées conservaient leur intégrité grâce à la soudure avec les morceaux de substrat de silicium. Les tests n'ayant pas pu être renouvelés après la remise à niveau du bâti d'évaporation sous vide, aucune photo d'échantillon non-détruit (par tests mécaniques) n'est disponible. Les recuits ont par contre montré qu'une couche simple de titane détériorait les conditions de soudure. Nous pensons que l'oxyde de titane formé en surface perturbe beaucoup les conditions de soudure.

Nous disposons désormais d'une certaine connaissance des conditions nécessaires au soudage de substrats de silicium sur des supports en silicium ou en verre. Ce procédé nécessite encore des améliorations mais doit, avant cela, prouver qu'il est parfaitement compatible avec la fabrication de cellules solaires. Nous allons nous assurer que le traitement thermique haute-température développé (autour de 700°C) et la réaction des métaux avec les couches de passivation recouvrant la surface du silicium dans une architecture de cellule solaire, ne soient pas pénalisants pour les performances électriques.

3.6. Impact du procédé de soudage sur la passivation en face arrière

Les effets des traitements thermiques sur les couches de passivation sont depuis longtemps étudiés dans le domaine des cellules solaires car ils impliquent généralement la détérioration des performances des cellules. L'augmentation du taux de recombinaisons de surface en fait partie. Les phénomènes dits de « blistering » [95] intervenant généralement lors des étapes de recuits à hautes températures des contacts et l'exo-diffusion de l'hydrogène depuis les couches passivantes [96], [97] qui intervient même pour des recuits plus doux sont très pénalisants pour la plupart des couches de diélectriques mais sont de mieux en mieux compris et maîtrisés. Pour les couches de passivation en silicium amorphe hydrogéné, très performantes dans les structures HIT, les recuits haute température peuvent entraîner la modification du matériau qui recristallise [98] et perd donc ses propriétés électroniques. Il est donc important dans le développement d'un procédé de recuit thermique d'évaluer l'influence de celui-ci sur les conditions de passivation, d'autant que les couches de passivation en face arrière sont le support d'une couche métallique qui pourrait altérer leurs propriétés.

Les stabilités thermiques des couches de passivation déposées par PECVD telles que les couches de SiO_x, de SiN_x:H dites « standards » (notées « std ») et les couches de SiN_x:H dites « riches » (proportion en silicium plus importante) ont été étudiées au laboratoire notamment par F. Gérenton, avec qui une collaboration a été mise en place afin de reproduire les conditions réelles de collage. La Figure 24 donne les valeurs des vitesses de recombinaisons de surface à un taux d'injection de 10¹⁵ cm⁻³ avant et après recuit à 650°C (rampe 30s), pour différents empilements de couches de passivation en face arrière, couvertes ou non d'une couche métallique. Ces données résultent de la mesure des durées de vie effectives par QSSPC (Sinton Instruments WCT-120), qui permet de mesurer la durée de vie effectives des porteurs minoritaires dans le substrat de silicium τ_{eff} . Cette durée de vie effective est la résultante des différents mécanismes de recombinaisons des

porteurs, on peut alors écrire (échantillon symétrique avec la même passivation sur les deux surfaces) :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{2 \cdot S}{W} \quad (13)$$

Avec : τ_v la durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume du matériau (s)
 S la vitesse de recombinaison de surface des porteurs minoritaires (cm.s^{-1})
 W l'épaisseur du substrat (cm).

Pour un substrat de très bonne qualité et donc peu recombinant (τ_v grand devant τ_{eff}), on peut extraire la valeur de S en supprimant le terme $\frac{1}{\tau_v}$ de l'équation (13).

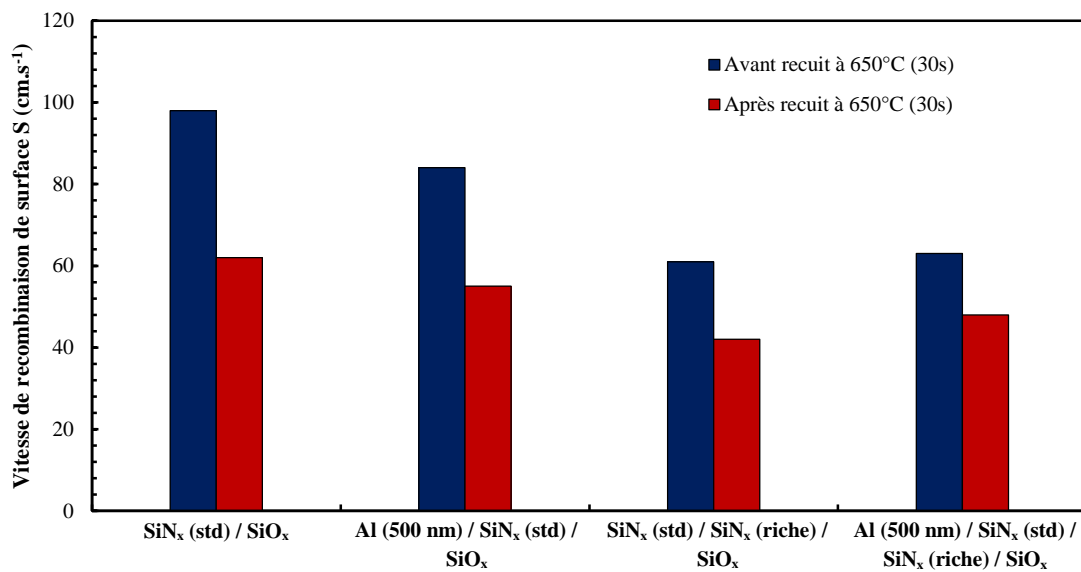


Figure 24. Vitesses de recombinaison de surface S des porteurs minoritaires mesurées avant et après recuit à 650°C sur des wafers de silicium (100) avec différents empilements de couches de passivation en face arrière sous la couche d'aluminium

Les couches de passivation optimisées ont pour épaisseurs et indices optiques (à 600nm) :

- SiO_x, 70 nm, $n_{\text{SiO}_x} = 1,7$
- SiN_x:H (standard), 10 nm, $n_{\text{SiN}_x:\text{H}(\text{std})} = 2$
- SiN_x:H (riche en Si), 10 nm, $n_{\text{SiN}_x:\text{H}(\text{riche})} = 3$.

Ces couches apportent des propriétés spécifiques à l'empilement : la couche de SiO_x améliore la réflectivité de l'empilement, la couche de SiN_x:H (riche) assure de bonnes propriétés de passivation [95] et la couche de SiN_x:H (std) possède notamment une meilleure résistance aux recuits. Cet empilement de couches diélectriques apporte donc une très bonne stabilité à la passivation de la surface durant le recuit. On observe même l'amélioration de la passivation après un recuit dans les conditions normales de collage, probablement grâce à la diffusion des atomes de d'hydrogène des couches de SiN_x:H jusqu'à la surface du silicium, qui réduisent la quantité de liaisons pendantes à l'interface. La couche de métal n'ajoute aucun défaut de passivation, malgré le fait qu'elle fusionne avec les couches de passivation (impossible à retirer par gravure chimique spécifique après le recuit). Notre approche de report de couches minces de silicium épitaxiées par soudure aluminium est donc tout à fait compatible avec un procédé de fabrication de cellules solaires car il n'influe pas sur les

propriétés de passivation des couches diélectriques.

Finalemment, nous avons proposé un procédé de transfert des couches minces par soudage aluminium et recuit rapide haut température compatible avec les applications photovoltaïques visées. Pour optimiser et homogénéiser la soudure, nous avons éliminé la couche d'oxyde natif d'aluminium au profit d'une couche d'un oxyde natif de silicium, moins résistant, et nous avons surtout amélioré la reproductibilité et la qualité du procédé grâce au dépôt de couches intermédiaires (Oxyde silicium 100 nm et couche mince de titane) sur la surface du silicium. Appliqué au transfert de couches minces, ce procédé de soudage par recuit rapide montre une efficacité encore limitée pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à une dizaine de micromètres à cause de son inhomogénéité à échelle micrométrique. Les effets de tension superficielle et de capillarité sont les phénomènes limitants de cette approche et doivent donc être mieux maîtrisés.

4. Alternative au report sur substrat isolant : le soudage par impulsions laser

Pour étendre le champ d'application de notre procédé de collage par soudage métallique sur substrat isolant, nous avons aussi choisi d'étudier un procédé employant une technique de soudage par impulsions laser. La technologie laser, simple et robuste, assurera au procédé développé homogénéité et reproductibilité en plus de permettre de l'appliquer à des technologies de cellules solaires basse température. Dans le domaine du photovoltaïque, le laser est généralement utilisé pour l'ablation de couches de diélectriques pour l'ouverture de contacts par exemple [99]–[101], pour des applications de dopage localisé [102], [103], ou bien encore dans les procédés industriels pour l'ouverture de jonction en bord de plaque. Pour les architectures moins classiques de cellules solaires les lasers sont utilisés pour les structures de type « Metal Wrap-through » [104] consistant à percer la couche active en silicium puis à combler la cavité par du métal pour venir connecter la face avant des cellules avec des métallisations adaptées en face arrière inspirées des structures IBC.

Plus proche de notre champ d'application, des techniques de soudage au laser des lignes de métal contactant les cellules dans les panneaux photovoltaïques sont développées industriellement. Ces procédés de fabrication peuvent garantir plus de flexibilité et des cadences de travail élevées tout en simplifiant les étapes de fabrication. A partir des équipements disponibles au laboratoire, un soudage par transparence a été imaginé. Il nous a fallu d'abord comprendre l'interaction entre le laser et la surface métallique que nous souhaitons faire fondre, mais aussi le comportement thermique de ce métal pour évaluer les paramètres à étudier. Des simulations thermiques par éléments finis ont alors été réalisées avec le logiciel de simulation Freefem++. De plus, des essais de soudage sur des échantillons de silicium couverts d'aluminium ont été menés avec un laser Nd:YAG triplé à 355 nm. Une étude de l'impact du marquage laser sur la passivation de la surface supportant la soudure a aussi été conduite en fin de cette partie.

4.1. Conditions expérimentales et procédé développé

Le soudage laser est un procédé très utilisé de nos jours dans l'industrie pour l'assemblage de matériaux. Les applications de cette technologie sont très étendues et de nombreux matériaux dans des configurations très variées peuvent être assemblés (métaux, verres, matières plastiques, tissus,...). Dans notre cas nous souhaitons adapter ces techniques pour le collage de plaques de silicium (et par la suite le collage de couches minces épitaxiées) sur des lames de verre. Le procédé laser étant un procédé très localisé, il s'effectue à basse température et la maîtrise des conditions d'échauffement de la métallisation en face arrière peut conduire à limiter les effets thermiques négatifs sur des couches de passivation sensibles telles que les couches de silicium amorphe hydrogénées ($T < 250/300^{\circ}\text{C}$). Par ailleurs, le procédé laser peut aussi être adapté aux applications souples avec le report de couches sur des substrats polymères par exemple.

La Figure 25 est un schéma de situation décrivant le procédé laser mis en place au laboratoire et inspiré de travaux menés sur du collage par laser de substrat recouverts d'or et d'étain [105]. Un tel procédé de soudage est communément appelé « soudage par transparence ». L'échantillon de silicium

couvert de métal (Al dans notre cas) est alors disposé sous la lame de verre sur laquelle une pression de serrage peut ou non être appliquée, les conditions le permettant. Le faisceau laser frappe alors l'empilement par le haut durant l'étape dite de marquage.

Le laser que nous avons choisi pour développer ce procédé est un laser Nd :YAG triplé de la marque ROFIN, dont la longueur d'onde est centrée sur 355 nm. Il s'agit d'un outil à destinée industrielle, néanmoins adapté à une configuration de laboratoire grâce à un système de chargement manuel des échantillons. Son temps de pulse moyen est de 10 ns et il possède une fréquence de répétition variant de 15 à 30 kHz. Sa puissance moyenne maximale est de 1,8 W avec un diamètre de faisceau d'environ 25 μm . Un logiciel de contrôle permet le pilotage du laser et notamment le réglage du courant d'alimentation I , de la vitesse de marquage v , de la fréquence de travail f_{laser} , et permet d'implémenter des designs personnalisés de marquage. Cet équipement a aussi été modifié et accueille un atténuateur (polariseur) de faisceau qui permet d'en moduler plus largement la puissance. L'atténuation s'effectue en faisant varier manuellement l'angle de l'atténuateur entre 45° (pour la puissance maximale) et 0° (pour les puissances les plus faibles). Cet équipement ne permet pas cependant de travailler en atmosphère contrôlée.

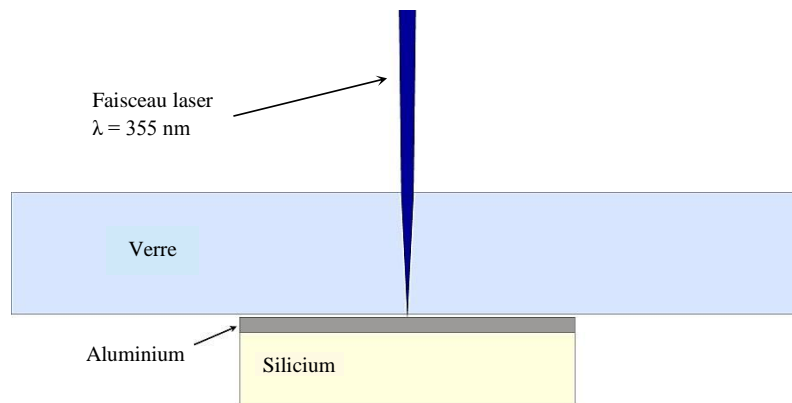


Figure 25. Schéma de situation du procédé de soudage laser d'un wafer de silicium couvert d'aluminium sur une plaquette de verre (laser YAG dans ce cas).

4.2. Interaction laser-métal et simulations thermiques

4.2.1. Principes de l'interaction laser-métal et modèle retenu

L'interaction laser-matière met en jeu de nombreux mécanismes physiques et la description d'une telle interaction nécessite la prise en compte des caractéristiques du laser (énergie, longueur d'onde, ...) et de celles de la matière de la cible. Dans notre cas nous nous intéressons à des impulsions laser d'une durée de quelques nanosecondes (durée d'impulsion laser = 10 ns dans notre cas) avec une cible en métal.

Pour décrire l'évolution thermique de la couche de métal cible, l'interaction laser-matière a d'abord été traitée avec une formulation macroscopique par l'intermédiaire d'un modèle thermique

connu sous le nom de Modèle à Deux Températures (MDT), qui fut proposé par Anisimov et al. [106] en 1974. Dans les hypothèses de ce modèle, l'absorption est d'abord considérée comme principalement due aux électrons. L'approche thermique de l'interaction suppose un traitement global du métal vu comme solide cristallin formé d'un réseau d'ions positifs quasi-fixes baignant dans un gaz d'électrons (approximation de Born-Oppenheimer). De là, la théorie des bandes d'énergie permet de décrire la dynamique électronique ultra-rapide de l'absorption d'une impulsion par un gaz d'électrons [107]. Dans ce traitement quantique du solide, à une température T , la densité d'états électroniques $n(E)$ est représentée en fonction de l'énergie E par une distribution de Fermi-Dirac. L'énergie E_F représente l'énergie de Fermi du système électronique (dernier niveau d'énergie occupé à la température de 0 K). Cette distribution de densité d'états représente donc un système électronique thermalisé. Sous cette condition, on peut associer une température au gaz d'électrons. En vertu du principe d'exclusion de Pauli, lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ interagit avec un métal, seuls les électrons dont l'énergie est comprise entre E_F et $E_F - h\nu$ peuvent absorber l'énergie du photon. La distribution de Fermi-Dirac fait alors apparaître une marche, image des états libérés entre E_F et $E_F - h\nu$. Ceci permet alors l'absorption de photons par des niveaux électroniques situés entre $E_F - h\nu$ et $E_F - 2h\nu$. La distribution électronique fait alors apparaître une deuxième marche. Si l'on tient le même raisonnement, de proche en proche, l'absorption de plusieurs photons mène à une distribution de la densité d'états électroniques en escalier, libérant ainsi des états de plus basses énergies. La Figure 26 illustre ces raisonnements.

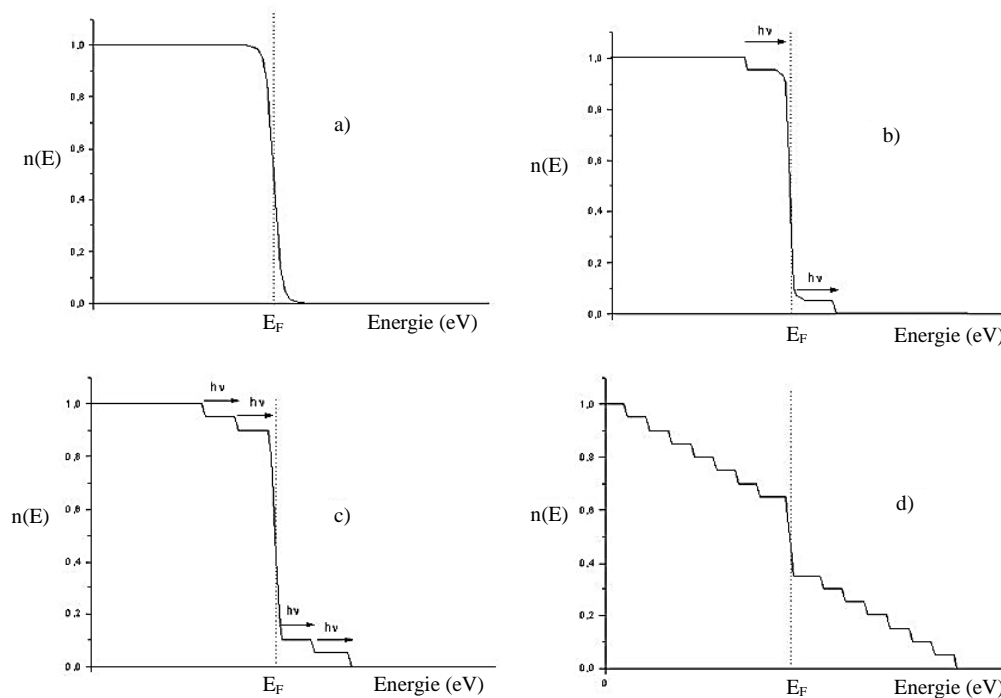


Figure 26. Densités d'états électroniques en fonction de l'énergie. a) En équilibre thermique (distribution de Fermi-Dirac), b) Dans les premiers instants suivant l'absorption de photons d'énergie $h\nu$, c) L'absorption par les niveaux situés dans la gamme d'énergie comprise entre $E_F - h\nu$ et $E_F - 2h\nu$ est possible, d) De proche en proche, la distribution électronique prend la forme d'une distribution en escalier.

Le système électronique, dans les instants suivant l'interaction, est donc hors équilibre thermodynamique. Ce n'est alors qu'à la suite d'un phénomène de relaxation que le gaz d'électrons va se thermaliser et retrouver une densité d'états régie par une distribution de Fermi-Dirac, ce qui permet

donc d'associer une température électronique aux électrons. Cette description très schématique permet de comprendre l'idée générale de l'absorption. De nombreuses recherches sont menées dans l'étude de ces phénomènes hors équilibre [108], [109]. Les phénomènes de relaxation dominants dans les métaux pour l'étude de l'interaction laser-matière sont généralement des processus de collision, ils sont de deux types : les collisions électron-électron et les collisions électron-phonon. L'ensemble de ces deux processus forme les processus dits thermiques. Ainsi l'approche du MDT consiste en une approche macroscopique des interactions électrons-réseau, le métal est traité comme la dissociation d'un gaz d'électrons et d'un réseau d'ions, deux entités qui sont vues comme deux systèmes thermodynamiques à l'équilibre interne avec chacun sa température propre : T_e pour la température électronique et T_i pour la température du réseau d'ions. On définit alors un couplage électron-phonon sous la forme d'un terme proportionnel à la différence de température entre ces deux entités pour décrire les échanges entre ces systèmes. Ce couplage dépend des propriétés du métal considéré.

En considérant le système et la chronologie des processus décrits nous pouvons définir après le début de l'impulsion laser deux temps caractéristiques τ_{ee} et τ_{eph} à partir desquels commencent respectivement le processus de thermalisation des électrons et le processus de diffusion thermique classique au sein du réseau d'ions (une fois que $T_e = T_i$). Les valeurs de ces temps indiquent que τ_{ee} est généralement inférieur (voire très inférieur) à la picoseconde [110]–[112] et τ_{eph} est de l'ordre de quelques picosecondes voire quelques dizaines de picosecondes [112], [113]. On peut établir qu'une étude thermique classique devait être suffisante pour décrire l'interaction de notre laser (pulse de 10 ns) avec les couches métalliques. Des simulations comparant le modèle classique avec le MDT ont été réalisées pour le confirmer, avec succès.

Le modèle utilisé pour nos simulations admet donc la formulation suivante en coordonnées cylindriques :

$$\text{Equation de la chaleur : } \rho \cdot C \cdot \frac{\partial T(r,\theta,z,t)}{\partial t} = k \cdot \Delta T(r,\theta,z,t) + S(r,\theta,z,t) \quad (14)$$

$$\text{Terme source : } S(r,\theta,z,t) = \frac{F_{\text{abs}} \cdot \alpha}{\tau_{\text{laser}}} \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (15)$$

Où :

- T est la température, en K
- ρ est la masse volumique des matériaux, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- C est la chaleur spécifique des matériaux, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- k est le coefficient de conduction thermique des matériaux, en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- F_{abs} est la fluence absorbée (énergie participant à la génération de chaleur), en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
- τ_{laser} est la durée du pulse laser (10 ns)
- α est le coefficient d'absorption des matériaux à la longueur d'onde du laser, en m^{-1}

4.2.2. Modélisation de l'échauffement du métal lors de l'impulsion Laser

A partir de ce modèle thermique nous avons modélisé l'échauffement de couches de métal impactées par le faisceau laser grâce au logiciel FreeFem++. La structure modélisée a une symétrie cylindrique, la Figure 27 en schématise une vue en coupe (moitié de la structure). Cette structure

représente une couche de silicium de 3 μm d'épaisseur (suffisante pour modéliser correctement la dissipation de la chaleur et ne pas trop allonger le temps de calcul) couverte par un diélectrique de 200 nm d'épaisseur puis d'une couche d'aluminium d'épaisseur variable. Le faisceau laser est modélisé par une génération de température sur un rayon de 15 μm durant 10 ns et suivant la relation (15). Les conditions aux limites, de type Fourier, imposent des flux non nuls vers l'extérieur, sauf sur la surface de droite (flux nul pour la symétrie). Le flux imposé en haut de la structure est proche de la convection naturelle (échanges thermiques faibles), les flux sont beaucoup plus importants sur le côté gauche et sur la frontière basse pour imiter une bonne conduction de la chaleur (valeurs des coefficients d'échanges thermiques (h_1, h_2) donnés dans la Figure 27). La température extérieure a été fixée à 300 K.

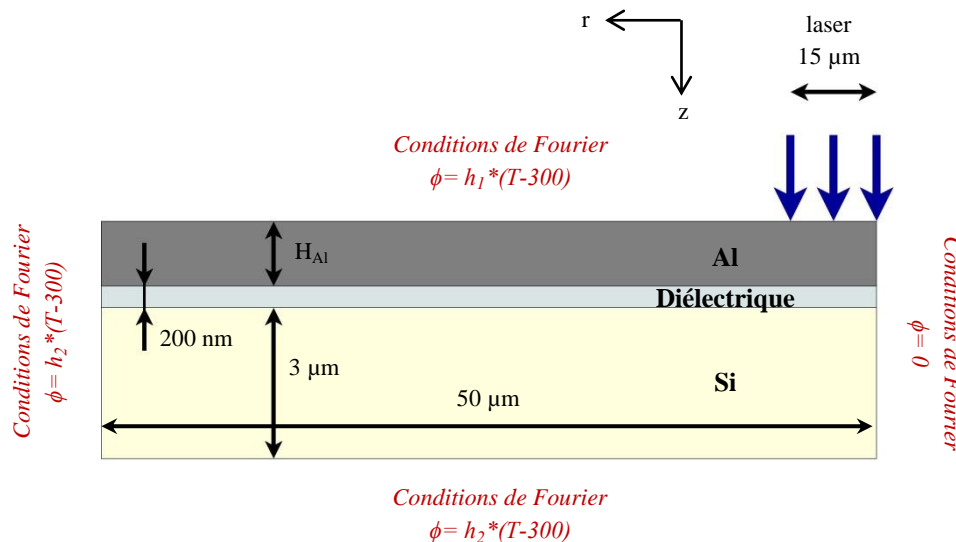


Figure 27. Schéma de la structure simulée thermiquement avec ses conditions aux limites ; les épaisseurs simulées de la couche d'aluminium H_{Al} sont de 500 nm, 2 μm et 4 μm ; les valeurs des coefficients d'échanges thermiques sont comprises entre 5 et 25 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour h_1 et entre 10^3 et 10^6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour h_2 .

Les fluences du laser sont modélisées à travers un terme de « fluence absorbée » F_{abs} qui représente l'énergie pénétrant dans la couche d'aluminium. Pour remonter à la fluence réelle initiale du laser il suffit alors de prendre en compte la réflexion dessus la couche métallique. Attention, l'absorption de la couche d'aluminium évolue durant le traitement au laser lors des changements de phase. Ainsi la phase solide absorbe en général autour de 10% de l'énergie incidente alors que la phase liquide en absorbe près de 20%, et cette absorption augmente fortement dès qu'un trou ou une cuvette commence à se former à cause des réflexions multiples [114].

Les Figure 28 et Figure 29 représentent l'évolution temporelle des températures en fonction de la profondeur dans l'empilement de matériaux pour une fluence absorbée de 200 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, dans le cas d'une couche d'aluminium de 500 nm et 4 μm d'épaisseur. Ces profils de températures correspondent à l'évolution de la température au centre de la structure, c'est-à-dire sur le bord droit de la structure schématisée ($r = 0$). La valeur de fluence indiquée permet d'atteindre pour les deux configurations la température de 930 K, température de fusion de l'aluminium. Les zones notées I, II et III représentent respectivement la couche d'aluminium, de diélectrique et de silicium. Le temps équivalent à $t = 0$ ns, correspond à l'extinction du pulse laser, autrement dit le pulse laser commence à $t = -10$ ns. On constate que la décroissance en fonction du temps de la température est très rapide et ne permet pas de réaliser une montée en température progressive de la couche avec plusieurs passages de laser. En effet

le temps entre chaque impulsion du laser est de l'ordre de 10^4 ns, à comparer au temps de 100 ns pour faire décroître la température de 50%.

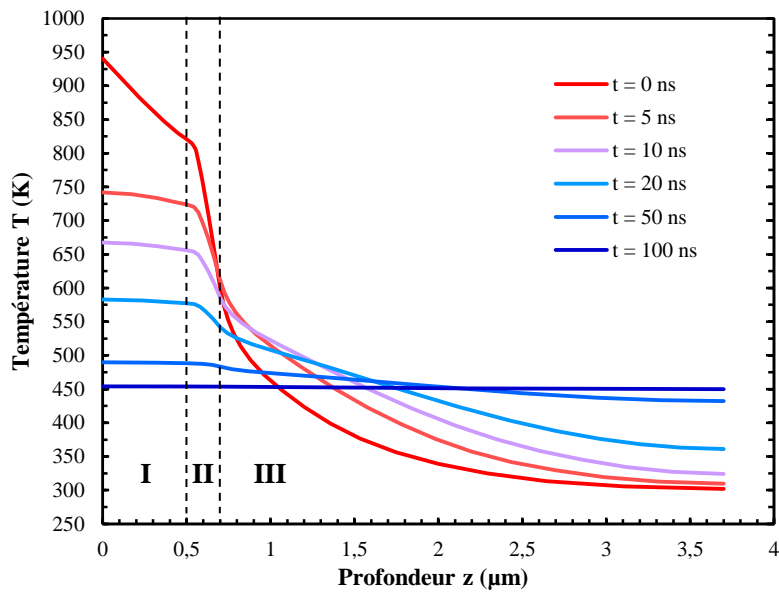


Figure 28. Courbes d'évolution de la température au sein de la triple couche Aluminium 500 nm (I) / Diélectrique 200 nm (II) / Silicium 3 μm (III) à différents temps après l'extinction de l'impulsion Laser pour une fluence de $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

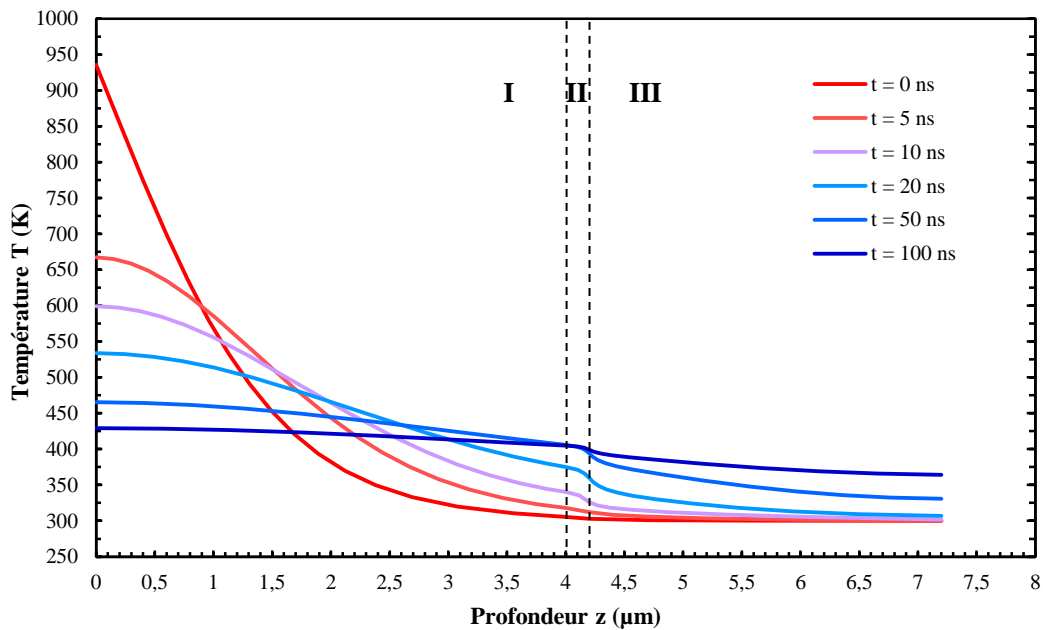


Figure 29. Courbes d'évolution de la température au sein de la triple couche Aluminium 4 μm (I) / Diélectrique 200 nm (II) / Silicium 3 μm (III) à différents temps après l'extinction de l'impulsion laser pour une fluence de $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

D'autre part, l'évolution de la température en fonction de la profondeur montre que dans le cas où la couche d'aluminium est mince la température peut être très élevée dans la couche de diélectrique et en surface du silicium. Cette température élevée pose deux problèmes majeurs : d'abord cette technique ne serait plus valable dans une approche basse température, ensuite une température élevée dans toute la couche d'aluminium peut conduire à l'ablation complète et rapide de toute la couche de métal qui produirait alors à l'ablation des couches de diélectrique voire du silicium. Dans le cas où la couche est plus épaisse la conduction thermique permet de maintenir une température peu élevée en face arrière de la couche de métal et donc ralentir les phénomènes d'ablation tout en préservant les propriétés de passivation de la surface du silicium.

4.3. Soudage laser de substrats épais de silicium

Des tests de soudage avec des couches de 500 nm et 4 μm d'aluminium déposées sur des substrats de silicium épais ont été menés en faisant varier plusieurs paramètres du laser :

- Le courant d'alimentation I de 21 A à 26,5 A (atténuateur à 20°)
- La vitesse de marquage v de 5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 300 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (pour une fréquence de 15 kHz)
- Le nombre de passages du laser sur chaque ligne de marquage $N_p = 1 / 5 / 15$
- La distance de défocalisation du laser pour abaisser la fluence fixée à 0 mm ou 2,5 mm (diminution d'environ la moitié de la fluence).

En respectant les conditions des simulations thermiques (fluences moyennes et vitesses de marquage élevées), ces essais se sont soldés par des échecs, notamment à cause de la très faible adhérence du métal sur le verre. Les observations en coupe au MEB ont pu par contre confirmer les tendances trouvées en simulations thermiques : les couches de 500 nm d'épaisseur ont été partiellement (voire totalement) ablatées tandis que les couches de 4 μm ne présentent que des cuvettes à leur surface formées après la fusion du métal et de profondeur inférieure à 1 μm .

Pour réussir à souder des substrats sur les lames de verre, nous avons très sensiblement diminué la vitesse de marquage jusqu'à des valeurs de l'ordre de la dizaine de millimètres par seconde et nous avons augmenté la fluence. La Figure 30 présente d'ailleurs une photographie de deux échantillons collés sur une lame de verre polie. Sur cette photographie, la couleur très sombre de la zone de marquage indique qu'elle est complètement oxydée. L'atmosphère oxydante de travail représente un problème pour le bon fonctionnement de notre procédé, similairement au cas des recuits rapides. Par ailleurs l'observation au MEB de la tranche de ces échantillons collés a permis de déterminer que la soudure n'était pas intervenue seulement grâce à la couche métallique mais aussi grâce au silicium, qui a été gravé sur plusieurs micromètres de profondeur. Ces deux matériaux ont sans doute formé un alliage Al-Si lors de leur fusion. Les bords des cuvettes observées présentaient des bourrelets de matière d'une épaisseur dépassant les 5 à 10 μm , formant des « lignes » de soudure espacés de 40 μm (distance entre les lignes de marquage).

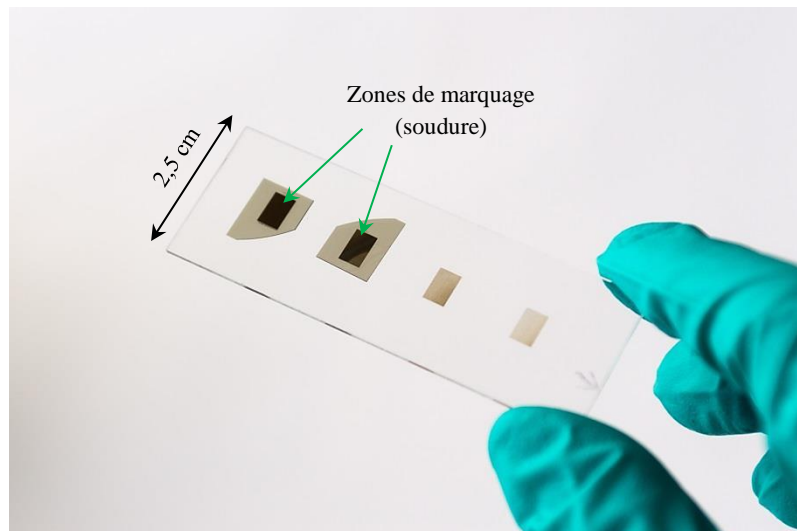


Figure 30. Premiers échantillons de silicium (wafers d'épaisseur 250 μm) collés par Laser sur une lame de verre ; la couleur noire de la zone collée (5 mm x 8 mm) est due à une énergie de faisceau trop importante et à l'oxydation des matériaux.

Nous pensons que deux phénomènes sont essentiels pour établir une soudure résistante. D'une part, la quantité de matière en fusion doit être suffisamment importante pour joindre les deux pièces à souder, une force de serrage pourra être appliquée sur le verre pour les plaquer plus efficacement. De plus, la formation d'un alliage Al-Si peut faciliter l'adhésion de la matière en fusion sur le verre (création de liaisons entre le silicium, l'aluminium et la matrice d'oxyde de silicium). Toutefois le risque ici est de dégrader les conditions de passivation à cause de fluences trop élevées et à l'origine, soit de températures trop élevées qui modifient les propriétés des couches de passivation, soit de l'ablation de ces couches et d'une partie du silicium en surface. Nous allons caractériser l'impact de ces traitements laser sur la passivation de surface.

4.4. Evolution de la passivation de surface après marquage laser

Les procédés laser sont connus pour impacter la passivation de surface dans les architectures de cellules solaires s'ils ne sont pas maîtrisés au mieux. Bien que les observations au MEB aient pu nous rassurer quant à la possibilité de ne pas abîmer physiquement la surface sous des conditions bien définies, nous ne disposons pas pour l'instant d'informations au sujet de l'influence de la montée en température locale imposée par le procédé laser sur la passivation de la surface du silicium. Pour cela nous avons déposé des couches de 500 nm et de 4 μm d'aluminium sur l'une des faces de deux wafers de silicium de qualité FZ type n (Résistivité 5 $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Ceux-ci avaient été préalablement passivés par une couche d'alumine de 15 nm d'épaisseur déposée par ALD sur les deux faces, puis une couche protectrice de 100 nm de SiO_2 avait été déposée par PECVD sur la face qui accueillerait la couche d'aluminium (voir Figure 31).

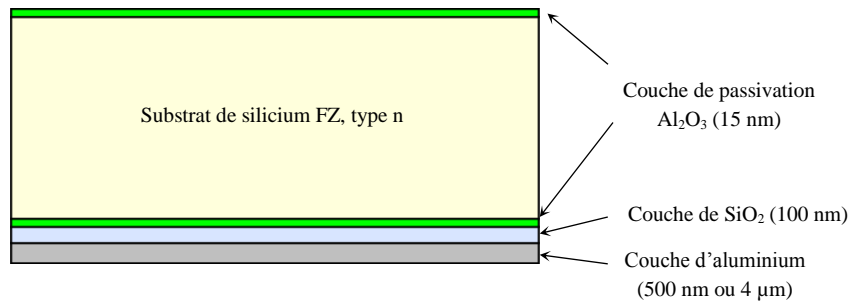


Figure 31. Structure des échantillons réalisés pour étudier l'impact du marquage laser sur la passivation de surface en face arrière ; les couches d'alumine ont été déposées simultanément par ALD, la couche de silice a été déposée par PECVD, les couches de métal ont été déposées par évaporation sous vide.

Ces deux wafers ont ensuite subi des marquages laser sous différentes conditions, les Figure 32 a et b montrent la surface du métal après marquage. Les carrés visibles sont les zones de marquage, qui ont chacune une condition de marquage précise en terme de courant d'alimentation du laser et de nombre de passages du laser sur chaque zone, les valeurs de ces paramètres et les dispositions spatiales des zones sont données par la Figure 32 c.

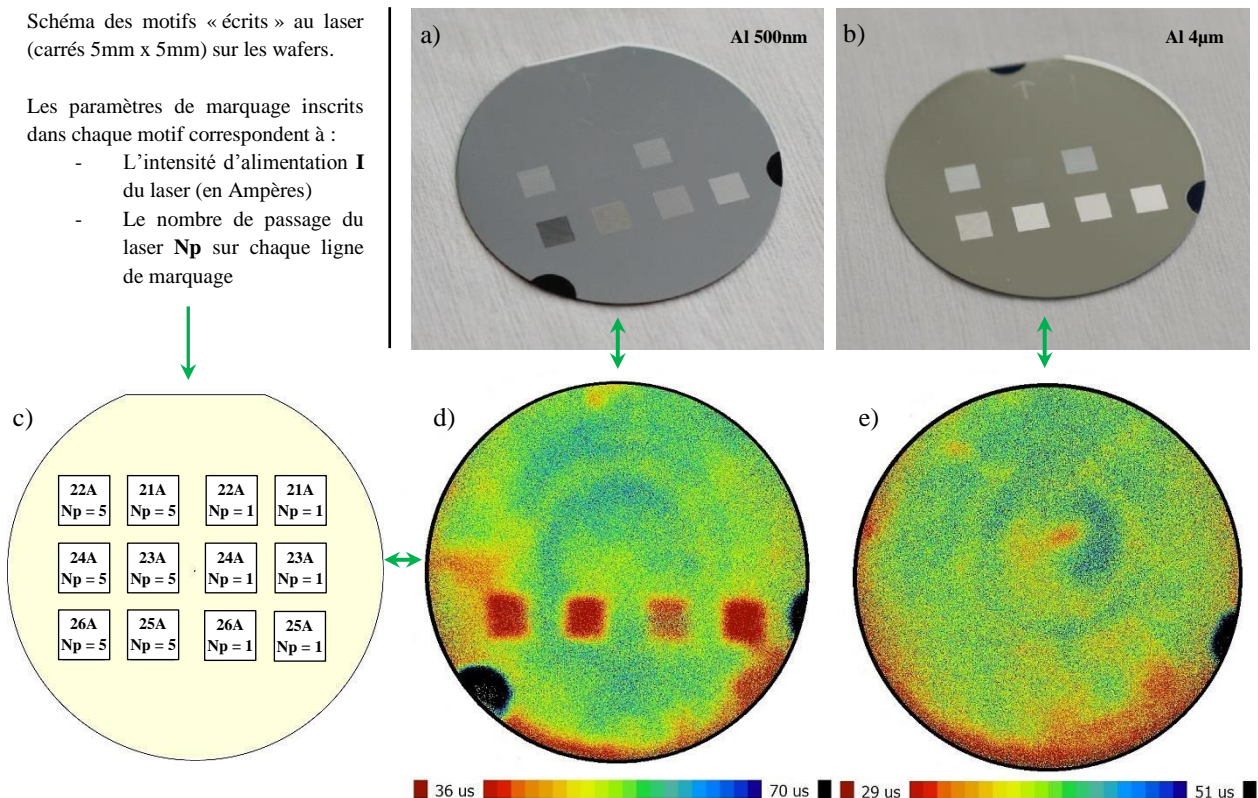


Figure 32. a) et b) Photographies de wafers 2'' de silicium couverts en face arrière respectivement des triples couches suivantes : Al₂O₃ (15 nm) / SiO₂ (100 nm) / Al (500 nm) et Al₂O₃ (15 nm) / SiO₂ (100 nm) / Al (4 µm) [passivation face avant Al₂O₃ (15 nm)] ; c) Schéma des motifs (carrés 5 mm x 5 mm) réalisés au laser avec dans chaque motif les conditions du marquage laser ; d) et e) Cartographies de durée de vie des porteurs minoritaires correspondant respectivement aux wafers avec 500 nm et 4 µm d'aluminium en face arrière ; vitesse de marquage 250 mm.s⁻¹, atténuateur 20° et défocalisation 2,5 mm.

Après marquage la durée de vie des porteurs minoritaires a été cartographiée par décroissance de photoconductivité microonde (Semilab WT-2000) pour dimensionner l'impact du traitement laser sur la passivation. Les Figure 32 d et e donnent les cartographies de durée de vie associées à chaque échantillon. L'impact sur la passivation est nul avec une couche de métal épaisse tandis que les plus fortes puissances laser font décroître sensiblement la durée de vie pour une couche plus mince d'aluminium en surface. Nous retrouvons donc les résultats observés jusque-là par simulation thermique et par observation MEB : une influence limitée du laser sur les plus fortes épaisseurs de métal. Les zones de marquage avec une passivation dégradée ont subi une ablation partielle de la couche de passivation et du silicium en surface. Cela a été confirmé par des mesures au profilomètre. Par ailleurs les très faibles valeurs de durée de vie constatées pour les deux situations sont à notre avis dues à un effet négatif des couches de métal sur le bon déroulement de la mesure. En effet, nous constatons que les zones sans métal (parties foncées) ont des durées de vie mesurées bien plus élevées.

Le procédé de soudage par impulsions laser semble avoir un certain potentiel pour le collage puis le report de couches minces mais demande encore une compréhension profonde des critères favorables à la formation d'une soudure homogène et fiable. Les points restants à étudier sont nombreux, tout comme les améliorations techniques du procédé. Tout d'abord l'atmosphère ambiante sous laquelle le procédé est réalisé pose le problème de l'oxydation des matériaux chauffés et fondus. Des réflexions ont déjà commencé pour la fabrication d'une cuve en verre permettant de disposer l'échantillon dans une atmosphère neutre. La principale difficulté technologique sera sans doute la caractérisation et la maîtrise des effets optiques induits par la plaque supérieure en verre de la cuve sur le faisceau laser. La maîtrise du procédé passera aussi probablement par l'utilisation de couches métalliques plus épaisses pour favoriser un apport de matière suffisant pour créer des points de soudure locaux. Il sera possible d'étudier d'autres métaux ou empilements de métaux pour recréer les conditions d'un brasage de type industriel avec un métal d'apport dont la température de fusion sera inférieure à celle du métal sous-jacent. La combinaison aluminium-étain est prometteuse pour former des soudures robustes, ceci en plus d'employer des matériaux peu coûteux. Par ailleurs, l'amélioration de l'adhérence des métaux sur les lames peut être augmentée en dépolissant les surfaces des lames de verre.

5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la face arrière des cellules pour combiner un procédé de transfert de couches minces fondé sur des techniques de soudage de substrats de silicium, avec des qualités d'interfaces suffisamment élevées pour ne pas impacter les performances des cellules solaires. Deux procédés de soudage utilisant des couches métalliques ont été mis au point, d'abord un soudage par recuit rapide à température élevée (de 600°C à 750°C), puis un soudage localisé par impulsion laser. La couche intermédiaire conductrice utilisée (Aluminium ou empilement Aluminium / Titane) permet de prendre simplement le contact électrique sur la face arrière, soit grâce à un support mécanique conducteur, soit par une prise de contact déportée sur le bord de la cellule grâce à la bonne conduction électrique latérale de la soudure. Ces deux technologies ont permis de souder avec succès des substrats de silicium épais sur des supports en silicium et en verre (uniquement verre pour le procédé laser) sans ajouter de défauts d'interfaces à la surface du silicium, mais chacun possède ses limitations intrinsèques. Le procédé haute température, plutôt destiné à une approche homo-jonction, est plus robuste mais ne permet pas pour l'instant une soudure parfaitement homogène (effets de tension superficielle sur le métal//alliage métallique fusion), ce qui contraint mécaniquement la couche épitaxiée et provoque facilement sa rupture. Pour autant, appliqué à des couches minces suffisamment épaisses, ce procédé permet de réaliser des transferts résistants. L'approche laser, destinée à un procédé basse température pour des structures hétéro-jonction, est beaucoup plus homogène à grande échelle mais nécessite des précautions particulières pour éviter un échauffement trop important des couches de passivation en surface du silicium. Une des difficultés principales de cette technologie réside dans le fait de travailler en atmosphère non contrôlée qui favorise l'oxydation de la couche de métal chauffée. La conception d'une cuve à vide transparente permettrait de corriger ce défaut technologique. Une autre difficulté majeure de la mise au point de ce procédé de soudage est le compromis délicat entre quantité de matière de soudage et fluence du laser, afin de solidariser fortement le substrat sur son support sans impacter la surface. Il serait aussi possible d'adapter cette technique de soudage à des supports souples en polymères.

CHAPITRE III. CRISTAUX PHOTONIQUES POUR LE PIEGEAGE DE LA LUMIERE DANS LES COUCHES MINCES DE SILICIUM MONOCRISTALLIN

Les structurations de surfaces à base de cristaux photoniques ont prouvé leur efficacité pour augmenter nettement l'absorption dans les couches minces de silicium, dépassant parfois la limite de Yablonovitch dans certaines gammes spectrales. Les motifs de structuration étudiés théoriquement ou expérimentalement sont désormais extrêmement variés (nano-trous, nano-pyramides, nano-cônes, nano-piliers...) et s'appuient sur des techniques de nano-lithographie performantes tant par leur résolution que par leur simplicité et leur faible coût d'exécution. Le transfert des motifs et la formation des structures sont alors obtenus soit par gravure plasma, soit par voie chimique.

Dans un premier temps nous explorerons les technologies de nano-lithographies à-même de pouvoir répondre aux besoins de la filière photovoltaïque en couches minces. Nous poursuivrons ensuite en présentant les savoir-faire développés pour la réalisation de structurations photoniques pour le piégeage de la lumière dans les couches minces de silicium monocristallin. Nous terminerons par étudier l'influence de ces traitements de surface sur les densités de défauts aux interfaces et les conséquences sur les performances théoriques des cellules solaires.

1. Nano-lithographies et gravures pour la structuration des cellules photovoltaïques minces

Actuellement les technologies de lithographies disponibles pour réaliser des structures photoniques peuvent être divisées en quatre catégories principales : les lithographies électroniques, les lithographies de contact par nano-impression, les lithographies par auto-organisation et enfin les lithographies utilisant les interférences lumineuses. La Figure 33 donne d'ailleurs un aperçu des structures de cristaux photoniques 2D réalisables avec certaines de ces technologies (lithographie interférentielle, lithographie par nano-impression et lithographie électronique). Ces observations montrent des échantillons de silicium lithographiés et gravés par gravure plasma à l'INL, excepté l'échantillon b qui a été lithographié par une entreprise partenaire du projet *PhotonVoltaics* (entreprise OBDUCAT). Les technologies adaptées aux filières photovoltaïques telles que la lithographie interférentielle ou la nano-impression semblent donc offrir des performances similaires que la lithographie par faisceau d'électrons pour réaliser des structures photoniques (résolution et qualité d'écriture des motifs) alors que celle-ci est à ce jour la technique la plus résolue. Cela nous incite à les développer pour les intégrer aux procédés de fabrications de cellules solaires en couches minces pour la structuration de leur surface.

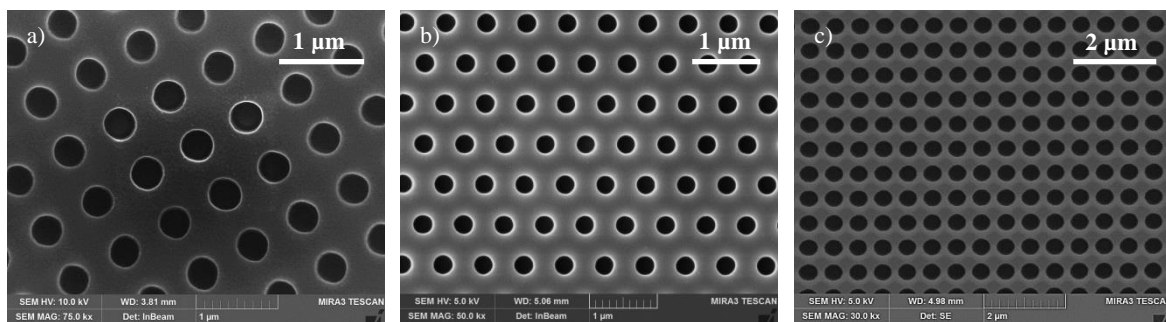


Figure 33. Images MEB de cristaux photoniques réalisés au laboratoire par les trois méthodes de nano-lithographie et gravure sèche : a) Lithographie laser interférentielle (ou holographique), b) Lithographie par nano-impression, c) Lithographie électronique.

Décrivons plus clairement les différentes technologies disponibles pour la structuration des couches actives des cellules photovoltaïques en couches minces.

1.1. Technologies de nano-lithographie

1.1.1. Lithographies par nano-impression

Les techniques de lithographie par nano-impression (NIL) forment la classe des lithographies dites douces, inventées par Xia, Whitesides [76] et Chou [77] dans les années 1990. Ces lithographies utilisent toutes un moule souple (ou « stamp »), généralement fabriqué en PDMS

(« polydiméthylsiloxane »). Contrairement aux techniques de lithographie qui reproduisent les motifs du masque dans la résine par contraste chimique, la nano-impression est une technique de lithographie qui produit des motifs dans la résine par contraste topographique (Figure 34). Dans ces procédés, on vient généralement imprimer, dans une résine déposée sur le substrat, la topographie du moule de nano-impression (procédés REM « REplica Molding » ou μ TM « Micro Transfert Molding »). Le moule présente alors des motifs tridimensionnels sur sa face utile (face en contact avec la résine), qui ont préalablement été réalisés par des techniques de lithographie optique ou par lithographie électronique sur une structure maîtresse puis transférés au moule. D'autres approches consistent à remplir directement les motifs du moule d'encre moléculaire (« MicroContact Printing » ou MCP ou μ CP) ou de polymère visqueux (MIMIC « MicroMolding In Capillarities ») pour former le masque de gravure à la surface du substrat. Enfin, le procédé SANIM (« Solvent Assisted MicroMachining ») (Figure 34d) se différencie des autres car le moule sert dans ce cas-là à contenir un solvant. La fonction du solvant est alors de dissoudre le film polymère avec lequel il sera en contact.

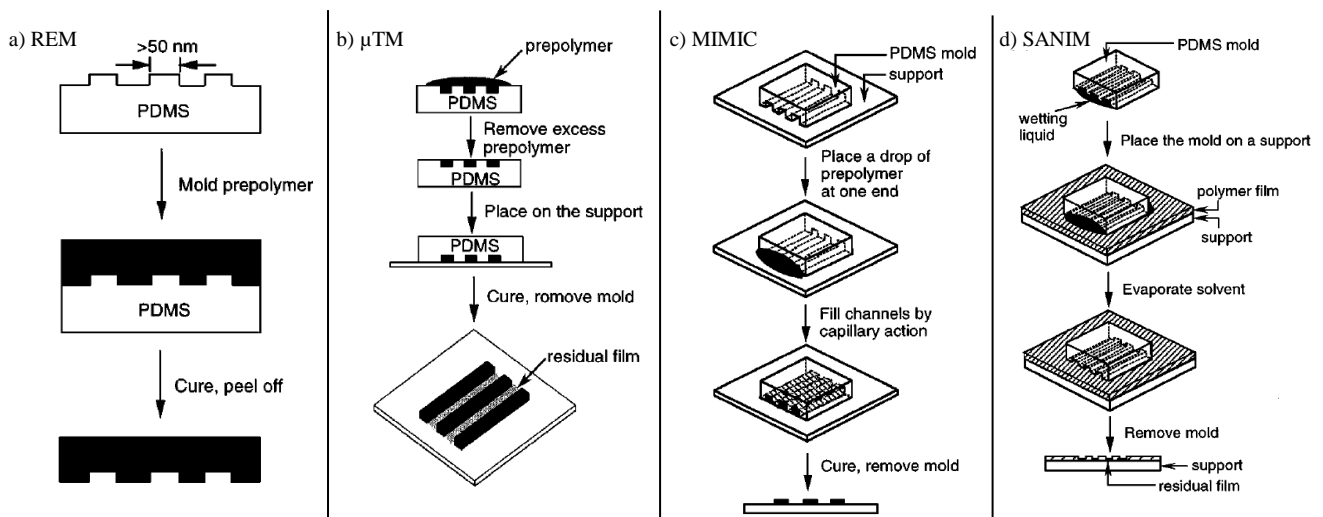


Figure 34. Schéma des différentes techniques de lithographies douces décrits par Xia et Whitesides [76].

La simplicité, le coût, la performance et la capacité de lithographier de grandes surfaces avec ces procédés en font de bons candidats pour la réalisation des structurations de surface pour le photovoltaïque en couches minces. Dans le cadre du projet *PhotoNVoltaic*, la lithographie par nano-impression a été étudiée et utilisée. Une collaboration s'est développée avec l'entreprise OBDUCAT, entreprise suédoise spécialisée dans les solutions lithographiques, pour nous fournir des échantillons dans le contexte du projet.

1.1.2. Lithographies interférentielles

Dans les années 1960 est apparue une méthode d'écriture de réseau consistant à enregistrer une figure d'interférence dans un film photosensible. Cette méthode de lithographie interférentielle, ou appelée parfois lithographie holographique, consiste à créer une zone de recouvrement d'ondes électromagnétiques cohérentes pour produire des interférences. Cela est souvent réalisé à l'aide d'un

faisceau monochromatique et d'un miroir ou à l'aide de deux faisceaux cohérents monochromatiques [80]. La Figure 35 en schématise le principe dans la première situation, qui correspond aussi au banc de lithographie interférentielle développé à l'INL [115]. Une telle configuration utilise un filtre spatial pour conserver uniquement le mode fondamental et élargir le faisceau. Ceci garantira alors une meilleure homogénéité de la lumière dans la zone d'exposition où se situe l'échantillon. Certaines technologies de lithographies interférentielles utilisent aussi des réseaux de diffraction pour créer un champ d'interférence entre les ordres de diffraction. Ces réseaux sont aussi appelés des masques de phase.

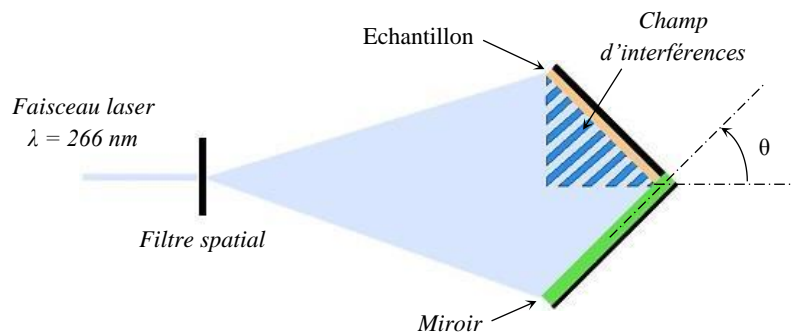


Figure 35. Schéma décrivant le procédé de lithographie interférentielle (banc développé à l'INL) ; la réflexion sur le miroir permet de créer une zone d'interférences proche de l'échantillon (rayures bleues), modulant localement l'insolation de la résine.

Dans le cas schématisé, il y a dans la zone de recouvrement la création d'une figure statique d'interférences composée de franges périodiques sombres et brillantes. La distribution d'intensité est répartie sinusoidalement et la distance entre deux franges sombres ou brillantes est égale à P , qui est liée à la longueur d'onde du faisceau λ , l'angle entre l'incidence normale et le miroir θ et l'indice optique du milieu ambiant n , par la relation (16):

$$P = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin(\theta)} \quad (16)$$

La période du réseau P sera proportionnelle à la longueur d'onde de la source utilisée, et inversement proportionnelle à l'indice de réfraction du milieu ambiant (air dans notre cas). La figure d'interférences est alors transférée à la résine photosensible recouvrant un substrat, en plaçant ce dernier dans le champ d'interférences. Le réseau est ensuite développé grâce à une solution révélatrice. Les sources laser utilisées émettent typiquement dans l'UV ou le bleu. La répartition d'intensité étant sinusoidale, si la résine utilisée fonctionne en régime linéaire, le profil du réseau inscrit sera lui aussi sinusoidal. On définit donc le contraste C qui permet d'évaluer l'amplitude de la modulation d'intensité des franges à partir de leurs maxima (I_{max}) et minima (I_{min}) :

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (17)$$

Obtenir un contraste de 100% est possible dans notre configuration si le miroir est parfaitement réfléchissant. Pour cette technique, toutes les franges présentes dans la zone de recouvrement sont écrites en même temps. Le temps d'écriture dépend en général de la puissance de la source (densité de puissance en $W.cm^{-2}$ au niveau du substrat) et de la sensibilité de la résine à la

longueur d'onde d'écriture. Précisons que pour une seule étape d'insolation on ne réalise qu'un réseau 1D ; pour réaliser un réseau 2D il faut reproduire une nouvelle étape d'insolation en faisant pivoter l'échantillon sur lui-même. Pour écrire sur de grandes surfaces le dispositif doit permettre d'élargir les faisceaux incidents. Il faut alors de grands espaces dédiés pour la lithographie. Une autre technologie, couramment nommée SBIL pour « Scanning beam Interference Lithography » autorise l'écriture de surfaces larges par balayage de la surface avec la figure d'interférences. Le Nanoruler [116], [117], développé par le MIT, en a été le premier démonstrateur. L'avantage de cette technologie est qu'elle utilise des optiques aux dimensions limitées en comparaison des techniques à faisceaux larges.

Grâce à notre banc de lithographie interférentielle, nous avons pu développer notre maîtrise de la réalisation de structurations de surfaces à base de cristaux photoniques périodiques sur des substrats en silicium. Ce savoir-faire a été enrichi par l'expérimentation de différentes technologies de gravure du silicium adaptées à ce procédé de lithographie et aux procédés de fabrication des cellules solaires en couches minces.

1.1.3. Lithographies par auto-organisation

Ces techniques de lithographies, parfois caractérisées d'approches « bottom-up », permettent la réalisation de motifs directement sur le substrat par auto-organisation d'une couche (souvent temporaire) déposée à sa surface. Le transfert du motif sur le substrat s'effectue alors de manière classique par gravure dans le substrat ou bien par dépôt puis retrait partiel de la couche. Ces techniques ont l'avantage d'être simples et peu coûteuses, et pour certaines très facilement adaptable à des procédés de fabrication de cellules solaires en couches minces. Deux catégories sont généralement citées pour les définir : l'auto-assemblage des copolymères à blocs [78] et les lithographies colloïdales [79].

L'auto-assemblage des copolymères à blocs [78] met en jeu la propriété de ces matériaux, constitués d'entités nanométriques (les blocs) de natures chimiques différentes à s'arranger sous forme de réseaux denses et éventuellement organisés par répulsion chimique des entités. Ces matériaux ont alors trouvé des applications pour la nano-lithographie, mais aussi pour la croissance de nanofils ou encore dans la biologie pour l'adressage de molécules.

Faisant partie des techniques les plus développées dans le domaine du photovoltaïque pour la structuration de surface des couches minces, les lithographies colloïdales ont prouvé toute leur efficacité avec de nombreux résultats expérimentaux de qualité [118]–[120]. Elles consistent souvent à déposer en surface, par spin-coating, une solution contenant des billes de polystyrènes ou de silice. On dissocie généralement les technologies par la fonction des billes de polystyrènes ou par l'organisation de ces billes à la surface du matériau. En effet, deux catégories de lithographies existent : les lithographies pour lesquelles les billes servent elles-mêmes de masque pour la gravure ou pour le dépôt de nouvelles couches minces, ou les lithographies qui utilisent les vides laissés par les billes dans un masque après leur dissolution, on parle alors de « Hole-mask Colloidal Lithography » (HCL) [118]. Ces couches de billes se disposent en surface soit en structures dites en « nid d'abeille » dans lesquelles elles sont adjacentes (Figure 36 a), ou bien, lorsqu'elles sont chargées elles créent des structures désordonnées par effet d'attraction avec le substrat et de répulsion entre elles (Figure 36 b). Dans ce cas, les charges et la taille des billes déterminent la distance moyenne entre elles, et on obtient une structure non périodique.

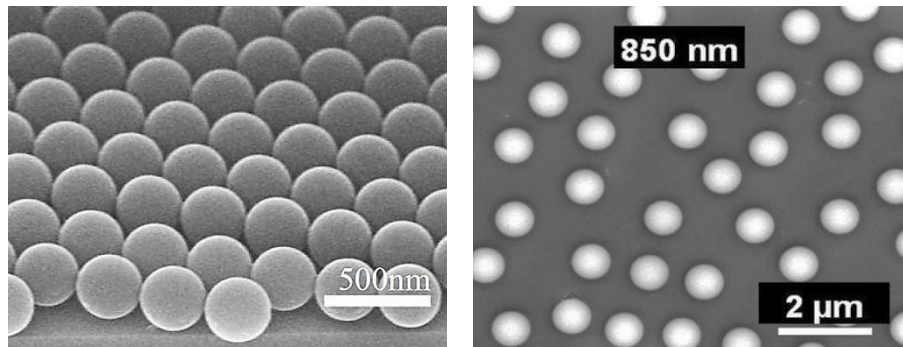


Figure 36. Images MEB de billes colloïdales de polystyrène disposées à la surface de substrats a) en « nid d'abeille » [119], et b) de manière désordonnée [118].

Nous venons de présenter les technologies de nano-lithographies les plus prometteuses pour des applications photovoltaïques en couches minces. Elles ont toutes en commun de se baser sur des procédés peu onéreux et pouvant être rapidement adaptées aux exigences de travail sur des grandes surfaces pour les procédés de fabrication solaire. L'une d'elles, la lithographie interférentielle, est la technologie sur laquelle nous avons basé nos travaux pour réaliser des structures photoniciques. Ce procédé possède de multiples avantages dont l'un de plus importants est sa flexibilité. En effet, la configuration d'exposition permet de moduler la période des réseaux par simple rotation du système miroir / échantillon. C'est donc un procédé tout à fait adapté à nos activités de recherches, qui étudient des structurations de surface variées.

1.2. Technologies de gravure du silicium

La gravure d'un matériau est le procédé qui permet d'enlever de la matière. Pour effectuer une gravure, un agent de gravure réagit avec le matériau pour donner un produit de gravure. Pour créer un motif dans un matériau donné, on protège le matériau par un masque. Le masque doit réagir moins vite avec l'agent de gravure que le matériau à graver : on parle alors de sélectivité de gravure, définie par le rapport de la vitesse de gravure verticale du matériau et de la vitesse de gravure verticale du masque. Pour une gravure, l'objectif est donc de réduire ou d'annuler la vitesse de gravure du masque par rapport à celle du matériau. Le motif se forme de façon soustractive sur les zones non protégées par le masque, enfin ce dernier est retiré à la fin du procédé. Un critère caractéristique d'une étape de gravure est son degré d'anisotropie, qui représente la tendance du procédé de gravure à graver selon la direction verticale :

- Si le matériau a sa vitesse de gravure latérale qui est équivalente à sa vitesse de gravure verticale, alors le degré d'anisotropie est nul.
- Si la vitesse de gravure latérale est nulle, le degré d'anisotropie sera alors égal à 1, la gravure sera parfaitement verticale.

Les gravures par plasmas permettent généralement de contrôler le degré d'anisotropie. Pour obtenir un degré d'anisotropie maximal, il faut évidemment diminuer la vitesse de gravure latérale. Celle-ci est l'équilibre entre deux effets : la gravure chimique des flancs par les espèces neutres

électriquement (peu de bombardement ionique sur les flancs) et la protection de ces flancs par une couche de passivation déposée par le plasma.

1.2.1. Gravure sèche RIE du silicium (Reactive Ion Etching)

En fonction de l'équipement de gravure et des paramètres du procédé (pression, puissance plasma,...), la gravure plasma sera assimilable :

- A une gravure dite « chimique » due à la réaction des espèces chimiques présentes dans le plasma avec la surface du substrat. Le substrat est gravé de façon uniforme dans toutes les directions (isotropie), donnant des profils de gravure semi-sphériques
- A une gravure dite « physique » engendrée par le bombardement de la surface du substrat par les espèces ionisées du plasma (gravure assimilable à la pulvérisation cathodique).

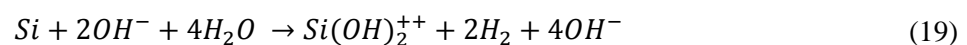
Dans le cas du silicium, la gravure plasma utilise généralement deux mécanismes principaux : un mécanisme de gravure isotrope par le plasma SF₆, et un mécanisme de passivation de la surface par les plasmas de C₄F₈/C₂F₆/CF₄/CHF₃. En effet, le plasma SF₆ forme des radicaux fluorés qui réagissent avec le silicium pour créer des espèces volatiles (SiF₄). La réaction du fluor avec le silicium est la suivante :



Durant le procédé, lorsque le plasma SF₆ grave le silicium, le plasma de passivation forme alors dans un même temps une couche de protection sur les flancs et sur le fond du motif en déposant soit un polymère de type C_xF_y, soit une couche mince d'oxyde (si le plasma contient de l'oxygène). La concomitance de ces deux phénomènes permet d'entretenir une gravure suffisamment verticale : le bombardement ionique détruit la couche de passivation au fond du motif tandis que les flancs sont préservés. Pour moduler l'anisotropie, il faudra alors modifier les paramètres du plasma.

1.2.2. La gravure humide du silicium

Les procédés de gravure humide, ou chimique, utilisent des espèces en solution qui vont réagir avec le matériau à graver et retirer de la matière. Ce type de gravure permet généralement une attaque très sélective des matériaux, avec des cinétiques de gravure rapides. Pour structurer la surface du silicium, les gravures chimiques sont souvent des procédés anisotropes, qui ont des vitesses de gravures différentes selon l'orientation cristalline des plans atomiques. Dans ces cas-là, les solutions utilisées sont généralement des hydroxydes tels que le KOH, le NaOH ou le TMAH, et la réaction résumant la gravure du silicium est donnée par l'équation (19) :



C'est une réaction d'oxydo-réduction basée sur l'oxydation du silicium et la réduction de l'eau. La vitesse de gravure *v* dépend fortement de l'orientation cristalline, nous pouvons établir la

hiérarchie suivante entre les plans (100), (110) et (111) du silicium :

$$v(110) > v(100) > v(111) \quad (20)$$

Les plans (111) sont des plans à vitesse de gravure très faibles à cause de leur densité atomique, et ils sont souvent utilisés comme des plans d'arrêt pour les gravures par les hydroxydes. Lors de la gravure, l'intersection de ces plans avec le plan horizontal définira la structure de gravure qui sera formée. Une large variété de morphologies peut être trouvée selon l'orientation du substrat gravé et selon la configuration du masque de gravure. Dans notre cas, nous travaillons sur des substrats d'orientation (100) et nous nous concentrons sur l'obtention de motifs pyramidaux grâce à ces gravures anisotropes. L'angle entre les plans (100) et les plans (111) est alors de $54,7^\circ$, il définira la pente des parois latérales des pyramides obtenues par gravure.

Dans cette partie nous avons fait l'inventaire des principales techniques de nano-lithographie pour réaliser des cristaux photoniques ainsi que les principes des différents procédés de gravure pour transférer les motifs lithographiés dans les couches minces de silicium monocristallin. Durant les travaux de thèse nous avons principalement étudié des structurations faites à partir d'une technique de lithographie interférentielle à 266 nm, en raison de la polyvalence de ce procédé. Nous allons maintenant présenter les développements menés pour perfectionner nos savoir-faire dans la structuration des surfaces de substrats de silicium ainsi que de couches minces épitaxiées.

2. Cristaux photoniques sur silicium (100)

Le silicium (100) est le standard des substrats utilisés dans l'industrie du photovoltaïque comme dans la recherche. Il est généralement moins coûteux et plus facile à fabriquer ; pour l'épitaxie de couches minces de silicium il est par ailleurs plus simple à faire croître que l'orientation (111) par exemple (température de croissance plus faible, autour de 1050°C). L'organisation cristallographique du silicium (100) est aussi un atout que les technologies de piégeage de la lumière ont su s'approprier en développant des structurations de surface en pyramides aléatoires ou des réseaux de pyramides inversées, qui augmentent considérablement l'absorption dans le matériau actif. Des cristaux photoniques 2D à base de motifs en nano-pyramides inversées ou de trous circulaires (à fond plat ou en forme de bols obtenus généralement par gravure sèche) ont été étudiés par simulations numériques et ont montré un gain significatif pour l'absorption des couches silicium de quelques micromètres d'épaisseur [24]. Il s'agit désormais de disposer d'outils technologiques permettant de réaliser ces structures sur des couches minces de silicium monocristallin. Pour cela, plusieurs procédés de nano-lithographies ont été développés ces dernières années à l'INL dont la lithographie électronique, la lithographie par nano-implosion et la lithographie interférentielle.

2.1. Fabrication de cristaux photoniques sur substrats de silicium monocristallin par lithographie interférentielle

Nous allons présenter les technologies développées pour fabriquer des réseaux périodiques photoniques à la surface de couches de silicium monocristallin. L'objectif est de fabriquer des réseaux périodiques, de trous circulaires et de pyramides inversées. Nos techniques doivent nous permettre de fabriquer des configurations de cristaux photoniques optimisées : pour les trous circulaires la valeur du filling factor (ff) doit être supérieure à 0,3 avec une profondeur de gravure de l'ordre de 200 nm, pour les motifs pyramidaux le ff doit être proche de 1. Le système de lithographie interférentielle (Figure 35) disponible à l'INL utilise une source laser dont la longueur d'onde d'émission est de 266 nm. Elle fournit un faisceau de puissance 10 mW. Le porte-échantillon est composé d'un miroir de 10 cm x 10 cm faisant un angle de 90° avec la zone où est disposé l'échantillon. Cet ensemble est fixé sur une plateforme rotative réglable pour sélectionner par rotation du porte-échantillon la période du réseau réalisé (voir (16)). La taille du miroir et la largeur du faisceau incident limitent la zone d'interférences : pour une période de réseau de 600 nm, nous sommes alors capables de travailler sur des zones d'environ 2,5 cm x 2,5 cm de façon quasi-homogène.

2.1.1. Etapes technologiques, lithographie interférentielle avec masque dur de silice

Le procédé de lithographie développé utilise une résine négative mince NEB22 à amplification chimique (Sumitomo Chemical). Dans un tel procédé, la résine de lithographie doit être mince (ici environ 100/150 nm d'épaisseur) pour pouvoir réaliser des structures avec des dimensions caractéristiques de l'ordre de la centaine de nanomètres. La Figure 37 illustre les étapes technologiques du procédé développé pour la fabrication de cristaux photoniques sur des substrats de

silicium par lithographie interférentielle (résine NEB22).

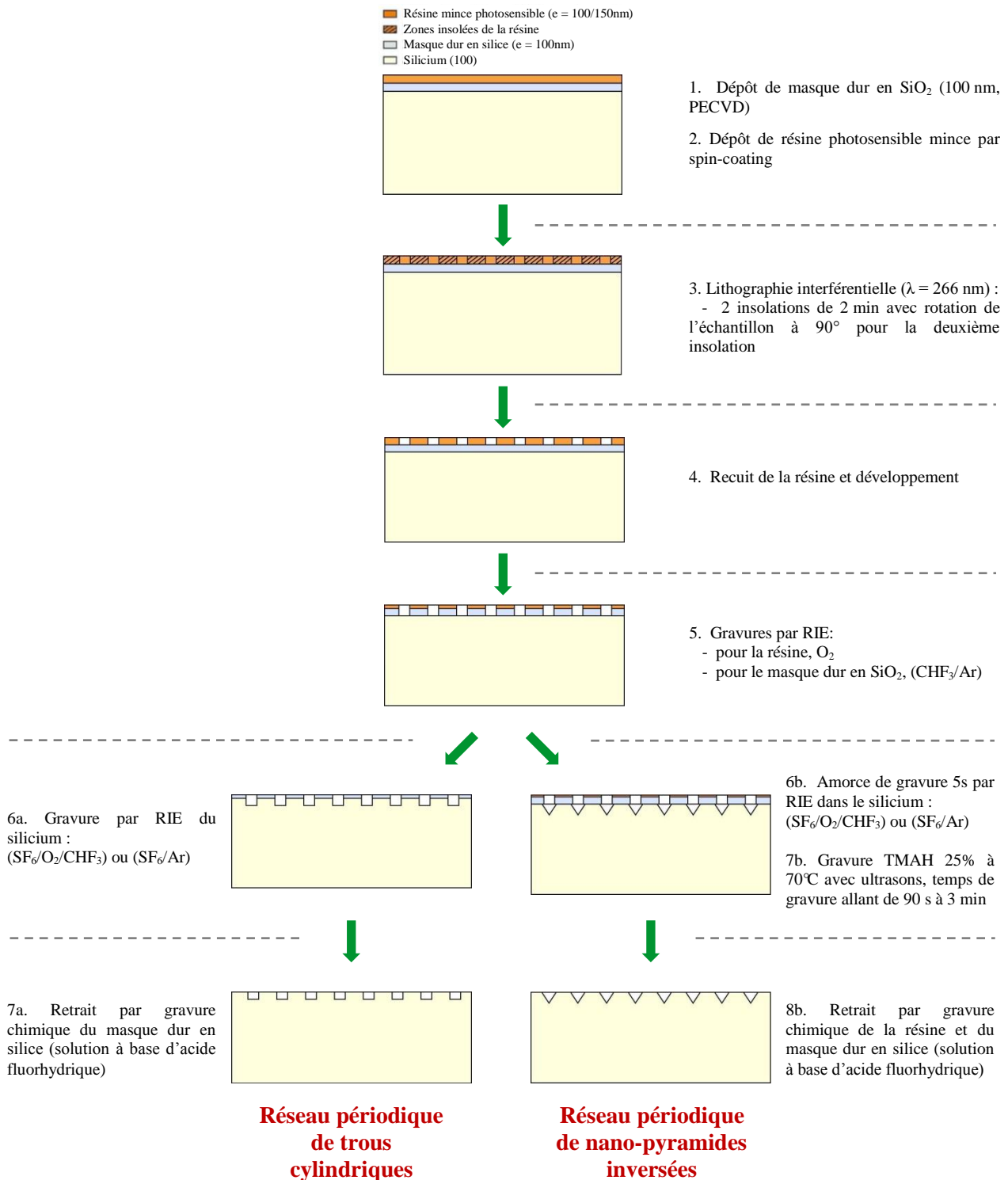


Figure 37. Procédés de lithographie interférentielle et gravures pour réaliser des cristaux photoniques à trous cylindriques ou à nano-pyramides inversées dans du silicium (100).

Nous constatons qu'une des premières étapes du procédé est le dépôt d'une couche mince de silice par PECVD, qui servira de masque pour le transfert des motifs dans le silicium. Sans cette

couche, la gravure du silicium par RIE ne serait pas suffisante car la résine de lithographie n'est pas assez résistante au traitement ionique. La résine est insolée en deux étapes consécutives de 2 min (échantillon tourné à 90° pour la seconde étape) pour fabriquer un réseau photonique 2D à maille carrée. Comme la résine employée est une résine négative, le développement de celle-ci après les étapes d'exposition fait finalement apparaître des trous cylindriques (Figure 38b et Figure 39a, b et c), contrairement à une résine positive qui révélerait des piliers cylindriques. Cette résine permet d'ailleurs de moduler assez simplement les dimensions des trous réalisés par lithographie (moduler le filling factor de ces réseaux), en modifiant les paramètres d'insolation et de recuit post-exposition. Il est alors possible de faire varier le ff entre 0,15 et 0,45 en maintenant une qualité des motifs (régularité et homogénéité) satisfaisante. L'étape de développement de la résine doit finalement être suivie d'une étape de gravure par un plasma oxygène pour nettoyer le fond des motifs révélés, puis de la gravure du masque dur en silice pour transférer ces motifs, avant l'étape finale de gravure du silicium. La gravure du masque de silice utilise un mélange de trifluorométhane CHF₃ (8 sccm) et d'argon Ar (40 sccm), à basse pression (15 mTorr) et avec une puissance RF de 60 W (durée de gravure 800 s pour 100 nm).

Le procédé jusque-là exposé permet de produire des réseaux photoniques 2D grâce à une lithographie interférentielle à double exposition. La résine jusque-là utilisée est très avantageuse pour moduler les paramètres de ces réseaux, particulièrement le filling factor (facteur de remplissage) et confère à cette technologie beaucoup de polyvalence. Cependant, l'emploi d'un masque dur de silice est indispensable pour réaliser des structures à motifs profonds car la résistance de la résine aux bombardements ioniques est limitée. Le besoin d'un masque dur impose une étape de dépôt par PECVD qui est une nouvelle contrainte pour ce procédé (complexification du procédé, développement de couche très peu rugueuses pour garantir des lithographies performantes). Pour éviter ces contraintes, nous avons proposé d'utiliser une nouvelle résine (Man2403) pour notre procédé de lithographie interférentielle.

2.1.2. Lithographie interférentielle sans masque dur avec la résine Man2403

La nouvelle résine proposée est aussi une résine mince négative. Notre choix a notamment été motivé par les propriétés de résistance à la gravure de celle-ci, malgré son épaisseur, plus de deux fois supérieure à celle de la résine NEB22. Grâce à cela, un procédé exempt de masque dur pour le transfert des motifs de structuration dans le silicium était possible. Une nouvelle procédure de lithographie a été développée, en collaboration avec A. Harouri, ingénieur à l'INL durant le temps de la thèse. Déposée par spin-coating à 3000 trs.min⁻¹ durant 30s, cette résine présente une épaisseur autour de 380 nm environ et a permis de réaliser des structures photoniques très homogènes (Figure 38b). Les principales limitations de cette résine sont son épaisseur et sa sensibilité à la dose d'exposition. En effet, celle-ci n'offre des conditions de lithographie que sur des intervalles très étroits de temps d'exposition et de temps de développement (pas de recuit après exposition). Les motifs générés ont des ff très stables mais trop faibles pour nos application : les valeurs de ff couramment obtenues sont de l'ordre de 0,2, quand les valeurs de ff optimisés pour des cristaux photoniques sur silicium dépassent généralement 0,4 à 0,5.

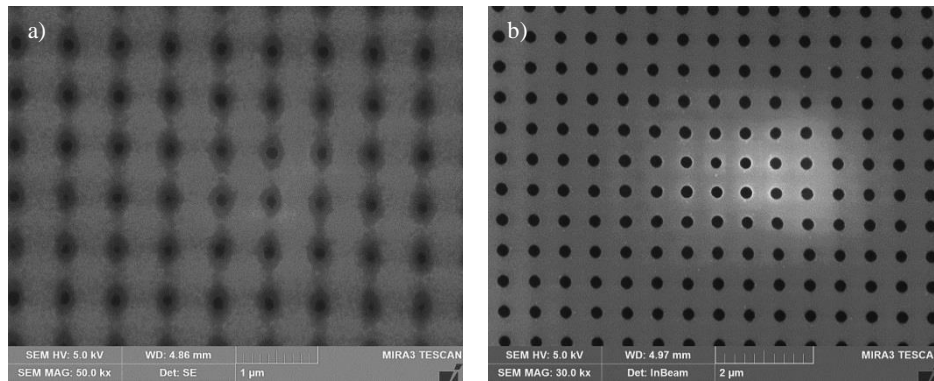


Figure 38. Images MEB de cristaux photoniques réalisés par lithographie interférentielle avec la nouvelle résine Man2403 ; a) réseau imparfait, insolation 2 x 4 min – développement 12 s, b) réseau de bonne qualité, insolation 2 x 5 min – développement 12 s.

Pour corriger ces défauts, la modification des conditions de dépôt de la résine, pour l’amincir, a permis de libérer les contraintes sur les résultats de lithographie. L’augmentation de la vitesse de rotation pour le dépôt par spin-coating à $5000 \text{ trs.min}^{-1}$ réduit son épaisseur à environ 250/270 nm. Grâce à cela, nous avons pu réduire le temps d’exposition jusqu’à 3 min pour chaque étape de lithographie (tout en augmentant sensiblement les durées de développement), et nous avons observé une augmentation du ff jusqu’à des valeurs de l’ordre de 0,4. La Figure 39 donne d’ailleurs un aperçu des différents résultats obtenus selon différentes conditions d’insolation et de développement.

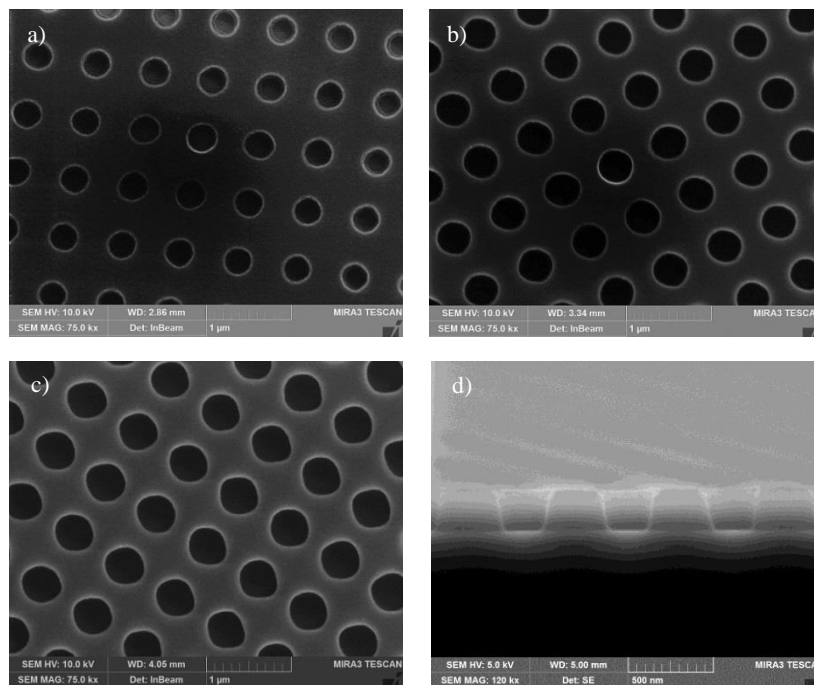


Figure 39. Images MEB de cristaux photoniques réalisés par lithographie interférentielle avec la nouvelle résine Man2403 sans masque dur de silice ; conditions de dépôt de la résine $v = 5000 \text{ trs.min}^{-1}$ pendant 30 s ; a) Vue de dessus – insolation 2 x 4,5 min – développement 10 s, b) Vue de dessus – insolation 2 x 4 min – développement 12 s, c) Vue de dessus – insolation 2 x 3,5 min – développement 16 s, d) Vue en coupe après plasma O_2 pendant 50 s (insolation 2 x 4 min – développement 12 s).

En outre, la Figure 39d nous indique que la hauteur de résine restante après développement et nettoyage plasma oxygène (50 s) est suffisamment importante, peu modifiée, autour de 250 nm, et devrait nous permettre de graver profondément le silicium, même avec des procédés plasma énergétiques, avec un taux de déplétion compris entre 1,5 et 2,5 nm.s⁻¹ pour nos gravures RIE standards (voir section 2.1.3).

La maîtrise de ce procédé est donc un réel atout technologique car il simplifie la fabrication des cristaux photoniques en éliminant une étape de dépôt de couche par PECVD et il élargit le spectre des profondeurs de motifs atteignables. La qualité des motifs reste très satisfaisante et l'homogénéité de leur morphologie est comparable à celle déjà observée avec la résine NEB22. Il faut toutefois veiller à allonger l'étape de nettoyage du fond des motifs de structuration par plasma oxygène car le résidu de résine restant après révélation du réseau est plus important que dans le cas de la résine NEB22. Enfin, pour l'instant, une contrainte majeure de cette résine est son coût très élevé et donc en l'état peu adapté à une approche couches mince bas coût. Suite à l'étape de lithographie, le transfert des motifs écrits s'effectue grâce à des techniques de gravure sèche et humide.

2.1.3. Gravure du silicium : réseaux de cylindres, de bols, et de nano-pyramides inversées

Au début de ce chapitre nous avons pu voir que deux solutions technologiques étaient à notre disposition pour transférer les motifs formés par lithographie, les gravures sèches par plasma et les gravures humides sélectives. Le choix d'une technologie de gravure va alors déterminer les morphologies des motifs qui seront inscrits dans le silicium. La création par lithographie de réseaux périodiques à maille carrée aboutit en général à trois catégories de motifs dans le silicium : les trous cylindriques (gravure verticale), les trous en forme de bols (gravure isotrope) et les pyramides inversées (gravure chimique sélective). La Figure 40 montre les résultats de ces gravures sur des substrats de silicium monocristallin.

Réseaux périodiques de trous cylindriques et de bols

Dans ce cas, la gravure du silicium s'effectue généralement à basse pression (10/15 mTorr) avec un mélange de SF₆ (50 sccm) / Ar (50 sccm) à 60 W, ou à plus haute pression (30/100 mTorr) avec un mélange de SF₆ (12/15 sccm) / O₂ (4/8 sccm) / CHF₃ (8/6 sccm) à 60/80 W. Le second procédé favorise une gravure chimique (isotrope) du silicium plutôt qu'un bombardement ionique de la surface (gravure dite « physique »). Le résultat de ce procédé est un réseau de trous avec des profils en bols (Figure 40b). A plus faible pression avec le premier procédé, nous pouvons graver le silicium avec un facteur d'anisotropie proche de 1, pour obtenir des trous circulaires à flancs verticaux et à fond généralement plat (Figure 40c). Ces gravures sèches permettent d'atteindre une profondeur de motif de l'ordre de 150 nm à 180 nm au maximum avec l'empilement résine/masque dur, ce qui correspond à des gravures d'une durée d'environ 50 s à 60 s. Un temps de gravure plus important supprimerait totalement la couche de masque dur et la structuration serait alors de moindre qualité, voire disparaîtrait. Ces profondeurs correspondent à peine aux objectifs fixés, visant une profondeur de gravure de plus de 200 nm de profondeur.

Réseau périodique de nano-pyramides inversées

La gravure par voie humide du silicium permet de révéler les plans denses du silicium et ainsi de former des structures pyramidales. Après le transfert des motifs dans le masque dur il est important de graver brièvement le silicium pendant quelques secondes pour éliminer l'oxyde natif et surtout, réaliser une amorce de gravure. Cette gravure favorise ainsi l'attaque chimique du silicium. Pour préserver au maximum la surface et éviter des problèmes de recombinaisons de surface des porteurs de charge dans une structure de cellule solaire, nous avons opté pour une gravure avec une solution de TMAH concentrée à 25%, qui est moins agressive que la solution classique de KOH [19], [121], mais donne des résultats de gravure équivalents pour la structuration de surface du silicium [19], grâce à sa sélectivité de gravure [122]. La Figure 40e montre les résultats obtenus pour des nano-structurations de type cristal photonique. Cette étape de gravure se déroule à 70°C avec une activation par des ultrasons qui facilite la pénétration et le renouvellement de la solution dans les trous nanométriques de la structuration. Selon la taille des trous réalisés par lithographie et leur espacement, la gravure pourra être d'une durée comprise entre 90 s et 3 min. Pour des temps trop faibles (Figure 40d) les motifs sont sous-gravés et les pyramides de taille trop faible. Pour des temps trop longs (Figure 40f) les motifs sont alors sur-gravés, ce qui conduit à l'agglomération de plusieurs motifs ou même à la destruction de la structuration dans certains cas.

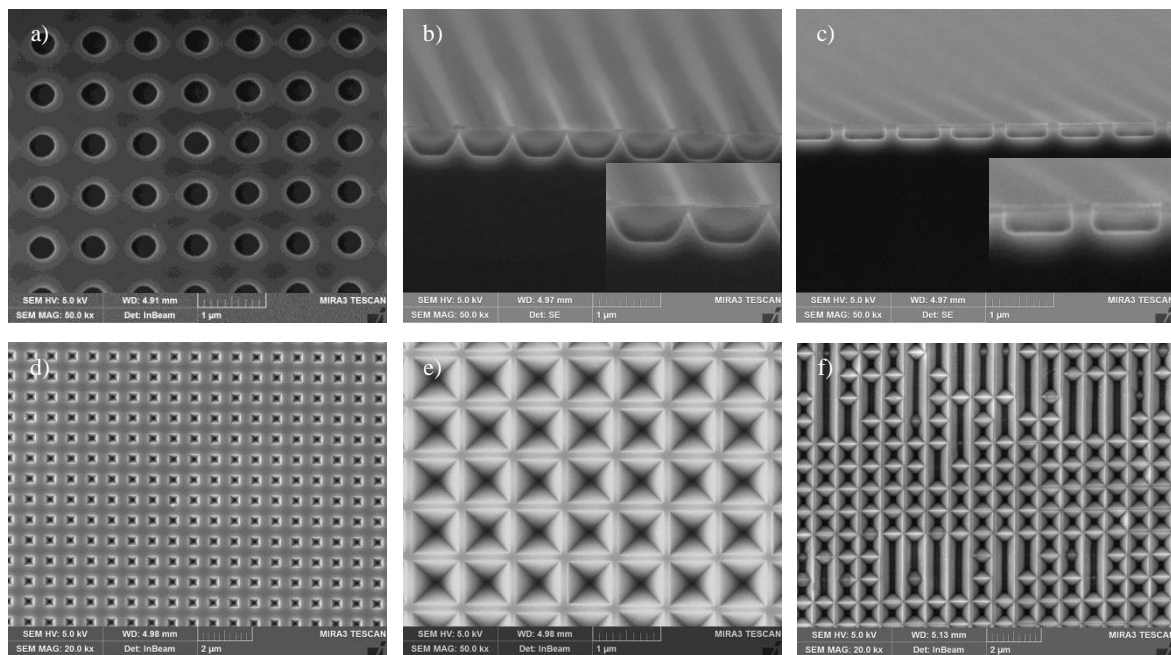


Figure 40. Images MEB de cristaux photoniques réalisés dans du silicium (100) par gravure sèche RIE [a] lithographie interférentielle – Vue de dessus, b) lithographie par nano-impression – Vue en coupe – recette dite « chimique », c) lithographie par nano-impression – Vue en coupe – recette dite « physique »] et gravure humide avec une solution de TMAH à 70°C avec ultrasons [d] lithographie interférentielle – Vue de dessus – sous-gravure, e) lithographie interférentielle – Vue de dessus – temps de gravure optimisé, f) lithographie interférentielle – Vue de dessus – sur-gravure].

Nous venons de démontrer les développements accomplis pour la fabrication de cristaux photoniques sur des substrats de silicium à l'aide de procédés simples et compétitifs. Malgré la nécessité de remplacer la résine Man2403 en raison de son coût, nous avons poursuivis nos travaux

pour démontrer la faisabilité de ces structures, grâce à la démarche mise en place, sur des couches minces épitaxiées de silicium monocristallin.

2.2. Fabrication de cristaux photoniques sur couches minces de silicium épitaxiées

L'objectif des technologies de lithographie et de gravure développés est qu'ils doivent être finalement appliqués à des couches minces épitaxiées de quelques micromètres d'épaisseur pour s'intégrer dans un procédé de fabrication de cellules solaire mince. Le travail sur des couches épitaxiées est d'une complexité supérieure. Alors que les procédés de gravures par RIE sont aisément transférables sur des couches minces de silicium, les structures à pyramides inversées, conséquences de gravures sélectives sur les plans cristallographiques, sont moins faciles à reproduire. D'abord, pour limiter les contraintes mécaniques dans les couches nous nous sommes fixé pour objectif de réaliser ces structures sans activation de la gravure chimique par ultrasons. Nous rappelons que dans un procédé de cellule solaire, ces couches subiraient déjà des contraintes mécaniques imposées par leur report sur un substrat hôte (chapitre II, section 2.) Cela nous paraît être un choix judicieux dans ce type de procédé de fabrication. Cette approche, avant d'être appliquée à des couches épitaxiées, a été étudiée sur des substrats de silicium. Bien que le temps de gravure par TMAH ait dû être légèrement allongé (pas d'ultrasons), des structurations satisfaisantes ont été produites. La restriction imposée n'est donc que faiblement gênante.

Durant le projet *PhotoNVoltaics* nous avons eu l'occasion de travailler sur plusieurs qualités de couches minces épitaxiées : couches épitaxiées à haute température (VPE) et à basse température (PECVD). Pour des raisons pratiques, durant cette étude la croissance des couches minces a été faite directement sur des substrats monocristallins, sans couche intermédiaire de silicium poreux. Dans sa thèse, I. Massiot [20] présentait déjà les difficultés rencontrées pour la structuration par gravure chimique de couches épitaxiées en mettant en cause les défauts structuraux dus au procédé de croissance. Nous avons alors proposé des solutions technologiques pour contourner ces limitations, dont l'une d'elles consiste à effectuer une gravure mixte RIE et chimique pour favoriser la formation des pyramides. Décrivons d'abord le principe et les atouts de ce procédé.

2.2.1. Gravure mixte RIE et chimique pour la formation de pyramides inversées à grands ff

Principe

Les designs optimums de cristaux photoniques à pyramides inversées ont généralement des motifs tangents (à grands ff) pour maximiser l'absorption dans les couches minces de silicium (meilleure adaptation de l'indice optique). Ainsi les pyramides formées doivent être plus grandes que les motifs initiaux réalisés par lithographie (sous-gravure). Cela est parfois difficile à obtenir lorsque les motifs lithographiés sont de taille trop réduite ou bien lorsque les couches de transfert des motifs lithographiés n'adhèrent pas suffisamment aux substrats. Le procédé de gravure mixte testé combine alors les deux types de gravure, sèche et humide, pour révéler plus facilement des motifs pyramidaux

de grande dimension, à partir d'une lithographie aux motifs de taille réduite. Le principe est schématisé par la Figure 41.

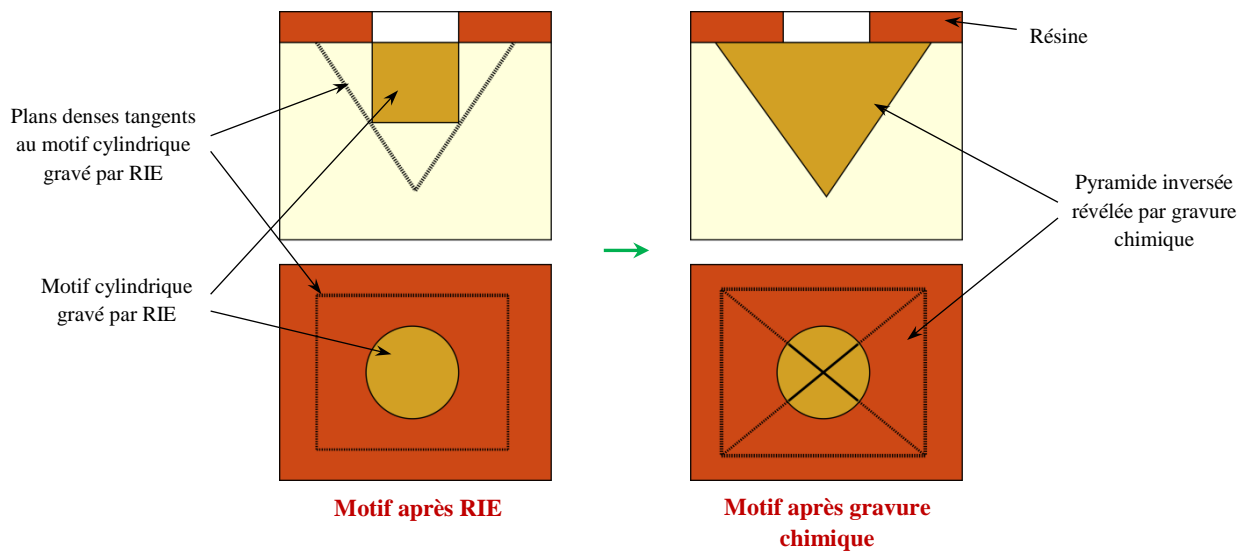


Figure 41. Schéma du principe de la gravure mixte : les plans denses tangents au trou cylindrique sont rapidement révélés lors de la gravure humide et la sous-gravure est favorisée.

Influence de la nature de la gravure RIE

Nous avons pu vérifier l'intérêt d'un procédé de gravure mixte combinant une gravure longue du silicium par plasma (RIE) puis une gravure chimique par TMAH. L'efficacité de ce procédé dépend par contre du type de gravure sèche qui est employée. Les essais menés sur des substrats de silicium ont révélé qu'une gravure plasma donnant lieu à des formes de trous de type « bols » ne permet pas de révéler les pyramides correctement comme le montre la Figure 42, contrairement aux gravures plus verticales.

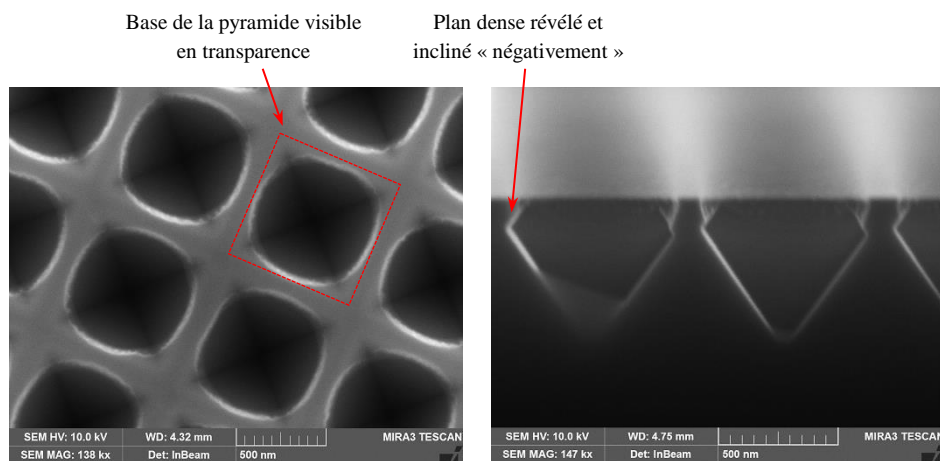


Figure 42. Images MEB de cristaux photoniques réalisés sur un substrat de silicium monocristallin par lithographie interférentielle, gravure sèche RIE avec une recette dite « chimique » puis gravure humide TMAH à 70°C pendant 120s; a) Vue de dessus après la gravure mixte, b) Vue en coupe après la gravure mixte.

Les trous en « bols », résultant d'une gravure plasma dite chimique, ont parfois un diamètre plus grand en profondeur qu'en surface. Cela donne lieu à des pentes négatives en sommets des trous qui, lors de la gravure par TMAH, révèlent des plans denses à pente négative. Ces effets sont alors très difficiles à éliminer car ces pentes sont protégées par le masque de gravure et un trou circulaire est alors conservé sur les premières dizaines de nanomètres. Une gravure trop longue peut ensuite voir les pyramides se rejoindre et conduire alors à la destruction partielle ou totale de la structuration, diminuant d'autant les performances optiques. En plus de la dégradation des performances optiques par mauvaise adaptation d'indice optique, ce type de défaut morphologique suggère des problèmes futurs de passivation de la surface car les dépôts de couches passivantes sont loin d'être tous parfaitement conformes lorsqu'ils sont appliqués à ce type de designs.

2.2.2. Elaboration de pyramides inversées sur les couches épitaxiées à basse température

La Figure 43 montre les résultats obtenus par gravure TMAH sans ultrasons sur des couches épitaxiées à basse température. Nous constatons dès lors toutes les difficultés rencontrées pour maîtriser les structururations.

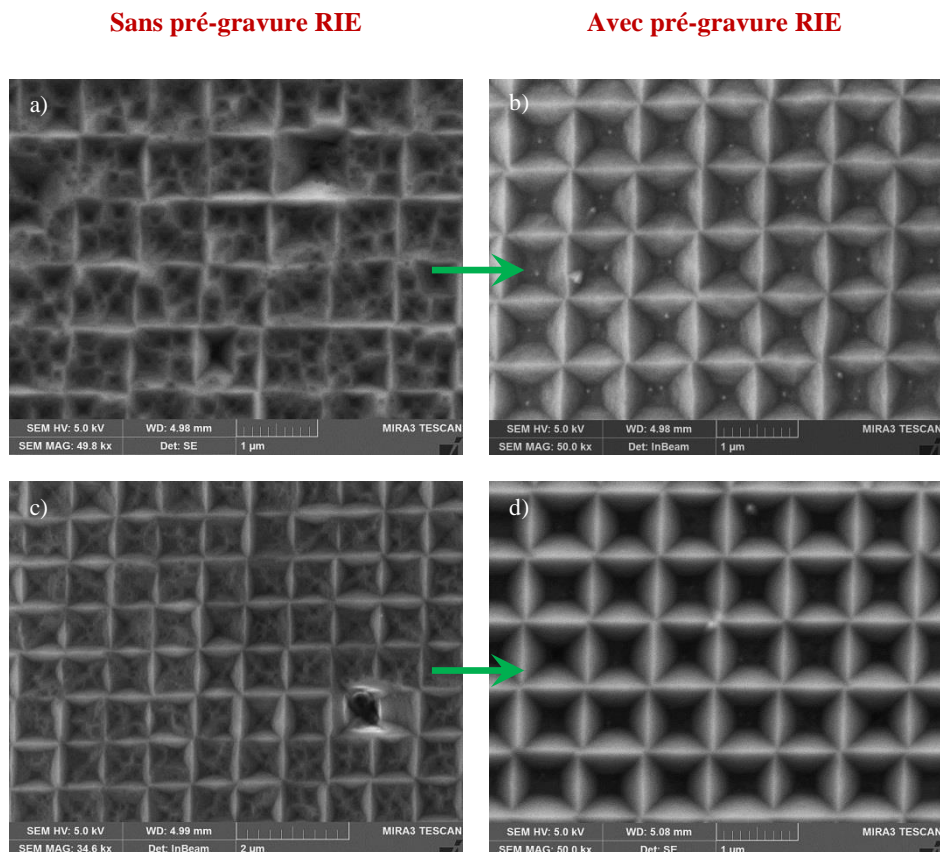


Figure 43. Images MEB de cristaux photoniques réalisés par nano-impression et gravure humide TMAH à 70°C pendant 150 s, sans ultrasons, dans des couches minces de silicium (100) épitaxiées au laboratoire LPICM (4µm) ; a) solution TMAH 5% / IPA 10% - amorce RIE 5 s, b) solution TMAH 5% / IPA 10% - amorce RIE 25 s, c) solution TMAH 25% / IPA 10% - amorce RIE 5 s, d) solution TMAH 25% / IPA 10% - amorce RIE 25 s.

Effectivement, pour ces tests sur des couches épitaxiées à basse température, deux voies principales ont été explorées pour réaliser des structures photoniques avec des gravures humides. D'une part, la concentration de TMAH a été réduite graduellement de 25% à 5% (Figure 43a et Figure 43c) dans la solution de gravure pour la rendre plus agressive à la gravure des plans (100) [7] , [9], d'autre part en utilisant le procédé de gravure mixte présenté précédemment. De l'isopropanol (IPA) a aussi été ajouté à une concentration de 10%. L'IPA permet généralement de mieux graver et de graver plus profondément dans les trous de structuration, en passivant les surfaces et en diminuant la tension de surface [121]. Les résultats, (Figure 43a et c), ont clairement démontré la présence de défauts structuraux dans les couches qui induisent des gravures erratiques. La comparaison de ces deux images montre que le résultat le plus « concluant » a été obtenu lorsque la solution est la plus concentrée. Bien que la structuration soit de faible qualité, avec une concentration en TMAH de 25%, les flancs supérieurs sont gravés plus sélectivement. Cela s'explique par le fait que la sélectivité de la gravure est modifiée avec la diminution de la concentration en TMAH [121]. La gravure semble donc avoir tendance à se stopper sur un ensemble de familles de plans cristallographiques plus large que les seuls plans (111) du silicium.

L'impact du procédé de gravure mixte, en allongeant la pré-gravure RIE du silicium à 25 s (procédé de gravure RIE « physique ») est nettement plus probant. Cette amorce de gravure prolongée accroît la sélectivité de la gravure et favorise la formation de pyramides de grande taille comme cela avait été démontré avec des substrats de silicium monocristallins. Les structurations obtenues en Figure 43b et d sont donc de bien meilleure qualité. Les pyramides inversées sont très régulières dans les deux situations (solution diluée ou non), et la concentration en TMAH la plus élevée donne les meilleurs résultats. Par ailleurs, avec une solution KOH, les résultats ont été légèrement meilleurs que la gravure par TMAH en conditions normales, c'est-à-dire avec une solution de TMAH concentrée à 25%. Cependant ces résultats ont été moins bons que ceux observés avec un procédé de gravure mixte ou avec l'ajout d'IPA.

2.2.3. Elaboration de pyramides inversées sur les couches épitaxiées à haute température

Nous avons aussi lithographié et gravé des couches épitaxiées à haute température (procédé INL). Les effets négatifs de la diminution de la concentration en TMAH ayant été démontrés sur des couches épitaxiées avec des défauts structuraux, nous avons dans ce cas-ci uniquement comparé les effets de l'introduction d'IPA dans la solution de gravure avec l'adoption d'un procédé de gravure mixte. La Figure 44 montrent les résultats obtenus dans un cas de gravure normale (TMAH 25%, Figure 44a), puis dans le cas où nous avons introduit 20% d'IPA dans la solution (Figure 44b) et dans le cas d'une gravure mixte (sans IPA, Figure 44c).

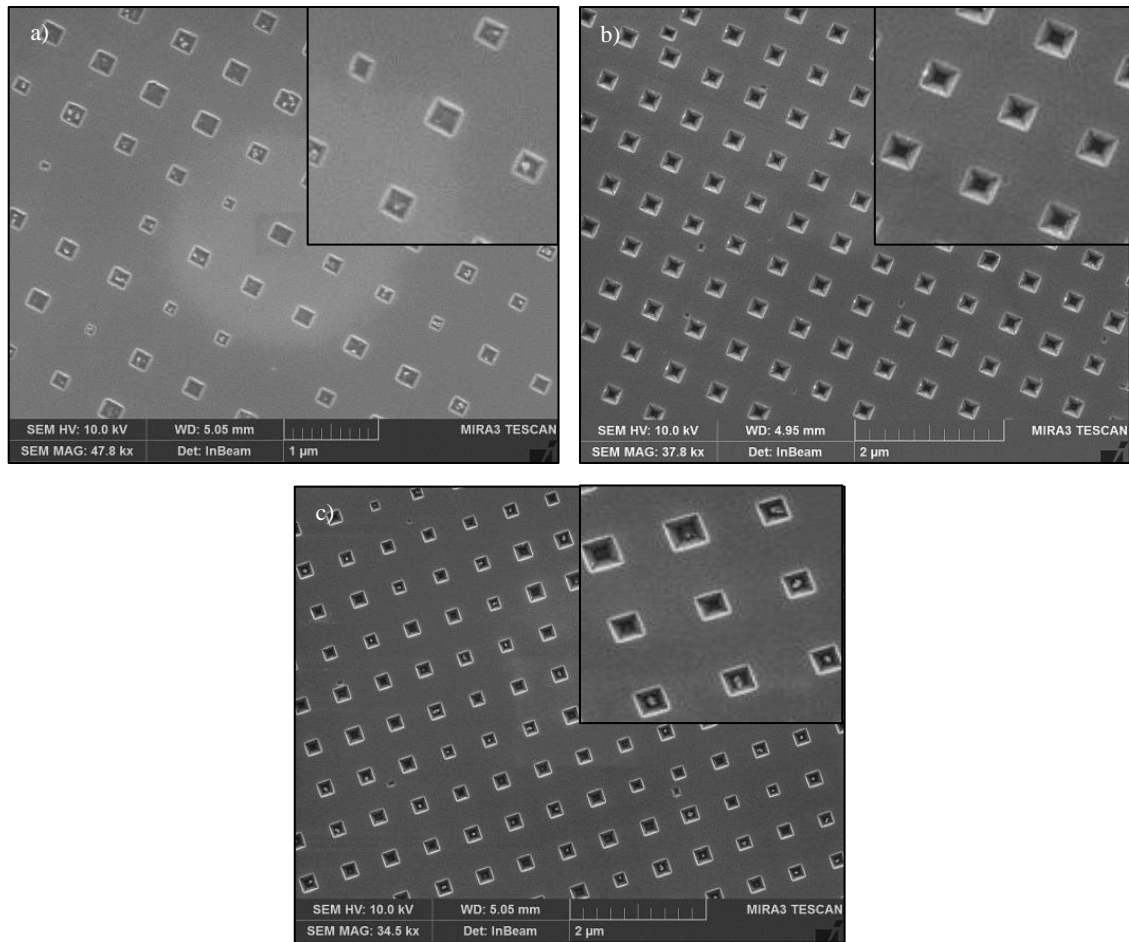


Figure 44. Images MEB de cristaux photoniques réalisés par lithographie interférentielle et gravure humide TMAH à 70°C pendant 90 s, sans ultrasons, dans des couches minces de silicium (100) épitaxiées à l'INL (5μm) ; a) solution TMAH 25% - amorce RIE 5 s, b) solution TMAH 25% / IPA 20% - amorce RIE 5 s, c) solution TMAH 25% - amorce RIE 25 s.

A nouveau nous constatons que le procédé classique de gravure n'est pas adapté au cas des couches minces épitaxiées. La Figure 44a montre que la solution grave difficilement la couche et nous observons de très faibles profondeurs de gravure, ne permettant pas la formation de pyramides. Dans le cas d'une solution de gravure avec de l'IPA (concentration 20%) ou d'une gravure mixte (sans IPA), les résultats de structuration sont très similaires et démontrent une amélioration de la gravure. Nous faisons le constat que la cristallinité est bien meilleure dans le cas des couches épitaxiées à haute température et que pour disposer de structurations efficaces il faudrait augmenter le temps de gravure. Effectivement, ces tests ont été limités par deux phénomènes : la taille des trous réalisés par lithographie était insuffisante ($ff = 0,13$), et le temps de gravure TMAH avait été fixé à seulement 90 s. Par ailleurs, la pré-gravure RIE n'a joué que partiellement son rôle, n'augmentant que très peu la taille des pyramides, une pré-gravure plus longue aurait été plus adaptée, par exemple 50 s.

Après avoir étudié les conditions de gravures sèches et humides sur des substrats de silicium monocristallin et sur différentes qualités de couches épitaxiées, nous sommes désormais capables de réaliser tous les différents types de structuration de surface recherchés (cylindres, bols et pyramides inversées). Le traitement des surfaces des couches épitaxiées est plus complexe à cause de la diminution de la qualité structurale des couches qui intervient dans tout procédé d'épitaxie. Nous

avons pu cependant constater que l'épitaxie haute température est un procédé plus efficace pour obtenir des couches moins défectueuses cristallographiquement. Toutefois, dans l'hypothèse où nous disposerions de couches d'excellente qualité, les différents procédés de gravure ont impact non négligeable sur les surfaces : d'abord ils augmentent la surface effective en face avant (surface développée), et la suppression de la matière génère des défauts d'interface. Nous allons maintenant caractériser l'impact de ces procédés de gravure et des différentes morphologies de motifs de structuration sur la passivation des surfaces des couches de silicium.

3. Comportements électroniques proche des surfaces structurées

Les cellules minces nous ont contraints à développer des designs de structuration de surface plus efficaces pour augmenter l'absorption des couches actives. La diminution de l'épaisseur de la couche active nous impose par ailleurs de maîtriser correctement les techniques de passivation des surfaces pour limiter les pertes de rendement. Effectivement, pour des épaisseurs faibles de matériau actif, le rapport entre les surfaces et le volume augmente nettement et les défauts liés aux surfaces deviennent prépondérants sur ceux liés au volume. Il nous faut donc veiller à ce que les traitements de surface pour la fabrication de nanostructures n'impactent pas négativement la qualité des interfaces.

Nous avons caractérisé l'impact sur les surfaces des différents réseaux photoniques par des mesures de durée de vie effective des porteurs de charge. Ces tests ont alors été menés sur des structurations photoniques sur silicium (100). Nous nous sommes aussi intéressés à l'impact de la morphologie à échelle nanométrique des surfaces après les procédés de gravure plasma.

3.1. Passivation de surfaces à cristaux photoniques sur silicium (100)

3.1.1. Description des échantillons et du champ d'étude

Dans un premier temps nous nous intéressons aux effets des structurations classiques sur silicium (100). Des réseaux 2D de motifs en bols, cylindriques ou pyramidaux ont été réalisés sur des wafers de silicium de qualité FZ de type n et de résistivité de 3 Ω .cm.

Gravures sèche par plasma

Le laboratoire disposant de plusieurs pôles technologiques, deux bâtis de gravure par RIE différents ont été utilisés pour graver les surfaces des substrats de silicium, l'un est un équipement semi-industriel dédié à des applications spécifiques, l'autre étant un équipement de laboratoire multiplateforme. Trois procédés de gravure ont été utilisés :

- Procédé 1 : gravure SF₆ (50 sccm) / Ar (50 sccm) à 10 mTorr (60 W) durant 50 s, pour former des trous cylindriques (*premier bâti de gravure*)
- Procédé 2 : gravure SF₆ (15 sccm) / O₂ (8 sccm) / CHF₃ (6 sccm) à 100 mTorr (60 W) durant 50 s, pour former des motifs en bols (*premier bâti de gravure*)
- Procédé 3 : gravure SF₆ (12 sccm) / O₂ (4 sccm) / CHF₃ (8 sccm) à 30 mTorr (80 W) durant 50 s, à mi-chemin entre des bols et des trous cylindriques (*deuxième bâti de gravure*)

De plus, des échantillons sans structuration ont été gravés de façon homogène sur l'intégralité de leur surface avec le procédé 2. Ceci pour dissocier l'impact des motifs et du procédé de gravure sur le taux de recombinaisons de surface.

Gravures chimiques

Des échantillons ont aussi été gravés chimiquement par solution de TMAH à 70°C sous ultrasons durant 2 min 30 s. On notera que la gravure du masque dur de silice avant la gravure chimique a été effectuée dans le deuxième équipement de gravure plasma (multiplateforme).

Couches de passivation

L'objectif de cette étude était de qualifier les effets des traitements de surface sur la passivation. Pour cela, nous avons étudié les recombinaisons des porteurs de charge pour trois types différents de couches de passivation déposées symétriquement sur les deux faces de chaque échantillon :

- Al_2O_3 d'épaisseur 15 nm déposée par ALD à l'INL, recuit d'activation à 450°C durant 10 min
- $\text{SiN}_x\text{:H}$ d'épaisseur 80 nm déposée par PECVD à l'INL
- Double couche de a-Si:H (a-Si:H (i) + a-Si:H (p+)) déposée par PECVD à l'IMEC

La technologie de dépôt par ALD est connue pour avoir la capacité de faire croître des couches minces avec un contrôle extrême de leur épaisseur. Elle permet aussi de déposer des couches de matériau très conformes. Cette caractéristique est d'ailleurs très recherchée pour les applications photovoltaïques lorsque les surfaces à passiver sont complexes comme dans le cas du « black-silicon » [124], [125] ou même dans notre cas avec des surfaces à cristaux photoniques.

Les couches de passivation en nitrure de silicium sont depuis longtemps connues comme d'excellentes solutions technologiques pour les applications photovoltaïques. A l'INL nous bénéficions d'une réelle expérience dans le dépôt des couches de passivation par PECVD. Cependant la conformité des couches sur des structurations photoniques n'a jamais été contrôlée. De la même manière, concernant les couches de silicium amorphe déposées par PECVD, nous n'avons pas à notre disposition des données prouvant la conformité des dépôts. Ces couches sont pourtant une des clés technologiques pour réaliser des cellules en silicium à haut rendement : les architectures à hétérojonction c-Si/a-Si:H (HIT) [51], [126]. Il nous faut donc caractériser le comportement de ces couches pour développer des procédés couches minces à hétérojonction. Pour des raisons techniques, les dépôts de couches de silicium amorphe hydrogéné n'ont pu être faits que sur les échantillons gravés par plasma dans l'équipement RIE multiplateforme.

3.1.2. Comparaison des performances de passivation

Les durées de vie effectives des porteurs de charges ont été mesurées par QSSPC (« Quasi-Steady-State PhotoConductance », Sinton Instruments WCT-120). Le Tableau 4 regroupe les valeurs des durées de vies effectives obtenues pour un niveau d'injection de charges égal à 10^{15} cm^{-3} .

	Type de gravure	Passivation Al ₂ O ₃ (ALD – INL)	Passivation SiN _x :H (PECVD - INL)	Passivation a-Si:H (PECVD - IMEC)
Avec structuration de surface	Gravure TMAH	1914 μs	1812 μs	
	Gravure RIE - Procédé 1 SF ₆ /Ar à 15 mTorr	1608 μs	720 μs	
	Gravure RIE - Procédé 2 SF ₆ /O ₂ /CHF ₃ à 100 mTorr	1680 μs	1196 μs	
	Gravure RIE – Procédé 3 SF ₆ /O ₂ /CHF ₃ à 30 mTorr	194 μs	52 μs	210 μs
Sans structuration de surface (gravure homogène à la surface)	Gravure RIE - Procédé 3 SF ₆ /O ₂ /CHF ₃ à 30 mTorr	208 μs	157 μs	340 μs
Références	Aucune	1782 μs	1806 μs	2923 μs

Tableau 4. Durées de vies effectives des porteurs minoritaires mesurées avec un équipement Sinton Instruments WCT-120

Les données du Tableau 4 permettent de dégager trois grandes tendances dans les comportements de passivation des trois familles de couches passivantes étudiées :

- La capacité des gravures TMAH à fournir des états de surface de bonne qualité (hautes valeurs de durées de vie des porteurs)
- La très grande stabilité de la passivation par Al₂O₃ (ALD) quelle que soit la morphologie des motifs de structuration (bols, cylindres, ou comparaison cylindres/aucune structuration)
- La difficulté que rencontrent les couches SiN_x:H et de a-Si:H à passiver des motifs avec des flancs abrupts (motifs gravés par RIE)

Effectivement, alors que les structurations par gravure humide ne semblent pas influencer la qualité de surfaces, les gravures par plasma deviennent gênantes pour les couches déposées par PECVD, mais pas pour les couches déposées par ALD. Cela semble être dû à la conformité des techniques de dépôts proposées ici. En effet, les couches déposées par ALD sont très conformes et la stabilité des valeurs de durées de vie semblent attester d'une part que le procédé 2 n'induit pas plus de défauts dans la couche que le procédé 1, d'autre part que l'insertion d'une structuration photonique ne semble pas pénaliser les durées de vie par rapport à une gravure pleine surface. Or, dans le cas des couches PECVD, il y a un décalage entre le procédé de gravure 1 et le procédé 2 (le procédé 1 donne des morphologies de trous avec des flancs plus abrupts donc plus difficile à passiver pour un procédé non conforme). Il y a aussi un décalage entre les valeurs de durées de vie entre les échantillons gravés avec et sans structuration de surface, démontrant l'effet de la morphologie des motifs.

Nous constatons de plus que les durées de vie obtenues dans le cas du deuxième équipement de gravure RIE utilisé (procédé 3) sont nettement inférieures. Cela suppose soit que le procédé de gravure est mal calibré et induit des défauts structuraux profonds dans les substrats lors de la gravure, soit qu'il existe une pollution rémanente dans la chambre de gravure qui insère en surface et dans la couche des impuretés très pénalisantes. Cet équipement étant partagé par de nombreuses équipes de recherches, l'hypothèse de la pollution de la chambre semble toutefois la plus probable. Par ailleurs, le niveau des durées de vie mesurées pour le procédé 3 et pour les couches Al₂O₃/SiN_x:H et les couches de a-Si:H sont difficilement comparables en absolu, bien que les couches de a-Si:H semblent

meilleures au premier abord. Cette comparaison est impossible car les échantillons ont connu des conditions de nettoyage des surfaces différentes avant les dépôts, et en se référant aux données liées aux échantillons de référence (sans aucun traitement de surface), nous constatons que ces conditions influent beaucoup sur la valeur de durée de vie des porteurs. Les comparer revient à comparer non plus seulement les couches de passivation mais aussi les procédés de nettoyages des substrats, qui sont essentiels et ont une grande influence sur la qualité des surfaces.

L'étude des durées de vie des porteurs minoritaires dans les substrats de silicium de qualité FZ permet de caractériser les conditions de passivation des surfaces. Nous avons fait ce travail de caractérisation et nous avons pu conclure : premièrement les solutions de gravures développées, sèche et humides, permettent sous certaines conditions de ne pas détériorer les interfaces (valeurs proches des valeurs de référence), d'autre part que les techniques de dépôt de couches parfaitement conformes tels que l'ALD sont les meilleurs candidats pour garantir une densité minimale de défauts d'interface, les vitesses de recombinaisons mesurées sont d'ailleurs inférieures à 10 cm.s^{-1} pour les gravures les moins pénalisantes. Les couches déposées par PECVD semblent affectées dans leurs performances de passivation par la morphologie des surfaces. Il est probable que les flancs abrupts imposés par les gravures verticales (ou presque verticales) de la RIE dégrade la conformité de ces dépôts. Sous cette hypothèse, nous avons choisi d'étudier de manière plus détaillée les mécanismes électroniques liées à la passivation de trous de structuration réalisés par gravure plasma, par des couches de silicium amorphe non conformes sur les parois des motifs.

3.2. Incidence de la morphologie de surface et hétérojonction c-Si / a-Si:H

3.2.1. Morphologie des surfaces gravées par RIE et problématiques posées

Les gravures plasma du silicium impliquent un bombardement ionique entraînant une dégradation des propriétés en surface et en profondeur dans le cristal. Pour limiter ces effets, des recettes ont été mises au point avec un aspect chimique prépondérant dans le processus de gravure et ont prouvé leur efficacité. Ces procédés créent des profils de motif de structuration moins verticaux mais les effets chimiques de la gravure induisent aussi une rugosité de surface plus importante dans le motif (voir Figure 45a). Dans le cadre du projet *PhotoNVoltaics*, nos partenaires du laboratoire IMEC (Belgique) ont étudié finement par microscope électronique à transmission (TEM) la différence entre les surfaces gravées par RIE et les surfaces planes non-gravées. Ils ont pu caractériser les dimensions des couches déposées en surface, notamment la double couche de passivation en a-Si:H (voir Figure 45b). Il apparaît donc dans un premier temps que la double couche de silicium amorphe n'est pas conforme, son épaisseur est divisée au minimum par deux entre les surfaces planes supérieures et les parois latérales des motifs.

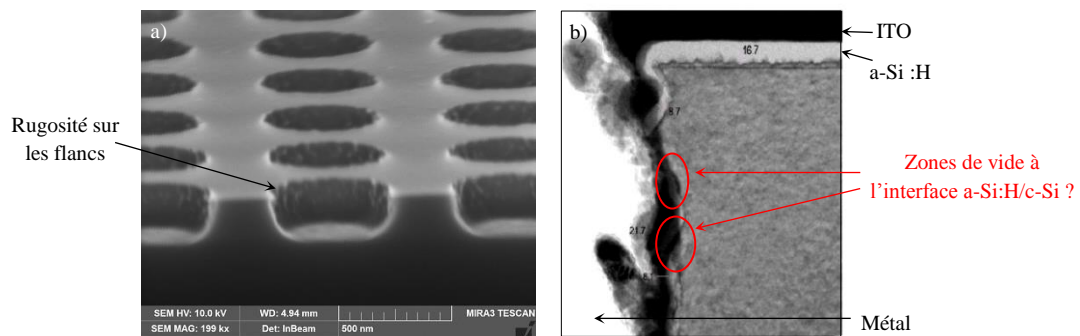


Figure 45. a) Image MEB d'un cristal photonique gravé par RIE dans du silicium ; b) Image TEM d'un flanc vertical de trou gravé par RIE dans du silicium et couvert d'une double-couche de a-Si:H (épaisseurs : 16 nm sur surface horizontale, inférieure à 8 nm sur flanc vertical), d'une couche d'ITO et d'une couche de métal (échantillon IMEC).

A partir de ces observations, nous avons souhaité étudier les causes de la faible qualité de passivation des surfaces autrement que par le seul prisme de la passivation chimique due aux atomes d'hydrogène. Les caractéristiques morphologiques des surfaces nous ont semblé jouer un rôle dans les résultats de passivation. Nous avons proposé d'étudier trois phénomènes différents pour tenter de comprendre les processus influençant la qualité de la passivation :

- La diminution de l'épaisseur de la double couche de a-Si:H et son impact sur le champ électrique en surface, lequel permet de repousser les porteurs minoritaires, et évite donc les recombinaisons
- Une possible non-conformité à échelle nanométrique de la double couche de a-Si:H (vides)
- La création de rugosité sur les parois latérales et leur influence sur le comportement électronique

Ces études ont été menées à l'aide de simulations numériques avec le logiciel SILVACO ATLAS.

3.2.2. Simulations électriques de structures à hétérojonction c-Si / a-Si:H en face avant

Description des structures simulées et des phénomènes étudiés

Sur la base de nos hypothèses, nous avons défini des structures à deux dimensions de cellules solaires minces pour en modéliser le comportement électrique. La Figure 46 illustre une structure type pour les simulations, ainsi que les différents paramètres morphologiques étudiés tels que : l'amincissement des couches de a-Si:H, la présence de rugosité sur les flancs des trous de structuration et enfin la non-conformité locale de la double couche de a-Si:H. Ces différents paramètres ont aussi été combinés dans les simulations et la position de la jonction a été elle aussi changée au cours des simulations : la couche active (absorbeur) a été définie soit de type n (« Jonction TOP », émetteur en silicium amorphe hydrogéné), soit de type p (« Jonction BOT », émetteur en c-Si).

Ces paramètres morphologiques ont alors été définis à l'aide des critères suivants :

- s , le ratio entre la « surface » effective et la « surface » totale sans rugosité (parois du motif planes, insert 1 de la Figure 46)
- H_{rug} , la « hauteur » de la rugosité (insert 2, Figure 46)
- d , l'épaisseur de la double couche de a-Si:H ; $d = E_{\text{a-Si:H(i)}} + E_{\text{a-Si:H(p+)}}$ (insert 1, Figure 46)
- s_{lac} , le ratio entre la « surface » effective totale des vides dans la couche de a-Si:H et la « surface » totale sans rugosité (vides schématisés dans l'insert 3, Figure 46)

Le découplage de la hauteur de la rugosité et de la surface effective a permis alors de dissocier leurs effets respectifs. En effet, une augmentation de la surface développée implique une augmentation des recombinaisons de surface à passivation équivalente. La rugosité quant à elle peut avoir une influence sur le champ électrique proche de la surface. Ces critères ont été testés avec les valeurs suivantes, proches de ce qui avait alors été observé sur des échantillons réels excepté pour le paramètre s qui est difficile à caractériser :

- $s = 1 / 1,07 / 1,47$ (augmentation de la surface effective de presque 50% au maximum)
- $H_{\text{rug}} = 0 \text{ nm} / 10,8 \text{ nm} / 21,7 \text{ nm} / 43,3 \text{ nm}$
- $d = 5 \text{ nm} / 15 \text{ nm}$ avec $E_{\text{a-Si:H(i)}} = 1 \text{ nm} / 5 \text{ nm}$ et $E_{\text{a-Si:H(p+)}} = 4 \text{ nm} / 10 \text{ nm}$
- $s_{\text{lac}} = 0\% / 4\% / 9\% / 15\%$

Précisons que plusieurs dimensions de vides ont été testées pour voir si des effets positifs ou négatifs pouvaient apparaître selon leur taille et leur répartition. Nous avons simulé des structures avec des vides de longueur (pour une vue en coupe comme présenté dans l'insert 3, Figure 46) 13 nm, 20 nm et 33 nm sur les flancs verticaux.

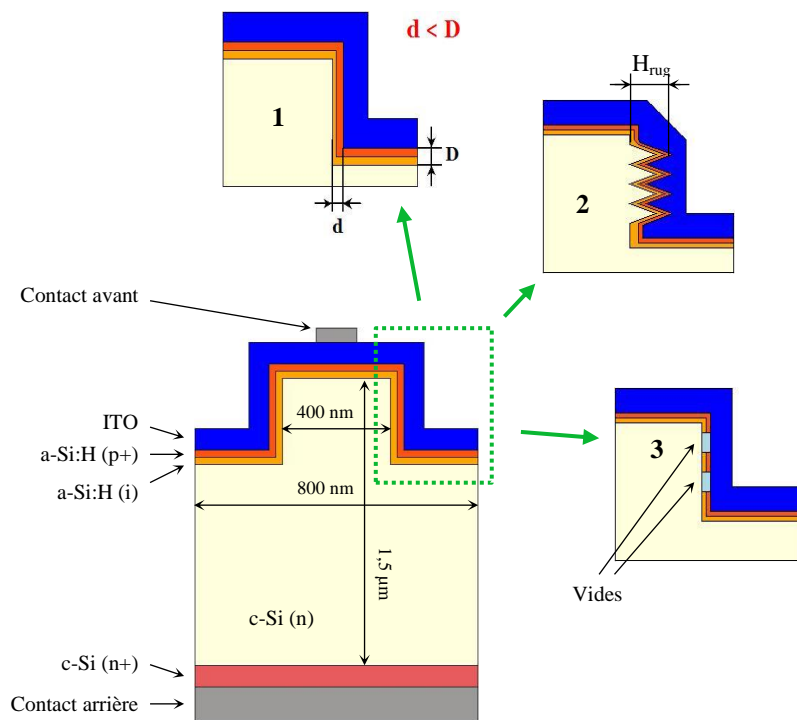


Figure 46. Schémas des structures de cellules solaires minces simulées électro-optiquement dans le module SILVACO ATLAS ; les trois « zooms » expliquent les différents paramètres étudiés indépendamment et collectivement (épaisseur de la double-couche de a-Si:H sur les flancs, rugosité des flancs et défauts locaux de continuité des couches de a-Si:H).

Ces études ont aussi eu pour but de caractériser l'impact de ces paramètres morphologiques sur les défauts sub-surfaciques introduits par les procédés de gravure par plasma (à une profondeur inférieure à 100 nm). Nous avons donc défini lors des simulations des vitesses de recombinaisons de surface S_g variables entre 10^2 cm.s^{-1} et 10^7 cm.s^{-1} pour modéliser des gravures plus ou moins créatrices de défauts surfaciques. Pour simuler l'impact des vides dans la couche de passivation, nous avons aussi défini une vitesse de recombinaisons de surfaces S_{def} locale, différente de la valeur S_g . Cela représente alors la suppression de la passivation chimique due aux atomes d'hydrogène apportés par les couches de silicium amorphe hydrogéné. Nous avons fait varier la valeur du paramètre S_{def} entre 10^2 cm.s^{-1} et 10^7 cm.s^{-1} lui aussi. De plus, nous nous sommes limités dans cette étude à respecter des conditions et configurations proches des conditions et configurations réelles, ainsi nous n'avons pas exploré les cas où la hauteur de la rugosité était supérieure à 43 nm (borne supérieure définie par les observations TEM (Figure 45b)).

Dans toutes les configurations que nous avons testées, nous avons veillé à conserver la quantité de matériau actif. Trois situations d'étude particulières vont être présentées. Les deux premières situations traitent de configurations où la double couche de silicium amorphe hydrogéné est continue (aucuns vides), tandis que la troisième illustre les comportements électriques lorsqu'il y a présence de vides dans la couche de passivation.

Influence de l'épaisseur de la double couche de a-Si:H

Dans un premier temps, intéressons-nous à l'influence sur le V_{oc} de l'épaisseur de la double couche de a-Si:H en fonction de la quantité de défauts proches de la surface, simulés au travers du paramètre S_g (Figure 47). Les courbes correspondent aux configurations où deux épaisseurs de double couche de a-Si:H différentes et deux surfaces effectives différentes sont combinées. La hauteur de rugosité H_{rug} est fixée à une valeur moyenne de 10,8 nm, pour se placer dans un cas de faible rugosité ne mettant pas en cause la continuité de la couche de passivation.

Ces résultats confirment qu'avec l'augmentation de la surface effective nous avons des structures de cellules rapidement sensibles aux défauts de surface, quelle que soit l'épaisseur de la couche de a-Si:H et quelle que soit la configuration de la cellule en « Jonction TOP » ou « Jonction BOT » (non représenté). L'élément particulièrement intéressant vient de l'impact de l'épaisseur de la double couche de a-Si:H qui, dans un cas réaliste où le dépôt est plus mince sur les flancs verticaux, est bien moins sensible aux défauts recombinants proches de la surface. Lorsque la couche de a-Si:H est amincie, la concentration des porteurs de charge majoritaires est d'une décade supérieure à la concentration observée lorsque la couche est plus épaisse, et cela sur une profondeur de plusieurs dizaines de nanomètres. Nous attribuons cet effet à un champ électrique plus intense proche de la surface dû à une courbure de bande plus sévère à l'interface c-Si/a-Si:H. On remarquera cependant que les différences de comportements entre ces configurations sont sensibles lorsqu'une grande quantité de défauts sub-surfaciques sont créés, hormis dans le cas le moins favorable qui voit ses performances se dégrader plus rapidement.

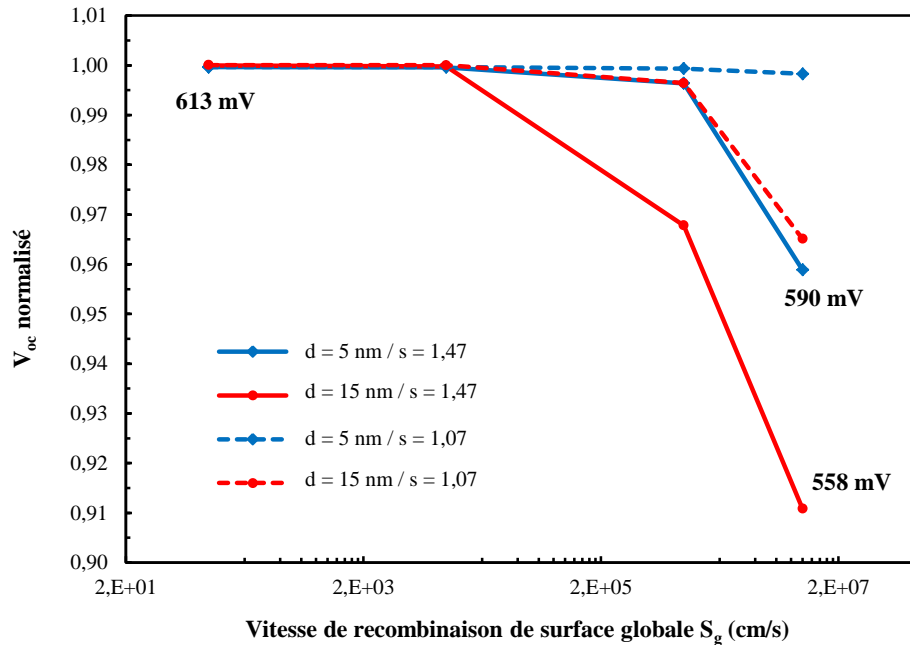


Figure 47. Impact sur le V_{oc} des défauts situés juste sous la surface du silicium sur les flancs des trous gravés par RIE avec une faible hauteur de rugosité ($H_r = 10,8$ nm) ; l'épaisseur de la double couche de a-Si:H varie entre 5 nm et 15 nm, la surface spécifique s varie entre 1,07 et 1,47.

Influence de la rugosité sur les parois latérales

En nous intéressant à l'impact de la hauteur des motifs simulant la rugosité selon la surface effective développée, on obtient alors les courbes de la Figure 48. La quantité de défauts subsurfaciques y est fixé comme très élevée ($S_g = 10^7$ cm.s⁻¹) et la double couche de silicium amorphe hydrogéné à une épaisseur de 15 nm. Nous confirmons alors à nouveau l'influence négative sur les performances électriques pour des surfaces effectives importantes.

La tendance observée est alors surprenante pour les deux configurations ($s = 1,07 / 1,47$). Nous pouvons voir une amélioration de la passivation lorsque la hauteur des motifs de rugosité augmente, et notamment dans le cas où la surface développée est importante. Cet effet est en réalité dû à la combinaison des différents champs électriques locaux qui permet d'augmenter de favoriser l'attraction des porteurs majoritaires proche des surfaces et donc de diminuer les recombinaisons.

Notons aussi que nous avons représenté les résultats dans le cas le moins favorable, c'est-à-dire avec une double couche de a-Si:H épaisse. Comme vu dans la Figure 47, cette structure est plus sensible aux défauts de surface. Dans le cas d'une couche plus mince, la structure est très peu sensible aux effets de rugosité. Il est donc délicat de pouvoir espérer en conditions réelles un effet bénéfique dû à la morphologie de la rugosité sur les flancs.

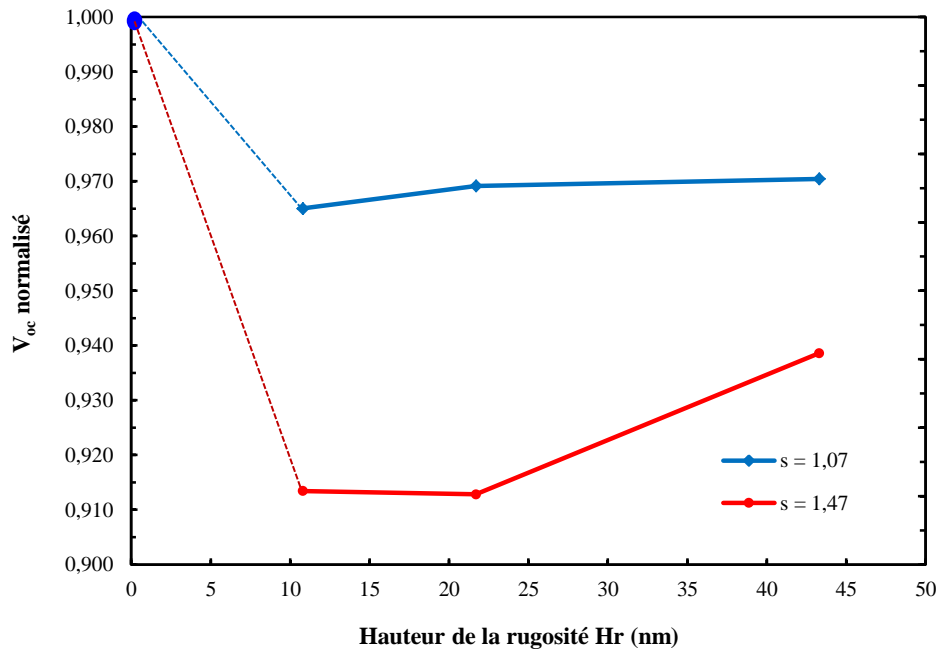


Figure 48. Impact sur le V_{oc} de la hauteur de la rugosité selon la surface développée ($s = 1,07$ ou $s = 1,47$) pour une densité de défauts sub-surface élevée ($S_g = 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$) ; l'épaisseur de la double couche de a-Si:H est fixée à 15 nm.

Influence de la non-conformité des couches de a-Si:H

Dans une architecture comportant des vides à l'interface c-Si/a-Si:H, la Figure 49 présente l'évolution du V_{oc} normalisé en fonction des défauts de surfaces locaux au niveau des vides ($S_{\text{déf}}$), mais aussi selon la configuration de cellule (émetteur en face avant ou en face arrière). La surface totale des vides est fixée à 9%, valeur intermédiaire dans nos simulations, et la « longueur » (cas 2D) élémentaire des vides est égale à 20 nm.

Deux tendances importantes sont remarquables grâce à ces courbes. D'une part, contrairement aux cas sans vides, les structures avec une double couche de passivation plus épaisse sont bien plus robustes même si la couche ne passive pas l'intégralité de la surface. On observe alors un effet de type « masquage » des zones non-passivées limitant les recombinaisons. Cet effet est beaucoup plus intense dans une configuration avec une double couche de a-Si:H épaisse que lorsque celle-ci est mince. Ensuite, il semble que lorsque la double couche de silicium amorphe hydrogénée joue le rôle d'émetteur de la cellule solaire, la structure est plus affectée par les défauts proches des vides. Par ailleurs, les dégradations induites par les vides sont d'autant plus importantes que la surface totale de ceux-ci est importante. De la même manière, plus les vides sont de grande dimension, plus les dégradations sont importantes. Cependant, pour des petites tailles de vides (inférieures à 10 nm), les effets négatifs sont peu perceptibles.

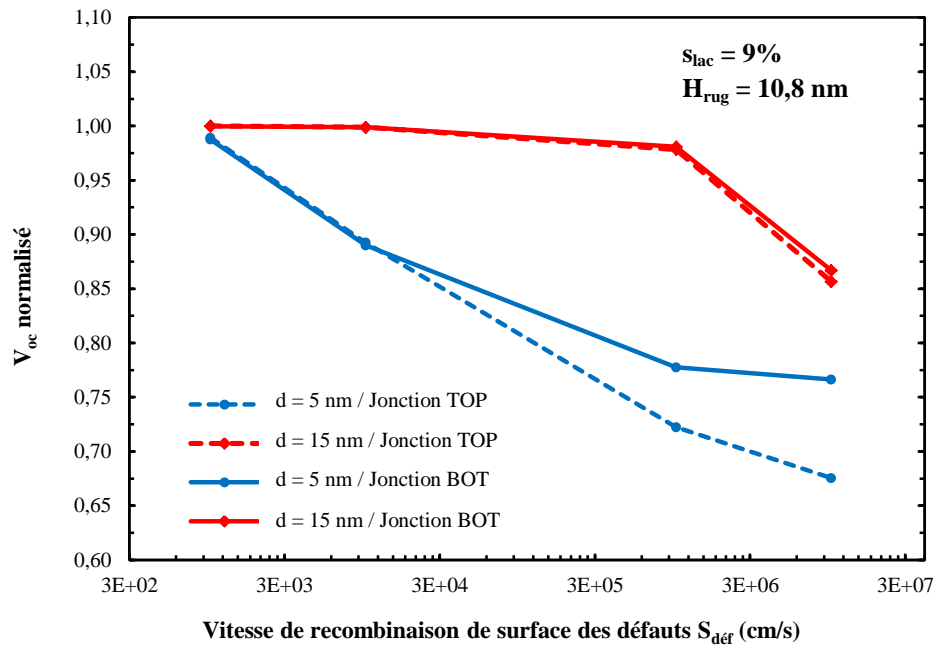


Figure 49. Impact sur le V_{oc} de la densité de défauts surfaciques dans les zones non couvertes par la double-couche de a-Si:H (défauts locaux de passivation) pour des structures avec émetteur FAV (Jonction TOP) et émetteur FAR (Jonction BOT) ; la surface de défauts est fixée à 9% de la surface totale, la hauteur de rugosité $H_{rug} = 10,8 \text{ nm}$, la longueur des vides est de 20 nm et s est égal à 1,07.

Nous avons donc montré que la morphologie des surfaces passivées par des couches de silicium amorphe hydrogéné pouvait influencer sur la distribution de champ électrique, et notamment la présence d'une rugosité nanométrique formée lors des procédés de gravure RIE. Les parois latérales sont aussi probablement le lieu de défauts locaux de conformité des couches de passivation. Dans cette configuration, il serait sans doute préférable d'augmenter la durée des dépôts par PECVD pour s'assurer d'une plus grande robustesse des structures vis-à-vis de ces défauts. Par ailleurs, cela limiterait aussi le risque de court-circuit avec la couche supérieur d'ITO, extrêmement négatif pour une jonction en face avant comme pour une jonction en face arrière. Enfin il faudra à l'avenir définir des architectures de cellules solaires à hétérojonction de silicium avec un émetteur situé sur la face arrière et non plus sur la face avant, qui est le lieu de la structuration photonique.

4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a fait l'objet de nombreux développements technologiques permettant de maîtriser la fabrication de la face avant des cellules en couches minces. Nous nous sommes d'abord appuyés sur un procédé de lithographie par interférences laser pour réaliser les structurations de surface photoniques. Par gravure, sèche (RIE) et humide (TMAH), nous avons réalisé des réseaux de structuration 2D à motifs cylindriques ou pyramidaux sur du silicium (100). Ces réseaux favorisent l'absorption de la lumière. Appliquées de manière combinée à des couches minces épitaxiées (gravure mixte RIE + TMAH) ces gravures ont permis d'obtenir des résultats proches de ceux couramment obtenus sur des substrats de silicium, malgré les défauts structuraux des couches épitaxiées. Enfin, les surfaces structurées du silicium peuvent être passivées avec efficacité par des couches déposées soit par PECVD ($a\text{-Si:H}$ ou $\text{SiN}_x\text{:H}$), soit par ALD (Al_2O_3). La caractérisation des recombinaisons de surface a cependant montré l'importance de la conformité du dépôt de passivation sur des structures avec des motifs aux flancs abrupts (cylindres ou bols), d'autant plus si ceux-ci sont légèrement rugueux (à cause du procédé de gravure). Nous avons constaté que les dépôts d'alumine par ALD permettent souvent de fournir les meilleurs états de surface. Les couches de silicium amorphe, indispensables dans une architecture de cellule HIT, ne sont pas toujours optimisées pour des structurations obtenues par gravure sèche, et les pertes en rendement causées peuvent être importantes.

CHAPITRE IV. OPTIMISATION D'ARCHITECTURES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ULTRA-MINCES PAR MODELISATION ELECTRO-OPTIQUE

Nous avons jusque-là concentré nos recherches sur le développement de procédés technologiques permettant de réaliser des structures de cellules solaires en couches minces de silicium monocristallin. Toutefois, ces procédés doivent être parfois adaptés selon l'optimisation que l'on souhaite réaliser pour des architectures des cellules. Dans un premier temps nous nous sommes concentrés sur l'étude d'une architecture de cellule mince HIT, à contacts en face avant et en face arrière. Nous exposerons les points limitants des structures classiques et nous nous efforcerons de proposer une nouvelle approche visant à réduire les pertes optiques induites par les couches absorbantes en surface de ces cellules. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous proposons une étude électro-optique d'une architecture de cellule à homo-jonction de silicium. L'avantage dans ce cas-ci est de s'affranchir totalement des absorptions parasites sur la face avant. Nous constaterons que cette technologie est très robuste électriquement. Par ailleurs, les propriétés électroniques particulières des cellules en couches minces permettent d'atteindre théoriquement des rendements très élevés pour seulement quelques micromètres de matériau absorbant.

1. Cellules HIT à structuration photonique

Depuis plusieurs années, les cellules en silicium cristallin atteignent des records de performances notamment grâce à des architectures à hétérojonction (HIT) c-Si / a-Si:H [47], [126]. Plus récemment, les principaux développements de la filière couches minces en silicium cristallin se sont concentrés eux-aussi sur des architectures HIT, adaptées des structures épaisses [38], [56], [127], [128].

Ces architectures HIT ont été un des fils conducteurs du projet *PhotoNVoltaics* auquel nous avons participé et dans le cadre duquel nous avons proposé une nouvelle approche des structures de cellules solaires HIT à structuration photonique (contacts sur les deux faces), pour en augmenter le rendement de conversion. Dans notre démonstration, utilisant des moyens de simulation électro-optique, nous étudions les différents aspects liés à cette approche, appliquée à une épaisseur de cellule de l'ordre de 1 μm .

1.1. Structure innovante à structuration photonique

Les structures de cellules solaires les plus classiques, à contacts double face, ont été ces dernières années vivement concurrencées par les architectures à contacts interdigités en face arrière (IBC) [126], [129]. Toutefois, l'industrialisation des architectures IBC est plus complexe et la croissance des coûts limitent encore leurs parts de marchés.

D'un point de vue technologique, les cellules à contacts en face arrière ont l'avantage d'annuler l'ombrage optique, lequel est principalement limité par les technologies de métallisations en face avant des cellules solaires classiques. A cet effet il devrait être réduit dans les prochaines années grâce au perfectionnement des technologies de métallisation. Dans le cadre des couches minces, nous avons alors concentré nos réflexions sur une architecture de cellule HIT ultra-mince à structuration photonique en face avant et contacts double face. Les cellules simulées ne sont épaisses que de 1,1 μm pour correspondre aux épaisseurs obtenues par le procédé de croissance des couches minces de silicium « Epi-free » [61], alors étudié dans le cadre du projet *PhotoNVoltaics*. Dans une démarche bas coût, nous avons aussi veillé à l'étude de solutions technologiques simplifiées.

1.1.1. Limitations induites par les couches conformes de silicium amorphe hydrogéné et de TCO

Une structure classique de cellule mince HIT, schématisée Figure 50a, comporte deux doubles couches de a-Si:H en face avant et en face arrière, toutes deux recouvertes d'une couche d'oxyde transparent conducteur qui sera dans notre cas de l'ITO. Nous le rappelons, cette couche d'oxyde conducteur est nécessaire pour la bonne conduction des porteurs de charge jusqu'au contact métallique (ici en face avant) à cause de la faible mobilité des porteurs dans les couches de a-Si:H. Dans le cas d'une cellule non structurée, cette couche joue aussi le rôle d'un antireflet en face avant ; dans notre cas elle pourra aussi contribuer à augmenter la réflexion en face arrière.

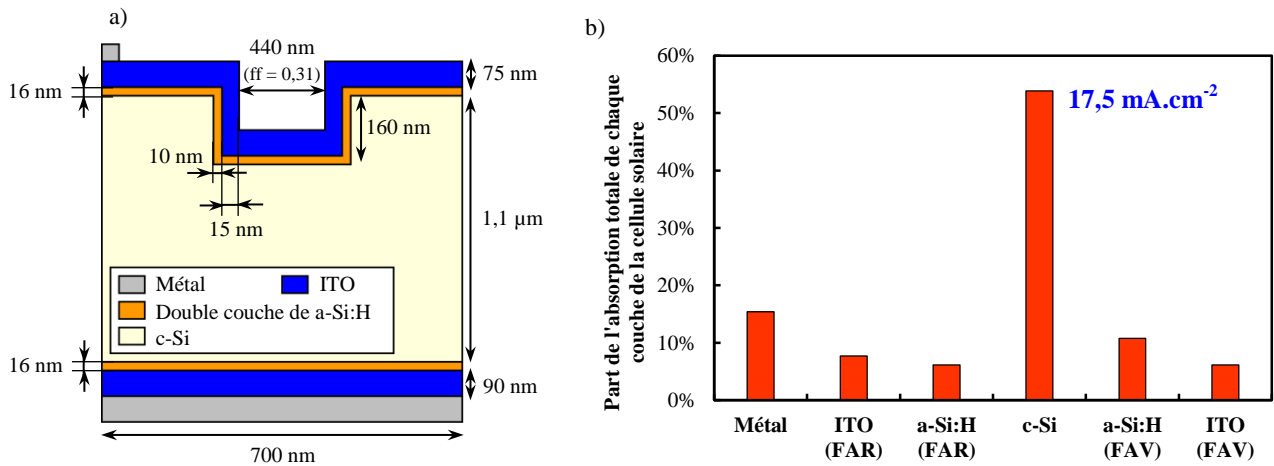


Figure 50. a) Structure classique de cellule solaire HIT en couche ultra-mince avec cristal photonique en face avant, b) Histogramme des densités de courant photo-généré pour chaque matériau composant la cellule solaire schématisée, sous un éclairage AM1.5G.

Grâce à des simulations optiques par FDTD, il est possible d'optimiser optiquement l'architecture des cellules solaires dotées de cristaux photoniques en face avant, pour disposer d'une absorption maximale de la lumière dans le matériau actif en silicium monocristallin (c-Si). Ces simulations, appliquées à des cellules à motif de structuration cylindrique et réalisées en collaboration avec L. Lalouat, post-doctorant au sein de l'équipe Nanophotonique, ont permis de concevoir une architecture dont les paramètres morphologiques optimisés sont représentés Figure 50a. Seules les épaisseurs de c-Si (1,1 µm), de a-Si:H (16 nm sur les surface horizontales et 10 nm sur les parois verticales) et de l'ITO sur les parois verticales (15 nm) ont été fixées pour correspondre à une configuration réaliste (pas de métallisation en face avant pour les simulations, c'est-à-dire un ombrage nul). Une période de 700 nm apparaît être le cas le plus favorable, pour un diamètre des cylindres de 440 nm (diamètre du trou dans le silicium de 490 nm, ff = 0,385) et une profondeur de 160 nm.

Par ailleurs, ces simulations optiques permettent de déterminer l'absorption totale dans chacun des matériaux formant la structure. La Figure 50b présente les contributions des différentes couches de cette structure optimisée pour l'absorption du rayonnement incident ; seule l'absorption dans la couche de c-Si permet la production de courant. On constate alors que la cellule solaire équivalente à une telle architecture pourrait fournir théoriquement une densité de courant maximale de 17,5 mA.cm⁻², une valeur certes plus de 2 fois plus faible qu'une structure épaisse [47], [126] mais pour une épaisseur 100 fois plus faible. On s'aperçoit par contre que les couches en face avant de la cellule sont très pénalisantes et absorbent l'équivalent de 17% de la totalité du flux lumineux absorbé (ce qui correspond à une perte en courant de 5,5 mA.cm⁻²) avec plus de 10% rien que pour la couche de a-Si:H. Cette absorption parasite intervient majoritairement dans les plus basses longueurs d'ondes où le grand gap direct de l'a-Si:H (supérieur à 1,7 eV) est pénalisant. Ces données montrent alors que dans une architecture de cellule solaire en couches minces dont l'absorption est limitée, la structure HIT à contact double face perd son avantage pour les hauts rendements en parasitant trop fortement la photo-génération dans la couche active de la cellule.

Dans le chapitre précédent, nous avons pu de plus constater que l'efficacité de la passivation de motifs cylindriques des structurations photoniques était limitée par leur morphologie. Nous avons aussi mis en évidence les effets néfastes de possibles discontinuités locales de cette couche de passivation sur les parois de ces motifs de structuration. Ces phénomènes limitants s'ajoutent alors aux

peres optiques démontrées jusque-là. En conclusion, l'architecture HIT avec des contacts sur les deux faces est, par nature, faiblement compétitive pour obtenir les plus hauts rendements lorsqu'on amincit l'absorbeur, malgré une structuration photonique. Nous proposons donc une alternative qui réduit l'absorption parasite en face avant et permet théoriquement de ne pas souffrir de défauts de passivation sur les motifs photoniques.

1.1.2. Minimisation des pertes optiques sur la face avant : structuration de l'émetteur et du TCO

Notre objectif étant de limiter l'absorption parasite dans les couches absorbantes en face avant, nous avons proposé de structurer ces couches au même titre que le matériau actif en silicium cristallin. La Figure 51a schématise la structure imaginée. Cette architecture est donc très semblable à une structure classique et en conserve surtout les avantages (maintien de l'hétérojonction donc V_{oc} élevé, contacts bifaciaux).

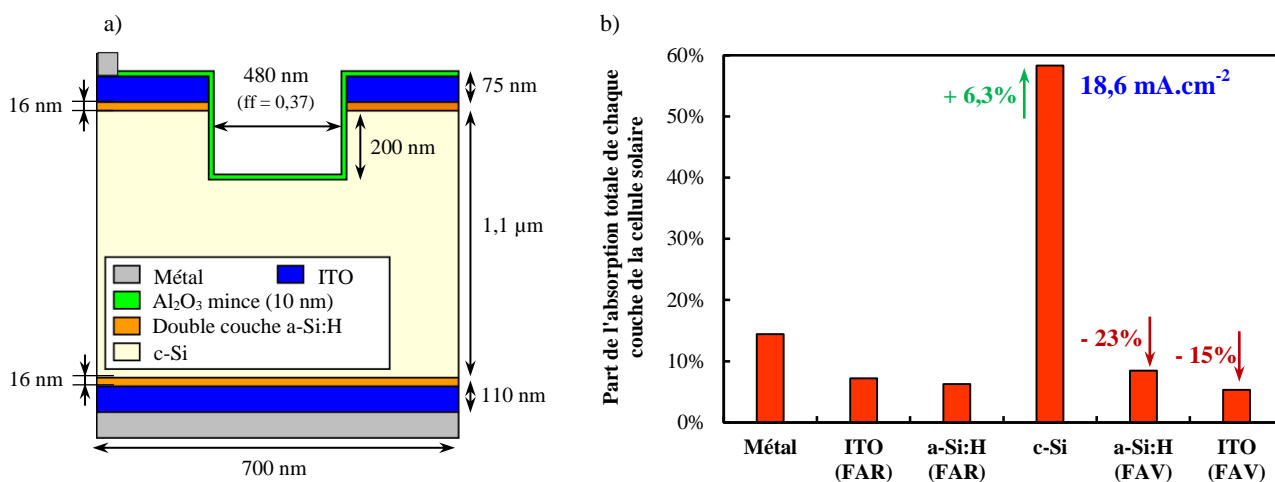


Figure 51. a) Nouvelle structure de cellule solaire HIT en couche ultra-mince à émetteur structuré optimisée optiquement, b) Histogramme des densités de courant photo-généré pour chaque matériau composant la cellule solaire schématisée, sous un éclairement.

Pour garantir de très bonnes conditions de passivation, nous proposons de couvrir les flancs des motifs par de l'oxyde d'aluminium déposé par ALD. La conformité de ce type de dépôt est un réel atout pour les parois verticales et les vitesses de recombinaisons de surface sont alors souvent de l'ordre de 10 cm.s^{-1} , voire moins [130]. Cependant, afin de ne pas alourdir le temps de simulation, la couche d'alumine n'a pas été prise en compte dans les simulations optiques FDTD. Son épaisseur extrêmement faible (10 nm) face aux longueurs d'ondes considérées limite grandement son interaction avec la lumière incidente, et nécessiterait un maillage inutilement fin et couteux en temps de simulation. Les paramètres morphologiques optimisés de cette architecture sont très proches de ceux de l'architecture classique avec par exemple une période de cristal photonique identique et un diamètre de motif de structuration similaire. La profondeur de structuration est plus importante de 40 nm et l'épaisseur du « miroir » en ITO en face arrière a elle-aussi augmentée.

D'un point de vue optique, nous avons pu nous rendre compte de l'efficacité d'une telle modification de design sur la face avant de la cellule puisque la densité de courant photo-généré augmente de plus de 1 mA.cm^{-2} (Figure 51b). En comparaison, l'augmentation de courant entre les deux cellules record de Panasonic (une à contact sur les deux faces [47] et une à contacts face arrière [46]) est d'environ 2 mA.cm^{-2} . Ce maximum de courant théorique de $18,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, s'accompagne d'une diminution de l'absorption parasite en face avant de 23% dans les couches de a-Si:H et de 15% dans la couche d'ITO. Ces résultats rejoignent les tendances jusque-là observées par Yahaya [131] en étudiant l'absorption parasite pour des structures couches minces avec des couches absorbantes en face avant. Nous pouvons pondérer ce résultat en remarquant qu'environ 60% du volume absorbant de a-Si:H a été retiré mais n'a conduit qu'à une diminution de l'absorption parasite de 20% environ. Nous retrouvons l'origine de ce phénomène sur les Figure 52a et Figure 52b qui représentent les taux de photo-génération respectivement dans la structure classique et dans le nouveau design. On observe clairement que les maxima de photo-génération dans la double couche de a-Si:H sont situés principalement au niveau des surfaces horizontales supérieures (Figure 52a), ce qui explique la réduction limitée de l'absorption parasite lorsqu'on supprime l'a-Si:H et l'ITO sur les flancs et au fond du motif lui-même (Figure 52b)

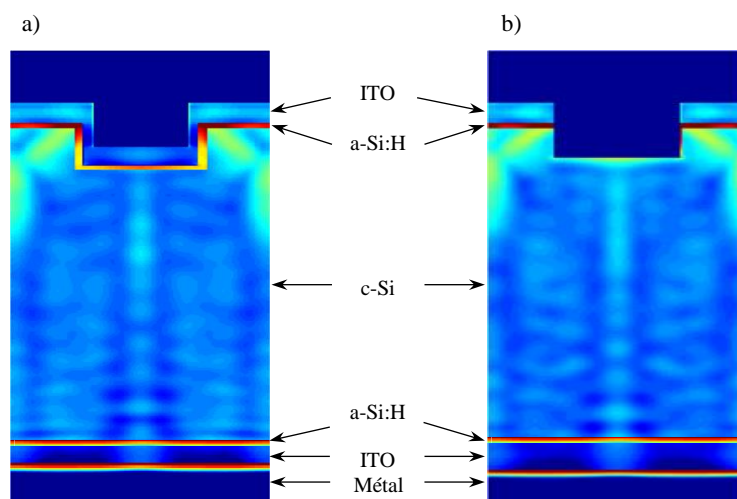


Figure 52. Cartographie de taux de photo-génération (échelles identiques) pour les structures de cellules HIT en couche mince ; a) structure classique (émetteur conforme) et b) structure nouvelle (émetteur structuré) ; les zones en rouges correspondent aux lieux de forte photo-génération.

En utilisant le logiciel SILVACO nous avons modélisé le comportement électrique d'une telle structure et l'avons comparé à la structure classique en étudiant l'influence des recombinaisons de surfaces à l'intérieur du motif de structuration. Nous avons fait varier pour cela la vitesse de recombinaisons de surface S_m sur les parois du motif entre 10 cm.s^{-1} et 10^5 cm.s^{-1} . La Figure 53 présente alors l'évolution du rendement de conversion des deux types de cellules considérés. Nous voyons donc que pour de très bonnes passivations de surface, nous conservons l'avantage donné à la nouvelle structure par l'augmentation de l'absorption. Pour des valeurs de vitesses de recombinaisons de surfaces de l'ordre de 100 cm.s^{-1} , le rendement est encore supérieur de plus de 4% au rendement de la cellule classique. Par contre, notre solution alternative est bien plus sensible à la qualité de la passivation, ce qui justifie l'utilisation de la technique ALD.

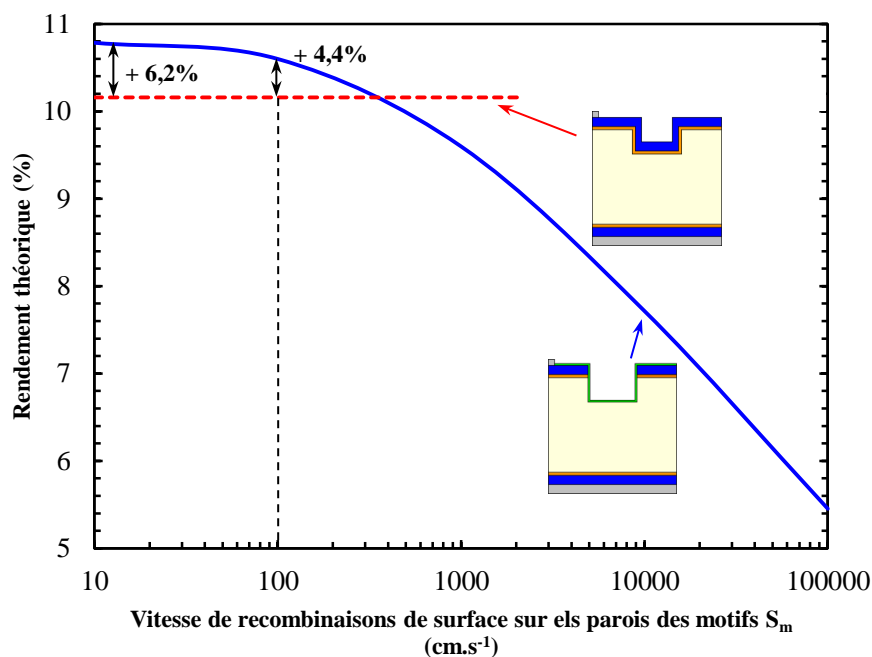


Figure 53. Evolution du rendement de conversion des deux architectures de cellules solaires HIT en fonction de la qualité de la passivation sur les parois des motifs de structuration (variation de la vitesse de recombinaisons de surface S_m sur les surfaces intérieures du motif) ; la droite en pointillée rouge correspond au cas d'une cellule à silicium amorphe et TCO conformes, pour une valeur de S_m fixée à 10 cm.s^{-1} .

Notre approche présente donc un gain théorique supérieur de 6,2% à l'échelle d'une période de cristal photonique. Cependant une étude à si petite échelle occulte certains phénomènes macroscopiques dont le transport des charges en direction des électrodes métalliques pour une cellule de grande taille. Ce point est particulièrement important car notre solution technologique consiste à enlever de la matière conductrice (ITO) : il est donc important d'étudier le transport macroscopique des charges à travers une électrode structurée.

1.2. Evolution de la résistance série dans un TCO structuré

A grande échelle, la couche conductrice d'ITO permet l'acheminement des charges jusqu'au contact métallique. Réduire la quantité de matière conductrice en la structurant de la même manière que la couche de silicium a forcément une incidence sur la résistance série globale d'une cellule solaire de grande dimension.

Pour l'étudier, nous définirons d'abord l'impact local de la structuration d'une couche conductrice sur sa résistance électrique et nous la comparerons à une couche plane continue. Nous poursuivrons en décrivant les relations permettant d'évaluer théoriquement quelles sont les dégradations du rendement induites. Nous appliquerons ensuite nos calculs à une structure réelle de cellule à haut rendement pour quantifier l'avantage final obtenu en utilisant la nouvelle architecture.

1.2.1. Augmentation locale de la résistance surfacique

Pour exprimer la dégradation locale de la conduction électrique dans la couche d'ITO nous avons considéré les configurations schématisées Figure 54a et Figure 54b. Nous disposons alors d'une couche d'ITO (en bleu) qui est structurée par un réseau périodique de motifs, de maille carrée. Ces différents pavages ont été étudiés dans deux situations : lorsque l'une des directions caractéristiques principales du CP (correspondant à l'alignement des plus proches voisins) est alignée avec l'électrode métallique (Figure 54a) et lorsqu'elles sont désorientées de 45° (Figure 54b).

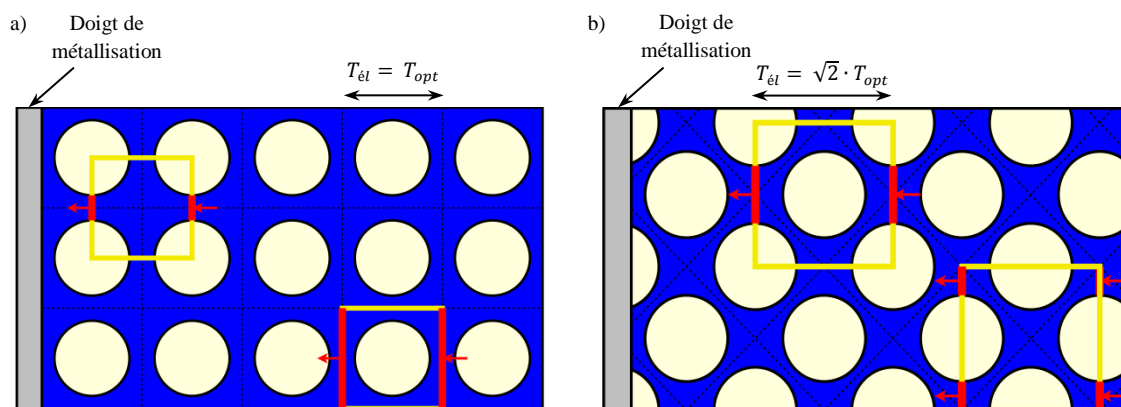


Figure 54. Schémas en vue de dessus de couches d'oxyde conducteur (ITO) structurées par des réseaux photoniques périodiques à motifs circulaires, soit a) parallèle par rapport à la métallisation soit b) tourné de 45° ; les périodes optiques sont délimités par des traits en pointillés tandis que les carrés jaunes représentent les périodes électriques.

Le réseau est considéré comme infini dans la direction du doigt de métallisation, hypothèse réaliste en considérant que ces doigts de métallisation sont généralement longs de plusieurs centimètres, valeur à comparer à la période du réseau photonique de quelques centaines de nanomètres.

Sur les Figure 54a et Figure 54b nous avons défini deux types de périodes différentes :

- La période optique T_{opt} qui est la période du réseau photonique, délimitée par les lignes en pointillés
- La période électrique T_{el} qui est la période d'une maille électrique élémentaire en considérant que le courant se déplace perpendiculairement au doigt de métallisation, elle est alors délimitée par les carrés jaunes et les segments rouges indiquent les surfaces d'entrée et de sortie du courant pour chaque maille électrique élémentaire. Notons que dans le cas d'un réseau tourné de 45° par rapport aux métallisations la période électrique n'est pas égale à la période optique.

Ainsi, la résistivité ρ_0 de la couche d'ITO induit une résistance électrique élémentaire R_{CP} et nous avons défini un coefficient de dégradation r (ou d'augmentation de la résistance) à partir de la résistance élémentaire R_0 liée à une couche non structurée :

$$r = \frac{R_{CP}}{R_0} \quad (21)$$

Si on considère un facteur d'échelle k , nous pouvons dès lors dire qu'à la fois R_{CP} et R_0 sont proportionnels à $\rho_0 \cdot k^{-1}$, et donc r ne dépend ni de la résistivité de la couche ni de la valeur de la période T_{el} . Nous avons admis qu'à l'échelle de notre étude l'ITO a un comportement métallique, en ignorant les effets de piégeage et de courant tunnel entre les grains qui deviennent non négligeables sur de plus faibles dimensions [132], [133]. On modélise donc cette couche par un matériau résistif. Les évolutions du coefficient de dégradation r ont été déterminées par simulation pour les deux orientations du réseau par rapport au doigt de métallisation et pour les trois motifs mentionnés : trous circulaires (Figure 55a), carrés (Figure 55b) et en losange (Figure 55c). La Figure 55d présente les courbes associées à chaque motif, en fonction de la taille relative de ces motifs par rapport à la période du réseau.

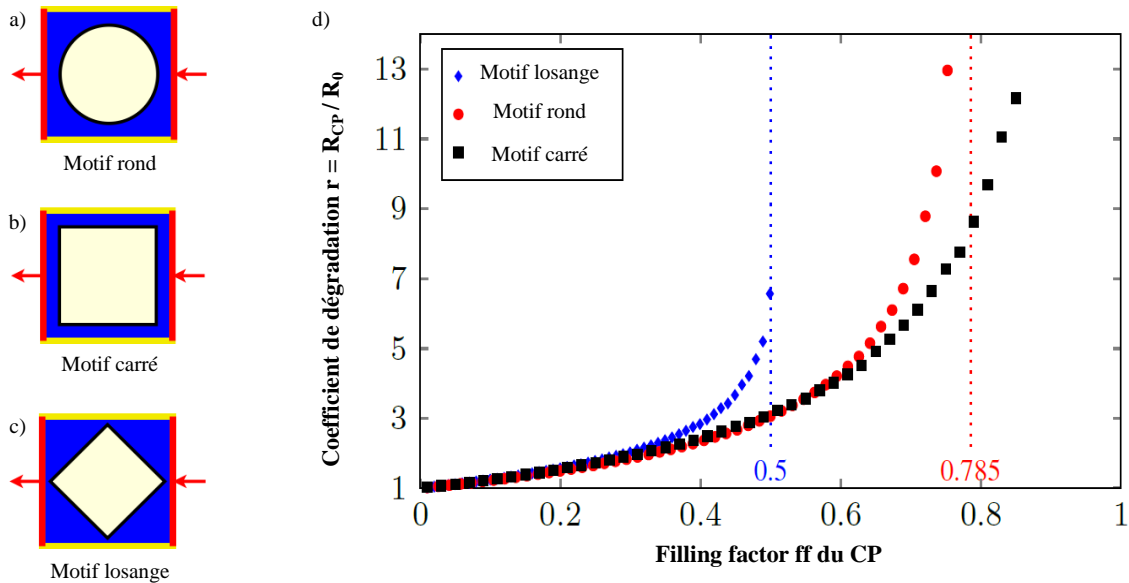


Figure 55. a), b) et c) Schémas des motifs de structuration dont la dégradation locale de conduction électrique a été simulée ; d) Courbes d'évolution du coefficient de dégradation r pour les trois motifs étudiés en fonction de la valeur du filling factor ff .

Ces simulations montrent que l'orientation du réseau n'a pas d'impact sur le coefficient de dégradation r , la Figure 55d est donc valable pour les deux orientations (0° et 45°) étudiées. Nous observons cependant trois régimes asymptotiques différents. La taille des losanges est limitée par une valeur de ff de 0,5 (rappelons que le ff correspond au rapport entre la surface gravée et la surface d'une maille élémentaire du réseau) sinon leurs sommets se rejoindraient et plus aucun courant ne traverserait. Les cercles sont quant à eux limités par un ff égal à 0,785 tandis que les carrés peuvent être adjacents (ff égal à 1). Pour autant ces trois motifs ont des comportements similaires pour des ff de valeur inférieure à 0,35. Les motifs circulaires et carrés sont eux presque confondus jusqu'à des valeurs de ff supérieures à 0,6. L'impact de la forme des motifs n'est sensible que proche de leur régime asymptotique et nous constatons qu'avant cela l'augmentation du coefficient de dégradation reste assez limitée. Par exemple, r vaut environ 3 pour un ff de 0,5 dans le cas des cercles et des carrés.

Nous rappelons alors que dans le cas de motifs circulaires les valeurs optimales de ff se situent entre 0,3 et 0,5. Au-delà nous devons considérer une structuration avec des pyramides inversées qui nécessitent alors des ff supérieurs à 0,8. Il est très important de noter que notre démonstration considère une dégradation de la conductivité électrique par rapport à un cas idéal d'une couche plane continue, le coefficient calculé est donc une limite supérieure.

Pour valider ces résultats théoriques nous avons fabriqué des échantillons pour effectuer des mesures TLM (« Transmission Line Method ») sur des wafers de silicium très résistifs recouverts d'une couche d'aluminium de 100 nm d'épaisseur. La méthode TLM permet, à travers la pente de la courbe de résistance en fonction de la distance entre les plots métalliques, de remonter à la résistivité effective de la zone structurée. En comparant avec les mesures sur un motif TLM non structurée, nous pouvons déterminer le coefficient de dégradation r . Le choix de l'aluminium a la place de l'ITO a été motivé par la facilité avec laquelle on pouvait réaliser la structure grâce à un lift-off après une étape de lithographie laser (modèle Heidelberg _PG101). Nous rappelons que grâce à la relation (21) nous savons que la dégradation apportée par la structuration ne dépend ni de la valeur de la période du réseau ni de la valeur de la résistivité de la couche. De ce fait, pour s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des motifs de structuration nous avons choisi une période électrique de 50 μm de côté, bien supérieure à la limite de résolution de notre équipement de lithographie laser. Le schéma joint au Tableau 5 représente une ligne de mesure type produite lors des lithographies.

Le Tableau 5 regroupe les valeurs des ff pour les différentes lithographies réalisées, mesurés à partir de clichés MEB, et les valeurs des coefficients de dégradation simulés et mesurés (méthode 4 pointes) correspondants. On constate alors le bon accord entre théorie et expérience, confirmant au passage que la dégradation est bien indépendante de l'échelle des motifs.

Type du motif de structuration	Filling factors ff mesurés	Coefficient de dégradation de la résistance r	
		Simulations	Expériences
Carrés	0,330	2,08	1,99
	0,455	2,80	2,85
	0,603	4,17	4,35
Ronds	0,335	2,00	2,03
	0,607	4,43	4,43

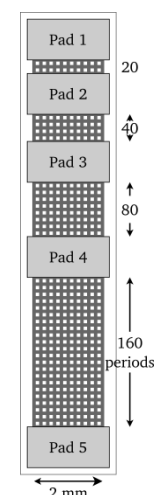


Tableau 5. Comparaison des valeurs du coefficient de dégradation extraites des mesures TLM (schéma à droite) pour des réseaux de structuration avec une période électrique de 50 μm .

Le coefficient r^{-1} peut être utilement interpolé par une fonction polynomiale de faible degré avec une excellente corrélation. Le Tableau 6 regroupe les coefficients d'interpolation pour les trois motifs étudiés, pour une différence relative maximale avec les courbes simulées inférieure à 5%, sur une très large gamme de ff .

Motifs	Circulaires	Carrés	Losanges
Intervalles de ff	[0 ; 0,754]	[0 ; 0,949]	[0 ; 0,489]
Intervalles de r	[1 ; 12,62]	[1 ; 42,27]	[1 ; 4,977]
a0	1,006	0,9938	1,0049
a1	-1,987	-2,0389	-2,2921
a2	1,8109	1,7028	2,9322
a3	-1,056	-0,6656	3,2866

Tableau 6. Valeurs des coefficients des polynômes d'interpolation de l'inverse du coefficient de dégradation r et leurs gamme de validité pour un écart relatif maximum à la courbe théorique de 5%.

1.2.2. Résistance série et puissance électrique d'une cellule à a-Si:H et TCO structurés

A partir de la dégradation locale de conduction électrique nous avons pu développer un modèle théorique qui permet de remonter à l'augmentation de résistance série globale d'une cellule solaire. Cela nous permet d'estimer alors rapidement l'impact sur les performances électriques d'une cellule de grande dimension à partir de la modélisation d'une structure de cellule solaire sur une seule période du réseau photonique.

En effet si nous considérons une cellule de surface S dont les doigts de la grille de métallisation en face avant sont séparés par une distance p (pitch), et si nous ignorons l'effet des « busbars » (lignes de métallisations centrales chargées de collecter l'ensemble du courant provenant des doigts de métallisation), nous pouvons déduire que la résistance série globale R_s due à la couche d'ITO structurée d'épaisseur t_0 pouvait s'écrire (Annexe 1) :

$$R_s = \frac{r \cdot R_0 \cdot p^2}{12 \cdot S} \quad (22)$$

Avec : $R_0 = \frac{\rho_0}{t_0}$ (maille électrique élémentaire de côté $T_{\text{ét}}$)

Pour évaluer l'influence de cette résistance série sur le rendement de conversion d'une cellule solaire et éviter de dépendre de la géométrie du cristal photonique en surface, nous avons considéré une cellule idéale dont les performances électriques sont régies par le courant de court-circuit délivré I_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} et un facteur d'idéalité n.

Nous avons exprimé le courant d'obscurité en fonction de la tension de circuit ouvert. Il a donc été possible d'exprimer la relation entre le courant I de la cellule solaire, la résistance R_s , la tension V et la température T selon la formulation suivante :

$$I = I_{sc} \cdot \left(1 - \frac{e \cdot \frac{q \cdot (V + R_s \cdot I)}{n \cdot k_B \cdot T} - 1}{e^{\frac{q \cdot V_{oc}}{n \cdot k_B \cdot T}} - 1} \right) \quad (23)$$

Avec :

- q la charge électrique élémentaire
- k_B la constante de Boltzmann

De là, la puissance électrique disponible P peut s'exprimer :

$$P = \frac{n \cdot k_B \cdot T \cdot I}{q} \cdot \ln \left(\left(1 - \frac{I}{I_{sc}} \right) \cdot e^{\frac{q \cdot V_{oc}}{n \cdot k_B \cdot T}} - \frac{I}{I_{sc}} \right) - R_s \cdot I^2 \quad (24)$$

On peut finalement déterminer le rendement de conversion η de la cellule en calculant la puissance maximale à partir de l'équation (24).

1.2.3. Rendement de cellules HIT avec émetteur a-Si:H et TCO structurés

Pour estimer la dégradation maximale du rendement qu'induirait la structuration de la couche conductrice d'ITO en condition réelle, nous avons appliqué notre modèle théorique à une cellule HIT réelle. Nous nous sommes aussi placés dans le cas défavorable d'une cellule record HIT épaisse à contacts sur les deux faces, ceci afin de maximiser les pertes par effet joule, car proportionnelles au carré de la densité de courant. Le Tableau 7 résume les caractéristiques de cette cellule photovoltaïque record, dont le rendement maximal η_0 est de 24,7% [47]. Le facteur d'idéalité a été déterminé en faisant correspondre au mieux la caractéristique I-V théorique avec la caractéristique I-V réelle.

Paramètres	Valeurs
Tension de circuit ouvert V_{oc}	750 mV
Courant de court-circuit I_{sc}	4,02 A
Facteur d'idéalité n	1,15
Surface S	101,8 cm ²
Température T	25°C

Tableau 7. Paramètres électriques et morphologiques de la cellule HIT record prise pour modèle.

La Figure 56 présente une cartographie de la dégradation relative du rendement de conversion d'une cellule solaire avec les mêmes performances électriques que la cellule modèle et dont la couche conductrice d'ITO est structurée. Nous avons supposé que la couche d'ITO en face avant a une épaisseur t_0 de 75 nm (épaisseur classique pour un antireflet) et une résistivité ρ_0 de 540 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Cette cartographie est alors tracée en fonction de la distance entre les doigts de métallisation p et du coefficient de dégradation r imposé par la structuration en face avant. Selon la géométrie, on peut alors remonter au ff grâce à la Figure 55b. La ligne blanche en pointillés matérialise les niveaux de dégradation du rendement trouvés pour un réseau de structuration dont le ff est égal à 0,4, condition optimale pour une cellule HIT ultra-mince structurée par des cylindres.

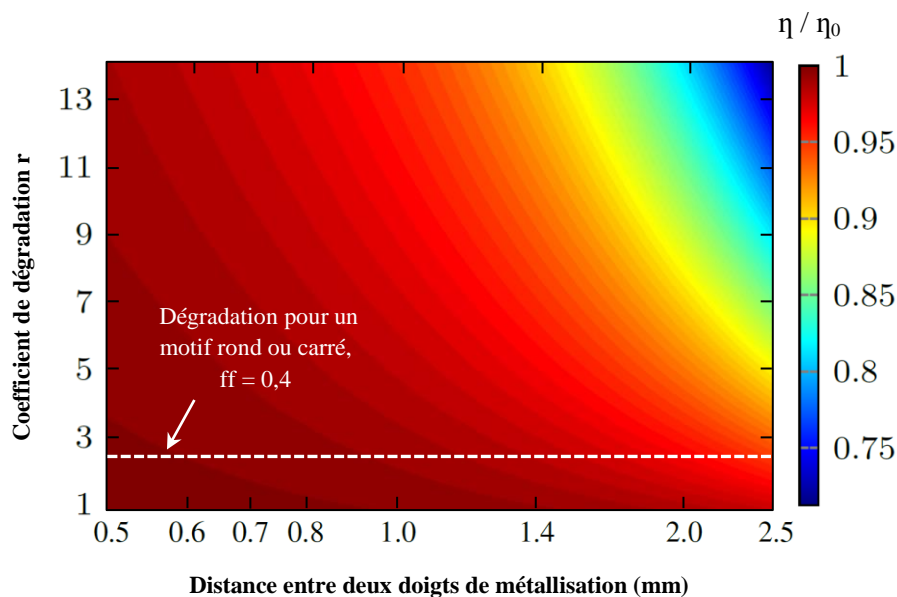


Figure 56. Cartographie des dégradations relative du rendement induite par la structuration de la couche conductrice d'ITO pour une cellule solaire dont les performances sont équivalentes à la cellule modèle ; la ligne blanche représente les dégradations relatives associées à une structuration de l'ITO avec un ff égal à 0,4.

Avec une passivation standard, nous avons vu que le gain théorique en rendement apporté par cette nouvelle structure de cellule est supérieur 4% (Figure 53). Nous avons calculé dans le cas d'une cellule HIT épaisse (cas défavorable) que la dégradation induite par la résistance série serait inférieure à 3% avec un pitch maintenu à 2 mm comme la cellule de référence. La nouvelle structure reste donc avantageuse pour une cellule mince, qui bénéficiera aussi de pertes par effet joule moins importantes. L'accroissement de la résistance série induit par la structuration de la couche d'ITO est donc largement compensé. Si ce résultat est appliqué à une structure en couches minces comme celle simulée dans la partie 1.1.2, nous constatons que la dégradation en rendement est inférieure à 1% pour une distance entre métallisation de 2 mm. Cela garantit donc une augmentation théorique du rendement de l'ordre de 5% grâce à la limitation des absorptions parasites. Bien sûr, dans un cas où la résistance série deviendrait limitante il faudrait alors réduire la distance entre les métallisations, et par la même occasion réduire la largeur de celles-ci pour conserver un minimum d'ombrage.

1.3. Synoptique des étapes de fabrication de cellules minces HIT à émetteur structuré

Cette nouvelle architecture de cellule solaire HIT nécessite de modifier les conditions de fabrication associées aux cellules HIT classiques. Deux problèmes majeurs apparaissent alors : l'un est lié à la création potentielle de courts-circuits entre le silicium cristallin et les métallisations à travers la couche de passivation sur les parois des motifs de structurations, l'autre concerne la passivation efficace des parois intérieures des motifs de structuration par un procédé basse température.

La Figure 57 présente les principales étapes technologiques pour la réalisation de ce type de cellule solaire structurée, et en couches minces.

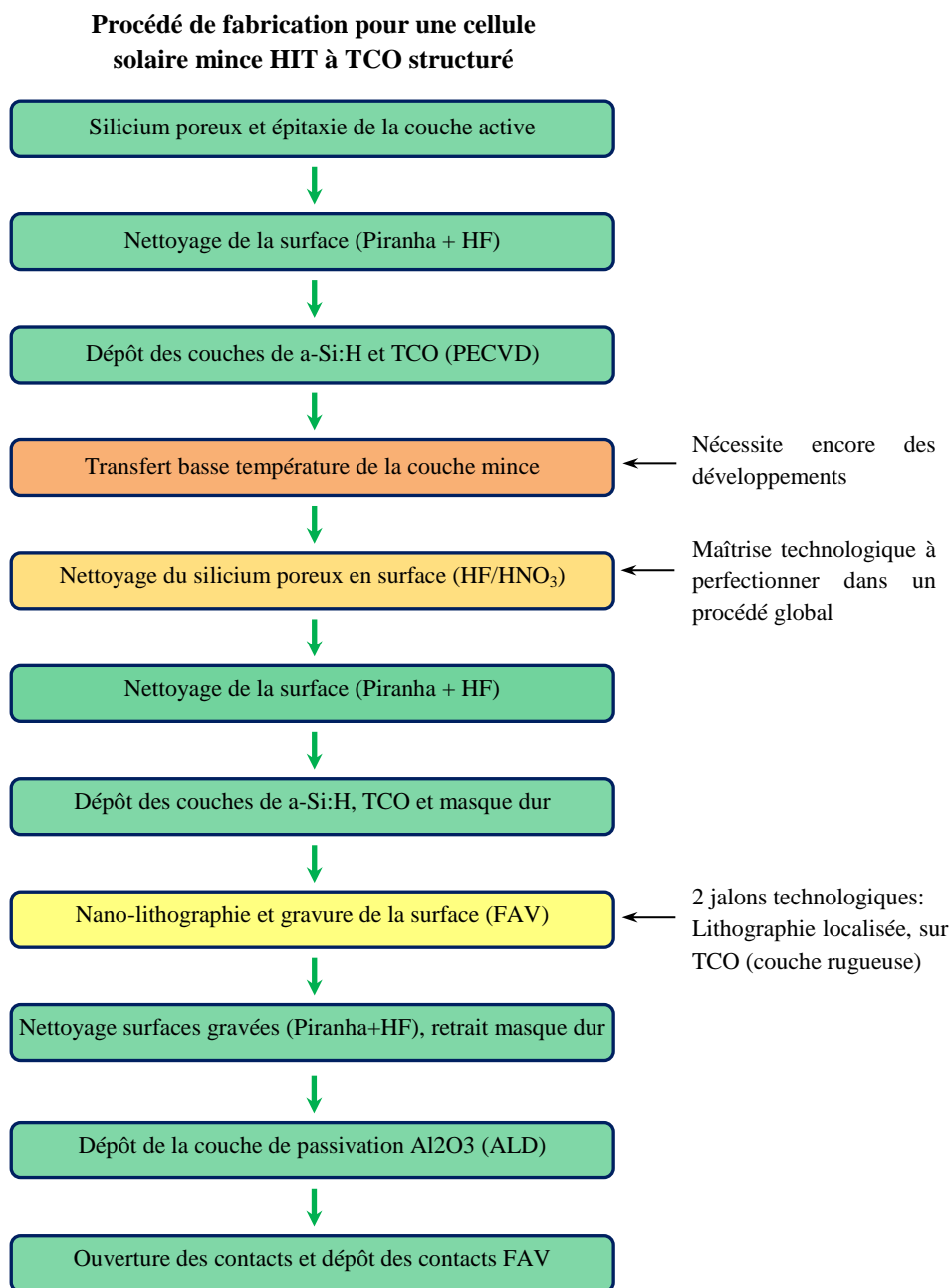


Figure 57. Procédé de fabrication de la nouvelle architecture de cellule mince HIT à TCO structuré.

Pour réaliser la structuration des couches de a-Si:H et de TCO (ITO) sur la face avant nous devons inverser les étapes de dépôt de ces couches-là avec l'étape de nano-lithographie (par rapport au procédé mentionné au chapitre III, section 2.1.1). La compatibilité de ces deux étapes de fabrication a été testée, notamment pour évaluer l'impact de la rugosité apportée par la couche d'ITO sur la surface à cause de sa structure granulaire. Des nano-lithographies de réseaux photoniques 2D ont donc été réalisées, avec succès, sur des couches d'ITO de 100 nm d'épaisseur, déposées par pulvérisation sur des substrats de silicium cristallin.

Par ailleurs, les simulations électriques des structures de cellule solaires HIT étudiées dans le

chapitre précédent (section 3.2.2) ont montré que les courts-circuits entre les couches conductrices (ITO ou métal) et le matériau silicium cristallin pénalisent grandement le rendement des cellules. Dans notre architecture nous supprimons volontairement la couche de a-Si:H (et d'ITO) sur une surface importante de la cellule solaire, les parois intérieures des motifs représentant 60% de la surface totale de la cellule solaire. Les surfaces concernées sont d'autant plus critiques qu'elles sont majoritairement accidentées (parois verticales et rugueuses). Déposer du métal dans les zones structurées conduirait possiblement à générer des courts circuits au moindre défaut de la couche de passivation. Pour éviter ces problèmes, il nous faut localiser la structuration de surface hors des zones qui sur lesquelles seront déposées les contacts métalliques (éviter les courts-circuits). Nous avons donc proposé un procédé de triple exposition de la résine servant à la réalisation de la structuration photonique (lithographie interférentielle) : avant le développement de la résine (après insolation du réseau 2D), une nouvelle étape d'exposition avec un masque supprime la structuration sous les contacts. Par soucis de simplicité du procédé, nous nous sommes appliqués à réaliser des masques en plastique (à base de film PVC de 150 μm d'épaisseur, absorbant à 266 nm), découpés par laser (Figure 58a), qui serviront à exposer l'échantillon avec le laser de lithographie (sans interférences). Pour retirer complètement la structuration, il faut alors doubler le temps d'exposition. La Figure 58b montre deux échantillons dont le premier (en haut) n'a subi que l'étape de développement de la résine tandis que le second (en bas) a subi une gravure par RIE puis un nettoyage de la résine restante à sa surface. La structuration a bien été supprimée dans les lieux des métallisations.

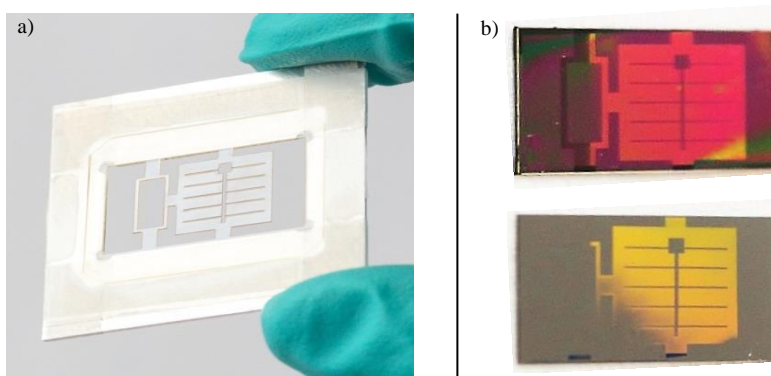


Figure 58. a) Photo d'un masque en plastique découpé au laser pour le procédé de lithographie à triple exposition et fixé sur son support en aluminium ; b) Photos de deux échantillons ayant subi une triple exposition pour supprimer la structuration dans les zones dédiées aux métallisations, en haut après développement de la résine, en bas après gravure du silicium et nettoyage de la résine ; la perte de contraste dans le coin inférieur gauche du deuxième échantillon est seulement due à un mauvais transfert de la structuration.

Dans cette partie, nous avons donc montré comment diminuer simplement l'impact de l'absorption parasite dans des cellules HIT, et minimiser la hausse provoquée de la résistance série. La structuration de l'émetteur en silicium amorphe et du TCO (ITO) permet d'augmenter de plus de 6% l'absorption de la couche mince active en silicium monocristallin. Une attention particulière doit être portée sur la passivation de parois de motifs de structuration. Une couche de passivation d'alumine très conforme, déposée par ALD permettrait de passiver correctement ces parois. Même si le recuit d'activation ne peut pas être réalisé (température trop élevée), la vitesse de recombinaison de surface est déjà suffisamment basse (inférieure à 50 cm.s^{-1}) pour éviter de nouvelles pertes (résultats du chapitre III, section 3.1, et [130]). De plus, les développements technologiques présentés jusque-là

témoignent de notre maîtrise de la pluparts des étapes de fabrication de ce type d'architecture. L'étape du transfert des couches minces reste encore un point limitant pour des procédés avec des couches ultra-minces, et surtout pour des procédés basse température. Des cellules de test n'ont par contre pas pu être fabriquées en raison de problèmes d'ordre technique. Dans la partie qui suit, nous proposons de revenir vers une architecture plus classique de cellule à homo-jonction de silicium afin de supprimer totalement les absorptions parasites dans les couches de a-Si:H et d'ITO en face avant, pénalisantes pour les technologies couches minces. Nous allons montrer le haut niveau de performance de ces cellules minces, et leur procédé de fabrication qui présente de nombreux avantages.

2. Optimisation des cellules minces à homo-jonction et structuration photonique

Les technologies photovoltaïques à base de silicium cristallin sont encore majoritairement dominées par les architectures dites homo-jonction. Bien que leur tension de circuit ouvert (V_{oc}) soit moins élevée que celle des architectures HIT, elles regroupent les technologies les plus matures et les plus explorées, qui ont prouvé depuis longtemps des rendements très élevés en laboratoire avec un record de 25% pour une structure PERL [134]. Dans une structure en couche mince nous avons vu que la diminution de l'épaisseur de la couche active permet une augmentation théorique significative de la tension de circuit ouvert [14]. Sous condition d'une bonne qualité de matériau absorbant et d'une structuration de surface efficace pour le piégeage de la lumière, les cellules en couches minces à homo-jonction de silicium peuvent permettre d'atteindre de hauts rendements. Par exemple, pour une épaisseur de silicium épitaxié de 20 μm , un rendement de 15% a été prouvé avec une structure PERL [135].

Nous avons donc souhaité étudier et optimiser une architecture de cellule solaire PERL pour des épaisseurs ultra-minces (épaisseur 1-5 μm) de couche active afin de définir une feuille de route technologique pour la maîtrise de la fabrication de cellules solaires à haut rendement.

2.1. Optimisation d'une cellule mince plane de grande dimension

Avant de se concentrer sur l'optimisation fine d'une architecture homo-jonction à structuration photonique il est nécessaire de définir les influences des paramètres principaux régissant le comportement électrique des cellules solaires en couches minces à grande échelle : les profils et niveaux de dopage (aussi liés à la résistance série), les niveaux de passivation des surfaces limitants et les taux limitants de recombinaisons en volume. L'architecture étudiée, illustrée en Figure 59, est une cellule solaire mince de 5 μm d'épaisseur et de largeur 1 mm (qui correspond donc à un pitch de 1 mm), avec un émetteur en face arrière (FAR) de la cellule. La face avant (FAV) est dopée plus fortement que la base (absorbant) pour réaliser un Front Surface Field (FSF).

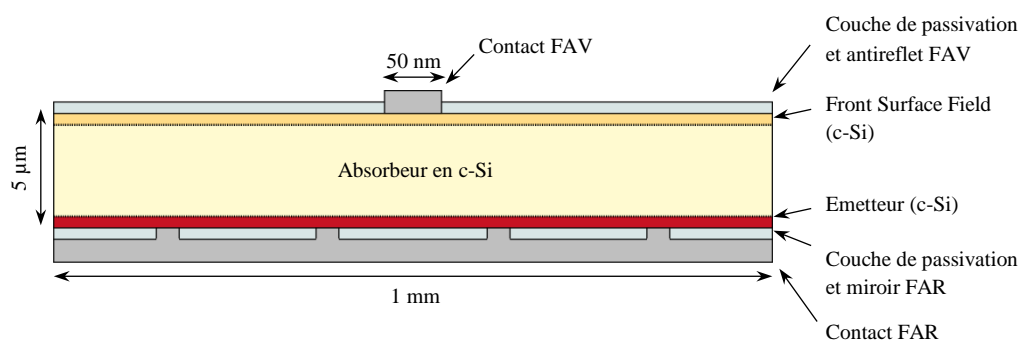


Figure 59. Architecture de la cellule solaire mince homo-jonction simulée électriquement ; les zones plus fortement dopées sont en jaune (FSF) et rouge (Emetteur), la largeur totale de la cellule simulée est de 1 mm.

Les deux interfaces (FAV et FAR) sont alors considérées passivées par des couches diélectriques, celles-ci étant par endroit perforées pour permettre la prise de contact directement sur le silicium avec des métallisations. Le taux de recouvrement des surfaces du c-Si (contacts) par les métallisations est fixé à 5% en face avant, et à 20% en face arrière. Pour modéliser la photo-génération et pour la faire correspondre à un cas réel de cellule mince avec une structuration photonique en face avant, nous avons simulé l'absorption de la couche plane pour disposer du profil de photo-génération (Figure 60a), puis nous lui avons appliqué un facteur multiplicatif pour modéliser un courant photo-généré de $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur de densité de courant photo-généré a été déterminée par simulation FDTD sur une cellule équivalente avec un réseau photonique non optimisé en face avant. L'évolution des recombinaisons de surface a été modélisée avec la variation des paramètres S_{FAV} et S_{FAR} , vitesses de recombinaisons de surface respectivement en face avant et en face arrière. Les recombinaisons de volume ont quant à elles été implémentées dans les simulation à partir de valeurs expérimentales trouvées sur des wafers de silicium [136], corrigées par une fonction de pondération empirique pour prendre en compte la moindre qualité structurale des couches épitaxiées. En effet, les longueurs de diffusion des porteurs de charge mesurées sur des couches épitaxiées au laboratoire ont été parfois plus d'une décade inférieures à celles constatées sur des wafers de qualité FZ [137]. Ainsi en guise de référence, nous avons fixé pour une concentration de dopants de 10^{15} cm^{-3} , une durée de vie en volume 10 fois inférieure aux valeurs couramment mesurées sur des wafers de qualité FZ (de l'ordre de la milliseconde) [130], [138], [139]. La Figure 60b présente une comparaison des durées de vies effectives implémentées dans les simulations avec le modèle basé sur les mesures expérimentales [136].

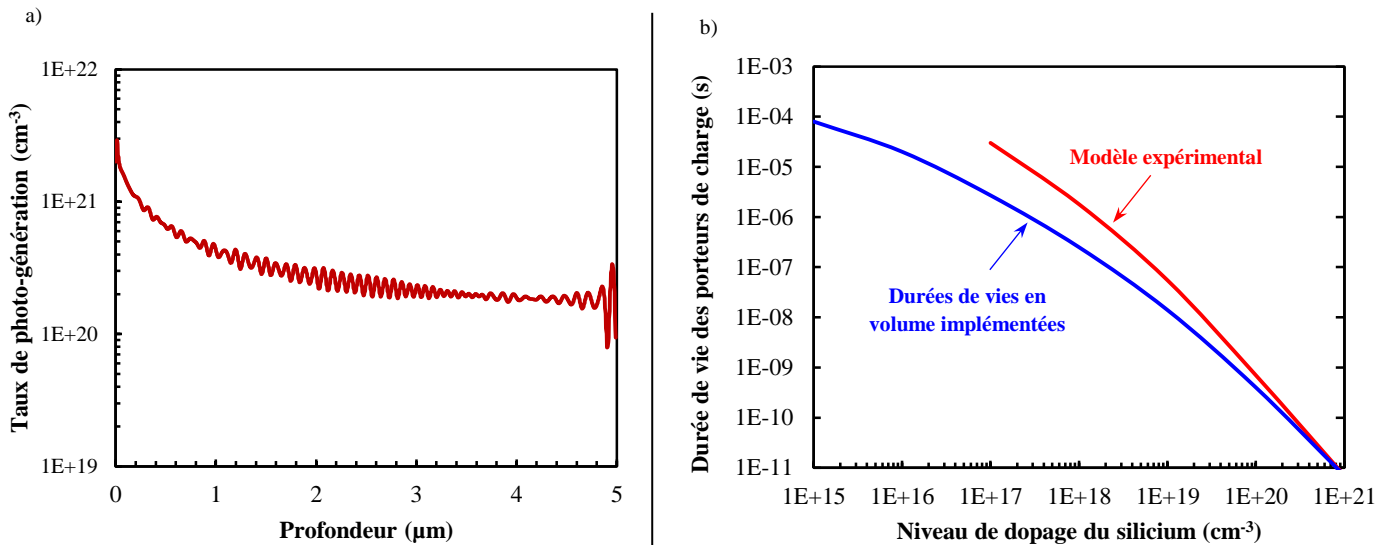


Figure 60. a) Profil de photo-génération utilisé à un coefficient multiplicateur prés utilisé pour simuler le comportement électrique de la cellule mince homo-jonction de grande dimension, b) Comparaison des valeurs de durées de vie des porteurs minoritaires implémentées dans la simulation électrique avec un modèle fondé sur des données expérimentales [136].

L'optimisation de cette structure de cellule solaire est présentée en deux temps. Nous présentons d'abord une étude de l'émetteur en face arrière indépendante des conditions de dopage de la base (absorbeur), puis l'optimisation couplée du Front Surface Field et de la base.

2.1.1. Configuration de l'émetteur en face arrière

Pour étudier l'émetteur de notre cellule théorique nous avons défini arbitrairement les niveaux de dopage de la base (type n) et du FSF, respectivement à 10^{16} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} (FSF de 500 nm d'épaisseur). Nous considérerons que le choix final des types de dopage de chaque zone sera en pratique déterminé par les limitations technologiques auxquelles nous serons confrontés.

La Figure 61 présente la variation du rendement de la cellule solaire simulée en fonction de la variation du niveau de dopage de l'émetteur, entre 10^{19} cm^{-3} et 10^{21} cm^{-3} , pour deux valeurs de vitesses de recombinaisons de surfaces : $S_{\text{FAR}} = 50 \text{ cm.s}^{-1}$ et $S_{\text{FAR}} = 500 \text{ cm.s}^{-1}$. Nous constatons (Figure 61) que l'impact des recombinaisons de surface reste limité pour la surface proche de l'émetteur. Pour les différentes épaisseurs d'émetteurs simulées, nous voyons par contre l'importante dépendance du rendement avec la valeur du dopage de l'émetteur, qui permet d'augmenter la valeur du potentiel de diffusion de la jonction PN. On relève alors une augmentation relative de 16% du rendement dans le cas d'un émetteur très mince (courbe orange de la Figure 61, passant de 16% à 18,5%), tandis que l'augmentation dans le cas d'un émetteur trois fois plus épais n'est que de 8,7% (courbe rouge foncé de la Figure 61, passant de 16,4% à 17,8%).

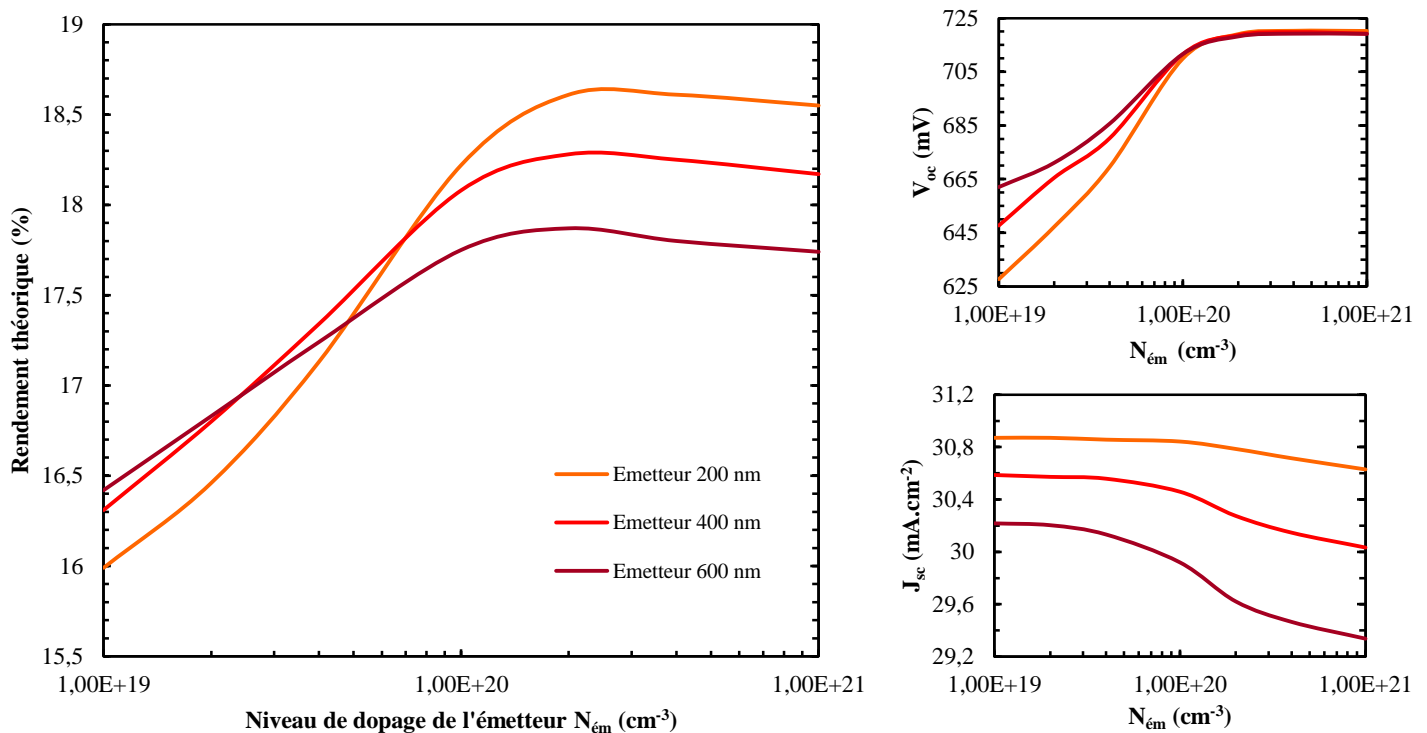


Figure 61. Evolution a) du rendement simulé, b) du V_{oc} et c) du J_{sc} en fonction du dopage N_{em} de l'émetteur en face arrière et de son épaisseur.

Les structures à émetteur épais paraissent donc plus robustes aux aléas technologiques en cas de dérive dans les conditions de dopage de l'émetteur. Néanmoins cette robustesse ne permet pas d'atteindre les meilleurs rendements. On peut remarquer la nette différence de rendement qui intervient pour de forts niveaux de dopage entre les différentes épaisseurs d'émetteur, où les

recombinaisons Auger deviennent limitantes.

La performance plus élevée des cellules à émetteur profond faiblement dopé avait déjà été retrouvée par simulation par Cuevas [140]. Cependant les cellules étudiées étaient épaisses de 300 μm et il n'avait alors pas observé l'inversion de comportement que nous pouvons voir dans nos résultats pour des dopages au voisinage de $6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Le changement de comportement lors du passage d'un faible dopage (augmentation du rendement avec l'épaisseur de l'émetteur) à un fort dopage (diminution du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur d'émetteur), est notamment lié à la stagnation du V_{oc} et à la diminution du J_{sc} pour les dopages forts. Effectivement, à fort dopage, les cellules à différentes épaisseurs d'émetteur présentent des V_{oc} identiques, qui n'évoluent que très peu en fonction du dopage (quasi-stagnation entre 10^{20} cm^{-3} et 10^{21} cm^{-3}). Les courants fournis sont par contre différents selon l'épaisseur d'émetteur, et l'écart tend à s'amplifier avec une augmentation du dopage. Cela est dû à une augmentation significative des recombinaisons Auger dans la zone de l'émetteur, qui sont proportionnellement plus importantes par rapport à une cellule épaisse. On estime que la photo-génération dans l'émetteur correspond à 6,2% du total dans le cas de notre émetteur épais, et seulement 2,1% dans le cas de l'émetteur mince. Cette différence de 4% en absolu correspond à la différence de 4% relevé sur les rendements à fort dopage entre l'émetteur mince et l'émetteur épais, montrant ainsi que la quasi-totalité des porteurs photo-générés dans l'émetteur sont alors recombinaisonnés.

D'après les résultats de nos simulations, le choix d'un émetteur mince fortement dopé semble être le plus logique vu sa performance électrique. Cependant nous avons vu dans le chapitre I, section 4.1.2, que dans le cas d'un dopage in-situ durant la croissance de la couche épitaxiée les dopages les plus importants réalisables dans notre équipement à l'INL ne dépassent pas des concentrations de 10^{19} cm^{-3} . Nous avons trois solutions à envisager :

- Soit se contenter du niveau de dopage in-situ lors de l'épitaxie et l'épaisseur de l'émetteur devra être adaptée
- Soit réaliser en fin d'épitaxie un sur-dopage en surface avec un refroidissement sous flux de gaz dopant afin d'atteindre un dopage de 10^{20} cm^{-3} (voir chapitre I)
- Soit réaliser un dopage par diffusion après l'étape de croissance de la couche pour constituer un émetteur fin et très dopé, la contrepartie dans ce cas-là étant d'ajouter des étapes technologiques.

Finalement, seules les deux dernières solutions permettent d'envisager les meilleurs rendements, la seconde étant nettement plus économique à mettre en place.

2.1.2. Dopage optimal de la base pour différents Front Surface Field (FSF)

Contrairement au cas de l'émetteur, l'optimisation du FSF (dopage et épaisseur) a dû être menée simultanément avec l'optimisation de la base, car ces deux éléments sont plus interdépendants. Selon l'étude présentée précédemment, l'émetteur a été défini avec une épaisseur 400 nm et de dopage égal à 10^{20} cm^{-3} . La Figure 62a présente les variations du rendement en fonction du niveau de dopage de la base des configurations optimisées de FSF par simulation électrique, selon l'épaisseur de FSF considérée (0 / 100 / 300 / 500 nm), pour $S_{FAV} = 50 \text{ cm.s}^{-1}$.

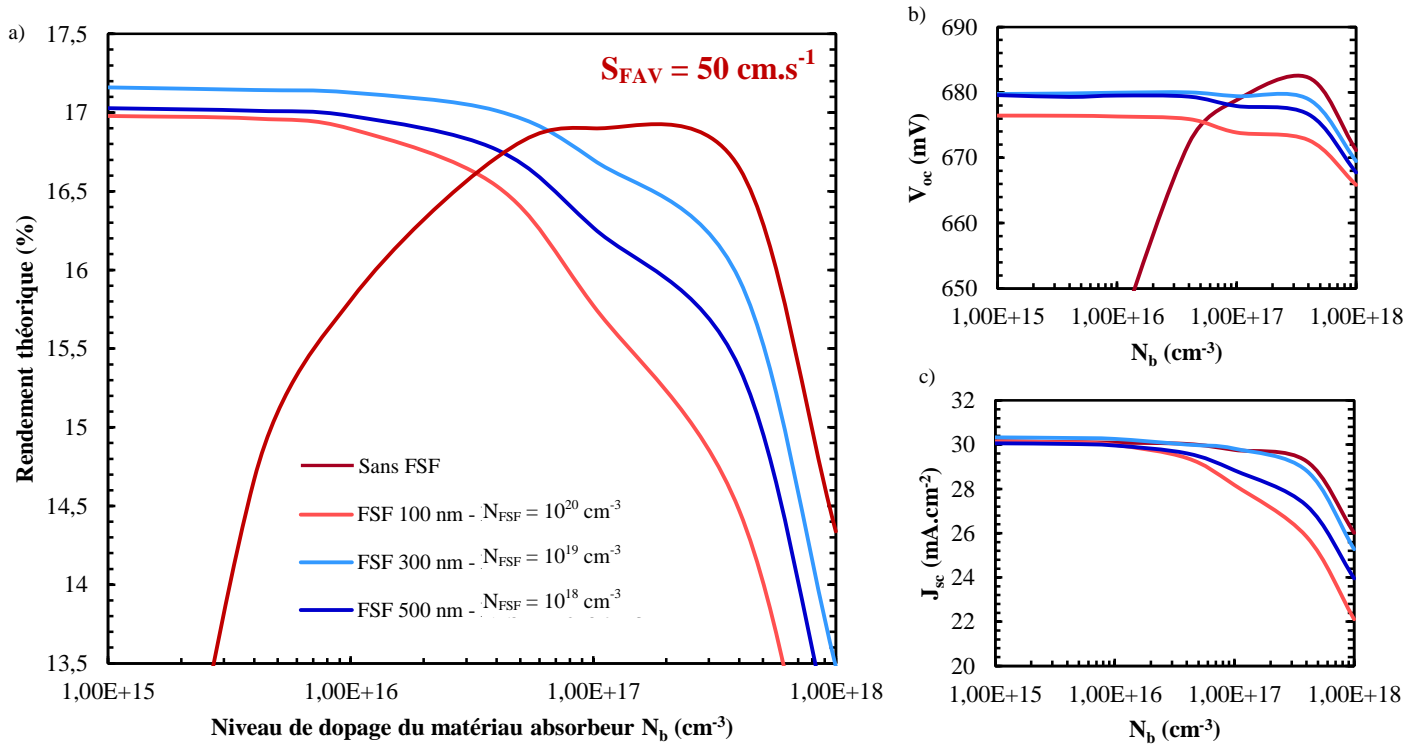


Figure 62. Evolution du rendement de la cellule solaire en fonction du dopage de la base N_b et de la configuration du FSF pour a) $S = 50 \text{ cm.s}^{-1}$ et b) $S = 500 \text{ cm.s}^{-1}$.

A faible niveau de dopage de la base, pour des concentrations de dopants inférieures à 10^{16} cm^{-3} environ, on constate la grande stabilité des performances électriques pour les FSF optimisés, coïncidant avec la zone où les rendements sont les plus élevés. Les différences de rendement entre les différentes configurations de FSF sont elles aussi très limitées, de l'ordre de 1,5% en relatif. Cela est aussi le cas pour des vitesses de recombinaisons de surface plus élevées (non représenté), en raison notamment de la différence de dopage entre le FSF et la base qui permet de créer un champ suffisamment intense pour séparer efficacement les porteurs et donc prévenir les recombinaisons. On retrouve donc des résultats correspondant aux travaux de Richter [9], dans lesquels il était démontré que les V_{oc} les plus importants pour des cellules minces étaient trouvés à faible dopage de la base. Cette stabilité se retrouve notamment pour le J_{sc} et le V_{oc} , qui stagnent pour de faibles valeurs de N_b . Alors que pour le courant de court-circuit cette tendance s'explique facilement par une saturation due à un rendement quantique interne élevé (peu de pertes des porteurs photo-générés), la stabilité du V_{oc} est plus surprenante. En effet, la diminution du dopage de la base, bien qu'accompagnée d'une légère diminution des recombinaisons dans le volume ayant pour effet d'augmenter le V_{oc} , diminue aussi le potentiel de diffusion de la jonction pn, ce qui devrait faire décroître la valeur du V_{oc} . Un phénomène de compensation semble donc se manifester. En comparant ce comportement avec celui d'une cellule sans FSF en face avant, on devine que le fort niveau de dopage du FSF joue un rôle essentiel pour préserver une tension de circuit ouvert élevée. Nous tenterons d'en expliquer les raisons dans la section suivante.

A fort dopage de la base, la baisse généralisée du J_{sc} , du V_{oc} et finalement du rendement de conversion est la conséquence des recombinaisons de volume (recombinaisons Auger). Toutefois nous remarquons une baisse de seulement 2% du V_{oc} . L'impact négatif des recombinaisons sur le V_{oc} paraît être partiellement compensé par l'augmentation du dopage de la base qui tend à le faire croître. En

effet, lorsque N_b augmente (recombinaisons importantes) nous sommes dans une situation de faible injection, nous savons donc que la limite théorique supérieure du V_{oc} varie en fonction de l'équation (25) [14] :

$$V_{oc} = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left(\frac{J_{ph} \cdot \tau_0 \cdot N_b}{q \cdot n_i^2 \cdot W_b} \right) \quad (25)$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann

T la température

q la charge élémentaire

n_i la concentration de porteurs intrinsèque

W_b l'épaisseur de la base

J_{ph} le courant photo-généré

τ_0 la durée de vie des porteurs minoritaires

N_b la concentration de dopants dans la base (ici le niveau de dopage fixé)

La limite maximale du V_{oc} (et donc le V_{oc} lui-même) va être influencée à la fois par les durées de vies des porteurs et par le niveau de dopage de la base. Ces deux paramètres ont des variations inverses, mais pas équivalentes, car à fort dopage la durée de vie des porteurs minoritaires varie en N_b^{-2} avec le dopage.

Lorsque la passivation de surface est de bonne qualité, une structure sans FSF en face avant présente de bons résultats de rendement elle aussi. Pour garantir les performances il faut doper plus fortement la base, contrairement aux autres architectures avec un FSF. Un trop faible dopage diminue drastiquement le potentiel de diffusion de la jonction PN. On observe que c'est de loin le facteur le plus limitant, bien plus que les recombinaisons de surface, car on constate une chute très importante du V_{oc} tandis que le courant délivré n'est que très peu modifié. Par contre, pour des passivations de moindre qualité, les performances se dégradent très rapidement. Technologiquement, avec des couches de passivations de type $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) ou Al_2O_3 (ALD) nous sommes capables de réaliser des passivations avec des valeurs de vitesses de recombinaisons de surface S inférieures à $50 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le problème se situerait donc bien plus au niveau des contacts, où les recombinaisons de surfaces sont importantes, que sur les surfaces « libres ».

2.1.3. Influence de la géométrie du FSF de cellules minces

Nous avons pu constater que la présence d'un FSF dopé plus fortement que la base permettait de stabiliser le rendement pour de faibles valeurs de N_b . Cette stabilité des rendements pour les cas les plus favorables (FSF optimisés) masque cependant les variations observées des V_{oc} en fonction de l'épaisseur du FSF et de son niveau de dopage. Les Figure 63a et Figure 63b représentent la variation du V_{oc} en fonction de l'épaisseur du FSF, dans les cas où N_{FSF} est fixé à 10^{18} cm^{-3} (Figure 63a) et 10^{19} cm^{-3} (Figure 63b), et pour des concentrations en dopants dans la base de 10^{15} cm^{-3} (courbes rouges) et 10^{18} cm^{-3} (courbes bleues). Ces figures mettent en évidence des comportements assez différents selon les configurations. Les courbes en pointillés témoignent de l'impact assez faible des recombinaisons de surface sur les tendances.

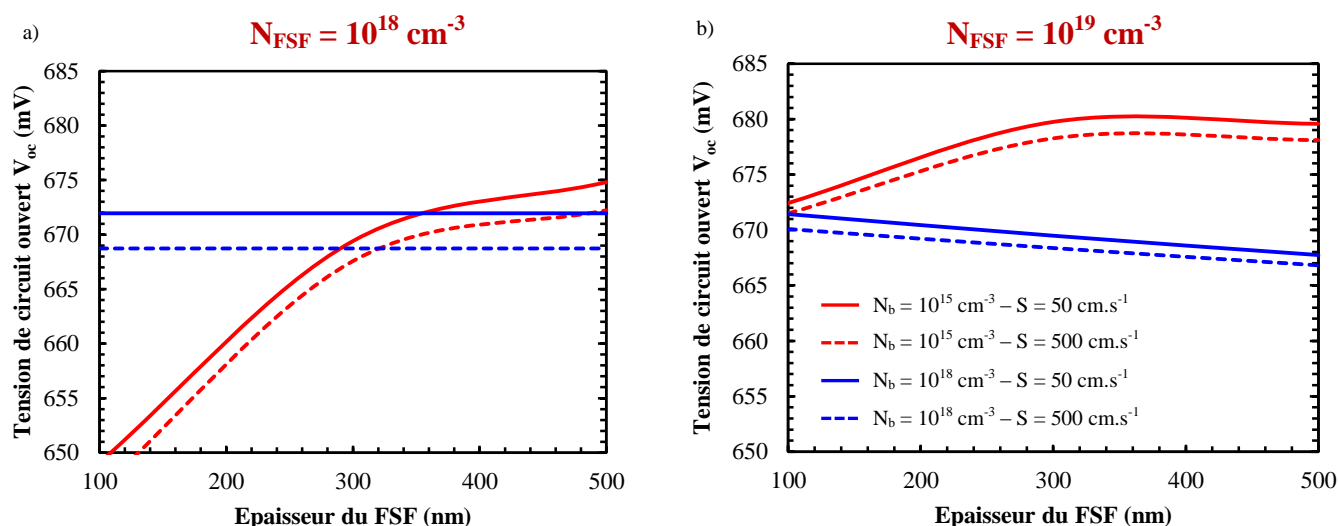


Figure 63. Evolution du V_{oc} en fonction de l'épaisseur du FSF selon le niveau de dopage de la base et des vitesses de recombinaisons de surface en face avant, a) dans le cas $N_{FSF} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, b) dans le cas $N_{FSF} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Nous pouvons ainsi constater qu'à bas niveau de dopage de la base le V_{oc} s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur du FSF. Lorsque le FSF est plus fortement dopé cette amélioration est moins élevée et le V_{oc} stagne pour les épaisseurs les plus grandes. A fort niveau de dopage de la base, le comportement est par contre radicalement différent. Dans le cas où le dopage du FSF est de 10^{19} cm^{-3} ou plus, il apparaît que la tension de circuit ouvert décroît avec l'augmentation de l'épaisseur du FSF. A fort dopage de la base le V_{oc} est déjà élevé car nous augmentons le potentiel de diffusion de la jonction PN en dopant plus fortement, mais les recombinaisons sont par contre très influentes. Lorsque le FSF est fortement dopé, les recombinaisons y sont importantes et l'augmentation de son épaisseur augmente donc le volume de matériau très recombinant, menant normalement à une diminution du V_{oc} . Dans notre cas pourtant, celui-ci évolue très peu, signe une nouvelle fois d'un phénomène de compensation.

Lorsque la base est peu dopée on devrait là-aussi constater une diminution du V_{oc} , du fait de la diminution du potentiel de diffusion et des recombinaisons dans le FSF (voir courbe cellule sans FSF). L'impact des recombinaisons est néanmoins plus faible en raison du gradient de dopage entre la base et le FSF, qui crée un champ répulsif efficace. Cela n'explique par contre pas pourquoi il existe une telle amélioration de la valeur du V_{oc} , et ce notamment dans le cas d'un FSF faiblement dopé (Figure 63a).

2.1.4. Vers un comportement dépendant d'un dopage effectif moyen de la base ?

L'amélioration de la tension de circuit ouvert en fonction de l'épaisseur du FSF ne peut pas être expliquée par des considérations de recombinaisons des porteurs de charge ou par l'amélioration du potentiel de diffusion grâce à l'augmentation du dopage de la base. Nous proposons d'introduire alors un dopage effectif moyen N_b' pour prendre en compte le niveau de dopage du FSF. Effectivement, contrairement au cas d'une cellule épaisse où la base est de deux ordres de grandeur

plus épaisse que le FSF, dans le cas d'une cellule mince l'épaisseur du FSF n'est plus négligeable et avec une différence de dopage de 10^3 cm^{-3} entre la base et le FSF, il devient nécessaire de prendre en compte l'effet du FSF. Au premier ordre, nous avons considéré que N_b' dépendait du nombre total de charges issues du dopage des volumes du FSF et de la base :

$$N_b' = \frac{N_{FSF} \cdot V_{FSF} + N_b \cdot V_b}{V_{FSF} \cdot V_b} \quad (26)$$

Avec : V_{FSF} le volume du FSF
 V_b le volume de la base.

La Figure 64 présente l'évolution du V_{oc} trouvée par simulations électriques (courbe rouge) en fonction de l'épaisseur du FSF, ainsi que les variations calculées en considérant un dopage effectif moyen (courbes violette et verte), pour un dopage faible de la base ($N_b = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

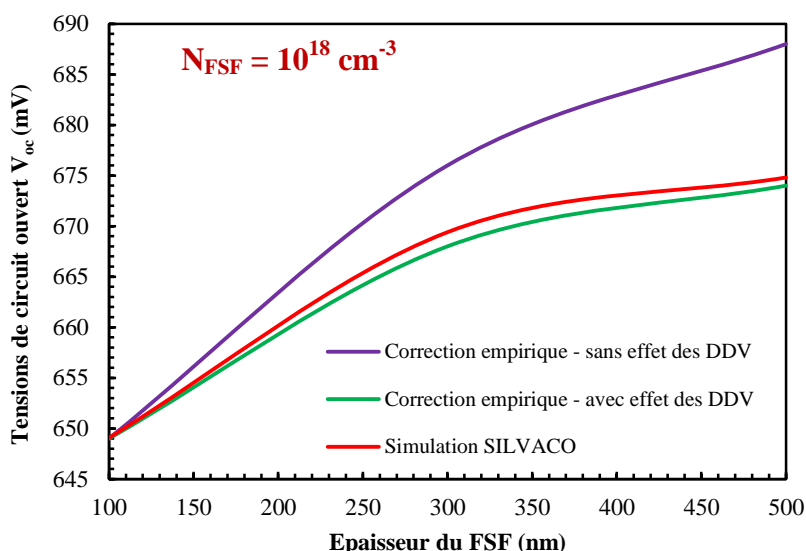


Figure 64. Evolution du V_{oc} en fonction de l'épaisseur du FSF pour différentes méthodes empiriques de calcul et comparaison avec l'évolution trouvée par simulation.

La croissance calculée du V_{oc} est supérieure aux valeurs trouvées par simulation en ne considérant que l'effet du FSF sur le dopage. L'équation (25) nous indique que la durée de vie des porteurs minoritaires doit être prise en compte pour le calcul de la limite supérieure du V_{oc} dans un cas de faible injection, où les recombinaisons de volumes sont prépondérantes. En remplaçant la durée de vie des minoritaires dans la base par une durée de vie moyenne τ_{moy} , calculée à partir des taux de génération moyen dans la base et FSF et les dimensions associées, nous avons corrigé à l'aide des durées de vies moyennes l'évolution du V_{oc} en fonction de l'épaisseur du FSF (courbe verte). Il apparaît que cette simple correction permet de mieux approcher l'évolution du V_{oc} . Appliquées au cas d'un FSF dopé à 10^{19} cm^{-3} , ces corrections ne sont par contre plus suffisantes pour décrire correctement l'évolution du V_{oc} . Des effets supplémentaires tels que le « bandgap narrowing » [6], [141] doivent être pris en compte pour mieux comprendre le phénomène de saturation observé.

2.1.5. Paramètres de la cellule optimisée

Nous avons donc étudié une structure de cellule homo-jonction mince directement inspirée des cellules classiques. Nous avons pu optimiser par simulation son architecture et nous avons montré qu'une cellule de 5 μm d'épaisseur pouvait atteindre des rendements élevés, de l'ordre de 17,5%, avec un piégeage de la lumière efficace pour atteindre des valeurs de courant de court-circuit élevées (supérieures à 30 mA). Comme notre technique d'épitaxie ne permet pas de réaliser des dopages élevés en type p, nous sommes contraints de considérer une structure avec un FSF et un émetteur optimisés pour des valeurs de dopage de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} , par ailleurs nous savons (Figure XX) que les dopages les plus élevés avec notre réacteur d'épitaxie sont obtenus pour un dopage de type n, l'émetteur sera donc de type n sur notre structure (besoin d'un dopage plus élevé). L'ensemble des paramètres optimisés est résumé dans le Tableau 8, pour une cellule de 5 μm d'épaisseur. Par ailleurs cette structure (FSF et base de type p) est directement réalisable par notre technologie d'épitaxie sur silicium poreux qui est développée pour de l'épitaxie sur substrat fortement dopé de type p (porosification de substrats type p).

Nom de la couche	Type	Dopage	Epaisseur
FSF	p	10^{18} cm^{-3}	500 nm
Base	p	10^{15} cm^{-3}	4,1 μm
Emetteur (face arrière)	n	10^{19} cm^{-3} (+ surdopage en surface)	400 nm
Condition sur S_{FAV}	$< 100 \text{ cm.s}^{-1}$		
Condition sur S_{FAR}	$< 1000 \text{ cm.s}^{-1}$		

Tableau 8. Tableau des paramètres de structure optimisés de la cellule solaire homo-jonction de 5 μm d'épaisseur

On peut remarquer que l'épaisseur du FSF optimale que nous obtenons est supérieure à la profondeur typique des motifs de structuration photonique (environ 150 à 200 nm pour les cylindres par exemple). Si le dopage est effectivement réalisé in-situ, la structuration photonique fabriquée sur la face avant créera une cellule à FSF structuré. Etudions l'impact d'une telle structure sur les performances électriques, dans le cas d'une structuration à motifs pyramidaux inversés (cas défavorable car les pyramides sont plus profondes que les cylindres).

2.2. Influence du dopage du FSF in-situ pour une cellule à structuration photonique

L'optimisation macroscopique réalisée dans les paragraphes précédents démontre qu'on peut envisager de structurer le FSF par un cristal photonique. Nous allons donc évaluer cette architecture avec une cellule pour laquelle la structuration photonique (constituée de motifs pyramidaux) est

réalisée après l'étape de dopage du FSF. La Figure 65 schématise une période optique de cellule solaire (2D) dans une configuration avec un FSF réalisé in-situ par épitaxie (Figure 65a et b) et avec un dopage du FSF par diffusion thermique (Figure 65c) conforme avec la surface.

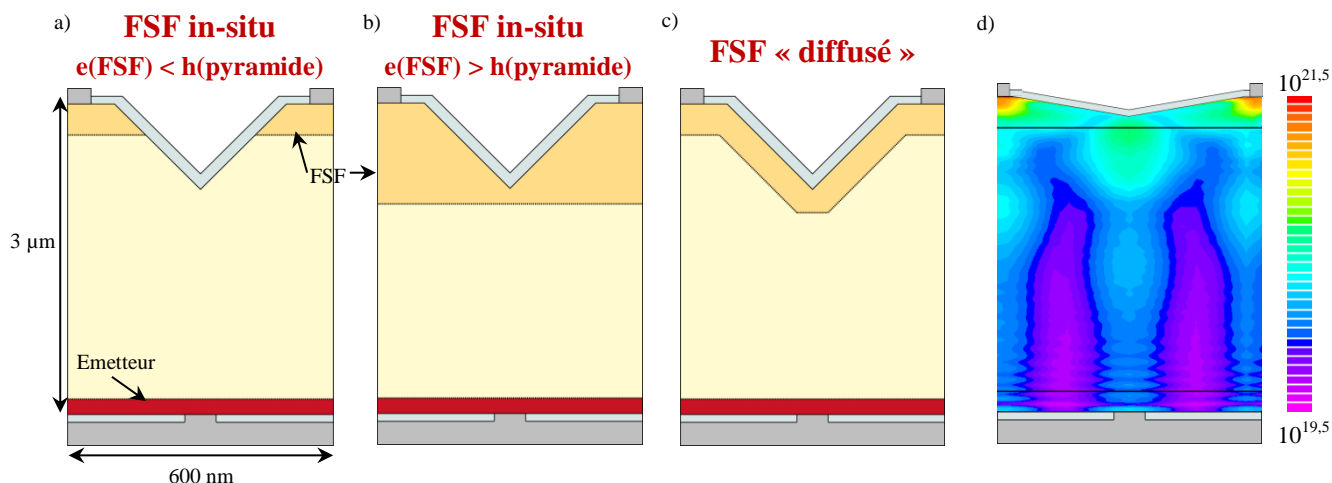


Figure 65. a) et b) Architectures de cellules solaires à structuration photonique en face avant simulées électriquement (FSF in-situ et FSF diffusé) ; c) Photo-génération (en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) implémentée durant les simulations (rouge la plus élevée et violet la moins élevée).

Les structures simulées électriquement ont une période de structuration de 600 nm, une largeur de pyramide de 546 nm ($ff = 0,83$) et une hauteur de pyramide de 385 nm, ces paramètres sont proches des paramètres optimum d'absorption maximale. Une cartographie de photo-génération modélisée par simulation optique FDTD a été injectée dans chaque simulation électrique pour calculer précisément le comportement électro-optique de chaque structure (Figure 65c). Les dopages de l'émetteur et de la base ont été fixés respectivement à 10^{20} cm^{-3} et 10^{15} cm^{-3} . Les épaisseurs de FSF testées, entre 100 nm (cas de la Figure 65a) et 400 nm (cas de la Figure 65b) dans le cas d'un FSF in-situ, permettent de considérer s'il est pénalisant ou pas de structurer jusqu'à l'absorbeur lui-même. Effectivement, lorsque l'épaisseur du FSF est inférieure à 385 nm, les parois de la pyramide ne sont que partiellement protégées par le champ électrique répulsif en surface (Figure 65a). La Figure 66 présente les configurations de FSF les plus performantes dans les trois cas décrits dans la Figure 65.

Dans une structure à FSF dopé in-situ durant l'épithaxie, seule la partie supérieure du volume structuré comporte un FSF capable de rediriger les porteurs minoritaires vers la jonction. Les parties inférieures sont donc nettement plus exposées aux défauts de passivation et bien plus sensible aux recombinaisons de surface. Cette propriété est d'autant plus critique que la topologie de la photo-génération donne un maximum d'absorption à la pointe de la pyramide (voir Figure 65c). Ce type de configuration est néanmoins très stable avec une augmentation du dopage du FSF lorsque celui-ci est très mince. Le volume de matériau fortement dopé, donc très recombinant, est extrêmement réduit en comparaison d'un FSF conforme même très mince. Il y a par contre un effet à la hausse limité sur le V_{oc} dû au volume de la zone dopée qui est trop faible, selon l'analyse des milieux effectifs proposée plus haut.

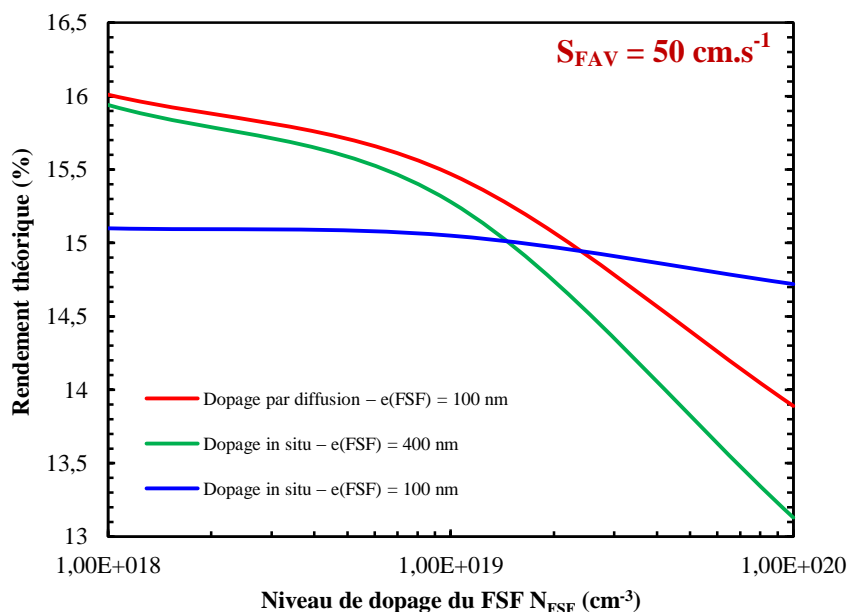


Figure 66. Evolution du rendement des différentes architectures de cellules solaires à structuration photonique simulées en fonction du dopage du FSF, pour les configurations du FSF les plus performantes : dopage in-situ épaisseur 100 nm, dopage in-situ épaisseur 400 nm et dopage par diffusion épaisseur 100 nm.

Dans ces configurations, les meilleures performances sont trouvées pour un FSF peu dopé à la fois dans le cas d'un dopage in-situ et avec un dopage conforme, pour lesquels les meilleurs rendements sont très proches. Ce résultat, légèrement différent de celui retrouvé lors des simulations sur des structures planes (section 2.1.2, Figure 62a), est la conséquence d'une absorption bien plus élevée proche de la surface dans le cas d'une cellule structurée (voir Figure 65c). Ces structures sont donc plus sensibles aux recombinaisons dans le FSF qui doivent être évitées au maximum, impliquant un amincissement du FSF. On observe alors une chute de près de 5% du courant de court-circuit ainsi qu'une chute d'environ 11% de la tension de circuit ouvert entre les cellules à FSF peu dopé et fortement dopé. Comme dans le cas de nos précédentes simulations, le V_{oc} doit être négativement impactée par le « bandgap narrowing », ce qui peut aussi expliquer cette chute importante.

Dans le cas de notre bâti d'épitaxie, le dopage maximal du FSF correspond à des niveaux de dopages au plus de $10^{19} cm^{-3}$: cette limitation permet de réaliser les structures avec les meilleures performances. Selon notre analyse, la structuration du FSF lors des étapes de gravure de la face avant n'est pas limitante tant que l'épaisseur du FSF est légèrement supérieure à la profondeur de gravure. Afin de compléter notre étude, nous allons conduire une analyse de la dégradation électrique induite par la structuration du FSF. En effet, cette couche étant la plus conductrice de notre structure, nous allons considérer au premier ordre que les porteurs la parcourent pour rejoindre les électrodes métalliques.

2.3. Estimation de la dégradation de la résistance série pour un FSF structuré (motifs pyramidaux)

A partir de l'équation (22) déterminée section 1.2.2 et des valeurs des coefficients de dégradation de la conductivité r déterminés section 1.2.1, nous pouvons intégrer sur la hauteur du motif l'impact de la résistance série à grande échelle. La couche de FSF étant très fine, nous allons supposer que le transport latéral se fait à travers différentes couches d'épaisseur dz pour lesquelles nous avons une dégradation $r(z)$ de la résistance locale, avec une analyse proche de celle faite dans la section 1.2.1. En calculant la résistance équivalente à toutes les résistances dégradées en parallèle depuis chaque couche d'épaisseur dz , on obtient une dégradation effective r_{eff} telle que :

$$r_{eff}^{-1} = \int_{z=0}^{z=e(FSF)} r(z)^{-1} \cdot dz \quad (27)$$

Nous avons utilisé l'expression de r_{eff} (27) obtenue pour calculer la dégradation effective de la conduction latérale d'un FSF structuré par des pyramides inversées pour différents ff et différentes hauteurs de FSF (Figure 67).

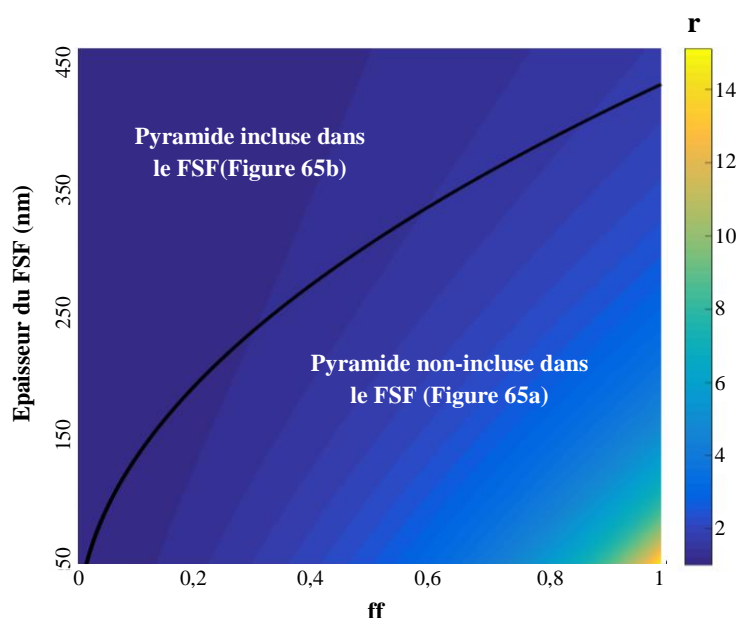


Figure 67. Evolution du coefficient de dégradation de la résistance r_{eff} dans un FSF structuré par des pyramides inversées pour différents ff et épaisseurs de FSF lorsque la période est fixée à 600 nm ; la ligne noire délimite la zone pour laquelle la pyramide est partiellement incluse dans le FSF (au-dessus) ou totalement (en-dessous).

On remarque que dans le cas de notre optimum (FSF de 400 nm, période de 600 nm, avec un ff de 0.83), le coefficient de dégradation ne vaut que 1,6, malgré la taille importante des pyramides. De façon plus générale, la valeur maximale du coefficient de dégradation pour des pyramides totalement incluses dans le FSF est égale à 1,75 ($ff = 1$, et hauteur supérieure à 425 nm). Pour un FSF de 100 nm, la dégradation se limite au plus à 7.8 pour $ff = 1$. Comme dans le cas de la nouvelle structure HIT présentée, l'effet de la structuration de la couche fortement conductrice est limité (dégradation due à l'augmentation de la résistance série inférieure à 1% relatif). La résistance électrique sur de grandes surfaces de ce type de FSF ne sera donc pas un facteur de pertes important.

2.4. Procédé de fabrication de cellules solaire mince homo-jonction à dopage in-situ

Les grandes étapes technologiques permettant la réalisation de cellules solaires minces homo-jonction dotées de structure photoniques ont été définies et développées dans les parties précédentes. La Figure 68 donne un aperçu du procédé global de fabrication d'une telle cellule à partir de la croissance par épitaxie de la couche active. Sur cette figure on peut d'emblée constater l'avantage d'un procédé à dopage in-situ, plus simple en éliminant les 4 étapes liées à la diffusion de l'émetteur et du FSF (étapes en rouge). L'élimination de ces étapes représente un gain technologique important car elles font intervenir des procédés haute température ainsi que des nettoyages chimiques des échantillons.

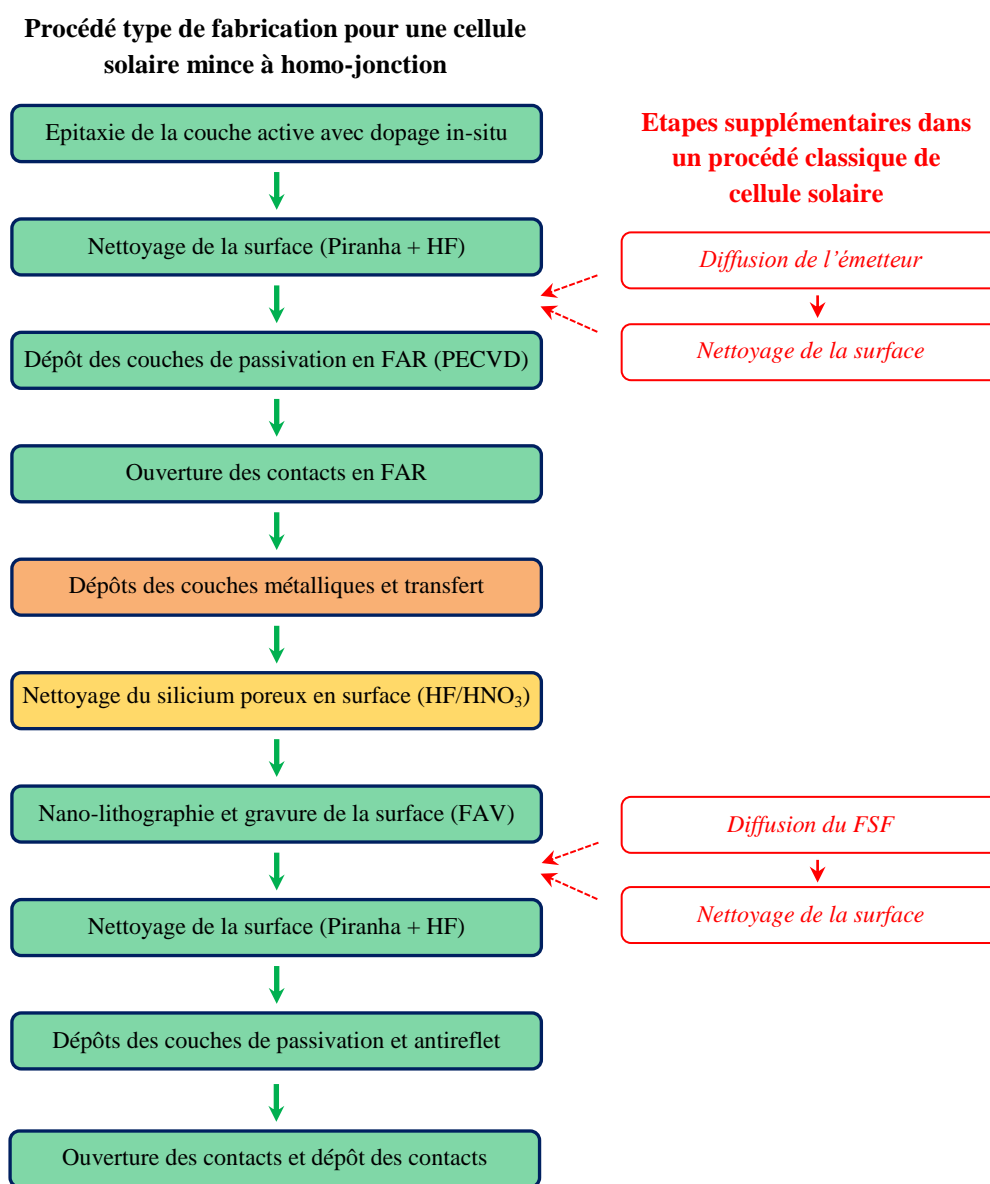


Figure 68. Procédé de fabrication défini pour une cellule solaire mince homo-jonction.

Dans le procédé présenté en Figure 68, nous avons représenté en vert les étapes intégralement maîtrisées. Les deux étapes de couleurs différentes doivent quant à elles encore faire l'objet de développements, particulièrement l'étape de transfert des couches minces qui n'a montré qu'un succès limité pour des couches aussi minces. Pour l'étape de nettoyage de la surface après transfert, nous maîtrisons parfaitement la technologie de nettoyage des résidus de silicium poreux. Cependant, intégrée dans un procédé global de fabrication elle peut être une étape délicate. En effet, notre solution de transfert de couches minces par l'intermédiaire d'une couche conductrice nous permet d'envisager deux types de transfert et de prise de contact :

- Un transfert sur un substrat conducteur tel que du silicium fortement dopé et une prise de contact en face arrière du support
- Un transfert sur un substrat isolant tel que du verre et une prise de contact déportée sur le bord de la cellule.

Notre approche d'une prise de contact déportée diffère de celle développée notamment par l'IMEC ou le LPICM [61], [142]. Tandis que leur procédé comporte une étape de gravure de l'intégralité de la couche de silicium sur un bord pour révéler la métallisation en face arrière, notre couche intermédiaire métallique pour le transfert nous permet une prise de contact directe tant que la surface de la couche reportée est légèrement inférieure à celle du support de transfert. La prise de contact s'effectue alors directement sur le métal restant sur le bord. Une telle structure impose d'une part de disposer d'une couche intermédiaire après transfert suffisamment conductrice latéralement pour permettre de collecter efficacement les porteurs, d'autre part de ne pas dégrader les zones métalliques non protégées par le silicium lors des étapes de nettoyage chimique (dont l'étape de retrait des résidus de silicium poreux). La Figure 69 présente un principe simple imaginé pour protéger les métallisations tout en permettant un nettoyage intégral de la surface, et faisant appel aux effets de capillarité et des forces de tension de surface. Après le transfert de la couche épitaxiée l'objectif est de déposer une résine de lithographie suffisamment épaisse autour de la couche reportée. Par capillarité la résine s'uniformise alors autour de la couche sans toutefois déborder sur sa surface, grâce aux effets de tension de surface sur les bords. Après recuit de la résine il est alors possible de nettoyer les surfaces sans détériorer les métallisations.

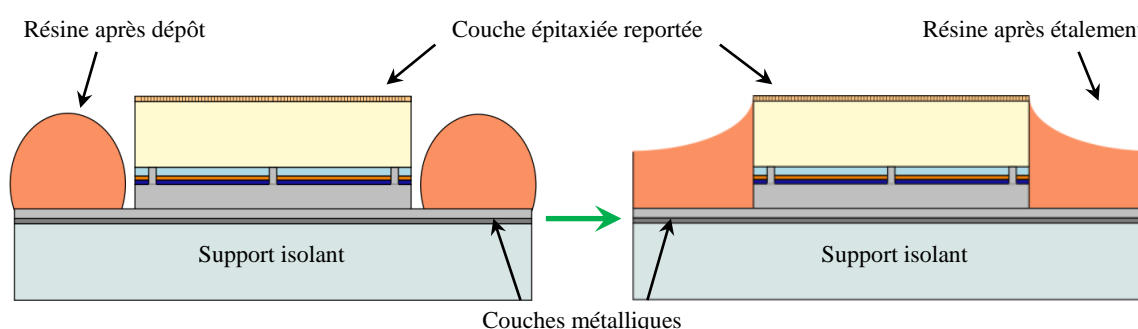


Figure 69. Utilisation de résine épaisse pour protéger les métallisations autour de la couche épitaxiée reportée.

Ainsi nous avons proposé une structure de cellule solaire en couche mince à homo-jonction de silicium permettant d'atteindre des rendements élevés tout en garantissant un procédé simplifié de fabrication et dont nous possédons le savoir-faire technologique. L'optimisation de l'architecture de la cellule a permis de mettre en évidence la bonne compatibilité de hauts rendements avec les atouts du

procédé de croissance par épitaxie et dopage in-situ de la couche active. Cependant notre maîtrise des différentes étapes de conception n'a pas pu être exploitée pour la fabrication de cellules solaires en raison de défaillances techniques de certains équipements au sein du laboratoire.

3. Conclusion du chapitre

Nous avons donc étudié deux principaux concepts de cellules en couches minces à haut-rendement, à savoir l'architecture à hétéro-jonction de silicium et l'architecture homo-jonction optimisée. Concernant l'architecture de cellule HIT, nos études ont rapidement mis en évidence l'importance des pertes optiques associées à la forte absorption du silicium amorphe et d'une couche de TCO sur la face avant. Nous avons donc proposé une nouvelle stratégie pour limiter ces pertes : structurer les couches de silicium amorphe et de TCO en face avant, de la même façon que la couche active de silicium, afin de réduire la quantité de matériau absorbant. Par simulation FDTD nous avons démontré une augmentation de l'absorption dans la couche active de 6%. Cette nouvelle approche induit accroissement de la résistance série qui peut être partiellement compensé par une réduction modérée de la distance et de la taille des doigts de métallisation (en face avant) qui collectent les charges. Le second effet électrique concerne une plus grande sensibilité aux recombinaisons de surface sur le motif lui-même. Une passivation conforme, à l'aide d'un dépôt par ALD, doit permettre d'en limiter les effets.

Pour éliminer totalement les couches absorbantes en face avant et simplifier la conception de la cellule, nous avons ensuite étudié une architecture homo-jonction. Grâce aux outils de simulation électro-optique, nous avons montré que ces types de cellules minces peuvent rivaliser avec les technologies classiques, avec des rendements théoriques supérieurs à 17% pour une épaisseur de seulement 3 μm . De plus, le procédé d'épitaxie des couches minces de silicium permet une simplification du procédé production lorsque l'intégralité des dopages des différentes zones est réalisé in-situ, durant la croissance. Cette rationalisation des étapes de production conduit à une solution technologique très stable et performante électriquement.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1. Conclusion générale

Abondantes et respectueuses de l'environnement les énergies renouvelables sont désignées comme des pièces maîtresses dans l'évolution des méthodes de production d'énergie. Le solaire photovoltaïque est l'une des voies les plus efficaces pour mener à bien la transition énergétique mais son développement est encore freiné par les considérations économiques trop souvent basées sur un retour sur investissement immédiat. La filière silicium, qui domine la production d'énergie photovoltaïque, doit donc encore s'adapter et réduire ses coûts de production pour gagner en crédibilité auprès du consommateur et du monde économique. Pour cela, la filière de cellules solaires en couches minces de silicium peut être une solution qui s'appuie sur deux atouts : une réduction attendue des coûts associée à la diminution des besoins en matériau et son intégration dans le marché des modules solaires souples et légers.

Ce travail de thèse s'est inscrit dans cette démarche et avait pour objectif le développement de technologies de fabrication et la conception de cellules en couches minces de silicium monocristallin à haut rendement, à partir de couches épitaxiées.

Les travaux menés sur la face arrière des cellules ont permis de concilier un procédé de transfert de couches minces fondé sur des techniques de soudage de substrats de silicium, avec les traitements de la surface de la couche active visant à limiter l'impact des défauts d'interface. Deux procédés de soudage, utilisant des couches métalliques, ont été mis au point pour le collage de substrats de silicium sur un support étranger, soit lui-aussi en silicium (conducteur), soit en verre (isolant et transparent) : d'une part un procédé de recuit rapide à température élevée (de 600°C à 750°C), d'autre part un soudage localisé par impulsion laser. L'emploi d'une couche intermédiaire conductrice pour le report de la couche active de la cellule permet de mettre en place une stratégie simple pour la prise de contact sur la face arrière, soit grâce à un support conducteur, soit par une prise de contact déportée sur le bord de la cellule grâce à la bonne conduction électrique latérale de la soudure. Les couches utilisées pour le soudage (dans les deux procédés) ont été généralement des couches épaisses d'aluminium, de plus de 500 nm d'épaisseur pour le procédé de recuit haute température, ou de plusieurs micromètres d'épaisseur pour le procédé laser afin de ne pas endommager la surface de la cellule. Ces deux technologies ont permis de souder avec succès des substrats de silicium épais sur des supports en silicium et en verre (verre uniquement pour le procédé laser) sans ajouter de défauts d'interfaces à la surface du silicium. Chaque procédé possède toutefois ses limitations intrinsèques. Le procédé haute température, plutôt destiné à une approche homo-jonction, est plus robuste. Cependant, les forces de tension superficielle s'appliquant à la couche de métal fondu créent des lacunes de plusieurs dizaines de micromètres dans la soudure. Ces lacunes réduisent la qualité et l'homogénéité du transfert de couches et contraignent par ailleurs fortement les couches très minces de silicium (moins de 20 μm) qui se fissurent. Plusieurs voies ont été explorées pour résoudre ce problème : l'insertion d'une couche intermédiaire de diélectrique sur les surfaces en silicium et l'ajout d'une couche intermédiaire de titane pour augmenter le mouillage de l'aluminium en fusion ou bien encore le dépôt en surface d'une couche mince de silicium pour éviter l'oxydation de la couche d'aluminium. Électriquement, ces solutions ont fait preuve d'une certaine efficacité, mais elles n'ont pas permis d'éliminer complètement les cavités présentes à l'interface de collage. Pour autant, appliqué à des couches suffisamment épaisses, plus de 20 μm / 30 μm , ce procédé permet de réaliser des transferts résistants mécaniquement. L'approche laser, destinée à un procédé basse température pour des structures à hétéro-jonction, est beaucoup plus homogène mais nécessite des précautions

particulières pour éviter un échauffement trop important des couches de passivation en surface du silicium. Les principales difficultés de cette technologie résident dans le fait de travailler en atmosphère non contrôlée, ce qui favorise l'oxydation de la couche de métal chauffée, ainsi que dans le délicat compromis entre quantité de matière de soudage et fluence du laser, afin de solidariser fortement le substrat sur son support sans impact sur la surface. Il est de plus possible d'envisager d'adapter cette technique de soudage à des supports souples en polymères.

Par ailleurs, les étapes technologiques associées à la structuration optique de la face avant des cellules en couches minces ont été perfectionnées pour améliorer la polyvalence des procédés existants et diminuer leur impact sur les performances électriques. La lithographie laser interférentielle a été le point d'origine des travaux sur la structuration des surfaces du silicium par cristaux photoniques. Combinée à des gravures par voie sèche comme la gravure RIE ou par voie humide telle que la gravure TMAH (ou KOH), elle permet de réaliser des réseaux de structuration 2D à motifs cylindriques ou pyramidaux qui favorisent l'absorption de la lumière. L'application de ces procédés à des couches minces épitaxiées a marqué une difficulté dans la fabrication de structures par gravure par voie humide à cause des défauts structuraux intrinsèques de ces couches. Nous avons dû associer les étapes de gravure sèche et humide pour obtenir finalement des structurations satisfaisantes. Les structures réalisées peuvent, dans le cadre d'un procédé de cellule solaire, être passivées avec efficacité par des couches déposées soit par PECVD (a-Si:H ou SiN_x:H), soit par ALD (Al₂O₃). La caractérisation des recombinaisons de surface a cependant montré l'importance de la conformité du dépôt de passivation sur les structures avec des motifs aux flancs abrupts (cylindres), d'autant plus si ceux-ci sont légèrement rugueux (à cause du procédé de gravure). Les dépôts d'alumine par ALD permettent dans ce cas de fournir les meilleures passivations de surface. Les couches de silicium amorphe, indispensables dans une architecture de cellule HIT, ne sont pas toujours optimisées pour des structurations de ce type-là, et les pertes en rendement causées peuvent être importantes.

Enfin, notre démarche nous a conduits à étudier globalement les différents concepts de cellules en couches minces à haut-rendement, à savoir l'architecture à hétéro-jonction de silicium et l'architecture homo-jonction. Motivée par les récents records démontrés par les cellules HIT, l'optimisation d'une structure de cellule ultra-mince HIT pour atteindre de forts rendements a mis en évidence l'importance des pertes optiques associées à la présence de silicium amorphe et d'une couche de TCO sur la face avant. Nous avons adopté une stratégie pour limiter ces pertes en structurant, de la même façon que la couche active de silicium, les couches de silicium amorphe et de TCO en face avant. Une augmentation de 6% de l'absorption est attendue grâce à cette approche, intégralement transformable en une augmentation du rendement de conversion, à la condition de réussir à passiver efficacement les zones non couvertes par l'émetteur en silicium amorphe. Grâce à un modèle théorique nous avons pu estimer que la suppression d'une partie de la couche de TCO n'a que très peu d'impact sur la résistance série de la cellule, si bien que les gains optiques espérés seraient préservés. Une stratégie visant à réduire, voire éliminer les absorptions parasites nous pousse aussi à étudier les cellules à homo-jonction de silicium, dont la face avant n'accueille qu'une couche de diélectrique (ou multicouche diélectrique), non absorbante. Grâce aux outils de simulation électro-optique, nous avons montré que ces architectures de cellules peuvent rivaliser avec des cellules à hétéro-jonction, en garantissant pour des couches actives de bonne qualité des rendements très élevés, supérieurs théoriquement à 17% pour une épaisseur de seulement 3 μm. Le procédé d'épitaxie des couches minces de silicium permet notamment des gains de coûts de production lorsque l'intégralité des dopages sont réalisés in-situ, durant la croissance. Cette rationalisation des étapes de production est aussi une solution technologique très stable et performante électriquement.

L'ensemble des études présentées dans ce manuscrit montrent que les technologies de cellules photovoltaïques en couches minces de silicium monocristallin épitaxié ont un fort potentiel de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. L'étape technologique la plus contraignante reste l'étape de transfert des couches très minces, d'une épaisseur inférieure à quelques micromètres, les performances obtenues nous ont convaincus qu'un procédé de soudage est une solution efficace. L'étude de nouvelles configurations de structurations de surface peut aussi être un point de diversification du travail jusque-là accompli, pour maximiser les performances optiques. Pour cela, des réseaux de structurations pseudo-désordonnés, l'intégration de réseaux en face avant et en face arrière ou bien encore l'étude d'orientations différentes du silicium pour la fabrication de motifs non-conventionnels sont des pistes intéressantes. Les perspectives de ce travail de thèse dépassent aussi le seul cadre de la filière silicium. Par exemple, la fabrication de cellules tandem Si/GaAs ou Si/pérovskite à partir de couches minces de silicium est une voie de recherche innovante. Dans ces structures, il serait possible, théoriquement, d'optimiser l'épaisseur de la couche de silicium pour obtenir un accord entre les courants fournis par la jonction supérieure et la jonction inférieure pour des dispositifs 2-terminaux.

2. Perspectives

Dans cette partie nous évoquons des concepts prospectifs prometteurs et dont le développement était encore en cours à la fin de la période thèse : d'abord un procédé de soudage par capillarité pour le transfert de couches minces épitaxiées, puis une étude menée sur la fabrication de cristaux photoniques originaux sur du silicium (111).

2.1. Soudage de substrats de silicium : vers des interfaces micro-structurées ?

Les résultats des tests de soudage de substrats de silicium exposés dans le chapitre II nous indiquent que la capillarité est le principal phénomène à maîtriser pour rendre notre procédé de soudure plus efficace et plus homogène. L'optimisation des empilements de couches, en ajoutant notamment de l'oxyde de silicium et du titane comme couches intermédiaires et une couche mince de silicium en surface de l'aluminium semblent donner une direction à suivre pour garantir de bonnes conditions de soudure. Toutefois ceci n'est pas une réponse suffisante et l'augmentation de l'épaisseur d'aluminium devra être elle aussi étudiée plus précisément. Nous proposons cependant un design nouveau pour rendre plus homogène les couches de soudures et qui, nous le pensons, permettra de transformer les effets négatifs de la capillarité en avantages. Notre proposition, schématisée par la Figure 70, consiste à structurer à une échelle micrométrique le substrat de support (ou la lame de verre) afin de créer des plots (ou des pointes) espacés, d'une distance de l'ordre de la dizaine de micromètres, et d'une hauteur adaptée à l'épaisseur des couches métalliques déposées pour le soudage (hauteur de l'ordre du micromètre). Cette structuration augmentera dans un premier temps l'adhérence du métal à la surface grâce à la rugosité créée, elle favorisera aussi la création de points de jonction entre les couches métalliques en fusion de part et d'autre de l'interface de soudure, finalement une relaxation partielle des contraintes est attendue à l'interface de soudure. Par capillarité le métal pourra s'agréger autour de ces points de soudure pour former un maillage serré de soudures locales. La continuité électrique sera alors assurée par la couche de titane sur le support.

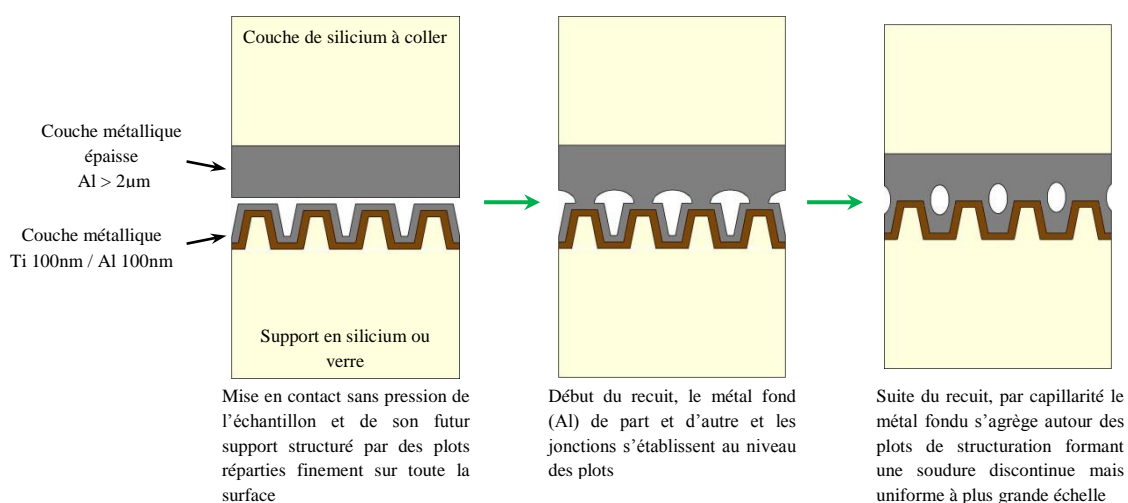


Figure 70. Schéma du principe proposé de soudure par capillarité grâce à la structuration de la surface du support de collage avec des plots micrométriques distribués sur la surface et assez proches (intervalle de l'ordre de quelques micromètres probablement).

2.2. Cristaux photoniques sur silicium : l'originalité de la structuration du silicium (111)

Bien que très performants, les cristaux photoniques produits par gravure du silicium (100) sont généralement contraints par la cristallographie du silicium. En explorant d'autres orientations cristallines pour des wafers de silicium il est possible de réaliser des structurations avec des motifs aux formes et symétries différentes. Nous allons présenter dans cette partie les topographies de cristaux photoniques qu'il est possible de fabriquer dans le silicium d'orientation (111).

Cristallographie du silicium (111)

Habituellement nous parlons des plans denses du silicium (100) pour les structurations par gravure chimique de substrats. Ces plans sont alors orientés à $54,7^\circ$ par rapport au plan (100) et forment une base carrée. Cela permet alors de former des pyramides. Pour un substrat de silicium (111) le plan de la surface est lui-même un plan dense. En exploitant le procédé de gravure mixte comme nous l'avons fait dans le chapitre III (section 2.2.1), il est alors possible de révéler de nouveaux plans denses. Dans une maille de silicium ces plans recherchés sont les plans (-111), (1-11) et (11-1). La particularité de ces plans est qu'ils forment une base triangulaire avec des angles aux sommets de 60° . Ils sont aussi orientés à $70,5^\circ$ par rapport au plan (111). En théorie nous pouvons imaginer fabriquer des cristaux photoniques à motifs quasi-tétraédriques ou à base hexagonale en maîtrisant correctement les différents procédés de gravure. La Figure 71 schématise les motifs envisagés à partir de la gravure par plasma d'un trou circulaire dans le silicium. Dans le cas d'un trou étroit et profond, on s'attend à obtenir un tétraèdre tronqué, tandis qu'un trou large et peu profond donnerait plutôt un motif hexagonal dont la géométrie varie avec la profondeur.

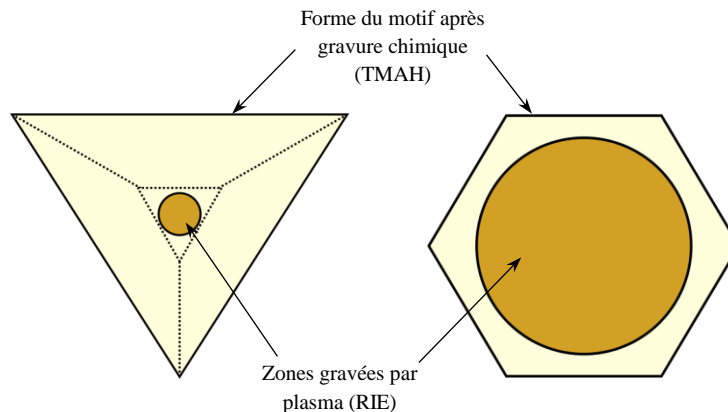


Figure 71. Schémas des formes de motifs imaginés après un procédé à gravure mixte sur du silicium (111) ; à gauche une forme de tétraèdre tronqué (le fond est un plan dense), à droite un hexagone (attention, non représenté, les plans verticaux sont légèrement inclinés).

Procédé à gravure mixte et compétition entre gravure sèche et humide

A l'aide d'un procédé de nano-lithographie et d'une gravure mixte, comme décrit en Figure 72, il est possible de réaliser des cristaux photoniques périodiques à maille carrée et à trous

hexagonaux. L'étape de gravure RIE sera nécessairement plus longue car la profondeur des motifs hexagonaux sera principalement déterminée par la profondeur du trou gravé par plasma. La gravure humide elle aussi est allongée. Selon la taille des trous réalisés par lithographie puis gravure plasma, la durée de cette étape peut très sensiblement varier. Par exemple sur des trous de diamètre inférieur à 200 nm il faut en général environ 6 min pour faire apparaître des hexagones réguliers.

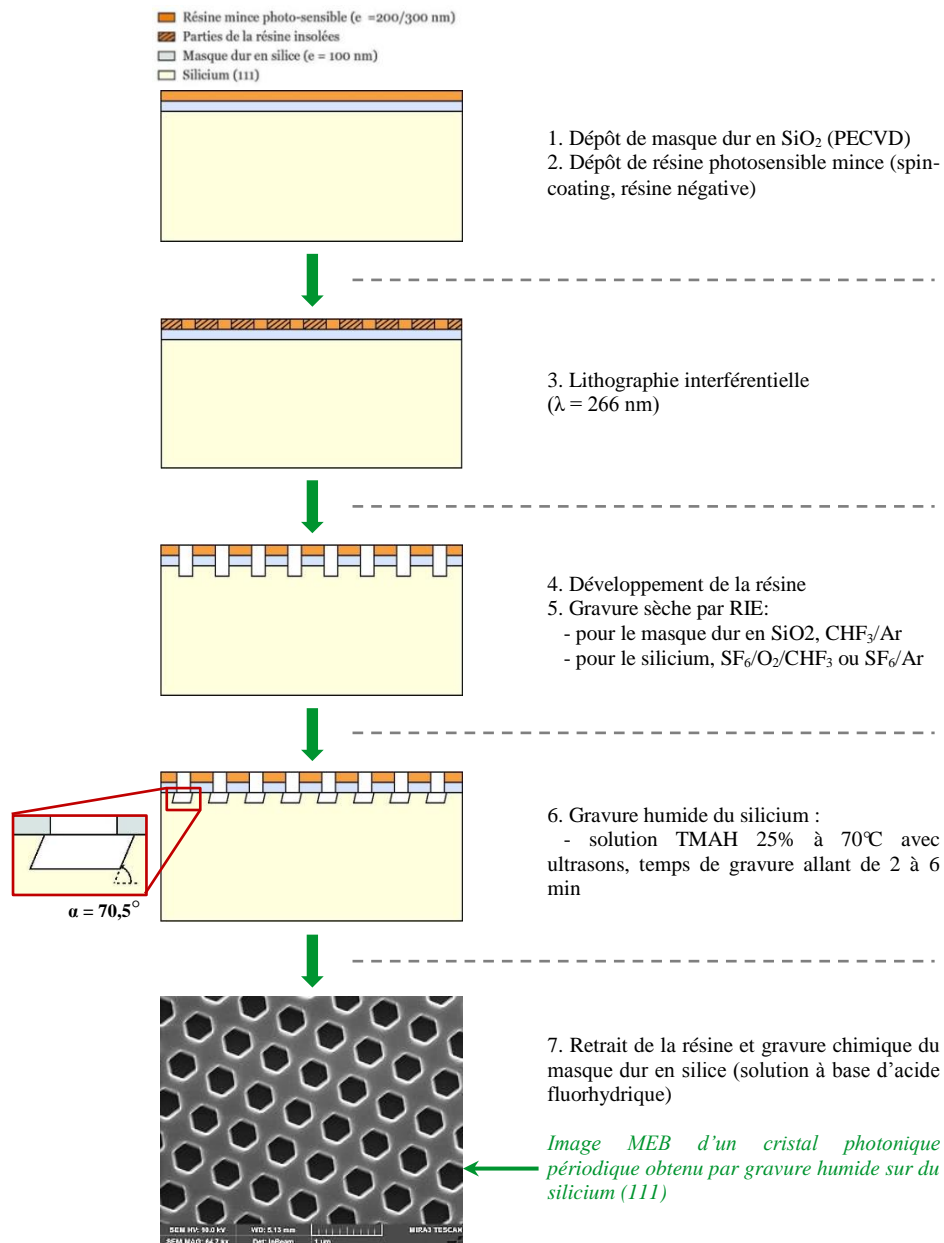


Figure 72. Procédés de lithographie interférentielle et gravures pour réaliser des cristaux photoniques à trous hexagonaux dans du silicium (111).

Morphologie des motifs de structuration : Des réseaux 2D à motifs hexagonaux vers des réseaux 1D de nano-murs inclinés

La Figure 73 donne un aperçu des structurations obtenues selon la taille des trous réalisés par

lithographie : une structuration à partir d'un cristal photonique avec un ff égal à 0,18 (Figure 73a) ou avec un ff égal à 0,45 (Figure 73b). On remarque aussi l'inclinaison des flancs des hexagones, respectant les conditions cristallographiques énoncées en début de partie. Cette caractéristique donne d'ailleurs naissance à un profil irrégulier dans la profondeur des motifs. En effet, les différents flancs de chaque motif sont une alternance de flancs « rentrants » vers le centre du motif (en bleu sur la Figure 73c) et de flancs « sortants » en direction de l'extérieur du motif (inclinés « négativement », en rouge sur la Figure 73c), inclinés à $70,5^\circ$ par rapport à l'horizontale. Notons que les côtés parallèles des hexagones sont de chacune des deux sortes.

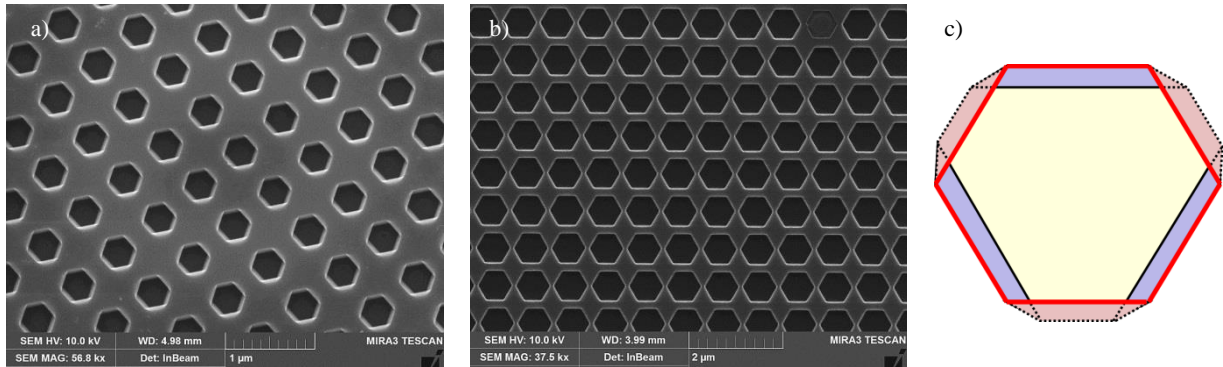


Figure 73. Images MEB de cristaux photoniques à trous hexagonaux obtenus dans du silicium (111) pour différents paramètres de lithographie ; a) lithographie interférentielle - $ff_{\text{trous ronds}} = 0,18$, b) lithographie par nano-impession - $ff_{\text{trous ronds}} = 0,45$; c) schéma des parois du motif hexagonal dans le silicium (111), la base supérieure du motif correspond à la ligne rouge.

L'intersection des plans favorise la gravure des plans rentrants, ce qui aboutit à des géométries « tétraédriques » lorsque la gravure chimique est prolongée. Cette particularité peut être à la fois un avantage et un inconvénient. C'est un inconvénient car en allongeant la durée de gravure on ne peut pas augmenter la taille des motifs en conservant leur aspect hexagonal. Il faudra alors réaliser des trous cylindriques d'un diamètre particulier pour disposer de motifs hexagonaux aux dimensions recherchées. C'est néanmoins un avantage car un temps de gravure plus long permettrait en théorie de réaliser de nouveaux motifs en forme de tétraèdres tronqués. La Figure 74 synthétise, à travers des observations expérimentales, les différents stades de motifs possibles en fonction du temps de gravure chimique.

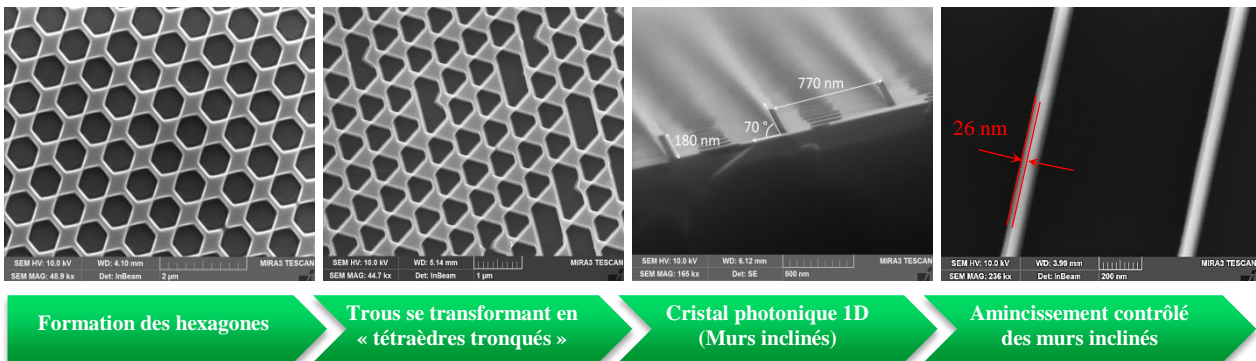


Figure 74. Images MEB démontrant l'évolution de la forme des trous du cristal photonique avec l'augmentation du temps de gravure humide TMAH (les gravures n'ont pas été faites sur les mêmes échantillons).

Ainsi après la formation des hexagones nous constatons que les motifs se déforment et trois côtés deviennent dominants (les flancs rentrants). L'échantillon montré avait cependant des trous trop grands pour permettre la création de motifs triangulaires (tétraédriques s'ils sont assez hauts). Lorsque les motifs sont trop proches, les sommets de deux motifs se rejoignent rapidement. Des motifs plus longs sont alors formés. On remarquera alors que les motifs se regroupent selon une direction préférentielle. Dans la direction où les flancs de deux motifs sont parallèles la gravure est beaucoup moins dynamique. Après ce stade, nous pouvons profiter de cet effet pour poursuivre la gravure et créer un réseau 1D de murs inclinés de silicium. Ce type de technique, en comparaison des réseaux 1D formés classiquement par lithographie et gravure sèche, a l'avantage de permettre de créer facilement des réseaux 1D avec des grands facteurs d'aspect. La cinétique de gravure lente favorise aussi le contrôle de la largeur des motifs, aux surfaces très lisses (plans atomiques). En perfectionnant notre maîtrise du seul procédé de gravure chimique TMAH nous sommes parvenus à réaliser des réseaux 1D avec des murs d'une largeur de 26 nm, espacés de plus de 700 nm et d'une hauteur de 190 nm. Cette valeur est à ce jour la plus faible valeur atteinte avec une seule technique de gravure TMAH ou KOH, sans recourt à des étapes d'oxydations multiples du silicium. Pour un procédé plus aboutit, il serait théoriquement possible d'atteindre des dimensions inférieures à 10 nm, qui constitue généralement une limite de dimension pour l'apparition des premiers effets de confinement quantiques.

Cette nouvelle famille de motifs de structuration pour les cellules solaires en couches minces possède donc certains avantages, dont l'un des principaux est la qualité des surfaces qui présentent moins de défauts grâce à la technique de gravure chimique. D'un point de vue optique, des premiers résultats de simulation sont encourageant sur les structurations 1D avec des murs inclinés. Nous allons donc poursuivre nos travaux de simulation pour mieux comprendre les propriétés de ces réseaux (1D et 2D).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] International Energy Agency, “Global EV Outlook 2016 Beyond one million electric cars,” 2016.
- [2] IRENA, “Renewable Power Generation Costs in 2014 : An Overview,” 2015.
- [3] International Energy Agency, “Technology Roadmap Solar Photovoltaic Energy,” 2014.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (Version 45),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2015.
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3],” *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, 1954.
- [6] A. Schenk, “Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 7, pp. 3684–3695, 1998.
- [7] J. Nelson, “The Physics of solar cells.” pp. 1–14, 2003.
- [8] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [9] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells,” vol. 3, no. 4, pp. 1184–1191, 2013.
- [10] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J. F. Nijs, R. P. Mertens, and R. VanOverstraeten, “Low cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells,” *Proc. Ieee*, vol. 85, no. 5, pp. 711–730, 1997.
- [11] M. A. Green, *SILICON SOLAR CELLS - Advanced Principles & Practice*. Sydney, Australia: Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995.
- [12] A. Ricaud, *Photopiles solaires*. Lausanne, Suisse: Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [13] W. C. O’Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, *Handbook of semiconductor silicon technology*. Noyes Publications, 1990.
- [14] M. A. Green, “Limits on the Open-circuit Voltage and Efficiency,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-31, no. 5, pp. 671–678, 1984.
- [15] E. Yablonovitch and G. D. Cody, “Intensity Enhancement in Textured Optical Sheets for Solar-Cells,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 29, no. 2, pp. 300–305, 1982.
- [16] M. A. Green, “Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: Analytical solutions,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 235–241, 2002.
- [17] D. M. Callahan, J. N. Munday, and H. A. Atwater, “Solar Cell Light Trapping beyond the Ray Optic Limit,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 214–218, Jan. 2012.
- [18] D. Muñoz, P. Carreras, J. Escarré, D. Ibarz, S. Martín de Nicolás, C. Voz, J. M. Asensi, and J. Bertomeu, “Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 12, pp. 3578–3580, 2009.
- [19] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J. F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, and M. Lemiti, “Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2319–2328, 2006.
- [20] I. Massiot, “Design and fabrication of nanostructures for light-trapping in ultra-thin solar

- cells,” *Thesis*, 2014.
- [21] L. Wang, F. Wang, X. Zhang, N. Wang, Y. Jiang, Q. Hao, and Y. Zhao, “Improving efficiency of silicon heterojunction solar cells by surface texturing of silicon wafers using tetramethylammonium hydroxide,” *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 619–624, 2014.
- [22] G. Gomard, R. Peretti, E. Drouard, X. Meng, and C. Seassal, “Photonic crystals and optical mode engineering for thin film photovoltaics,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 8, 2013.
- [23] Y. Park, E. Drouard, and O. El Daif, “Absorption enhancement using photonic crystals for silicon thin film solar cells,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 16, 2009.
- [24] C. Trompoukis, I. Abdo, R. Cariou, I. Cosme, W. Chen, O. Deparis, A. Dmitriev, E. Drouard, M. Foldyna, E. G.-Caurel, I. Gordon, B. Heidari, A. Herman, L. Lalouat, K.-D. Lee, J. Liu, K. Lodewijks, F. Mandorlo, I. Massiot, A. Mayer, V. Mijkovic, J. Muller, R. Orobtschouk, G. Poulain, P. Prod’Homme, P. R. I. Cabarrocas, C. Seassal, J. Poortmans, R. Mertens, O. El Daif, and V. Depauw, “Photonic nanostructures for advanced light trapping in thin crystalline silicon solar cells,” *Phys. Status Solidi*, vol. 212, no. 1, pp. 140–155, 2015.
- [25] J. G. Mutitu, S. Shi, C. Chen, T. Creazzo, A. Barnett, C. Honsberg, and D. W. Prather, “Thin film solar cell design based on photonic crystal and diffractive grating structures,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 19, pp. 15238–15248, 2008.
- [26] R. Dewan and D. Knipp, “Light trapping in thin-film silicon solar cells with integrated diffraction grating,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, 2009.
- [27] J. Gjessing, E. S. Marstein, and A. Sudbø, “2D back-side diffraction grating for improved light trapping in thin silicon solar cells,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 6, pp. 5481–95, 2010.
- [28] E. Garnett and P. Yang, “Light trapping in silicon nanowire solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 1082–1087, 2010.
- [29] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber, “Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources,” *Nature*, vol. 449, no. October, pp. 885–889, 2007.
- [30] G. Gomard, E. Drouard, X. Letartre, X. Meng, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, E. Garcia-Caurel, and C. Seassal, “Two-dimensional photonic crystal for absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, 2010.
- [31] X. Meng, V. Depauw, G. Gomard, O. El Daif, C. Trompoukis, E. Drouard, C. Jamois, A. Fave, F. Dross, I. Gordon, and C. Seassal, “Design, fabrication and optical characterization of photonic crystal assisted thin film monocrystalline-silicon solar cells,” *Opt. Express*, vol. 20, no. S4, p. A465, 2012.
- [32] X. Meng, G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, R. Orobtschouk, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, A. Abramov, P. Roca I Cabarrocas, and C. Seassal, “Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. SUPPL. 1, pp. S32–S38, 2011.
- [33] K. X. Wang, Z. Yu, V. Liu, Y. Cui, and S. Fan, “Absorption enhancement in ultrathin crystalline silicon solar cells with antireflection and light-trapping nanocone gratings,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1616–1619, 2012.
- [34] Q. Lin, B. Hua, S. Leung, X. Duan, and Z. Fan, “Efficient Light Absorption with Integrated Nanopillar / Nanowell Arrays Photovoltaic Applications,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2725–2732, 2013.
- [35] C. Haase and H. Stiebig, “Thin-film silicon solar cells with efficient periodic light trapping texture,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, 2007.
- [36] Z. H. Chen, N. Qiao, Y. Wang, L. Liang, Y. Yang, H. Ye, and S. Liu, “Efficient broadband energy absorption based on inverted-pyramid photonic crystal surface and two-dimensional

- randomly patterned metallic reflector,” *Appl. Energy*, vol. 172, pp. 59–65, 2016.
- [37] A. Mavrokefalos, S. E. Han, S. Yerci, M. S. Branham, and G. Chen, “Efficient Light Trapping in Inverted Nanopyramid Thin Crystalline Silicon Membranes for Solar Cell Applications,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 2792–6, 2012.
- [38] V. Depauw, X. Meng, O. El Daif, G. Gomard, E. Drouard, C. Trompoukis, A. Fave, C. Seassal, and I. Gordon, “Micrometer-Thin Crystalline-Silicon Solar Cells Integrating Numerically Optimized 2-D Photonic Crystals,” vol. 4, no. 1, pp. 215–223, 2014.
- [39] B. Paviet-Salomon, “Procédés de dopage et de recuit laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin,” *Thesis*, 2012.
- [40] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, “24% efficient PERL structure silicon solar cells,” *Proc. 21st IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 333–335, 1990.
- [41] J. Zhao, A. Wang, X. Dai, M. a. Green, and S. R. Wenham, “Improvements in silicon solar cell performance,” *Conf. Rec. Twenty-Second IEEE Photovolt. Spec. Conf. - 1991*, pp. 399–402, 1991.
- [42] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, “22.8% efficient silicon solar cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 13, pp. 1363–1365, 1989.
- [43] Z. Wang, P. Han, H. Lu, H. Qian, L. Chen, Q. Meng, N. Tang, F. Gao, Y. Jiang, J. Wu, W. Wu, H. Zhu, J. Ji, Z. Shi, A. Sugianto, L. Mai, B. Hallam, and S. Wenham, “Advanced PERC and PERL production cells with 20.3% record efficiency for standard commercial p-type silicon wafers,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 3, pp. 260–268, May 2012.
- [44] M. Zanucoli, R. De Rose, P. Magnone, E. Sangiorgi, and C. Fiegna, “Performance Analysis of Rear Point Contact Solar Cells by Three-Dimensional Numerical Simulation,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 59, no. 5, pp. 1311–1319, 2012.
- [45] Kaneka, “World’s Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell.” 2016.
- [46] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, and S. Okamoto, “Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1433–1435, Nov. 2014.
- [47] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, “24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, 2014.
- [48] J. L. Hernández, D. Adachi, K. Yoshikawa, D. Schroos, E. Van Assche, and A. Feltrin, “High efficiency copper electroplated heterojunction solar cells,” *27th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 655–656, 2012.
- [49] R. L. Anderson, “Experiments on Ge-GaAs heterojunctions,” *Solid. State. Electron.*, vol. 5, no. 5, pp. 341–351, Sep. 1962.
- [50] A. Fantoni, Y. Vigranenko, M. Fernandes, R. Schwarz, and M. Vieira, “Influence of the band offset on the performance of photodevices based on the c-Si/a-Si:H heterostructure,” *Thin Solid Films*, vol. 383, no. 1–2, pp. 314–317, 2001.
- [51] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, and Y. Kuwano, “Development of New a-Si C-Si Heterojunction Solar-Cells - Acj-Hit (Artificially Constructed Junction-Heterojunction With Intrinsic Thin-Layer),” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 11, pp. 3518–3522, 1992.
- [52] C. Hebling, S. W. Glunz, J. O. Schumacher, and J. Knobloch, “High-efficiency (19.2%) silicon thin-film solar cells with interdigitated emitter and base front-contacts,” in *Proceedings of 14th*

- European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1997, pp. 2318–2321.
- [53] J. Zhao, A. Wang, S. Wenham, and M. A. Green, “21.5% efficient 47- μm thin-layer silicon cell,” *Proc. 13th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, 1995.
- [54] S. Reber, A. Hurre, A. Eyer, and G. Willeke, “Crystalline silicon thin-film solar cells - Recent results at Fraunhofer ISE,” *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 865–875, 2004.
- [55] L. Wang, A. Lochtefeld, J. Han, A. P. Gerger, M. Carroll, J. Ji, A. Lennon, H. Li, R. Opila, and A. Barnett, “Development of a 16.8% Efficient 18- μm Silicon Solar Cell on Steel,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1397–1404, Nov. 2014.
- [56] G. Li, H. Li, J. Ho, M. Wong, and H.-S. Kwok, “Ultra-thin, high performance crystalline silicon tandem cells fabricated on a glass substrate,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 225–231, Oct. 2015.
- [57] 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,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2012.
- [58] L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Beaucarne, and J. Poortmans, “Efficient solar cells based on fine-grained polysilicon,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 6839–6843, 2008.
- [59] J. Haschke, D. Amkreutz, L. Korte, F. Ruske, and B. Rech, “Towards wafer quality crystalline silicon thin-film solar cells on glass,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 190–197, 2014.
- [60] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J. J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens, and B. Rech, “Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 112–123, 2013.
- [61] V. Depauw, Y. Qiu, K. Van Nieuwenhuysen, I. Gordon, and J. Poortmans, “Epitaxy-free monocrystalline silicon thin film : first steps beyond proof-of-concept solar cells,” no. November 2010, pp. 844–850, 2011.
- [62] S. Amtablian, “Du transfert de films minces de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique,” *Thesis*, 2008.
- [63] M. Grau, “Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par,” *Thesis*, 2013.
- [64] G. K. Srinivasan, “Autodoping Effects in Silicon Epitaxy,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 127, no. 6, pp. 1334–1342, 1980.
- [65] A. Uhler, “Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, 1956.
- [66] R. Brendel, “A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass,” *Proc. 14th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, no. July, pp. 1354–1358, 1997.
- [67] H. Tayanaka, K. Yamauchi, and T. Matsushita, “Thin-film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer,” *Proc. 2nd World Conf. Photovolt. Sol. ...*, pp. 1272–1277, 1998.
- [68] R. B. Bergmann, T. J. Rinke, R. M. Hausner, M. Grauvogl, M. Vetter, and J. H. Werner, “Thin film solar cells on glass by transfer of monocrystalline Si films,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 1, no. 2, pp. 89–93, 1999.
- [69] R. Bilayov, L. Stalmans, G. Beaucarne, and J. Poortmans, “Porous silicon as an intermediate layer for thin-film solar cell,” vol. 65, p. 2001, 2001.
- [70] T. J. Rinke, R. B. Bergmann, R. Brüggemann, and J. Werner, “Ultrathin Quasi-Monocrystalline Silicon Films for Electronic Devices,” *Solid State Phenom.*, vol. 67–68, pp. 229–236, 1999.

- [71] T. Yonehara, K. Sakaguchi, and N. Sato, "Epitaxial layer transfer by bond and etch back of porous Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 16, pp. 2108–2110, 1994.
- [72] J. Kraiem, S. Amtablian, A. Nichiporuk, P. Papet, J. F. Lelievre, A. Fave, A. Kaminski, P. J. Ribeyron, and M. Lemiti, "Elit Process: Epitaxial Layer for Interdigitated Back Contacts on Transferred Solar Cells," *21st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, vol. 3, no. September, pp. 1268–1271, 2006.
- [73] S. Quoizola, "Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût," *Thesis*, 2003.
- [74] A. Fave, S. Quoizola, J. Kraiem, A. Kaminski, M. Lemiti, and A. Laugier, "Comparative study of LPE and VPE silicon thin film on porous sacrificial layer," *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 308–311, 2004.
- [75] R. F. W. Pease, "Electron beam lithography," *Contemp. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 265–290, 1981.
- [76] Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft Lithography," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 153–181, 1998.
- [77] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science (80-.)*, vol. 272, no. 5258, pp. 85–87, 1996.
- [78] M. Park, C. Harrison, and P. M. Chaikin, "Square Centimeter Block Copolymer Lithography : Periodic Arrays of $\sim 10^{11}$ Holes in 1 Square Centimeter," *Science (80-.)*, vol. 276, 1997.
- [79] C. M. Müller and F. C. F. Mornaghini, "Ordered arrays of faceted gold nanoparticles obtained by dewetting and nanosphere lithography," *Nanotechnology*, vol. 19, 2008.
- [80] H. Wolferen, L. Abelmann, and H. van Wolferen, "Laser interference lithography," in *Lithography: Principles, Processes and Materials*, 2011, pp. 133–148.
- [81] L. Rayleigh, "A Study of Glass Surfaces in Optical Contact," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 156, no. 888, pp. 326–349, 1936.
- [82] J. B. Lasky, "Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 1, pp. 78–80, 1986.
- [83] G. Kissinger and W. Kissnger, "Void-free silicon-wafer-bond strengthening in the 200 - 400°C range," *Sensors Actuators A*, vol. 36, pp. 149–156, 1993.
- [84] A. Berthold, B. Jakoby, and M. J. Vellekoop, "Wafer-to-wafer fusion bonding of oxidized silicon to silicon at low temperatures," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 68, no. 1–3 pt 2, pp. 410–413, 1998.
- [85] G. Li, H. Li, J. Ho, M. Wong, and H. S. Kwok, "Ultra-thin, high performance crystalline silicon tandem cells fabricated on a glass substrate," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 225–231, 2015.
- [86] R. F. Wolffenbuttel and K. D. Wise, "Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature," *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 43, no. 1–3, pp. 223–229, 1994.
- [87] I. Perez-Quintana, G. Ottaviani, R. Tonini, L. Felisari, M. Garavaglia, L. Oggioni, and D. Morin, "An aluminum-germanium eutectic structure for silicon wafer bonding technology," *Phys. Status Solidi C Conf.*, vol. 2, no. 10, pp. 3706–3709, 2005.
- [88] G. S. Matijasevic, C. Y. Wang, and C. C. Lee, "Void free bonding of large silicon dice using gold-tin alloys," *IEEE Trans. components, hybrids, Manuf. Technol.*, vol. 13, no. 4, pp. 1128–1134, 1990.
- [89] Z. Zhu, M. Yu, D. Tian, Y. Zhu, P. Wang, C. Liu, W. Wang, M. Miao, J. Chen, and Y. Jin, "Aluminum-coated silicon wafer bonding with tin intermediate layer," *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS*, vol. 12, no. 1, p. 13012, 2013.

- [90] V. Gazuz, M. Scheffler, and R. Auer, "Thin 60 μ m-thick crystalline silicon solar cell on ceramic substrate by Al-bonding," *4th World Conf. Photovolt. Energy Convers.*, pp. 976–979, 2006.
- [91] Z. Li, M. Yoshino, and A. Yamanaka, "Fabrication of three-dimensional ordered nanodot array structures by a thermal dewetting method," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 48, 2012.
- [92] V. Laurent, D. Chatain, and N. Eustathopoulos, "Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A135, pp. 89–94, 1991.
- [93] X. B. Zhou and J. T. M. De Mosson, "Reactive wetting of liquid metals on ceramics," *Acta Metall.*, vol. 44, no. 2, pp. 421–426, 1996.
- [94] Q. Zhang, T. Çağın, A. van Duin, W. A. Goddard, Y. Qi, and L. G. Hector, "Adhesion and nonwetting-wetting transition in the Al/ α -Al₂O₃ interface," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 45423, 2004.
- [95] J.-F. (INSA) Lelievre, "Elaboration de SiN_x : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques," *Thesis*, 2007.
- [96] F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui, C. Bonafos, S. Schamm, and H. Rinnert, "Structural and optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂/SiN_x multilayers," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 6, pp. 994–997, 2009.
- [97] L. Chahed, M. L. Thèye, and B. Bourdon, "Effets du recuit sur les propriétés optiques du silicium amorphe hydrogéné," *J. Phys.*, 1983.
- [98] M. K. Hatalis and D. W. Greve, "Large grain polycrystalline silicon by low-temperature annealing of low-pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 7, pp. 2260–2266, 1988.
- [99] P. Engelhart, S. Hermann, and T. Neubert, "Laser Ablation of SiO₂ for Locally Contacted Si Solar Cells With Ultra-short Pulses," *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 15, pp. 521–527, 2007.
- [100] A. Knorz and M. Peters, "Selective Laser Ablation of SiN_x Layers on Textured Surfaces for Low Temperature Front Side Metallizations," *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 17, pp. 127–136, 2009.
- [101] T. Dullweber, S. Gatz, and H. Hannebauer, "Towards 20% efficient large-area screen-printed rear-passivated silicon solar cells," *Prog. Photovolt Res. Appl.*, 2011.
- [102] S. J. Eisele, T. C. Röder, J. R. Köhler, and J. H. Werner, "18.9% Efficient Full Area Laser Doped Silicon Solar Cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 13, pp. 2007–2010, 2009.
- [103] T. F. Deutsch, J. C. C. Fan, G. W. Turner, R. L. Chapman, D. J. Ehrlich, and R. M. Osgood, "Efficient Si solar cells by laser photochemical doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 3, pp. 144–146, 1981.
- [104] F. Clement, M. Menkoe, D. Erath, T. Kubera, R. Hoenig, W. Kwapil, W. Wolke, D. Biro, and R. Preu, "High throughput via-metallization technique for multi-crystalline metal wrap through (MWT) silicon solar cells exceeding 16% efficiency," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 1, pp. 51–56, 2010.
- [105] A. W. Y. Tan and F. E. H. Tay, "Localized laser assisted eutectic bonding of quartz and silicon by Nd:YAG pulsed-laser," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 120, no. 2, pp. 550–561, 2005.
- [106] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses," *JETP*, vol. 39, pp. 375–377, 1974.
- [107] C. Kittel, "Indirect Exchange Interactions in Metals," *Solid State Phys.*, 1969.
- [108] R. Matzdorf, A. Gerlach, F. Theilmann, G. Meister, and A. Goldmann, "New lifetime estimates for d-band holes at noble metal surfaces," *Appl. Phys. B*, vol. 68, no. 3, pp. 393–395, 1999.
- [109] R. Knorren and K. H. Bennemann, "Calculation of the short-time dynamics of the hot-electron

- distribution in noble and transition metals,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 68, no. 3, pp. 401–404, 1999.
- [110] W. S. Fann, R. H. Storz, and J. Bokor, “Direct Measurement of Nonequilibrium Electron-Energy Distribution in Subpicosecond Laser-Heated Gold-Films,” *Osa Proc. Short-Wavelength Coherent Radiat. Gener. Appl. Vol 11*, vol. 68, no. 18, p. 285–288, 1991.
- [111] W. S. Fann, R. Storz, and H. W. K. Tom, “Electron thermalization in gold,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 20, 1992.
- [112] C. Suarez, W. E. Bron, and T. Juhasz, “Dynamics and Transport of Electronic Carriers in Thin Gold Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 24, 1995.
- [113] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, “Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 20, pp. 15337–15348, 1994.
- [114] N. Pierron, P. Sallamand, and S. Matteï, “Study of magnesium and aluminum alloys absorption coefficient during Nd:YAG laser interaction,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 6, pp. 3208–3214, 2007.
- [115] J. Liu, P. Kleimann, G. Laffite, C. Jamois, and R. Orobtcouk, “Formation of 300 nm period pore arrays by laser interference lithography and electrochemical etching,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, pp. 0–4, 2015.
- [116] C. G. Chen, R. K. Heilmann, C. Joo, P. T. Konkola, G. S. Pati, and M. L. Schattenburg, “Beam alignment for scanning beam interference lithography,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, no. 6, pp. 3071–3074, 2002.
- [117] G. S. Pati, R. K. Heilmann, P. T. Konkola, C. Joo, C. G. Chen, E. Murphy, and M. L. Schattenburg, “Generalized scanning beam interference lithography system for patterning gratings with variable period progressions,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, no. 6, pp. 2617–2621, 2002.
- [118] C. Trompoukis, I. Massiot, V. Depauw, and O. El Daif, “Disordered nanostructures by hole-mask colloidal lithography for advanced light trapping in silicon solar cells,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 2, 2015.
- [119] H. L. Chen, S. Y. Chuang, C. H. Lin, and Y. H. Lin, “Using colloidal lithography to fabricate and optimize sub-wavelength pyramidal and honeycomb structures in solar cells,” vol. 15, no. 22, pp. 14793–14803, 2007.
- [120] S. Jeong, M. D. McGehee, and Y. Cui, “All-back-contact ultra-thin silicon nanocone solar cells with 13.7% power conversion efficiency,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, p. 2950, 2013.
- [121] I. Zobel and M. Kramkowska, “The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solutions,” *Sensors And Actuators*, vol. 93, pp. 138–147, 2001.
- [122] K. Sato, M. Shikida, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, and M. Yamamoto, “Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation,” *Sensors And Actuators*, vol. 73, pp. 131–137, 1999.
- [123] M. Kramkowska and I. Zobel, “Silicon anisotropic etching in KOH and TMAH with modified surface tension,” *Procedia Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 774–777, 2009.
- [124] M. Otto, M. Kroll, T. Käsebier, R. Salzer, A. Tünnermann, and R. B. Wehrspohn, “Extremely low surface recombination velocities in black silicon passivated by atomic layer deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, 2012.
- [125] P. Ortega, E. Calle, G. Von Gastrow, P. Repo, and D. Carrio, “High-efficiency black silicon interdigitated back contacted solar cells on p-type and n-type c-Si substrates,” *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 23, pp. 1448–1457, 2015.

- [126] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, and et al, "Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1433–1435, 2014.
- [127] S. Saha, M. M. Hilali, E. U. Onyegam, D. Sarkar, D. Jawarani, R. A. Rao, L. Mathew, R. S. Smith, D. Xu, U. K. Das, B. Sopori, and S. K. Banerjee, "Single heterojunction solar cells on exfoliated flexible ~25 μm thick mono-crystalline silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 16, pp. 1–6, 2013.
- [128] E. U. Onyegam, D. Sarkar, M. M. Hilali, S. Saha, L. Mathew, R. A. Rao, R. S. Smith, D. Xu, D. Jawarani, R. Garcia, M. Ainom, and S. K. Banerjee, "Realization of dual-heterojunction solar cells on ultra-thin ~ 25 μm , flexible silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 15, pp. 1–5, 2014.
- [129] M. K. Mat Desa, S. Sapeai, A. W. Azhari, K. Sopian, M. Y. Sulaiman, N. Amin, and S. H. Zaidi, "Silicon back contact solar cell configuration: A pathway towards higher efficiency," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 1516–1532, 2016.
- [130] C. Barbos, D. Blanc-Pelissier, A. Fave, E. Blanquet, A. Crisci, E. Fourmond, D. Albertini, A. Sabac, K. Ayadi, P. Girard, and M. Lemiti, "Characterization of Al₂O₃ Thin Films Prepared by Thermal ALD," *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 558–564, 2015.
- [131] N. A. Yahaya, N. Yamada, Y. Kotaki, and T. Nakayama, "Characterization of light absorption in thin-film silicon with periodic nanohole arrays," *Opt. Express*, vol. 21, no. 5, pp. 5924–5930, 2013.
- [132] K. Ellmer and R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4620–4627, 2008.
- [133] K. Ellmer and R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5829–5835, 2008.
- [134] M. A. Green, "The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution," *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 17, pp. 183–189, 2009.
- [135] A. Lochtefeld, L. Wang, M. Carroll, J. Han, D. Stryker, S. Bengtson, and Y. Yao, "15%, 20 Micron Thin, Silicon Solar Cells on Steel," *IEEE*, pp. 1364–1365, 2013.
- [136] M. J. Kerr and A. Cuevas, "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 4, pp. 2473–2480, 2002.
- [137] Y. Sayad, "Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière," 2009.
- [138] M. J. Kerr and a Cuevas, "Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 35–38, 2002.
- [139] A. Cuevas and D. Macdonald, "Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers," *Sol. Energy*, vol. 76, no. 1–3, pp. 255–262, 2004.
- [140] A. Cuevas and D. A. Russell, "Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 6, pp. 603–616, 2000.
- [141] J. G. Fossum, F. A. Lindholm, and M. A. Shibib, "The Importance of Surface Recombination and Energy-Bandgap Narrowing in p-n-Junction Silicon Solar Cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-26, no. 9, pp. 1294–1298, 1979.
- [142] A. Gaucher, A. Cattoni, C. Dupuis, W. Chen, R. Cariou, M. Foldyna, L. Lalouat, E. Drouard, C. Seassal, P. Roca, and S. Collin, "Ultrathin epitaxial silicon solar cells with inverted nanopyramid arrays for efficient light trapping," *Nano Lett.*, 2016.

ANNEXE 1

La Figure 75 représente une cellule HIT avec un cristal photonique en face avant et une structuration des couches de silicium amorphe et de TCO. Chaque maille électrique élémentaire produit un courant photo-généré $j_{sc} \cdot T_{él}^2$ et la résistance d'une maille correspond alors à R_{CP} , comme décrit dans la Figure 75.

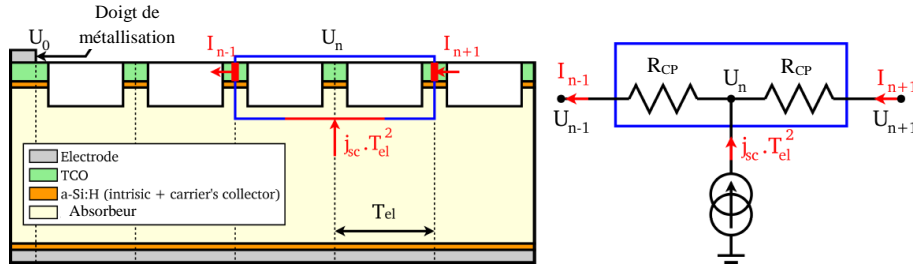


Figure 75. Vue en coupe (à gauche) d'une cellule à hétéro-jonction avec un émetteur en a-Si:H et un TCO structurés par un cristal photonique. A droite, le schéma électrique équivalent à 2 mailles successives du réseau électrique défini par le cristal photonique, avec une génération de courant au noeud n

Au nœud n du réseau de résistances, la loi de Kirchoff nous donne :

$$\frac{U_n - U_{n-1}}{R_{CP}} = \frac{U_{n+1} - U_n}{R_{CP}} + j_{sc} \cdot T_{él}^2 \quad (28)$$

A la position N, le nœud se situe à mi-distance entre deux doigts de métallisations (autrement dit, le pitch est égal à $N \cdot T_{él}$) et donc seulement la moitié du courant élémentaire ne doit être compté. On obtient la relation (29) au nœud N :

$$U_{N-1} - U_N = -\frac{1}{2} \cdot j_{sc} \cdot R_{CP} \cdot T_{él}^2 \quad (29)$$

Par contre, au niveau du doigt de métallisation, le courant est égal à la somme de tous les courants photo-générés I_0 , en condition de court-circuit. Cela nous donne la condition initiale suivante :

$$U_0 - U_1 = -j_{sc} \cdot R_{CP} \cdot T_{él}^2 \cdot \left(N - \frac{1}{2}\right) \quad (30)$$

Avec un potentiel arbitraire U_0 au niveau du doigt de métallisation, la solution des équations (28), (29) et (30), pour n compris entre 0 et N, est :

$$U_0 - U_1 = j_{sc} \cdot R_{CP} \cdot T_{él}^2 \cdot \left(\frac{N^2 - (n - N)^2}{2}\right) \quad (31)$$

L'équation (31) donne le potentiel à la surface du TCO entre deux doigts de métallisations, lorsque la cellule est court-circuitée. A partir du potentiel U_n , nous pouvons calculer la puissance totale dissipée P_j dans la couche de TCO structurée, exprimée par l'équation (32) :

$$P_j = \frac{1}{R_{CP}} \cdot \sum_{n=1}^N (U_n - U_{n-1})^2 \quad (32)$$

Qui nous donne :

$$P_j = \frac{j_{sc}^2 \cdot T_{él}^4 \cdot N^2 \cdot R_{CP}}{3} \cdot \left(N - \frac{1}{4 \cdot N} \right) \quad (33)$$

Nous introduisons ensuite le terme R_S^1 , égale à la résistance d'une seule bande de résistances élémentaires R_{CP} . Celle-ci dissipe P_j pour un courant total délivré est I_0 . La largeur de la bande considérée dépend du réseau photonique puisqu'elle est liée à la période électrique $T_{él}$. On a donc :

$$P_j = R_S^1 \cdot \left(j_{sc} \cdot T_{él}^2 \cdot \left(N - \frac{1}{2} \right) \right)^2 \quad (34)$$

En considérant que $N \gg 1$, on obtient pour R_S^1 :

$$R_S^1 = \frac{R_{CP}}{3} \cdot \frac{2 \cdot N^2 + N}{2 \cdot N - 1} \approx N \cdot \frac{R_{CP}}{3} \quad (35)$$

On remarque que cette résistance R_S est différente de la résistance carrée d'une couche similaire structurée, égale à $N \cdot R_{CP}$. Dans notre cas, les sources de courant sont réparties sur toutes la surface, et n'est pas injecté d'un côté de la structure et collecté de l'autre. En négligeant l'influence des « busbars », pour une cellule solaire de surface S , contenant $\frac{S}{N \cdot T_{él}^2}$ bandes de résistances élémentaires R_S^1 en parallèle, la résistance totale de la couche structurée R_S sera égale à :

$$R_S = \frac{R_{CP} \cdot p^2}{12 \cdot S} = \frac{r \cdot R_0 \cdot p^2}{12 \cdot S} \quad (36)$$

On notera que la longueur des bandes de résistances est égale à la moitié du pitch p .

PRODUCTION SCIENTIFIQUE DE L'AUTEUR

- Journaux scientifiques

1) Influence of patterning the TCO layer on the series resistance of thin film HIT solar cells.

R. Champory, F. Mandorlo, C. Seassal, and A. Fave.
EPJ Photovoltaics (en cours de revision)

2) Light trapping in advanced solar cells: photonic crystals and disordered structures. In : Photonics for Energy.

C. Seassal, H. Ding, R. Champory, L. Lalouat, E. Drouard, G. Gomard, R. Peretti, F. Mandorlo, R. Orobthouk, A. Fave, and E. Fourmond
Optical Society of America, 2015. p. PW2D. 4.

- Actes de congrès internationaux

1) Reduction of parasitic absorption in ITO for ultra-thin film c-Si solar cell

R. Champory, F. Mandorlo, L. Lalouat, A. Harouri, P. Roca I Cabarrocas, R. Orobthouk, A. Fave, E. Fourmond and C. Seassal
6th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics 2016 (Poster)

2) Micro-patterned <111> silicon for thin-film solar cells

R. Champory, F. Mandorlo, A. Fave, R. Orobthouk, E. Drouard, E. Fourmond and C. Seassal
32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2016 (Poster)

- Ecoles d'été / Forums Educatifs

1) The Electrical Challenges of a Patterned TCO for HIT Solar Cell

R. Champory, F. Mandorlo, C. Seassal, and A. Fave.
3rd International Education Forum on Environment and Energy Science 2014 (Présentation Orale)