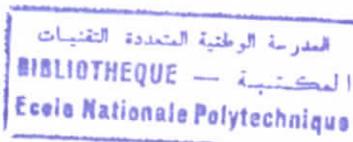




ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE



Pour l'Obtention du Diplôme de **MAGISTER**

Option : Electricité Solaire

***Contribution à l'étude et la réalisation
des cellules solaires au Silicium
semi cristallin à émetteur sélectif***

Présenté par : **MAHMOUDI Bedra Née BENYAHIA**

Soutenu le 09 Juin 2004 devant le Jury

A. ZERGUERRAS	Professeur à l'ENP	Président
M. AOUCHER	Professeur à l'USTHB	Examineur
B. BOUSSEKSOU	Chargé de cours à l'ENP	Examineur
C. LARBES	PhD, Chargé de cours à l'ENP	Examineur
M. HADDADI	Maître de conférence à l'ENP	Rapporteur
A. MOUHOB	Chargé de recherche à l'UDTS	Rapporteur
A. MAALLEMI	Responsable du LCP à l'UDTS	Invité

قمنا بدراسة منطقة الباعث في الخلية الشمسية للسيليسيوم المتعدد البلوري. حسب الدراسات السابقة التي وصفت الأساليب القابلة للتصنيع، حققنا خلايا شمسية بمنطقة باعثة متدرجة و قدمنا تكنولوجية صنع هذا النوع من الخلايا.

إن بنية باعث متدرج يتعلق بتشويب قوي للباعث تحت مناطق التلامس و تشويب خفيف التركيز في المساحات بين المناطق الممعدنة. و قمنا باختبار عدة طرق لتحقيق البواعث المتدرجة للخلايا الشمسية وذلك باستعمال ثلاث أساليب أساسية و هي:

- 1- انتشار انتظامي للباعث القوي التشويب ثم انتزاع تدريجي بطرق كيميائية.
 - 2- ايداع منابع مشوبة عن طريق السيريقرافية متبوعة بانتشار تدريجي بالتحمية الحرارية.
 - 3- انتشار انتظامي للباعث الخفيف التشويب ثم ايداع ملامس معدنية مطعمة بالفسفور.
- إن مزايا هذه البنية ملحوظة في البيانات للمردود الكوانتي ، حيث أن الربح يظهر في المنطقة تحت بنفسجية و المرئية للأشعة الشمسية.

بينت المقارنة للمزايا الفوطوطانية بين الخلايا الشمسية العادية و التي بالباعث المتدرج، أن لهذه الأخيرة زيادة تقدر ب 2 م² /سم² لكثافة التيار للدائرة المغلقة و تحسنا في مردود التحويل ب 1 %.

الكلمات المفتاحية: السيليسيوم ، الخلية الشمسية، السيريقرافية، الباعث المتدرج

Résumé

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la région d'émetteur d'une cellule solaire au silicium multicristallin. Sur la base d'un état de l'art qui présente des procédés industrialisables, nous avons réalisé des cellules solaires à émetteur sélectif et présenté la technologie d'élaboration de ce type de dispositif.

Une structure à émetteur sélectif consiste en un fort dopage de l'émetteur sous la région des contacts, laissant faible la concentration de surface entre les régions métallisées.

Nous avons également abordé différentes méthodes de réalisation d'émetteurs sélectifs de cellules solaires selon trois procédés principaux : 1/ diffusion homogène d'un émetteur fortement dopé puis gravure sélective par voie chimique ; 2/ dépôt de sources dopantes par sérigraphie suivi d'une diffusion sélective par recuit thermique ; 3/ diffusion homogène d'un émetteur faiblement dopé puis dépôt des contacts métalliques et diffusion du dopant contenu dans la pâte sérigraphiée.

Les avantages d'une telle structure ont pu être observés par mesure du rendement quantique où le gain apparaît dans la partie UV visible du spectre solaire. La comparaison entre les caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires conventionnelles et à émetteur sélectif montre, pour cette dernière, une augmentation de 2 mA/cm² pour les densités de courants de court-circuits et une amélioration du rendement de conversion de 1% en absolu.

Mots clés: Silicium, cellule solaire, sérigraphie, émetteur sélectif

Abstract

This study is aimed on the emitter region in multicrystalline silicon solar cells. A technological work on the realization and development of selective emitter silicon solar cell based on the state of the art which presents industrial process is carried out.

A selective emitter structure is tailored in two regions: a heavily doped region under the metal contacts and a lowly doped region between the contacts.

Different methods of realizing selective emitter silicon solar cells were approached according to three main ways: 1/ homogeneous diffusion of an heavily doped emitter followed by a selective chemical etch; 2/ doping source deposition by screen printing followed by a thermal annealing step; 3/ homogeneous diffusion of a shallow and moderately doped junction then deposition and annealing of phosphorus doped silver based pastes which allows the dopant diffusion.

The advantages of such a structure could be observed with spectral response measurements, showing an increase in the UV-visible range of the solar spectrum. The photovoltaic results of a selective emitter cell show an increase of 2 mA/cm² in the short circuit current density and an improvement in the conversion efficiency of 1% when comparing to a conventional cell (homogeneous emitter).

Keywords: Silicon, solar cell, screen printing, selective emitter

Table des matières

Table des matières	1
Liste des figures	3
Liste des tableaux	7
Symboles et notations	8
Remerciements	10

Introduction générale

1. L'homme et ses besoins en énergie.....	12
2. Les énergies renouvelables.....	12
3. L'énergie photovoltaïque.....	13
3-1. Historique.....	13
3-2. Les solutions.....	13
3-3. Les cellules solaires en silicium cristallin, avantages et limites.....	14
4. Contribution de cette étude et structure de ce travail.....	20

Chapitre I - L'effet photovoltaïque

I-1. Rappel.....	23
I-2. Principaux paramètres des cellules solaires.....	25
I-3. Spectre solaire.....	27
I-4. Limitations des performances des cellules solaires.....	30

Chapitre II - Application des émetteurs fortement dopés aux cellules solaires

II-1. Introduction.....	37
II-2. Influence du dopage sur les propriétés de transport.....	37
II-2-1. Rétrécissement de la bande interdite.....	37
II-2-2. Mécanismes de recombinaison volumique.....	38
II-3. Contact métal - semiconducteur.....	43
II-4. Etat de l'art sur les émetteurs sélectifs.....	50

Chapitre III - Procédés technologiques pour la réalisation des cellules solaires au silicium semicristallin

III-1. Silicium multicristallin.....	54
III-1-1. Structure cristalline.....	54
III-1-2. Croissance du matériau.....	56

III-2. Préparation de la surface.....	59
III-3. Formation de l'émetteur.....	62
III-3-1. Techniques de diffusion.....	62
III-3-2. Aspect théorique de la diffusion.....	65
III-3-3. Formation de la jonction N ⁺ P.....	66
III-3-3-1. Amincissement de l'émetteur par la technique du "Etch-Back".....	68
III-3-3-2. Formation de l'émetteur sélectif à partir d'une grille dopante, avec ou sans émetteur homogène.....	70
III-3-3-3. Emetteur sélectif par diffusion du dopant contenu dans la pâte d'argent.....	72
III-4. Métallisation des contacts avant et arrière.....	72
III-4-1. La sérigraphie.....	72
III-4-1-1. Principe de la technique.....	73
III-4-1-2. Moyens technologiques mis en œuvre.....	74
III-4-2. Elaboration des motifs.....	82
III-4-2-1. Calcul simplifié de grille collectrice.....	85
III-4-2-2. Conception des motifs.....	91
III-5. Décapage de la jonction parasite par gravure plasma.....	92
III-6. Dépôt de couches antireflet.....	92
III-6-1. Introduction.....	92
III-6-2. Rappel théorique.....	93
III-6-3. Technologie.....	94

Chapitre IV - Caractérisation des dispositifs photovoltaïques

IV-1. Emetteur sélectif par décapage chimique.....	97
IV-1-1. Optimisation de la résistance superficielle.....	97
IV-1-2. Résultats photovoltaïques.....	100
IV-1-3. Conclusion.....	110
IV-2. Emetteur sélectif par diffusion latérale d'une pâte dopante.....	111
IV-2-1. Etude de la diffusion.....	113
IV-2-2. Résultats photovoltaïques.....	119
IV-2-3. Conclusion.....	120
IV-3. Emetteur sélectif par diffusion de dopant contenu dans la pâte métallique.....	121
IV-3-1. Principe.....	121
IV-3-2. Caractérisation physico chimique.....	124
IV-3-3. Conclusion.....	126

Conclusion et perspectives.....	128
--	------------

Bibliographie.....	131
---------------------------	------------

Annexe.....	138
--------------------	------------

Liste des figures

Figure 1 - Rendement de conversion des différents types de cellules solaires.....	17
Figure 2 - Distribution de coût d'un système d'énergie solaire.....	19
Figure 1.1 - Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	24
Figure 1.2 - (a) : Cellule débitant sur une charge, (b) : Caractéristique I(V) sous éclairnement.....	26
Figure 1.3 - Spectres solaires.....	29
Figure 1.4 - Densité de puissance maximale en fonction de l'énergie du gap du semiconducteur.....	30
Figure 1.5 - Schéma équivalent d'une cellule idéale.....	32
Figure 1.6 - Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire selon le modèle à deux exponentielles.....	33
Figure 2.1 - Différentes zones de recombinaison dans une cellule solaire.....	41
Figure 2.2 - Contact métal semiconducteur selon le modèle de Schottky.....	45
Figure 2.3 - Mécanismes de transport des charges à travers une barrière de contact métal-semiconducteur polarisé en direct.....	46
Figure 2.4 - Energie tunnel E_{00} en fonction de la concentration du dopage.....	47
Figure 2.5 - Schéma d'un contact métal semiconducteur fortement dopé.....	49
Figure 2.6 - Structure d'émetteur à double niveau de jonction.....	50
Figure 3.1 - Silicium polycristallin à structure colonnaire ou semicristallin.....	55
Figure 3.2 - Four de tirage HEM.....	56
Figure 3.3 - Répartition de la durée de vie dans un bloc de silicium mc.....	57
Figure 3.4 - Etapes technologiques pour l'élaboration d'une cellule solaire au silicium cristallin.....	58
Figure 3.5 - Solubilité des impuretés dans le silicium.....	62
Figure 3.6 - Four de diffusion.....	64
Figure 3.7 - Sources d'impuretés pour la diffusion -(a) liquide et -(b et c) solides	67
Figure 3.8 - Configuration de l'émetteur :(a) avant et (b) après amincissement chimique.....	69

Figure 3.9 - Etapes technologiques pour la réalisation d'un émetteur sélectif par amincissement chimique.....	69
Figure 3.10 - Principe de la diffusion sélective.....	70
Figure 3.11 - Photographies MEB des motifs dopants-contacts superposés pour deux largeurs de dépôts de dopant.....	71
Figure 3.12 - Configuration de l' émetteur sélectif obtenu par le procédé « self-doping » Ag-P.....	72
Figure 3.13 - Principales étapes de la sérigraphie.....	73
Figure 3.14 - Transfert de pâte au cours d'un process d'impression.....	74
Figure 3.15 - Schéma d'une toile de sérigraphie présentant les grandeurs critiques W , D et d	75
Figure 3.16 - Equipements technologiques de la sérigraphie.....	77
Figure 3.17 - Comportement de la viscosité d'une encre sérigraphiable.....	79
Figure 3.18 - Profil type de température du recuit des contacts.....	81
Figure 3.19 - Représentation des résistances contribuant à la résistance série.....	84
Figure 3.20 - Géométrie de grille a) - face avant, b) - face arrière.....	85
Figure 3.21 - Schéma de la cellule photovoltaïque et notations utilisées.....	86
Figure 3.22 - Schéma de la cellule unité.....	87
Figure 4.1 - Evolution des résistances superficielles en fonction du temps d'amincissement.....	98
Figure 4.2 - Profils Hall avant et après amincissement de l'émetteur	99
Figure 4.3 - Evolution des courants en fonction des résistances superficielles des émetteurs sélectifs.....	102
Figure 4.4 - Caractéristiques courant-tension sous éclairage de cellules solaires avec et sans émetteur sélectif.....	103
Figure 4.5 - Caractéristiques courant-tension sous éclairage d'une cellule à émetteur sélectif avant et après dépôt d'une couche antireflet.....	104
Figure 4.6 - Caractéristiques courant-tension sous obscurité de cellules à émetteur homogène et sélectif.....	105
Figure 4.7 - Rendement quantique externe de cellules avec émetteurs	

sélectif et uniforme.....	107
Figure 4.8 - Caractéristique du rendement quantique externe en un point différent.....	108
Figure 4.9 - Rendements quantiques de huit échantillons d'une même cellule à émetteur sélectif.....	109
Figure 4.10 - Evolution de la longueur de diffusion en fonction de la région du dispositif.....	109
Figure 4.11 - Caractéristiques courant-tension de cellules solaires a)- sans émetteur sélectif, b)- avec émetteur sélectif formé d'un émetteur homogène (complet) et d'une grille et c)- avec émetteur sélectif formé d'une grille	112
Figure 4.12 - Evolution de la résistance carrée de l'émetteur en fonction de la température de diffusion dans deux types de four.....	114
Figure 4.13 - Evolutions de la résistance superficielle et de la profondeur de jonction en fonction de la température – four à convoyeur-.....	115
Figure 4.14 - Evolutions de la résistance superficielle et de la profondeur de jonction en fonction de la température – four à tube ouvert-.....	115
Figure 4.15 - Observation au MEB des motifs dopants-contacts superposés.....	116
Figure 4.16 - Profil de résistance superficielle sur plusieurs doigts.....	117
Figure 4.17 - Profils de dopage après diffusion et exodiffusion du phosphore d'une pâte sérigraphiée.....	118
Figure 4.18 - Caractéristiques courant-tension de cellules solaires avec et sans émetteur sélectif.....	119
Figure 4.19 - Rendements quantiques externes de cellules à émetteur sélectif et uniforme.....	120
Figure 4.20 - Diagramme de phase du système binaire Ag-Si.....	122
Figure 4.21 - Observation au MEB d'une surface métallisée après un traitement thermique au dessus de la température de l'eutectique Ag-Si (avant décapage de la couche d'argent).....	123
Figure 4.22 - Observation au MEB de l'état de surface Si	

après décapage de l'argent.....	124
Figure 4.23 - Vue en coupe de l'interface silicium – couche métallique	124
Figure 4.24 - Profils de concentration du phosphore après diffusion de la pâte métallique	125

Liste des tableaux

Tableau 3.1 - Détail des cycles de nettoyage des plaquettes de silicium cristallin.....	61
Tableau 3.2 - Paramètres utilisées pour le calcul des pertes en puissance.....	86
Tableau 3.3 - Pertes résistives dans les différentes parties de la cellule.....	90
Tableau 3.4 - Paramètres géométriques des grilles réalisées.....	92
Tableau 4.1 - Comparaison des courants de court-circuit entre émetteurs homogènes et sélectifs.....	101
Tableau 4.2 - Paramètres internes des cellules à émetteurs homogène et sélectif.....	105
Tableau 4.3 - Paramètres photovoltaïques d'émetteurs homogène et sélectif	112
Tableau 4.4 - Caractéristiques des jonctions formées à différentes températures dans le four à convoyeur.....	113
Tableau 4.5 - Caractéristiques des jonctions formées à différentes températures dans le four à tube ouvert.....	113

Symboles et notations

E_g	: Largeur de la bande interdite
I_{ph}	: Courant photogénéré
I_0	: Courant de saturation
I_{ob}	: Courant de saturation dans la base
I_{oe}	: Courant de saturation dans l'émetteur
I_{cc}	: Courant de court-circuit
V_{oc}	: Tension de circuit ouvert
FF	: Facteur de forme
η	: Rendement de conversion
I_m	: Courant correspondant au point de puissance maximum
V_m	: Tension correspondant au point de puissance maximum
J_{cc}	: Densité de courant de court-circuit
n	: Facteur d'idéalité
R_s	: Résistance série
R_p	: Résistance parallèle (shunt)
K	: Constante de Boltzman
T	: Température
N_D	: Concentration en impureté de type donneur
n_i	: Concentration intrinsèque
n_{ie}	: Concentration intrinsèque effective
τ_{p0}	: Durée de vie des trous
τ_{n0}	: Durée de vie des électrons
ϕ_M	: Travail d'extraction du métal
χ	: Affinité électronique du métal
CZ	: Czochralski
FZ	: Float Zone
HEM	: Heat Exchanger Method
D	: Coefficient de diffusion de l'impureté
S	: Surface de la cellule
L	: Côté de la cellule
d	: Espace entre deux doigts de la grille face avant
w	: Largeur de doigt de la grille face avant théorique
h	: Hauteur de doigt de la grille face avant
w_{bus}	: Largeur des lignes collectrices de courant (Bus)
R_e	: Résistance de couche de l'émetteur
ρ_m	: Résistivité du métal face avant
ρ_c	: Résistivité de contact
ρ_b	: Résistivité de la base
W_b	: Epaisseur de la base
d'	: Espace entre deux doigts de la grille face arrière
w'	: Largeur de doigt de la grille face arrière

- h' : Hauteur de doigt de la grille face arrière
 ρ'_m : Résistivité du métal de la face arrière
 ρ'_c : Résistivité de contact face arrière
 f_p : Facteur de perte
 n_c : Indice de réfraction de la couche antireflet
 d_c : Epaisseur optimum de la couche antireflet
 R_{\square} : Résistance carrée
 N_s : Concentration de phosphore en surface
 X_j : Profondeur de jonction



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire des cellules photovoltaïques (LCP) de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS).

Je remercie très vivement Monsieur A. Mouhoub, Promoteur de cette thèse, qui a suivi son élaboration depuis le début. Je voudrai lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir transmis ses connaissances, pour son attitude ouverte qui favorise l'initiative personnelle, pour les nombreuses discussions toujours fructueuses. Ses remarques et ses critiques constructives m'ont été extrêmement précieuses durant ces dernières années de recherche.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur M. Haddadi, Maître de conférence à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour la confiance qu'il m'a témoigné en assurant la direction de cette étude.

Je remercie Monsieur A. Zerguerras, Professeur à l'ENP d'avoir accepté d'être le président du jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur M. Aoucher, Professeur à l'USTHB, Monsieur B. Bousseksou, Chargé de cours à l'ENP et Monsieur C. Larbès, Chargé de cours, PhD à l'ENP, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail et de participer à mon jury de mémoire.

Ma reconnaissance va à Mr. C. Larbès pour sa gentillesse et son aide durant ces années de formation.

J'ai eu l'honneur de pouvoir profiter de l'expérience inestimable, des discussions chaleureuses et de la générosité de Mr. R. Chaoui, Chargé de recherche, et de Mr. D. Ouadjaout, Maître de recherche à l'UDTS, je leur exprime toute ma gratitude.

Mr. A. Maallemi a joué un rôle 'important' depuis le début de ma formation, je le remercie de son soutien efficace et de son dynamisme inébranlable dans les situations administratives délicates. Je lui suis également reconnaissante d'avoir accepté d'être dans le Jury de mémoire.

Ce travail doit beaucoup à la disponibilité et à la compétence technique de :

A. Mougas, A. Dahmani, F. Moussa, D. Dahmane, A. Messaoud, A. Manseri.

Je tiens à leur exprimer ma gratitude pour l'aide précieuse qu'ils m'ont prodigué avec toujours la même gentillesse.

Une mention toute particulière à : K. Mehdid, S. Mestoui et D. Settouf pour leurs encouragements.

Certaines personnes ont fondamentalement influencé ce travail et il est impensable de pouvoir les remercier de la façon dont elles le méritent, je pense à ma mère et à mon mari pour leur patience dans les moments difficiles et particulièrement mon mari pour son aide bienveillante et son soutien inestimable tout au long de ce travail.

Enfin, ces remerciements seraient incomplets s'ils n'accordaient une place de choix à mes deux adorables filles.

Une pensée sincère à mon défunt père.

1. L'homme et ses besoins en énergie

L'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel des pays industrialisés a débouché sur une augmentation des besoins énergétiques. A l'échelle mondiale, la production énergétique est essentiellement basée sur des ressources dites "non renouvelables" telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon ou encore l'uranium. Une fois ces ressources épuisées, l'homme sera condamné à trouver d'autres alternatives pour produire cette énergie dont il s'est rendu dépendant.

Outre les effets nuisibles des ressources énergétiques non renouvelables sur notre environnement (émanations de CO₂, réchauffement de la planète, pollutions radioactives, etc...), il est étonnant de constater à quel point l'humain ne s'imagine pas que les ressources qu'il exploite actuellement ne sont pas disponibles en quantités illimitées. Il est vrai que notre génération, ainsi que les générations précédentes sont nées et ont vécu avec les ressources d'énergies non renouvelables. Il est vrai également que ces ressources seront encore disponibles pour quelques générations futures... mais pour combien de temps ?

2. Les énergies renouvelables

Ce sont des énergies dont le potentiel est énorme et inépuisable à l'échelle de la vie humaine. Contrairement à ces dernières, la terre a mis des millions d'années pour la formation des énergies fossiles dont l'utilisation a été accélérée durant les deux derniers siècles (révolution industrielle).

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergies renouvelables: l'énergie hydroélectrique, l'énergie marémotrice, l'énergie géothermique, l'énergie éolienne, l'énergie de la bio-masse et l'énergie photovoltaïque. A l'exception de l'énergie géothermique qui provient de la chaleur des profondeurs de la Terre, ces sources d'énergies proviennent directement ou indirectement du Soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera.

A long terme, pour éviter les catastrophes écologiques que pourrait entraîner l'usage immodéré des combustibles fossiles et du nucléaire, les énergies renouvelables sont

perçues comme indispensables à une bonne gestion énergétique de la planète dans le sens d'un développement durable.

3. L'énergie photovoltaïque

3-1. Historique

L'effet photovoltaïque – qui consiste à transformer directement la lumière en électricité – fût découvert en 1839 par E. Becquerel et resta longtemps considéré comme une curiosité scientifique. L'énergie photovoltaïque eut un regain d'intérêt dans les années 1950 lors des premiers lancements spatiaux de satellites puis lors des missions lunaires. Les crises économiques des années 1970 (flambée des prix du pétrole, 1973) puis les accidents des centrales nucléaires tels ceux de Three Mile Island (USA, 1979) et de Tchernobyl (URSS, 1986) jetèrent un discrédit sur les énergies fossiles et atomiques et renforcèrent l'intérêt du grand public envers les énergies renouvelables. Longtemps considérée comme utopique et farfelue, l'énergie photovoltaïque s'impose comme une des sources d'énergies renouvelables des plus prometteuses [1].

We've been looking at alternative energies for a long time, and our conclusion is that one source which is likely to make a significant contribution is solar power

J. Browne, Group Chief Excecutive, BP Petroleum Company, 1997.

3-2. Les solutions

Il existe différentes techniques permettant la conversion directe de lumière en électricité, la plus connue est certainement la conversion photovoltaïque effectuée à l'aide de matériaux semiconducteurs tels que le silicium (Si), le germanium (Ge), le sélénium (Se) ou les composés semiconducteurs tels que l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe) ou le cuivre-indium-(gallium)- disilénide (CIS/CIGS). Notons ici que les cellules solaires de type GaAs sont très coûteuses dans leur fabrication. Leur utilisation est aujourd'hui essentiellement limitées aux applications spatiales et sous concentration.

Une autre technique, mise au point par le Prof. Graetzel de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), consiste à reproduire une réaction électro-chimique similaire à la photosynthèse végétale. Les cellules Graetzel – ou cellules à colorants – ont suscité un vif intérêt lors de leur apparition mais restent, pour l'instant, relativement marginale. Ceci est, avant tout, dû aux problèmes liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide peu stable et peu propice à la fabrication de module de grande surface [2].

Les vingt dernières années ont été indiscutablement marquées par un vif accroissement de l'intérêt général pour l'énergie solaire et ses possibilités d'utilisation. Pourtant, celles-ci restent toujours mal connues du grand public et souvent même ignorées des milieux industriels et économiques, malgré le besoin des futures générations en énergies renouvelables et en énergie photovoltaïque en particulier. Le solaire photovoltaïque est une des filières de production d'électricité des plus décentralisées, des plus universelles, et des plus simples d'installation et d'utilisation. C'est le symbole absolu de l'électricité propre sans déchets radioactifs, ni impact significatif sur l'environnement. Contrairement à la conversion de l'énergie marémotrice et à la production d'hydroélectricité qui exigent des dispositions géographiques particulières, l'énergie solaire est disponible partout .

Cette source d'énergie quasiment illimitée est complètement négligée en faveur d'autres sources d'énergies plus traditionnelles. Les sources d'énergies solaires sont multiples et variées. Le soleil peut fournir, après transformation, de l'énergie thermique et de l'énergie électrique.

Notre étude s'attache essentiellement à la transformation de l'énergie solaire et (ou) lumineuse en énergie électrique grâce à l'utilisation de la technologie de la cellule photovoltaïque ou photopile, plus généralement des photogénérateurs

3-3. Les cellules solaires en silicium cristallin, avantages et limites

Le silicium constitue environ 28% de l'écorce terrestre sous la forme de composés (silicates, silice), ce qui en fait une source quasi inépuisable [3]. Ce constat ne s'applique pas à beaucoup d'autres semiconducteurs utilisés pour les cellules solaires

tel que le cadmium, le tellure ou le sélénium. De plus, le silicium est non toxique, contrairement à d'autres matériaux comme le cadmium ou le sélénium.

Cet élément fût tout d'abord utilisé par l'industrie microélectronique sous la forme de plaquettes de silicium cristallin ultra-pures (plaquettes c-Si de 200 à 400 μm d'épaisseur) pour la fabrication de circuits intégrés. Les plaquettes (c-Si), composés d'atomes de silicium parfaitement ordonnés les uns par rapport aux autres, sont obtenus par des procédés de tirage à hautes températures ($>1000^\circ\text{C}$)[4]

Pour les applications photovoltaïques, le silicium cristallin permet d'atteindre des rendements d'efficacité de conversion remarquables. Toutefois, les hautes températures requises ainsi que les nombreuses étapes technologiques de fabrication et la quantité importante de matière première hautement purifiée nécessaire à la fabrication de cellules solaires c-Si entraînent des coûts de productions élevés. Ces points sont, aujourd'hui, un handicap majeur pour un développement à grande échelle de l'énergie solaire basée sur ce type de technologie.

Cependant la cadence de fabrication de panneaux solaires a atteint le niveau industriel et trois grandes filières des cellules commercialisées sont à distinguer:

- *la filière au silicium monocristallin* : cellules solaires élaborées à partir de lingot de silicium dont la croissance est obtenue par tirage CZ (Czochralski). Ces lingots sont ensuite découpés en plaquettes circulaires de 10 à 12.5 cm de diamètre. Le rendement moyen se situe entre 16 et 18 %,
- *la filière au silicium multicristallin* : cellules solaires réalisées à partir de lingots moulés de forme carrée. Les lingots sont ensuite découpés en plaquettes minces et traitées de manière à être débarrassées de leurs défauts recombinants par diffusion de phosphore ou d'aluminium et dont le rendement moyen est compris entre 13 et 15 %,
- *la filière à couches minces* (regroupant principalement les cellules au silicium amorphe hydrogéné, ainsi que d'autres semi-conducteurs comme le tellure de cadmium). Leur rendement moyen avoisine les 10 %.

Actuellement [5], les cellules en silicium monocristallin (c-Si) couvrent 30 % du marché mondial, celles en polycristallin ou multicristallin (xc-Si) représentent 54 % et celles en silicium amorphe (a-Si) détiennent 5.8 % du marché [6].

Dans le domaine des photopiles à usage terrestre, on cherche à abaisser le coût du matériau car il intervient pour plus du tiers dans celui du module solaire [6]. Les efforts se sont donc concentrés sur un matériau moins coûteux présentant des caractéristiques proches du silicium monocristallin, d'où le choix du silicium multicristallin.

Depuis plus de deux décennies, des recherches intenses ont été entreprises par les laboratoires de recherche publics et industriels pour augmenter les performances des cellules photovoltaïques et diminuer ainsi leur coût de fabrication.

Des progrès importants ont été obtenus, puisque le coût du Watt photovoltaïque a considérablement diminué depuis les années 60, passant de plus de 1000\$US à 4\$US, il n'en reste pas moins que le coût de l'énergie issue d'un générateur d'électricité photovoltaïque est au moins 10 fois supérieur à celui des ressources conventionnelles [7].

La tendance actuelle est de privilégier le rapport qualité/prix des cellules soit en :

- améliorant le rendement des cellules solaires tout en évitant d'augmenter le coût de production
- introduisant des étapes de technologies moins coûteuses tout en maintenant un rendement supérieur au seuil économique.

Ces deux points distinguent les cellules dites de laboratoires des cellules industrielles.

En effet, les cellules dites de laboratoire ont vu leur rendement s'améliorer considérablement au cours de cette décennie. Il serait utile de préciser qu'une cellule de laboratoire est celle pour laquelle toutes les ressources de la technologie notamment celles de la microélectronique sont consenties pour maximiser son rendement sans aucune considération de prix. Elle a pour dimensions $2 \times 2 \text{ cm}^2$ et est réalisable sur des plaquettes de Si de haute qualité [8]. Alors que les cellules industrielles sont faites à partir de matériaux bas prix, dits de qualité solaire et sur des plaquettes $10 \times 10 \text{ cm}^2$ et plus. On peut voir sur le diagramme de la figure-1- les rendements de quelques types de

cellules solaires ; en bleu, sont représentées les valeurs obtenues en laboratoire ; en rouge, les rendements obtenus actuellement dans des installations de production.

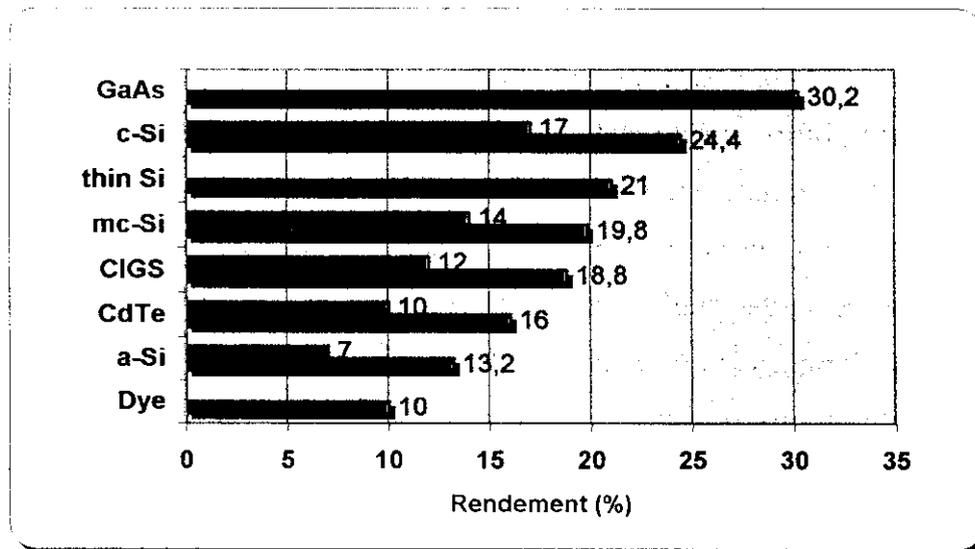


Figure 1- Rendement de conversion des différents types de cellules solaires [6]

Ces hautes performances sont principalement liées à l'optimisation d'un certain nombre de paramètres tels que, les concentrations en impuretés, la profondeur de jonction, le piégeage de la lumière, la forme de la grille de métallisation et également une technologie de fabrication appropriée de manière à ne pas dégrader, après procédé, la durée de vie des porteurs et obtenir de faibles vitesses de recombinaison en surface.

Le silicium multicristallin (mc-Si) est un matériau très intéressant pour les cellules solaires à usage terrestre. En effet, les procédés de son élaboration qui ont contribué à la baisse de son prix et son rendement de conversion d'énergie appréciable (12 – 15 %) le rendent matériau compétitif.

Les premières cellules au silicium multicristallin, développées spécialement pour les applications terrestres, ont vu le jour vers la fin des années 70 [6].

Les recherches ont été ensuite menées par un groupe de chercheurs australiens (UNSW). Ces travaux ont abouti à une succession de prototypes de cellules solaires

sur lesquelles, il a été montré que l'oxyde de passivation à la surface était une des clés pour obtenir des tensions de circuit ouvert élevées. Les rendements de conversion ont alors évolué jusqu'à atteindre et même dépasser les 20%. De cette approche sont nées les dispositifs suivants :

- **PESC** (*passivated emitter solar cell*) avec un rendement de 18.6 %
- **PERC** (*passivated emitter and rear cell*) rendement de 20 %
- **PERL** (*passivated emitter, rear locally diffused cell*) qui détient le record mondial avec 24.5 %
- **PERT** (*passivated emitter, rear totally diffused cell*), n'est pas aussi performante que la cellule PERL mais offre des simplifications dans sa fabrication
- **PERF** (*passivated emitter, rear floating junction*), dont le rendement atteint 23% avec une tension en circuit ouvert de 720 mV, la plus élevée obtenue à ce jour.

L'évocation des aspects économiques a montré que le coût des cellules solaires est plus déterminant que leur rendement de conversion. En effet, toute augmentation de ce dernier, résultat d'un travail d'optimisation des paramètres et de mise au point technologique, a une incidence directe sur le prix de revient de l'énergie.

Le souci essentiel d'accroissement du rendement par une technologie pouvant avoir un avenir industriel, explique et justifie que des recherches approfondies soient entreprises dans l'étude et la mise au point d'une technologie de réalisation de cellules solaires de hautes performances et facilement transposable à l'industrie. De plus les industriels se sont résolument orientés, avec succès, vers la réduction du prix du matériau de base. Il est à noter, par exemple, que le silicium multicristallin permet d'atteindre des performances semblables à celles des cellules solaires au silicium monocristallin avec un coût divisé par trois [9,10].

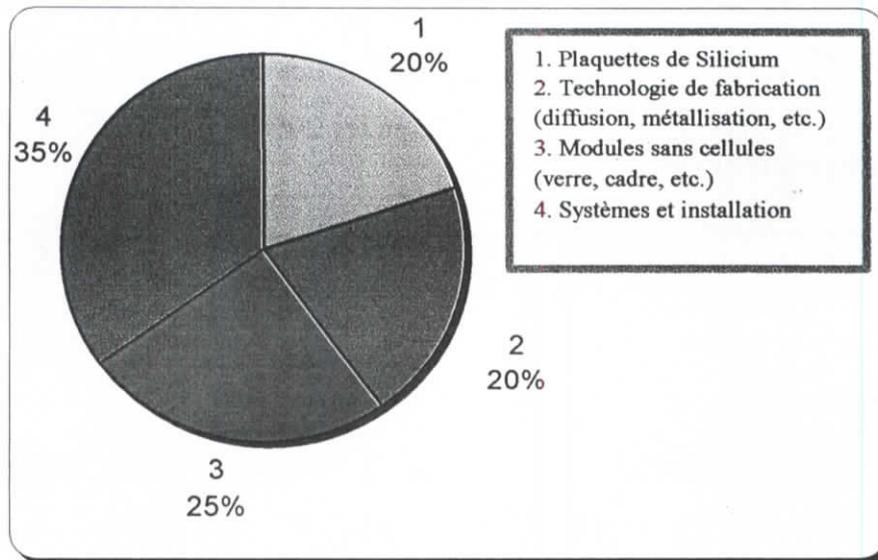


Figure 2 - Distribution de coût d'un système d'énergie solaire [8].

La figure 2 montre qu'environ un tiers du coût total d'un module photovoltaïque est attribué au substrat de silicium. Une plaquette de silicium multicristalline (100 cm²), coûtait environ 1.8 \$US en 1999. Si le rendement de conversion de 14% est atteint avec un nombre total de photopiles de 36 qui sont exigées pour un module de 50 wc (puissance nominale sous les conditions d'illumination AM1.5). Les coûts totaux du module seraient alors de 333 \$US. Selon les estimations de la référence [11], le rayonnement solaire annuel en Algérie est d'environ 1700 kWh/m². Le module photovoltaïque produirait donc 1700 kWh/m² * 0,36 m² * 14% en énergie électrique qui est d'environ 90 kWh annuel. Dans l'analyse des coûts photovoltaïques, on suppose qu'habituellement la vie du système d'énergie solaire est de 30 ans et dans ce cas le module produirait environ 2700KWh entre 25 et 30 ans. Cela mènerait à un prix de 3 \$US / kWh qui est au moins 50 fois le prix de l'électricité en Algérie en 1999.

L'utilisation large de l'électricité solaire n'est apparemment pas économiquement concurrentielle à l'heure actuelle en Algérie. Il est, cependant, difficile de prévoir le futur de l'énergie solaire d'un point de vue global, d'autant plus que cette forme d'énergie s'apprête bien au caractère dispersé des zones rurales, particulièrement en milieu saharien compte tenu de l'immensité du territoire (plus de 2 millions de Km²).

4. Contribution de cette étude et structure de ce travail

De par le monde, des efforts sont sans cesse orientés vers la recherche de nouvelles méthodes pour l'amélioration du photocourant. En effet, le courant de court-circuit est le paramètre qui a reçu la plus grande attention, dans la conception des cellules solaires depuis leur réalisation.

Augmenter le courant de court-circuit va nécessairement augmenter le rendement du fait de la relation directe entre ces deux paramètres.

L'optimisation de l'émetteur d'une cellule solaire est intimement liée à la technologie employée pour la métallisation de la face avant de la cellule. L'émetteur idéal est modérément dopé et bien passivé en surface. C'est le cas des cellules à haut rendement de laboratoire dont les contacts sont déposés par évaporation. Cependant, en production industrielle, la méthode de sérigraphie est largement employée. Comparé à un contact évaporé, cette technique nécessite un émetteur fortement dopé afin d'assurer une résistance de contact acceptable [12]. Les pénalités sont une faible réponse dans la portion bleue du spectre solaire, une recombinaison élevée dans l'émetteur et une passivation de mauvaise qualité. Le rendement de conversion peut être amélioré par l'introduction de nouvelles approches technologiques. En particulier la structure à émetteur sélectif apparaît comme étant la plus prometteuse. Cette approche est basée sur un émetteur comportant deux régions distinctes : une zone fortement dopée et profonde sous les contacts et une zone faiblement dopée et relativement mince entre les doigts de la grille collectrice. Les très bons résultats obtenus dans la littérature, suggèrent d'investir dans cette technologie. Plusieurs méthodes sont à prospecter, les principales sont:

1. Le décapage chimique sélectif en solution d'attaque isotropique contrôlée ayant pour but le décapage superficiel de l'émetteur pour éliminer la zone morte du fort dopage, si nécessaire une protection de la grille sera mise en œuvre [13].
2. L'utilisation d'une source dopante déposée uniquement sur les régions de la face avant qui vont recevoir la grille métallique [14].

3. L'impression d'une pâte métallique dopée au phosphore, qui dans des conditions de recuit appropriées, va former un émetteur profond sous le métal [15] [16]
4. La formation d'un émetteur sélectif auto-aligné utilisant les propriétés décapantes du plasma [17]

Dans ce travail, nous nous proposons d'améliorer les performances du dispositif photovoltaïque par l'application d'une ou plusieurs des quatre méthodes citées ci-dessus. Nous nous intéresserons à la recherche du procédé d'amélioration le mieux adapté à la réalisation industrielle de cellules solaires au silicium semicristallin.

Ainsi, le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous rappellerons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et les paramètres importants qui la caractérisent.

Le deuxième chapitre montrera la nécessité d'un émetteur à fort dopage et apportera des précisions sur les mécanismes de recombinaison engendrés par les effets physiques des forts dopages. Parallèlement, nous analyserons les avantages de ce type d'émetteur sur la qualité des contacts métal semiconducteur ce qui nous permettra d'introduire le concept d'émetteur sélectif.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude expérimentale de la cellule solaire à émetteur sélectif et de l'ensemble des procédés technologiques mis en œuvre. Nous décrirons les étapes technologiques permettant la réalisation d'une cellule photovoltaïque avec les moyens disponibles au laboratoire des cellules photovoltaïques (LCP).

Les résultats obtenus et les caractéristiques photovoltaïques sont étudiés et analysés dans le quatrième chapitre qui nous permettra de conclure et de proposer des solutions prometteuses aussi bien sur le plan efficacité de conversion que sur le plan faisabilité et adaptation à une production industrielle.

1-1. Rappel

La cellule photovoltaïque est un dispositif composé d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés physiques du rayonnement et des matériaux semi-conducteurs.

Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport à celles des métaux. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie de la bande interdite "band gap", Eg. Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et varie entre 1,0 et 1,8 eV pour les applications photovoltaïques. Elle est de 1,1 eV pour le silicium cristallin (c-Si), et évolue autour de 1,7 eV pour le silicium amorphe (a-Si) [18]

Le spectre du rayonnement solaire est la distribution des photons en fonction de leur énergie (inversement proportionnelle à la longueur d'onde). De ce rayonnement arrivant sur la cellule solaire, une partie sera réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera au travers de l'épaisseur de la cellule.

Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite vont libérer un électron négatif, laissant un "trou" positif. Pour séparer cette paire de charges électriques de signes opposés et recueillir un courant électrique, il faut introduire un champ électrique, E, de part et d'autre de la cellule. Ce dernier est créé par l'adjonction de deux types de dopages différents (types n et p). Les photons incidents créent des porteurs dans les régions n, p et dans la zone de charge d'espace. Ils auront, alors, un comportement différent suivant la région.

Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont renvoyés par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.

Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération [19].

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant I_{ph} . La structure est alors le siège d'un courant et d'une tension susceptible de fournir une puissance électrique vers une charge extérieure, comme indiqué dans la figure 1.1.

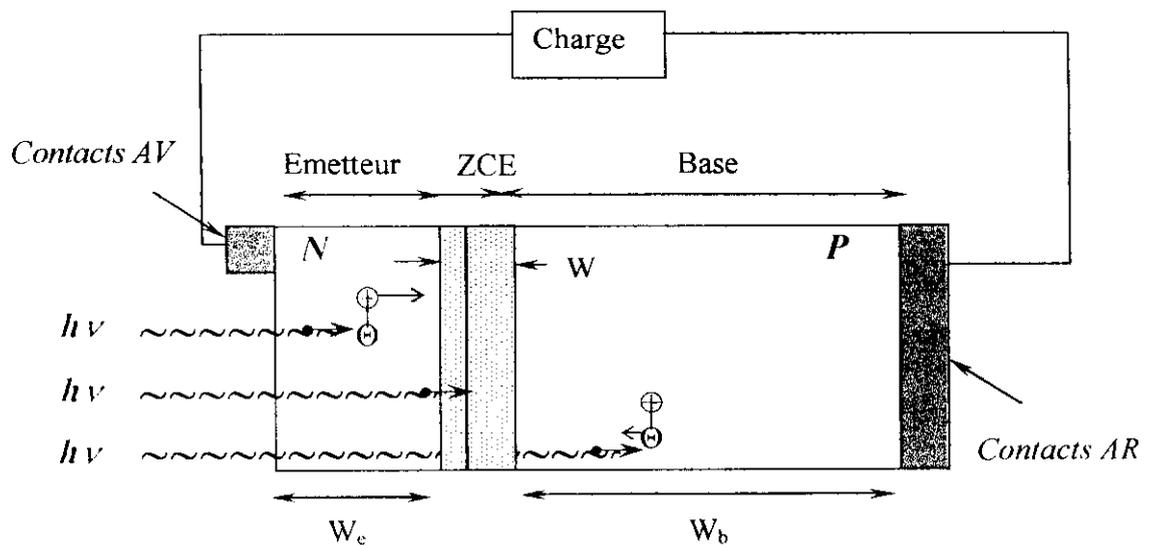


Figure 1.1- Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

A l'état d'équilibre, les courants d'électrons se compensent ($j_n = 0$), il en est de même pour les courants de trous.

La génération de paire électron-trou induite par la lumière absorbée provoque la génération d'un courant I qui produit aux bornes d'une charge une différence de potentiel V polarisant la cellule dans le sens direct. Le courant qui traverse une cellule photovoltaïque peut alors s'écrire sous la forme de deux termes :

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.1)$$

Le premier terme est le courant photogénéré et le deuxième, de signe contraire, correspond au courant consommé par la jonction polarisée en direct. L'optimisation de la cellule passe par un moyen d'augmenter le premier terme I_{ph} tout en diminuant le second I_0 . Le terme I_0 est le courant de saturation. Il peut s'écrire, en supposant la concentration dans l'émetteur et dans la base homogènes, sous la forme de deux termes correspondants à la base (I_{0b}) et à l'émetteur (I_{0e}) :

$$I_0 = I_{0e} + I_{0b} = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_A} F_E + \frac{D_p}{L_p N_D} F_B \right) \quad (1.2)$$

où n_i est la concentration des porteurs libres dans le matériau semiconducteur intrinsèque, les termes N , L et D sont respectivement le dopage, la longueur de diffusion et le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires dans la région considérée.

F_E et F_B traduisent respectivement les facteurs géométriques de l'émetteur et de la base. Ils représentent l'influence de la vitesse de recombinaison en surface, en particulier lorsque l'épaisseur de chacune des régions est inférieure ou égale à la longueur de diffusion associée.

En court-circuit, la tension V s'annule et le courant I correspond au courant de court-circuit I_{cc} . La relation 1.1 permet de définir la tension de circuit ouvert V_{oc} donnée par :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (I_{ph} \gg I_0) \quad (1.3)$$

Les relations (1.1) et (1.3) mettent en évidence l'influence du courant de saturation sur le courant fourni par la cellule photovoltaïque. Ainsi sa tension de circuit ouvert (V_{oc}) est d'autant plus élevée que le courant de saturation sera faible.

I-2. Principaux paramètres des cellules solaires

La caractéristique courant tension d'une cellule solaire sous éclairement est donnée par la figure 1.2, dans laquelle sont indiqués les principaux paramètres.

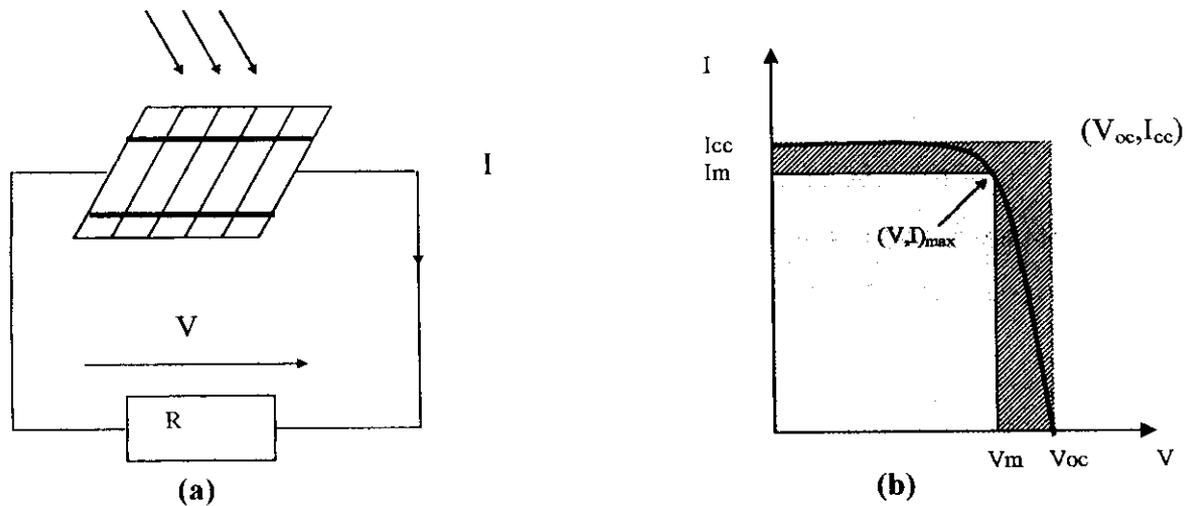


Figure 1.2 - (a) Cellule débitant sur une charge, (b) Caractéristique $I(V)$ sous éclairement

Ces derniers permettent le calcul du rendement de conversion (η) et du facteur de forme (FF).

Rendement de conversion

$$\eta = \frac{\text{puissance électrique maximale fournie}}{\text{puissance lumineuse incidente}}$$

$$\eta = \frac{P_m}{P} = \frac{I_m V_m}{P_0 S} \quad (1.4)$$

où P_0 est la densité de puissance lumineuse incidente ou éclairement du spectre solaire qui varie selon la hauteur du soleil et les conditions météorologiques, S la surface de la cellule solaire et I_m et V_m sont respectivement le courant et la tension correspondant au point de puissance maximale de la courbe $I-V$.

En dérivant le produit $(I \cdot V)$ par rapport à V , on établit l'expression du courant I_m pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale :

$$I_m = I_{cc} \left(1 + \frac{I_0}{I_{cc}}\right) \frac{qV_m}{(kT + qV_m)} \quad (1.5)$$

La tension V_m correspondante est liée à la tension en circuit ouvert V_{oc} par la relation :

$$\left(1 + \frac{qV_m}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV_m}{kT}\right) = \exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT}\right) \quad (1.6)$$

Facteur de forme

$$FF = \frac{\text{puissance maximale délivrée sur la charge}}{V_{oc} I_{cc}}$$

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{oc}} \quad (1.7)$$

Le courant de court-circuit est déterminé par la puissance, le spectre de la source lumineuse, le coefficient d'absorption (α) et la durée de vie des minoritaires (en surface et en volume).

La tension en circuit ouvert est directement liée au profil de dopage et à la durée de vie des porteurs. Elle dépend également de I_{cc} et du courant de saturation. Ces paramètres externes sont déterminés par un certain nombre de paramètres dits internes, tels que le type de semiconducteur, les concentrations en impuretés, la profondeur de jonction, l'épaisseur du substrat, la forme de la grille etc...

Il existe une limite supérieure à I_{cc} qui intervient lorsque chaque photon incident crée une paire électron-trou qui est collectée par la jonction pn.

Pour le silicium, sous le spectre AM0 et AM2, le courant maximal calculé en supposant que tous les photons sont absorbés est donné respectivement par :

$$J_{cc} = 52.9 \text{ mA/cm}^2 \text{ et } J_{cc} = 34.2 \text{ mA/cm}^2.$$

I- 3. Spectre solaire

Le soleil est une énorme sphère incandescente de plasma à la température voisine de 5750 K. Sa température intérieure, supérieure à 10 millions de degrés, permet aux réactions nucléaires de fusion de transformer à chaque seconde environ 6 millions de tonnes de sa masse en énergie rayonnée dans l'espace. Le rayonnement solaire est un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant entre 0.22 et 4 μm . 97,5% de l'énergie est comprise dans la zone des longueurs d'onde inférieures à 2,5 μm . L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose comme suit :

- Bande de l'ultra violet (UV) ($\lambda < 0.4 \mu\text{m}$) = 9%
- Bande du visible (VIS) ($0,4 < \lambda < 0,8 \mu\text{m}$) = 47%
- Bande d'infrarouge (IR) ($\lambda > 0,8 \mu\text{m}$) = 44%.

Hors atmosphère, l'énergie moyenne annuelle reçue par la terre est d'environ 5.5 kWh/m² où 35 % sont réfléchis, 18 % absorbés par l'atmosphère et 47 % absorbés par le sol [20]. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre, à la suite de phénomènes complexes d'absorption par les gaz, de diffusion par les molécules, d'absorption et de diffusion par les poussières et les aérosols. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultraviolet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le flux énergétique reçu au sol dépend ainsi de nombreux facteurs et son maximum au sol ne dépasse guère 1000 W/m² avec un spectre décalé vers le rouge par rapport au spectre hors atmosphère (figure 1.3). L'intensité réelle du rayonnement solaire varie suivant la latitude du lieu, la saison, l'altitude, les conditions météorologiques, etc...

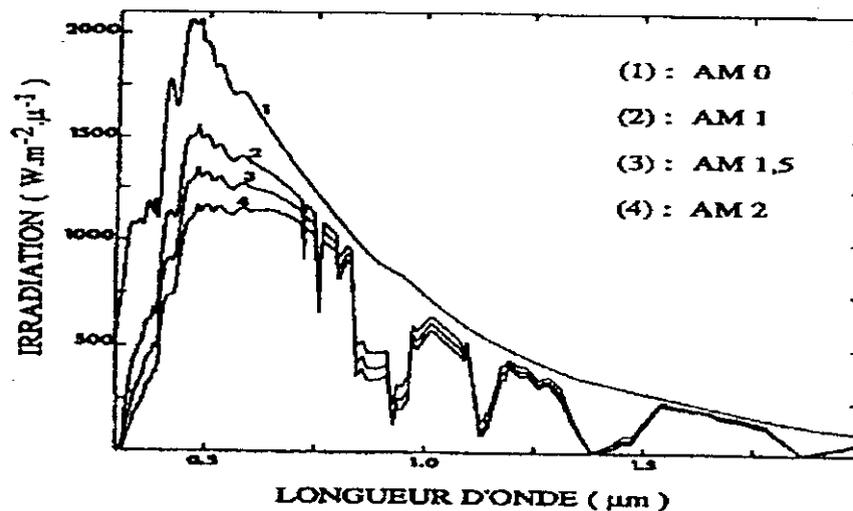


Figure 1.3 - Spectres solaires

En ramenant toutes les couches de l'atmosphère aux conditions normales de température et de pression ($P = 1013 \text{ mbar}$ et $T = 0^\circ\text{C}$), on définit une *atmosphère standard* d'épaisseur verticale moyenne de 7.8 km prise pour référence unité et formée de couches planes et stratifiées composées par les divers gaz, azote, oxygène, argon, gaz carbonique et par l'eau.

Le rayonnement global au sol est donc fonction de la composition et de l'épaisseur traversée par les rayons lumineux. On le caractérise de façon globale par un coefficient "Air Mass" (AM), défini par :

$$\text{AMX avec } X = (1/\cos \theta) \quad (1.8)$$

où θ correspondant à l'angle entre la verticale et le rayonnement solaire.

AM0 est l'état de la masse d'air zéro en dehors de l'atmosphère terrestre; sa puissance vaut 1353 W/m^2 et est appelée constante solaire. Le spectre AM0 est utilisé pour les applications spatiales.

Il est donc important de comprendre les deux aspects couverts par le concept de nombre d'air masse. En effet, ce nombre caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire. Il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules solaires étalons destinées à qualifier les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standard de qualification des cellules solaires sont définies sur un

spectre AM1.5, c'est à dire une puissance incidente de 1000W/m^2 et une température de 25°C . C'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et les spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné.

I-4. Limitations des performances des cellules solaires

La théorie de la conversion photovoltaïque a montré que les limites du rendement de conversion en fonction de l'énergie du gap est aux environs de 30%, cette évolution pour le silicium et le germanium est donnée par la figure 1.4; celle imposée par les phénomènes de recombinaison se traduit par une limite à 33%, [21] et selon Green [22] le rendement théorique peut atteindre 37%.

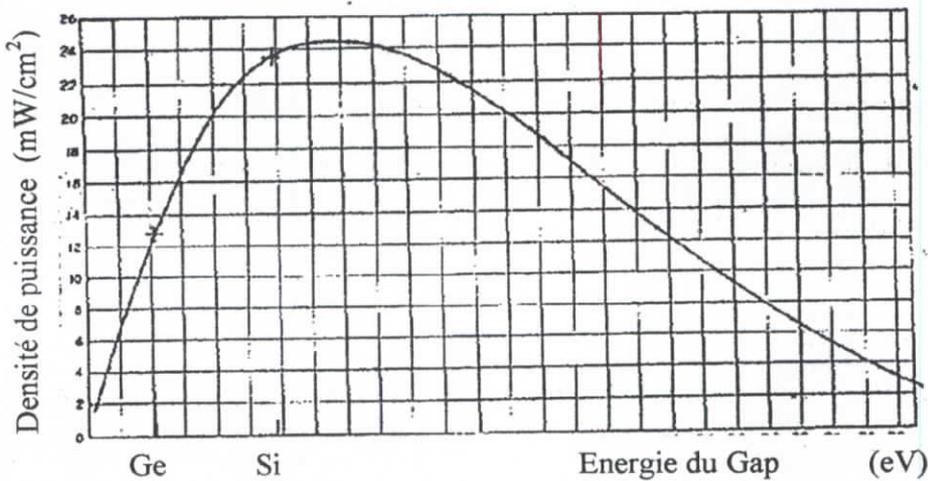


Figure 1.4 - Densité de puissance maximale en fonction de l'énergie du gap du semiconducteur [23].

L'un des facteurs prépondérant pour le choix du matériau est la largeur de sa bande interdite E_g . Il impose le nombre de photons du rayonnement solaire participant à la conversion et la tension de sortie de la cellule élémentaire. Un matériau semiconducteur dont la largeur de bande interdite est comprise entre 0.7 et 4 eV est un matériau photovoltaïque. Les matériaux photovoltaïques se situent dans la IV^{ème} colonne de la classification périodique des éléments. Parmi ces derniers avec $E_g = 1.1$ eV le silicium est le plus utilisé. Ceux des colonnes 2, 3, 5 sont utilisés sous forme de composés dits III-V et II-VI. Ils permettent des liaisons assurant une dernière couche

électronique à 8 électrons. Leur choix résulte d'un compromis entre la tension de sortie de la cellule liée à la largeur de la bande interdite (tension de sortie E_g/q) et le nombre et l'énergie des photons du rayonnement solaire.

La conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est donc pas totale et se traduit par des pertes citées ci-dessous, [24] :

- *Absorption incomplète des photons* : Seuls les photons dont l'énergie $h\nu$ est supérieure au gap du matériau E_g (1.1 pour Si) sont absorbés, les pertes dues à une énergie inférieures représentent 23%
- *Excès d'énergie* : les photons dont l'énergie est supérieure au gap sont absorbés et génèrent des paires électron-trou avec une énergie égale au gap du matériau. L'excès d'énergie ($h\nu - E_g$) perdue sous forme de chaleur représente 33%
- *Pertes par réflexion à la surface de la cellule photovoltaïque* : Les réflexions du rayonnement incident à la surface du silicium brute sont estimées à 33%. Afin de diminuer les réflexions, la surface de la cellule est texturisée puis recouverte d'une couche anti-reflet.
- *Non idéalité de la diode (n)*: Les pertes sont associées à un caractère non idéal de la diode (recombinaisons dans la zone de charge d'espace, effet tunnel) ce qui se traduit par un facteur d'idéalité supérieur à un.
- *Rendement de collecte (Q) dans le matériau*:

$$Q = \frac{\text{nombre de porteurs collectés}}{\text{nombre de porteurs générés}}$$

Pour les cellules photovoltaïques réelles, Q est inférieur à un en raison des phénomènes de recombinaisons qui empêchent la collection totale des porteurs photogénérés. Pour l'augmenter, il est nécessaire d'avoir un matériau de qualité électronique. Il faut donc accorder beaucoup de soins à l'élaboration du lingot (afin d'avoir le moins de dislocations et d'impuretés possible). Il est aussi nécessaire de passiver et de guérir le matériau après son élaboration afin d'augmenter la durée de vie des porteurs photogénérés.

- *Facteur de tension* : c'est le rapport entre la tension en circuit ouvert et E_g/q .

$$\text{Facteur de tension} = q \frac{V_{oc}}{E_g}$$

Pour une cellule idéale, V_{oc} est égal à E_g/q . Ce n'est pas le cas en réalité et le facteur de tension est inférieur à un.

- *Facteur de forme (FF)*: Dans les dispositifs réels, le facteur de forme est inférieur à un en raison des pertes dues aux résistances série et parallèle et à la non idéalité de la diode.
- *Résistance série et résistance parallèle* : Elles traduisent respectivement les pertes par dissipation électrique dans le substrat, l'émetteur et les contacts avant et arrière ainsi que les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque

Un modèle simplifié permet de tenir compte de ces pertes et de calculer le courant réellement délivré à une charge. Mais tout d'abord, reprenons l'équation (1.1) correspondant à la caractéristique d'une cellule dans le cas idéal

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

le schéma équivalent, déduit de cette équation est donné par la figure 1.5. Il comprend un générateur de courant qui modélise l'éclairement et une diode en parallèle qui modélise la jonction PN.

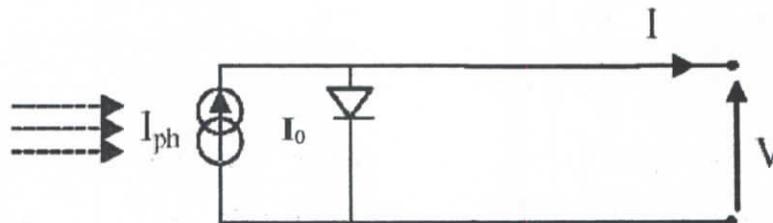


Figure 1.5 - Schéma équivalent d'une cellule idéale

Dans le cas réel, on tient compte des effets résistifs parasites dus à la fabrication et représentés par deux résistances, l'une en série représente les diverses résistances de

contacts et de connexions, et l'autre shunt (ou parallèle) caractérise les divers courants de fuite dus à la diode et aux effets de bords de la jonction. On obtient ainsi un premier modèle à une exponentielle. Expérimentalement, pour une bonne description, il est nécessaire de séparer les phénomènes de recombinaison (I_{dr}) et de diffusion (I_{dd}) des porteurs en modélisant les courants d'obscurité par deux diodes, l'une idéale avec un facteur d'idéalité égal à un et la seconde non idéale obéissant à une relation du type :

$$I = I_{02} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_2 kT}\right) - 1 \right] \quad (1.9)$$

où n_2 est le facteur d'idéalité supérieur à un.

Une description plus complète est donc obtenue à partir du modèle à deux exponentielles représenté par le schéma électrique équivalent de la figure 1.6.

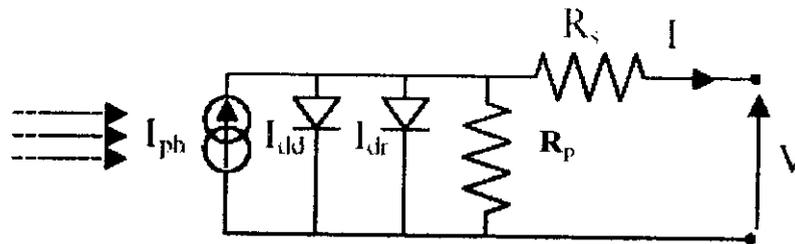


Figure 1.6 - Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire
Selon le modèle à deux exponentielles

Le système est régi par la relation:

$$I = I_{ph} - I_{01} [\exp(\alpha_1 V_j) - 1] - I_{02} [\exp(\alpha_2 V_j) - 1] - \frac{V_j}{R_p} \quad (1.10)$$

où $V_j = V + IR_s$, I_{ph} courant photo généré, R_p Résistance parallèle, R_s Résistance série, I_{0i} courants de saturation des diodes i et $\alpha_i = q / n_i kT$ avec n_i facteur d'idéalité de la diode i

On note, cependant que le courant de court-circuit n'est plus égal au courant photo généré si une importante résistance série est présente.

Les pertes inhérentes au matériau ne peuvent être récupérées, par contre celles liées aux imperfections de la structure de la cellule peuvent être l'objet d'études d'amélioration.

Aussi, une optimisation des paramètres physiques internes s'impose-t-elle pour assurer à la fois un courant de court-circuit, un facteur de forme et une tension de circuit ouvert élevés. Par ailleurs, on sait que le rendement dépend de ces trois paramètres et que ces derniers ne sont pas indépendants l'un de l'autre. On sait, par exemple :

- Qu'une amélioration du courant de court-circuit est possible en minimisant les réflexions à la surface grâce à une couche antireflet, à une texturisation de la surface ou en assurant une longueur de diffusion importante aux porteurs minoritaires.
- Que le maximum de la tension en circuit ouvert est obtenu quand les processus de recombinaison sont maintenus à leur faible niveau. En effet, V_{oc} est donné par :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \quad (1.11)$$

où I_0 est le courant de saturation. Il est relié au courant de recombinaison par la relation suivante:

$$I_{rec} = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.12)$$

En considérons l'expression du courant de saturation I_0 de l'équation (1.2):

$$I_0 = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_A} F_E + \frac{D_p}{L_p N_D} F_B \right) \quad (1.13)$$

Cette équation, qui montre la proportionnalité de I_0 à l'inverse de la concentration du dopage, explique et justifie l'intérêt d'utiliser des régions fortement dopées pour

réduire I_0 . De plus un bon contact ohmique et une faible résistivité sont assurés aux porteurs sous le métal, [25].

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé le mode de fonctionnement d'une cellule et les paramètres critiques limitant le rendement de conversion. Dans le chapitre suivant, nous mettrons l'accent sur les problèmes liés au surdopage de l'émetteur et ses limites. Nous donnerons également quelques détails du contact métal semiconducteur qui permettront de mieux comprendre, par la suite, où se situe l'intérêt d'une structure à émetteur sélectif.

II-1. Introduction

Une cellule solaire doit permettre la collecte des porteurs libres issus de la création de paires électrons-trous photogénérés dans tout le volume du dispositif, sans qu'ils ne se recombinent avant d'être captés par un circuit extérieur.

L'utilisation des émetteurs fortement dopés dans les cellules photovoltaïques est motivée par le besoin d'une faible résistivité et pour parfaire l'ohmicité du contact métallique. Toutefois, au delà d'une certaine valeur de dopage, la recombinaison excessive dans ces régions constitue leur principal inconvénient. Alors qu'une jonction très proche de la surface assure une bonne réponse spectrale aux faibles longueurs d'ondes avec un faible courant de recombinaison [26]. Il n'en demeure pas moins que les pertes résistives, introduites par ce type de jonction (résistance carrée élevée) sont importantes, avec les risques de court circuiter la jonction lors de la métallisation [27]. Il faudra, donc trouver un compromis entre les avantages et les inconvénients des forts dopages.

II-2. Influence du dopage sur les propriétés de transport

II-2-1. Rétrécissement de la bande interdite

Dans un semiconducteur intrinsèque, la structure des bandes d'énergie présente deux niveaux : bande de valence et bande de conduction séparées par la bande interdite et dans laquelle le niveau de Fermi est pratiquement au milieu.

D'après la littérature [28], un semiconducteur à faible niveau de dopage présente des densités d'états de forme parabolique et les bords des bandes de conduction et de valence sont délimités et la densité d'états des donneurs est un niveau discret dans la bande interdite. Quand la concentration d'impuretés augmente, ce qui correspond à une augmentation de la population d'états ionisés sur le même niveau localisé, les atomes des dopants de plus en plus proches les uns des autres voient leur fonction d'onde se superposer. Ces interactions ont pour effet d'élargir le niveau énergétique des impuretés ionisées, accompagné d'une modification de la bande de valence pour un matériau de type p et de la bande de conduction pour le type n. Ces modifications au niveau des bandes ont pour conséquence de réduire la largeur de la bande interdite.

Ce phénomène aura pour effet l'augmentation de la concentration intrinsèque par un facteur de $\exp\left(\frac{\Delta E_g}{kT}\right)$ (relations 2.1 et 2.2) et par suite l'augmentation du courant de saturation [29].

$$n_i^2 = n_{i0}^2 \exp\left(\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \quad (2.1)$$

où n_i est la concentration intrinsèque effective, n_{i0} la concentration intrinsèque du matériau et ΔE_g la variation de la bande interdite

Plusieurs modèles pour la quantification du rétrécissement de la largeur de la bande interdite ont été élaborés jusqu'à présent, et sont pour la plupart liés à des mesures expérimentales [30]. Parmi ces méthodes, nous avons choisi l'expression donnée par [31] et qui est adoptée dans de nombreux travaux :

$$\Delta E_g = 2.46 \times 10^{-16} N_D^{0.234} \quad (2.2)$$

II-2-2. Mécanismes de recombinaison volumique

Additivement aux changements dans la structure de bande, deux types de recombinaison se produisent :

- *Recombinaison directe* : appelée également bande à bande, où un électron de la bande de conduction franchit la bande interdite vers un état inoccupé de la bande de valence.
- *Recombinaison indirecte* : s'opère à travers des centres de recombinaison, l'électron de la bande de conduction transite par un niveau profond dans la bande interdite avant de se recombiner avec un trou de la bande de valence.

Les mécanismes se produisent selon trois modes :

- **La recombinaison radiative** par transition directe du porteur en excès de la bande de conduction à la bande de valence où une énergie égale à l'énergie de

la paire électron-trou est réémise dans le réseau cristallin par émission d'un ou plusieurs photons. Dans le cas du silicium qui est un semiconducteur à bande indirecte, cette recombinaison est souvent négligée.

- **La recombinaison selon le modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)** résulte des imperfections du cristal qui introduisent dans la bande interdite un ou plusieurs niveaux d'énergie. Ces niveaux profonds sont des états permis dans la bande interdite par lesquels des porteurs libres excités peuvent transiter et retourner à leur état d'équilibre. Ils sont principalement dus à la présence d'impuretés métalliques (Cu, Fe, Au...). Les dislocations du réseau cristallin sont aussi responsables de la présence de niveaux profonds. Ils sont caractérisés par leur densité N_R et leur position énergétique dans la bande interdite. Ces niveaux sont responsables de la chute de la durée de vie des porteurs en créant des centres de recombinaison. Ainsi, nous pouvons traduire la durée de vie des porteurs minoritaires par les expressions suivantes:

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p \mathcal{G}_h N_R} \quad \text{et} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n \mathcal{G}_h N_R} \quad (2.3)$$

où τ_{p0} et τ_{n0} sont respectivement les durées de vie des trous et des électrons, \mathcal{G}_h est la vitesse moyenne d'agitation thermique et σ_p et σ_n sont les probabilités de capture d'un trou ou d'un électron (ou section efficace de capture)

Tant que la densité des centres recombinants N_R reste indépendante du dopage, la durée de vie des porteurs reste constante. En revanche, la durée de vie diminue quand le dopage augmente [32], une relation empirique entre la durée de vie des porteurs minoritaires et la concentration de dopage N_D a pu être établie :

$$\tau_p = \frac{\tau_0}{1 + \frac{N_D}{N_{D0}}} \quad (2.4)$$

La relation 2.4 prédit une durée de vie inversement proportionnelle à la concentration de dopage pour des valeurs supérieures à N_{D0} et égale à τ_0 pour les faibles dopages.

N_{D0} est une constante de l'ordre de 10^{17} at/cm³. D'après la littérature [31], en-deçà de 10^{17} at/cm³, la durée de vie dépend de l'histoire du matériau et en particulier son procédé d'élaboration. Entre 10^{17} et 10^{18} at/cm³ la variation de la durée de vie est inversement proportionnelle à la concentration des dopants. Au dessus de 10^{18} at/cm³, la diminution de la durée de vie s'accroît avec une pente inversement proportionnelle au carré de la concentration du dopant. Ce changement de pente est dû à un nouveau mécanisme : la recombinaison Auger.

- **La recombinaison Auger** correspond à deux mécanismes :
 1. La recombinaison Auger bande à bande où l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron du minimum de la bande de conduction avec un trou est transférée à un autre électron qui se trouvera excité sur un niveau énergétique plus élevé. Cette recombinaison assistée par phonon est imposée par les lois de conservation de l'énergie.
 2. La recombinaison Auger assistée par des niveaux peu profonds, ces niveaux d'énergie proches de la bande de conduction traduisent des lacunes ou des défauts ponctuels. La durée de vie des porteurs s'écrit d'une façon générale

$$\tau_A = \frac{1}{C_n(2n_i^2 + n_0^2) + C_p(2n_i^2 + p_0^2)} \quad (2.5)$$

où C_n et C_p (cm⁶/s) sont respectivement les coefficients Auger des électrons et des trous.

Pour un matériau fortement dopé, la durée de vie se réduit à :

$$\tau_A \approx \frac{1}{(C_n + C_p)N_D^2} \quad (2.6)$$

Dans l'expression, nous retrouvons la dépendance inversement proportionnelle de la durée de vie avec le carré de la concentration de porteurs libres [33]

Cette théorie des mécanismes de recombinaison correspond aux cas les plus simples. Dans la pratique, la nature des centres de recombinaison est très variable. La durée de vie va donc évoluer de façon complexe en fonction des impuretés et des défauts présents dans le semi conducteur. En plus des imperfections dans le volume du matériau, plusieurs phénomènes se produisent à la surface. Les traitements qu'elle subit lors du polissage et de l'attaque chimique, l'oxyde natif qui croît en quelques minutes sur plusieurs dizaines d'angströms perturbent profondément la structure cristalline au voisinage de la surface [34]

La figure 2.1 montre les différentes zones de recombinaison dans une cellule solaire et les principaux mécanismes de recombinaison correspondant.

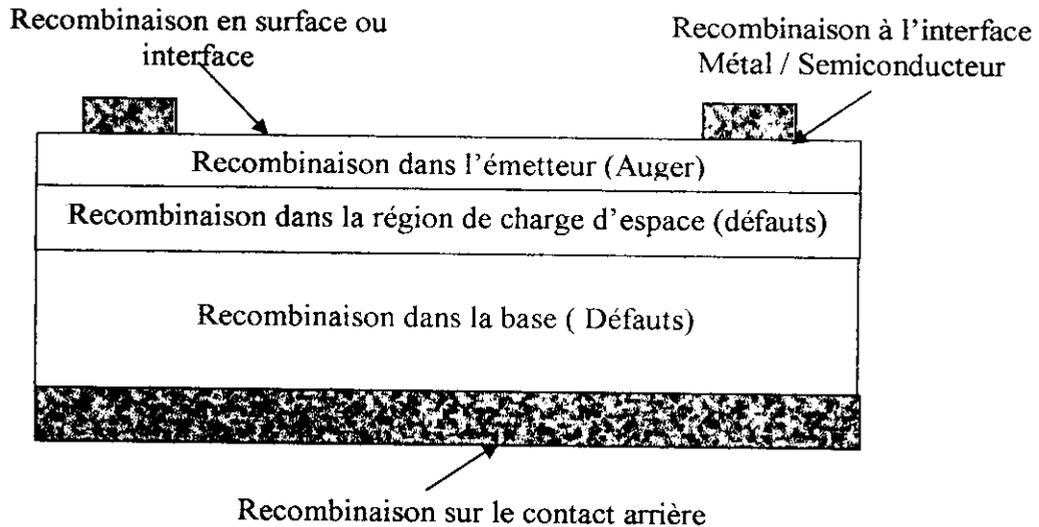


Figure 2.1- Différentes zones de recombinaison dans une cellule solaire

Des travaux antérieurs [35,36] ont montré que les grandeurs photovoltaïques des cellules solaires (tension à circuit ouvert (V_{oc}), courant de court circuit (I_{cc}), facteur de forme (FF) et rendement de conversion (η)) se dégradent en fonction du niveau de dopage au delà de la valeur de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ excepté le facteur de forme qui s'améliorait. Il apparaît que les causes principales de cette diminution plus marquées pour la tension en circuit ouvert sont les recombinaisons [37].

Dès lors que la durée de vie des porteurs est inversement proportionnel au dopage, par conséquent, le temps de vie des porteurs dans la zone d'émetteur y est fortement réduit par rapport au temps de vie dans la base. On peut prévoir un remède pour limiter la recombinaison dans l'émetteur par réduction de la profondeur de la jonction. En effet, si la largeur de l'émetteur est faible on s'attend à ce que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires soit du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la jonction et que les porteurs peuvent la traverser sans s'y recombinaison. De plus, il faut signaler que les émetteurs superficiels présentent l'avantage de meilleures réponses spectrales aux faibles longueurs d'ondes et de l'absence de la zone morte, zone non active électriquement, caractérisée par une faible durée de vie. Cependant, la résistance carrée de l'émetteur est élevée et le problème des pertes résistives se pose sérieusement. Problème qui aurait pu être contourné par l'utilisation d'une grille collectrice ayant un nombre élevé de doigts et de largeur très faible si la technologie de photolithographie, nécessaire à ce type de configuration, n'était pas aussi sophistiquée et coûteuse. Par ailleurs, le dopage relativement faible n'est pas approprié pour une métallisation par la technologie de sérigraphie, reconnue pour ces avantages de simplicité et de faible coût.

Compte tenu de toutes ces considérations, la question de la profondeur et le niveau de dopage de la jonction les mieux adaptés pour application photovoltaïque reste posée. Les limites liées aux forts dopages ont été exposées et nous avons pu voir l'importance du courant de saturation de l'émetteur dans l'optimisation d'une cellule solaire. Nous allons maintenant aborder la partie liée aux contacts métal-semiconducteur, et étudier dans quelle mesure la concentration de surface de l'émetteur est importante.

II-3. Contact métal-semiconducteur

Le contact métal-semiconducteur fut l'un des tous premiers composants électroniques utilisé dès 1904. Cependant ce n'est qu'en 1938 que Schottky donna une interprétation de son effet redresseur. Le contact métal semiconducteur constitue encore l'un des dispositifs de base de l'électronique moderne. On l'emploie aussi bien pour ces

propriétés de redressement (diodes shottky) que pour réaliser des contacts ohmiques de bonne qualité.

L'expérience montre que l'accès à une région semi-conductrice via un contact métallique présente généralement une résistance plus forte que l'on pouvait espérer d'un contact idéal [38]. Les contacts réels ne sont pas idéaux pour deux raisons principales :

- Dans la mince couche semiconductrice, sous le contact, la densité des porteurs de charge diffère de celle du substrat; elle provient de la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur et des états d'interface.
- Des couches d'éléments étrangers empêchent quelque fois un contact rigoureux entre le métal et le semiconducteur.

Les contacts ohmiques ne sont rien d'autre qu'une extension des contacts Schottky, mais ils présentent des caractéristiques I-V linéaires ou quasi-linéaires. Leur rôle principal est de transmettre n'importe quelle intensité que le dispositif fournit en mode normal de fonctionnement. Un contact ohmique est caractérisé par une résistance de contact dont la valeur est capitale dans la réalisation d'une cellule solaire.

Le modèle Schottky est présenté par la figure 2.2. Il donne la hauteur de la barrière ϕ_B telle que [25] :

$$\phi_B = \phi_M - \chi \quad (2.7)$$

où ϕ_M est le travail d'extraction du métal et χ est l'affinité électronique du métal

Le travail d'extraction du métal représente l'énergie nécessaire pour passer du niveau de Fermi au niveau du vide, et l'affinité électronique est l'énergie comprise entre la bande de conduction et le niveau du vide. Nous pouvons voir immédiatement que ce modèle est indépendant du niveau de dopage du semiconducteur, donc du niveau de fermi dans la bande interdite.

Le courant est dû à l'émission d'électrons au-dessus de la barrière, du semiconducteur vers le métal pour une polarisation directe ($V > 0$) et du métal vers le semiconducteur dans le cas d'une polarisation inverse ($V < 0$). Le modèle prédit pour un contact parfaitement réalisé, un choix approprié du travail d'extraction du métal conduit à une accumulation, une déplétion (contact bloquant) ou un état neutre des contacts [39]. Pour une cellule solaire, le cas idéal est celui de l'accumulation où les électrons peuvent circuler librement du semiconducteur vers le métal et vice-versa

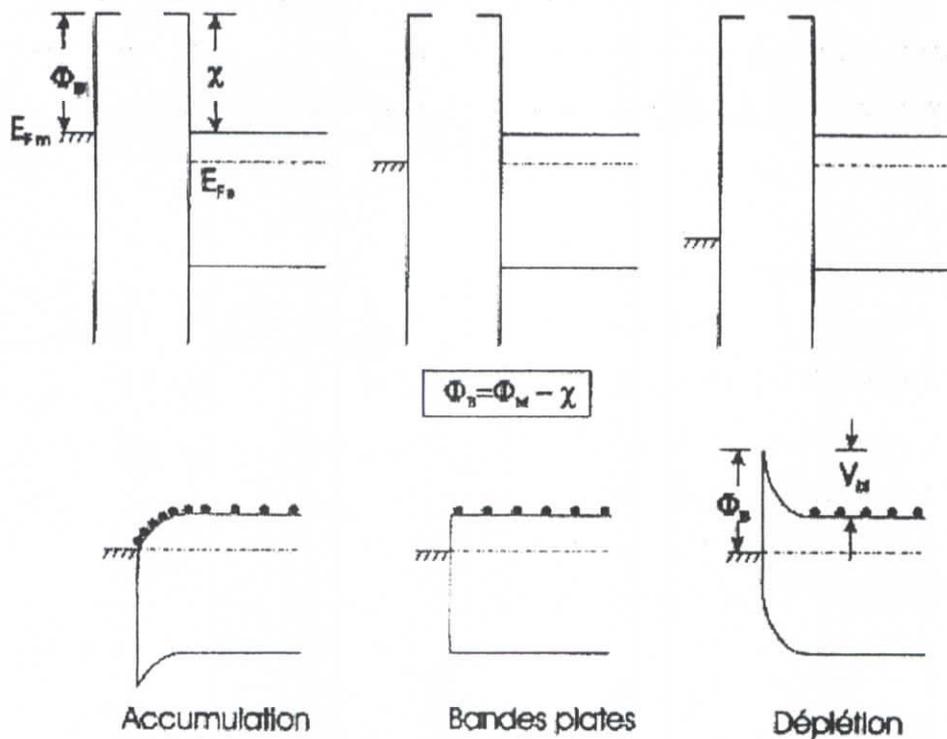
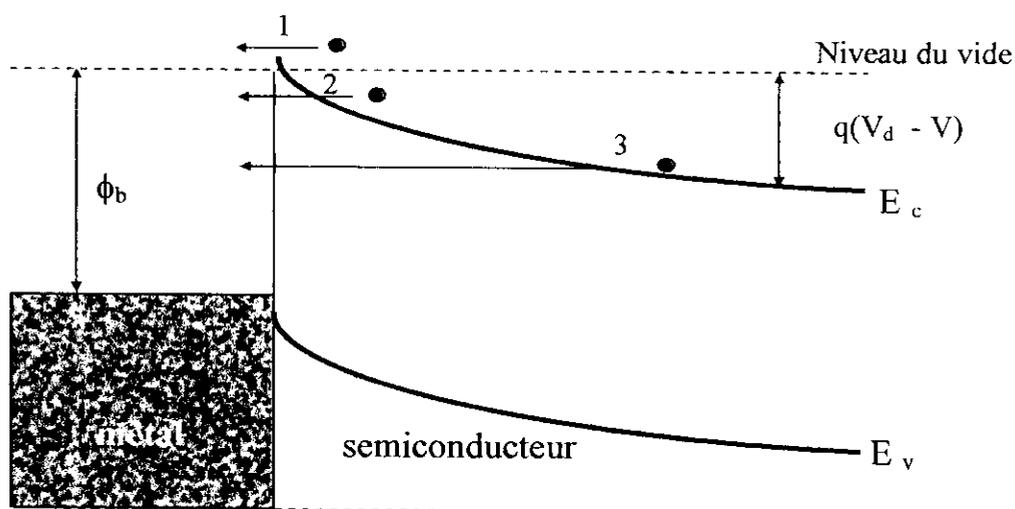


Figure 2.2 - Contact métal semiconducteur selon le modèle de Schottky [25].

Trois mécanismes principaux de transport de charges, schématisés par la figure 2.3, expliquent le mode de conduction à travers un tel contact : les courants d'émission thermoionique, thermoionique assisté par effet de champ et courant tunnel [40].



- 1- courant par émission thermoionique
- 2- courant d'émission thermoionique assisté par effet de champ
- 3- courant par effet tunnel

Figure 2.3- Mécanismes de transport des charges à travers une barrière de contact métal-semiconducteur polarisé en direct

La théorie de l'émission thermoionique rend compte du passage des porteurs majoritaires au dessus de la barrière d'interface. Il est admis que la région de charge d'espace est assez petite devant le libre parcours des porteurs pour pouvoir négliger les interactions des électrons avec le réseau cristallin.

Dans le cas de l'émission par effet de champ ou courant tunnel : les électrons n'ayant pas l'énergie suffisante pour passer au dessus de la barrière d'interface peuvent l'être, sous certaines conditions, la barrière a une épaisseur très faible et le champ électrique est très important. Pour cela il faut que le semiconducteur soit fortement dopé. La probabilité pour qu'un électron traverse la barrière d'interface est donnée par la formule selon l'approximation faite par B. K. W. (Brillouin, Kramers et Wenzel) :

$$P = \exp\left\{\frac{2(qV_d - E)^3}{3 E_{00}V_d}\right\} \quad (2.8)$$

$$\text{Où} \quad E_{00} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{N_d}{m^* \epsilon_s} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Le paramètre E_{00} est une constante du matériau qui dépend de son dopage. Il est considéré physiquement comme un potentiel de diffusion de la barrière Schottky qui mesure l'importance de passage des porteurs par effet tunnel.

Le processus d'émission par effet de champ se réalise pour $q E_{00} \gg kT$, ce qui est valable soit à basse température soit pour des dopages élevés. Ce processus est donc prépondérant à basse température et concerne les électrons ayant des niveaux d'énergie localisés au bas de la bande de conduction.

Le mécanisme d'émission thermoionique assisté par effet de champ se réalise pour $qE_{00} \cong kT$ ce qui est valable à des températures et des niveaux de dopage moyens. Il concerne les porteurs chauds qui passent par effet tunnel près du sommet de la barrière.

La figure 2.4 résume les trois cas possibles pouvant se présenter et la prédominance de chacun par rapport au dopage du semiconducteur [40]

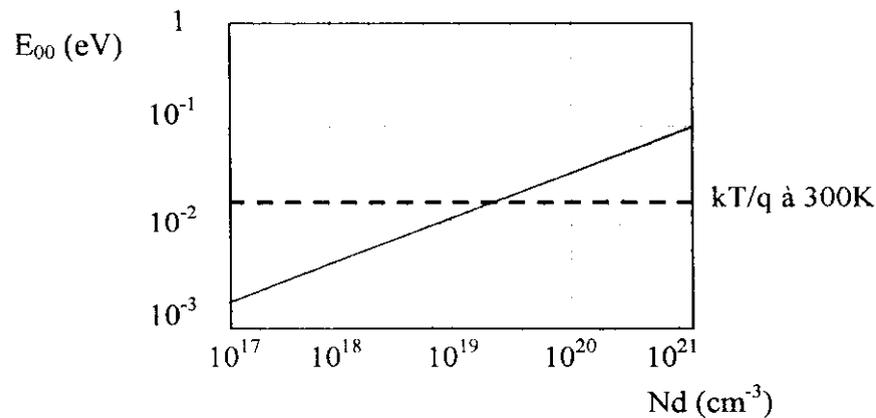


Figure 2.4 - Energie tunnel E_{00} en fonction de la concentration du dopage [40]

Nous avons passé en revue une description qualitative des principaux mécanismes de conduction pour expliquer le transport de charges à travers une barrière métal-semiconducteur indépendamment des différents modèles et théories expliquant l'origine physique de ces mécanismes. On citera en l'occurrence le modèle de Bardeen [38] fondé sur la notion d'états énergétiques localisés à la surface du semiconducteur et le modèle de Cowley et Sze[38] qui considère cette barrière comme un système métal-couche interfaciale- semiconducteur.

En réalité, le paramètre fondamental pouvant caractériser le contact métal semiconducteur est sa résistivité de contact ρ_c , définie à partir de la caractéristique I(V) par :

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.10)$$

En considérant les trois principaux mécanismes de transport de charges à travers la barrière métal-semiconducteur, l'expression de la résistivité de contact est donnée par [32] :

i) *Emission thermoionique*

$$\rho_c(TE) = \rho_1 \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Avec $\rho_1 = \frac{k}{qA^*T}$ et $A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3}$ est la constante de Richardson

ii) *Emission thermoionique assisté par effet de champ*

$$\rho_c(TFE) = \rho_1 C_1 \exp\left(\frac{\phi_b}{E_0}\right) \quad (2.12)$$

Avec C_1 une fonction de N_d , T et ϕ_b et $E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)$

iii) *Emission par effet de champ*

$$\rho_c(FE) = \rho_1 C_2 \exp\left(\frac{\phi_b}{E_{00}}\right) \quad (2.13)$$

Avec C_2 une fonction de N_d , T et ϕ_b

Certains des paramètres décrits ci-dessus dépendent de la température et du dopage. La résistivité de contact ρ_c (TE) est indépendante du dopage et dépend essentiellement de T. En revanche, lorsqu'on augmente le dopage la résistivité de contact correspondante ρ_c (TFE) devient dépendante de N_d et T. Par contre, lorsque le dopage est suffisamment élevé ($N_d > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), la résistivité de contact correspondante ρ_c (FE) est indépendante de la température et dépend fortement du dopage. La caractéristique courant-tension est symétrique ; c'est le signe de l'ohmicité du contact [39].

La figure 2.5 représente le schéma d'un contact métal semiconducteur fortement dopé qui d'après le modèle théorique de l'effet tunnel cité ci-dessus, l'obtention d'un faible ρ_c nécessite un dopage élevé pour lequel le mécanisme de transport dominant est le courant tunnel [41].

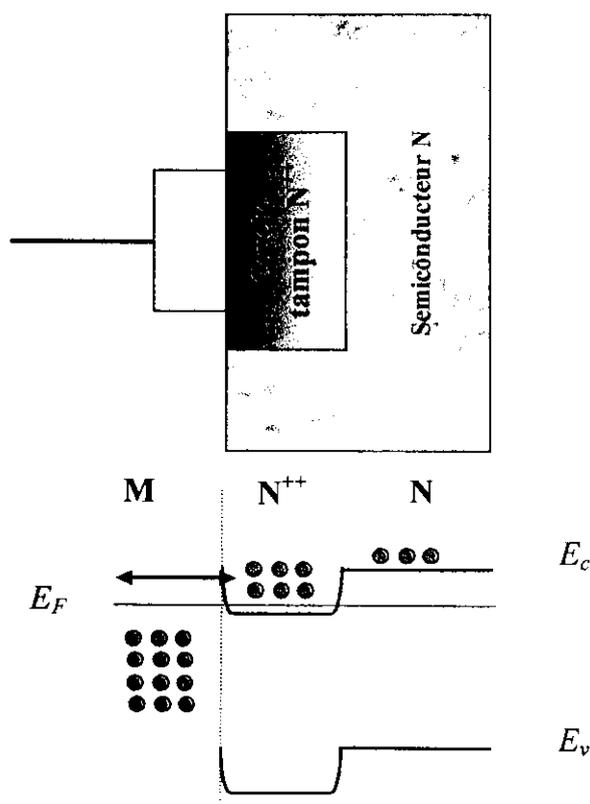


Figure 2.5 - Schéma d'un contact métal semiconducteur fortement dopé

Grâce à ce qui précède, autant au sujet des propriétés de l'émetteur que celle du contact métal-semiconducteur nous sommes désormais en situation de comprendre où se situent les points clés, principalement axés autour de la concentration de surface, qui résulteront en l'amélioration des propriétés de l'émetteur.

Deux types d'émetteurs ont été présentés et analysés. Il a été établi que :

- Pour minimiser la recombinaison dans l'émetteur, ce critère n'est satisfait que pour une jonction superficielle et modérément dopée, qui de plus maximise le courant de collection dans la gamme des faibles longueurs d'ondes
- Pour assurer une faible résistance de contact entre le métal et le semiconducteur, les émetteurs doivent être fortement dopés sous le métal et profonds pour éliminer les risques de court-circuit de la jonction

Compte tenu de ces deux approches, toutes ces considérations favorisent la structure suivante que nous nous sommes proposés d'étudier : émetteur à double niveau de jonction désigné également par émetteur sélectif représenté par la figure 2.6.

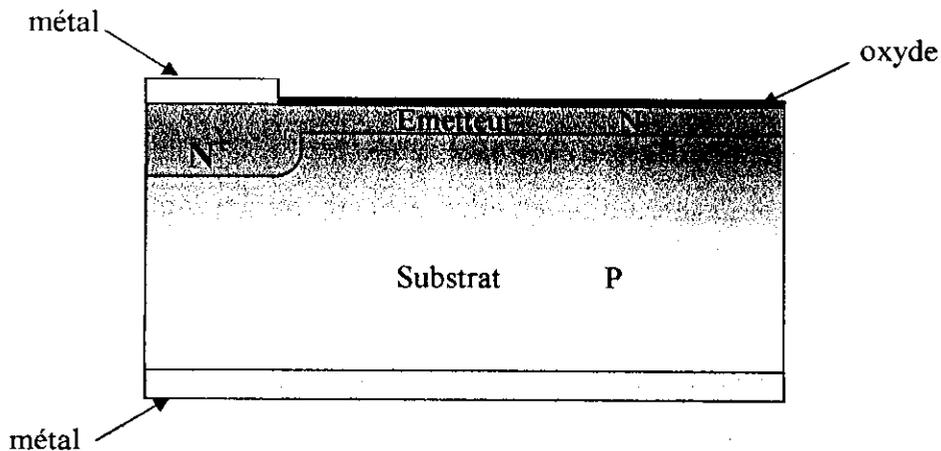


Figure 2.6 - Structure d'émetteur à double niveau de jonction

II-4. Etat de l'art sur les émetteurs sélectifs

Un émetteur sélectif est une structure qui présente un différentiel de dopage : une partie fortement dopée recevra les contacts pour assurer une résistance de contact la plus faible possible, alors que la région entre les contacts métalliques consiste en un émetteur faiblement dopé. De cette manière, il n'y a pas de compromis à faire sur les propriétés de l'émetteur homogène, qui doit être assez dopé pour obtenir un bon contact métal-semiconducteur, mais optimisé pour que ses propriétés ne soient pas dégradées. Ci-dessous sont résumés les avantages que présente une structure à émetteur sélectif :

1. Bon rendement de collecte dans les régions faiblement dopées (absence de « couche morte »)
2. Passivation efficace entre les contacts, due à une faible concentration de dopage en surface
3. Résistance de contact faible (contacts déposés sur la partie fortement dopée de l'émetteur).
4. Etape de recuit de contact moins critique grâce au fait que la partie de l'émetteur qui reçoit les contacts est plus profonde et ne peut donc pas être court-circuitée.

Depuis que la course aux dispositifs à haut rendement a commencé dans le milieu des années 1980, la réalisation d'un émetteur sélectif est devenu un élément capital pour obtenir des rendements élevés, même sur des cellules de type industriel, où les contacts sont sérigraphiés.

Trois courants principaux présentant des procédés industrialisables pour réaliser des émetteurs sélectifs sont à distinguer:

1. Amincissement d'un émetteur profond

Ce procédé consiste à former un émetteur fortement dopé (optimisé pour les besoins d'un dépôt de contacts sérigraphiés) puis à l'amincir soit par décapage chimique, soit par gravure plasma.

2. Diffusion à partir de deux sources dopantes

Il s'agit de déposer deux sources dopantes présentant des concentrations appropriées à chaque région. Il sera examiné, par la suite, la possibilité de réaliser cette étape d'une manière simple grâce à un seul dépôt d'une pâte dopée sérigraphiée.

3. Pâte de sérigraphie dopée

Cette technique utilise un émetteur homogène faiblement dopé sur lequel est déposé par sérigraphie une pâte métallique dopée généralement au phosphore avec une concentration adaptée.

C'est en 1989 qu'une des premières publications sur le sujet des émetteurs sélectifs est présentée par H. Somberg [42]. A cette époque, il n'était pas encore envisagé d'utiliser l'émetteur sélectif mais le 'découpage de l'émetteur' (Emitter tailoring). Son idée est de s'orienter vers un procédé qui soit en adéquation avec les techniques de l'industrie (dépôt de dopant et diffusion en ligne). La diffusion est alors obtenue en deux étapes : une étape classique à une température de 850°C et l'autre rapide à 1100°C. Son article présente des résultats sur des lots allant de 50 à 250 plaquettes. Deux ans plus tard, un laboratoire belge (IMEC) [43] publie les résultats d'un procédé entièrement basé sur la sérigraphie. Ce dernier permet d'améliorer la 'réponse dans le bleu'. Le procédé consiste en un dépôt par sérigraphie, d'une pâte dopée au phosphore. Cette étape est suivie par celle de la diffusion dans un four à convoyeur. Les contacts sont ensuite déposés puis recouvert d'une pâte polymère résistante aux acides. La région entre les contacts est alors amincie chimiquement. Il faut noter que la couche antireflet est également déposée par sérigraphie. Le gain obtenu par ce procédé atteint 1.5 mA/cm² pour le courant de court-circuit. L'IMEC poursuit son optimisation par la texturisation de surface notamment sur le silicium multicristallin pour l'obtention d'un émetteur sélectif plus performant [44].

En 1997, Horzel *et al* [45,46] proposent une méthode beaucoup plus élégante pour réaliser le différentiel de dopage. Elle consiste en un dépôt d'une pâte de sérigraphie dopée au phosphore. Cette dernière est étalée suivant la géométrie de la grille collectrice. Lors de la diffusion, le phosphore exodiffuse dans la phase gazeuse et se dépose entre les doigts avec une concentration de surface plus faible. Ce procédé a permis au laboratoire d'atteindre un rendement de 17.9% sur des plaquettes de silicium monocristallin (cz) de surface 100 cm^2 .

En parallèle, un laboratoire danois (ECN) a présenté une méthode basée sur le dépôt par sérigraphie d'une pâte de verre non dopée, pour constituer une barrière à la diffusion de phosphore [47]. Un oxyde thermique, ouvert sélectivement par photolithographie, avait déjà servi de barrière de diffusion pour créer un différentiel de dopage [48].

En 1998, D. Meier [49] présente une structure intéressante réalisée par sérigraphie, dont toutes les connexions sont réalisées sur la face arrière, de type IBC (Interdigitated Back Contact Cell). La base de la cellule est du silicium de type n, ce qui permet d'utiliser une pâte aluminium pour former la jonction p-n. Les contacts sont formés par une pâte dopée au phosphore-antimoine.

À la même époque, un amincissement de l'émetteur par décapage plasma (voie dite sèche) a été proposé [50]. L'étape d'alignement des contacts est donc évitée et les contacts eux-mêmes sont utilisés comme masque. C'est la voie des émetteurs sélectifs auto-alignés.

Nous avons examiné brièvement les différentes méthodes citées dans la littérature pour former les deux niveaux de dopage optimisant les performances de l'émetteur. Nous présenterons, dans le chapitre suivant, les moyens mis en œuvre, au cours de ce travail, pour réaliser une cellule solaire à émetteur sélectif.

Les deux précédents chapitres ont été consacrés à la présentation sommaire du fonctionnement d'une cellule solaire à base de silicium ainsi que les paramètres fondamentaux limitant le rendement de celle à émetteur homogène. Nous sommes ainsi, en mesure, grâce à tous ces éléments et à l'état de l'art actuel en matière d'émetteurs sélectifs d'appréhender les effets de la réduction localisée de la concentration de surface sur le fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin.

Dans ce troisième chapitre, nous décrirons l'ensemble des procédés technologiques que nous utiliserons pour réaliser une cellule photovoltaïque. Il sera fait appel à ces mêmes moyens pour l'élaboration de structures à émetteur sélectif. Puis nous étudierons les différentes méthodes telles que le décapage chimique ou le dépôt de pâtes dopantes pour former le différentiel de dopage.

III-1. Silicium multicristallin

III-1-1. Structure cristalline

Un monocristal parfait de silicium est constitué par un empilement régulier et périodique d'atomes de silicium (Si). Ces derniers sont entourés chacun de quatre atomes de Si avec lesquels ils mettent en commun un électron (e^-) afin de former la liaison covalente. Dans certaines zones de défauts, les atomes de silicium sont liés à moins de quatre voisins, il en résulte des e^- (libres) ou « liaisons pendantes » qui piègent les e^- générés par la lumière. Le nombre des e^- photogénérés contribuant au courant photonique est ainsi réduit.

Les plaquettes de silicium multicristallin (mc-Si) sont constituées de grains cristallins de dimensions et d'orientation aléatoires présentant chacun des propriétés identiques à celles du silicium monocristallin. Leurs interfaces délimitent des zones fortement perturbées appelées joints de grains. La présence de ces derniers marque la différence structurale essentielle entre matériaux mono et multicristallin

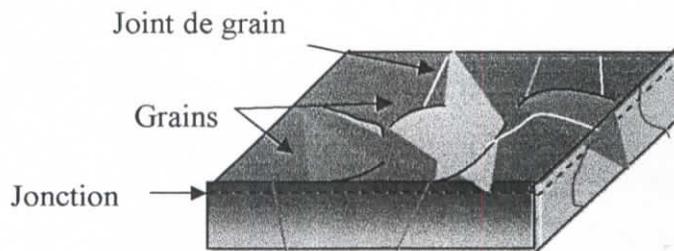


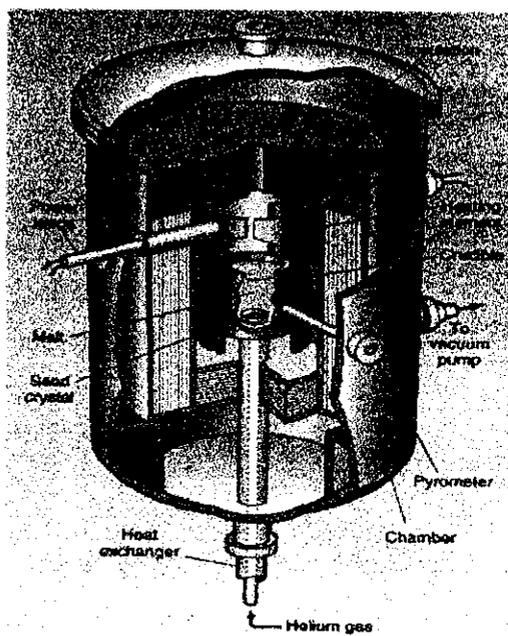
Figure 3.1 - Silicium polycristallin à structure colonnaire ou semicristallin

Comme indiqué dans la figure 3.1, les grains du matériau ressemblent à des fibres monocristallines parallèles entre elles et sont orientées de manière à être en contact avec la jonction (structure colonnaire), pour participer à la génération du photocourant [51].

Un joint de grain se présente comme une région désordonnée située entre deux cristaux d'orientation différente. Il est également considéré comme une zone amorphe et l'observation au microscope électronique montre que cette région n'a qu'une largeur de quelques diamètres atomiques [52-53]. Les études physico-chimiques montrent, par ailleurs, que les joints de grains présentent une forte réactivité chimique et que la concentration en impuretés varie selon les grains. Les joints de grains sont connus comme des régions d'accumulation d'imperfections cristallographiques, des lieux privilégiés pour la ségrégation d'impuretés. Ils ont un effet majeur sur les phénomènes de transport électriques et ils peuvent être considérés comme des barrières de potentiel s'opposant au transport des porteurs majoritaires ou des centres de recombinaison pour les porteurs minoritaires [54-57].

III-1-2. Croissance du matériau

Le silicium multicristallin a été élaboré et étudié pour être utilisé comme matériau de base des cellules solaires. Ceci est principalement dû à la baisse de prix significative du mc-Si comparé au matériau monocristallin [58]. Les plaquettes de silicium mc de 100 cm^2 coûtent environ dix fois moins que les plaquettes de quatre pouces fabriquées par la méthode de Czochralski. Elles sont obtenues soit par un procédé direct de solidification (DS) constitué par un bain de silicium fondu dans un creuset en quartz que l'on refroidit progressivement. Ce dernier appelé procédé HEM (Heat Exchanger Method) est représenté par la figure 3.2 . Un autre procédé couramment utilisé est basé sur le moulage , dans un creuset en graphite, suivi d'une solidification par différence de température entre les deux faces opposées. Ce procédé a été développé par la firme Wacker et le matériau référencé SILSO.



a- Coupe schématique du four



b- Vue extérieure du four

Figure 3.2 - Four de tirage HEM

Ces méthodes sont naturellement moins chères que le tirage d'un lingot par les méthodes de Czochralski (CZ) ou de la zone flottante (FZ) [59]

Parmi les propriétés souhaitées d'un bloc de silicium multicristallin, la taille des grains est la plus prépondérante. Elle doit être deux fois plus importante que la longueur de diffusion moyenne des porteurs minoritaires. Cependant, le taux d'impuretés dans le matériau multicristallin est beaucoup plus important que celui du silicium élaboré par la méthode Czochralski, et ce à cause des impuretés contenues dans la matière première qui sont totalement transférées au bloc fondu au cours la solidification.

Contrairement à la solidification directe, le procédé de Czochralski utilise les propriétés avantageuses du mouvement de rotation du creuset et du gradient de température entre le silicium fondu et le cristal en formation pour la ségrégation d'impuretés pendant le tirage du lingot. Un exemple de la distribution de la durée de vie dans un bloc de silicium multicristallin est donné sur la figure 3.3.

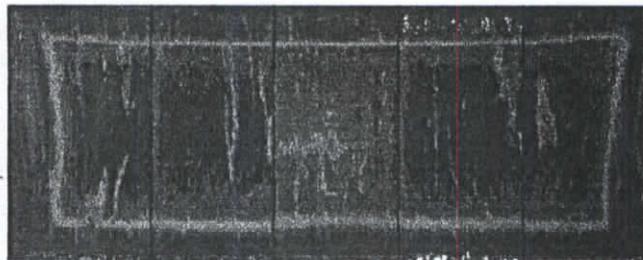


Figure 3.3 - Répartition de la durée de vie dans un bloc de silicium mc [60]

On peut voir sur la figure 3.3, que les régions à faible durée de vie sont localisées près des bords du lingot (partie en rouge). Il est évident que le bord externe défectueux du lingot est le résultat, entre autre, de l'interaction entre le creuset en quartz et le silicium fondu lors de la solidification. Avant la découpe en barreaux et en plaquettes, les bords du lingot sont écroûtés, ce qui conduit naturellement à un faible rendement du

procédé. Par conséquent l'optimisation du bilan thermique de la solidification et la conception du creuset sont actuellement sujet de recherches intenses [58].

Les barreaux de silicium multicristallin sont découpés en plaquettes par une scie à fil. Ces dernières dopées au bore ont une épaisseur comprise entre 250 et 400 μm . Elles possèdent une résistivité comprise entre 0.5 et 1.5 Ωcm et correspond à une concentration d'environ 10^{16} cm^{-3} . Divers procédés sont utilisés pour l'élaboration du matériau, seuls HEM et Wacker dominent le marché.

Après ce bref rappel sur les méthodes d'obtention du semiconducteur de base, nous aborderons les différentes étapes de fabrication d'une cellule solaire au silicium dans sa forme conventionnelle.

Les principales étapes technologiques de fabrication des cellules solaires au silicium cristallin sont données dans le diagramme de la figure 3.4

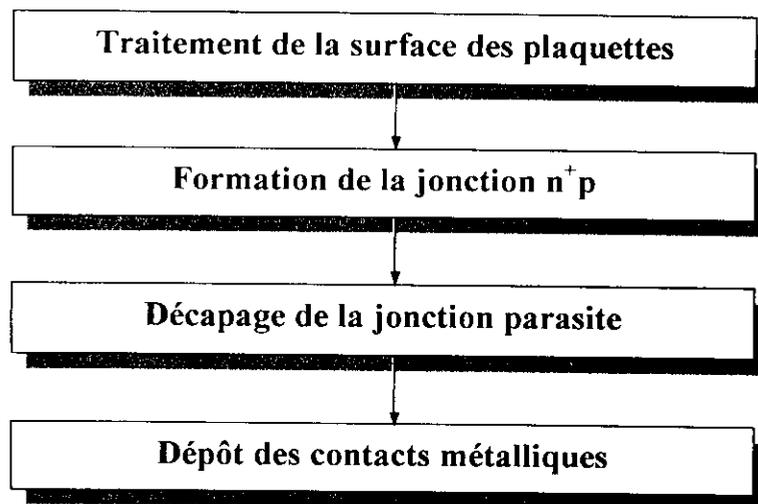


Figure 3.4 - Etapes technologiques pour l'élaboration d'une cellule solaire au silicium cristallin [61]

III-2. Préparation de la surface

La partie utile de la cellule solaire se trouve très près de la surface de la plaquette. Il va donc falloir la rendre la plus pure possible aussi bien au niveau des impuretés (atomes étrangers) que des défauts cristallographiques ou structuraux.

Le traitement de la surface des plaquettes de silicium est une partie intégrante du procédé de fabrication de la plaquette. Il comprend les étapes allant de celle du sciage jusqu'à l'élaboration du dispositif. L'opération de nettoyage est indispensable avant chaque étape technologique principale et correspond elle aussi à une longue suite d'opérations élémentaires. Le choix de la meilleure technique de nettoyage dépend d'un certain nombre de facteurs. Les plus importants sont le type de contaminant à éliminer et l'état de surface à obtenir (texturisation).

Ainsi, toutes les étapes d'élaboration sont effectuées dans une salle blanche, salle dont l'atmosphère est contrôlée en température et humidité et dont le nombre de particules de poussières doit être le plus faible possible tout en évitant toute turbulence dans les zones de travail. Il faut éviter également toute introduction de poussière, en particulier par les opérateurs et le personnel d'entretien.

Les sources possibles d'impuretés non désirées sont naturellement nombreuses. Nous citerons en exemple celles provenant des équipements de technologie, produits chimiques, eau désionisée (DI), porte substrat et les accessoires en contact avec les plaquettes. Durant le traitement du dispositif, la contamination des plaquettes ne peut jamais être totalement évitée, et le processus approprié de nettoyage doit être mis en application avant chaque étape introduisant un cycle à haute température.

Après le sciage du barreau de si mc, les perturbations engendrées à la surface des plaquettes doivent être éliminées. Ces dommages créés lors de l'opération de sciage peuvent atteindre, dans le cas de la scie à fil, une profondeur supérieure à 10 μ m. Ils peuvent conduire à des courants de fuite significatifs. La surface des plaquettes est également contaminée par l'huile et les résidus métalliques provenant du lubrifiant de sciage. Ces dommages ainsi que la contamination peuvent être efficacement éliminés en dégraissant et en décapant suffisamment les plaquettes de silicium sur les deux

faces. L'objectif de cette étape est de rendre, grâce à une attaque chimique, les plaquettes de silicium propres et exemptes des défauts d'usinage. L'attaque, sur une épaisseur de 10 à 20 μm , peut être réalisée dans un bain acide type CP4 ou alcalin et contrôlée par la durée d'immersion. L'amincissement acide donne d'excellents résultats mais reste coûteux et peu écologique [59]. L'attaque alcaline à base d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) est 10 fois moins chère que la précédente. Elle ne cause pas de problème écologique et conduit, à cause de son attaque préférentielle, à une texturisation de la surface permettant ainsi le piégeage des rayons lumineux.

Après cette étape de décapage des dommages et avant la formation de l'émetteur, les plaquettes doivent être impérativement nettoyées. Le sodium contenu dans la solution est un contaminant extrêmement nocif, il diffuse lentement dans le silicium et le dioxyde de silicium comparé aux traces de métaux (Cu, Ni, Cr, Zn, Au etc..). En plus de la dégradation de la durée de vie que cela provoquerait, son élimination du système de diffusion, notamment les pièces en quartz, serait difficile à obtenir.

Le nettoyage RCA, également connu sous le nom de « standard cleaning » (SC), a été largement utilisé dans l'industrie de la microélectronique pendant plus de vingt ans.

La séquence de nettoyage optimum du silicium, RCA [62] est basée sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui élimine les matériaux organiques par oxydation puis dissolution des produits oxydants. Il est bien établi que les solutions H_2O_2 à PH élevé sont particulièrement efficaces pour l'élimination des contaminants organiques sur la surface du silicium tandis que les solutions à faible PH éliminent les contaminants métalliques. Ainsi, le procédé RCA est réalisé en deux étapes. La première étape utilise un bain de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ et la seconde étape un bain de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HCl}$. Souvent, des modifications sont apportées pour inclure une étape initiale de dégraissage dans un solvant organique, un rinçage dans l'eau DI entre chaque étape et un traitement final dans une solution de HF pour désoxyder le silicium. Ces modifications sont adaptées à chaque processus technologique. Le tableau III.1 donne le détail des étapes du nettoyage.

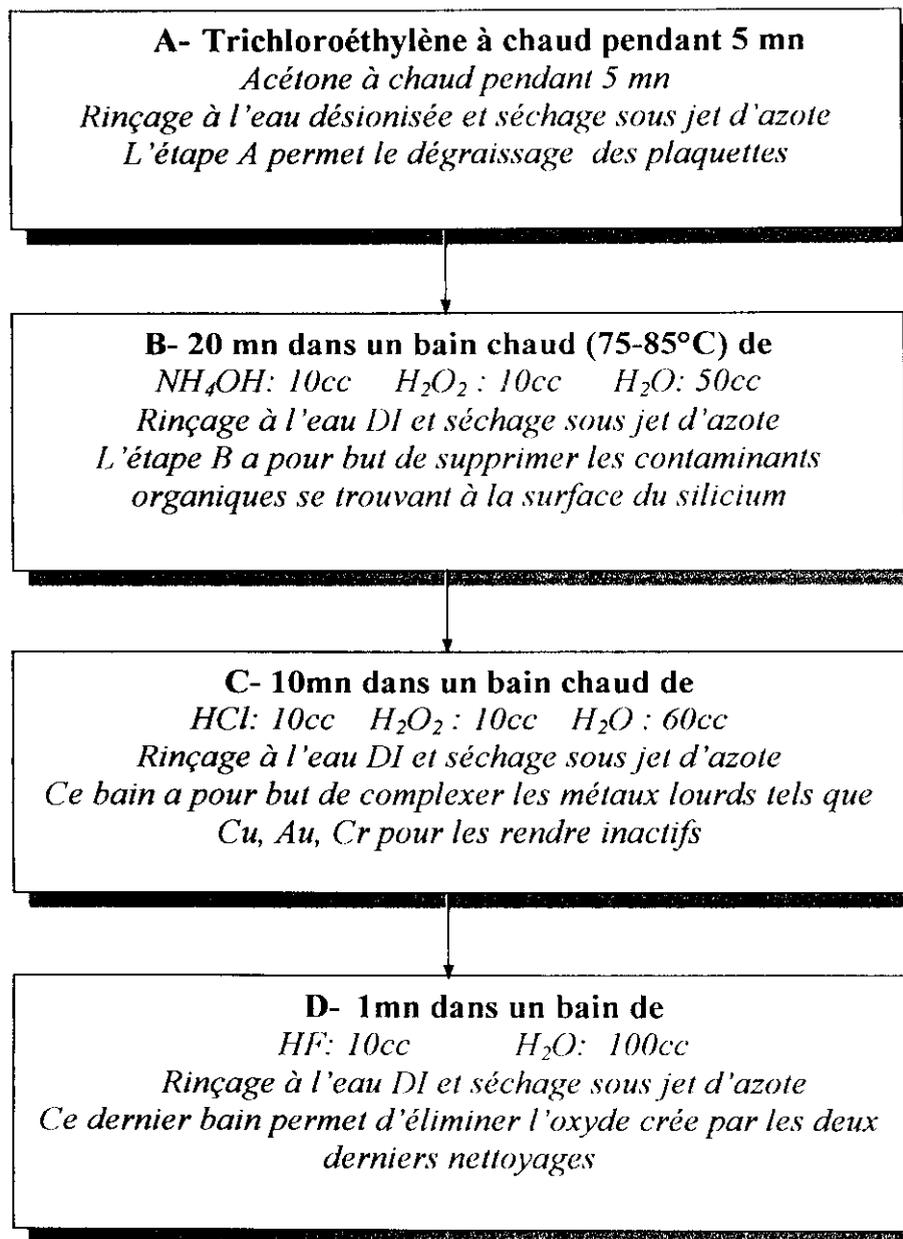


Tableau 3.1- Détail des cycles de nettoyage des plaquettes de silicium cristallin

III-3. Formation de l'émetteur

III-3-1. Techniques de diffusion

Une fois la plaquette nettoyée commence l'opération de fabrication la plus importante, la formation de la jonction par diffusion d'impuretés.

Pour réaliser un processus de diffusion, il est nécessaire de mettre en contact une phase extérieure contenant le dopant avec le semiconducteur, à température élevée et pendant une durée déterminée. Afin de mener à bien cette opération, un certain nombre de conditions doivent être satisfaites, en particulier :

- La concentration en surface doit être contrôlée sur une large gamme de valeurs jusqu'à la limite de solubilité solide de l'impureté, donnée par la figure 3.5 [63]
- La diffusion ne doit pas endommager la surface du semiconducteur car la partie active d'un dispositif n'est contenue que dans les premiers microns sous la surface.
- Le dispositif de diffusion doit être capable de doper plusieurs plaquettes à la fois et fournir des résultats reproductibles.

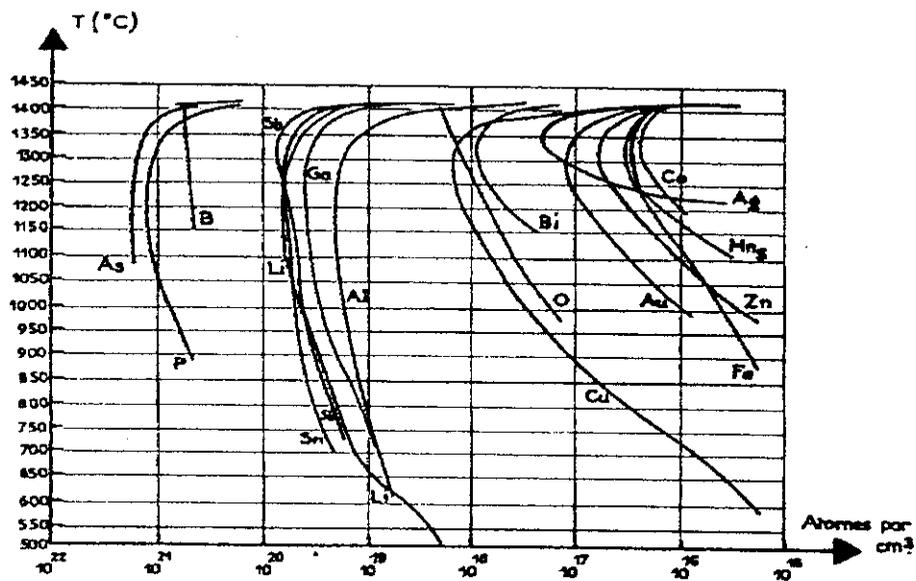


Figure 3.5 - Solubilité des impuretés dans le silicium [63]

Diverses techniques de réalisation de l'émetteur peuvent être utilisées et chacune d'elles possède des avantages et des inconvénients inhérents à la manipulation, le risque de nuisances, le coût et la productivité.

a) *La diffusion thermique en phase vapeur* utilisant la source liquide POCl_3 à des températures comprises entre 850 et 950°C est le procédé le plus couramment employé dans la technologie du silicium. C'est le procédé de développement retenu depuis des années par le laboratoire sur la base de la spécificité de l'équipement disponible (four de diffusion à tube ouvert)

Le problème de cette technique réside dans le fait que les deux faces de la plaquette sont dopées, ce qui nécessite une étape supplémentaire pour l'élimination de la jonction parasite.

b) *La diffusion en phase liquide* consiste au dépôt d'une couche dopante suivie d'une redistribution (ou drive-in). Le dépôt peut se faire par CVD, Spin-on, Spray-on ou par sérigraphie. L'avantage de ces méthodes réside dans la formation de la jonction uniquement sur la face avant.

- Pour la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD, le dopage du silicium s'obtient par diffusion à partir de couches d'oxydes déposées par CVD et produite à partir de réactifs gazeux [64]. L'inconvénient de cette méthode est l'utilisation de gaz de grande pureté relativement coûteux et des mesures de sécurité sévères sont requises vu la nature toxique et explosive de ces gaz.
- Les méthodes Spin-on et Spray-on utilisent des sources liquides contenant le dopant et qui sont appliquées par étalement sur la surface des plaquettes en rotation ou par vaporisation, respectivement. Leur principal avantage est leur facilité d'utilisation en production industrielle. Les bords de la plaquette sont diffusés : les jonctions parasites latérales peuvent être facilement éliminées par un décapage laser ou plasma.
- La sérigraphie est la méthode standard de métallisation des cellules solaires commerciales, du dépôt des couches antireflet et permet la formation de

jonctions. C'est une opération continue connue sous le nom de sérigraphie « intégrale » [65]. Cette technique a plusieurs avantages : facile à automatiser, le masque de sérigraphie limite la diffusion à la face avant seulement et l'équipement n'est pas coûteux.

c) *La diffusion à partir de sources solides*, qui se présentent sous la forme de tranches contenant un oxyde du dopant, s'obtient en disposant la face avant de chaque plaquette face à une source de même dimension. Elles sont ensuite placées dans une nacelle pour être introduites dans le four de diffusion. L'avantage de cette technique est l'excellente uniformité des jonctions obtenues.

A l'exception du CVD, toutes les autres techniques sont disponibles dans le laboratoire et le choix de l'une d'elle est sujet à un compromis entre rendement, uniformité du dopage, simplicité du procédé, sécurité et coût.

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour la diffusion en phase vapeur. C'est le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il permet la diffusion par « batch » de 50 à 100 plaquettes. Une vue de l'entrée du four est donnée par la figure 3.6.

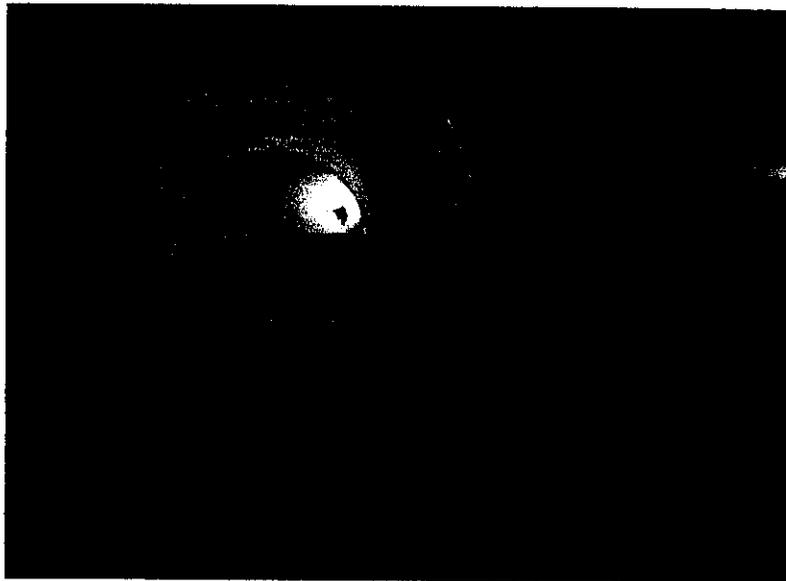


Figure 3.6 - Four de diffusion

III-3-2. Aspect théorique de la diffusion

La théorie de la diffusion a suivi essentiellement deux approches. D'abord, l'approche dans laquelle le matériau diffusant est traité comme un milieu continu et la nature atomique du saut est ignorée. Ensuite, l'approche cinétique où une description physique est considérée en termes de mouvements des défauts atomiques. La théorie et la cinétique de la diffusion sont traités en détails dans plusieurs ouvrages [66-67] et ne sont que brièvement introduits dans ce chapitre.

Si un cristal de silicium est balayé par un gaz porteur d'impuretés dopantes, les atomes d'impuretés qui se déposent en surface s'introduisent dans le cristal. Ils tendent à migrer de la surface où ils se trouvent en forte concentration vers le volume, région à faible concentration.

La première loi de Fick donne le flux F correspondant au nombre d'impuretés passant à travers l'unité de surface, pendant l'unité de temps.

$$F = - D (\delta C / \delta x) \quad (3.1)$$

D : coefficient de diffusion cm^2 / s

C : concentration en atomes d'impuretés cm^{-3}

Cette équation n'est guère utilisable qu'en régime permanent lorsque le flux ne dépend pas du temps. En régime transitoire et en appliquant l'équation de continuité qui indique que le changement de concentration dans tout volume est égal à la différence entre le flux entrant et le flux sortant, on aboutit à la deuxième loi de Fick :

$$(\delta C / \delta t) = D (\delta^2 C / \delta x^2) \quad (3.2)$$

On admet que le coefficient de diffusion D est constant. En tenant compte des conditions aux limites, il est fréquemment rencontré, en pratique, deux solutions. La première correspond au cas où la quantité totale de l'impureté diffusante est limitée et la seconde correspond à une source infinie qui maintient une concentration constante à la surface de l'échantillon au cours de la diffusion.

- *Source limitée* : expérimentalement, c'est le cas où l'espèce diffusante est déposée sous la forme d'une couche mince. Il est procédé, ensuite à une

redistribution des impuretés par traitement thermique. Si C_0 est la quantité de dopant déposée par unité de surface, alors la solution est donnée par :

$$C = C_0 / (\pi Dt)^{1/2} \exp(-x^2 / 4Dt) \quad (3.3)$$

qui correspond à une distribution de forme gaussienne.

- *Source infinie* : en pratique, c'est le cas d'une diffusion en phase vapeur ou à partir d'une couche épaisse de dopant déposée à la surface. La concentration en surface C_s des atomes de l'impureté peut être considérée constante. Dans un processus de diffusion, les atomes dopants s'accumulent d'abord très vite à la surface jusqu'à atteindre une concentration limite C_s (généralement égale à la limite de solubilité solide de l'impureté). La solution de l'équation de diffusion est :

$$C = C_s \operatorname{erfc} \{x / 2(Dt)^{1/2}\} \quad (3.4)$$

Où erfc est la fonction d'erreur complémentaire

La théorie atomique exige que la diffusion dans les solides dépende fortement de la nature des défauts présents dans le réseau. On peut distinguer plusieurs mécanismes de diffusion selon le type de saut élémentaire, substitutionnel (ou lacunaire), interstitiel et le long des défauts de structure tels les joints de grains et les dislocations.

III-3-3. Formation de la jonction N^+P

La diffusion dans le silicium est généralement réalisé en deux étapes. On procède en premier lieu à une diffusion à source constante. C'est l'étape de dépôt. L'apport d'impuretés est alors interrompu et dans une deuxième étape, appelée étape de redistribution (ou « drive-in »), on procède à une redistribution des impuretés, sans augmenter leur nombre, par traitement thermique de la plaquette de silicium. Celui-ci est généralement réalisé en présence d'oxygène afin de réoxyder la surface et prévenir ainsi l'exodiffusion du dopant.

Un gaz porteur inerte, généralement l'azote, est mélangé avec la vapeur du dopant par barbotage à travers la source liquide et l'entraîne jusqu'à la surface des plaquettes de silicium. Les principaux éléments du procédé sont illustrés par la figure 3.7.

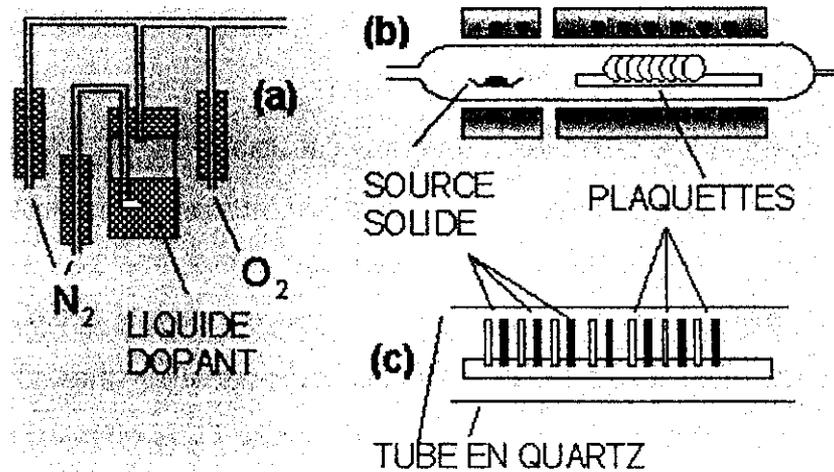
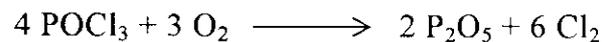


Figure 3.7 - Sources d'impuretés pour la diffusion -(a) liquide ; -(b et c) solides

Dans notre étude, il est question de former une jonction N⁺P, le phosphore est l'impureté la plus souvent utilisée.

La source liquide la plus couramment employée pour le dopage au phosphore est l'oxychlorure de phosphore (POCl₃). La vapeur de POCl₃ issue de la source est mélangée avec de l'oxygène. La réaction préliminaire en phase vapeur est :



Une fois le P₂O₅ formé, il réagit avec le silicium pour produire la source locale de verre de silice dopé au phosphore selon la réaction :



Ainsi quatre molécules de POCl₃ donnent cinq molécules de SiO₂ dopées avec quatre molécules de phosphore. La concentration de phosphore dans la source locale peut donc être contrôlée par le rapport POCl₃ / O₂.

Les premiers essais ont pour objectif la réalisation de jonctions uniformes à partir de diffusion à des températures allant de 850°C à 1000°C à des durées constantes. Certaines des jonctions doivent être profondes et fortement dopées, d'autres superficielles et modérément dopées. Ces résultats sont confirmés et présentés au chapitre 4.

Les jonctions ainsi formées serviront de plaquettes de base pour l'étude et l'optimisation de l'émetteur sélectif. Parmi les méthodes préconisées, nous avons :

III-3-3-1. Amincissement de l'émetteur par la technique du "Etch-Back"

L'opération du "etch-back" ou attaque chimique contrôlée de la région superficielle, est souvent utilisée en microélectronique et dans la technologie des cellules solaires au silicium cristallin. Elle consiste à affiner les profondeurs de jonctions et à abaisser les concentrations en surface, par attaque chimique à température ambiante dans la solution $\text{HNO}_3 : \text{HF}$ (100 :1). Cette opération va permettre en une seule étape d'éliminer la couche morte tout en réduisant la concentration en surface et la profondeur de jonction. L'amincissement est fait après réalisation totale du dispositif, donné par la figure 3.8. La recherche d'un temps d'attaque optimum par rapport aux résistances superficielles (R_{\square}) de départ des couches diffusées est le but visé.

L'organigramme de la figure 3.9 donne les principales étapes technologiques de l'opération d'amincissement de la jonction. Nous procédons d'abord au masquage de la grille de contact avec une résine résistante aux acides constituant le mélange HF/HNO_3 . Cette encre, soluble dans l'acétone, est dissoute par la suite pour la caractérisation des dispositifs. Nous avons commencé cette étude sur des émetteurs profonds réalisés par diffusion de phosphore en phase gazeuse. L'analyse des résultats obtenus, au niveau du rendement des cellules comme au niveau des réponses spectrales, sont discutés dans le chapitre 4. Quelques tests ont été effectués sans masquer la grille métallique et avec des modifications de la solution, ont présenté un

taux de réussite de 50% dépendant de la durée d'attaque dans le bain décapant. Ce qui sous entend que la grille métallique a résisté aux acides et ne s'est pas décollé.

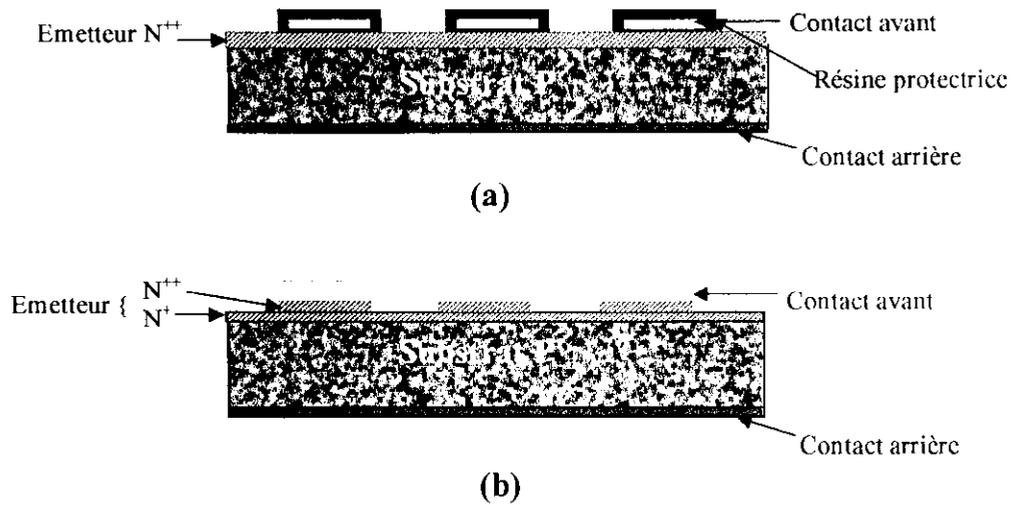


Figure 3.8 - Configuration de l'émetteur :(a) avant et (b) après amincissement chimique

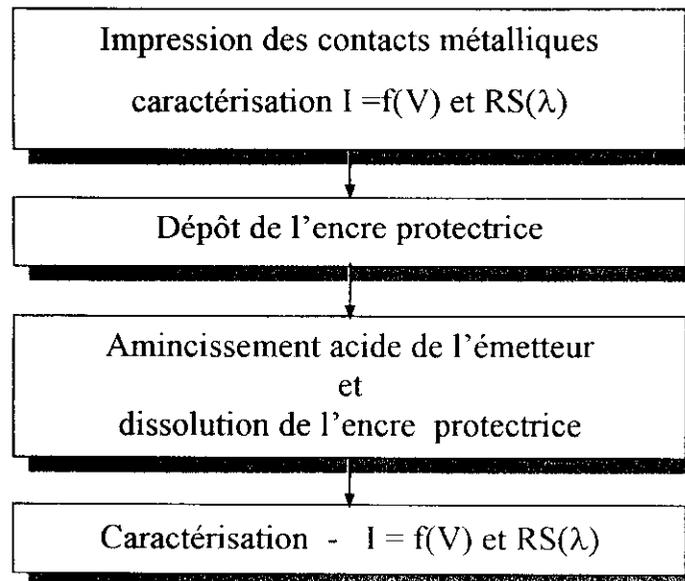


Figure 3.9 - Etapes technologiques pour la réalisation d'un émetteur sélectif par amincissement chimique

III-3-3-2. Formation de l'émetteur sélectif à partir d'une grille dopante, avec ou sans émetteur homogène

Un deuxième groupe de cellules tests a fait l'objet de diffusion à partir d'une grille dopée au phosphore. Ces dernières possédaient à leur surface une jonction homogène relativement mince. La grille dopante est déposée par sérigraphie aux dimensions légèrement supérieures à celles de la grille métallique. La diffusion de l'impureté dopante est réalisée à des températures variant entre 850 et 1000°C.

Parallèlement, d'autres essais ont été menés pour réaliser une structure à émetteur sélectif en un seul dépôt et une seule étape thermique. L'objectif est de former des jonctions profondes dans la région de la grille et des émetteurs superficiels de part et d'autre de la grille en une seule étape. Un schéma illustrant le mécanisme de la diffusion est donné sur la figure 3.10. Deux processus différents de diffusion s'opèrent dans un même temps. D'une part, les atomes dopants en concentration relativement élevée diffusent à partir de la source imprimée vers les sous couches du substrat. D'autre part, une seconde diffusion intervient à partir d'atomes de phosphore qui diffusent de la source imprimée vers les régions du substrat non recouverte du matériau dopant par l'intermédiaire de l'atmosphère gazeuse. Ce deuxième processus de diffusion s'exécute à une vitesse réduite et résulte en une région plus faiblement dopée.

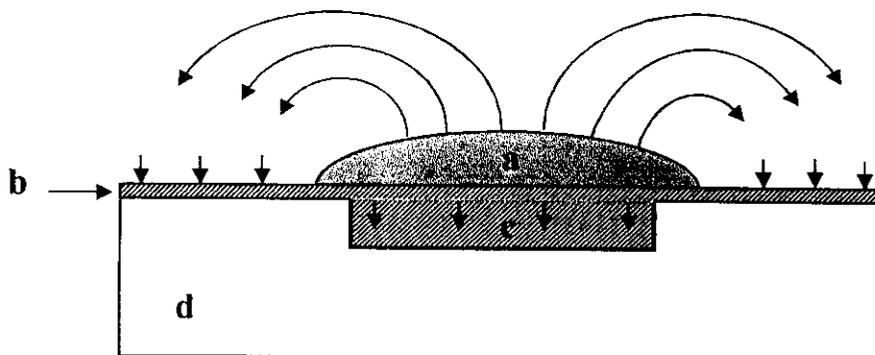


Figure 3.10 - Principe de la diffusion sélective

a : pâte dopée phosphore

b : faible diffusion indirecte

c : diffusion à fort dopage

d : substrat

Après impression, les substrats sont séchés et envoyés dans un four à convoyeur à plusieurs zones de chauffe porté à haute température. Quatre températures ont fait l'objet de tests : 900, 940, 960, et 980°C. La durée totale du recuit est restée constante et maximum à 13 mn 30s. Bien que l'ouverture de l'écran de sérigraphie soit de 250µm pour les doigts, le dépôt s'étale jusqu'à 600µm, à cause de la faible viscosité de la pâte. Ceci rend l'alignement des contacts métalliques plus aisé.

Après l'étape de diffusion, l'oxyde résiduel est enlevé dans un bain d'HF. Une fois la surface décapée de tout oxyde, les contacts avant et arrière sont déposés par sérigraphie.

L'équipement de sérigraphie disponible dans le laboratoire n'est pas équipé de l'outil d'alignement des masques - plaquettes par caméra. Il a fallu donc développer un système d'alignement à l'aide d'une mire repérable sur l'écran. Cette dernière est superposée sur une feuille transparente placée sur le porte substrat. Au moyen d'une loupe, l'écran sera positionné à l'endroit où la plaquette sera placée. La figure 3.11 montre deux photos prises par le microscope électronique à balayage (MEB), et visualise clairement par agrandissement, la zone du bus bar et le départ d'un doigt de la grille de contact déposé sur la pâte dopante, pour deux largeurs de dépôts.

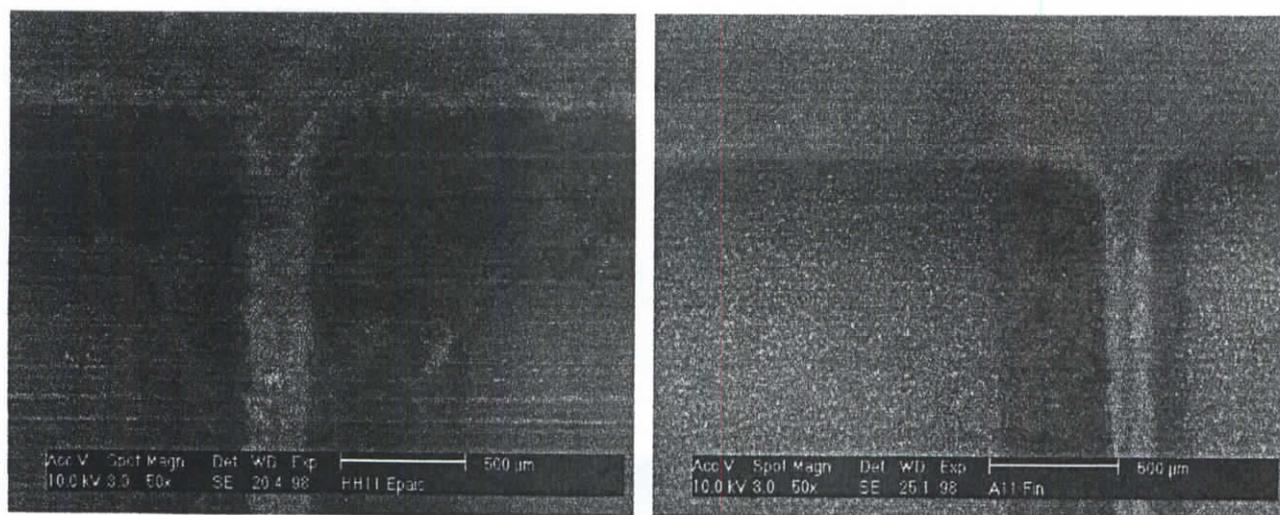


Figure 3.11- Photographies MEB des motifs dopants-contacts superposés pour deux largeurs de dépôts de dopant

III-3-3-3. Emetteur sélectif par diffusion du dopant contenu dans la pâte d'argent

Cette méthode est l'une des plus attractives puisqu'elle ne nécessite aucun traitement chimique, ni masque de protection et encore moins d'alignement délicat entre grilles dopée et métallique. Elle consiste à imprimer une grille à base d'argent dopée au phosphore sur des plaquettes, sur lesquelles une jonction peu profonde a été au préalable formée par un procédé classique. La configuration de la structure est donnée par la figure 3.12. Le dopant est introduit dans le silicium à une température supérieure à celle de l'eutectique Argent – Silicium (835°C).

Des tests ont été effectués faisant varier la température du recuit sur une gamme de température variant entre 850°C et 980°C et pour des durées de 2 mn, 5 mn, 10 mn et 13 mn.

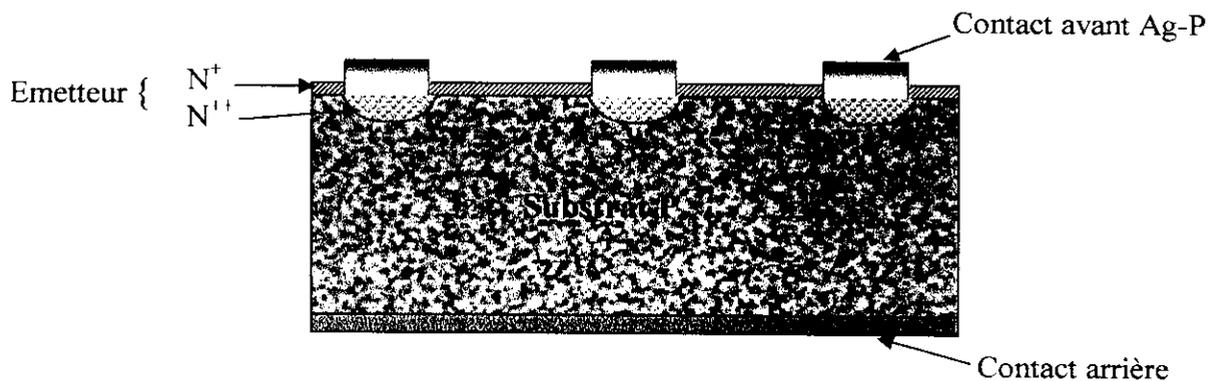


Figure 3.12 – Configuration de l'émetteur sélectif obtenu par le procédé « self-doping » Ag-P

III-4. Métallisation des contacts avant et arrière

III-4-1. La sérigraphie

En général, les dépôts métalliques sont effectués soit par évaporation thermique sous vide, soit par sérigraphie. Le procédé par évaporation thermique sous vide du métal est coûteux. Il nécessite un grand nombre d'opérations et des équipements performants difficilement automatisables. De plus, cette opération génère des pertes non négligeables de métal évaporé (~ 95%). Aussi, s'est-on orienté vers le dépôt

sérigraphié des pâtes métalliques. C'est la technique la plus répandue à l'heure actuelle pour la fabrication industrielle des cellules solaires au silicium. Elle présente de nombreux avantages [68] :

- Nombre d'opérations réduit
- Simplicité du matériel utilisé.
- Dépôt à l'air libre.
- Possibilité d'automatisation.
- Transposable à l'industrie

La technologie de sérigraphie est d'une grande importance pour nos travaux puisqu'elle nous permet de réaliser des dépôts d'encres métalliques, dopantes, de couches antireflet et parfois même d'encres masquantes résistantes aux acides.

III-4-1-1. Principe de la technique

La sérigraphie est une technique très répandue dans l'industrie photovoltaïque (principalement pour le dépôt des contacts métalliques) pour plusieurs raisons, la vitesse de dépôt est très élevée (environ une plaquette par seconde), et surtout la quantité de pâte déposée peut atteindre jusqu'à 30 μm , ce qui permet le transport d'importantes densités de courant.

Les principes du processus sont identiques pour ces diverses applications et sont schématisés par la figure 3.13.

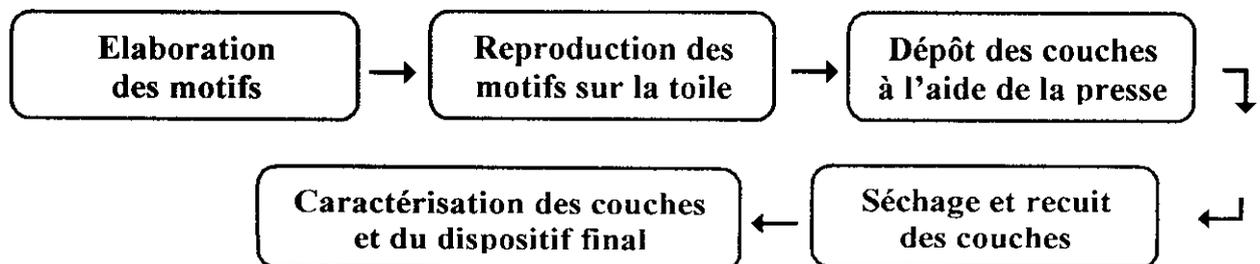


Figure 3.13 - Principales étapes de la sérigraphie

La technique d'impression par sérigraphie est maintenant très connue, aussi bien en milieu scientifique qu'artistique. Elle permet d'imprimer des motifs complexes à travers un tamis constitué d'un cadre sur lequel est tendue une toile métallique à mailles fines. Sur cet écran préalablement préparé selon le dessin désiré, on répartit une pâte qui est forcée à travers les mailles de l'écran sur la plaquette de silicium à l'aide d'une raclette. Le principe de la méthode est donné par la figure 3.14.

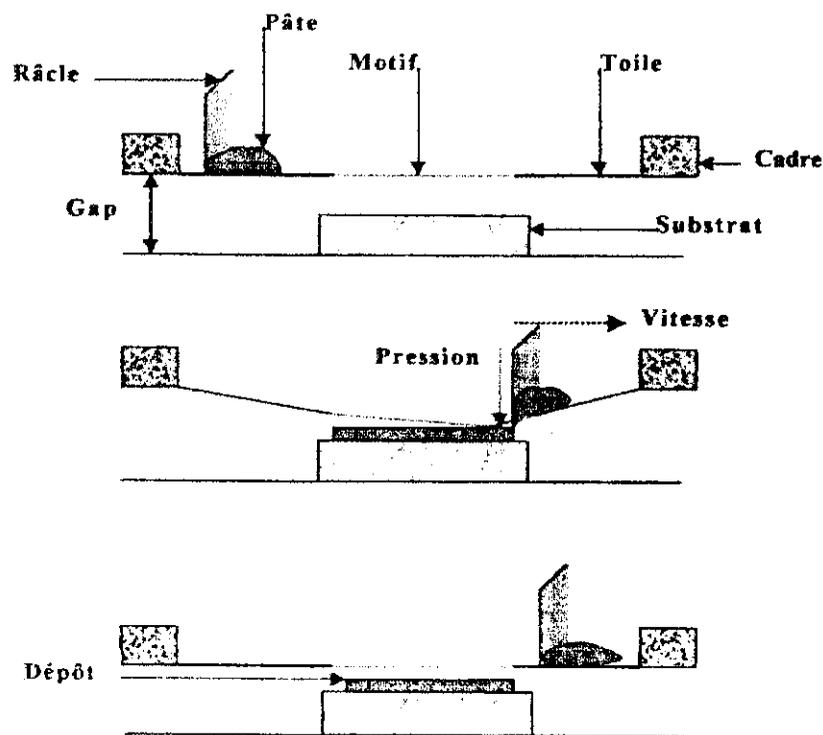


Figure 3.14 - Transfert de pâte au cours d'un process d'impression

III-4-1-2. Moyens technologiques mis en oeuvre

Pour le dépôt des différentes couches, nous avons utilisé les éléments suivants :

- Ecran de sérigraphie
- Presse à sérigraphier

- Pâte de sérigraphie
- Four de séchage infrarouge
- Four de frittage électrique

Les écrans de sérigraphie

Pour réaliser un écran de sérigraphie une toile tissée de fils d'acier inoxydable est tendue sur un cadre (en général de l'aluminium) puis fixée par adhésion avec une colle à une tension garantie par le fabricant. Les fils d'acier inox se sont imposés vis-à-vis des maillages synthétiques car ils sont beaucoup plus résistants à l'abrasion des particules métalliques et de la fritte de verre contenues dans les pâtes, tout en ayant une bonne élasticité. Ainsi comme nous pouvons le voir sur la figure 3.15, les paramètres caractéristiques de la toile de sérigraphie sont le diamètre d [μm] du fil utilisé pour le tissage, l'ouverture w [μm] entre deux fils, et la hauteur D [μm] du maillage.

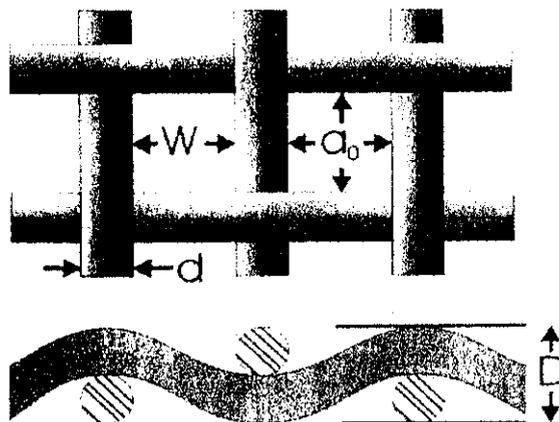


Figure 3.15 - Schéma d'une toile de sérigraphie présentant les grandeurs critiques W , D et d

Les toiles sont classées selon leur densité d'ouvertures par pouce carré, ou au *nombre de Mesh*. Pour connaître les propriétés d'une toile et voir si elle correspond à la pâte qui sera utilisée, on calcule le facteur d'ouverture FO :

$$FO = \frac{W^2}{(W+d)^2} \quad (3.5)$$

W = largeur des ouvertures en pouce et d = diamètre des fils en pouce

La largeur des ouvertures est reliée au nombre de Mesh et au diamètre des fils par la formule suivante :

$$W = \frac{1-dM}{M} \quad (3.6)$$

où M représente le nombre de Mesh.

Ces paramètres devront être choisis en fonction du type de dépôt à réaliser (largeur, épaisseur du motif, type d'encre). Un faible nombre de Mesh (80-200) pourra correspondre à l'utilisation d'une encre grossière où la définition du motif n'est pas critique. Par contre, un nombre de Mesh plus élevé (325 ou 400) sera parfaitement adapté au dépôt de lignes fines [69].

Associée de près à l'écran et jouant un rôle capital dans la qualité du dépôt est l'émulsion photosensible utilisée pour préparer le motif de l'écran. La hauteur de l'émulsion est essentielle pour définir l'épaisseur de l'encre déposée.

Presse à sérigraphier

Une fois l'écran réalisé, il est monté sur la presse. Les plaquettes de silicium sont chargées manuellement sur le support et maintenues par aspiration du vide. L'équipement donné par la figure 3.16, comporte un panneau de contrôle permettant de faire varier la distance substrat – écran et les vitesses des raclettes au cours de l'impression - étalement. Il permet également de visualiser la pression de la raclette au cours du dépôt.



Figure 3.16 - Equipements technologiques de la sérigraphie

La pâte de sérigraphie

Les matériaux utilisés pour ce type de dépôt sont contenus dans des pâtes ou encres sérigraphiables. On peut définir une pâte de sérigraphie comme une dispersion stabilisée de particules dans un liquide dont la formulation est variée. Les fabricants sont très discrets sur sa composition. Mais, en première approximation, une pâte comprend trois éléments essentiels [70-72]:

- Une fritte de verre qui assure l'adhérence mécanique du contact sur le substrat. La dimension des particules de la fritte varie suivant les techniques de préparation. Elle est comprise entre 1 et 30 microns.
- Une matière de remplissage appelée métal actif (or, platine, argent ou palladium) qui assure la conductivité du film métallique et qui se présente sous forme de poudre à grains fins dont les dimensions peuvent aller jusqu'à 0.5 μm .
- Un liant ou composé organique, composé généralement d'hydrocarbures. Il assure les propriétés de viscosité et d'écoulement de la pâte.

Les oxydes SiO_2 et B_2O_3 sont les éléments essentiels dont est composée la fritte, auxquels sont ajoutés des oxydes tels que Al_2O_3 , TiO_2 , PbO et les fondants dont les principaux sont Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO , ZnO . Ces derniers permettent suivant leurs teneurs de régler dans des limites assez larges, de 570 à 1000°C environ, la température de fusion de la fritte de verre.

La préparation et la composition des pâtes sont fonction de chaque application et sont souvent des secrets commerciaux gardés par les fournisseurs. Les seules informations que nous ayons des pâtes commerciales sont ceux fournis par les fabricants, souvent elliptiques. Pour exemple, la pâte à base d'argent que nous avons utilisé pour les contacts de la face avant de nos cellules est composée de :

45-80 % d'argent, 1-5 % de silicate de bore et de plomb, 10-30 % de diéthylène glycol monobuthylether, 1-5 % d'éthylène monomethylether (en % du poids total).

L'utilisation de la pâte d'argent pour les contacts de la face avant d'une cellule solaire à base de silicium est très répandue dans l'industrie photovoltaïque. Dans le but de minimiser les pertes autant électriques qu'optiques, la pâte doit avoir les propriétés suivantes :

- Faible résistance spécifique de contact avec le silicium
- Faible résistance interne de la pâte
- Bonne adhérence sur la surface de silicium
- Bonne qualité d'impression (rapport d'aspect hauteur/largeur élevé)
- Bonne soudabilité pour monter les cellules en module

Un autre paramètre clef est la rhéologie de l'encre utilisée pour le dépôt [73]. La rhéologie, et en particulier la thixotropie est extrêmement importante pour obtenir des lignes étroites, bien définies ainsi que des épaisseurs reproductibles. La thixotropie est une propriété du débit de l'encre : au repos, l'encre est très visqueuse et se comporte comme un solide ; par contre en appliquant une force de cisaillement, la viscosité diminue très fortement, permettant un débit important. Le comportement du débit de la

pâte, qui est assez complexe, est très important dans le procédé de sérigraphie. La phase où l'on mélange la pâte (encore dans son récipient d'origine) est très importante puisqu'elle fait chuter la viscosité de l'encre. La viscosité diminue encore au passage de la raclette et perd à nouveau un ordre de grandeur au moment où elle passe à travers l'écran. Une fois déposée et soumise à aucune force de cisaillement, la pâte retrouve sa viscosité de départ. Sur la figure 3.17, est représentée la variation de la viscosité d'une pâte de sérigraphie en fonction du temps.

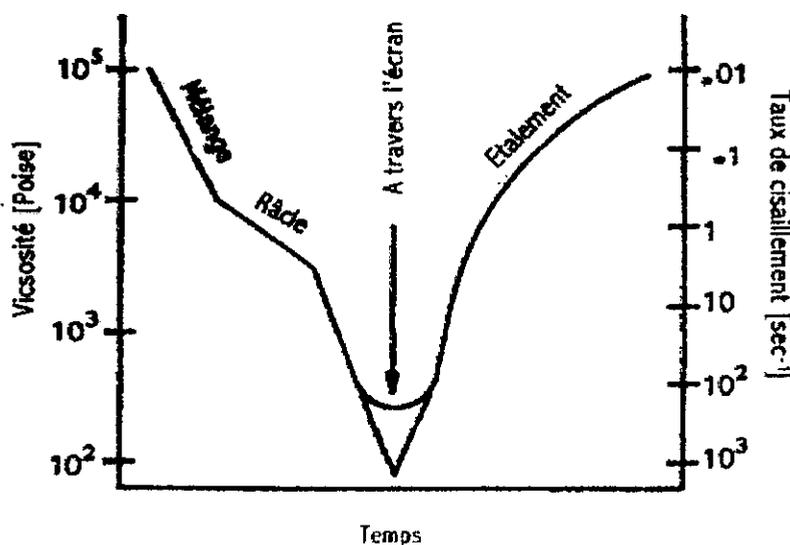


Figure 3.17 - Comportement de la viscosité d'une encre sérigraphiable [31]

Pour une encre, la thixotropie est donc une propriété importante. En effet, elle doit être assez peu visqueuse au passage de la racle pour passer au travers des mailles de l'écran, et après dépôt, elle doit être assez visqueuse pour ne pas s'étaler sur la surface de la cellule.

Four de séchage

Le séchage des plaquettes sérigraphiées est effectué dans un four à convoyeur, donné par la figure 3.16. La pâte imprimée est séchée par traitement thermique à basse température (100 -150°C). Le séchage permet aux solvants et diluants organiques de s'évaporer. Le substrat ainsi que l'encre fraîchement déposée sont mis dans le four le

plus rapidement possible pour éviter à l'encre de trop s'étaler. Cette étape est très importante, puisque si elle venait à être supprimée, le fait d'être porté immédiatement à haute température lors du recuit, le contact formerait une croûte à la surface de la pâte, ce qui empêcherait les solvants encore présents à l'intérieur de s'évaporer.

Four de frittage

Ce four est donné sur la figure 3.16. Il est constitué de quatre zones avec régulation automatique de la température. L'ambiance du four peut être de l'air ou de l'azote sec. L'ensemble des paramètres nécessaires à la définition du profil souhaité constitue les données d'un logiciel de programmation qui assure le déroulement automatique du process à l'aide d'un contrôleur digital.

Le temps et la température sont des paramètres importants pour l'élaboration des contacts. Un profil de température doit être donc optimisé. Celui-ci possède trois zones caractéristiques, données par la figure 3.18. [74].

- *La première (I)* est celle de la température croissante avec pour but de brûler tous les composés carbonés présents dans la pâte. Elle brûle également, entre 300 et 400°C, les solvants restants après l'étape du séchage. Cette étape est appelée le déliantage (*burnout*). Il est donc nécessaire d'injecter un flux d'air à ce niveau afin d'évacuer les produits gazeux (CH_4 , C_2H_6 , CO_2 ou vapeur d'eau) dégagés par la pâte. Ces produits ne doivent, en aucun cas, pénétrer dans la zone de haute température.
- *La deuxième zone (II)* est celle où la température est maximale, mais à partir de 600°C commence déjà le recuit qui permet de transformer la poudre métallique en conducteur. Les grains métalliques vont s'agglomérer entre eux pour former une masse homogène. Et dans le même temps, la fritte de verre va fusionner et va servir à consolider la couche métallique pour assurer son adhésion au substrat et former ainsi le contact métal- semiconducteur.

- La troisième zone (III) est celle où la température est décroissante, elle sert au refroidissement lent des plaquettes afin d'éviter les tensions et les chocs thermiques.

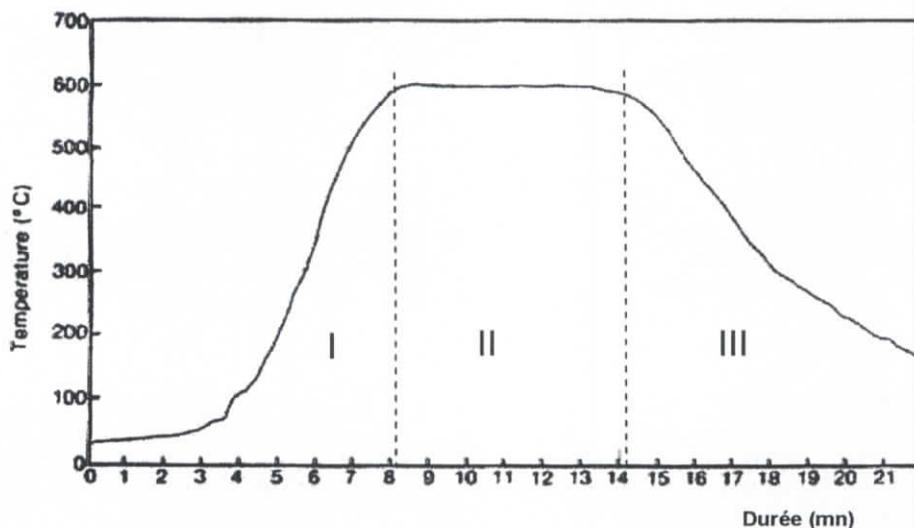


Figure 3.18 - Profil type de température du recuit des contacts

Durant le recuit, des réactions chimiques entre les différents composés de la pâte, le substrat et l'atmosphère du four s'opèrent et vont être déterminantes pour les propriétés électriques du contact. On peut citer, à titre d'exemple, la formation des carbures ou des oxydes métalliques par manque d'une évacuation adéquate du véhicule organique. Ces oxydes contribuent en une augmentation de la résistance de contact.

Le facteur de forme est l'un des paramètres les plus importants contrôlant les performances d'une photopile : il dépend du courant de court-circuit, du courant au maximum de puissance, de la tension de circuit ouvert, des résistances série et shunt et du facteur d'idéalité de la diode. La réalisation des contacts est l'une des étapes technologiques susceptibles d'influencer fortement le facteur de forme en particulier lorsque ceux-ci sont réalisés par sérigraphie.

III-4-2. Elaboration des motifs

Il faut savoir que tous les dispositifs à base de semiconducteur, diodes, transistors, circuits intégrés et cellules solaires qui sont faits à base de la technologie planar, ont des structures de contacts métalliques. Ces derniers sont aussi importants en tant que liaisons vers le boîtier que contact métallique de l'élément silicium lui-même. Ils doivent avoir les propriétés suivantes :

- Une caractéristique ohmique (courbe I(V) linéaire)
- La résistance de contact doit être faible comparée avec les autres résistances du circuit
- La résistance spécifique de contact, qui dépend de la structure de bande d'énergie des zones limites entre le métal et le semiconducteur, doit avoir la plus faible valeur possible. Ceci peut être réalisé en rendant inactif les états de surface qui se présentent sous la forme d'une densité de charges superficielles. Ainsi les paramètres décisifs sont : la valeur de la concentration en surface du silicium dopé, le type de métal et le type de réaction métallurgique avec le silicium [75].

On peut distinguer deux types de contacts de natures totalement différentes : les contacts alliés et non alliés.

Le contact non allié est fondé sur l'hypothèse que trois couches totalement distinctes, métal/interface fine/semiconducteur, constituent le contact.

Quant au contact allié, il est obtenu à la suite d'un long recuit, à haute température. Les trois couches s'interpénètrent et le contact se présente sous la forme d'une unique couche qui passe de façon progressive du métal au semiconducteur. Ses propriétés sont mal connues et peu de travaux en parlent. Ce type de contact est souvent utilisé pour les contacts arrières des cellules solaires.

Mais nous devons, au préalable, choisir les motifs correspondants aux faces avant et arrière de la cellule et indiquer les raisons de ce choix. En ce qui concerne le contact arrière, il est impératif de vérifier que la jonction arrière formée au cours du process de diffusion n'influe pas sur les performances de la cellule.

De plus, pour des raisons d'économie de la pâte de sérigraphie, différentes structures à l'arrière ont été élaborées et comparées. Sur certains échantillons une opération de surdopage a été effectuée en utilisant de l'aluminium recouvrant toute la surface de la plaquette. Ce dernier subit un traitement thermique après dépôt, entraînant la diffusion de l'espèce dopante dans le matériau. Les résultats sont présentés et discutés au chapitre 4.

Par contre sur la face avant, le problème se présente d'une manière différente. Le taux d'ombre, appelé également taux de couverture, rapport entre la surface métallisée et la surface totale doit être minimal puisqu'il réduit le courant d'éclairage. Parallèlement, la collecte du courant par cette étroite surface métallisée doit s'accompagner de pertes minimales. Un compromis est inévitable si l'on veut avoir un rendement optimal. D'où l'intérêt d'une configuration prenant en compte l'ensemble des paramètres électriques et géométriques de la cellule. Il n'existe pas de méthode systématique donnant la meilleure forme de grille à adopter ; mais l'épaisseur, la largeur et la distance inter-doigt influencent directement les facteurs suivants :

- Le flux de courant latéral
- Les pertes dues à la résistance série des doigts métalliques
- Les pertes dues à la résistance de contact entre les doigts et l'émetteur de la cellule
- Les pertes dues au taux de recouvrement engendré par la grille

A partir de ces considérations et des résistances intervenant dans la résistance série, schématisées par la figure 3.19, on calcule la puissance dissipée dans chacune des résistances contribuant à la collecte du courant et on essaie de les minimiser en optimisant les paramètres géométriques de la grille même si la sérigraphie impose des compromis technologiques. Ces résistances sont d'autant plus importantes que la superficie des cellules est grande.

On sait que la largeur de métallisation minimale généralement atteinte avec cette technique est d'environ $130\mu\text{m}$. Des lignes de $60\mu\text{m}$ ont cependant déjà été obtenues en laboratoire [76].

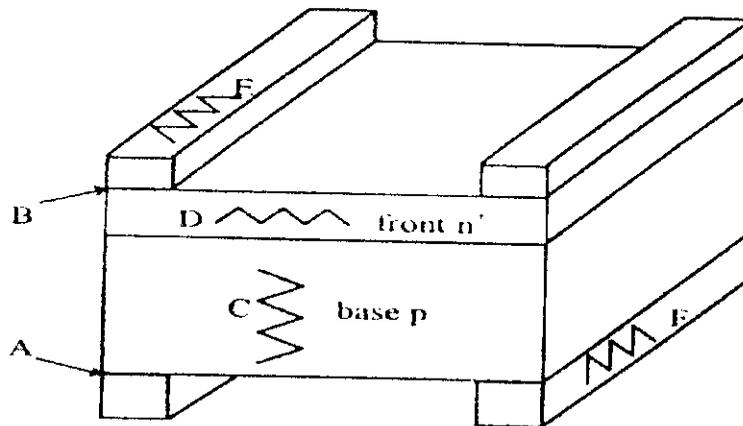


Figure 3.19- Représentation des résistances contribuant à la résistance série

- *A* : résistance de contact à l'interface métal-semiconducteur face arrière
- *B* : résistance de contact à l'interface métal-semiconducteur face avant
- *C* : résistance de la base
- *D* : résistance de l'émetteur
- *E* : résistance des doigts de la grille
- *F* : résistance de la métallisation arrière

III-4-2-1. Calcul simplifié de grille collectrice

Plusieurs géométries de grilles sont proposées. Dans le cas de cellules solaires à surface carrée, une géométrie en peigne est habituellement adoptée.

La figure 3.20 représente les géométries des grilles des faces avant et arrière étudiées pour des cellules de dimensions $5 \times 5 \text{ cm}^2$ destinées à un éclairage sous faible injection.

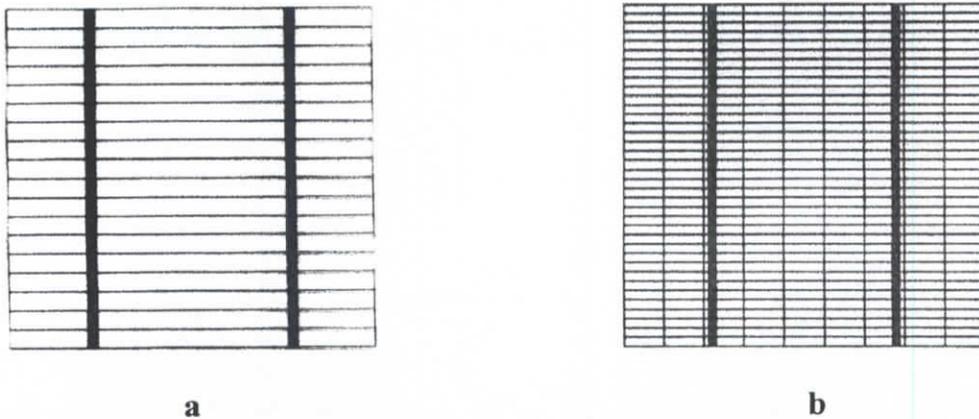


Figure 3.20 - Géométrie de grille: a) - face avant, b) - face arrière

La résistance série dans une cellule solaire est un paramètre parasite consommant de l'énergie. Il affecte sérieusement le rendement de conversion de la cellule solaire. Ainsi, les doigts conducteurs de la grille sur la surface active de la cellule réduisent la longueur moyenne de déplacement des porteurs dans la couche diffusée, ce qui minimise la résistance de la couche diffusée. Cependant, l'aire sous la grille ne contribue pas à la génération de courant dû au fait que la lumière est absorbée par les doigts du métal, ce qui limite donc le nombre et les dimensions des doigts.

Les principes d'optimisation d'une grille sont basés sur la détermination des sources parasites provoquant des pertes en puissance.

Pour déterminer la puissance dissipée dans les différentes régions de la cellule, on procède d'abord par définir la résistance série. Celle-ci est la somme des résistances de la base, de l'émetteur, de la grille avant et arrière et des résistances de contact avant et arrière. On définit ensuite une cellule unité, en faisant le calcul pour la cellule unité et on le généralise à toute la surface [77]. Le motif de la grille utilisée est en forme de peigne.

Les notations utilisées dans les calculs sont présentées sur le schéma de la figure 3.21

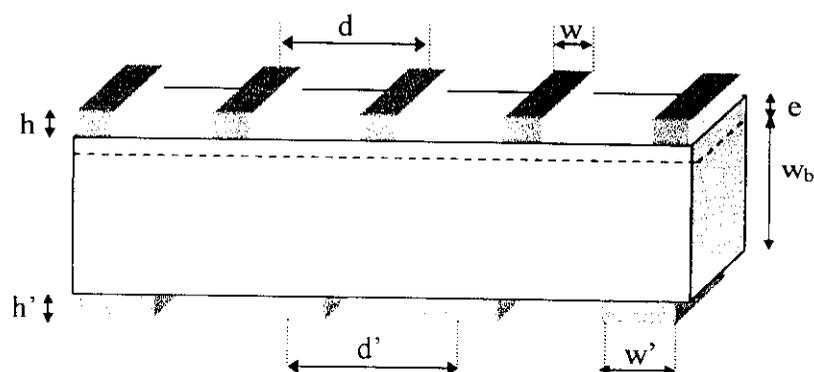


Figure 3.21 - Schéma de la cellule photovoltaïque et notations utilisées

Le tableau (3.2) présente les paramètres caractéristiques de la cellule et du motif à concevoir.

Symbole	Paramètre	Valeur typique
L	Côté de la cellule	5 cm
d	Espace entre deux doigts de la grille face avant	2.5 mm
w	Largeur de doigt de la grille face avant (théorique)	100 μm
h	Hauteur de doigt de la grille face avant	15 μm (mesuré au microscope optique)
w_{bus}	Largeur des lignes collectrices de courant	1.5 mm
R_c	Résistance de couche de l'émetteur	30 Ω/\square (mesuré par 4 pointes)
ρ_m	Résistivité du métal face avant	3 10^{-6} Ωcm (donné par le fournisseur)
ρ_c	Résistivité de contact face avant	10 ⁻³ Ωcm^2
ρ_b	Résistivité de la base	1 Ωcm
W_b	Épaisseur de la base	350 μm
d'	Espace entre deux doigts de la grille face arrière	1.5 mm
w'	Largeur de doigt de la grille face arrière	200 μm
h'	Hauteur de doigt de la grille face arrière	20 μm
ρ'_m	Résistivité du métal de la face arrière	1.6 10^{-5} Ωcm
ρ'_c	Résistivité de contact face arrière	10 ⁻² Ωcm^2
J_0	Densité de courant à la puissance maximale	20 mA/cm ²
V	Tension à la puissance maximale	0.5 V

Tableau 3.2 - Paramètres utilisés pour le calcul des pertes en puissance

Soit la cellule suivante :

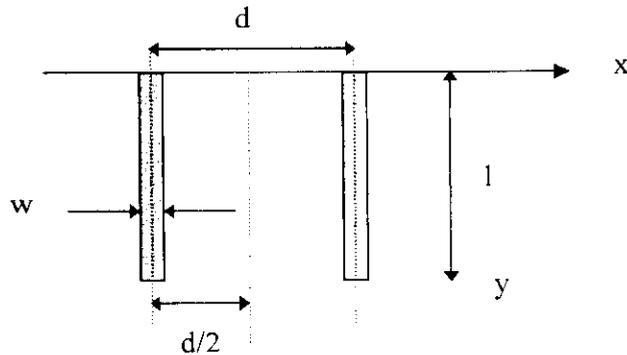


Figure 3.22 - Schéma de la cellule unité

La cellule unité, fig. 3.22, est définie par une largeur de $d/2$ et un demi-barreau de longueur l , de largeur $w/2$ et de hauteur h .

Soit J_0 la densité de courant intrinsèque ;

le courant circulant en un point x de la cellule est :

$$I(x) = J_0 * \left(\frac{d}{2} - x\right) * l \quad (3.7)$$

le courant circulant en un point y le long de la ligne de métallisation est :

$$I(y) = J_0 * \frac{d}{2} * (l - y) \quad (3.8)$$

- *Calcul de la puissance dissipée dans l'émetteur*

La puissance dissipée en un point x de l'émetteur est donnée par :

$$dP = I^2(x) * dR \quad \text{et} \quad dR = R_e * \frac{dx}{l} \quad \text{où} \quad R_e = \frac{\rho_e}{e} ; \text{résistance de couche } (\Omega/\square)$$

la puissance dans toute la cellule unité est obtenue en intégrant l'expression précédente :

$$P = \int_0^{d/2} J_0^2 R_e l \left(\frac{d}{2} - x\right)^2 dx$$

$$\text{soit} \quad P_e = \frac{1}{3} J_0^2 R_e \left(\frac{d}{2}\right)^3 l$$

Pour toute la cellule photovoltaïque, on a :

$$P_e = \frac{1}{12} J_0^2 R_e L^2 d^2 \quad (3.9)$$

- *Calcul de la puissance dissipée dans les doigts de grille de la métallisation avant*

La puissance dissipée en un point y du doigt est :

$$dP = I^2(y) * dR \quad \text{et} \quad dR = R_m * \frac{dy}{w/2} \quad \text{où} \quad R_m = \frac{\rho_m}{h}$$

la puissance dans toute la cellule unité est :

$$P = \int_0^l J_0^2 R_m \left(\frac{d^2}{2w} \right) (l-y)^2 dy$$

soit

$$P_{gav} = \frac{1}{3} J_0^2 R_m \left(\frac{d^2}{2w} \right) l^3 \quad (3.10)$$

pour toute la cellule solaire, on a :

$$P_{gav} = \frac{J_0^2 R_m L^4 d}{48w}$$

pour les deux lignes collectrices, le calcul est identique et on trouve :

$$P_{bus} = \frac{J_0^2 R_m L^4 d}{12w_{bus}} \quad (3.11)$$

- *Calcul de la puissance dissipée dans la base*

la puissance dissipée dans la base est :

$$P_b = J_0^2 L^4 * R_b \quad (3.12)$$

où :

$$R_b = \frac{\rho_b * W_b}{L^2}$$

- *Calcul de la puissance dissipée au niveau du contact avant*

La puissance dissipée à l'interface métal-semiconducteur est égale à :

$$P_{cav} = 2J_0^2 \left(\frac{d * L}{2 * 4} \right)^2 * R_c \quad \text{pour 1 doigt de longueur } L/4$$

avec :

$$R_c = \frac{\rho_c}{L_r * L / 4} \coth\left(\frac{w}{2L_r}\right) \quad \text{résistance de contact selon [12]}$$

et $L_r = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_c}}$ longueur de transfert du courant : c'est la distance nécessaire pour que le courant soit transféré de la couche diffusée au métal.

La puissance dissipée dans toute la cellule au niveau des contacts est alors égale à :

$$P_{cav} = \frac{J_0^2 d L^2}{2} * L_r R_c \coth\left(\frac{w}{2L_r}\right) \quad (3.13)$$

- *Calcul du taux d'ombre*

Le taux d'ombre (F) est donné par le rapport entre la surface couverte par les métallisations et la surface totale de la cellule photovoltaïque.

Soit :

$$F = \frac{S_m}{S_r} = \frac{n' * wL + 2w_{bus}(d-w)n'}{L^2}$$

Avec n' , nombre de lignes de métallisation, tel que : $n' = \frac{L}{d}$

D'où :

$$F = \frac{1}{d} \left[w + \frac{2w_{bus}(d-w)}{L} \right]$$

Les pertes associées au taux d'ombre correspondent aux électrons qui ne sont pas créés dans la cellule en raison de la présence de la grille métallique et sont définis par le produit du taux d'ombre par la puissance dissipée.

Soit :

$$P_f = \frac{IV}{d} \left[w + \frac{2w_{bus}(d-w)}{L} \right] \quad (3.14)$$

- *Calcul des pertes dans la grille arrière*

La grille arrière étant constituée de lignes tantôt parallèles aux deux lignes collectrices, tantôt perpendiculaires.

Les calculs s'effectuent en deux étapes : en ce qui concerne les lignes perpendiculaires, cela revient à faire un calcul identique à celui de la grille avant.

On a donc :

$$P_{gar1} = \frac{J_0^2 R_m L^4 d'}{48w'}$$

Dans le cas des lignes qui leur sont perpendiculaires, on a :

$$P_{gar2} = \frac{J_0^2 R_m L^2 (d' - w')^3}{3w'}$$

La puissance totale est donnée par :

$$P_{gar} = \frac{J_0^2 R_m L^2}{3w'} \left[(d' - w')^3 + \frac{L^2 d'}{16} \right] \quad (3.15)$$

- *Calcul de la résistance de contact arrière*

Dans le cas de la face arrière, le courant est vertical et non pas latéral. La résistance

de contact s'écrit alors : $r_{car} = \frac{\rho_c}{S_{car}}$

Avec S_{car} la surface couverte par la métallisation arrière :

$$S_{car} = n \cdot w' \cdot L + n' \cdot n'' \cdot (d' - w') \cdot w'$$

D'où :
$$r_{car} = \frac{d'}{w' L^2} \left[2 - \frac{w'}{d'} \right] \quad (3.16)$$

A partir de ces relations donnant les pertes dans les différentes régions de la cellule photovoltaïque, on calcule les résistances obtenues correspondantes de façon à connaître la ou les sources qui engendrent les pertes les plus importantes. Ces valeurs sont données dans le tableau (3.3).

$r_{\text{émetteur}}$ (mΩ)	$R_{\text{grille avant}}$ (mΩ)	r_{cav} (mΩ)	r_{base} (mΩ)	$R_{\text{grille arrière}}$ (mΩ)	r_{car} (mΩ)	r_{bus} (mΩ)	F (%)	$r_{\text{série}}$ (mΩ)
6.25	1.04	1.16	1.4	1.26	1.6	0.55	9.7	13.26

Tableau 3.3 - Pertes résistives dans les différentes parties de la cellule

Le calcul du facteur de perte total, rapport entre la puissance totale perdue et la puissance maximale a donné : $f_p = 11.15\%$.

On peut remarquer que les pertes les plus importantes proviennent du taux d'ombre, de l'émetteur et de la résistance du contact arrière.

On peut donc prévoir une diminution des pertes de l'émetteur en augmentant le nombre de doigts et donc réduire l'espace entre les lignes. Il est également nécessaire de limiter la largeur des lignes même si la sérigraphie impose des compromis technologiques. De plus, il serait intéressant d'augmenter l'espace entre les lignes à l'arrière de la cellule, ce qui permettrait une économie de la pâte de sérigraphie. Puisque la variation de ce paramètre a peu d'influence sur la résistance série.

A titre indicatif, nous avons comparé ces pertes et les paramètres de la grille à ceux utilisés par des entreprises européennes et nous avons trouvé que :

- Pour une cellule Photowatt[®], les pertes sont de 11.43% avec un taux d'ombre de la grille avant de 9.35%.
- Pour une cellule ASE, le taux d'ombre est de 6.6% et pour une cellule d'Eurosolare[®], il est de 11.4%.

III-4-2-2. Conception des motifs

A partir des considérations du paragraphe § 4-2-1, nous avons dessiné des motifs en utilisant le système informatique de dessin industriel AUTOCAD[®]. C'est un outil de dessin très puissant qui permet :

- D'exécuter des dessins d'une très haute précision
- De faire des corrections facilement et rapidement sur des dessins existants
- D'obtenir des copies à l'échelle et en quantités voulues.

Les valeurs des principaux paramètres des grilles conçues sont résumées dans le tableau 3.4.

Caractéristiques géométriques	Grille dopante	Grille métallique avant	Grille métallique arrière
n, nombre de doigts	19	19	38
l, longueur du doigt (cm)	4.6	4.6	4.6
d, espace inter doigt (mm)	2.5	2.5	1.5
w, largeur du doigt (μm)	200	80	150
w _b , largeur du bus (μm)	2.5	1.5	1.5

Tableau 3.4 - Paramètres géométriques des grilles réalisées

III-5. Décapage de la jonction parasite par gravure plasma

Pour isoler la face avant de la face arrière, la technique de décapage sec par plasma a été utilisée. Les plaquettes de silicium sont empilées les unes sur les autres, dans un gabarit en aluminium de manière à présenter au plasma uniquement les bords. Par cette technique une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μm est érodée sur le pourtour de la plaquette.

III-6. Dépôt de couches antireflet

III-6-1. Introduction

Les performances d'une cellule solaire peuvent être fortement influencées par les propriétés optiques de sa surface. Les pertes par réflexion dépendent de la différence d'indice de réfraction entre l'environnement et le matériau ainsi que l'angle d'incidence de la radiation sur la surface [78]. Pour les matériaux semiconducteurs, tel le Silicium (Si) qui possèdent un indice de réfraction élevé, une quantité d'énergie considérable est perdue par réflexion. En effet, l'indice de réfraction varie de 3.5 dans l'infrarouge (IR) à 6.0 dans l'ultraviolet (UV). Ce qui correspond, pour une incidence de la radiation normale à la surface à des pertes par réflexion variant de 31% pour une longueur

d'onde de $1.1\mu\text{m}$ jusqu'à 51% à $0.4\mu\text{m}$. Ainsi la surface du silicium ne transmet dans la cellule qu'environ 70% et 50% des portions IR et UV de la lumière solaire respectivement.

Il est bien établi que les pertes par réflexion à la surface d'un matériau peuvent être réduites d'une manière appréciable par l'application d'une couche mince et transparente d'un diélectrique possédant un indice de réfraction et une épaisseur adéquats [79].

III-6-2. Rappel théorique

Supposons que le semiconducteur est illuminé par un rayon de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ , en incidence normale. Si le milieu environnant initialement traversé par la lumière et le semiconducteur sont non absorbants, alors la fraction de l'énergie incidente perdue par réflexion est donnée par la relation de FRESNEL [78] :

$$R = \left(\frac{n_c^2 - n_1 n_2}{n_c^2 + n_1 n_2} \right)^2 \quad (3.17)$$

où n_c , n_1 et n_2 sont respectivement, les indices de réfraction de la couche antireflet, du milieu environnant et du substrat.

Pour obtenir une réflexion nulle, $R = 0$, l'indice de réfraction de la couche antireflet doit être égale à :

$$n_c = \sqrt{n_1 n_2} \quad (3.18)$$

Le coefficient de réflexion possède un minimum pour une couche d'épaisseur quart d'onde. L'épaisseur de la couche est alors donnée par :

$$d = \frac{\lambda_{\min}}{4n_c} \quad (3.19)$$

où λ_{\min} est la longueur d'onde pour laquelle une réflexion minimum est recherchée.

Pour les cellules solaires au silicium, on choisit généralement λ_{\min} égal ou très proche de $0.6\mu\text{m}$. Cette longueur d'onde correspond à l'intensité maximum du spectre solaire sous illumination AM1 et AM1.5. L'indice de réfraction du silicium étant égal à 3.9 pour cette longueur d'onde, celui de l'air est de 1, on calcule l'indice de réfraction et l'épaisseur optimums de la couche antireflet, et on a :

$$n_c \cong 2 \quad \text{et} \quad d_c = 750 \text{ \AA} \quad (3.20)$$

La réflexion sera plus importante pour les longueurs d'onde supérieures ou inférieures à λ_{\min} due aux variations des indices de réfraction avec la longueur d'onde. Toutefois, les valeurs de n et d calculées vont nous permettre de choisir la nature des matériaux des couches à déposer.

III-6-3. Technologie

Le choix de la couche antireflet (CAR) optimum pour application aux cellules solaires est compliqué par plusieurs facteurs :

1. la gamme utile des longueurs d'onde ($0.3 - 1.1 \mu\text{m}$) est étendue. De plus l'épaisseur et l'indice de réfraction d'une CAR varient en fonction de la longueur d'onde. Il en résulte qu'aucune couche antireflet ne peut être considérée comme idéale.
2. la CAR ne doit pas endommager la surface du semiconducteur lors de son application

3. la CAR doit présenter une bonne tenue mécanique aux contraintes du milieu environnant.
4. la CAR doit être transparente à la radiation solaire et son procédé de dépôt doit être peu coûteux.

Parmi les matériaux répondant dans l'ensemble aux exigences citées ci-dessus, les plus utilisés sont : les oxydes de silicium (SiO , SiO_2) d'indice de réfraction (n) 1.7–1.9, le dioxyde de titane (TiO_2) avec $n = 2.1-2.2$, le pentaoxyde de tantale (Ta_2O_5) avec $n = 2.1-2.3$ et le nitrure de silicium (Si_3N_4) avec $n \sim 1.9$.

Les CAR sont généralement déposées par évaporation thermique sous vide, pulvérisation cathodique ou à partir de solutions organométalliques par sérigraphie, spray ou spin-on [80].

Dans notre cas, nous avons utilisé la sérigraphie décrite précédemment. Le déroulement de l'ensemble des étapes technologiques permettant l'obtention d'une couche antireflet est semblable à celui du dépôt des contacts métalliques. La différence réside dans le choix des paramètres mécaniques et thermiques pour le contrôle de l'épaisseur de la couche [81]. Quant au matériau, nous avons utilisé le TiO_2 puisqu'il possède un indice de réfraction adapté [82]. En plus d'une bonne résistance mécanique et stabilité chimique, il présente une faible absorption dans la région visible du spectre.

A présent, nous allons présenter les résultats électriques des cellules solaires par les différentes méthodes qui nous ont permis de réaliser des émetteurs sélectifs et les moyens de caractérisation utilisés pour mettre en évidence la différence de dopage.

L'étude théorique de la cellule solaire à émetteur sélectif dans le chapitre II a pu mettre en évidence l'importance de la concentration de surface de l'émetteur sur les propriétés de transport dans le silicium. Les équations données du courant de saturation dont dépend le courant de court-circuit comme la tension de circuit ouvert, montrent également l'importance de la concentration de dopage en surface. Pour toutes ces raisons l'utilisation d'une structure à émetteur sélectif se justifie.

Dans ce chapitre et à la lumière du support d'expérience technologique que nous avons engagé pour mettre au point une procédure complète de réalisation de cellules solaires à émetteurs sélectifs, nous allons vérifier certains aspects de nos approches.

IV-1. Emetteur sélectif par décapage chimique

L'étude s'est faite sur des plaquettes d'origine Bayer (5cm x 5cm). Ces dernières ont un émetteur uniforme dont la résistance superficielle est comprise entre 10 et 20 Ω/\square . Elles sont considérées comme éléments de comparaison et serviront de référence aux cellules obtenues après amincissement. Comme décrit dans le chapitre précédent, les dispositifs sont complètement réalisés et les contacts sont ensuite masqués avec une cire anti-acide. Cette dernière, soluble dans l'acétone, sera dissoute après l'amincissement contrôlé de l'émetteur pour ensuite caractériser de nouveau le dispositif.

IV-1-1. Optimisation de la résistance superficielle

Dans une première étape, il a fallu déterminer le temps d'amincissement pour atteindre les paramètres d'une résistance superficielle allant dans le sens d'une diminution de la concentration en surface visée pour la formation d'émetteurs sélectifs. Le contrôle de la résistance superficielle par pas de 10 Ω/\square nous a permis l'obtention de données supplémentaires sur le problème délicat d'optimisation des paramètres de l'émetteur. Les mesures sont effectuées par la méthode classique dite « des quatre pointes », qui dans notre cas sont alignées. Les mesures sont faites sur des échantillons témoins en

silicium monocristallin en cinq points de la surface, et confrontés ensuite aux mesures prises sur des cellules au silicium multicristallin.

La figure 4.1 montre la dispersion des valeurs de R_{\square} qui augmente avec le temps de décapage, alors qu'elle était uniforme après la diffusion POCl_3 (moins de $1 \Omega/\square$). Par contre après 2 minutes de décapage, celle-ci peut atteindre plus de 15% de la valeur moyenne mesurée.

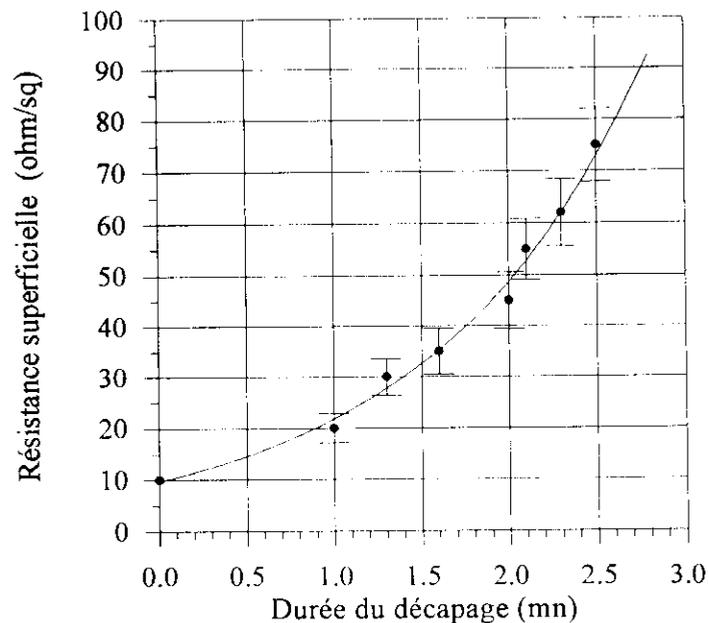


Figure 4.1 - Evolution des résistances superficielles en fonction du temps d'amincissement

Etude des profils de dopage par effet Hall

La compréhension de la diffusion d'impuretés dopantes, doit passer obligatoirement par l'étude des profils de concentrations du dopant en fonction de sa profondeur de pénétration dans le volume du substrat. Ces profils nous renseignent sur le comportement dynamique des impuretés et nous permet d'extraire la concentration en surface (N_s), ainsi que la profondeur de jonction (X_j). La détermination de ces profils peut s'effectuer par diverses techniques, telles que le SIMS (secondary ion mass spectroscopy), la Spreading Resistance, la NAA (neutron activation analysis) ou l'oxydation anodique. Ces méthodes, toutefois, ne fournissent pas le même type de

profils. En effet, certaines d'entre elles donnent la concentration chimique des impuretés (SIMS, NAA ...), alors que d'autres, donnent la concentration des porteurs de charge électrique (Spreading Resistance, oxydation anodique...).

Le Profileur à effet Hall est un protocole de mesure complètement automatisé par PC, destiné à la caractérisation des couches semi-conductrices, il permet essentiellement la détermination des profils de la concentration des porteurs de charges en fonction de la profondeur. Les mesures par le HL 5900PC sont menées en alternant des mesures de Hall et de résistivité avec le décapage contrôlé de fines couches de matière par la technique de l'oxydation anodique.

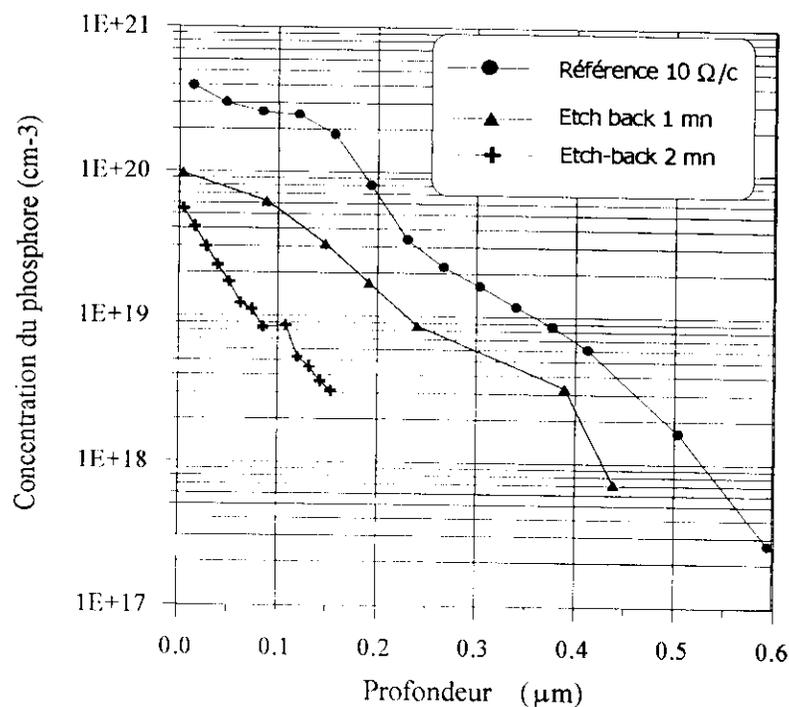


Figure 4.2 - Profils Hall avant et après amincissement de l'émetteur

Pour le choix de la cellule à amincir, nous avons opté pour un échantillon dont la résistance superficielle de l'émetteur est à 10 Ω/□. La figure 4.2 montre les profils de dopage obtenus pour la cellule de référence à 10 Ω/□, après 1 mn de décapage

($20 \Omega/\square$) et après 2 mn de décapage ($45\Omega/\square$). Ils montrent clairement une diminution des paramètres de la jonction (X_j et N_s) en fonction du temps d'amincissement. En effet, les concentrations de surface passent de $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 9.7×10^{19} et $5.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour respectivement 1 et 2 mn de décapage. C'est donc ce dernier temps qu'il faudra retenir pour réaliser la partie faiblement dopée entre les contacts lors de la réalisation d'un émetteur sélectif. Il faut noter que l'étude et les mesures ont été menées sur des échantillons en silicium monocristallin puis appliquées par la suite à des cellules en silicium multicristallin.

IV-1-2. Résultats photovoltaïques

Rendement de conversion

La caractéristique courant-tension $I = f(V)$ d'une cellule solaire permet de déterminer le courant (ou la densité de courant) en fonction de la tension pour un éclairement donné. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un simulateur solaire dont le spectre d'éclairement est très proche du spectre AM1.5.

Les résultats obtenus, sur plusieurs groupes de cellules, sont présentés dans le tableau 4.1. Le paramètre essentiel de notre étude est le courant de court-circuit puisque le principal gain obtenu avec la structure à émetteur sélectif se situe au niveau de J_{sc} . Le tableau 4.1 permet de faire la comparaison entre les densités de courants de court-circuit avant et après etch-back correspondant à chaque valeur de résistance superficielle.

Emetteur	N°	R_{\square} (Ω/\square)	J_{sc} avant etch-back (mA/cm ²)	J_{sc} après etch-back (mA/cm ²)	Gain (%)
Homogène	H1	10	17.2	17.2	-----
	H2	10	17.6	17.6	-----
	H3	11	18	18	-----
	G4	20	20.8	20.8	-----
Sélectif	S1	20	18.2	18.4	1.1
	S2	30	18	18.4	2.2
	S3	30	15.4	16	3.9
	SG4	30	19.2	20.4	6.3
	S5	40	16.4	17.1	4.1
	S6	40	18	18.9	5
	SG7	40	18.6	20.4	9.6
	S8	45	16.4	17.6	7.3
	SG9	45	19.6	21.7	10.2
	S10	50	16.8	17.0	1.2
	S11	50	16.8	17.8	5.9
	SG12	50	18.4	19.6	6.5
	S13	60	17.4	18.1	4.0
	SG14	70	18.4	18.8	2.2
	S15	70	17.2	17.6	2.3
	S16	80	16.4	17.0	3.8

Tableau 4.1 - Comparaison des courants de court-circuit entre émetteurs homogènes et sélectifs

La figure 4.3 montre l'évolution des gains en courants de court-circuit des dispositifs en fonction de la résistance superficielle de l'émetteur décapé. Elle permet également de délimiter la zone de résistance carrée susceptible de donner les meilleures performances. Nous pouvons noter que l'intervalle compris entre 40 – 50 Ω/\square présente les taux les plus élevés des courants de court-circuit.

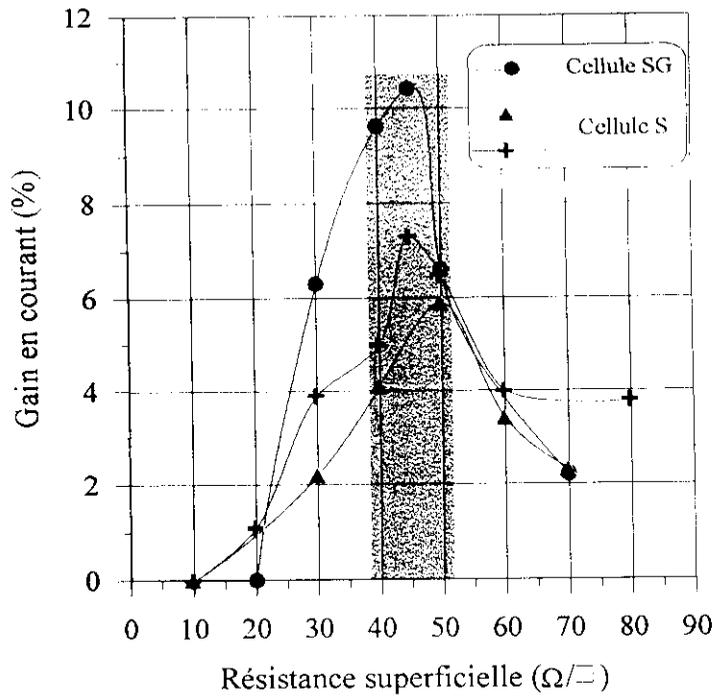


Figure 4.3 - Evolution des courants en fonction des résistances superficielles des émetteurs sélectifs

Pour mettre en évidence les améliorations du rendement de conversion, nous avons reporté sur la figure 4.4 les caractéristiques photovoltaïques sous éclairage des meilleures cellules à émetteurs sélectif et uniforme.

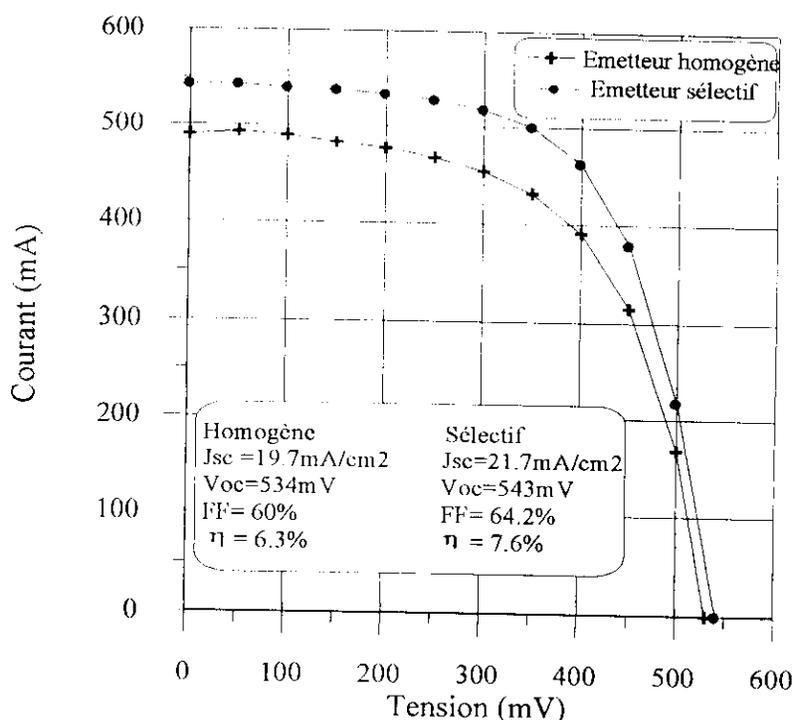


Figure 4.4 - Caractéristiques courant-tension, sous éclairage, de cellules solaires avec et sans émetteur sélectif

Une amélioration très sensible est observée sur le courant de court-circuit. Elle atteint 2mA/cm^2 . L'effet bénéfique de l'émetteur sélectif se retrouve également dans la tension de circuit ouvert avec une augmentation de 9 mV. Néanmoins, même si la tendance est à un meilleur rendement, l'accroissement de J_{sc} et de V_{oc} ne vont pas dans le sens d'une amélioration appréciable du facteur de forme.

Durant ce procédé l'étape de dépôt d'un oxyde thermique pour la passivation de la surface n'a pu être mis à profit pour améliorer ces paramètres. En effet, l'étape de réalisation de l'émetteur sélectif se fait après réalisation complète du dispositif photovoltaïque. Toutefois, nous avons déposé une couche antireflet de TiO_2 par sérigraphie et les résultats photovoltaïques obtenus sont présentés sur la figure 4.5. Il faut noter que les valeurs indiquées correspondent à la surface totale de la plaquette (25 cm^2) et nous n'avons pas tenu compte de l'occultation de la grille collectrice.

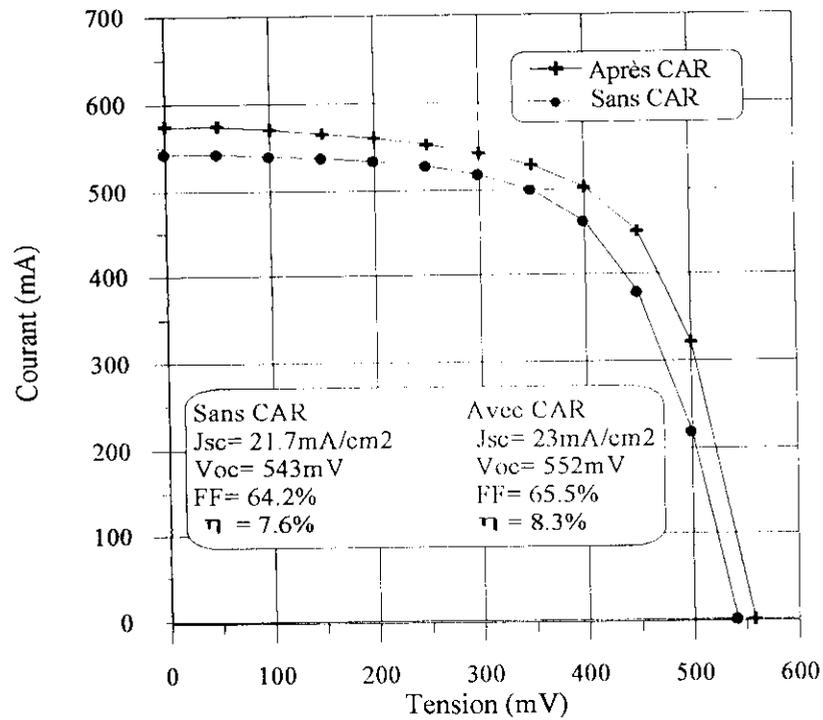


Figure 4.5 - Caractéristiques courant-tension sous éclairage d'une cellule à émetteur sélectif avant et après dépôt d'une couche antireflet

Caractéristique I-V sous obscurité

Dans le but d'étudier la recombinaison des cellules solaires à double niveau de jonction et de comparer ces performances avec une cellule à simple niveau de jonction, nous avons tracé les caractéristiques I-V sous obscurité. Les caractéristiques obtenues sont données par la figure 4.6.

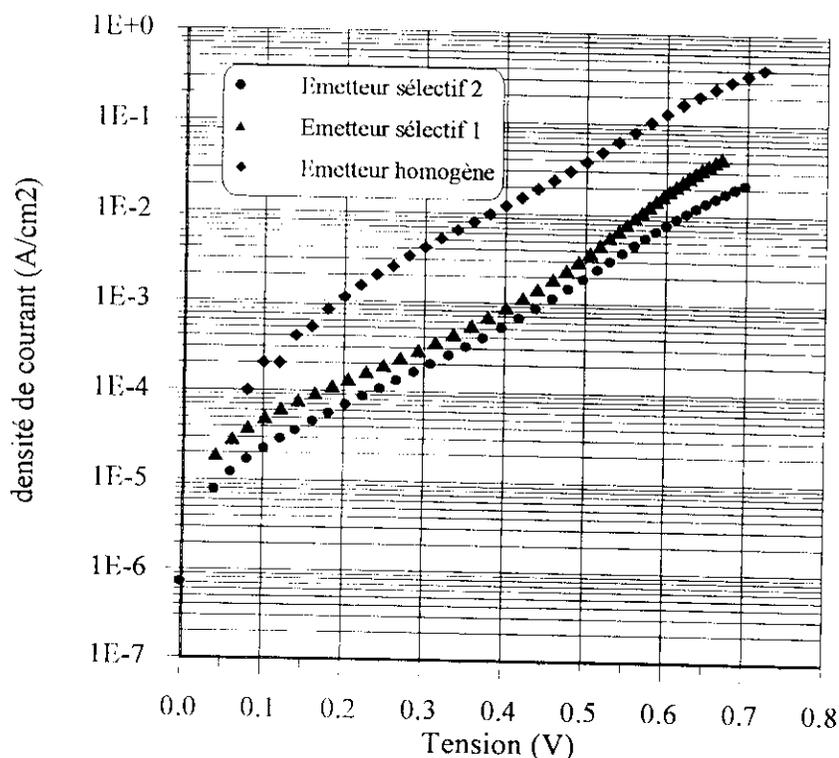


Figure 4.6 - Caractéristiques courant-tension sous obscurité de cellules à émetteurs homogène et sélectif.

Les cellules à émetteur sélectif (1 et 2) montrent un courant de recombinaison plus faible d'au moins une décade que la cellule à émetteur uniforme. Alors que la comparaison entre deux émetteurs sélectifs fait apparaître une différence des caractéristiques avec un courant de recombinaison plus important pour la jonction plus profonde (sélectif 1). Le calcul des caractéristiques I-V sous obscurité, basé sur le modèle à deux exponentielles, a abouti aux résultats donnés dans le tableau 4.2.

Réf. cellule	n_1	I_{01} (A)	n_2	I_{02} (A)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
Homogène	3.2	$1.05 e^{-4}$	2.65	$5.17 e^{-5}$	0.77	200
Sélectif 1	2.1	$1.67 e^{-6}$	2.5	$4.67 e^{-6}$	0.74	1643
Sélectif 2	1.9	$3.15 e^{-7}$	3.9	$8.34 e^{-6}$	0.74	2784

Tableau 4.2 - Paramètres internes des cellules à émetteurs homogène et sélectif.

La forme générale de la caractéristique I-V sous obscurité est telle que :

$$I_{ob} = I_{01} \left[\exp\left(q \frac{V - R_s I}{m k T} \right) - 1 \right] + I_{02} \left[\exp\left(q \frac{V - R_s I}{m k T} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_p} \quad (4.1)$$

A faible tension, $0.1 < V < 0.3$ volt, le courant I_{02} résultant des recombinaisons dans la zone de charge d'espace prévaut. La pente en logarithme est alors $1/n_2 k T$. Par contre au delà de 0.35 V, le courant I_{01} dû à la diffusion des porteurs minoritaires dans les zones quasi-neutres l'emporte. La pente de la courbe en logarithme est $1/n_1 k T$. La résistance série commence à intervenir aux tensions élevées, $V > 0.55$ volt.

Réponse spectrale

Le rendement quantique externe nous donne des informations sur l'émetteur ($\lambda \leq 500$ nm) ainsi que sur la qualité du matériau (pour les plus grandes longueurs d'onde).

La réponse spectrale (SR) permet d'évaluer le rendement quantique d'une cellule solaire en fonction de la longueur d'onde. Cette mesure consiste à illuminer la cellule solaire avec un spot monochromatique que l'on fait varier dans la plage d'absorption du matériau. La mesure du courant débité par la cellule en fonction de la longueur d'onde permet alors de connaître la réponse de la cellule pour chaque longueur d'onde.

$$SR(\lambda) = \frac{J_{ext}(\lambda)}{q\Phi(\lambda)} \quad (4.2)$$

où $\Phi(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{hc/\lambda}$ est le flux de photons monochromatique incident

et $J_{ext}(\lambda)$ est la densité de courant débitée par la cellule solaire à la longueur d'onde λ .

Dans le but de visualiser le gain en courant pour une structure à émetteur sélectif, nous avons réalisé une mesure de réponse spectrale sur les cellules solaires étudiées ci-dessus. Les courbes sont représentées sur la figure 4.7. Le gain en courant à $\lambda=400$ nm est très significatif. En effet, la cellule solaire à émetteur superficiel a le rendement quantique le plus élevé dans la région bleue, à $\lambda=400$ nm. Cette augmentation,

confirmé par les travaux de [16], est supérieure à 20%. La différence entre les deux structures reste sensible jusqu'à environ $\lambda=600$ nm.

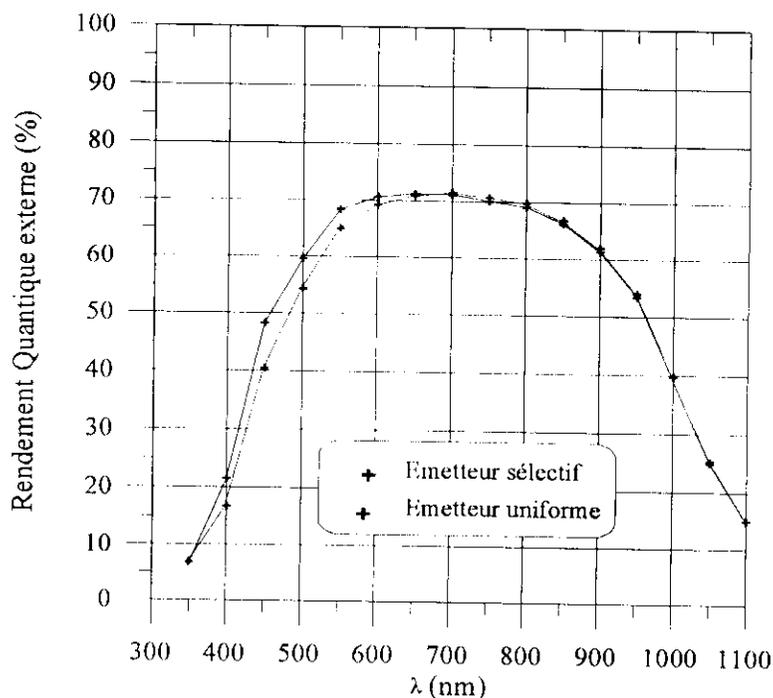


Figure 4.7 - Rendement quantique externe de cellules avec émetteurs sélectif et uniforme

Les problèmes d'inhomogénéité apparus sur l'émetteur après l'etch-back, caractérisés par les mesures de résistance superficielle ne devraient pas poser de problèmes de dégradation du rendement quantique dans « la région bleue ». Néanmoins, une seconde mesure (en un point différent) fait apparaître des inhomogénéités au niveau de la région de l'infrarouge (fig. 4.8). Le gain dans l'émetteur (courtes longueurs d'onde) est incontestable et explique pourquoi les courants de court-circuit sont toujours plus élevés dans le cas de l'etch-back même si les valeurs de résistances superficielles de l'émetteur varient légèrement. Nous présentons dans ce qui suit, la dernière partie de l'étude concernant la réalisation d'un émetteur sélectif par décapage chimique, pour tenter d'expliquer ce comportement.

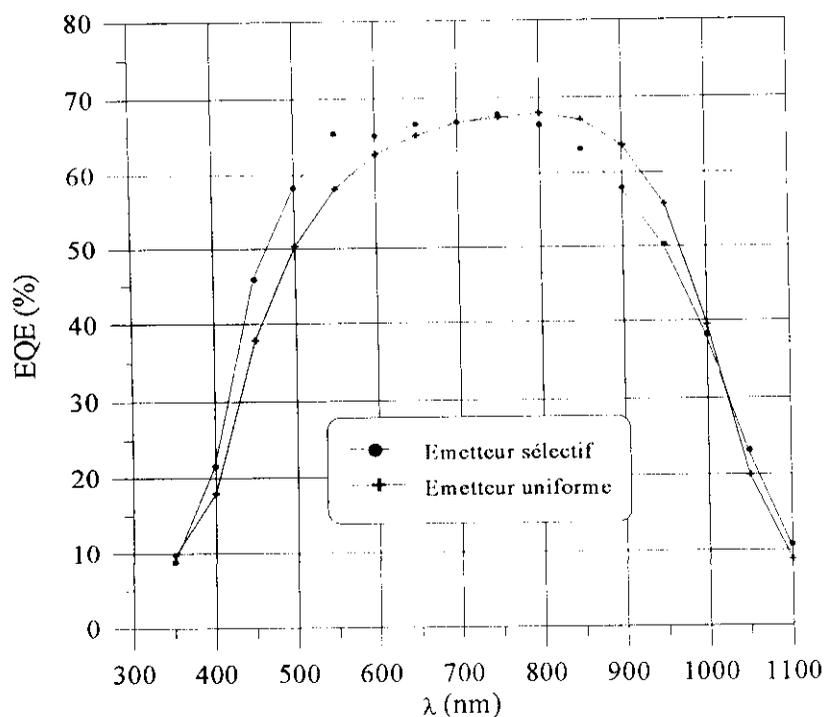


Figure 4.8 - Caractéristique du rendement quantique externe en un point différent

Le travail a consisté en la découpe de la cellule à émetteur sélectif en huit échantillons sur lesquels des mesures de réponse spectrale ont été réalisées et sont présentées sur la figure 4.9. Nous pouvons voir que dans la partie visible-proche infrarouge, qui révèle l'influence du matériau, se traduit par un courant plus ou moins élevé selon la position de l'échantillon pris sur la plaquette. La longueur de diffusion déduite de ces résultats en considérant les valeurs de réponse spectrale entre 850 et 1050 nm varie entre 80 μm et 190 μm . L'évolution de ce paramètre en fonction de la région de mesure est donnée par la figure 4.10.

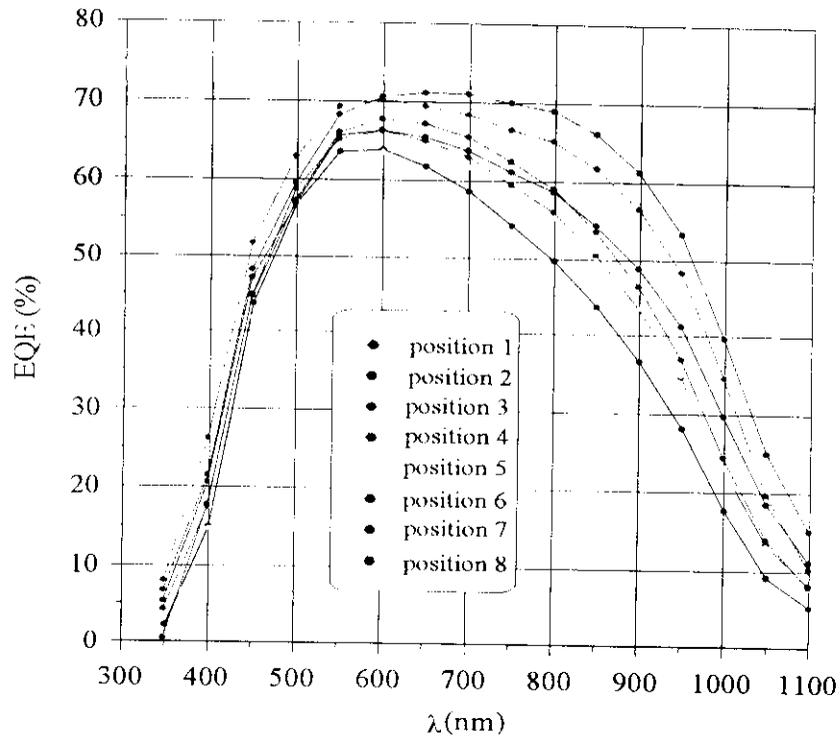


Figure 4.9 - Rendements quantiques de huit échantillons d'une même cellule à émetteur sélectif.

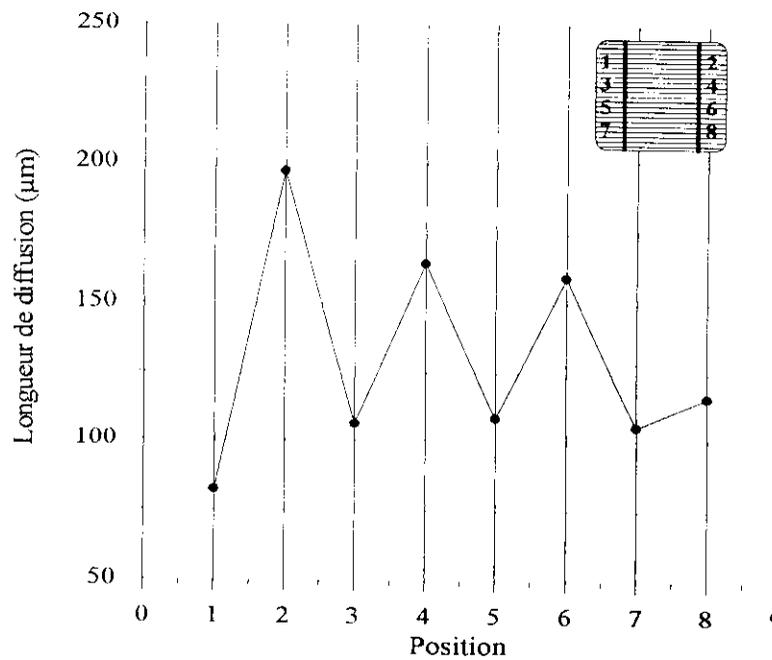


Figure 4.10 - Evolution de la longueur de diffusion en fonction de la région du dispositif

Par contre, aux courtes longueurs d'onde, la réponse spectrale est globalement la même et ce quelque soit la position de l'échantillon sur la plaquette, montrant ainsi le peu d'influence des caractéristiques du matériau sur le rendement de collecte de l'émetteur et donc seule la concentration de dopant est prépondérante.

IV-1-3. Conclusion

De l'analyse de ces résultats, il ressort que :

- L'amélioration du rendement de conversion est lié à l'optimisation des principaux facteurs, le courant de saturation (I_0) et le courant de court-circuit (I_{sc}).
- Les émetteurs à résistance carrée entre 40 et 50 Ω/\square assurent des augmentations des densités de courant de court-circuit de 1 jusqu'à 2 mA/cm².
- Les cellules solaires à émetteur sélectif ont le rendement quantique le plus élevé dans la région du bleu.
- L'effet de l'émetteur sélectif sur la diminution du courant d'obscurité a été observé.

Nous avons ainsi démontré l'efficacité d'une structure à émetteur sélectif obtenu par décapage chimique.

Néanmoins, l'homogénéité de la partie de l'émetteur faiblement dopé est relativement mauvaise. Les zones inégalement découpées créeront des shunts ou une augmentation de la résistance série. De plus, la réaction de décapage chimique étant exothermique, il est difficile d'augmenter la valeur de la résistance superficielle à plus de 50 Ω/\square . Il apparaît donc que même si on observe une augmentation du rendement de conversion, la reproductibilité et le contrôle de ce procédé reste peu envisageable en milieu industriel.

Ces considérations nous ont donc conduit à utiliser d'autres procédés mieux contrôlables et mieux adaptés à une production en série.

IV-2. Emetteur sélectif par diffusion latérale d'une pâte dopante

Dans le but de répondre aux problèmes de reproductibilité posés par le procédé précédent, nous avons présenté une autre voie, basée sur l'utilisation d'une pâte de sérigraphie dopante caractérisée par une concentration de base de $2.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons d'ores et déjà remarqué que les cellules solaires dont la diffusion de l'émetteur a été réalisé avec une pâte sérigraphiée indiquaient une résistance shunt importante. Ceci signifie que le dopant est présent en phase gazeuse pendant l'étape thermique et qu'il diffuse en dehors des endroits où il est déposé. Nous avons donc utilisé ce fait pour essayer de former une structure à émetteur sélectif avec un seul dépôt de pâte sérigraphiée. Le procédé de dépôt a été décrit au chapitre III et les opérations de masquage et d'amincissement sont ainsi évitées.

Dans l'étude qui va suivre, nous allons, dans un premier temps, utiliser des plaquettes avec un émetteur homogène faiblement dopé formé par diffusion gazeuse. Nous comparerons les caractéristiques électriques obtenues, figure 4.11, et principalement les courants de court circuit, donnés dans le tableau 4.3, entre des cellules :

1. à émetteur homogène
2. à émetteur uniforme sur lequel est déposé une grille dopée phosphore
3. et une cellule avec un seul dépôt de pâte sérigraphiée en forme de grille .

Les résultats montrent une évolution dans les courants de court-circuit entre émetteur homogène et émetteur sélectif. Quant aux informations fournies par les caractéristiques courant-tension pour les cellules 2 et 3, elles démontrent qu'il est possible de réaliser un émetteur sélectif sans recourir à une seconde opération de dépôt de dopant.

Il faut noter que le reste des paramètres n'ont pas fait l'objet d'une optimisation au cours de cette première approche.

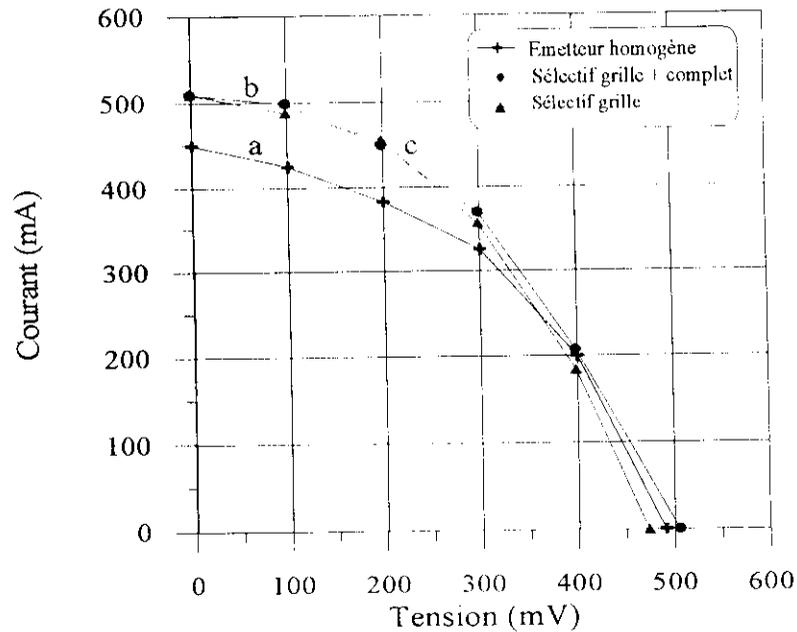


Figure 4.11- Caractéristiques courant-tension de cellules solaires
 a)- sans émetteur sélectif, b)- avec émetteur sélectif formé d'un émetteur homogène (complet) et d'une grille et c)- avec émetteur sélectif formé d'une grille

Type d 'émetteur	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Homogène	18	491	44.3	3.9
Sélectif (grille + complet)	20.4	507	42.3	4.4
Sélectif grille	20.4	475	48.3	4.6

Tableau 4.3 - Paramètres photovoltaïques d'émetteurs homogène et sélectif

Après cette première expérience de réalisation d'un émetteur sélectif utilisant une seule pâte dopante, nous allons étudier et optimiser ce procédé en mettant à profit l'exodiffusion du phosphore de la pâte dopée, lors de l'opération de diffusion.

IV-2-1. Etude de la diffusion

Cette section traite des différents types de recuit utilisés pour la diffusion du phosphore. Nous avons effectué des essais de diffusion dans les deux fours disponibles au niveau du laboratoire, le premier process utilise un four à convoyeur et le second s'opère dans un four classique à tube ouvert. La première étape a été de fixer les conditions thermiques pour réaliser un émetteur fortement dopé à l'endroit où la pâte est sérigraphiée, similaire à une partie homogène, ensuite la mise en évidence du surdopage sera faite par des mesures de résistance superficielle au voisinage des lignes dopées. Des mesures de résistances carrées, données dans la figure 4.12 ont été faites sur des échantillons témoins Cz-Si à différentes températures. Des profils Hall, ont été extraites la profondeur de jonction et la concentration en surface. .

Sur la base des essais entrepris, nous avons résumé les résultats obtenus dans les tableaux 4.4 et 4.5.

T_p (°C)	R_{\square} (Ω/\square)	C_s (cm^{-3})	X_j (μm)
900	136.7	$7.5 \cdot 10^{19}$	0.16
940	45.0	$9.8 \cdot 10^{19}$	0.30
960	23.5	$1.6 \cdot 10^{20}$	0.38
980	15.5	$4.3 \cdot 10^{20}$	0.65

Tableau 4.4 - Caractéristiques des jonctions formées à différentes températures dans le four à convoyeur

T_p (°C)	R_{\square} (Ω/\square)	C_s (cm^{-3})	X_j (μm)
800	28.5	$3.0 \cdot 10^{20}$	0.46
850	18.5	$2.9 \cdot 10^{20}$	0.68
875	15.5	$2.6 \cdot 10^{20}$	0.72
900	9.3	$3.4 \cdot 10^{20}$	1.2

Tableau 4.5 - Caractéristiques des jonctions formées à différentes températures dans le four à tube ouvert

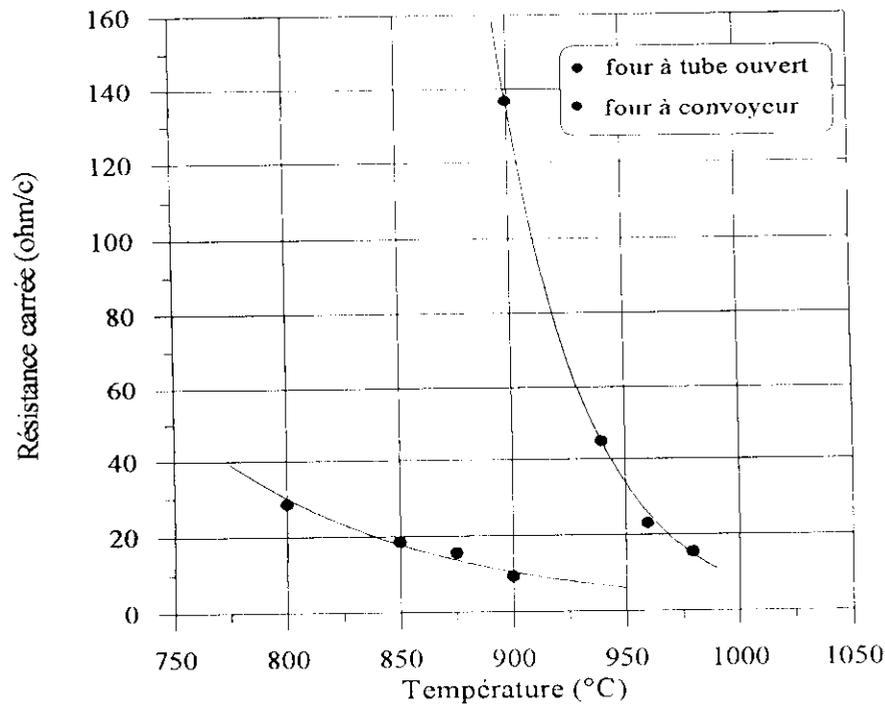


Figure 4.12- Evolution de la résistance carrée de l'émetteur en fonction de la température de diffusion dans deux types de four

L'inconvénient majeur des recuits dans un four à convoyeur est la limitation des durées de recuit, typiquement de 4 à 5 minutes pour le palier maximal de température. De plus, la distribution de la température dans le four, en particulier au niveau de la surface de l'émetteur est un facteur déterminant qui influence directement la variation locale du profil de l'émetteur. A partir des figures 4.13 et 4.14, on déduit que pour obtenir des valeurs de résistances carrées comparables, 10 à 20 Ω/\square , dans les deux fours, il faudra utiliser des températures plus élevées dans le four à convoyeur.

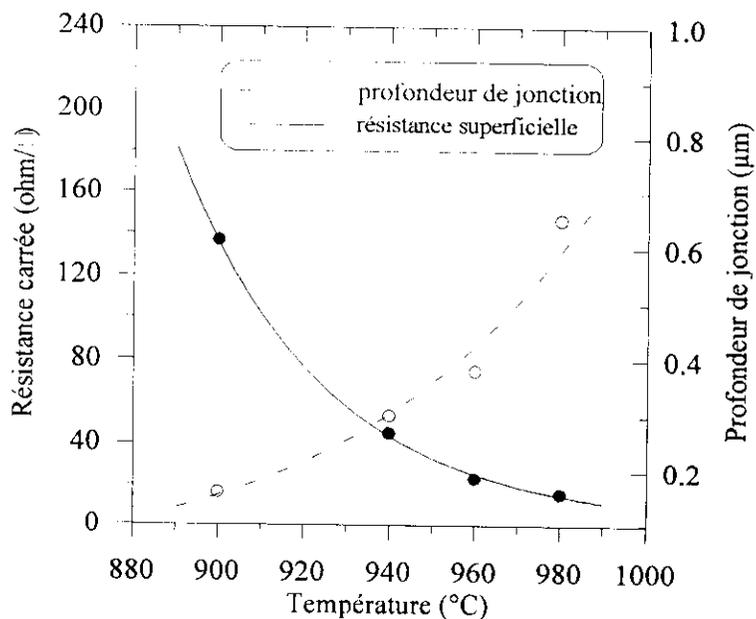


Figure 4.13 - Evolutions de la résistance superficielle et de la profondeur de jonction en fonction de la température – four à convoyeur-

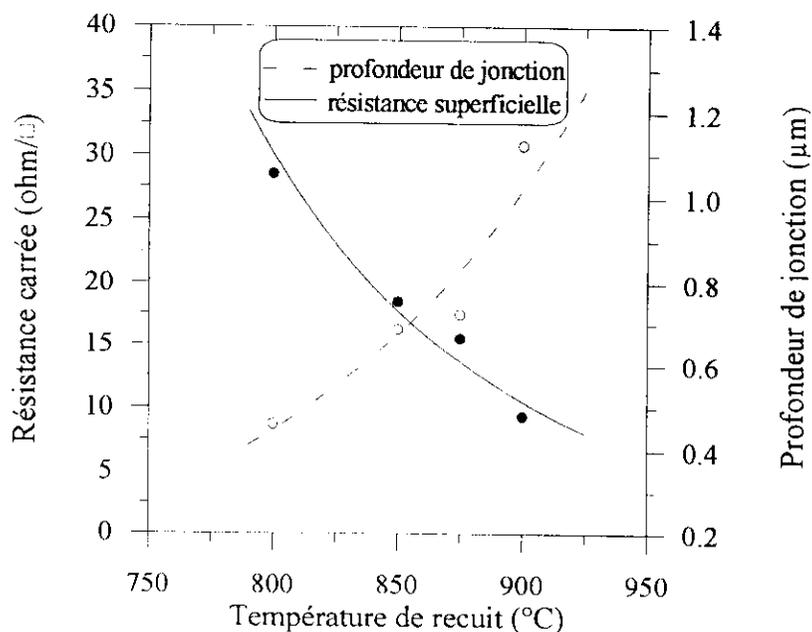


Figure 4.14 - Evolutions de la résistance superficielle et de la profondeur de jonction en fonction de la température – four à tube ouvert-

Cette étude préliminaire comparative des paramètres de la diffusion d'une pâte dopante, dans deux fours, a permis d'obtenir des résultats très encourageants. En effet, nous avons relevé un bilan thermique plus faible pour le four à convoyeur avec une bonne homogénéité de la diffusion.

Hormis leur réalisation, une des difficultés majeures concernant les émetteurs sélectifs, est leur caractérisation. Ceci est dû à la très faible étendue des parties surdopées. La photo de la figure 4.15, obtenue au microscope électronique à balayage (MEB), montre un agrandissement de la zone du bus et le départ de plusieurs doigts de la grille de contact déposés sur la pâte dopante. Elle montre également l'espace inter-doigts estimé à moins de 2 mm de largeur. L'objectif du positionnement de la grille métallique sur la grille dopée est donc atteint avec une bonne tolérance

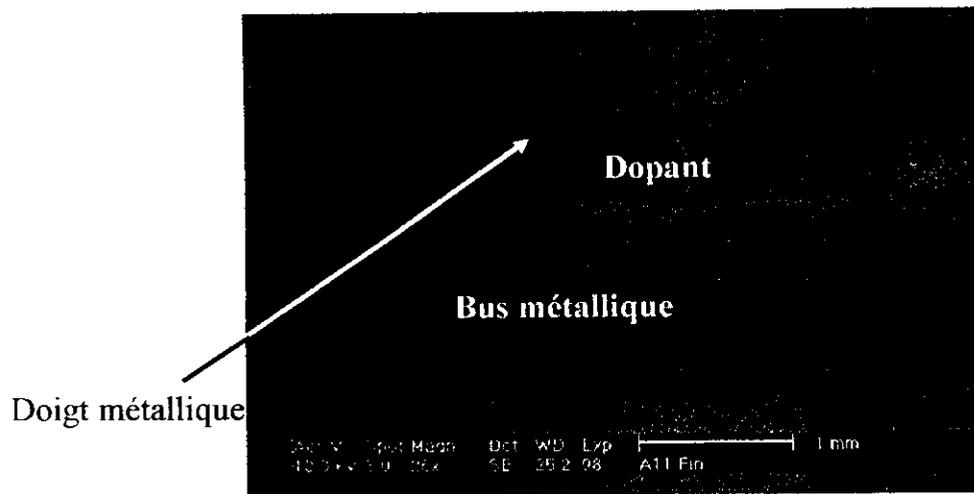


Figure 4.15- Observation au MEB des motifs dopants-contacts superposés

Mesure de résistance superficielle

Pour l'optimisation du procédé mettant à profit l'exodiffusion du phosphore de la pâte dopée, nous nous sommes basés sur les mesures de résistance superficielle. Sur la figure 4.16, est représenté le profil de mesure de résistance superficielle pris perpendiculairement sur plusieurs lignes de dopant, et ce pour deux températures de diffusion dans le four à convoyeur. Les valeurs mesurées montrent clairement que le

phosphore exodiffuse dans l'atmosphère et s'adsorbe aux endroits vierges de pâte pour créer des zones de dopage secondaires ou faiblement dopées. Pour une température de 980°C, les mesures de résistance superficielle varient de 50 à 80 Ω/\square au fur et à mesure que l'on s'éloigne des bords des lignes dopantes vers le centre de l'espace inter-doigt.

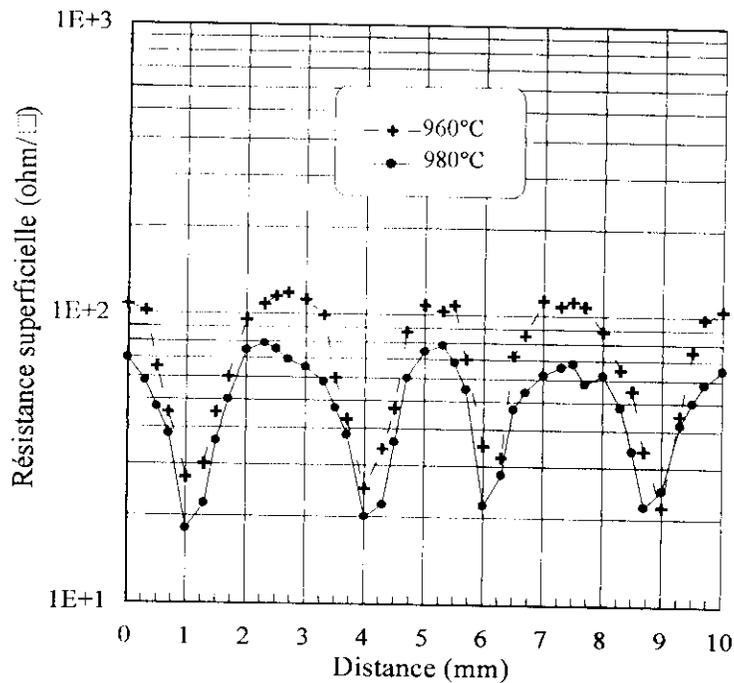


Figure 4.16 - Profil de résistance superficielle sur plusieurs doigts

Etude des profils de dopage par effet Hall

Parmi les exigences du profileur par effet hall, les dimensions de l'échantillon de mesure qui doivent être de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, ce qui est pratiquement difficile à obtenir sur les grilles dopantes vu la faible étendue des parties dopées.

Nous avons donc essayé d'exploiter les mesures de concentration de surface en phosphore sur des échantillons témoins de silicium monocristallin. Sur ces derniers, nous avons imprimé par la même technique et dans les mêmes conditions que la grille un doigt de phosphore de 1cm de largeur au centre de la plaquette. Après séchage et recuit à 980°C, l'oxyde résiduel est enlevé dans un bain d'HF. L'échantillon est

ensuite caractérisé en trois régions délimitées chacune par une largeur de 1 cm. Les profils obtenus sont représentés sur la figure 4.17.

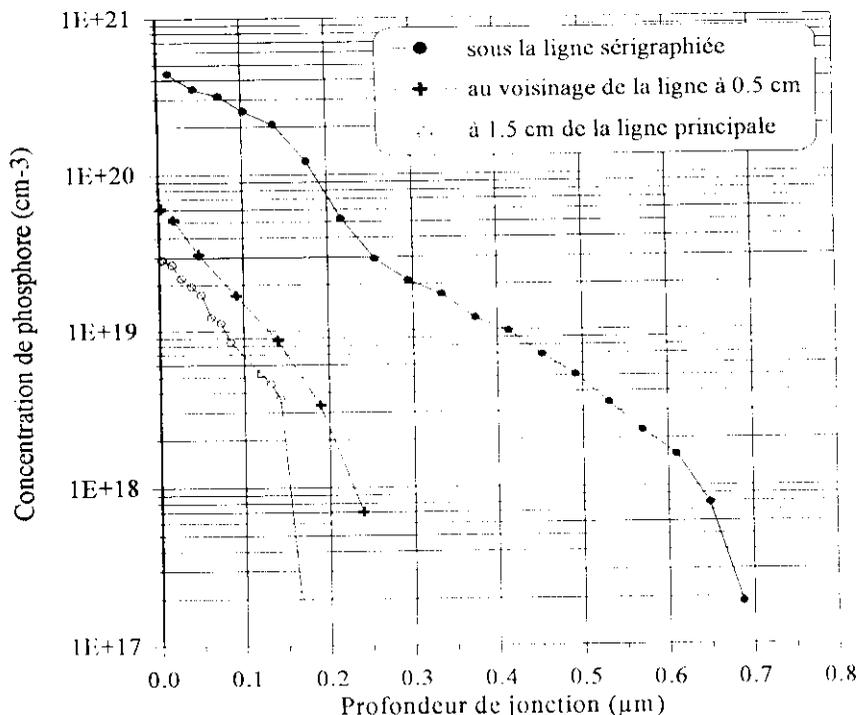


Figure 4.17 - Profils de dopage après diffusion et exodiffusion du phosphore d'une pâte sérigraphiée

Au cours de l'étape du recuit à haute température, le phosphore diffuse directement à partir de la pâte dans le silicium ce qui formera la partie fortement dopée de l'émetteur sélectif. Simultanément, il exodiffuse dans l'atmosphère pour former la zone faiblement dopée de l'émetteur. La concentration de surface mesurée juste sous la ligne sérigraphiée est de $4.36 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A environ 5 mm de la ligne, elle atteint $6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, puis décroît progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la ligne. Une concentration de $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 15 mm de distance, montre que l'on peut donc considérer que le transport de phosphore par la phase gazeuse se fait de manière particulièrement efficace. Il faut noter qu'en réalité la distance entre deux lignes de dopant sur la cellule est de l'ordre de 2 mm, ce qui implique qu'un recouvrement de lignes voisines devrait avoir lieu et que la concentration en phosphore devrait légèrement augmenter.

IV-2-2. Résultats photovoltaïques

Rendement de conversion

Les cellules réalisées ont une surface de 25 cm^2 , elles sont ensuite découpées en cellules de 4 cm^2 sur lesquelles sont effectuées les mesures de rendement de conversion et de réponse spectrale.

Les caractéristiques courant-tension sous éclairciment $I(V)$ sont représentées dans la figure 4.18. Les valeurs du courant de court-circuit indiquent une meilleure collection des photoporteurs avec une augmentation de 2 mA/cm^2 par rapport à celle de l'émetteur homogène utilisé comme référence. Ce résultat est d'autant plus encourageant que la surface n'est pas passivée. La tension en circuit ouvert est également augmentée d'environ 7 mV . Ces augmentations conduisent à une amélioration du rendement de conversion de 1% en absolu par rapport à la référence.

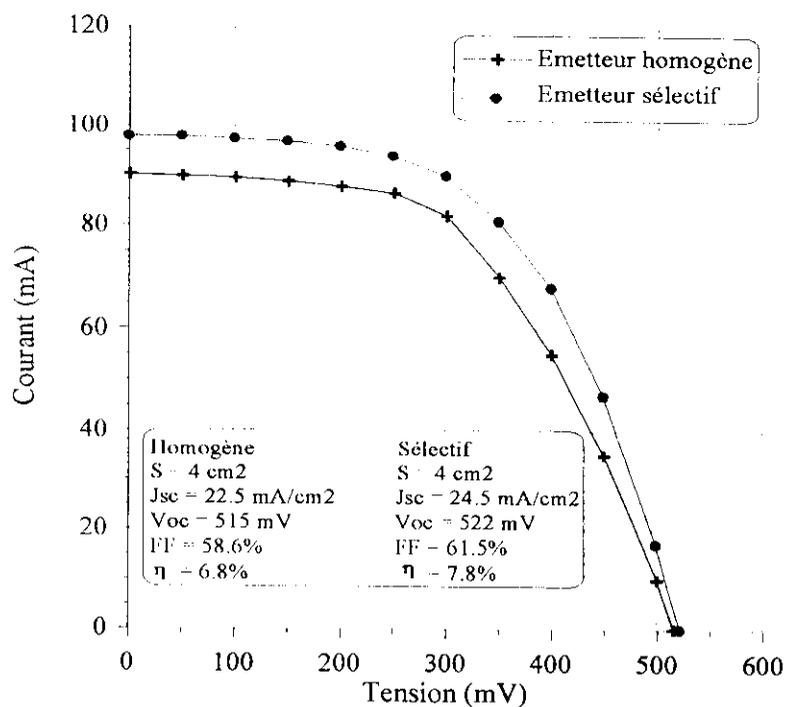


Figure 4.18 - Caractéristiques courant-tension de cellules solaires avec et sans émetteur sélectif

Réponse spectrale

Les rendements quantiques externes de deux structures avec émetteur homogène et sélectif sont donnés sur la figure 4.19. Elles montrent le gain observé sur I_{sc} dans la gamme des longueurs d'onde UV-visible jusqu'à 600 nm, là où l'émetteur absorbe les photons du spectre. La différence entre les deux types d'émetteurs atteint 20% à $\lambda = 400$ nm.

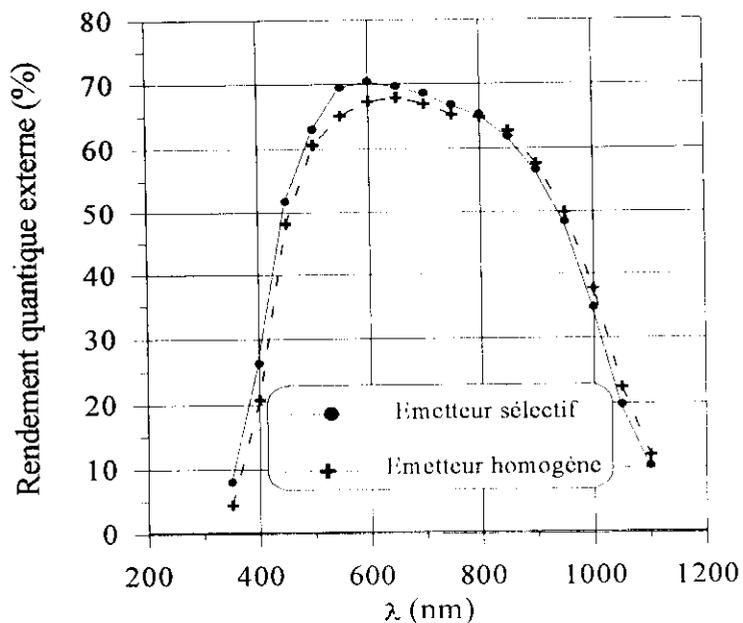


Figure 4.19 - Rendements quantiques externes de cellules à émetteurs sélectif et uniforme

IV-2-3. Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de réaliser un émetteur sélectif en une seule étape thermique, grâce à un dépôt de pâte sérigraphiée sans recourir à une deuxième étape de dépôt de dopant ou de masque. Néanmoins, la technique de réaligement des motifs de contacts sur les zones surdopées de l'émetteur sélectif est encore difficile à contrôler lorsque la configuration de la presse à sérigraphier n'est pas équipée d'un outil d'alignement.

IV-3. Emetteur sélectif par diffusion de dopant contenu dans la pâte métallique

IV-3-1. Principe

Cette méthode exploite la sérigraphie d'une pâte métallique dopée au phosphore. Nous nous sommes basés sur des études qui expérimentent des encres dopées au phosphore à large utilisation dans le domaine des cellules solaires [83-84].

Nos investigations ont été faites sur deux pâtes à base d'argent de la société « Ferro Electronic Materials » dont les concentrations du dopant phosphore sont différentes. L'une dopée à 1.5% de phosphore (Ag 3349), la seconde contient 2.5% de phosphore (Ag 3347 ND). Ces deux pâtes sont un mélange de poudre d'argent, de fritte de verre, de dopant et de véhicule organique. Les études ont montré que la fritte de verre et la nature du dopant ont un rôle critique pour l'optimisation du contact et des résistances shunt et série [85].

Des tests ont été effectués sur des plaquettes en silicium monocristallin, faisant varier la température de recuit sur une gamme de 850°C à 980°C et pour des durées de 2mn, 5mn, 10mn et 13 mn.

Pour pouvoir caractériser les jonctions, éventuellement formées sous le contact métallique, il a fallu d'abord décaper la couche d'argent.

L'identification du type de couche obtenue par « la pointe chaude » ayant donné une jonction de nature N, on examinera donc :

- la structure superficielle des échantillons et l'épaisseur de métal déposée par observation au microscope électronique à balayage (MEB)
- la résistivité en fonction des températures de recuit et des masses déposées par la méthode des quatre pointes
- les épaisseurs des régions dopées et les concentrations, déterminées à partir des profils Hall
- les effets électriques sur les performances photovoltaïques, caractérisés par les mesures courant-tension et réponse spectrale

Les mesures de la résistance carrée ont été difficiles à obtenir, probablement à cause de la présence d'oxydes complexes en surface que l'on n'arrive pas à décaper par une simple solution d'acide fluorhydrique. Néanmoins, nous avons pu effectuer des mesures de concentration de surface et de profondeur de jonction à partir des profils Hall.

Cette méthode n'exige aucune étape supplémentaire d'alignement. Le dopant est un composant intégral du système argent-dopant. Il est introduit dans le silicium grâce à une réaction qui se produit à une température supérieure à la température de l'eutectique argent-silicium (835°C).

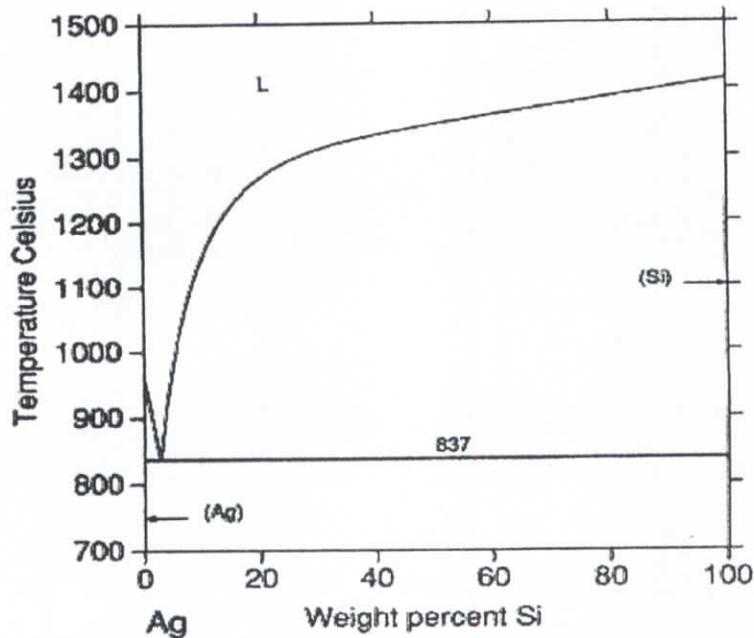


Figure 4.20 - Diagramme de phase du système binaire Ag-Si [86]

A partir du diagramme de phase Ag-Si donné par la figure 4.20, nous avons déterminé la quantité de silicium pouvant être dissoute par une épaisseur donnée d'argent telle que donnée par le rapport t_{Si} / t_{Ag} en fonction de la température.

$$\frac{t_{Si}}{t_{Ag}} = \frac{\rho_{Ag}}{\rho_{Si}} \left[\frac{W_{Si}(T)}{100\% - W_{Si}(T)} \right] \quad (4.3)$$

avec $\rho_{Ag} = 10.5\text{g/cm}^3$, $\rho_{Si} = 2.33\text{g/cm}^3$ et $W_{Si}(T)$ est le pourcentage de silicium déterminé à partir du diagramme de phase à la température de recuit considérée.

La profondeur de jonction formée sous le contact est donnée par l'équation suivante :

$$X_j(T) = \Delta t_{Si}(T) = \left[\frac{t_{Si}}{t_{Ag}(T)} - \frac{t_{Si}}{t_{Ag}(Teutectic)} \right] * t_{Ag} \quad (4.4)$$

le concept de formation d'une jonction à partir du système métal-dopant est basée sur un phénomène physique similaire à l'épitaxie par phase liquide. Lorsque la température augmente au-delà de 835°C , l'argent interagit avec le silicium pour former une phase liquide composée de ces deux éléments et du phosphore. En refroidissant, cette phase va se solidifier en deux régions distinctes, une phase riche en Si contenant le dopant et l'autre à base d'Ag électriquement conductrice et qui contient légèrement l'élément dopant. La figure 4.21 montre une photo de l'état de surface d'un échantillon de Si après recuit de la couche d'Ag.



Figure 4.21- Observation au MEB d'une surface métallisée après un traitement thermique au dessus de la température de l'eutectique Ag-Si (avant décapage de la couche d'argent)

La microstructure de ces régions reflète la composition eutectique à travers celles qui sont foncées (phase Si) et claires (phase Ag). Notons les formes triangulaires qui apparaissent indiquant une réaction avec un substrat de silicium d'orientation (111).

Après décapage de l'argent, on distingue une topographie de la surface assez caractéristique, comme on peut le voir sur la figure 4.22, des colonnes de Si associées à la formation de l'eutectique se surélèvent par rapport à la surface du silicium.



Figure 4.22 – Observation au MEB de l'état de surface Si après décapage de l'argent

IV-3-2. Caractérisation physico-chimique

La composition et la quantité de pâte métallique, la température et la durée du cycle de recristallisation sont des paramètres déterminants de la profondeur de jonction et du profil de dopage. A partir de la figure 4.23 on peut estimer l'épaisseur du métal déposé qui est de l'ordre de 20 μ m.

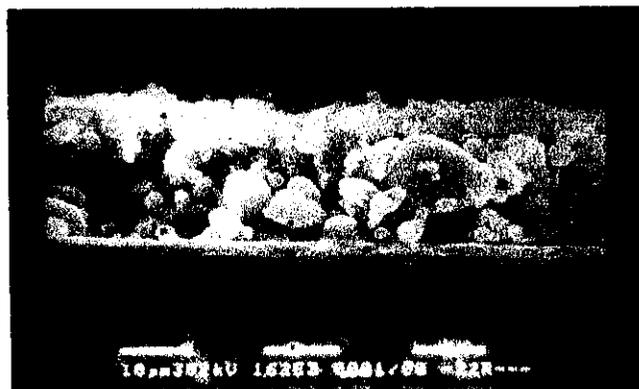


Figure 4.23 - Vue en coupe de l'interface silicium - couche métallique

Sur la base des essais effectués et quelque soit la durée du traitement, l'analyse des résultats déduits des profils hall, montrent qu'aucune incorporation appréciable du phosphore dans le silicium ne s'est produite aux températures de 850°C et 900°C. Ce n'est qu'à partir de 950°C, figure 4.24, que l'on détecte sa présence.

Ces résultats ont été expliqués par certains travaux [87] qui suppose que la fritte de verre présente dans les pâtes métalliques de sérigraphie a tendance à freiner la pénétration du phosphore dans le silicium, d'une part et d'autre part, elle a pour effet de décaper de fines couches de silicium.

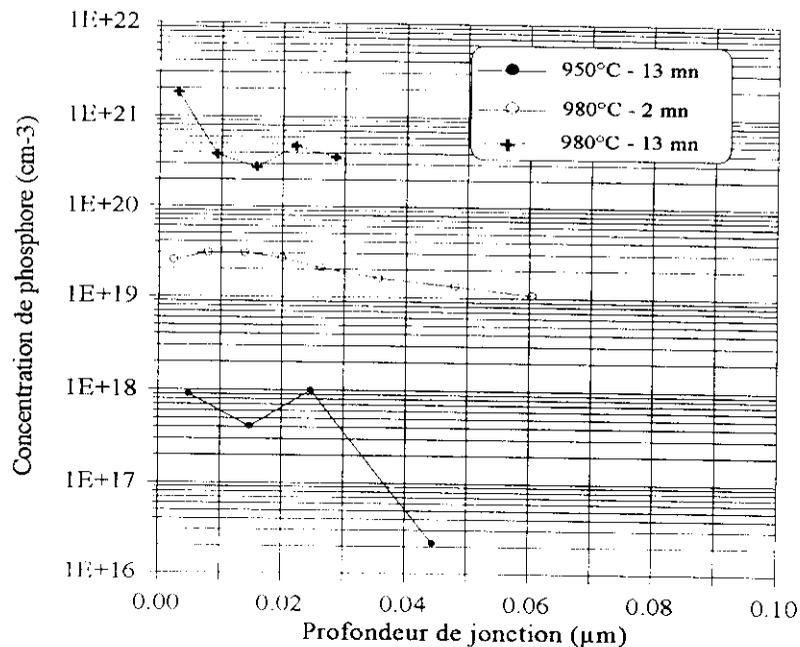


Figure 4.24 - Profils de concentration du phosphore après diffusion de la pâte métallique

Les données montrent qu'une concentration minimale de $4.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est obtenue pour un recuit de 980°C à une durée de 13 mn. De même qu'à la température de 980°C et une durée de 2 mn, une concentration de $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a été mesurée. Théoriquement à cette température et d'après les équations (4.3) et (4.4), on trouve que :

$$W_{\text{Si}} = 5.44\% \text{ à partir du diagramme de phase Ag-Si}$$

$$t_{Si} / t_{Ag}(980^{\circ}C) = 0.259$$

$$t_{Si} / t_{Ag}(835^{\circ}C) = 0.144, \text{ température de l'eutectique}$$

$$X_j(980^{\circ}C) = 0.115 * t_{Ag}$$

On en déduit qu' une épaisseur du métal de 20 μm peut dissoudre 5.18 μm de silicium et crée une profondeur de jonction de 2.3 μm . Cette valeur n'a pu être confirmée.

Les tests électriques sur des plaquettes de Si multicristallin 5x5 cm^2 avec émetteur superficiel diffusé par POCl_3 n'ont pas été satisfaisants. Le recuit des contacts métalliques à des températures aussi élevées ($>950^{\circ}C$), proches du point de fusion de l'argent, a probablement dégradé les contacts.

Parallèlement, les recuits à des températures inférieures à $900^{\circ}C$ n'ont donné que de modestes rendements électriques. Ce qui laisse supposer que les pâtes d'argent utilisées n'injectent pas assez de phosphore pour aider à former un bon contact ohmique.

IV-3-3. Conclusion

Cette méthode est l'une des plus prometteuses puisqu'elle ne nécessite aucun traitement chimique, ni masque de protection et encore moins d'alignement délicat grille-dopant. Cependant nous n'avons pas pu l'exploiter pour réaliser des dispositifs à émetteurs sélectifs.

Il semblerait que les pâtes ne soient pas adaptées à ce type de procédé. En effet, l'existence de la fritte de verre dans nos pâtes et le pourcentage relativement faible de phosphore ont eu un effet néfaste sur les paramètres photovoltaïques du dispositif élaboré.

Nous nous sommes efforcés dans ce travail d'étudier les différentes méthodes de réalisation d'émetteurs sélectifs pour cellules solaires à base de silicium multicristallin. La première est basée sur un émetteur homogène fortement dopé suivi d'un décapage chimique. La deuxième utilise deux sources dopantes déposées sur la surface, avant l'étape de diffusion thermique. La troisième méthode utilisant le dépôt par sérigraphie d'une seule pâte, met à profit l'exodiffusion du phosphore pour former le différentiel de dopage. La dernière méthode exploite la sérigraphie d'une pâte métallique dopée au phosphore.

Nous avons mis au point une procédure complète de réalisation des cellules solaires à émetteur sélectifs. Nous avons également amélioré les performances des cellules conventionnelles en mettant en œuvre l'effet de la diffusion de type profonde et fortement dopée sous le métal. Ce qui a permis l'augmentation de la région active de collection des porteurs et la formation d'une jonction superficielle entre les doigts de la grille collectrice contribuant ainsi à la diminution du taux de recombinaisons.

L'ensemble de ces procédés technologiques et les résultats expérimentaux obtenus ont été présentés et commentés.

La voie du décapage chimique a donné de bons résultats, toutefois, l'industrialisation d'un tel procédé est délicate du fait de la difficulté de contrôle du pouvoir décapant du bain chimique utilisé, pouvant mener à des inhomogénéités sur les valeurs de résistances superficielles obtenues sur les cellules traitées successivement dans un même bain.

La méthode de réalisation d'émetteur sélectif combinant une pâte dopante sérigraphiée et source faiblement dopée déposée par diffusion en phase gazeuse donne des résultats encourageants. Un gain de 2 mA/cm^2 est obtenu sur les courants de court-circuits.

La troisième méthode explorant la réalisation d'émetteur sélectif par l'utilisation seulement d'une pâte dopante sérigraphiée, formant la partie fortement dopée par diffusion directe sous la pâte, utilise l'exodiffusion du phosphore pour créer la partie faiblement dopée de l'émetteur. Une cartographie en résistance superficielle met en évidence la différence de valeurs entre et sous les lignes de sérigraphie déposées. Les résultats sont très positifs puisqu'une augmentation de la densité de courant de court-

circuit de 2 mA/cm^2 a été enregistrée. Une amélioration en absolue de l'ordre de 1% sur les rendements a été obtenue, comme pour la méthode utilisant deux sources dopantes, avec l'avantage d'une étape en moins. Quant à la quatrième méthode, il semblerait que les pâtes ne soient pas adaptées au type de procédé utilisé. En effet, l'existence de la fritte de verre dans nos pâtes semble avoir un effet néfaste sur les caractéristiques électriques.

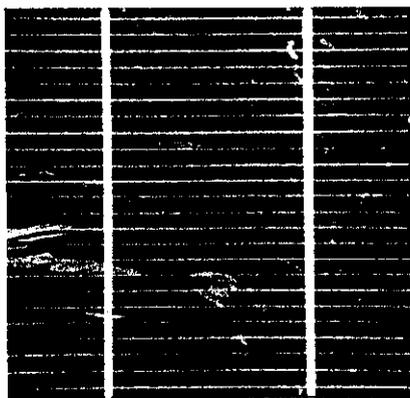
La technologie utilisant le métal dopé est encore immature et possède de nombreuses voies qui exigent une recherche intense. Le concept du métal dopé peut potentiellement réduire les coûts de réalisation des cellules solaires puisqu'il combine deux étapes essentielles du procédé de fabrication et peut, à notre avis, s'apprêter à des adaptations en vue d'un procédé industriel.

Par ailleurs, des améliorations du rendement de conversion peuvent être atteintes en optimisant d'avantage :

- Les grilles de contact avant et arrière
- Le piégeage de la lumière (texturisation)
- La qualité de l'oxyde de passivation

Enfin, nous avons défini certains ajustements à entreprendre pour transposer la technologie des émetteurs sélectifs à un procédé industriel de réalisation des cellules solaires.

Par cette étude, nous espérons avoir contribué modestement à l'avancement des connaissances scientifiques dans le domaine de la technologie des matériaux et dispositifs photovoltaïques et que les résultats présentés pourront être exploités dans le cadre du développement de l'énergie solaire en Algérie.



-
- [1] M. Agiri, F. Birol, Agence Internationale de l'Énergie / OCDE, L'observateur n° 215, Janvier 1999
- [2] P. Pernet, Ph. D. thèse, Université de Neuchâtel, 2000
- [3] T.F. Ciszek, Crystal growth of electronic materials, Ed. E. Kaldis 1985
- [4] E. Courcelle, M. Mesli, J. C. Muller, D. Salles, P. Siffert, Journal de physique, 43, 10, (1982) 283
- [5] P. Maycock, Renewable Energy World, 4, 6, (2003) 84
- [6] Martin. A. Green, Prog. Photovolt., 9, (2001) 123
- [7] Rapport annuel du CME 1998, Conclusions et recommandations du 17^{ème} Congrès du Conseil Mondial de l'Énergie, Houston 13-18 Septembre 1998
- [8] J. Härkönen, Thèse Docteur- Université de technologie de Helsinki, 2001
- [9] J. M. Gee & T. F. Ciszek, PV program review meeting, NREL/SNL, 1996
- [10] K. Shirasawa & al., Proc. of 23rd IEEE PVSC, (1993) 256
- [11] M. Capderou, Atlas solaire préliminaire de l'Algérie 1998-1999
- [12] K. Schroder, L. Meier, IEEE Trans. On electron devices 31,5,(1984) 647
- [13] J. Coppye, E. Demesmaeker, H.E. Elgamel, J. Szlufcik, M. Ghannam, 10th EPSEC, Lisbon, (1991) 657
- [14] J. Horzel, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens, Proc. of 26th IEEE PVSC, (1997) 139
- [15] L.M. Porter, A. Teicher, D.L. Meier, Sol. Energy Mat. & Sol. Cells 73 (2002) 209
- [16] M. Hilali, J.W. Jeong, A. Rohatgi, D.L. Meier, A.F. Carroll, Proc. of 29th IEEE PVSC, (2002)
- [17] D.S. Ruby, P. Yang, M. Roy, S. Narayanan, Proc. of 26th IEEE PVSC, (1997) 39
- [18] Joseph J. Loferski, J. of Appl. Phys., 27, 7, (1956) 777
- [19] Bart J. Van Zeghbroeck, Principles of electronic devices, 1996
- [20] A. Halimi, Rayonnement solaire et observations météorologiques, Ed. OPU, 1986
- [21] R.M. Swanson, Solar cells, 17, (1986), 85
- [22] M. A. Green, IEEE Trans. Elect. Dev., ED.-31, (1984) 671
- [23] M. B. Prince, J. of Appl. Phys., 26, 5, (1955) 534
- [24] A. Kaminski, Thèse Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1997

- [25] K. Schroder, L.Meier, IEEE Trans. On Elect. Dev., ED. -31, (1984) 637
- [26] H.J. Hovel, Solar cells in : semiconductors and semimetals, Vol.II, Eds R.K. Willardson and A.C. Beer, Academic Press, N.Y, 1975
- [27] K.R. Bube, V.K. Kapur, C.F. Gay and K.J. Lewis, Progress Report, ARCO solar Inc. (1980) 265
- [28] H. F. Wolf, Semiconductors, Ed. Wiley-interscience, 1971
- [29] A. Petitclerc, Electronique physique des semi-conducteurs, Ed. Gauthier-villars, 1962
- [30] J. Del Alamo, R. M. Swanson, IEEE Trans. Elect. Dev. 31, 12 (1984) 1878
- [31] L. Debarge, Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2001
- [32] S. J. Robinson, A. G. Aberle, M. A. Green, IEEE Trans. Elect. Dev. 41, 09 (1994) 1556
- [33] A. Cuevas, G. Giroult-Matlakowski, P. A. Basore, C. Dubois, R. R. King, Proc. of 1st IEEE WCPEC, (1994) 1446
- [34] A.S. Grove, Physique et technologie des dispositifs à semiconducteurs, Ed. Dunod, N.Y, 1971
- [35] A. Cuevas, M. Balbuena, Proc. of 20th IEEE PVSC, (1988) 429
- [36] H. Boubekeur, Thèse Magister, Unité de développement de la technologie du silicium, 1993, Alger
- [37] M. J. Kerr, Thèse Doctorat, Université Nationale d'Australie, 2002
- [38] H. El Omari, Thèse Doctorat, Institut national des sciences appliquées de lyon, 1994
- [39] M. Gracium, Thèse sciences techniques, Université Joseph Fourier Grenoble, 2001
- [40] A. Zekry, G. Eldallal, SST, 31, 1, (1988) 91
- [41] N. Stem, M. Cid, Materials Research, vol.4, 2, (2001) 143
- [42] H. Somberg, Proc. of 9th EPSEC, (1989) 380
- [43] J. Szlufcik, E. Elgamel, M. Ghannam, J. Nijs, and R. Mertens, Appl. Phys. Lett. 59, 13 (1991) 1583

- [44] R. Einhaus, E. Kerschaver, F. Duerinckx, A. Ziebakowski, J. Szlufcik, J. Nijs, and R. Mertens, Proc. of 14th EPSEC, (1997) 187
- [45] J. Horzel, J. Szlufcik, M. Honore, J. Nijs, and R. Mertens, Proc. of 14th EPSEC, (1997) 61
- [46] J. Szlufcik, F. Duerinckx, E. V Kerschaver, R. Einhaus, A. Ziebakowski, E. Vazsonyi, K. D. Clercq, J. Horzel, L. Frisson, J. Nijs, and R. Mertens, Proc. of 14th EPSEC, (1997) 380
- [47] J. H. Bultmann, R. Kinderman, J. Hoornstra, M. Koppes, Proc. of 16th EPSEC, (2000) 1424
- [48] J. Klaer, J. Bruns, D. Bräuning, Proc. of 13th EPSEC, (1995) 1522
- [49] D. L. Meier, H. P. Davis, A. Shibata, T. Abe, K. Knoshita, C. Bishop, S. Mahajan, A. Rohatgi, P. Doshi, M. Finnegan, Proc. of 2nd WCEPSEC, (1998) 1491
- [50] D. S. Ruby, C. B. Fleddermann, M. Roy, S. Narayanan, Sol. Energy Mat. and Sol. Cells 48, (1997) 255
- [51] Ghosh & al., J. Appl. Phys., 51, (1980) 446
- [52] M. Hamoud, Thèse Doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 1992
- [53] P. Guiraldena, Journal de physique, 43, (1982) 137
- [54] A. Bourret, C. D'Anterrosches, J.M. Penisson, Journal de Physique, 43, (1982) 83
- [55] G. Lormand, Journal de Physique, 43, (1982) 283
- [56] R.T. Young, J. Narayan, Y.K. Chang, Proc. of the Material Research Society Annual Meeting, V.5, (1981) 111
- [57] Y.S. Tsuo, J.B. Milstain, T. Surek, Proc. of the Material Research Society Annual Meeting, V.5, (1981) 155
- [58] F. Ferrazza & al., Proc. 2nd of WCEPSEC, (1998) 1220
- [59] R. Van Overstraeten, R. Mertens, J. Nijs, Rep. Prog. Phys., Vol 45, (1982) 1041
- [60] Notes de Semilab
- [61] A. Mouhoub, B. Mahmoudi, A. Mougas, Actes du colloque Chemss, (2000) 444
- [62] W.Kern, D.A Poutinen, RCA Rev., 31, (1970) 187

- [63] M. De Brebisson, Les techniques de diffusion, R.T.C la radiotechnique, Compelec Editeur, 1969
- [64] W. Kern, RCA Rev., 29, (1968) 525
- [65] L. Frisson, G. Cheek, R. Mertens, R. Van Overstraeten, Proc. of 14th IEEE PVSC, (1980) 1002
- [66] D. Shaw, Atomic diffusion in Semiconductors, Plenum Press, N.Y, 1973
- [67] B. Tuck, Introduction to Diffusion in Semiconductors, Peter Pergrinus, Stevenage, 1974
- [68] R. Perruzi et M. d'Ovidio, Proc. of 12th EC PVSC, Amesterdam, (1994) 1022
- [69] Fiches techniques du fournisseur BOPP
- [70] M. Monneraye, Acta Electronica, (1978) 263
- [71] J.H.C. Van Mourik, Acta Electronica, (1978) 257
- [72] H. Baudry, F. Franconville, Acta Electronica, (1978) 283
- [73] H.H.C. de Moor, J. Hoovrstra, A.W. Weeber, A.R. Burgers and W.C. Sinke Proc. of 14th EPSEC, (1997)
- [74] K. Firor, S. Hogan, Solar cells, 5, (1981-1982) 87
- [75] A. Arbor, Ohmic contacts to semiconductors, Edition Bertram Schwartz, Bell Teleph. Laboratory Inc, 159
- [76] J. Nijs, E. Demesmaecker, J. Szlufcik, J. Pootmans, L. Frisson, K. Declercqk, M. Ghannam, Proc. of 1st WPSC, Hawaï, (1994) 1242
- [77] A. Kaminski, J.P. Boyeaux, D. Sarti, A. Laugier, Proc. of 2nd WCEPSEC, (1998) 1332
- [78] M. Orgeret, Les piles solaires- le composant et ses applications, Edition Masson, 1984
- [79] D. Bouhafs, Thèse Magister, Unité de développement de la technologie du silicium, 1993, Alger
- [80] R. J. Van Overstraeten, R. P. Mertens, Physics, Technology and Use of Photovoltaïcs, Edition Hilger Ltd., 1986
- [81] Y. Boukennous, B. Benyahia, M.R. charif and A.Chikouche, J. Phys. III. France 5 (1995) 1297

- [82] J. Szlufcik & J. Majewski, *Sol. Energy Mat.* . 18, (1989) 241
- [83] L. M. Porter, A. Teicher, D. L. Meier, *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells* 73, (2002) 209
- [84] D. L. Meier, H. P. Davis & al., *Proc. of 11th Workshop. Cryst. Si. Solar. Cell. Mat. And Process, Nrel*, (2001) 129
- [85] A. F. Carroll & R. J. S. Young, *Proc. of 11th Workshop. Cryst. Si. Solar. Cell. Mat. And Process, Nrel*, (2001) 137
- [86] ASM International sheet, <http://www.asminternational.org>
- [87] A. Rohatgi, M. Hilali, A. Ebong, C. Honsberg, A. F. Carroll, and P. Hacke, *Proc. of 17th ESEC*, (2001)

Liste des communications

1/ *Contribution à la Réalisation d'Emetteurs Sélectifs pour Cellules Solaires au Silicium Semi-cristallin*

A. MOUHOUB, B. BENYAHIA, B. MAHMOUDI et A. MOUGAS

First International Conference on Materials Science and Engineering (ICMSE-1) 5-7 Mai 2003, M'Sila

2/ *Emetteurs Sélectifs pour Cellules Solaires au Silicium Cristallin*

A. MOUHOUB, B. BENYAHIA, B. MAHMOUDI et A. MOUGAS

International Congress on Photovoltaic and Wind Energies (ICPWE) 20-22 Décembre 2003, Tlemcen

3/ *Selective Emitters for Screen Printed Multicrystalline Silicon Solar Cells*

A. MOUHOUB, B. BENYAHIA and B. MAHMOUDI

The 8th Arab International Solar Energy Conference & Regional World Renewable Energy Congress, 8-10 March 2004, University of Bahrain

4/ *Screen Printed Multicrystalline Silicon Solar Cells with Selective Emitters*

A. MOUHOUB, M.HADDADI, B. BENYAHIA, B. MAHMOUDI and A. MOUGAS

To be published in the book: Proceeding of 8th World Renewable Energy Congress, August 28-September 03 2004 in Denver, Colorado.