

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



Université Saâd Dahlab de Blida -1-
Faculté des sciences et technologies
Département des énergies renouvelables

Centre de Recherche en Technologies des
Semiconducteur pour l'Energétique (CRTSE)

Mémoire

Présenté pour l'obtention de diplôme de

MASTER

Option : CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE

THEME

*Effet de la température et de la durée de diffusion du bore
dans le silicium de type P sur les propriétés de B-BSF*

Par

El Robrini Ferial

Badi Chahrazed

Soutenu le : 15/10/2020

Devant les membres de jury :

Mr. Toufik Doumaz

Mr. A. Boucheham

Mr. A. Guenounou

Maitre-assistant A

Maitre de recherche A

Maitre de conférences B

USDB

CRTSE

USDB

Président

Promoteur

Examineur

Dédicaces

Du profond de nos cœurs, On dédie ce travail à tous ceux qui nous sont chers ...

À nos mères

Aucune dédicace ne saurait exprimer nos respect ; notre amour éternel et notre considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour notre instruction et bien être...

À nos pères

Qui nous ont toujours poussé et motivé dans les études...

À nos frères et sœurs

Qui ont toujours étaient présents pour nous ...

À tout enseignant

Qui a gravé en nous, le sens de respect, de l'amour, et de persévérance pour le savoir, et nous a inspiré dans nos parcours étudiants....

Chahrazed Badi Et Ferial El Robrini

Remerciements

En préambule à ce travail, nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent tout d'abord à notre promoteur : Monsieur Boucheham Abdelghani, pour lui exprimer notre reconnaissance de la tension particulière qu'il a portée à notre travail, ainsi que les connaissances qui nous a transmis, sa disponibilité et son soutien continu ont été d'une grande importance pour la concrétisation de cette thèse. Son lui, ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Nos profondes gratitudes vont aussi à Monsieur Doumaz Toufik, chef d'option conversion photovoltaïque à l'USDB, pour tous les moments qu'il avait consacré à l'aide et l'orientation des étudiants, et de la motivation continue qu'ils nous transmettait durant ses cours.

Nous voudrions également remercier les membres de jury d'avoir pris la peine de lire et d'examiner ce travail, et d'avoir accepté de juger notre mémoire.

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les enseignants du département des énergies renouvelables. Nos remerciements les plus particuliers vont vers Dr. Maazouz, Dr. Bouzaki, Dr. Kaci, Dr. Charane, ainsi que M^r. et M^{me} Merzouk,

On est également reconnaissant à Mr. Menari Hamid pour tout son soutien, son aide, ainsi que sa précieuse attention envers les étudiants, un fait... qui nous a particulièrement marqué. MERCI ! À Dr. Sali Samira, Dr. Kermadi Salim, à Dr. Kezzoula Fouzi, Dr. Awatif Guendouzi, Dr. Rabea Rahmoune, ainsi que toute l'équipe de chercheurs qui nous ont chaleureusement accueillis lors de notre stage au cœur du CRISE.

Finalement, nous remercions chaleureusement nos proches pour leur soutien : nos parents, nos frères et sœurs...

ملخص :

يركز هذا البحث على استخدام البورون كبديل للألمنيوم لصناعة الحقل الخلفي السطحي (BSF) الذي يعتبر ضروري لحسن مردودية الخلية الشمسية . يرجع هذا الاستبدال إلى فعالية عنصر البورون مقارنة بالألمنيوم التقليدي. ان استخدام البورون يتطلب خطوة انتشار حراري إضافية تسمى: المعالجة الحرارية. ومنه فإن مساهمة هذا العمل هي دراسة تأثير درجة الحرارة والوقت خلال هذه الخطوة الأخيرة على خصائص الحقل السطحي الخلفي، وتشكيل وصلة PP+ للخلية الشمسية.

تحقيقاً لهذا الهدف، تم وضع المفاهيم الأساسية في الفصول الأولى لفهم آليات اندماج الشُحن ودور الحقل السطحي الخلفي في الخلية الشمسية. بعد ذلك، تم التعريف بتقنية الانتشار الحراري بالتفصيل، بالإضافة إلى مصادر البورون المستخدمة غالباً في هذا المجال.

أدوات التحزّي المستعملة خلال هذا البحث هي: تقنية ECV لرسم منحني توزيع تركيز البورون في العينة المدروسة ، تقنية QSSPC لقياس عمر حوامل الشُحن ، وتقنية المسابير الأربع Four Probes لقياس مقاومة شريحة السيليكون. تم إجراء محاكاة أيضاً باستخدام برنامج EDNA 2 المتوفر مجاناً عبر الإنترنت عبر منصة PVlighthouse، والذي مكّننا من حساب تيار التشبع المتواجد بالحقل السطحي الخلفي لمختلف المراحل . كل التجارب المنجزة، مكنتنا من معرفة تأثير درجة الحرارة ومدة الانتشار على آلية نشر البورون داخل السيليكون، وبالتالي على خصائص الحقل السطحي الخلفي المتحصل عليه .

كلمات مفتاحية : سيليكون ذي الناقلية الموجبة، حقل سطحي خلفي بالبورون، معالجة حرارية، مدة وحرارة الانتشار ، ECV. EDNA 2. 4-probes.

Résumé

Ce travail de mémoire porte sur l'utilisation du bore comme alternative à l'aluminium en face arrière, pour la formation du champ de surface arrière (BSF), qui est indispensable au bon fonctionnement de la cellule. Ceci est en raison de l'efficacité du dopage bore.

L'utilisation du bore nécessite une étape de diffusion thermique supplémentaire appelée : recuit thermique. La contribution de ce travail est donc, d'investiguer l'influence de la température et de la durée lors de cette dernière étape sur les propriétés du Bore-BSF, formant la jonction PP+ de la cellule solaire.

Pour achever cet objectif, des notions basiques ont été établies dans les premiers chapitres pour la compréhension des mécanismes de recombinaison et de l'effet du champ de surface arrière. Par la suite, la technique de dopage par diffusion thermique a été présentée en détails, ainsi que les sources de bore largement répandues dans le domaine.

Les outils d'investigations utilisés au cours de cette recherche sont : la technique *ECV* pour la détermination du profil de dopage du bore, La *QSSPC* pour la mesure de la durée de vie, la mesure de la résistance carrée par la méthode des *quatre pointes*. Une simulation a également été réalisée par assistance de logiciel EDNA 2, qui est disponible gratuitement en ligne dans la plateforme « PVlighthouse ». La simulation avait pour but de déterminer le courant de saturation dans le champ de surface arrière pour les différents procédés réalisés.

De ces mesures, On est arrivé à remarquer la sensibilité de la diffusion du bore dans le silicium type P, à la température et à la durée de diffusion.

Mot clés : silicium type P, B-BSF, Recuit thermique, Température de diffusion, durée de diffusion, ECV , quatre-pointes, EDNA 2 .

Abstract

This research focuses on the use of boron as an alternative to conventional aluminum back surface field (BSF), that is mostly important for solar cells. This is due to the efficiency of boron doping.

The use of boron requires an additional thermal diffusion step called: thermal annealing. The contribution of this work is therefore: to investigate the influence of temperature and drive-in time during these two different steps on the properties of Boron-BSF, that forms the PP+ junction.

To achieve this goal, basic notions are established in the first chapters to clarify the recombination mechanisms and the principal function of the back surface field. Subsequently, thermal diffusion doping technique is presented in details, as well as the sources of boron widely used in photovoltaic field.

The investigative tools used during this research are: the ECV technique; to determine boron doping profile, The QSSPC: for the lifetime's measurement, Four Probes technique to measure sheet resistance. A simulation was also carried out using EDNA 2 software, which is entirely free and available at "PVLighthouse" website. This later serves to calculate B-BSF saturation current for the various processes studied.

We've concluded finally , the sensitivity of boron diffusion to drive-in time and temperature diffusion, that consequently affects B-BSF properties.

Key words : P-doped Silicon, Boron-BSF, thermal annealing, diffusion temperature, drive in time, ECV , 4-Probes, EDNA 2.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE 12

CHAPITRE 01

NOTIONS SUR LA CELLULE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE

1.1. Introduction 15

1.2. Historique 15

1.3. Semi-conducteur 15

1.4. Types de dopage 16

 A. Semi-conducteur extrinsèque dopé N 16

 B. Semi-conducteur extrinsèque dopé P 16

1.5. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 17

1.6. Elaboration d'une cellule solaire photovoltaïque 18

1.7. Origine des pertes dans les cellules photovoltaïques 19

 A. Perte énergétique 19

Absorption incomplète des photons 19

Excès d'énergie des photons 19

 B. Perte technologique 19

Perte optique : 19

Perte résistive 19

Perte par recombinaison 20

1.8. Conclusion 22

CHAPITRE 02

NOTIONS SUR LE CHAMP DE SURFACE ARRIERE

2.1. Introduction 23

2.2. Historique et état de l'art des cellules solaires à BSF 23

2.3. Principe du champ de surface arrière : 26

2.4. Amélioration apportée par l'adjonction du BSF : 27

2.5. Influence des propriétés du BSF sur les performances de la cellule solaire : 29

 A. Influence de la profondeur du champ de surface arrière : 29

 B. Influence de la concentration du champ de surface arrière : 30

 C. Influence de la résistance du champ de surface arrière : 33

 D. Influence du matériau formant le BSF : 34

<input type="checkbox"/>	Le BSF en Aluminium.....	34
<input type="checkbox"/>	Le BSF en Bore	35
<input type="checkbox"/>	Comparaison Bore et Aluminium	35
<input type="checkbox"/>	Structure PERC Vs PERT	36
2.6.	Fabrication d'un BSF au Bore :	39
A.	Source de Bore	39
<input type="checkbox"/>	Source liquide.....	39
<input type="checkbox"/>	Source gazeuse	39
<input type="checkbox"/>	Source solide	39
B.	Description chimique des étapes de réalisation d'un dopage type P (BBr ₃ en exemple)	41
C.	Procédés de prédépôt du bore :	43
<input type="checkbox"/>	Méthode CVD Ou dépôt chimique en phase vapeur :	43
<input type="checkbox"/>	Méthode de pulvérisation chimique ou Spray-in :	46
<input type="checkbox"/>	Méthode de rotation ou Spin-on :	47
<input type="checkbox"/>	Le dépôt par sérigraphie	48
2.7.	Conclusion.....	48

CHAPITRE 03

NOTIONS SUR LA DIFFUSION THERMIQUE DANS LE SILICIUM

3.1.	Introduction	49
3.2.	Définition	49
A.	Diffusion, et lois de Fick	49
B.	L'équation de diffusion du Bore dans le silicium :	51
C.	Deuxième loi de Fick :	52
<input type="checkbox"/>	Diffusion à partir d'une source infinie :	52
<input type="checkbox"/>	Diffusion à partir d'une source constante :	53
3.3.	Mécanisme Atomistiques de diffusion dans le silicium :	55
A.	Rappel sur les défauts ponctuel dans le silicium :	55
<input type="checkbox"/>	La lacune	55
<input type="checkbox"/>	L'auto-interstitiel.....	55
B.	Défauts, et mécanisme de diffusion :	56
<input type="checkbox"/>	Mécanisme lacunaire :	56
<input type="checkbox"/>	Mécanisme interstitiel :	56
C.	Facteurs influençant la diffusion dans le silicium	58
<input type="checkbox"/>	Le coefficient de diffusion :	58
<input type="checkbox"/>	La solubilité limite du Bore dans le silicium (C _e) :	59

□ L’ambiance gazeuse pendant la diffusion :	60
3.4. Conclusion.....	61

CHAPITRE 04

OUTILS D’INVESTIGATION

4.1. Introduction :	62
4.2. Mesure de la résistivité par la technique « <i>Four Probe</i> » :	62
□ La sonde à quatre points :	63
4.3. Mesure du profile de dopage par la technique ECV	66
□ Principe de fonctionnement	66
4.4. La durée de Vie des porteurs :	67
D. Principe et outil de mesure	67
4.5. Logiciel de simulation : EDNA 2	69
A. le calculateur de la résistance carrée	69
B. le calculateur de la bande interdite.....	70
C. le calculateur des recombinaisons.....	70
D. Principe de fonctionnement	71
4.6. Conclusion.....	71

CHAPITRE 05

PARTIE EXPERIMENTALE

5.1. Introduction	74
5.2. Détails des expériences.....	75
A. La montée en température	76
B. L’étape de diffusion.....	76
C. Le recuit post-diffusion	76
D. L’étape d’évacuation	77
5.3. Résultats	77
5.4. Discussions.....	78
A. Différence de température de diffusion	78
B. Mesure de la résistance carrée	80
C. Mesure du courant de saturation	81
5.5. Conclusion.....	82
CONCLUSION GENERALE	83
REFERENCES	86

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Capacité globale du solaire PV.....	12
Figure 2: Investissements étrangers dans le domaine des Ers du 1er trimestre 2005 au 1er trimestre 2020.....	13
Figure 3: Variation du coût par rapport au mc-Si standard.....	14
Figure 1. 1: Silicium dopé par le phosphore.....	16
Figure 1. 2: Silicium dopé par le bore.....	16
Figure 1. 3: Le photon incident crée un pair électron / trou.....	17
Figure 1. 4: Principe de la cellule PV.....	18
Figure 1. 5: Chaîne de fabrication d'un panneau photovoltaïque.....	18
Figure 1. 6: Composantes de la résistance série dans une cellule solaire.....	19
Figure 1. 7: Recombinaison Auger.....	20
Figure 1. 8: Recombinaison radiative.....	20
Figure 1. 9: Mécanisme de recombinaison.....	21
Figure 1. 10: Mécanisme de recombinaison en surface.....	22
Figure 2. 1: Représentation schématique de la structure d'une cellule solaire bifaciale BSF [2].....	24
Figure 2. 2: Structure des cellules conventionnelles.....	25
Figure 2. 3: Structure de la cellule PERC.....	25
Figure 2. 4: Structure de la cellule PERL.....	25
Figure 2. 5: Structure de la cellule PERT.....	25
Figure 2. 6: Représentations du champ de surface arrière.....	26
Figure 2. 7: Prédiction des rendements de conversion, des deux cellules, dans les conditions climatiques de la ville de Constantine.....	27
Figure 2. 8: Prédiction de la puissance délivrée, par les deux cellules, par le programme élaboré.....	27
Figure 2. 9: Caractéristiques de réponses spectrales totale et partielle des cellules solaires.....	28
Figure 2. 10: Variation de la puissance générée de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche BSF.....	29
Figure 2. 11: Variation du rendement (a) et du courant de court-circuit (b) de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche BSF selon Oleksiy.....	30
Figure 2. 12: Variation de la puissance générée de la cellule en fonction du dopage de la couche BSF selon Kwang.....	30
Figure 2. 13: Variation du courant de court-circuit de la cellule en fonction du dopage de la couche BSF.....	31
Figure 2. 14: Variation de la tension de circuit ouvert (a) et du facteur de forme (b) de la cellule en fonction de la concentration du dopage de la couche BSF.....	32
Figure 2. 15: Effet du champ de surface arrière sur les paramètres de la cellule solaire : (a) : J_{cc} et Γ , (b) : V_{co} et FF.....	33
Figure 2. 16: Le rendement simulé η des cellules solaires PERC (a) et PERT (b) , en fonction de la distance entre les contacts arrière L_p pour des résistivités de bases variables.....	36
Figure 2. 17: Simulations de la variation de la longueur du contact arrière optimale en fonction de la résistivité de la base pour des résistances de BSF différents.....	37
Figure 2. 18: Simulation du rendement η (a) et du facteur de forme (b) en fonction de la résistivité de base pb, structure PERC en noir, et PERT en couleur.....	38
Figure 2. 19: Les procédés de diffusion : a) source solide, b) source liquide, c) source gazeuse [40].....	40
Figure 2. 20: Relation entre l'épaisseur du BRL et la durée de vie des porteurs.....	42
Figure 2. 21: schéma d'un dépôt chimique en phase vapeur.....	43
Figure 2. 22: Schéma d'un réacteur LPCVD à paroi chaude utilisé dans le revêtement de substrats de silicium.....	44
Figure 2. 23: Schématisation du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	45
Figure 2. 24: Plasma froid.....	45
Figure 2. 25: Plasma chaud.....	45
Figure 2. 26: Technique d'atomisation "Spray".....	46

Figure 2. 27: Technique de Rotation ou Spin-On.....	47
Figure 2. 28: Concept de formation d'une couche PP+ avec une pate dopée type P	48
Figure 2. 29: Sérigraphie de la pâte d'aluminium en face arrière/ CRTSE.....	48
Figure 3. 1: Profils de concentration du phosphore simulés après redistribution (a) , et de pérépot (b)	54
Figure 3. 2: Structure cristallographique du silicium	55
Figure 3. 3: Représentation des défauts ponctuels A : auto interstitiel, B : Lacunaire	55
Figure 3. 4: Schéma illustrant le mécanisme de diffusion lacunaire	56
Figure 3. 5: Mécanisme auto-interstitiel	57
Figure 3. 6: Mécanisme Kick-out	57
Figure 3. 7: Coefficients de diffusion intrinsèques pour différents matériaux.....	58
Figure 3. 8: Comportement du bore sous différentes conditions gazeuses pendant un recuit à 1000°C pendant 5h	60
Figure 4. 1: Circuit d'essai de résistivité de sonde à quatre points.....	63
Figure 4. 2: Abaque de la concentration en fonction de la résistivité.....	64
Figure 4. 3: Résistivimetre CMT-SR2000 N.....	64
Figure 4. 4: Schéma de la méthode de sonde à quatre points de matériau en vrac.	65
Figure 4. 5: Schéma de la méthode de sonde à quatre points en couche mince.....	65
Figure 4. 6: Schéma d'un dispositif ECV	66
Figure 4. 7: Principe du Sinton.....	68
Figure 4. 8: Appareil de mesure de la durée de vie SINTON.....	68
Figure 4. 9: Mesures effectuées dans le laboratoire.....	68
Figure 4. 10: Interface du programme EDNA 2.....	72
Figure 4. 12: Interface du calculateur de la résistance.....	73
Figure 4. 11: Interface du calculateur de recombinaison	73
Figure 4. 13: Interface du calculateur de la bande interdite.....	73
Figure 5. 1: Schéma d'un champ de surface arrière (BSF).....	74
Figure 5. 2: Schématisation de la configuration et positionnement des plaquettes étudiées	75
Figure 5. 3: Principales étapes du procédé de la diffusion thermique	76
Figure 5. 4: Profils de concentration du bore pour deux températures de diffusion différentes	78
Figure 5. 5: Profil de concentration du bore après recuits thermique.....	79
Figure 5. 6: Variation de la résistance par carré et la concentration en surface du bore	80
Figure 5. 7: Variation de la résistance par carré et la concentration en surface du bore	81
Figure 5. 8: Variation du courant de saturation en fonction de la vitesse effective de recombinaison en surface	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. 1: Parametres essentiels de la cellule conventionnelle et la cellule à BSF.....	27
Tableau 2. 2: Paramètres obtenus sur les cellules à jonction arrière réalisées suivant le procédé point contact avec SiN	36
Tableau 3. 1: Les équations permettant de déterminer le coefficient de diffusion dans le silicium	58
Tableau 3. 2: Limite de solubilité du bore à hautes températures.....	59
Tableau 5. 1: Caractéristiques de la couche P+ pour tous les processus	77

TABLE DES ABREVIATIONS

Al	: Aluminium	31
APCVD	: Atmospheric Pression Chemical Vapor Deposition.....	37
B	: Bore	31
B₂H₆	: Diborane	37
B₂O₃	: Oxyde de bore	37
BBr₃	: Tri bromure de bore	36
BCl₃	: Trichlorure de bore	36
BN	: Nitrure de bore.....	37
BRL	: Boron Rich Layer.....	39
BSF	: Back Surface Field.....	20
BSG	: Borosilicate Glass	36
BSRV	: Back surface Recombinaison Velocity	29
CVD	: Chemical Vapor Deposition	41
ECV	: Electrochemical Capacitance Voltage.....	66
ER	: Energie Renouvelable	8
FF	: Facteur de Forme.....	30
HF	: Acide Fluorhydrique	40
I_{cc}	: Courant de court-circuit	27
ITRPV	: International Technology Roadmap for Photovoltaic	21
LPCVD	: Low Pression Chemical Vapor Deposition	42
NH₄⁺	: Ion ammonium.....	66
O₂	: Oxygène	39
PECVD	: PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPORISATION DEPOSIT	43
PERC	: Passivated Emitter and Rear Contact	21
PERL	: Passivated Emitter and Rear Locally diffused.....	21
PERT	: Passivated Emitter and Rear Totally diffused	21
P_{max}	: La puissance maximale.....	28
POCl₃	: Trichlorure de phosphoryle.....	60
Si	: Silicium.....	31
SiH₄	: Silane	37
SiO₂	: Silice.....	37
SRH	: Shockley Read Hall.....	5, 16
SRV	: Surface Recombination Velocity.....	24
TMB	: Tri méthyl borate.....	36
UV	: Ultra Violet.....	66
VDP	: Van Der Pauw	62
V_{oc}	: Tension de circuit ouvert	20
ZCE	: Zone de charge d'espace	23
R_{sq}	: Résistance Carrée.....	65

Introduction Générale

Depuis plusieurs années, nous sommes témoins d'une incroyable augmentation dans la demande en énergie. Ce fait est une conséquence étroitement liée à l'évolution de l'activité humaine dans les différents secteurs économiques de production (primaire, secondaire et tertiaire [1]). De plus, le développement social et technologique touchant un nombre considérable de pays dans le monde sollicite une forte croissance en consommation énergétique.

En termes d'énergies renouvelables, le marché du photovoltaïque a marqué la plus grande capacité installée en 2019 par rapport aux années précédentes, comme nous pouvons le constater d'après la figure ci-dessous [2]. La demande en photovoltaïque est devenue de nos jours la plus compétitive dans la génération d'électricité, ceci dans un intervalle de location qui s'étend de plus en plus, s'étalant ainsi sur les applications résidentielles ou commerciales.

De ce fait, les énergies renouvelables deviennent de plus en plus contributantes aux besoins énergétiques mondiaux [2].

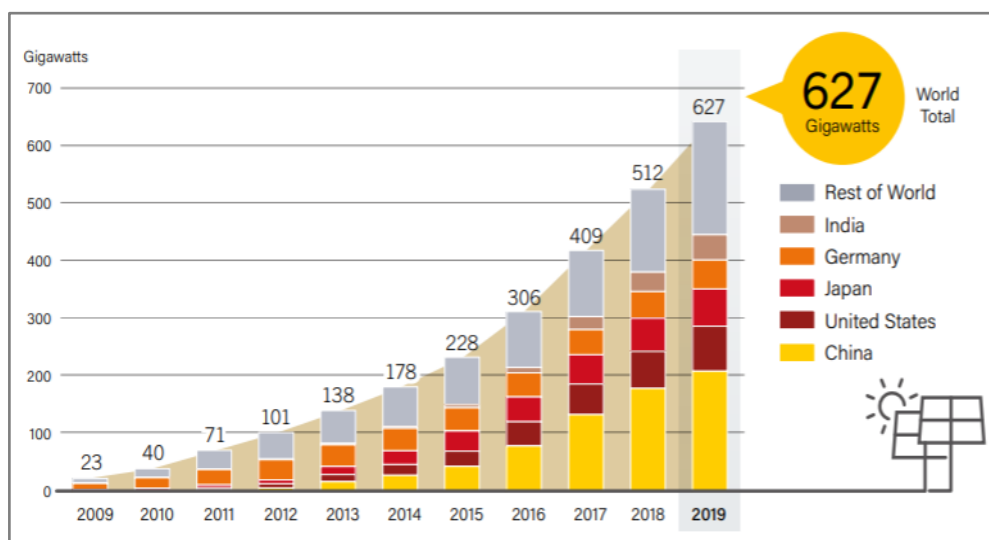


Figure 1 : Capacité globale du solaire PV

Cependant, l'épidémie du Covid-19 ayant envahi la terre d'une manière soudaine cette année, a donné lieu à des circonstances critiques pour les producteurs énergétiques. En effet, le confinement exigé par les différents gouvernements a engendré un ralentissement économique assez considérable ; un fait souligné par l'Agence internationale des énergies renouvelables (IRENA) [3] qui affirme que cette situation «... a provoqué le choc de demande d'énergie le plus grave depuis la seconde guerre mondiale ».

En termes d'investissements, FDi Magazine reporte que pour le secteur des énergies fossiles, 45 projets ont été enregistrés lors du premier trimestre d'année en cours (2020), avec une valeur

estimée à 13,9 milliards de dollars, tandis que pour l'année dernière (2019) au même trimestre les chiffres étaient de 39,2 milliards de dollars [3].

Le phénomène le plus impressionnant concerne la capacité d'installation des ER, cette dernière à régresser suite à la pandémie (- 4 % pour le photovoltaïque [4]) mais les investissements dans les Ers quant à eux, ont augmenté au cours du premier trimestre de cette année : « 23,3 milliards de dollars investies dans les énergies renouvelables répartis sur 159 projets », affirme la même source.

La figure suivante nous reflète les investissements étrangers annoncés dans le domaine des énergies fossiles et des énergies renouvelables du 1er trimestre 2005 au 1er trimestre 2020 (en Million USD) [3]:

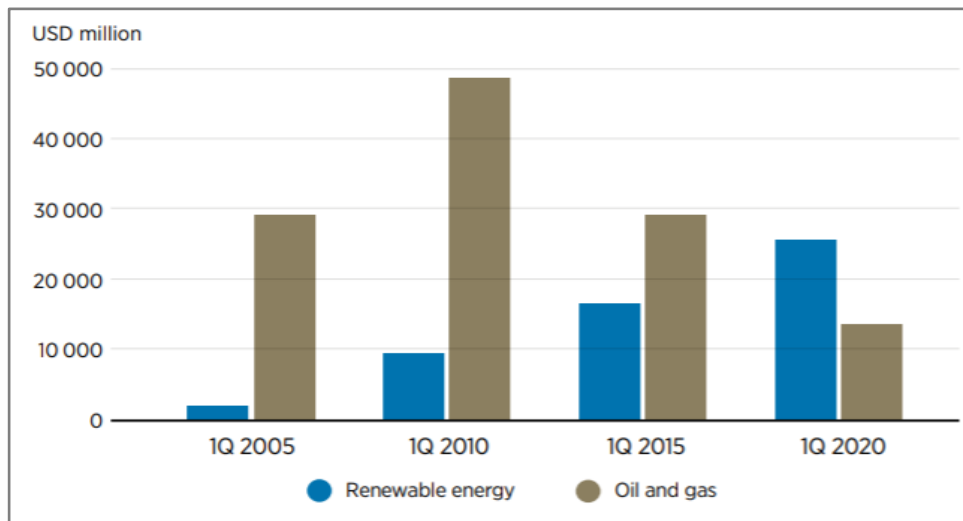


Figure 2: Investissements étrangers dans le domaine des Ers du 1er trimestre 2005 au 1er trimestre 2020

En vue de la durabilité de la crise sanitaire actuelle, aucun constat ne peut être dressé de manière sûre et concrète par rapport à l'impact de cette pandémie sur le marché des énergies. Cependant, les experts prétendent que l'année 2020 pourrait être un point critique qui sollicite la concrétisation des objectifs de la transition énergétique mondiale et le développement durable. En effet, face à cette crise économique en croissance, les énergies renouvelables présentent des avantages considérables dont le principal est « leur résilience par rapport aux énergies conventionnelles », affirma Francesco La Camera, directeur général d'IRENA dans le rapport intitulé « *The post-covid recovery* » [5].

En outre, l'intégration des énergies renouvelables dans de tels objectifs exige d'immenses améliorations de ce domaine, que ça soit en termes de commercialisation, ou de technologie.

Pour le photovoltaïque, le couple « technologie/coût » représente une base non négligeable qui peut favoriser sa commercialisation ou la rendre plus difficile. Raison pour laquelle une forte concurrence entre les producteurs photovoltaïques et les développeurs se met en place. Ces derniers sont dans une recherche permanente de solutions technologiques efficaces et innovantes au moindre coût. Cette rivalité se focalise principalement dans la cellule et le module solaires photovoltaïques.

La contribution des différentes propriétés de conversion de la cellule solaire à la réduction du coût est présentée dans la figure suivante. En réalité, les études de Powell *et al* montrent que faire augmenter le rendement de la cellule de 1%, contribuera à la diminution du coût du module de 1% également [6]

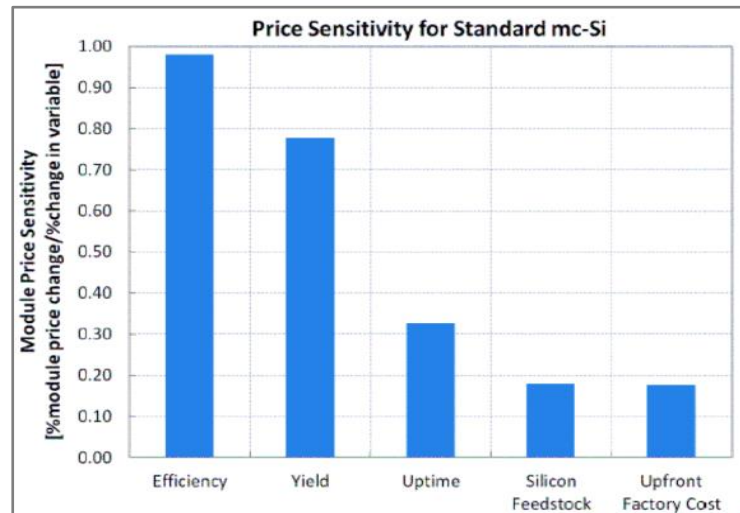


Figure 3: variation du coût par rapport au mc-Si standard

Il est connu que le silicium fut le principal matériau utilisé dans le photovoltaïque. En 2019, il représentait 95% de la production totale du marché photovoltaïque [7]. Malgré le développement de la filière des couches minces et multi-jonctions, utilisant d'autres matériaux (CdTe, CIS...) et l'apparition des cellules pérovskite, la filière silicium reste majoritairement utilisée grâce à sa maturité, et ce pendant plusieurs années à venir.

Cette maturité est liée principalement à l'énorme diversité des technologies dans la filière silicium issues des recherches, des expériences, et des efforts accumulés depuis la première apparition de la cellule solaire photovoltaïque en 1839.

Dans notre thèse, On s'intéresse à l'une des technologies largement répandue dans le domaine qui est : la cellule de structure P-PERT. D'une façon plus précise, le travail va être focalisé sur l'étude de l'élaboration de la partie arrière de la cellule dite : BSF de l'acronyme anglais « *Back Surface Field* »

On attribuera tout d'abord des notions sur la cellule solaire photovoltaïque. En deuxième lieu, nous présenterons le BSF ainsi que toutes les notions lui sont liées. On passera à la principale méthode utilisée pour la formation d'une cellule solaire qui est la diffusion thermique. Enfin, on terminera par la partie expérimentale, cette dernière sera basée sur l'étude de l'effet de la température et de la durée de diffusion sur les propriétés du B-BSF. Ainsi qu'une simulation par logiciel EDNA 2 destinée à l'optimisation des paramètres de la couche BSF.

Les expériences ont été réalisées au sein du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Énergétique siégé à Alger centre, En Algérie, sous l'assistance de notre directeur de recherche.

Chapitre

I. *Notions sur la cellule solaire photovoltaïque*

1.1. Introduction

La cellule solaire photovoltaïque a pour rôle de convertir directement le rayonnement lumineux en électricité ; elle s'appuie sur le phénomène photovoltaïque.

Nous avons jugé utile de définir et d'éclairer dans ce chapitre quelques notions qui ont un rapport direct avec la cellule solaire à savoir l'effet photovoltaïque ; semi-conducteur et les différents types de dopage de ce dernier. Ensuite le principe de fonctionnement de la cellule solaire, ainsi que son élaboration. Enfin les différentes pertes qui se produisent au niveau de cette dernière.

1.2. Historique

L'effet photovoltaïque autrement dit : la conversion de la lumière en électricité, a été découvert par Antoine Becquerel en 1839. Le domaine d'énergie photovoltaïque s'est développé dans les années 50 pour l'équipement de vaisseaux spatiaux dont le premier a été lancé dans l'espace en 1958. Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été faits pour réduire les coûts, de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres. [8]

1.3. Semi-conducteur

Le semi-conducteur est le matériau de base constituant la cellule photovoltaïque. C'est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. La conductivité des semi-conducteurs est entre celle des métaux et celle des isolants. Il se comporte comme un isolant au zéro absolu, il conduit l'électricité de façon limitée à température ambiante, et il devient un conducteur lorsque la température est très élevée. Les propriétés électriques du semi-conducteur peuvent être modifiées en fonction de la température ou en fonction du dopage des impuretés. [9]

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). Cette valeur seuil est propre à chaque matériau semi-conducteur et varie de 1,0 à 1,8 eV .

1.4. Types de dopage

Le semi-conducteur est soit : intrinsèque ou extrinsèque. Le premier est très pur et très bien cristallisé ; il a un réseau cristallin parfaitement périodique et un taux d'impuretés très faible (moins d'un atome d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur). L'intrinsèque quant à lui, est dopé par des impuretés soit de type P (trous) ou bien de type N (électrons) [9] [10]:

A. Semi-conducteur extrinsèque dopé N

Le dopage de type N s'effectue en introduisant des atomes pentavalents tels que l'arsenic (As) et le phosphore (P), dans le cristal. Par exemple si le dopage est fait par le phosphore ; ce dernier possède 5 électrons dans sa couche périphérique, alors que le silicium a 4 électrons dans sa couche de valence. Donc, les 4 électrons de chaque atome établissent des liaisons entre eux, il reste un électron ; de charge négative. On peut voir ce type de dopage dans la figure ci-dessous [10]:

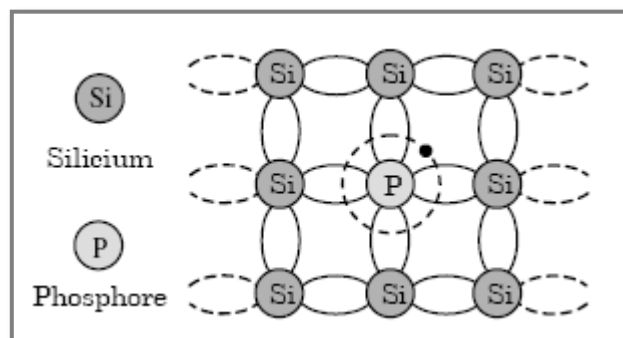


Figure 1. 1 : silicium dopé par le phosphore

B. Semi-conducteur extrinsèque dopé P

Ce dopage se fait en introduisant des atomes trivalents tel que : le gallium (Ga), l'indium (In), le bore (B) et l'aluminium (Al). Dans ce cas, il manque un électron dans la couche périphérique des atomes cités. Dans le cas du bore par exemple, 3 liaisons avec l'atome de silicium sont formées, cependant, le déficit d'électron existant dans la couche de valence du bore va provoquer un trou mobile, portant une charge positive. On peut voir ce type de dopage dans la figure ci-dessous [10]:

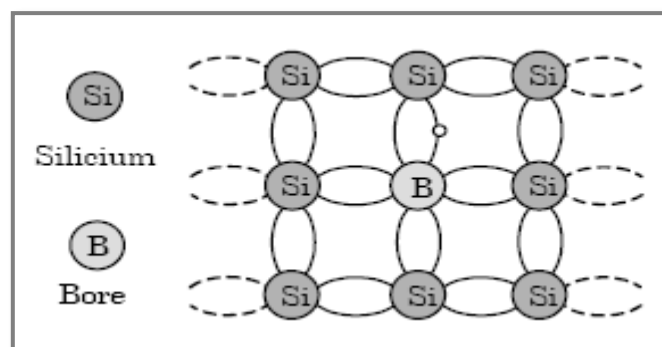


Figure 1. 2: silicium dopé par le bore

1.5.Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque, aussi appelée cellule solaire, est un composant électronique constituant l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur qui transforme l'énergie lumineuse fournie par le soleil (une source d'énergie inépuisable) en énergie électrique en exploitant les propriétés des matériaux semi-conducteurs [11].

En effet, le rayonnement arrivant sur la cellule solaire sera en partie réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera à travers l'épaisseur de la cellule. Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite¹ vont libérer un électron, laissant un "trou" derrière lui. Comme indique cette figure :

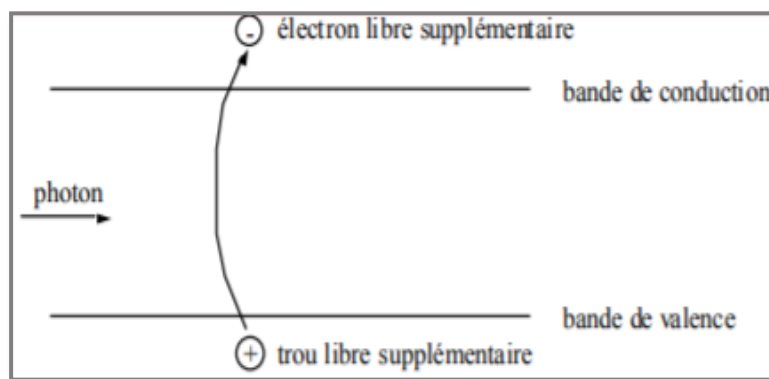


Figure 1. 3: le photon incident crée un pair électron / trou

Cependant, ce nouvel électron généré va rapidement subir une recombinaison pour retrouver son équilibre. Donc, pour préserver la durée de vie de cet électron, de manière à permettre sa collection et bénéficier d'un courant, il faut séparer cette paire de charges électriques de signes opposés (positive et négative). La solution est d'introduire un champ électrique E dans le silicium.

La méthode utilisée pour créer ce champ est celle du "dopage" par des impuretés [8]. D'un côté de la plaquette en silicium, On dope avec des atomes trivalents, et d'autres parts avec des atomes pentavalents ; Donnant naissance à ce qu'on appelle la jonction PN (ou NP). Sous l'effet de ce dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente. Du coup, quand un photon incident interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie « $h\nu$ » à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence, et subit donc le champ électrique intrinsèque. Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure, laissant place à un trou qui migre en direction inverse [11]. Les électrons ainsi créés vont être collectés. ; Ce phénomène est montré dans l'illustration suivante [11] :

¹ La bande interdite : ou « gap », est la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence

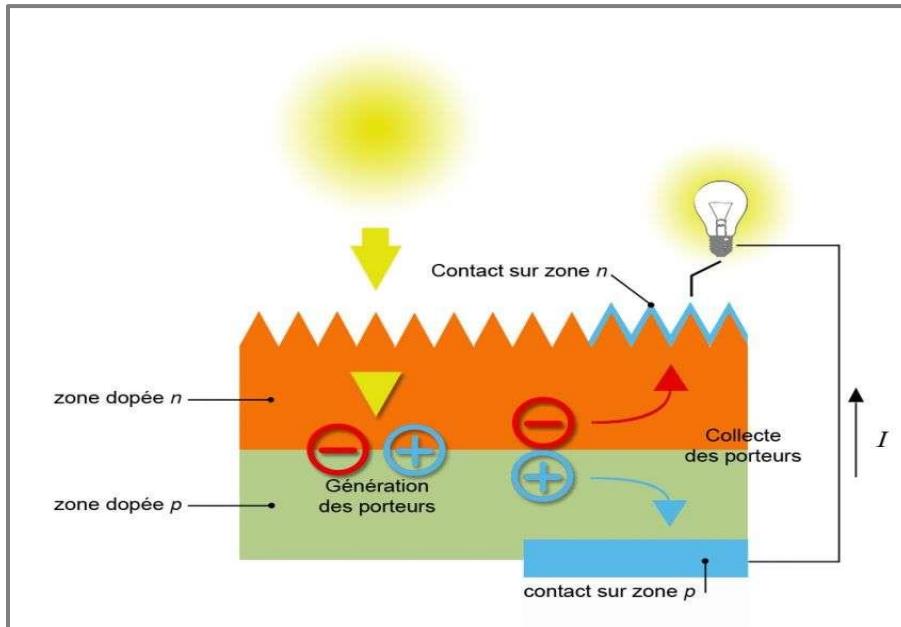


Figure 1. 4: principe de la cellule PV

1.6.Elaboration d'une cellule solaire photovoltaïque

Elle nécessite plusieurs étapes qui sont principalement :

- Elaboration des wafers.
- formation de la jonction P-N.
- passivation et texturation de la surface
- dépôt d'une couche antireflet.
- réalisation des contacts métalliques. [12]

La chaîne de fabrication d'un panneau photovoltaïque est présentée dans la figure suivante [13]

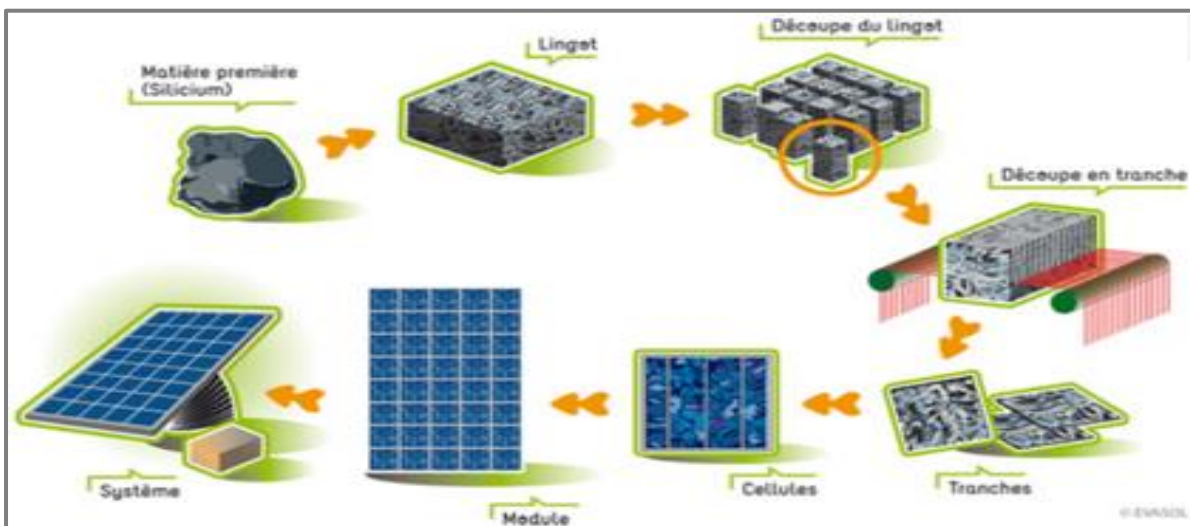


Figure 1. 5: chaîne de fabrication d'un panneau photovoltaïque

1.7. Origine des pertes dans les cellules photovoltaïques

L'amélioration des performances de la cellule solaire y compris le rendement est un sujet de recherche qui intéresse les chercheurs du domaine photovoltaïque. En effet, la présence des défauts qui sont parfois dus au procédés de fabrication, et d'autres qui sont liés au matériau lui-même sert à réduire et limiter les caractéristiques électriques de la cellule solaire. Alors, pour remédier à ce problème, on doit tout d'abord connaître les principales origines des pertes.

En effet ; il existe plusieurs type de pertes qui influent sur le rendement de la cellule solaire. Elles sont généralement dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée.

A. Perte énergétique

▪ Absorption incomplète des photons

Lorsque l'énergie des photons est inférieure par rapport à l'énergie du gap, les photons ne peuvent pas contribuer à la création de paires électron/trou parce qu'ils ne sont pas absorbés. [14]

▪ Excès d'énergie des photons

Dans le cas où l'énergie des photons est supérieure par rapport à l'énergie de la bande interdite, les photons perdent leurs énergies en excès par thermalisation, et ils ne contribuent pas à la création de paires électron/trou. [14]

B. Perte technologique

Il existe trois types de pertes technologiques qui réduisent le rendement de la cellule solaire :

▪ Perte optique :

On parle de perte optique quand il s'agit soit de la réflexion de la lumière, ou bien dans le cas où les photons ne sont pas absorbés (soit ils sont de faible énergie et la cellule n'est pas suffisamment épaisse ou parce que ils sont empêchés par la grille métallique qui recouvre la face avant) [14].

▪ Perte résistive

Le rendement est affecté aussi par les pertes résistives ; qui englobent les deux types d'assemblage de résistance (en série / en parallèle) comme montre la figure suivante [14]

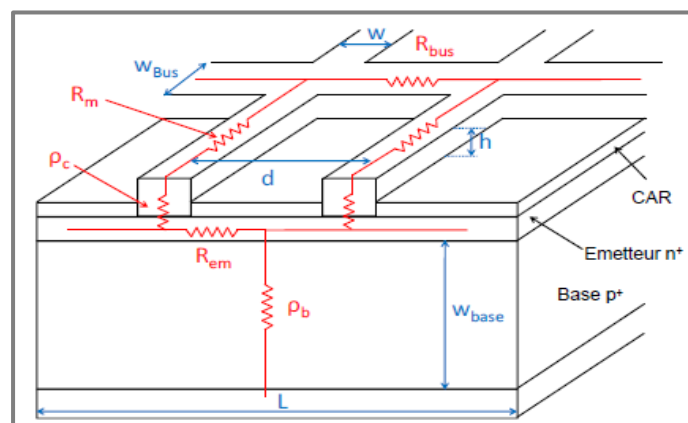


Figure 1. 6: Composantes de la résistance série dans une cellule solaire

▪ **Perte par recombinaison**

Les porteurs minoritaires² n'existent que pour une durée de vie qui correspond au temps moyen entre la création d'une paire électron/trou et de sa recombinaison. Le phénomène de recombinaison peut se produire soit directement par la rencontre des deux particules (électron et trou), soit par l'intermédiaire d'un défaut, qui joue en quelque sorte le rôle d'agent de liaison ; il existe plusieurs types de recombinaisons [14] [15] :

○ **Recombinaison en volume**

Elle englobe la recombinaison Auger, la recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall), ainsi que la recombinaison radiative [16].

Recombinaison Auger

C'est un mécanisme à trois particules : un électron de la bande de conduction, se recombinant avec un trou de la bande de valence, l'énergie excédentaire issue est transférée à une troisième particule (électron ou trou). [14]. La recombinaison Auger peut être illustrée ainsi [17] :

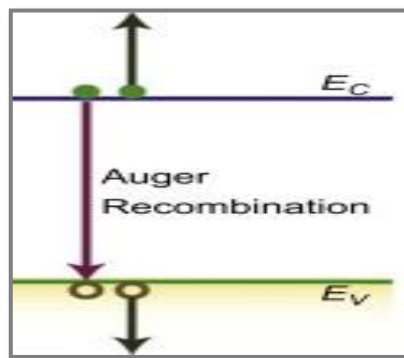


Figure 1. 7: recombinaison Auger

Recombinaison radiative

La recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, donne naissance à une radiation, émise sous forme de photon. C'est l'inverse du processus de photo-génération. Ce type de recombinaison est faible dans les matériaux ayant un gap indirect. [14]. La figure suivante représente la recombinaison radiative [18] :

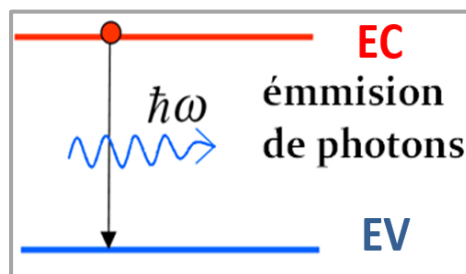


Figure 1. 8: recombinaison radiative

Les recombinaisons Auger et radiative dépendent du matériau et non pas du procédé de fabrication [14]

² Porteurs minoritaires : sont les électrons dans un matériau de type P et trous dans un matériau de type N

Recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall)

Les défauts³ existants dans le semi-conducteur jouent le rôle de piège momentané pour les électrons/trous, avant de les renvoyer vers la bande de conduction /valence. Ceci influe sur la conductivité du semi-conducteur. Ils peuvent également jouer le rôle des centres de recombinaison des paires électron/trou ; en capturant un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence pour les recombiner [19]. Ce type de recombinaison est extrinsèque ; c'est-à-dire, elle dépend du procédé de fabrication. [19]. La recombinaison SRH est illustrée par la figure [17]

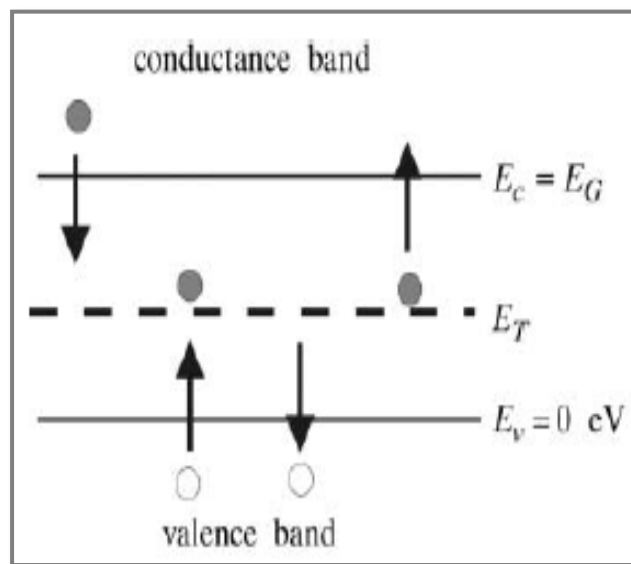


Figure 1. 9: mécanisme de recombinaison

○ Recombinaison en surface

La présence de l'interruption de la périodicité du cristal fait apparaître de nouveaux états électroniques (états de surface), où le phénomène de recombinaison de type SRH (Shockley-Read-Hall) en surface se produit. En volume, chaque atome établit des liaisons avec chacun de ses proches voisins. Mais en surface, l'atome n'établit de liaison que dans un demi-plan et il reste un côté vide que l'on appelle le défaut de liaisons pendantes⁴ qui peut aussi causer l'apparition des niveaux électroniques [16] [20]. Le mécanisme de recombinaison en surface est illustré dans la figure suivante [21] :

³ Les défauts : sont des problèmes liés à la cristallographie du matériau. On en parlera dans le chapitre prochain.

⁴ Liaisons pendantes : résultat d'un manque en liaisons covalentes, peut perturber la configuration électronique.

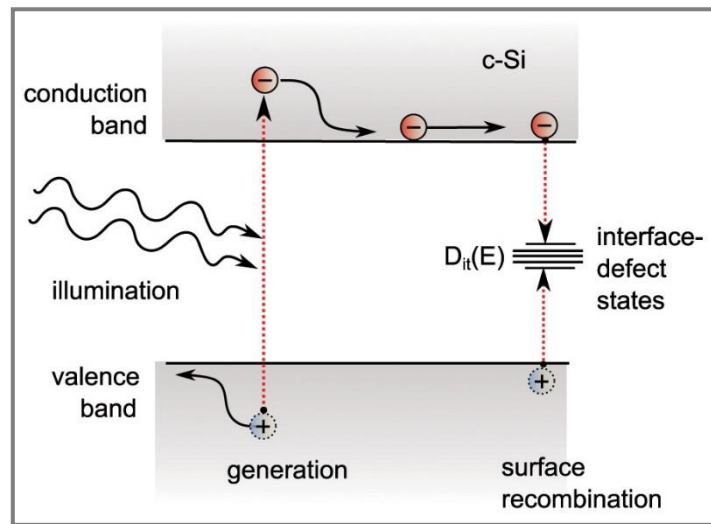


Figure 1. 10: mécanisme de recombinaison en surface.

1.8. Conclusion

Il est rappelé dans ce chapitre l'historique sur l'effet photovoltaïque. Puis nous avons présenté le matériau qui constitue la cellule solaire photovoltaïque ; « le semi-conducteur » et ces différents types de dopage, à savoir le semi-conducteur extrinsèque dopé de type N et le semi-conducteur extrinsèque dopé de type P. Ensuite nous avons expliqué et illustré l'élaboration de la cellule solaire ainsi que son principe de fonctionnement.

Enfin ; nous avons identifié les pertes énergétiques et technologiques de la cellule solaire en illustrant ces dernières par des schémas explicatifs.

Chapitre

II. Notions sur le champ de surface arrière :

2.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons noté la présence de différents nombre de pertes dans la cellule photovoltaïque. Nous avons également caractérisé le point noir faisant face à la durée de vie des porteurs de charges, qui est « la recombinaison » que ça soit en surface ou en volume.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons précisément à la recombinaison en surface. Cette dernière est caractérisée par une « vitesse de recombinaison ». Pour y remédier, les études ont montré qu'il existe deux méthodes :

- La passivation chimique : en utilisant l'oxyde thermique de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x : \text{H}$), pour combler les liaisons pendantes [22]
- La passivation par effet de champ : qui est l'intégration d'un champ de surface (BSF) pour augmenter la concentration des porteurs de charges. [22] [20]

On s'intéresse dans les sections suivantes particulièrement à la deuxième méthode. On commencera donc par donner l'état de l'art des cellules à BSF. On entamera ensuite la notion physique du champ de surface arrière ainsi que l'influence de ces propriétés sur les performances de la cellule solaire, en passant par la valeur ajoutée que résulte l'addition de la couche BSF. En dernier lieu ; une brève description sur les différentes méthodes de prédépôt du Bore sera faite.

2.2. Historique et état de l'art des cellules solaires à BSF

L'utilisation des cellules solaires à effet de champ de surface arrière remonte à 1970, quand 'Iles' mentionne pour la première fois, qu'un champ de « drift » induit par une région fortement dopée ; réduit la recombinaison dans la face arrière de la cellule, et améliore la tension de circuit ouvert V_{oc} . Deux années plus tard, 'Mandelkom' et 'Lamneck' donnent à ce phénomène le nom de « *champ de surface arrière* », plus connu sous son acronyme anglais « BSF, de *Back Surface Field* » [23]

Les premières cellules à BSF étaient en réalité des cellules bifaciales, brevetées par 'Bordin' et al. en Russie en 1970. En 1975, ils ont publié les premiers résultats expérimentaux, avec une explication théorique que présente le BSF vis-à-vis la surface de recombinaison arrière. Malheureusement, le travail de ces Russes restait inconnu pour de nombreuses années, ceci explique pourquoi le brevet pour les même cellules bifaciale à BSF, a été délivré en 1977 pour : 'Luque' en Espagne, et 'Chevalier' et 'Chambouleyron' en France [23].

En Madrid, des essais destinés à la production de cellules bifaciales basées sur un alliage d'aluminium ont échoué. En revanche, l'utilisation du bore diffusé a permis d'atteindre un rendement de conversion de 15.7% et 12.7% pour les faces avant et arrière respectivement [23].

En 1980, la société « Comsat » réalise sa première cellule bifaciale à BSF, destinée à l'usage spatial. Des réalisations industrielles similaires ont été faites par « Solarex » en 1981, et « AEG-Telefunken » en 1984 [23].

En Australie, l'université de Nouvelle-Galles du Sud réalisa sa première cellule à double contact enterré, atteignant des rendements de 19% et 14.5% respectivement dans ces deux faces avant et arrière. Dans ces cellules, une diffusion de bore a été mise sous le contact arrière créant l'effet BSF [23].

Ce fut les premiers travaux menés sur le BSF, et depuis ce jour, de nombreuses recherches et publications désirent l'amélioration de ce phénomène par plusieurs essais et expériences, notamment sur le matériau utilisé, ou les caractéristiques de la couche BSF.

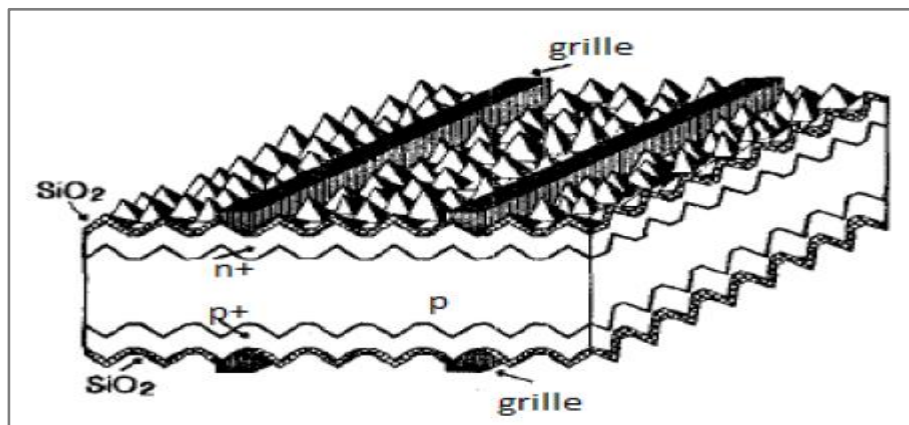


Figure 2. 1: Représentation schématique de la structure d'une cellule solaire bifaciale BSF [2]

De nos jours, Les cellules solaires mono faciales à BSF, représente 30%, de la totalité de production photovoltaïque mondiale, ce qui est non négligeable. En revanche, cette technologie arrive à sa limite d'efficacité, avec $\approx 21\%$ et $19,5\%$ de rendement respectivement pour le silicium mono et multi cristallin de type P. Par ce fait, L'ITRPV⁵ révèle la disparition de ces BSF d'ici 2024 [24].

Par ailleurs, La technologie PERx (PERC⁶, PERT⁷, PERL⁸) a pris la dominance de la production photovoltaïque mondiale avec 65% en 2019, et il est supposé qu'elle préservera sa place dans le podium durant les prochaines décennies. La même source affirme que les rendements atteints par cette technologie sont :

- Silicium mono-cristallin type N : $\geq 23\%$
- Silicium mono-cristallin type P : $\approx 23\%$
- Silicium multi-cristallin type P : $\approx 21\%$

⁵ ITRPV : International Technology Roadmap for Photovoltaic

⁶ PERC : Passivated emitter and rear contact

⁷ PERT : Passivated emitter and rear totally diffused

⁸ PERL : Passivated emitter and rear locally diffused

Cependant, Le BSF se montre indispensable dans ces technologies. Les figures en dessous montrent la conception de ces nouvelles cellules photovoltaïques [25] [26].

On distingue une variation dans le type de BSF, plus précisément ; dans le type de matériau utilisé, ou dans sa méthode de répartition en face arrière. Contrairement aux cellules conventionnelles et à la technologie PERC utilisant un aluminium-BSF, La technologie à émetteur et à arrière complètement diffusés dite « PERT » utilise la diffusion du Bore pour la création du BSF. La PERL quant à elle, a un BSF « localement placé ».

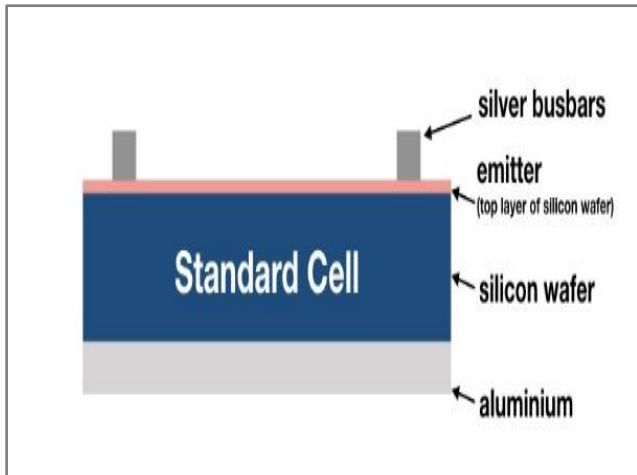


Figure 2. 2: structure des cellules conventionnelles

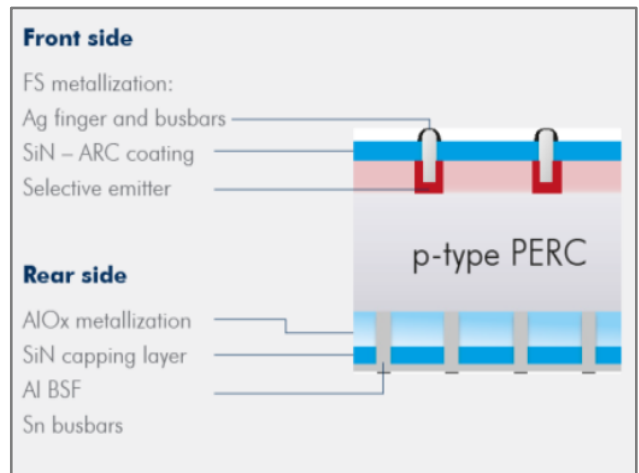


Figure 2. 3: structure de la cellule PERC

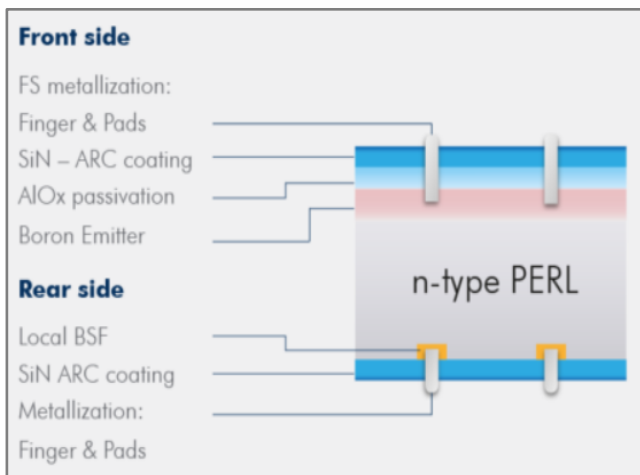


Figure 2. 4: structure de la cellule PERL

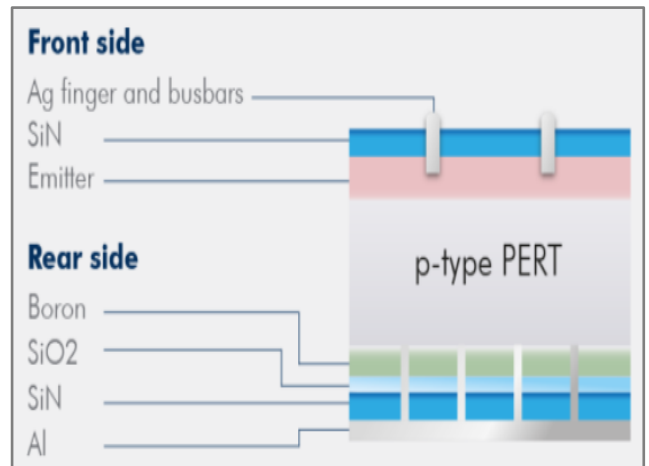


Figure 2. 5: structure de la cellule PERT

2.3.Principe du champ de surface arrière :

Le champ électrique responsable de la séparation des électrons et des trous est puissant au voisinage de la jonction PN de la cellule solaire. Cependant, loin de cette dernière zone, les recombinaisons sont prépondérantes, notamment dans la partie arrière, qui est très lointaine de la jonction. D'où, l'idée d'un second champ en surface arrière, ayant le même rôle que le premier.

Le champ de surface arrière, ou BSF, est formé par l'ajout d'une couche fortement dopée [27]. Celle-ci est introduite selon le type de dopant dans la base de la cellule (n-n⁺ ou p-p⁺) [28]. La différence de niveau de dopage entre la base et la région fortement dopée, induit à la formation d'une barrière de potentielle sur la face arrière de la cellule [29].

L'intérêt de cette nouvelle barrière, ou champ est expliqué principalement dans plusieurs études ; par la séparation des charges positives et les charges négatives. Plus exactement, les porteurs minoritaires dans la base se retrouvent "confinés" puis "repoussés" vers la ZCE (la zone de charge d'espace⁹) par la force exercée du champ arrière, puis vers l'émetteur par l'effet du champ exercé par la zone elle-même [30]. Dans l'autre partie de la cellule, la collecte de ces porteurs devient plus efficace. Au final, la vitesse de recombinaison dans la surface arrière (SRV¹⁰) de la cellule solaire sera réduite et par conséquent, On reporte une amélioration dans les performances de la cellule solaire [29]. La figure suivante illustre l'effet qu'exerce le champ de surface arrière dans un silicium type P :

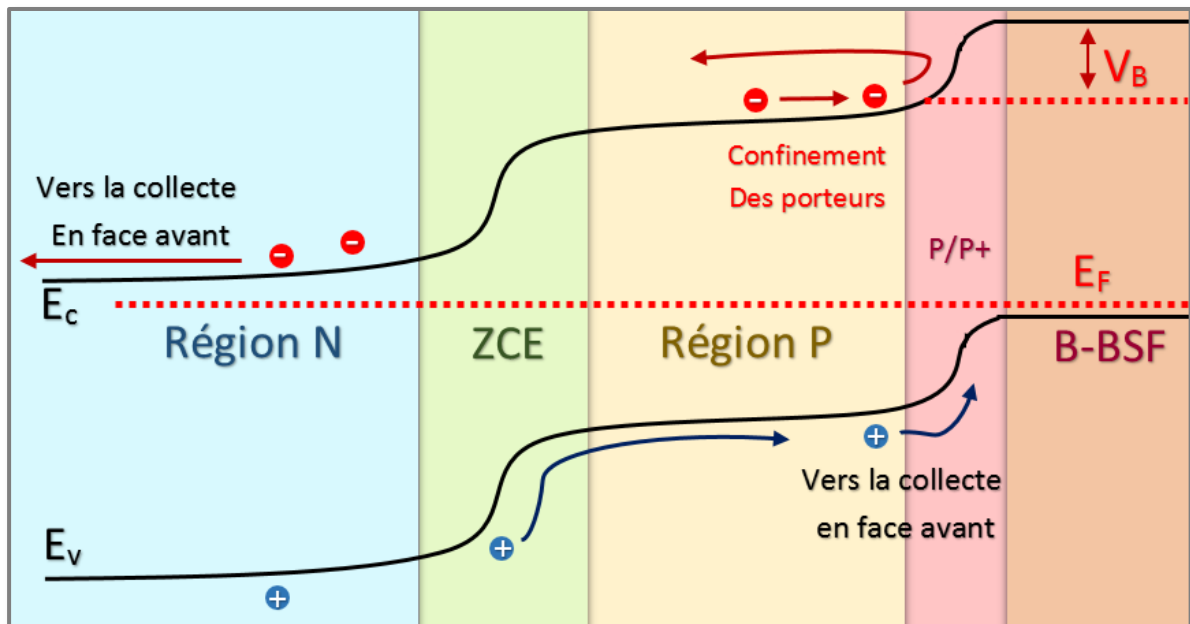


Figure 2. 6: Diagramme de bande d'une cellule solaire à BSF

⁹ Zone de charge d'espace ou ZCE : appelée également zone de déplétion, correspond à la région qui apparaît dans une jonction P-N, entre la zone dopée N et la zone dopée P

¹⁰ SRV : Surface Recombination Velocity

2.4. Amélioration apportée par l'adjonction du BSF :

En utilisant le logiciel de simulation et modélisation MATLAB, Cherouana [31] a obtenu des paramètres essentiels permettant la comparaison de la cellule en BSF, et la cellule conventionnelle (sans BSF) . Ces paramètres sont : le courant photo-généré¹¹, le rendement¹², la vitesse de recombinaison, la caractéristique $I(V)$ ¹³ que contient V_{oc} ¹⁴ et I_{cc} ¹⁵ . On les présente alors ainsi :

Paramètres	J_{ph} (Amp/cm ²)	Le rendement %	La vitesse de recombinaison à la face arrière cm/s
La cellule BSF	0.0332	19.1196	4.20
La cellule simple	0.0314	18.1313	10 ⁶

Tableau 2. 1: paramètres essentiels de la cellule conventionnelle et la cellule à BSF

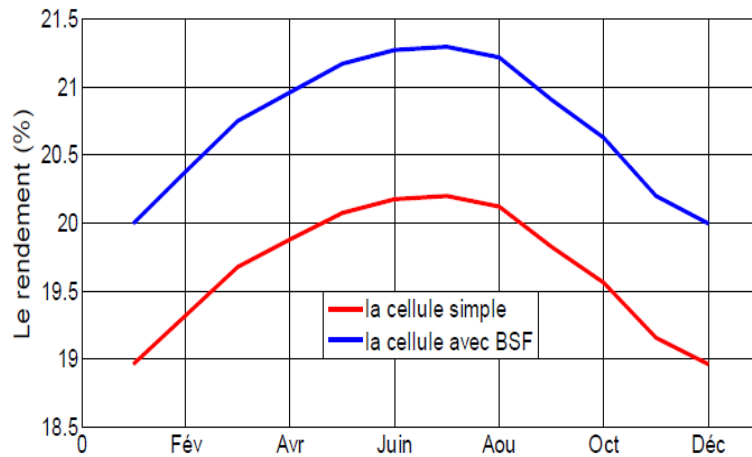


Figure 2. 7: Prédiction des rendements de conversion, des deux cellules, dans les conditions climatiques de la ville de Constantine

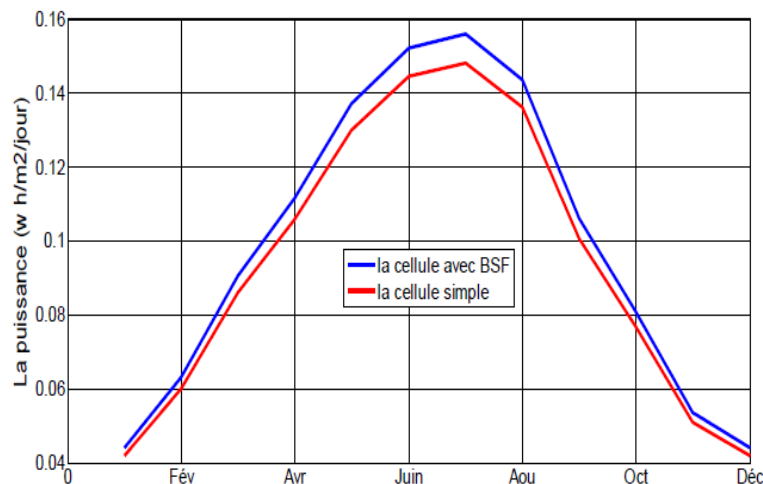


Figure 2. 8: Prédiction de la puissance délivrée, par les deux cellules, par le programme élaboré

¹¹ Courant photo-généré : est le courant du à l'éclairement de la cellule

¹² Rendement de la cellule : est le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie lumineuse incidente.

¹³ Caractéristique $I(V)$: synthétise les propriétés électriques de la cellule

¹⁴ V_{oc} : représente la tension générée par une cellule éclairée non raccordée.

¹⁵ I_{cc} : représente le courant généré par une cellule éclairée raccordée à elle-même.

D'après les figures et les paramètres mentionnés dans le tableau, il est clair que la cellule solaire BSF donne de meilleurs résultats que la cellule conventionnelle. En effet, les valeurs obtenues pour la cellule BSF sont attribuées à la réduction de la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires à la face arrière de la cellule. Ce qui engendre l'augmentation du courant photo-généré, et l'amélioration la puissance et le rendement.

Nous pouvons également constater que, la cellule solaire avec BSF se comporte en termes de rendement et puissance, mieux que la cellule conventionnelle. Durant toute l'année, mais on note particulièrement que les meilleures réponses (c.-à-d., la plus grande puissance et le plus haut rendement) sont obtenus pendant la saison d'été (la période la plus ensoleillée). La puissance maximale délivrée égale à 0.1678 Watt/m²/jour et 0.1756 Watt/m²/jour pour les cellules : simple et avec BSF respectivement

De plus, l'étude de l'efficacité quantique interne¹⁶ des cellules solaires simples et avec BSF, renforce la théorie de la valeur ajoutée du champ de surface arrière sur les performances de la cellule solaire [31]. On pourra voir ce fait dans la figure :

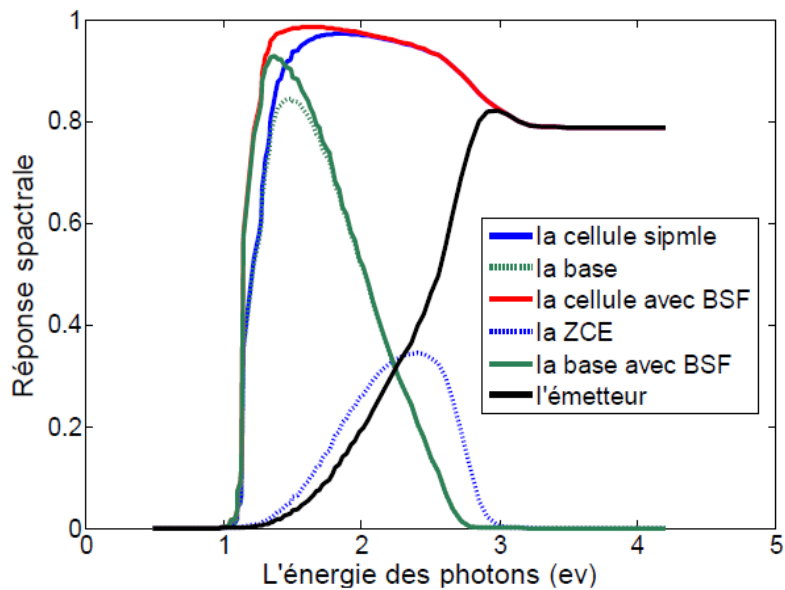


Figure 2. 9: Caractéristiques de réponses spectrales totale et partielle des cellules solaires

Nous déduisons que la cellule avec BSF est effectivement plus prometteuse.

¹⁶ Efficacité quantique interne : est le rapport entre le nombre de photons collectés et le nombre de photons incidents

2.5. Influence des propriétés du BSF sur les performances de la cellule solaire :

Pour connaître l'effet réel qu'ajoute le champ de surface arrière à la cellule. Nous nous projetons à la recherche de l'influence des caractéristiques de ce dernier, sur les performances de la cellule photovoltaïque. Nous verrons tout d'abord l'effet de la profondeur du BSF, Par la suite, nous entamons l'influence de la concentration de dopants présents dans la couche BSF. En terminera par la matière dont le champ de surface arrière est fabriqué.

A. Influence de la profondeur du champ de surface arrière :

Plusieurs articles ont visualisé l'effet de la profondeur du BSF par des simulations. « Kwang » par exemple [32], reporte dans son article publié en 2014, que en passant de $5\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ d'épaisseur de BSF, la puissance maximale¹⁷ générée de la cellule accroît de $25.2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $28.0\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit environ 11% de taux d'augmentation. La figure suivante montre les résultats de ses simulations faites pour plusieurs épaisseurs de BSF [32] :

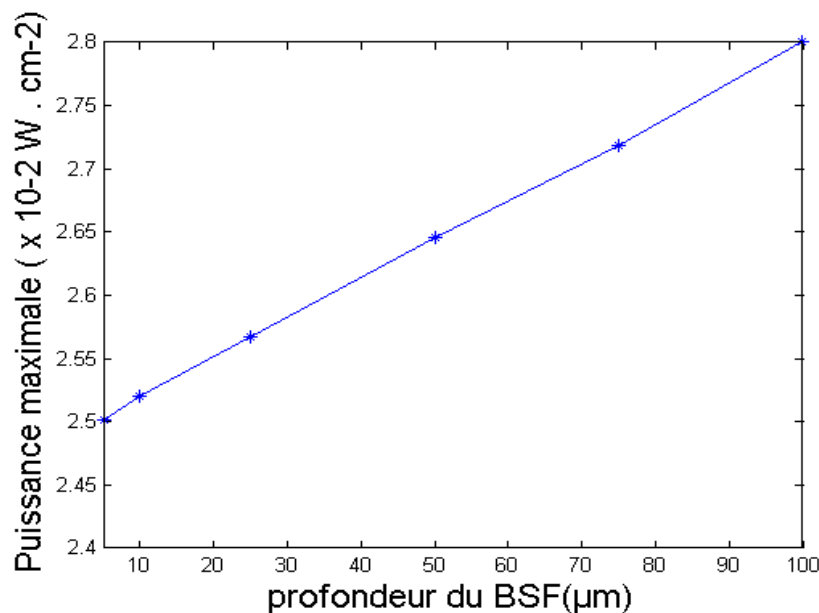


Figure 2. 10: variation de la puissance générée de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche BSF

Ces résultats ont été obtenus pour une cellule front-lit de substrat P, initialement dopé de $1\times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$, et une épaisseur de $150\mu\text{m}$. Les simulations ont été faites par logiciel « Medeci ».

Par ailleurs, « Oleksiy » simule en 2005 [30], la variation du rendement (η) et du courant de court-circuit (I_{cc}) en fonction de l'épaisseur du champ de surface arrière, pour une cellule solaire interdigitée, de substrats P et N. On s'intéresse particulièrement au substrat de type P dans notre quête. Les figures suivantes présentent les résultats de ses simulations :

¹⁷ Puissance maximale de la cellule : est le produit de la tension par le courant optimum délivré

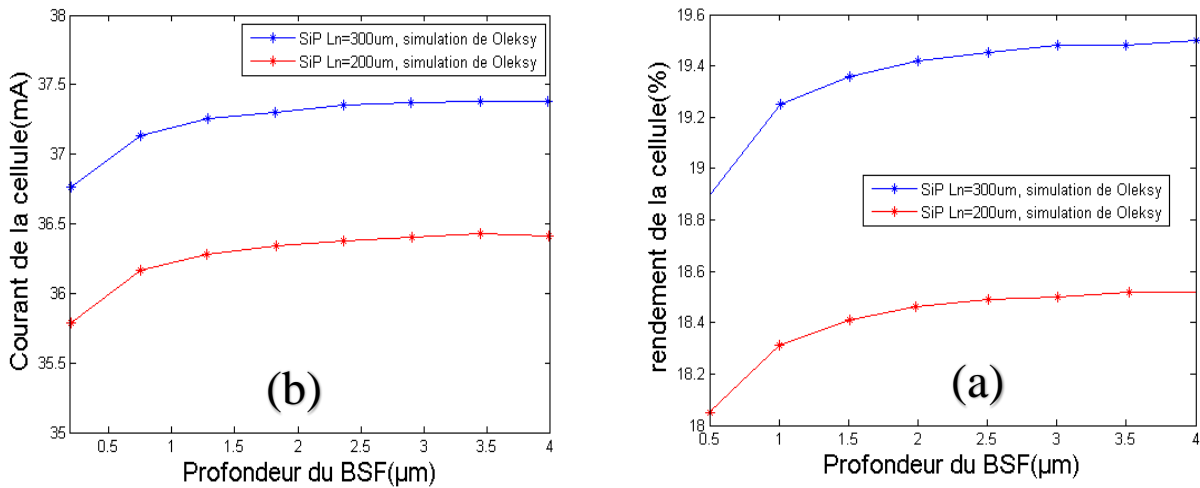


Figure 2. 11: variation du rendement (a) et du courant de court-circuit (b) de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche BSF selon Oleksiy

La figure de gauche présente la variation du rendement de la cellule par rapport à la variation de la profondeur du BSF. Les graphes affirment un taux d'augmentation de 3,1% pour la cellule d'épaisseur 300µm, et d'environ 2,4% pour la cellule d'épaisseur 200µm, en passant de 0 à 4 µm de BSF. Autrement, le courant de court-circuit accroît approximativement de 1,7% et 1,8% respectivement pour les cellules d'épaisseurs 300µm et 200µm.

Par ces deux dernières figures, On constate que la profondeur du BSF influe sur les caractéristiques de la cellule. Elle doit être suffisamment optimisée pour, assurer une bonne réduction des recombinaisons dans la face arrière.

B. Influence de la concentration du champ de surface arrière :

La concentration en dopant du BSF est un facteur supposé être critique pour les performances de la cellule solaire. Dans ses simulations, « Kwang » [32] a fait varier la concentration du dopant de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, pour des épaisseurs de BSF différents. On prend trois cas comme témoins : 5µm 50 µm et 100µm.

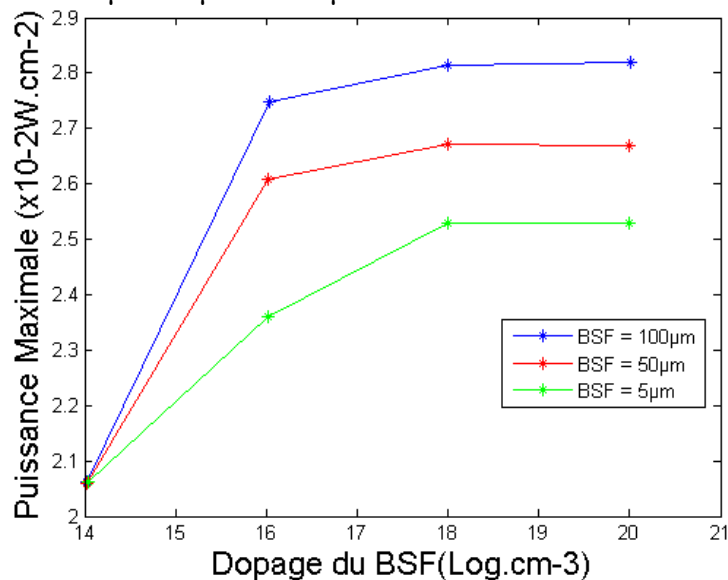


Figure 2. 12: variation de la puissance générée de la cellule en fonction du dopage de la couche BSF selon Kwang

La figure représente la simulation de variation en puissance en fonction du dopage du BSF. Les graphes montrent que la puissance augmente rapidement du fond (absence du BSF) dont la concentration $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'au point de saturation équivalent à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Par exemple, P_{\max} accroit de $\approx 20.5 \text{ mW.cm}^{-2}$ à $\approx 25 \text{ mW.cm}^{-2}$, soit une augmentation de 22% à travers les quatre ordres d'augmentation de concentration en dopage (de 1×10^{14} à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Ce qui en résulte un taux d'augmentation de $\approx 5.5\%$ par ordre, ou 1.1 mW.cm^{-2} par ordre.

On note aussi qu'après le point de saturation, l'augmentation du dopage n'aura plus d'influence sur la puissance. On remarque que ce point est pareil pour toutes les épaisseurs du BSF ($5 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$). C'est dû à la solubilité limite du dopant dans le Silicium, pour des températures typiques.

« Oleksiy » [30] reporte aussi une amélioration dans le courant de court-circuit de la cellule interdigitée pour des épaisseurs de substrats différentes. Selon la figure incluse en dessous [30], On extrait un taux de 32,8% d'augmentation pour l'épaisseur de $300 \mu\text{m}$ en variant la concentration de 1.3×10^{17} à 1.7×10^{19} , et de 32.5% pour l'épaisseur de $200 \mu\text{m}$ en passant de l'ordre de grandeur de 10^{17} à 10^{19} .

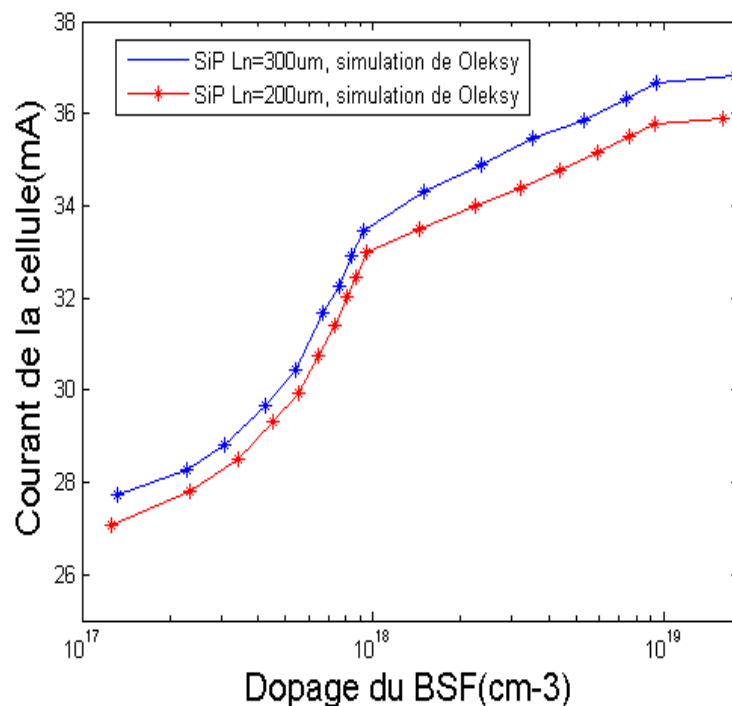


Figure 2. 13: variation du courant de court-circuit de la cellule en fonction du dopage de la couche BSF

« Ferdiansjah » et al. de leur part [33], ont réalisé aussi, la simulation de l'effet de la concentration du BSF sur les performances de la cellule solaire. Ils ont utilisé des substrats de type P et N pour pouvoir les comparer. Dans les deux cas, l'échantillon est de 1 cm^2 de surface- $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur, et est dopé de $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ initialement à la base. Les tracés de leurs résultats pour le substrat de type P sont donnés dans les figures suivantes [33]:

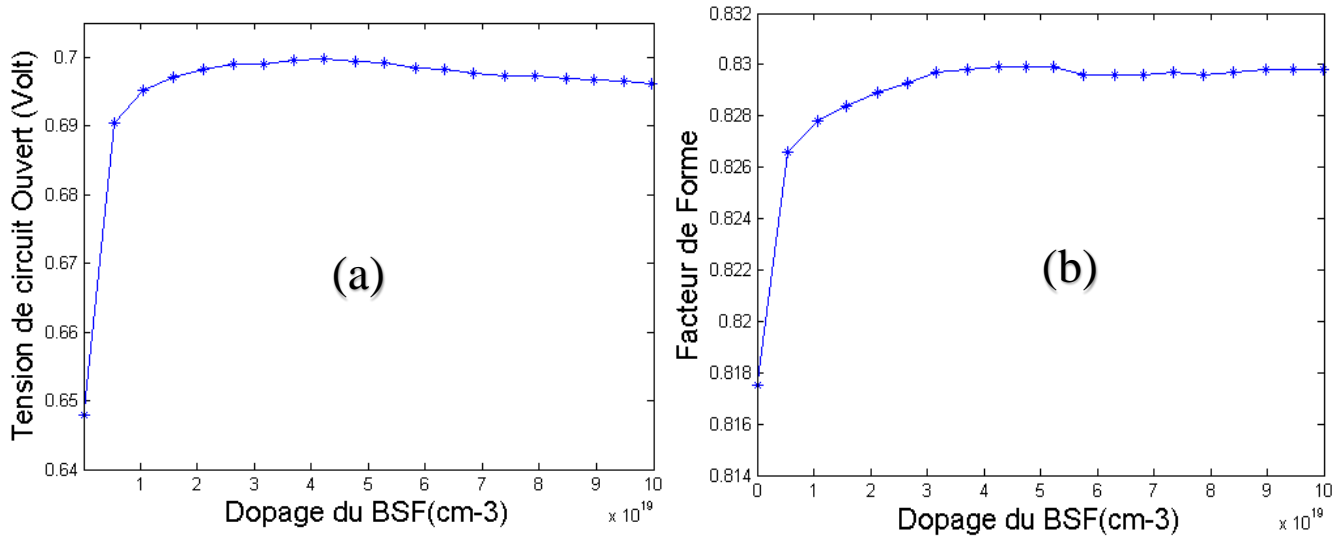


Figure 2. 14: variation de la tension de circuit ouvert (a) et du facteur de forme (b) de la cellule en fonction de la concentration du dopage de la couche BSF

Ces figures révèlent que lorsque le dopage dans la couche BSF augmente, la valeur de la tension V_{oc} augmente à son tour. Cette croissance évolue jusqu'à atteindre $2.11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Après des concentrations plus fortes que cette dernière, on observe une légère amélioration dans le V_{oc} .

D'après la même étude, le facteur critique dans la variation du V_{oc} est la durée de vie des porteurs minoritaires. De sorte que plus celle-ci est grande, plus le V_{oc} est important. Ceci explique pourquoi, en ajoutant le BSF, le V_{oc} augmente. Autrement dit le champ de surface arrière maintient les porteurs positifs et négatifs séparés les uns des autres, réduisant ainsi la vitesse de recombinaison dans la face arrière (BSRV), ce qui fait augmenter la durée de vie des porteurs, et par conséquent, on observe une croissance dans la tension de circuit ouvert V_{oc} .

Le graphique de gauche montre la variation du Facteur de Forme¹⁸ en fonction du dopage du BSF. Il est digne de noter que le Facteur de Forme (FF) est directement lié à la tension de circuit ouvert V_{oc} . Ce qui en résulte un tracé de FF suivant la même variation que celle du V_{oc} . L'équation reliant ces deux paramètres est donnée par l'approximation de « Green-Swanson » suivante :

$$FF = \frac{V_{oc} - \ln(V_{oc} + 72)}{V_{oc} + 1} \quad 1$$

D'après ces études. On peut en déduire que l'avantage du champ de surface arrière sur la performance de la cellule est une fonction à deux paramètres critiques : l'épaisseur et la concentration de dopage de la couche BSF. Cependant, l'impact est plus important avec la concentration de dopage. On a extrait un taux d'augmentation de 32.8% de courant I_{cc} et 22% de puissance générée P_{max} à travers la variation des ordres de grandeur de 1.3×10^{17} à 1.7×10^{19} et de 1×10^{14} à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le courant et la puissance respectivement. En outre, on avait des taux de 3.1% en rendement, 1,7% en courant ; en passant de 0 à 4 μm d'épaisseur du BSF

¹⁸ Facteur de forme : degré d'idéalité de la caractéristique I(V)

dans les résultats de « Oleksiy » et 11% en puissance maximale en passant de 5 μm à 100 μm d'épaisseur de la couche BSF selon « Kwang ».

C. Influence de la résistance du champ de surface arrière :

Les courbes de dessous montrent que les quatre paramètres de la cellule diminuent avec l'augmentation de la résistance¹⁹ de couche du BSF. En d'autres termes, l'augmentation du dopage BSF provoque une amélioration de l'intensité du champ de surface arrière. Par conséquent, le courant de court-circuit augmente. La tension de circuit ouvert progresse en raison de sa relation avec le courant de court-circuit. Ainsi, le rendement de conversion et le facteur de forme montent sensiblement. Par exemple, le rendement passe de 19.06 % pour la cellule solaire sans BSF à 19.68 % avec BSF pour une résistance de couche de 30 Ω/\square , amélioré ensuite à 19.82 % pour un BSF de 20 Ω/\square [34].

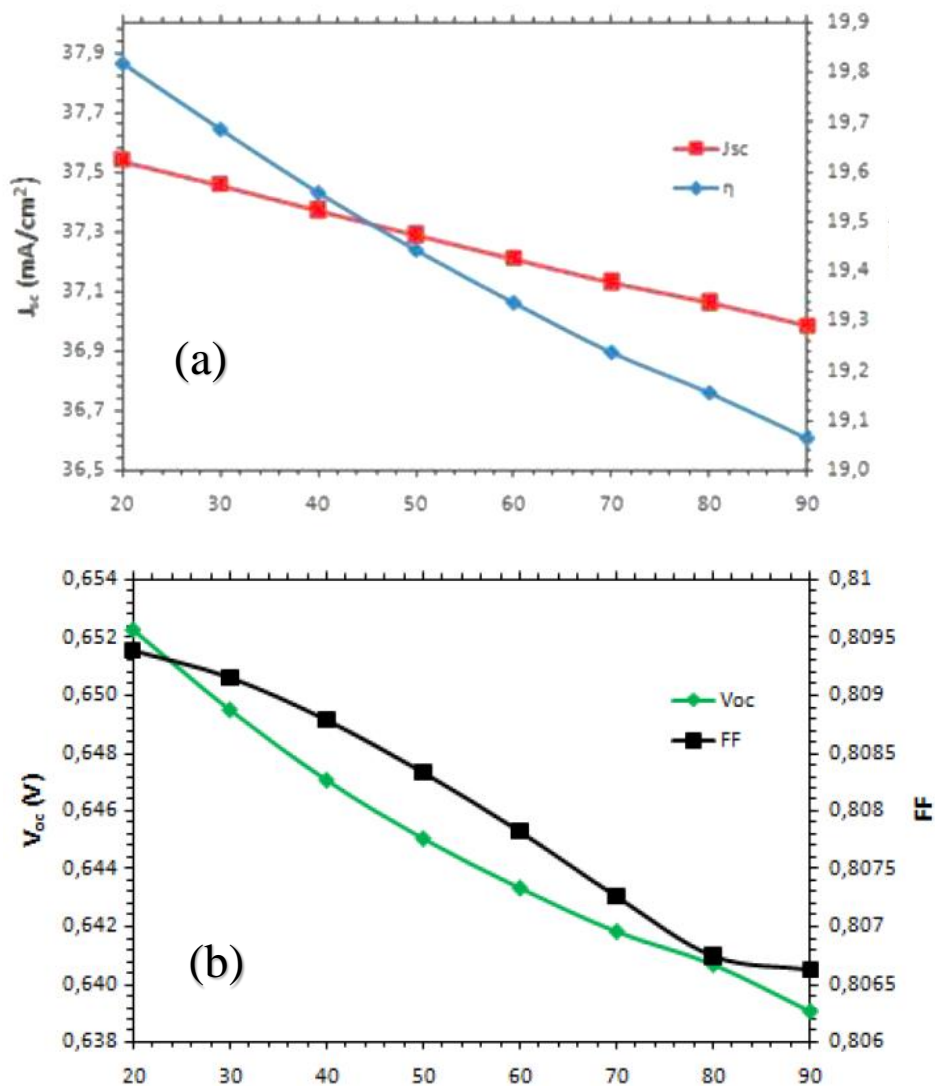


Figure 2. 15: Effet du champ de surface arrière sur les paramètres de la cellule solaire : (a) : J_{cc} et η , (b) : V_{oc} et FF

¹⁹ Résistance : amplitude d'un matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique sous une tension électrique donnée

D. Influence du matériau formant le BSF :

Le BSF de type P est majoritairement formé par deux dopants : l'Aluminium (Al-BSF) ou le Bore (B-BSF). Cette partie met en valeur les deux matériaux et présente les avantages et les inconvénients de chacun d'eux.

▪ Le BSF en Aluminium

Le BSF en aluminium envahit la majorité du marché photovoltaïque. Il est généralement déposé en face arrière de la cellule par sérigraphie ou évaporation. Cette première étape est suivie d'une seconde, ou un recuit thermique rapide est exécuté, permettant la formation du BSF en alliage Aluminium-silicium avec les contacts arrières simultanément.

L'aluminium possède les avantages suivants :

- **La technologie de diffusion** : la technique généralement utilisée pour la formation de l'alliage Al/Si-BSF est le recuit thermique rapide : caractérisé par un temps de diffusion court (de l'ordre de minute) et à de faibles températures (entre 700°C et 900°C). Ces simples conditions permettent d'atteindre un BSF entre 1 et 20 μm , ce qui est efficace.
- **L'effet Getter** : l'alliage Al-Si agit comme un puits permettant le piégeage des impuretés.
- **La réflectivité** : La formation d'Al-BSF obtenu par sérigraphie permet une réflectivité interne approximative de 60 à 65% [14]. Les cellules de marque « *Solarex* » par exemple montrent une réflectivité de **58.5%** [35]

Cependant, L'Aluminium présente les inconvénients suivants :

- **La limite de solubilité** : cette critère fait en sorte que la concentration de l'aluminium en surface de la plaquette en silicium est limitée entre $2 \cdot 10^{18}$ et $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (aux températures de recuit des contacts, soit jusqu'à 900°C). Ce qui limite et réduit la hauteur de barrière formée par l'Al-BSF [36].
- **Les Recombinaisons élevées à l'interface Al/Si** : dues à la faible concentration en surface [36] en aluminium, ce qui limite la passivation du métal.
- **Le dopage inhomogène** : L'alliage Al-Si ne permet pas d'obtenir un dopage P+ uniforme sur toute la surface, ce qui rend la surface moins adaptée au contact métallique [14].
- **Les contraintes mécaniques** : Le silicium et l'aluminium ont des coefficients d'expansions²⁰ thermiques différents. Par conséquence, l'étalement plein plaque de l'aluminium sur le Wafer en silicium entraîne des contraintes mécaniques qui seront d'autant plus élevées que l'épaisseur de la plaquette de silicium est faible. Ces contraintes se manifestent sous forme de courbures de cellules fines. Ce qui rend impossible la fabrication des panneaux [14].

²⁰ Coefficients d'expansions : mesure l'augmentation relative du volume en faisant varier : la pression, la température ou concentration

▪ **Le BSF en Bore**

Contrairement à l'Aluminium-BSF, le BSF en Bore est plus rarement utilisé commercialement à cause des inconvénients suivants :

- **Elaboration coûteuse et longue** : Il est inséré dans le silicium par diffusion thermique ou par implantation ionique. Et exige de hautes températures (souvent supérieur à 900°C), afin d'avoir un BSF efficace en terme de concentration en surface, et de profondeur de jonction. Cette haute température rend le processus de diffusion complexe et peut entraîner la dégradation de la durée de vie en volume [14] [37].
- **Faible effet getter** : les puits permettant le piégeage des impuretés sont faibles par rapport à l'aluminium.
- **Ségrégation du bore** : en effet, lors d'une diffusion de bore sous ambiance gazeuse riche en oxygène, le bore a tendance à diffuser vers l'oxyde et non pas dans le silicium. Ce qui demande une attention particulière à la concentration de l'oxygène lors de la diffusion du bore dans le Si.

Par ailleurs, Le Bore prend l'avantage en ayant :

- **Une solubilité limite élevée** : permettant d'obtenir des concentrations en surface de dopant dépassant $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [14] [36].
- **Une bonne réflectivité** : interne égale à 71%
- **Une jonction uniforme** : la diffusion du bore permet la création d'une jonction PP+ uniforme, ce qui traduit une bonne contactabilité entre la région P+ et le contact arrière [36].
- **Pas de contrainte technique** : La diffusion du Bore dans le silicium n'entraîne pas de courbure dans les Wafers [37] [38], ce qui permet l'assemblage des panneaux

▪ **Comparaison Bore et Aluminium**

En terme de potentiel, le travail de Zerga et *al.* [37] [39] révèle un BSF optimal à base d'alliage Al-Bore, obtenu pour une concentration en surface (C_s) de $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une épaisseur de 3 μm . Contre $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et 6 μm d'épaisseur (w_{BSF}) avec un BSF d'Aluminium. Pour un BSF purement en Bore, 1 μm d'épaisseur avec $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ de concentration en surface sont les résultats de simulation de Bazer Bachi [14], contre $C_s = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et $w_{\text{BSF}} = 10 \mu\text{m}$ pour l'aluminium sérigraphié ou $w_{\text{BSF}} = 2 \mu\text{m}$ pour l'Aluminium évaporé.

En 2007, les tests de Papet [40] ont démontré que le dépôt et le recuit d'une fine couche d'aluminium, n'étaient pas suffisants pour obtenir un bon BSF dans les cellules à contacts arrières. Ils ont ajouté alors une implantation au Bore. Ce procédé leur a permis la formation d'un BSF d'environ 0.4 μm avec une concentration max de $1,2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$; ce qui a donné de meilleurs résultats. Grâce à cette technique, le rendement des cellules a été amélioré de 0.5% par rapport à l'Al BSF. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant [40]:

Formation du p^+	Al-BSF	Implantation Bore
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	35.1	35.7
V_{co} (mV)	590	605
FF (%)	76.2	76.2
Rend. (%)	15.8	16.3
R_s (Ω.cm ²)	1.3	0.95

Tableau 2. 2: paramètres obtenus sur les cellules à jonction arrière réalisées suivant le procédé point contact avec SiN

La caractérisation sous éclairciment indique une augmentation de la tension de circuit ouvert avec l'implantation Bore, un gain sur l' J_{cc} , et une amélioration dans la résistance série. Cette dernière permet la réduction de la résistance de contact par 5 à 10%, ce qui traduit une meilleure conductivité des doigts P.

En d'autres termes, Il est aussi intéressant d'analyser le comportement réel du B-BSF dans la cellule solaire. On décrit alors, une comparaison entre la structure dite : PERT ayant un B-BSF à celle de la structure PERC ayant un BSF en Aluminium. On note que les deux cellules sont bifaciales

▪ **Structure PERC Vs PERT**

Sebastian et *al.* [41] Ont fait une étude de comparaison entre les deux structures PERT (Passivated Emitter and Rear Totally Diffused) et PERC (Passivated Emitter and Rear Cells). La comparaison est basée sur des simulations numériques des performances des deux cellules pour différents paramètres de la base et du BSF.

La figure illustre le rendement simulé η des cellules solaires PERC (à gauche) et PERT (à droite) bifaciales, en fonction du pas de contact arrière L_p pour une résistivité de base allant

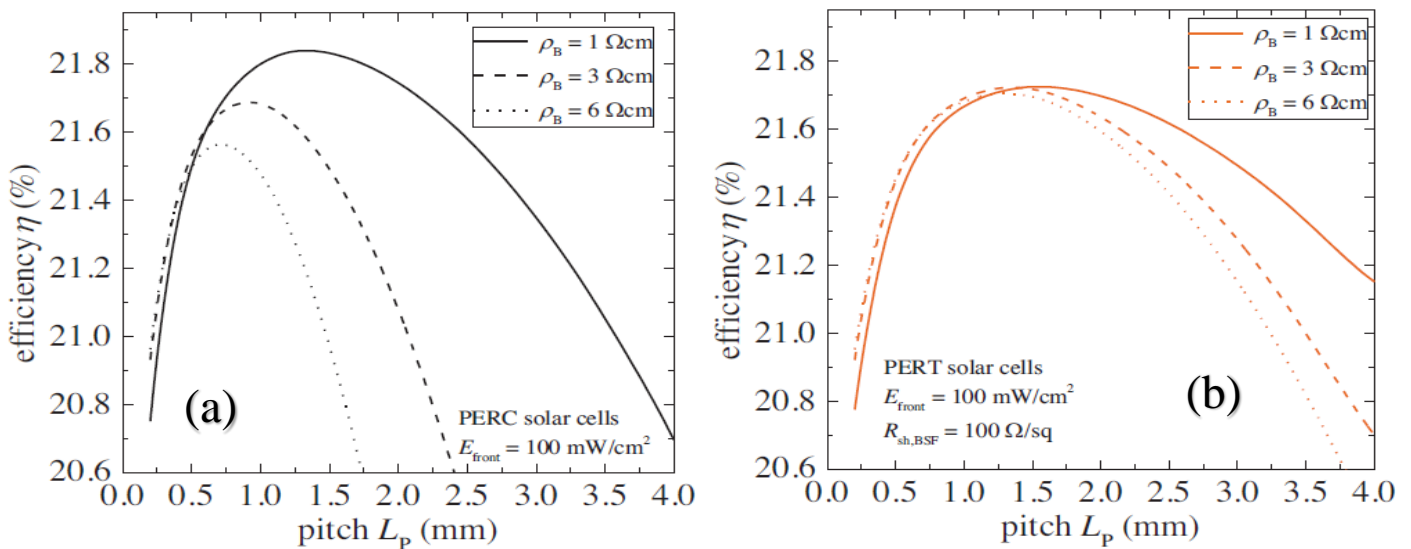


Figure 2. 16: le rendement simulé η des cellules solaires PERC (a) et PERT (b), en fonction de la distance entre les contacts arrière L_p pour des résistivités de bases variables

Pour la structure PERC, En comparant les valeurs de L_p (distance de contacts arrières) au point de rendements optimaux, On remarque que L_p décroît de 1351 μm pour $\rho_b = 1 \Omega\text{cm}$ à 699 μm pour $\rho_b = 6 \Omega\text{cm}$, induisant à une décroissance dans le rendement. Par ailleurs, On remarque que le rendement de la structure PERT n'est pas affecté par l'augmentation de la résistivité de la base de 1 Ωcm à 6 Ωcm . La distance de contact arrière L_p est elle aussi légèrement réduite de 1582 μm pour $\rho_b = 1 \Omega\text{cm}$ à 1313 μm pour $\rho_b = 6 \Omega\text{cm}$.

On peut remarquer donc, que le rendement de la structure PERT montre une très faible dépendance à la résistivité de base ρ_b et à la distance entre les contacts arrières L_p .

De plus, les simulations de la variation de la distance optimale entre les contacts arrières, en fonction de la résistivité de la base, et pour des résistances de BSF différents ; ont montrées que : dans chaque cas, L_p optimal de la structure PERT dépasse celle de la structure PERC. Ceci est attribué principalement à la couche BSF en Bore. Car, la présence de champ de surface arrière totalement diffusé en Bore, et caractérisé avec de faibles résistances ($R_{sh,BSF}$), permet une conductivité latérale bien meilleure. Ce qui permet l'augmentation de L_p .

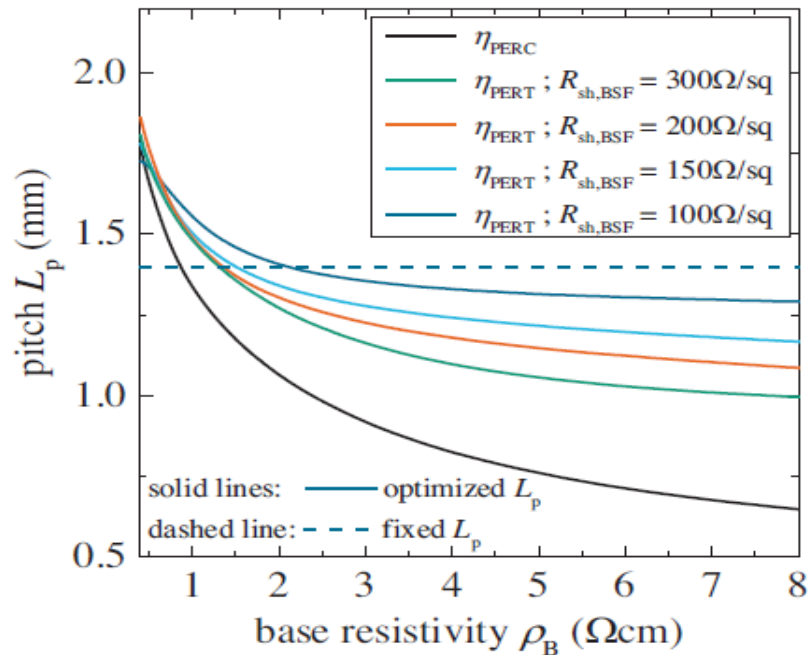


Figure 2. 17: simulations de la variation de la longueur du contact arrière optimale en fonction de la résistivité de la base pour des résistances de BSF différents

Par ailleurs, Si L_p de la structure bifaciale PERC est minimisée, afin de réduire les pertes issues de la résistance série lors d'une forte résistivité de base ρ_b , la fraction de métallisation augmente dans ce cas : [de 10% ($0.5 \Omega\text{cm}$) à 19% ($8.0 \Omega\text{cm}$)] ce qui engendre une augmentation dans la vitesse de recombinaison arrière, et par conséquent ; une décroissance dans le Voc, le rendement et le facteur de forme . Alors que la PERT bénéficie d'une faible fraction de métallisation. Ce qui est illustré dans les graphes de la figure suivante :

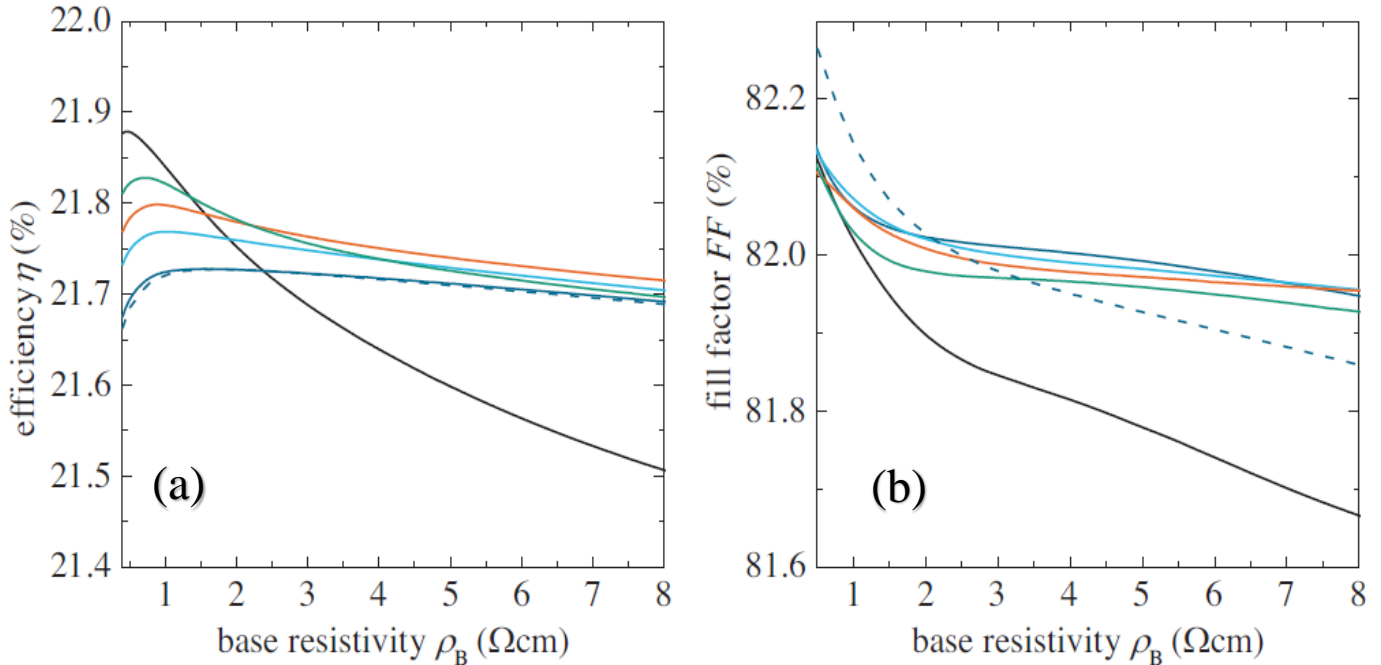


Figure 2. 18: Simulation du rendement η (a) et du facteur de forme (b) en fonction de la résistivité de base ρ_b , structure PERC en noir, et PERT en couleur.

Au final, la structure PERC dépasse d'environ 0.05% le rendement optimal atteint par la structure PERT pour les mêmes résistances de bases. Cependant, Cette supériorité de rendement de la structure PERC est limitée aux bases ayant de faibles résistivités (1 -2 Ωcm). Par exemple, la structure PERT pour un BSF de résistance 200 Ω/sq présente un gain moyen de +0.1% par rapport à la structure PERC sur tout l'intervalle étudié [$0.4 \Omega\text{cm} \leq \rho_b \leq 8.0 \Omega\text{cm}$] [41].

On peut conclure alors que le dopage bore peut constituer une alternative au BSF en aluminium. Surtout, dans le cas des cellules fines ou la métallisation pleine plaque d'aluminium, par la courbure qu'elle entraîne, n'est plus envisageable. De plus, le potentiel du Bore semble très promoteur surtout dans le cas des wafers ayant une forte résistivité de base. D'un point de vue commercial, le bore n'est encore pas un bon candidat, en raison du fort budget thermique imposé par sa diffusion (hautes conditions de température et complexité de diffusion). Cependant, les challenges technologiques actuels se dirigent vers une diminution de l'épaisseur des cellules, afin d'économiser le plus de matériau possible. Ce qui favorise l'utilisation d'un BSF au Bore qu'en Aluminium puisqu'il n'entraîne pas de courbure même pour les plaquettes très minces, et permet d'obtenir un BSF efficace avec de faibles épaisseurs. Son haut budget thermique doit par contre être minimisé ; en améliorant les procédés de fabrication d'un BSF au Bore.

2.6. Fabrication d'un BSF au Bore :

A. Source de Bore

Quel que soit la source de bore utilisée pour le dopage, la diffusion à l'intérieur du substrat se fait par l'intermédiaire de la couche en verre de Borosilicate (BSG). Cette dernière est pré-déposée selon différentes techniques, et par des sources de bore distinctes. On cite dans les prochaines lignes, les principales sources de bore destinées à la formation du BSF.

▪ Source liquide

Le Tri-bromure de bore (BBr_3) [42] et le Trichlorure de bore (BCl_3) sont les plus utilisés [43], ou même le tri-méthyl-borate (TMB) qui est une source organique non toxique [14]. Ces liquides sont facilement vaporisés dans un bulleur (Ang :Bubbler). Un second gaz porteur passe à travers ce dernier et vient se charger en vapeur de la source dopante, puis sera diffusée à l'intérieur du tube [44].

▪ Source gazeuse

Le bulleur n'est pas utilisé dans ce cas. Les dopants gazeux sont introduits directement dans le tube ou bien dilués en amont de l'injecteur par un autre gaz porteur tel que l'azote. Le diborane (B_2H_6) est une bonne source gazeuse pour la formation du BSG, mais il représente l'inconvénient d'être toxique et réagit d'une manière explosive avec l'air [45].

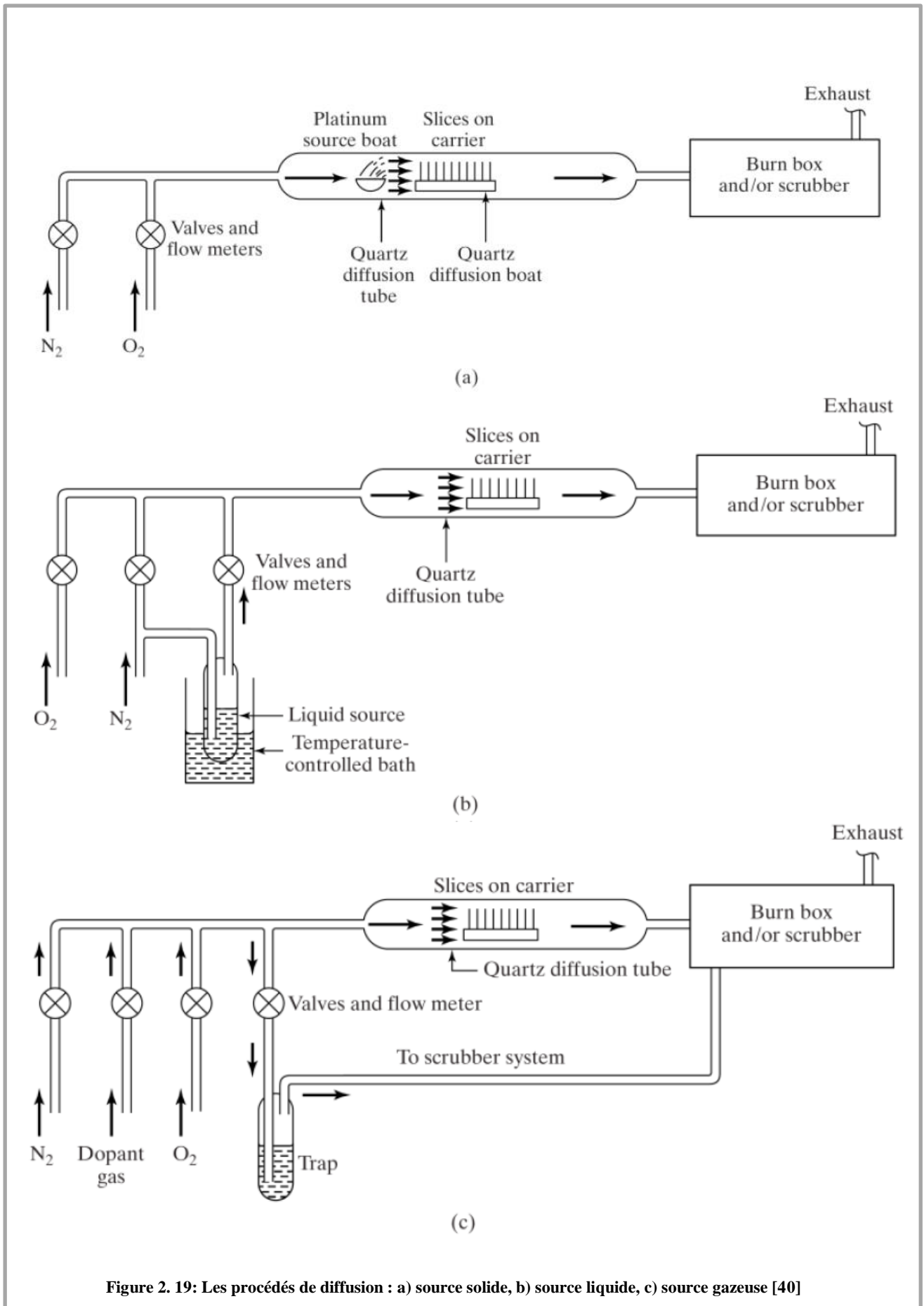
▪ Source solide

Souvent sous forme de plaquettes ou disques, les sources solides sont disposées entre les plaques adjacentes de silicium ou juste à côté. L'azote et l'oxygène sont utilisés comme gaz porteurs, leurs débits à l'intérieure du tube sont contrôlés. Le principale avantage de telles sources est que chaque plaquette en silicium aye sa propre source, donc il y'a relativement peu de variation dans les valeurs de la résistance carrée. Parmi les sources solides, on distingue [43] [45] :

- **Le nitrure de bore (BN)** : Cette source nécessite une pré-activation sous ambiance gazeuse oxygénée (25%) pour former une couche de surface riche en oxyde de bore (B_2O_3) [46] .
- **SiO2 dopé en Bore** : Ce sont des plaquettes en céramique ou en silicium, dopées sur leurs deux faces par la silice (SiO_2). Le dopage est réalisé par un mélange gazeux ayant une fraction contrôlée de $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ et déposé par APCVD²¹ [45].

Les techniques de dopage par source solide exigent l'utilisation de l'espace à l'intérieur du tube ce qui réduit le nombre de wafers pouvant être dopés simultanément. Elles nécessitent aussi une étape supplémentaire d'activation, qui est largement responsable à la réduction de la durée de vie des porteurs de charge [45]. Un autre enjeu avec les sources de BN est la perte graduelle en bore à fur et à mesure de son utilisation. Cela signifie que la résistance des wafers doit être soigneusement surveillée pour déterminer quand les sources doivent être remplacées [45].

²¹ APCVD : atmospheric pressure chemical vapor deposition



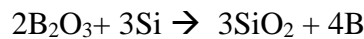
B. Description chimique des étapes de réalisation d'un dopage type P (BBr₃ en exemple)

La diffusion du bore dans le silicium exige généralement des températures compris entre 850 et 1150°C, selon la source du bore utilisée.

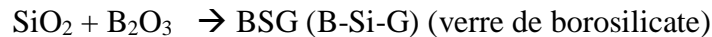
En première phase, la diffusion consiste en un dépôt primaire d'oxyde de Bore (B₂O₃) sur la surface de la plaquette, obtenu entre 850 et 950°C selon la réaction suivante [45] [47] [48] :



Ultérieurement, l'oxyde borique et le silicium réagissent en donnant naissance aux atomes de Bore et des molécules du dioxyde de silicium :

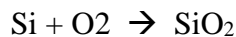


En réagissant entre eux, le dioxyde de silicium et l'oxyde borique forment une couche appelée verre de borosilicate (Borosilicate Glass) déposée en surface de la plaquette :

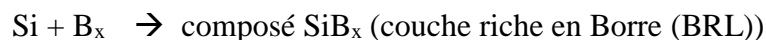


Cette couche devient la source fondamentale de dopage en deuxième phase ; qui consiste à la pénétration du bore en volume du substrat, ou précédemment appelée « redistribution ». Pour avoir une jonction efficace, cette étape nécessite des températures supérieures à 900°C en raison du faible coefficient de diffusion²² du Bore [48] .

Mais la série de réactions ne s'arrête pas là. L'interface devient oxydée par une réaction entre le silicium et l'Oxygène, ce qui se traduit en une diminution de la quantité de bore dopé à fur et à mesure que la concentration en oxygène augmente [47] :



D'autre part, si la source de diffusion est assez importante tout au long du processus, de manière à saturer la surface de la plaquette en atomes dopantes, une couche riche en Bore se constitue (Boron Rich Layer). Cette dernière aie la formule Si-B_x (tel que : 4 ≤ x ≤ 6), et peut agir comme une source de diffusion supplémentaire de bore, mais elle n'est pas uniforme ce qui induit une inhomogénéité dans la couche diffusée [14] :



De plus, Kesler et al. [49] , démontrent qu'une épaisseur de la couche BRL supérieure à 10nm fait dégrader la durée de vie des porteurs de charges en dessous de 1000 μs. Le graphe suivant permet de voir l'impact de l'épaisseur de la couche riche en bore sur la durée de vie des porteurs :

²² Coefficient de diffusion : c'est une mesure de la mobilité des atomes, il est proportionnel directement à la fréquence de saut des atomes

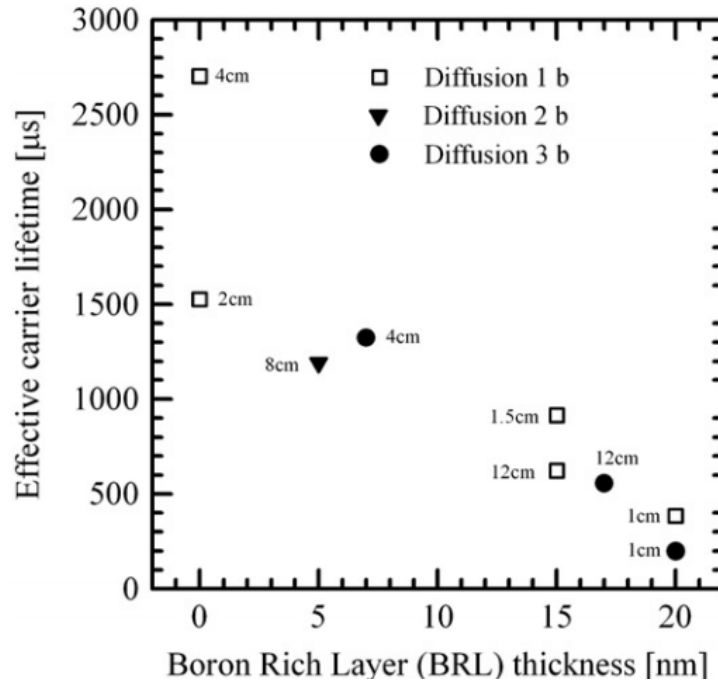
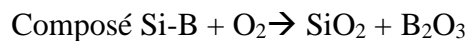


Figure 2. 20: relation entre l'épaisseur du BRL et la durée de vie des porteurs

Finale­ment, la couche du verre de borosilicate et la couche riche en Bore devraient être enlevé. Un bain d'acide Fluorhydrique est suffisant pour la suppression de la couche BSG. Pour la partie BRL, il est premièrement important de tester son existence, ceci est due au fait que la BRL est hydrophile, alors que le BSG est hydrophobe [14]. Le composé Si-B est insoluble dans l'HF contrairement au BSG, son l'enlèvement devient difficile. Heureusement, Le BRL peut réagir avec l'oxygène en formant de nouveau un BSG, qui est soluble dans l'HF [47] :



L'étape de l'enlèvement du BRL fait le sujet de nombreuses recherches ayant le but de diminuer sa constitution durant la phase de diffusion, ou même son élimination en modérant l'ambiance gazeuse et le flux d'oxygène.

Les caractéristiques de la couche ainsi diffusée, c'est-à-dire ; la concentration de dopants en surface et en volume, la profondeur de la jonction, l'uniformité du dopage, seront dépendantes de différentes conditions de diffusion. La durée de diffusion et la température sont des paramètres non négligeables alors, soient même indispensables à prendre en compte pour l'optimisation de n'importe quelle jonction.

C. Procédés de prédépôt du bore :

Après avoir eu une idée sur les sources de bore utilisées et à la chimie de diffusion du bore, on s'intéresse aux différentes techniques envisageables au prédépôt du verre de borosilicate ou le BSG.

▪ Méthode CVD Ou dépôt chimique en phase vapeur :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD- Chemical Vapor Deposition) est une technique permettant le revêtement des substrats de couches minces [50]. Le substrat est chauffé pendant qu'un gaz précurseur coule sur sa surface [51]. En raison de la différence de température, une réaction chimique entre les molécules de gaz et le substrat est produite à l'interface conduisant à la formation d'un solide. Plus le temps passe, plus les molécules de gaz sont adsorbées²³, ce qui permet la densification d'un solide et l'obtention de la couche mince [43]. Cette couche est en fonction des paramètres du réacteur (pression, apport énergétique [52]) et le type du substrat en lui-même [51].

La figure suivante permet de voir la succession des étapes permettant le dépôt de la couche mince [53]:

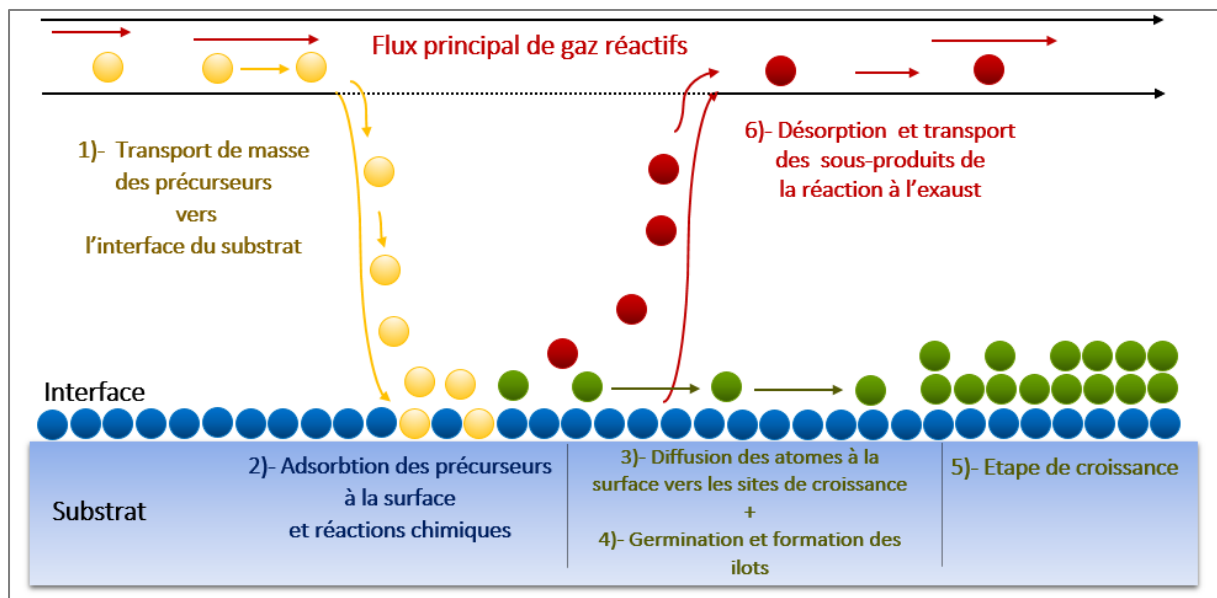


Figure 2. 21: schéma d' descriptif d'un dépôt chimique en phase vapeur

Le CVD est devenu la principale méthode de dépôt des couches minces dans l'industrie des semi-conducteurs en raison de son débit élevé, de sa pureté élevée et de son faible coût de fonctionnement [53]. Les films couches ainsi déposées servent à la passivation électrique, à l'anti-réflexion, et au dopage comme le prédépôt du verre de borosilicate (BSG) formant la zone P de la jonction PN ou la région fortement dopé P+ considérée comme champ de surface arrière. De nombreuses recherches qui visent l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires utilisent la technique CVD dans l'insertion simultanée des deux dopants (phosphore et bore)

²³ Adsorption : est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide.

dans le substrat en silicium, appelée également : co-diffusion. Ce qui réduit le processus de fabrication de la cellule [54] [55].

Il existe deux types de réacteurs CVD thermique : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide.

Un réacteur à paroi chaude : est un four isotherme, dans lequel les multiples substrats sont placés. L'ensemble de la chambre est chauffé, le dépôt se produit sur les substrats mais également sur les parois de la chambre. Ceci provoque l'épuisement des réactifs. Les réacteurs à paroi chaude doivent être fréquemment nettoyés pour réduire l'écaillage des particules des parois qui peuvent contaminer les substrats. La figure 36 montre un réacteur CVD à paroi chaude basse pression typique.

Dans un réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, généralement par induction, par chauffage, ou par rayonnement. Dans ce cas, le dépôt se produit sur la zone de température la plus élevée. Le dépôt se fait donc uniquement sur le substrat, et les parois plus froides du réacteur restent propres. Alors, la contamination particulaire est réduite puisqu'il n'y a pas de dépôt formé sur les parois du réacteur. Et comme la décomposition ne se produit que sur le substrat, il n'y a pas d'épuisement des gaz sources [51].

La pression de fonctionnement d'un réacteur CVD a un effet important sur le taux de dépôt. En effet, Les réacteurs à pression atmosphérique (APCVD) ont une grande couche limite²⁴ qui a un impact assez critique dans la diffusion, c.-à-d. : plus celle-ci est grande, plus la diffusion de réactifs devient difficile est non-uniforme, résultant à un dépôt non-uniforme en surface du substrat. Inversement, les réacteurs à basse pression (LPCVD) ont une couche limite presque inexistante, ce qui permet aux réactifs se diffuser plus facilement dans le substrat. Cependant, la température doit soigneusement être modérée, car le taux de dépôt dans ce cas devient fortement lié à elle. Le schéma du réacteur LPCVD²⁵ est inclut dans l'illustration suivante [51]:

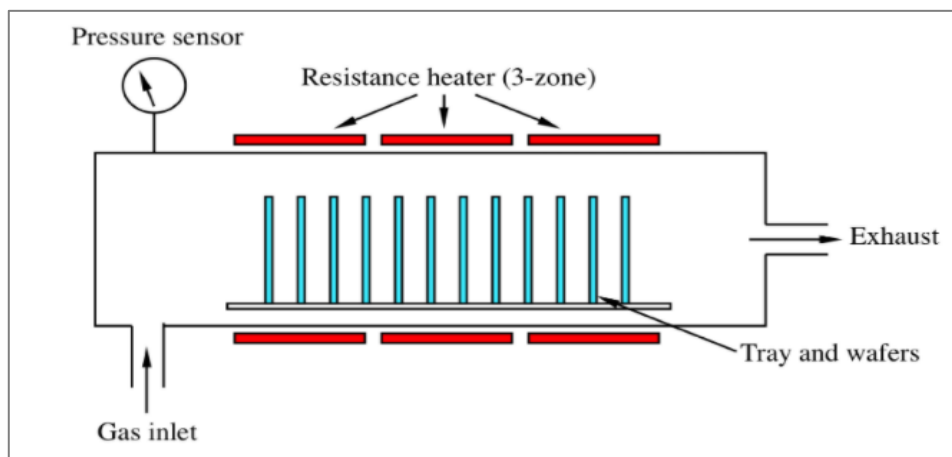


Figure 2. 22: Schéma d'un réacteur LPCVD à paroi chaude utilisé dans le revêtement de substrats de silicium

On trouve également le CVD amélioré par plasma (PECVD), parfois appelé « plasma-assisted » (PACVD). Celui-ci a l'avantage d'utiliser un budget thermique inférieur aux autres techniques CVD, car les réactions activées par plasma se produisent à des températures beaucoup plus

²⁴ Couche limite : est la zone d'interface entre la surface du substrat (vitesse nulle) et le gaz en mouvement.

²⁵ LPCVD : Low pression chemical vapor deposition

basses que celles en CVD thermique. Par exemple, le CVD thermique du nitrure de silicium se produit entre 700 - 900 °C, tandis que le processus PECVD équivalent est entre 250 - 350 °C, [53] [51], ou même entre 100 - 400°C [52].

Tout d'abord, la chambre de réaction est vidée par une pompe mécanique pour créer un environnement propre de dépôt. Par la suite, le gaz précurseur sera lancé dans la chambre, sa stabilisation peut prendre pas plus d'une minute. A ce moment, une haute tension doit être appliquée (ou champ électrique) pour ioniser les molécules gazeuses. Cette ionisation, rend les molécules actives chimiquement, celles-ci viennent interagir avec l'interface du substrat et forment un dépôt solide sous forme d'une couche mince.

L'application de la tension électrique n'est pas aléatoire, mais selon une fréquence optimale, ce qui permet le control des réactions [56]. Elle est réglée de sorte que l'ionisation est activée dans un intervalle de temps précis (T_{on}), puis désactivée pendant une seconde durée (T_{off}) induisant à l'interaction entre les molécules ionisées et le dépôt sur le substrat [14]. Le schéma suivant présente le procédé de dépôt par PECVD [37] :

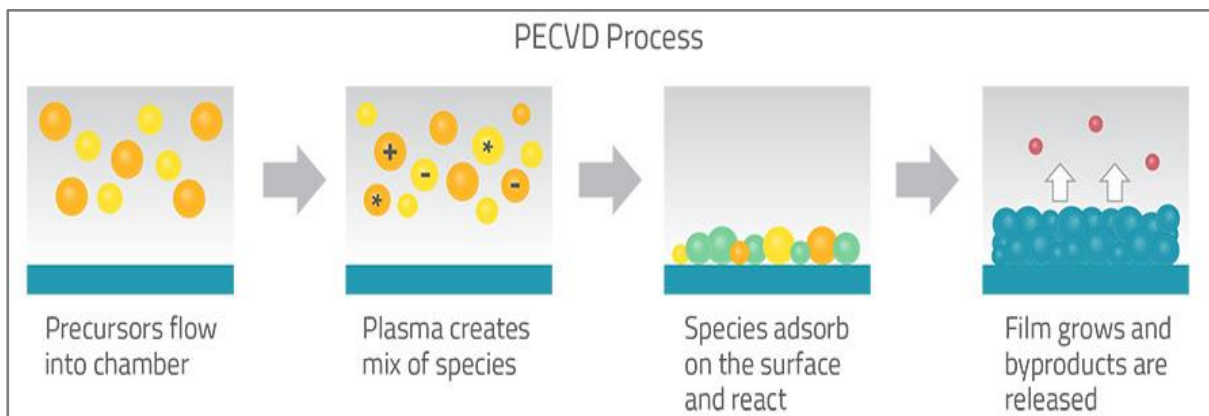


Figure 2. 23: schématisation du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

La croissance de la couche déposée évolue en fonction du temps, donc pour avoir une épaisseur désirée de la couche, le processus doit être déroulé pendant un temps précis. Quand le temps du dépôt est achevé, On arrête l'alimentation en gaz précurseurs et en tension. Finalement, pour faire sortir les substrats, les gaz à l'intérieur de la chambre de réaction doivent être évacués sous azote, et la pression sera ajustée à celle de l'atmosphère ambiante.

On distingue plusieurs type de plasma, celui utilisé dans le photovoltaïque est un plasma froid [57].

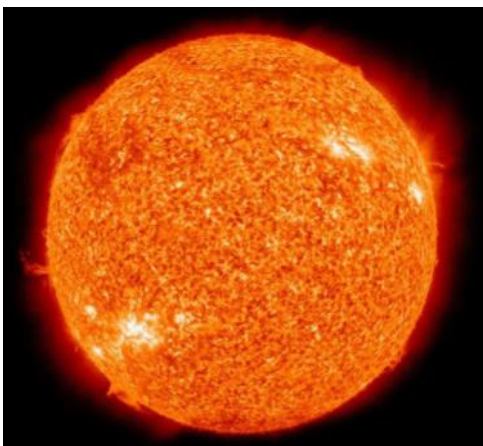


Figure 2. 25: plasma chaud

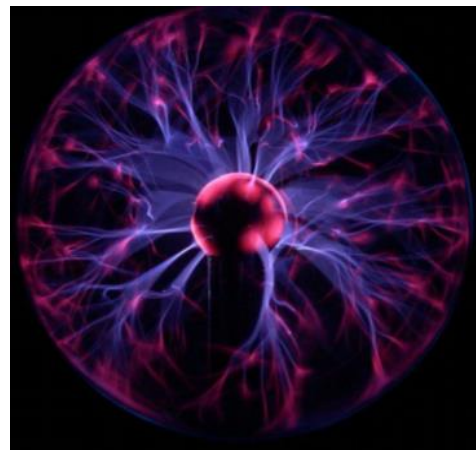


Figure 2. 24: plasma froid

▪ **Méthode de pulvérisation chimique ou Spray-in :**

Initiée en 1980 [58], cette technique consiste à la pulvérisation d'une émulsion (source dopante) sur un substrat de silicium. Tout d'abord, la source dopante est propulsée jusqu'à la chambre d'atomisation grâce à une pression de propulsion assistée par un gaz inerte. A ce stade (chambre d'atomisation), elle sera convertie en micro gouttelettes par l'intermédiaire d'une seconde pression dite : d'atomisation. Afin de garantir l'uniformité de la pulvérisation sur toute la surface de l'échantillon, un port-substrat mobile (chariot) se déplace sous une buse de pulvérisation à écoulement continu. La vitesse du support est généralement environ 7 cm / min [59]. Une fois que la pulvérisation terminée, les substrats subissent un séchage préliminaire pour la solidification de la source. Pour avoir le profil de dopage final, les substrats sont traités à haute température (850 – 1000 °C) avec des temps variables selon le profil de jonction désiré [60].

La quantité de dopant déposée et son épaisseur sont précisément contrôlées par différents paramètres comme : les deux pressions (d'atomisation et de propulsion), la variation de la distance atomiseur-substrat, la vitesse de balayage de l'atomiseur, le pas d'avancement du chariot (porte substrat), ainsi que la viscosité de la solution [60] [59]. On note que le dépôt s'effectue à température ambiante sur une face sans avoir recours au masquage ou à la protection de l'autre face ; ce qui limite le nombre d'opérations technologiques. La figure suivante schématise le principe de la technique [60] [59]:

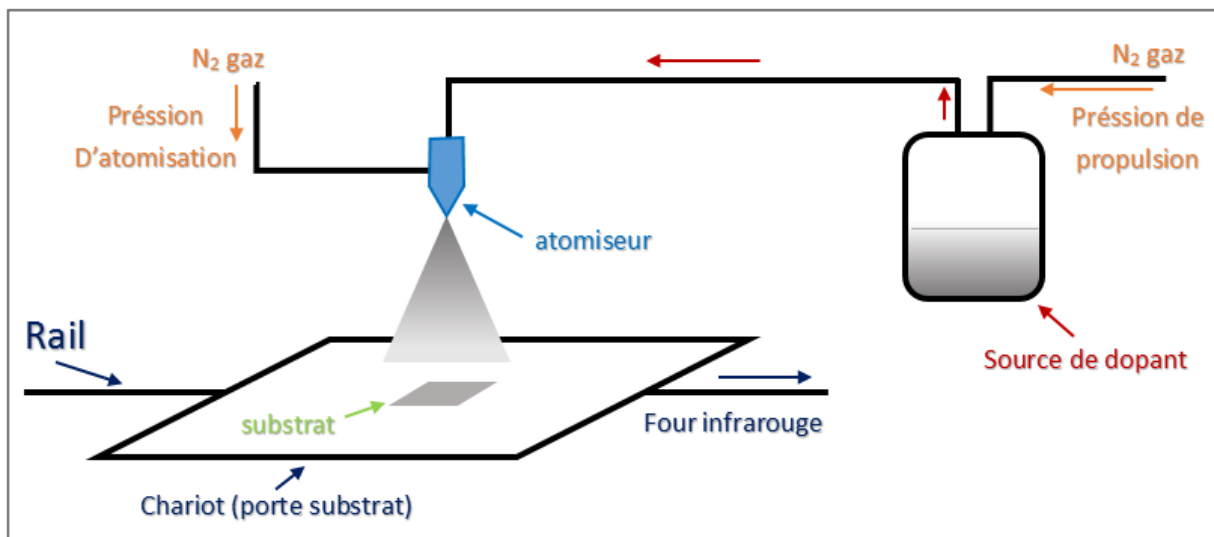


Figure 2. 26: Technique d'atomisation "Spray"

Le type de dopage obtenu dans ce procédé est en fonction de la source, soit N ou P. Mais elle permet également la formation d'un champ de surface arrière en Bore avec différents source diluées ; comme de l'acide de bore dilué dans de l'eau dés ionisée, et le borosilicate-film dilué à l'éthanol [59]

▪ **Méthode de rotation ou Spin-on :**

L'émulsion dopante est déposée, au centre de la plaquette en silicium. Cette dernière est fixée sur un support animé d'un mouvement de rotation à une vitesse généralement comprise entre 500 et 4000 tr/mn. En faisant tourner le 'spinner', l'émulsion s'étale sur toute la surface [58] par effet de la force centrifuge. Sa quantité est optimisée selon la dimension de la plaquette. Par la suite, les wafers subissent une cuisson sur une plaque chauffante généralement sous basse température (100C° - 350C°) pendant quelques minutes pour éliminer la quantité de dopant en excès. Au final, elles subiront un traitement thermique à haute température qui permettra la diffusion du dopant dans la plaquette [36].

Le schéma qui illustre le dépôt par rotation est donné par [58] :

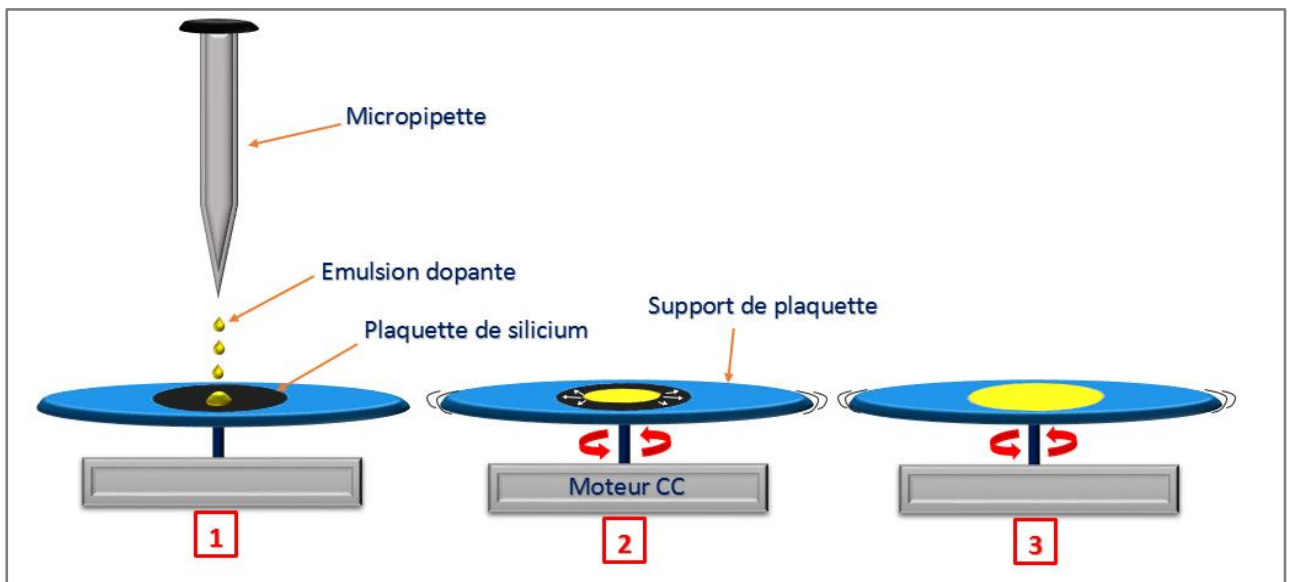


Figure 2. 27: Technique de Rotation ou Spin-On

Avec cette méthode, « Lee » [36] est arrivé à un rendement de 14.6% pour des cellules en silicium cristallin utilisant un champ de surface arrière en bore. D'autre part, « Akash » et al. [61] Avaient rapporté un rendement de 14.74%. Mais un résultat plus pertinent est obtenu par « Kim » et son équipe : soit 19.2% [62]. La source de bore utilisée dans ces recherches est l'acide borique.

La technique de rotation permet non seulement la création de la jonction PN, mais aussi la jonction p+/p, ou même le dépôt de la couche antireflet [58].

Cette méthode exige un faible budget thermique et présente l'avantage d'être rapide ; par exemple, la formation d'un émetteur prend un temps total de 6min par Spin-on, contre 60min en diffusion conventionnelle. Le procédé de fabrication de la cellule solaire est amélioré par ce fait et le coût total est par conséquent réduit [61].

▪ Le dépôt par sérigraphie

Ce procédé est largement utilisé pour l'impression des contacts métalliques [38]. Mais est aussi valable pour le dopage P et N des substrats en silicium [63] [64].

La pâte dopante ou DP (Ang : *doping paste*) de viscosité appropriée est un mélange de dopant, de résine et de solvant [58]. Le mélange est étalé grâce à une raclette sur le tamis contenant le motif à imprimer, et sous lequel est déposée la plaquette. Par la suite, la couche imprimée est séchée et dégraissée dans un four à lampes infrarouges à convoyeur. Cette deuxième étape permet la suppression de la résine et du solvant, c'est uniquement les molécules du dopant qui restent. A ce stade, le substrat subira un recuit à une température supérieure à 850 °C ; pour la diffusion des molécules dopantes en volume du substrat et la formation de la jonction [65]. Les paramètres de la jonction dépendent uniquement de la température et du temps de recuit. On peut comprendre ces étapes par l'illustration suivante [58] :

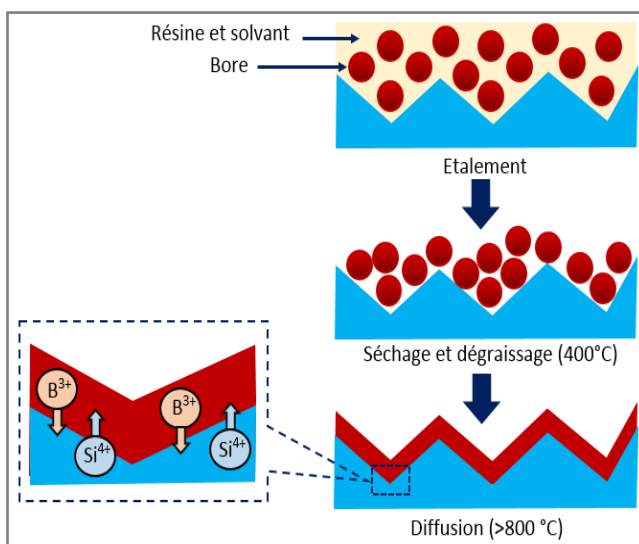


Figure 2. 28: Concept de formation d'une couche PP+ avec une pâte dopée type P



Figure 2. 29: sérigraphie de la pâte d'aluminium en face arrière/ CRTSE

Ce procédé est caractérisé par une automatisation facile pour la production de dispositifs en continu et à l'air libre, avec un faible investissement en équipements. De plus, les mesures de la résistance carrée par cette méthode ont révélé une meilleure homogénéité en toute la surface du substrat, ceci est expliqué par l'uniformité de dépôt. D'autres part, cette méthode ne résulte ni matière résiduelle ni la couche riche en bore ou « BRL » [65].

2.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mettre en valeur l'état de l'art de l'utilisation du BSF et de sa principale fonction dans les cellules solaires. Nos recherches nous ont permis également de présenter de nombreux travaux ayant mis en évidence la valeur ajoutée du champ de surface arrière et l'influence des propriétés de sa couche (profondeur, concentration, résistance, matériau...etc.) vis-à-vis des performances de la cellule solaire. Cette valeur ajoutée se manifeste clairement dans l'amélioration des propriétés I_{cc} , V_{co} , η , et EQE.

Nous avons aussi cité les différentes sources de Bore et leurs différents états (solide, liquide, gazeux). Finalement, nous avons abordé les méthodes de prédépôt du Bore les plus courantes dans le domaine photovoltaïque.

Chapitre

III. Notions sur la diffusion thermique dans le Silicium

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'établir les notions de base concernant la diffusion thermique dans le silicium. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux étapes de diffusion, liées à la formation du champ de surface arrière en Bore (B-BSF) ou jonction P+.

La formation de cette jonction est obtenue par dopage. Ce dernier est possible dans les semi-conducteurs grâce à l'introduction d'atomes (impuretés) dans le cristal, possédant une valence différente de celle des éléments composant le semi-conducteur. Ce dopage permet alors de contrôler la concentration de charges et donc la conductivité du semi-conducteur. Il existe différents procédés permettant la réalisation du dopage dont : la diffusion thermique [14] [66].

Dans un premier temps, on va définir la diffusion dans le silicium selon les équations de Fick. Deuxièmement nous abordons le cas de la diffusion du bore dans le silicium. Par la suite nous identifions les mécanismes atomistiques de diffusion du bore. Finalement, nous nous intéresserons aux différents paramètres qui influent ces mécanismes ainsi qu'aux réactions chimiques ayant lieu entre le Bore et le Silicium.

3.2. Définition

La diffusion est une migration d'atomes d'une zone à autre. Elle est causée par un déséquilibre de variables thermodynamiques (différence de concentration en impuretés dans notre cas), et est sollicitée par un apport énergétique suffisamment important. Ce phénomène de diffusion a un principal but : rétablir la stabilité et l'équilibre en concentration dans le matériau. Donc, Ces deux paramètres (le gradient de concentration, et l'apport de l'énergie thermique) sont des conditions fondamentales de toute diffusion.

A. Diffusion, et lois de Fick

Les lois de Fick fondée en 1855, sont la base de la plus part des modèles macroscopiques de diffusion des dopants dans le silicium. Selon Cojocar-Miredin [66] et de Bazer-Bachi [14], sa **première loi** affirme que le flux d'impuretés est proportionnel au gradient de concentration en impuretés :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C \quad . 2$$

Avec :

J : Le flux d'impuretés en [atomes/ (cm².s⁻¹)]

C : La concentration en impuretés en [cm⁻³]

D : Coefficient de diffusion de l'impureté dans le silicium en [cm².s⁻¹]

Le signe négatif traduit le fait que les impuretés migrent de la zone la plus concentrée vers celles de faible concentration ; pour rétablir l'homogénéité des concentrations. Cette équation n'est valable que dans le cas le plus simple où l'espèce diffusante est soumise uniquement à son gradient de concentration.

Plus généralement, au cas où le matériau est non isotrope ou subit une déformation, le flux devient une grandeur vectorielle ; le coefficient de diffusion est donc un tenseur. Puisque le silicium est isotrope en vue de sa structure cristalline cubique, et en considérant qu'il n'est pas soumis à des contraintes ; On écrit la première loi de Fick en équation à une dimension, le coefficient de diffusion devient donc un scalaire :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad .3$$

D'autres forces motrices peuvent entraîner la migration des espèces diffusantes tel que : le champ électrique, le gradient de potentiel chimique, le champ de contrainte, etc. Sous l'effet de ces forces, l'impureté acquiert par conséquence une vitesse stationnaire u , le flux devient proportionnel directement à cette vitesse :

$$J = u C \quad .4$$

- Le flux général est donné par la somme des deux équations précédentes :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} + u C \quad .5$$

L'équation se compose alors de deux termes, le premier appelé « Fickien » qui décrit la contribution du gradient de concentration, le second est un terme d'entraînement appelé « Nernstien » traduisant la contribution de toutes les autres forces motrices.

- Dans le cas où l'entraînement est dû à un champ électrique l'équation 5 devient :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} + \mu E C \quad .6$$

Avec :

μ : La mobilité [$m^2.V^{-1}.s^{-1}$],

E : Le champ électrique ($V.m^{-1}$), Son signe dépend de la charge portée par l'impureté

Ce champ électrique traduit le fait que les atomes dopants sont introduit dans le silicium sous forme ionisée, il y'a donc un déplacement de charge électriques (électron et trou) lors de la diffusion. En raison de la différence entre leurs mobilités, ce champ est induit pour recréer l'équilibre, son rôle est de ralentir les espèces rapides, et de solliciter le déplacement des unes plus lentes. Il est donné par la formule suivante [14]:

$$E = -\frac{kT}{q} \times \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \quad .7$$

n : la concentration d'électrons libres

K : constante de Boltzmann

q : $1.6 \cdot 10^{-19} C$

T : Température [K]

- Finalement, l'équation générale d'un flux d'impuretés soumis à un gradient de concentration et à un champ électrique est :

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \pm \mu \frac{kT}{q} \times \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} C \quad .8 \quad \text{Avec :} \quad \mu = \frac{qD}{kT} \quad .9$$

B. L'équation de diffusion du Bore dans le silicium :

L'implantation du bore dans le silicium permet la densification des trous dans la bande de valence, car il a un électron en déficits dans sa couche de valence. Dans ce cas il devient un élément accepteur d'électron. Pour permettre sa migration et sa propagation dans le silicium, il est important de lui satisfaire de hautes conditions de température pour qu'il devienne un ion mobile chargé négativement. La réaction suivante illustre cette transformation [66] :



h^+ : la concentration en trous dans la bande de valence

Avec : $[B^-]$: la concentration du bore dans le silicium

- L'équation de Fick pour la diffusion du bore dans le silicium devient :

$$J = -D \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} - \frac{[B^-]}{n} \times \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad .10$$

- La concentration en trous et du bore sont reliés par l'équation de neutralité comme ainsi :

$$p^2 = n_i^2 + p[B^-] \quad .11$$

Avec : n_i : la concentration intrinsèque d'électrons dans le Si

p : concentration en trous

- Le flux d'impureté devient [66]:

$$J_B = -\chi D \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right) = -D_{eff} \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right) \quad .12$$

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

Avec :

$$\chi = \frac{2p^2}{(p^2 + n_i^2)} \quad .13$$

La valeur de χ peut varier de 1 (pour des faibles dopages ($n \approx n_i$)) à 2 maximum (à très fort dopage ($n \gg n_i$)). En effet, pour la valeur maximale, l'effet du champ électrique interne entraîne une valeur de coefficient de diffusion deux fois plus grande et donc à une accélération de la diffusion dans le volume, et une réduction du gradient de concentration en surface car il aide le

déplacement des ions dans la région dopée. Ceci révèle une augmentation de la longueur de diffusion grâce au champ électrique.

C. Deuxième loi de Fick :

Elle décrit l'évolution temporelle de la concentration de l'impureté dans le matériau. Elle s'écrit dans le cas d'un système conservatif (ni perte ni formation d'impureté diffusante) en étant soumises à plusieurs forces [14] [66]:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - u \frac{\delta C}{\delta x} - C \frac{\delta u}{\delta x} \quad .14$$

Dans le cas du Bore, elle est égale à la divergence du flux de Bore :

$$\frac{\partial [B^-]}{\partial t} = - \frac{\partial J_B(x, t)}{\partial x} \quad .15$$

Au final, en substituant 11 dans 13, l'équation générale de la diffusion du Bore dans le silicium est :

$$\frac{\partial [B^-]}{\partial t} = D \left[\frac{2p^2}{(p^2 + n_i^2)} \times \frac{\partial^2 [B^-]}{\partial x^2} + \frac{4p^3 n_i^2}{(p^2 + n_i^2)^3} \times \left(\frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right)^2 \right] \quad .16$$

La fonction principale des lois de Fick est la connaissance de **la variation de la concentration en impuretés en fonction du temps et de l'espace**, dénommé autrement : **profil de concentration** ou **de dopage**. La résolution nécessite cependant des méthodes numériques. En revanche, il existe des cas spéciaux dont la résolution est simple :

▪ Diffusion à partie d'une source infinie :

Quand la source de dopant est infinie, la concentration en impuretés à la surface C_s du substrat atteint son maximum, appelé solubilité limite. Ce seuil ne pourra plus être dépassé et par conséquent la concentration de dopant devient constante. Cette diffusion est appelé **Prédépôt**.

Pour connaître le profil de cette diffusion, On résout la deuxième équation de Fick selon les conditions suivantes [14]:

- ✓ $C(0, t) = C_s$, concentration en surface constante est égale la solubilité limite (régime transitoire négligé)
- ✓ $C(\infty, t) = 0$, la concentration à longue distance est nulle durant toute la diffusion.
- ✓ $C(x, 0) = 0$, à l'instant initial, la concentration dans tout le matériau est nulle.

La résolution donne :

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad .17$$

Le terme $2\sqrt{Dt}$, désigne la profondeur de diffusion de l'impureté. Elle englobe environ 90% de la dose totale ayant diffusé dans le substrat. Cette résolution permet de déduire que pour ces conditions, le profil de concentration varie selon la fonction erreur complémentaire

▪ **Diffusion à partir d'une source constante :**

Appelé aussi **étape de redistribution** car, au temps initial, une mince couche de dopant existe déjà en surface du matériau. Cette dernière va être diffusée par la suite dans le substrat.

On pourra assimiler la quantité d'espèces diffusante déposée par Prédépôt pendant un temps t_p par Q selon la relation suivante [14]:

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_s \sqrt{Dt_p} \quad .18$$

Pour calculer le dopage obtenu lors de la redistribution, On doit mettre les conditions initiales suivantes pour la résolution de la deuxième loi de Fick :

✓ A $t=0$, le profil de concentration correspond à celui obtenu pendant le prédépôt :

$$C(x, 0) = \operatorname{erfc} \left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt_p}} \right) \quad .19$$

- ✓ La concentration à grande distance est nulle pendant toute la diffusion. : $C(\infty, t) = 0$
- ✓ En surface, le gradient de concentration est nul :

$$\left| \frac{\delta C}{\delta x} \right|_{(0,t)} = 0 \quad .20$$

La résolution révèle un profil de dopage variant selon une gaussienne dans le substrat :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad .21$$

Pendant le prédépôt, faire varier le temps va faire varier la profondeur de diffusion, la concentration en surface restant constante, égale à la solubilité limite C_s . Pendant la redistribution, faire varier le temps va faire varier la profondeur de diffusion et la concentration en surface. La redistribution permet donc d'ajuster le profil. Ce fait est simulé ainsi [14] [66]:

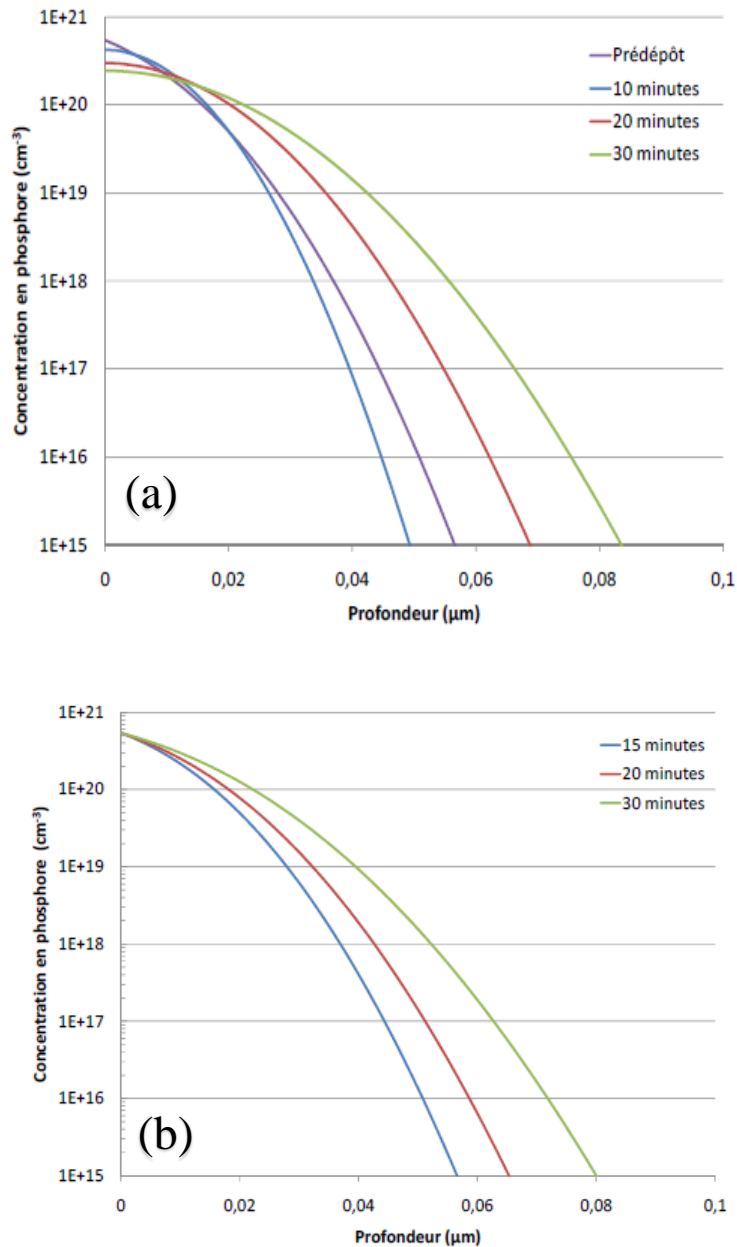


Figure 3. 1: Profils de concentration du phosphore simulés après redistribution (a) , et de prédépôt (b)

Par contre, si la température de diffusion varie, pour des temps fixés de prédépôt et de redistribution, la concentration en surface ainsi que la profondeur de pénétration varieront, que ce soit pendant le prédépôt, ou pendant la redistribution

3.3. Mécanisme Atomistiques de diffusion dans le silicium :

Après avoir parlé de la diffusion à l'échelle macroscopique, il nous est nécessaire maintenant de connaître comment ces impuretés puissent s'intégrer et diffuser dans le matériau ? Pour ceci, On se lance dans cette nouvelle section pour découvrir quel mécanisme microscopique en est responsable à la diffusion [67] [68].

A. Rappel sur les défauts ponctuel dans le silicium :

En point de vue cristallographique, le silicium à une structure cubique diamant avec un paramètre de maille égale à 5.43 \AA . Sa densité atomique est de $5.1022 \text{ at.cm}^{-3}$ et la distance interatomique est de 2.35 \AA .

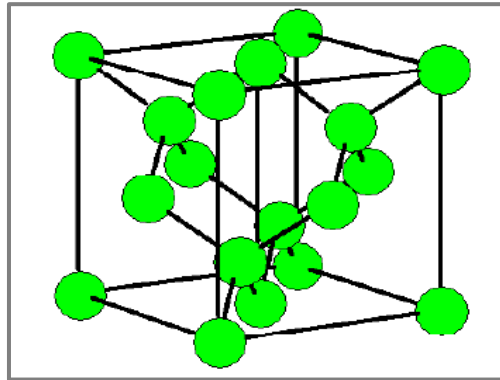


Figure 3. 2: structure cristallographique du silicium

Deux types fondamentaux de défauts ponctuels existent dans le silicium :

- **La lacune** (notée V (Vacancy en anglais)) : il correspond à un atome manquant dans le réseau cristallin parfait.
- **L'auto-interstitiel** : représente un atome intercalé dans le réseau périodique du silicium.

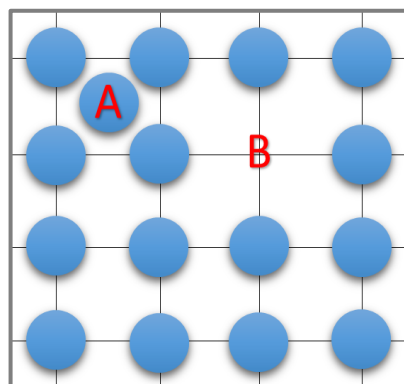


Figure 3. 3: représentation des défauts ponctuels A : auto interstitiel, B : Lacunaire

Ces deux types donnent naissance à d'autres défauts plus complexes comme la bilacune, l'agrégat, et la boucle de dislocation. [67] [68]

B. Défauts, et mécanisme de diffusion :

La migration des atomes d'une zone à autre se fait principalement dans les semi-conducteurs à travers les défauts ponctuels présents (intrinsèque ou extrinsèque) dans le réseau cristallin, ces défauts facilitent le trajet de l'atome d'une région à autre.

Du coup, la diffusion des dopants n'est possible que par un couplage avec un défaut ponctuel. Ce couplage donne lieu à des mécanismes complexes de diffusion. Ces derniers se diversifient selon la nature de l'impureté. Il est aussi nécessaire de mentionner que les dopants deviennent actifs uniquement en se positionnant dans un site substitutionnel. Les mécanismes de diffusion sont principalement [67] :

▪ Mécanisme lacunaire :

Comme son nom l'indique, l'occurrence de ce mécanisme exige la présence de lacune au voisinage de l'atome dopant. La diffusion s'effectue par échange de site entre l'impureté et la lacune mais également en raison de la forte énergie de liaison existante entre la lacune et le dopant. Il en résulte donc une migration des complexes dopant-lacune. Le processus se renouvelle alors pour que l'impureté dopante effectue d'autres sauts supplémentaires. La figure suivante illustre ce mécanisme [68] [66] :

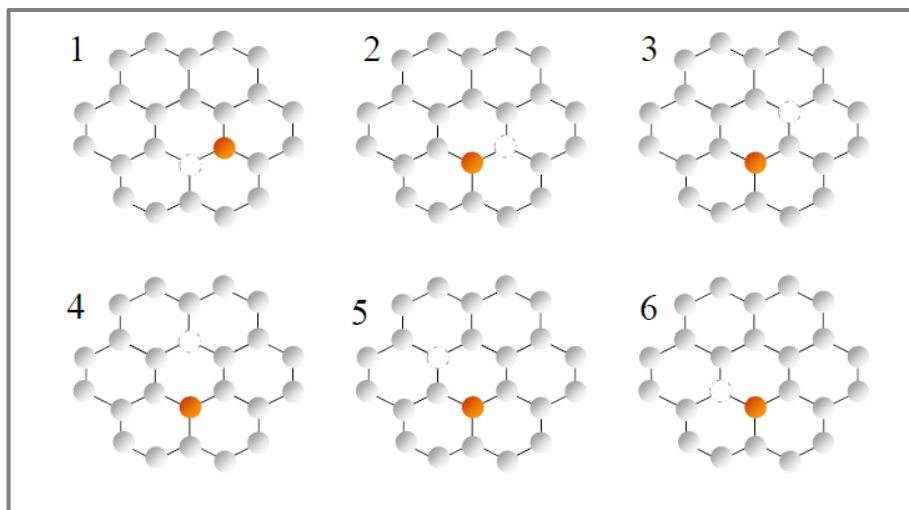


Figure 3. 4: schéma illustrant le mécanisme de diffusion lacunaire

▪ Mécanisme interstitiel :

Le plus simple des cas, est que l'impureté saute de site interstitiel en site interstitiel. L'impureté parcourt alors des distances importantes, traduisant des coefficients de diffusion très élevés. Plus complexe que ça, il en existe deux mécanismes [66] [68]:

○ Le premier est assisté par des auto-interstitiels ;

Quand un auto-interstitiel arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, il peut interagir avec elle pour former une paire dopant/auto-interstitiel. L'auto-interstitiel et l'atome de dopant se partagent alors un site du réseau et cette entité est appelé un interstitiel mixte dissocié. Cette paire peut ensuite diffuser suivant la séquence de saut décrite sur la figure :

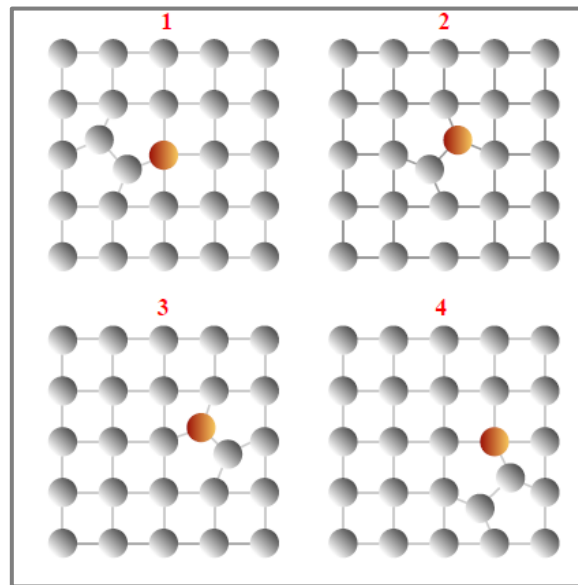


Figure 3. 5: mécanisme auto-interstitiel

- **Le second** est mis en évidence par Gösele et al. C'est le **mécanisme "kick-out"** ;

L'impureté substitutionnelle est éjectée de son site par un auto-interstitiel, ce qui en résulte la création d'une impureté interstitielle. Cette dernière va migrer rapidement pour reprendre un site substitutionnel en délogeant un atome de silicium de son site substitutionnel.

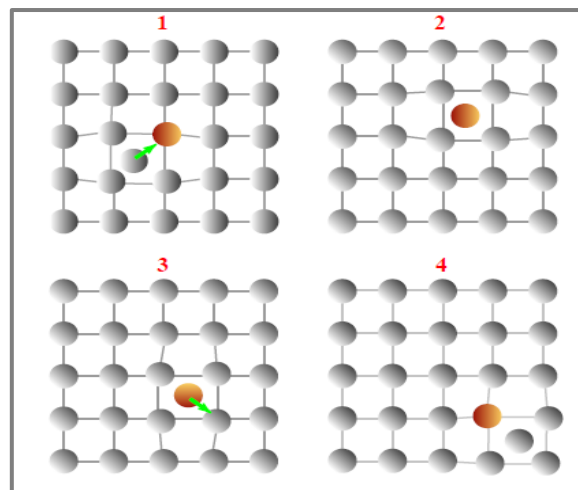


Figure 3. 6: mécanisme Kick-out

Pour la diffusion du bore dans le silicium, des études expérimentales ont montré que sa diffusion s'effectue préférentiellement suivant le mécanisme interstitiel [66]

C. Facteurs influençant la diffusion dans le silicium

▪ **Le coefficient de diffusion :**

Grace au mécanisme de diffusion précédemment présenté, On peut affirmer que les défauts servent de « véhicule » au dopant pour la diffusion. Mais c’est aussi dû aux propriétés du matériau dopant. Autrement dire, chaque matériau a par exemple, un coefficient de diffusion intrinsèque différent d’un autre. La formule générale de toute espèce diffusante dans le silicium est donnée par la relation d’Arrhenius suivante [67] :

$$D_i = D_{io} \exp \left(-\frac{Q_A}{kT} \right) \quad .22$$

D_{io} : facteur de fréquence/ou entropie, il est lié à la fréquence de saut atomique du dopant et correspond à la somme de la variation d’entropie liée à la formation des défauts et les migrations des atomes.

Q_A : Energie d’activation de la diffusion, Elle correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l’atome et de l’énergie de formation des défauts [69].

T : la température absolue (en Kelvin) paramètre

K : constante de Boltzmann

La figure suivante décrit les coefficients de diffusion des différents dopants dans le silicium. Le tableau quant à lui donne les équations qui permettent la détermination du coefficient de diffusion dans le silicium en fonction de la température [67].

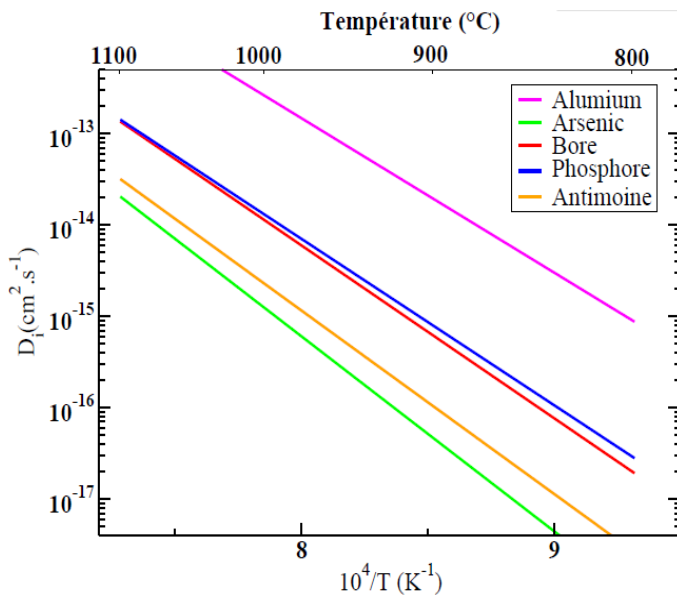


Figure 3. 7: coefficients de diffusion intrinsèques pour différents matériaux

Dopant	$D_i (cm^2.s^{-1})$
B	$7.87 \cdot \exp \left(-\frac{3.75eV}{kT} \right)$
As	$68.6 \cdot \exp \left(-\frac{4.23eV}{kT} \right)$
P	$2.53 \cdot \exp \left(-\frac{3.61eV}{kT} \right)$
Sb	$12.9 \cdot \exp \left(-\frac{3.98eV}{kT} \right)$
Al	$4.73 \cdot \exp \left(-\frac{3.35eV}{kT} \right)$

Tableau 3. 1: les équations permettant de déterminer le coefficient de diffusion dans le silicium

D’après ces graphes, On peut dire que la diversité des ordres de grandeur du coefficient de diffusion reflète simplement, les différents mécanismes microscopiques par lesquels un atome peut se déplacer dans le silicium .De plus la brusque variation de ces coefficients en fonction de la température attestent que la diffusion est un phénomène activé thermiquement [68] .

▪ **La solubilité limite du Bore dans le silicium (C_E) :**

Physiquement, la limite de solubilité à l'équilibre correspond à la concentration en bore maximale pouvant être incorporée en position substitutionnelle (donc électriquement active) dans le réseau de silicium.

A basses températures, la solubilité limite est faible, ceci est dû à la formation de petits amas contenant du bore et du silicium interstitiel, ces derniers vont désactiver une forte quantité de bore. Inversement, ces amas ne seront plus stables à haute températures, ils se dissolvent conduisant ainsi à une augmentation de la quantité de bore active, donc à une augmentation de la limite de solubilité [68].

En revanche, des phénomènes de précipitation surviennent si le dopage dépasse la concentration correspondante à la solubilité limite. Des réactions entre les atomes dopants eux même ou avec le silicium se terminant par la formation des composés ou des agrégats. Une fois incorporés dans ces agrégats, les atomes dopants, n'étant plus en site substitutionnel sur le réseau du silicium, ne fournissent plus de charges, ils deviennent inactifs et immobiles. Par conséquent, des concentrations très élevées en atomes dopants entraînent une perte de la charge totale, et une augmentation de la résistance [68].

Deux expressions de la solubilité limite à l'équilibre sont donnée dans le travail de Oana [68], une représentative de la basse température et l'autre à haute température :

- *A basse température* ($T < 800^\circ\text{C}$) la solubilité limite est exprimée par :

$$C_E = 2,82 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{(0,827 \pm 0,137)eV}{kT}\right] \text{ En } [\text{cm}^{-3}] \quad .23$$

- *A haute température* ($T \geq 800^\circ\text{C}$) , elle est exprimée par :

$$C_E = 9,25 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{(0,73 \pm 0,04)eV}{kT}\right] \text{ En } [\text{cm}^{-3}] \quad .24$$

Cette dernière expression permet de calculer la limite de solubilité du bore aux températures dépassant 800°C [66] :

T ($^\circ\text{C}$)	C_E (cm^{-3})
800	$3,5 \times 10^{19}$
900	$6,9 \times 10^{19}$
1000	$1,2 \times 10^{20}$
1100	$1,9 \times 10^{20}$

Tableau 3. 2: limite de solubilité du bore à hautes températures

▪ **L'ambiance gazeuse pendant la diffusion :**

Comme la diffusion se fait dans une enceinte, le profil final de dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement influencé par les débits de gaz précurseurs présents dans l'atmosphère de diffusion. Ces gaz ont le rôle de favoriser l'incorporation du dopant dans le silicium.

Des profils très différents sont observés lorsqu'on introduit de différentes ambiances gazeuses. La figure suivante présente le comportement du profil de dopage du bore sous différentes conditions gazeuses [67].

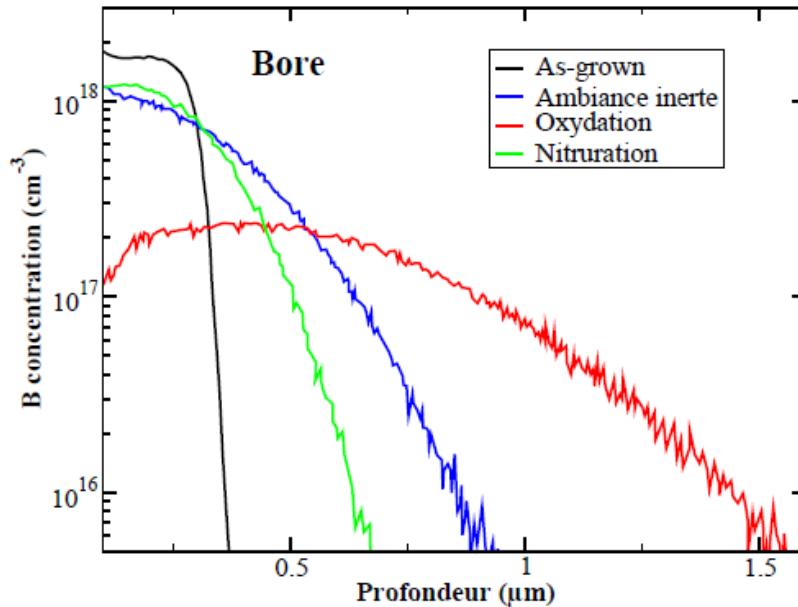


Figure 3. 8: comportement du bore sous différentes conditions gazeuses pendant un recuit à 1000°C pendant 5h

Ces tracés montrent que la présence des gaz comme l'azote et l'oxygène influent fortement sur la distribution du profil de dopage et sa profondeur. Il est également noté que la jonction du bore formée lors d'une ambiance sous oxygène est plus profonde qu'avec d'autres gaz [68].

L'oxygène entraîne l'injection d'auto-interstitiels dans le silicium, ce qui fait augmenter le coefficient de diffusion, favorisant ainsi la répartition des dopants en profondeur. Cependant, le Bore a tendance à interagir avec l'oxyde mieux que le silicium, ce qui explique un coefficient de ségrégation inférieur à 1 (entre 0.1 et 0.3). On observe par ce fait une déplétion dans les premiers microns, et la concentration maximale ne sera plus en surface [14].

Le coefficient de ségrégation est la fraction entre les concentrations en impureté à l'équilibre dans les deux phases (silicium et oxyde), après redistribution [14]:

$$m = \frac{\text{Concentration à l'équilibre de l'impureté dans le silicium}}{\text{Concentration à l'équilibre de l'impureté dans l'oxyde}} \quad .25$$

D'une manière plus générale, Bouhafs [70] affirment que les paramètres influençant la diffusion des atomes dans un matériau sont :

- La nature de la maille du réseau cristallin décrivant la disposition de chaque atome dans l'ensemble.
- La distribution du potentiel et l'homogénéité de sa périodicité au sein du réseau
- La nature des atomes constituant le semi-conducteur.
- La nature d'impuretés dopantes, qui traduit un coefficient de diffusion différent.
- Le temps et la température de diffusion.
- La concentration d'impuretés en surface à introduire dans le volume du semi-conducteur.
- L'ambiance constituée de flux des gaz (Azote, Oxygène, POCl₃, BBr₃, etc.).
- La nature et la densité des défauts cristallins du semi-conducteur.

Dans notre partie expérimentale, On va s'intéresser particulièrement à l'influence de la température et de la durée de diffusion sur le profil de dopage au Bore.

3.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mettre en valeur les notions de base ayant relation avec notre thème de recherche. Nous avons pu y introduire les concepts clés liés à la diffusion thermique permettant la création du champ de surface arrière (BSF). Ces notions sont indispensables à la compréhension des chapitres suivants.

Nous avons en premier lieu abordé la théorie de la diffusion. Par la suite, On a évoqué les principaux paramètres et conditions liés à ce phénomène de transfert d'atomes. Enfin, On a terminé par une description des mécanismes fondamentaux de diffusion, ce qui permet une meilleure compréhension des phénomènes se produisant dans le matériau dopé.

Chapitre

IV. Outils d'investigation

4.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents outils d'investigation utilisés au cours de notre recherche, pour la caractérisation des échantillons. Ce sont également ceux disponibles au centre de Recherche en Technologies des Semi-Conducteur pour l'Energétique (CRTSE), avec pleins d'autres équipements.

Tout d'abord, nous présentons la méthode des quatre pointes ou « *four probe* » que nous avons utilisée pour la détermination de la résistance carrée des plaquettes de silicium type P. En second lieu, nous abordons la méthode de capacité-tension électrochimique (ECV), utilisée principalement pour la détermination du profil de dopage de la couche BSF. On terminera par la présentation du logiciel EDNA 2, utilisé pour la simulation des propriétés électriques de la cellule solaire.

4.2. Mesure de la résistivité par la technique « *Four Probe* » :

La résistivité ρ est une grandeur physique qui se mesure en Ohm-mètre ($\Omega.m$) ; elle quantifie l'opposition d'un matériau au flux du courant ; c'est l'inverse de la conductivité. Cette dernière dépend de la densité des électrons n et trous p libres et leurs mobilités μ_n et μ_p et par d'autres facteurs environnementaux comme la température et l'humidité. La résistivité peut influencer les caractéristiques électriques comme : la tension de seuil, la résistance série, ect ... [71] [72]. Elle s'écrit selon la relation suivante :

$$\rho = \frac{1}{q.(N.\mu_n + p.\mu_p)} \quad .26$$

Les chercheurs et les fabricants sont intéressés par la détermination de la résistivité d'un matériau. Pour se faire, il existe plusieurs méthodes ; mais la technique varie en fonction du type de matériau, de l'ampleur de la résistance, de la forme et de l'épaisseur du matériau. [72]

La technique la plus courante pour mesurer la résistivité de certains matériaux plats minces comme les plaquettes en semi-conducteur (*Wafers*) est la sonde à quatre points. [72]. Elle s'utilise pour les matériaux ayant une faible résistivité ; les sondes sont alignées et mesurent la résistivité dans la direction de détection [73] [74]. Cependant il existe d'autres méthodes comme :

- ✓ van der Pauw (VDP) ; utilise quatre sondes qui sont placées sur le périmètre de l'échantillon permettant de mesurer la résistivité moyenne avec précision ; cette technique s'utilise pour des formes arbitraires [73] [74]
- ✓ la sonde à deux points ; est appropriée aux matériaux ayant une résistivité élevée [74].

- **La sonde à quatre points :**

- **Historique :**

Cette technique a été suggérée par « Wenner » en 1916, pour mesurer la résistivité terrestre. Puis « Valdes » l'a utilisée pour mesurer la résistivité des plaquettes (wafers) de semi-conducteur en 1954. [71]

- **Description du principe de fonctionnement :**

Elle consiste à mettre quatre sondes alignées et également espacées en contact avec un matériau de résistance inconnue. Chaque sonde est soutenue par des ressorts à l'autre extrémité pour minimiser les dommages à l'échantillon. Le réseau de sondes est placé au centre du matériau. [72] Les quatre sondes métalliques font partie d'un étage auto-mécanique qui se déplace de haut en bas pendant les mesures.

Les deux sondes externes sont reliées à une source de courant continue pour pouvoir injecter un courant qui va induire une tension. Tandis que les deux sondes internes sont reliées à un voltmètre ayant une grande impédance interne devant celle du matériau pour qu'il ne y'ait pas une chute de tension. Puis, elles vont mesurer la tension résultante sur la surface du matériau. [72] S'il existe une résistance ; donc il y aura une chute de tension lorsque le courant s'écoule le long du matériau. [75]. La figure suivante schématise le principe des quatre points [72]:

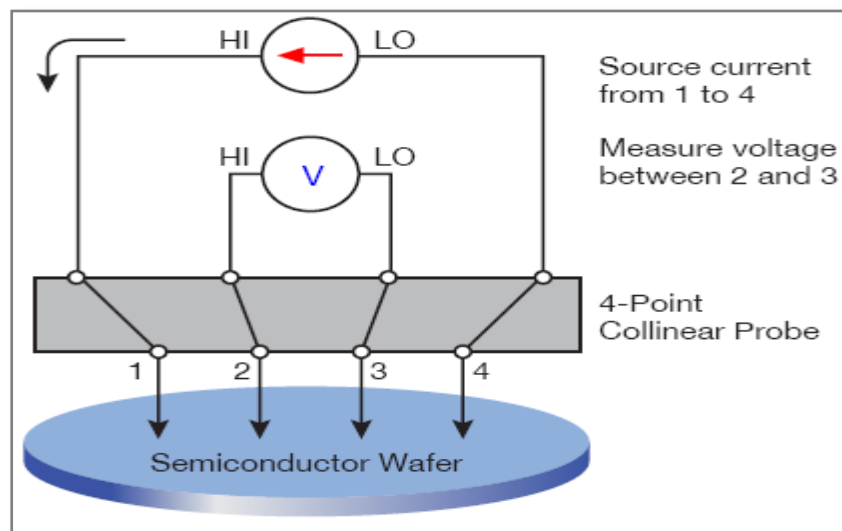


Figure 4. 1: Circuit d'essai de résistivité de sonde à quatre points

La résistivité d'une couche d'épaisseur d (en cm) est obtenue via la relation :

Avec : I : le courant appliqué [A]

V : la tension mesurée [Volt]

d : l'épaisseur de l'échantillon [cm]

$\frac{\pi}{\ln(2)}$: Facteur de correction = 4.532

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \times d \quad [\text{Ohm-cm}] \quad .27$$

La détermination de la résistivité implique donc la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon, mais également le type de dopage car une fois la résistivité est déterminée, L'abaque présenté si dessous va permettre la détermination de la concentration du dopage.

La seule contrainte dans ce cas est la connaissance du type de dopage, mais il existe des techniques bien évidents pour ça.

Cependant, Si on ne connaît pas l'épaisseur de la couche diffusée, On introduit la notion de la résistance carrée (R_{sq}) tel que, pour un dopage différent du type de substrat [70]:

$$R_{sq} = \frac{R_{total} R_{substrat}}{R_{substrat} - R_{total}} \quad 29$$

[Ohms Carrés]

Avec, R_{sq} : résistance de la couche dite $R_{carrée}$, R_{total} : résistance totale du substrat après le dépôt, $R_{substrat}$: résistance du substrat avant le dépôt

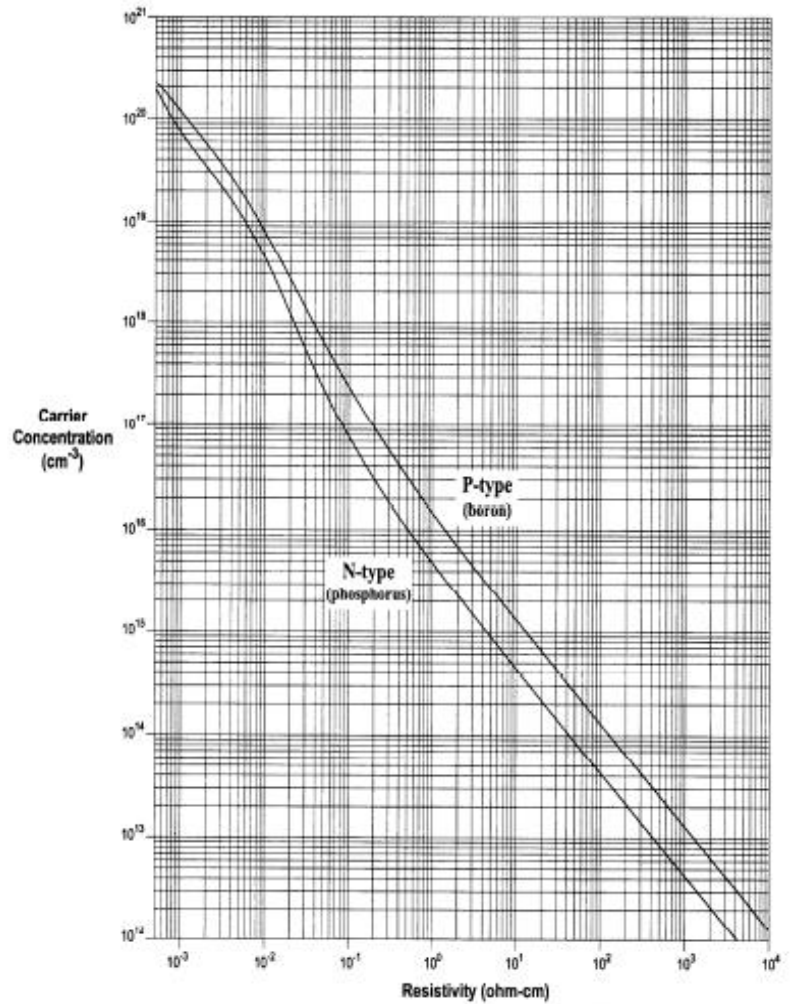


Figure 4. 2: abaque de la concentration en fonction de la résistivité

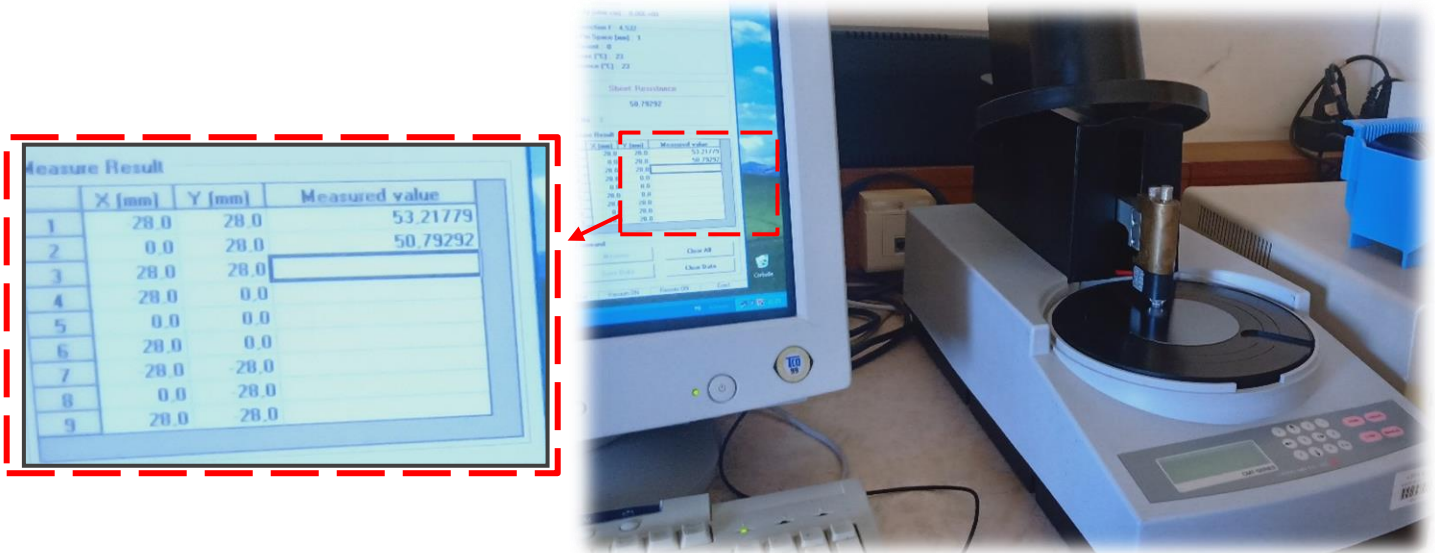


Figure 4. 3: Résistivimetre CMT-SR2000 N

La résistance de contact et celle de la sonde à quatre points sont très faible donc la précision de mesure est très élevée ; la résistivité de la sonde ne sera pas ajoutée à celle de l'échantillon. Par contre la sonde à deux points possède une résistance de contact et de la sonde très grande donc la résistivité réelle ne peut pas être séparée de la résistivité mesurée. [4]

Cette méthode s'utilise pour des échantillons en vrac ou en couches minces. [74]

- ✓ les échantillons en vrac : l'épaisseur du matériau est bien supérieure à l'espace entre les sondes. [74]
- ✓ Les couches minces : pour une couche très fine l'épaisseur de la feuille est bien inférieure à l'espace entre les sondes. [74]

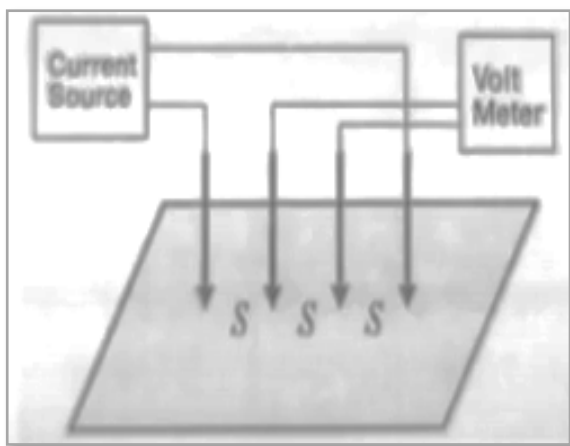


Figure 4. 5: schéma de la méthode de sonde à quatre points en couche mince

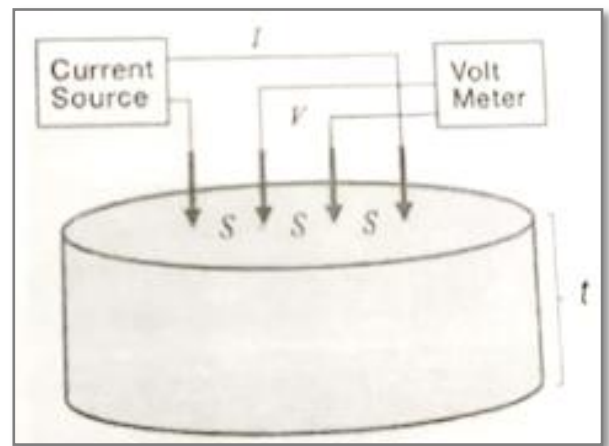


Figure 4. 4: schéma de la méthode de sonde à quatre points de matériau en vrac.

○ **Les conditions pour la mesure de résistivité d'un semi-conducteur :**

- ✓ la résistivité du matériau doit être uniforme dans la zone de mesure. [74]
- ✓ Une influence négligeable sur la conductivité (en cas d'injection de porteur minoritaire dans le semi-conducteur par les électrodes conductrices de courant ; la plupart de ces derniers seront recombinaisonnés). [74]
- ✓ La surface où les sondes vont être placées doit être plate. [74]
- ✓ Les sondes utilisées pour la mesure doivent toucher la surface en ligne droite. [74]
- ✓ Le diamètre des contacts entre les sondes et le semi-conducteur doit être inférieur à l'écart entre les sondes. [74]
- ✓ La surface du matériau peut être conductrice ou non conductrice. [74]

4.3. Mesure du profil de dopage par la technique ECV

Le profil de dopage a été obtenu par la méthode de capacité-tension électrochimique (ECV). Celle-ci est couramment utilisée en raison du coût raisonnable de l'équipement de mesure et de la fiabilité croissante obtenue grâce à l'effort des équipementiers. L'ECV permet d'établir le profil de la concentration de dopage de la surface des semi-conducteurs quel que soit le niveau de dopage, et il peut même mesurer les plaquettes texturées. [76]

■ Principe de fonctionnement

La technique ECV est basée sur une succession de gravures chimiques et de mesures capacité-tension $C(V)$, permettant la construction du profil de dopage des dopants actifs. L'échantillon est placé dans un dispositif doté d'une cellule électrochimique dans laquelle est injecté un électrolyte à base de $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$. Une interface est formée entre l'échantillon et l'électrolyte grâce à une couronne d'étanchéité. Ce dernier va donner naissance à une diode Schottky.

L'échantillon est gravé par polarisation du contact Schottky, faisant ainsi augmenter la densité de lacunes électroniques (trous) près de l'interface, et par conséquent à la rupture des liaisons covalentes entre les atomes de silicium. L'atome de silicium devient ionisé (Si^{4+}), et se dissout dans l'électrolyte. Si c'est un silicium type N ou les porteurs majoritaires sont les électrons, les trous sont exposés à un éclairage UV pour les photo-générer. La vitesse de gravure est contrôlée en mesurant le courant circulant entre le semi-conducteur et une électrode de référence.

Une tension externe est appliquée pendant la mesure aux bornes du contact Schottky pour créer une zone déplétée (soit vide de porteurs majoritaires). La capacité est ainsi mesurée, ce qui donne accès à la concentration des porteurs N suivant la relation [77]

$$N = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r A^2 \frac{d(1/C^2)}{dV}} \quad .30$$

Avec

C : Capacité, q : Charge élémentaire

ϵ_0 et ϵ_r : Permittivité électrique du vide et permittivité diélectrique relative du matériau, A : Surface de gravure

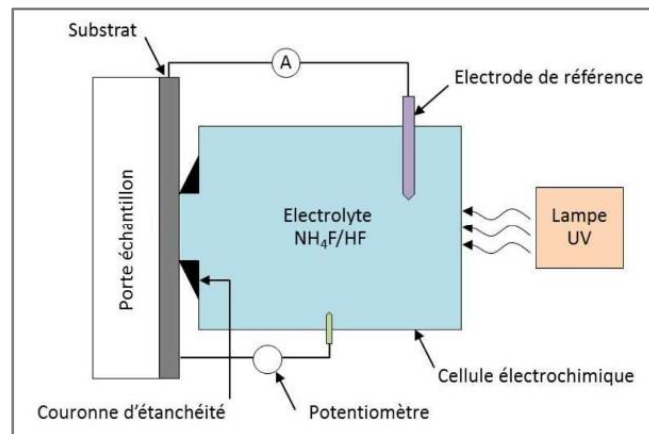


Figure 4. 6: schéma d'un dispositif ECV

4.4. La durée de Vie des porteurs :

La durée de vie d'un électron représente le temps lui permettant d'être libre et mobile avant d'être recombiné avec un trou. C'est une caractéristique qui permet d'évaluer la qualité d'une cellule photovoltaïque. Elle est en fonction des paramètres de différentes natures : géométrie de la cellule, phénomènes intrinsèques aux matériaux, caractéristiques du substrat et des interfaces, conditions d'éclairement. [80]

Les phénomènes intrinsèques du matériaux dépend essentiellement du taux de génération de porteurs (G) (qui dépend notamment du type d'illumination) et de leur taux de recombinaison $R(t)$. Ces deux derniers sont infectés par les impuretés métalliques que contient le substrat car ils participent à la création des niveaux électriques profonds dans la bande interdite dit : centres de recombinaison, qui permettent de piéger l'électron et augmenter sa durée de vie. [81]

La densité de charge des porteurs $\Delta n(t)$ est le taux de génération $G(t)$ sont donnés par les lois suivantes :

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta \sigma(t)}{q(\mu_n + \mu_p)W} \quad G(t) = \frac{I(t)f_{opt}}{W}$$

Avec :

μ_n et μ_p , la mobilité des électrons et des trous qui sont dépendants du niveau de dopage et du taux d'injection.

W : l'épaisseur de l'échantillon.

$\Delta \sigma$: la conductivité de l'échantillon en fonction du temps

f , appelée constante optique, est un coefficient de correction

I : l'intensité lumineuse en fonction du temps

Le cas général du calcul de la durée de vie des porteurs est donné par la relation suivante :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - d\Delta n/dt}$$

Le cas transitoire est retrouvé lorsque la génération de porteurs est annulée. De même, lorsque la densité de porteurs ne varie plus, le cas quasi-statique est obtenu.

D. Principe et outil de mesure

L'échantillon étudié doit tout d'abord passer par un traitement chimique dont le but est d'éliminer les parasites contenu dans la surface du substrat tel que la couche du bore inactif, ainsi qu'assurer une bonne passivation. Le traitement consiste à faire des attaques alternatives d'acide fluorhydrique HF et d'Acide nitrique jusqu'à l'obtention du résultat voulu. Plus de détails sur cette étape sont décrits dans le chapitre experimental.

Le matériel utilisé est un SINTON WCT-120. Il est basé sur les méthodes de la photoconductivité quasistatique (QSSPC: *Quasi-Steady-State PhotoConductance*) et photoconductivité transitoire (*TransientPhotoconductance*), et permet la mesure de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires τ_{eff} . Cette dernière, reflète la qualité de la passivation des wafers

L'échantillon est placé sur la plateforme du SINTON WCT-120 comportant le circuit RF et la cellule étalon. Le flash provoque la création de porteurs excédentaires au sein de l'échantillon, ce qui affecte sa conductance ainsi que l'inductance de la bobine. Une tension proportionnelle à la conductance est alors mesurée par le pont RF et transmise à l'interface informatique. [80]



Figure 4. 8: appareil de mesure de la durée de vie SINTON

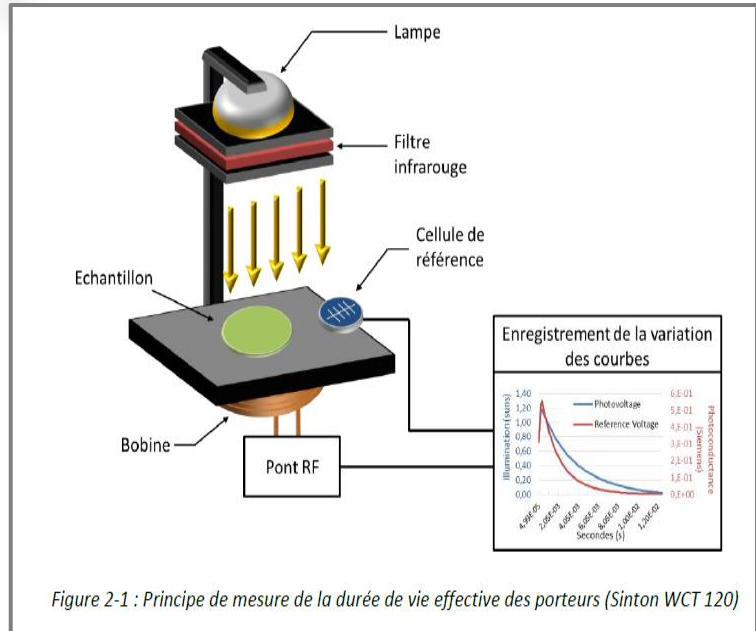


Figure 2-1 : Principe de mesure de la durée de vie effective des porteurs (Sinton WCT 120)

Figure 4. 7: principe du Sinton

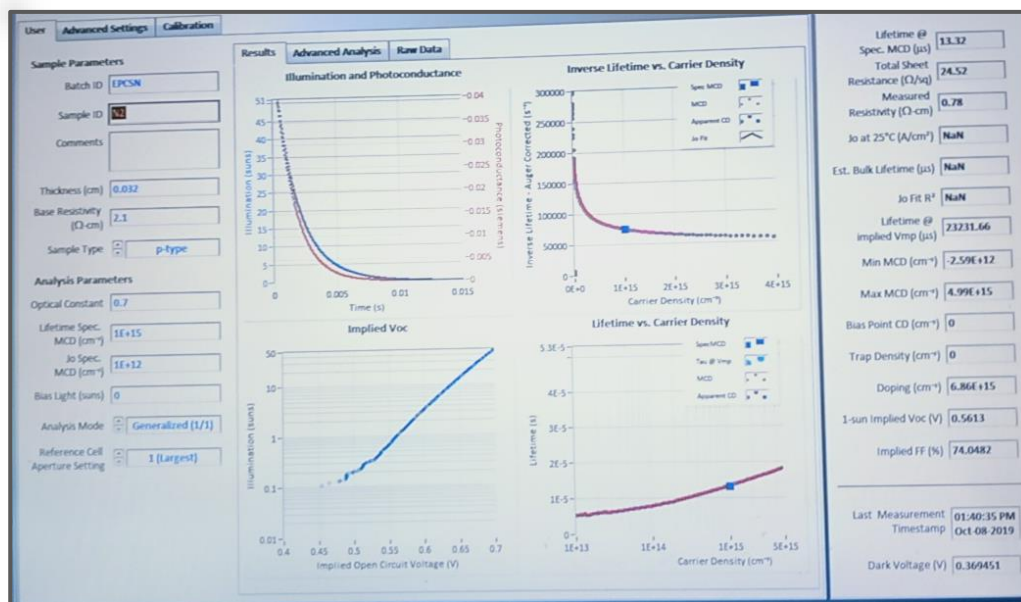


Figure 4. 9: mesures effectuées dans le laboratoire

4.5. Logiciel de simulation : EDNA 2

La plateforme « PV Lighthouse » est considérée comme une ressource en ligne gratuite pour les scientifiques et les ingénieurs du domaine photovoltaïque. Elle fournit toute une gamme de calculateurs qui simulent divers aspects dans la cellule solaire tel que : la résistivité, la mobilité, la bande interdite, la vitesse thermique, la quantité de dopant ionisé, la recombinaison, l'absorption, la transmission, la réfraction, l'impureté du lingot de silicium, et plein d'autres propriétés de la cellule et du wafer.

On trouve également des calculateurs pour la simulation des modules photovoltaïque et ses composants (Verre, Eva, backsheet...) comme SunSolve, et des calculateurs de l'irradiation solaire. De plus, le site offre une bibliothèque de données d'indice de réfraction et des liens vers d'autres logiciels photovoltaïques comme (PV Factory, PC1D, Quokka, etc.) [82]

Dans notre thèse, On utilise « EDNA 2 ». Ce dernier est l'un des simulateurs facilement accessible et disponible gratuitement sur la plateforme « PV Lighthouse ». EDNA a été initié sous forme de feuille de calcul Excel en 2010 par Altermatt *et al.*. La nouvelle version dénommée « EDNA 2 » est plus rapide, contient plus de modèles et permet le balayage des paramètres d'entrée ainsi que le tracer des graphes de résultats [83] [84].

La principale fonction de ce simulateur ; est le calcul des recombinaisons dans une région fortement dopée de silicium, telle qu'un émetteur ou un champ de surface arrière. Il détermine en effet, la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0E} et l'efficacité quantique interne. Il peut aussi être utilisé pour déterminer la vitesse de recombinaison de surface d'un émetteur à partir d'un J_{0E} mesuré expérimentalement.

Comme la simulation du silicium fortement dopé est un domaine controversé, EDNA 2 permet à l'utilisateur de sélectionner divers modèles physiques. Il suppose que la région fortement dopée est quasi-neutre ; c'est-à-dire que les concentrations d'électrons et de trous en excès sont égales. Il utilise trois autres calculateurs indispensables aux résultats qui sont : le calculateur de la résistance carrée, le calculateur de l'énergie de bande interdite, et le calculateur des recombinaisons [84].

A. le calculateur de la résistance carrée

Ce premier permet la simulation de la méthode des quatre pointes, dans une surface diffusée (émetteur ou champ de surface arrière). Il est également possible de générer un profil de dopage ou d'introduire un profil de dopage à partir des résultats SIMS ou ECV. Le calculateur alors détermine la résistance de la plaquette et la profondeur de jonction en n'importe quelle température. En équilibre, La résistance de la plaquette ρ_{sq} est déterminée en [Ω /carrée] à partir des dopants actifs $N(z)$ et la mobilité de la majorité des porteurs μ_{maj} grâce à l'équation suivante :

$$\rho_{sq} = \frac{1}{q \cdot \int_0^{z_j} \mu_{maj}(z) \cdot N(z) \cdot dz} \quad .31$$

Avec : Z_j : profondeur de jonction, q : charge d'électron.

$N(z) = |N_A(z) - N_D(z)|$, tel que $N_A(z)$ et $N_D(z)$ est la concentration active des dopants accepteurs et donneurs respectivement.

B. le calculateur de la bande interdite

Celui-ci détermine la bande interdite du silicium quel que soit la température, la concentration du dopant ou la concentration de porteur en excès. Il détermine également l'énergie de la bande de conduction, de la bande de valence, des niveaux de Fermi des électrons et des trous, ainsi que la densité de porteurs intrinsèques effective à l'équilibre et à l'état stationnaire. L'interface de ce calculateur est illustrée dans la figure 59.

Le diminution de E_g due à la concentration de dopant (et aux concentrations de porteurs) est appelée rétrécissement de bande interdite ou « Band Gap Narrowing , BNG », et est quantifiée par ΔE_g . Il existe actuellement quatre modèles BGN dans les choix du calculateur. Ces modèles indiquent comment la concentration de dopant affecte l'écart d'énergie minimum entre les bandes de conduction et de valence. Le plus simple des quatre modèles est `` None ", c'est-à-dire pas de BGN. Le second et le troisième sont respectivement les modèles *del Alamo* et *Yan – Cuevas*. Ils ne dépendent pas de la température. Le quatrième est celui de Schenk, publié en 1998. Il tient compte des concentrations de dopant, des concentrations de porteurs et de la température mais n'intègre pas la dégénérescence.

C. le calculateur des recombinaisons

Ce dernier a pour fonction de déterminer la durée de vie effective, et le taux de recombinaison dans le silicium cristallin. Il permet le calcul de : la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison Shockley – Read – Hall en fonction de la concentration de dopant, de la concentration des porteurs en excès ou de la séparation des niveaux de quasi-Fermi (parfois appelée tension en circuit ouvert implicite). La somme des mécanismes de recombinaison (radiative U_{rad} , Auger U_{Aug} et Shockley – Read – Hall U_{SRH}) permet la détermination du taux de recombinaison total :

$$U_{tot} = U_{rad} + U_{Aug} + U_{SRH} \quad .32$$

La durée de vie pour chaque mécanisme de recombinaison est par la relation :

$$\tau_a = \frac{\Delta n_m}{U_a} \quad .33$$

Avec : où Δn_m est la concentration de porteurs minoritaires en excès,

A : représente «rad» /«Aug» / ou «SRH».

La durée de vie effective τ_{eff} est calculée de la même manière qu' U_{tot} . Le choix des modèles d'équations permettant le calcul des recombinaisons radiatives, Auger et Shockley – Read – Hall est multiple, et est décrit avec précision à l'utilisateur pour chaque cas sur le site web. L'interface du calculateur de recombinaison est présentée dans la figure 60.

D. Principe de fonctionnement

L'algorithme de EDNA 2 commence premièrement par charger les profils de dopant du fond et de l'émetteur, et calcule la résistance de la plaquette à l'équilibre en utilisant le **calculateur de résistance**. Par la suite, il passe à l'aide du **calculateur de la bande interdite**, au calcul des paramètres intrinsèques et d'équilibre du silicium (concentrations du donneur ionisé ND^+ et de l'accepteur NA^- , la concentration effective des porteurs intrinsèques $n_{i,eff}$, l'énergie de la bande de conduction E_c , l'énergie de la bande de valence E_v , l'énergie de Fermi de l'électron E_{F_n} et l'énergie du trou de Fermi E_{F_p}) en fonction de la profondeur. EDNA 2 calcule après la recombinaison de surface et détermine les porteurs excédentaires en fonction de la profondeur. Cela nécessite l'appel au **calculateur de recombinaison**. Une fois que la densité de porteurs excédentaires est connue en fonction de la profondeur, la largeur effective de l'émetteur est déterminée ainsi que la jonction V_j et le courant de collecte J_j .

Grosse-modo, le programme demande à l'utilisateur de définir les éléments suivants [82]:

- Profils de dopants donneurs et accepteurs,
- Vitesse de recombinaison de surface,
- Modèles de mobilité et de recombinaison Auger,
- Profil de génération (ou alternativement, un incident spectre et courbe de transmission).

Le programme calcule ensuite les sorties suivantes :


- Courant de saturation de l'émetteur J_{OE} ,
- Le facteur de transparence α_T ,
- Le courant de collecte J_{LE} ,
- L'efficacité de la collecte η_E ,
- Rupture des mécanismes de recombinaison.

Les figures illustrées si dessous représentent [84] :

- 7- L'interface du programme EDNA 2,
- 8- L'interface du calculateur de recombinaison,
- 9- L'interface du calculateur la bande interdite,
- 10- L'interface du calculateur de résistance.

4.6. Conclusion

Ce chapitre est nécessaire à la compréhension des différentes techniques d'investigations utilisées au cours de cette thèse. La présentation de ces outils ainsi que leurs fonctions permet de mieux comprendre les résultats obtenue au cours de la partie expérimentale et ceux de la partie de simulation.



CALCULATORS
SIMULATION
RESOURCES
CONTRIBUTORS
PV LIGHTHOUSE

EDNA 2
RESTORE
EXPORT

Calculator

Upload profile

About

INPUTS

Material inputs

Background		Excitation	
Dopant species	Boron <input type="text"/>	Temperature	300 K
Concentration	N_b 1E+16 cm ⁻³	Specified voltage	$V_{j\ spec}$ 0,55 V
Resistivity	ρ_b 1,46 Ω·cm		

Emitter		Function	N_{peak}	z_{peak}	z_f
Dopant species	Phosphorus <input type="text"/>		(cm ⁻³)	(μm)	(μm)
Profile	Generated <input type="text"/>	1. ERFC <input type="text"/>	3E+19	0	0,3
Sheet resistance	ρ_{sq} 117 Ω/sq	+ Add function 2			

Recombination models

Radiative	Trupke2003 fit <input type="text"/>	S_{n0}	10000 cm/s	S_{p0}	10000 cm/s
Auger	Richter2012 <input type="text"/>	E_{it-E_j}	0 eV	Q_f	0 cm ⁻²
SRH at surface	Sn0, Sp0, Eit & Qf <input type="text"/>	T_{n0}	100 μs	T_{p0}	100 μs
SRH in emitter	SRH equation <input type="text"/>	E_t-E_j	0 eV		

Generation inputs

Options

OUTPUTS

Major outputs

Emitter sheet resistance at equilibrium	ρ_{sq}	117	Ω/sq
Emitter saturation current at 0,550 V	J_{0E}	64,5	fA/cm ²
Emitter collection efficiency at short-circuit	IQE_E	93,8	%

Outputs under no illumination (dark)

Dark outputs			Breakdown of J_{0E}		
Emitter saturation current	J_{0E}	64,5 fA/cm ²	Mechanism	fA/cm ²	%
Transparency factor	α_T	77,2 %	Radiative	0,02	0,04
Effective emitter width	W_E	0,617 μm	Auger	14,63	22,69
Calculated at jn voltage	V_j	0,550 V	SRH at surface	49,80	77,23
			SRH in emitter	0,03	0,05
			Total	64,48	100,00

Outputs under illumination (light)

	At short-circuit	At open-circuit	At specified voltage
Eff emitter width (μm):	0,617	0,617	0,617
Junction voltage (V):	4,38E-4	0,701	0,550

Currents (mA/cm²)					
Radiative recomb.	0,00	0,00%	0,01	0,04%	0,00 0,00%
Auger recomb.	0,39	0,96%	8,90	22,25%	0,41 1,03%
SRH recomb. at surface	2,09	5,22%	31,07	77,67%	2,18 5,44%
SRH recomb. in emitter	0,00	0,00%	0,02	0,04%	0,00 0,00%
Collected carriers	37,52	93,81%	0,00	0,00%	37,41 93,53%
Generated in emitter	40,00	100,00%	40,00	100,00%	40,00 100,00%

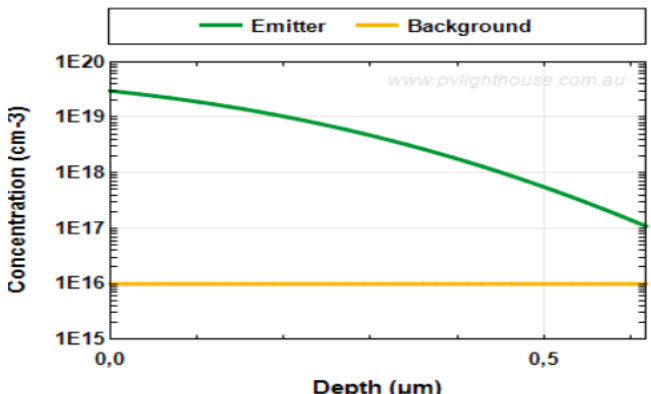
Plot parameters vs depth

Y-axis: **Substitutional dopant conc**

X-axis: **Depth**

Conditions: **Dark**

Substitutional dopant concs vs depth



Sweep parameter and plot

Figure 4. 10: Interface du programme EDNA 2

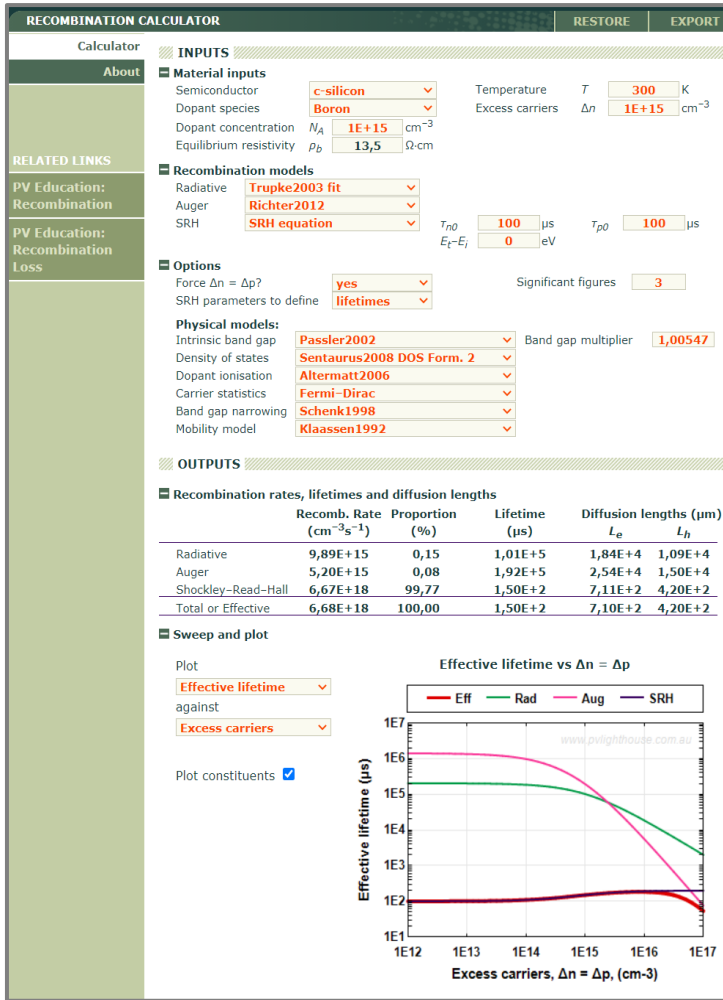


Figure 4. 12: Interface du calculateur de recombinaison



Figure 4. 13: Interface du calculateur de la bande interdite

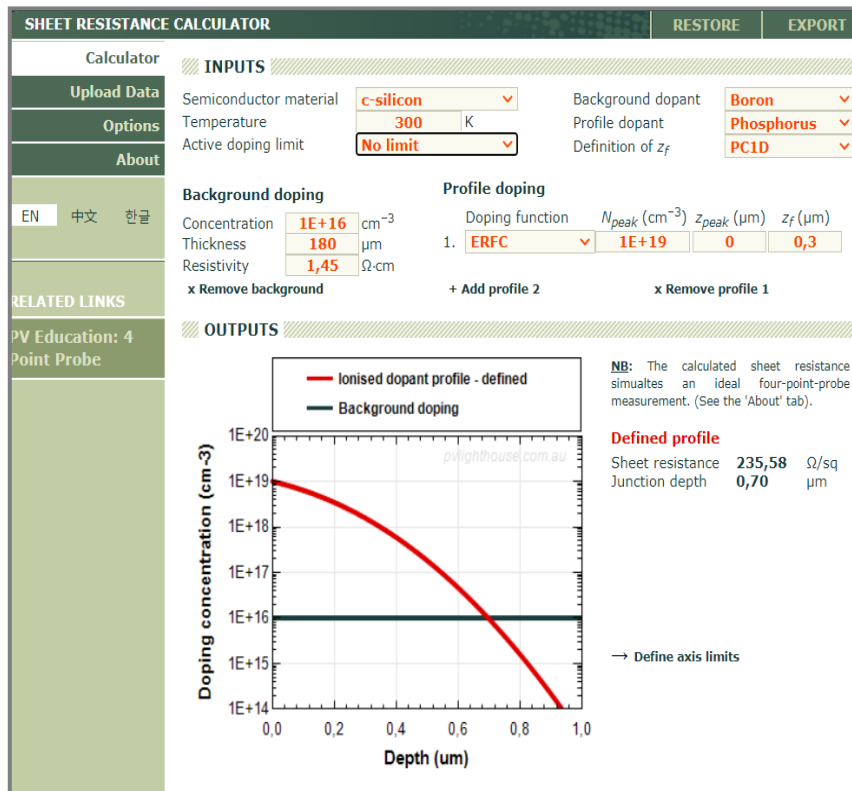


Figure 4. 11: Interface du calculateur de la résistance

Chapitre

V. *Partie Expérimentale*

5.1.Introduction

Après avoir donné une idée générale sur la diffusion du bore dans le silicium, On passe dans ce dernier chapitre à l'expérimentation. Dans notre cas, On s'intéresse à la formation d'un champ de surface arrière (BSF) à base de Bore (B-BSF), sur un substrat de silicium type P. On parle bien alors de la création d'une jonction PP+. On se focalise sur l'étude de l'influence de la température et la durée de diffusion sur les caractéristiques de la couche diffusée. Ceci pourra servir dans des études ultérieures à connaître la température et la durée convenable à la formation d'un champ de surface arrière présentant des caractéristiques optimisées et convenables à l'utilisation des cellules solaires photovoltaïques. La figure suivante schématise l'emplacement de la jonction du BSF.

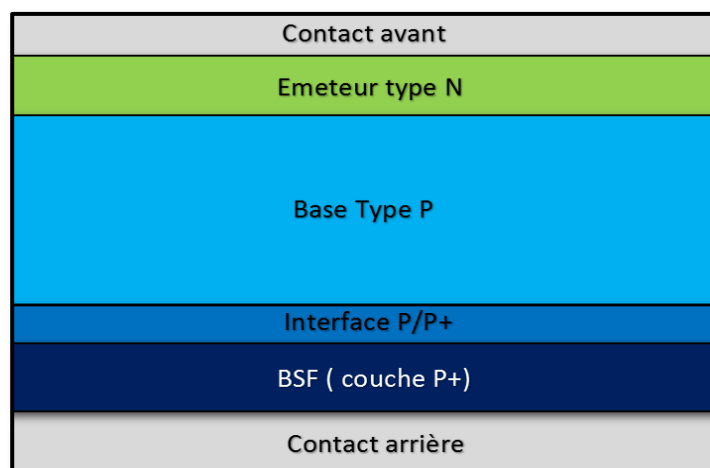


Figure 5. 1: schéma d'un champ de surface arrière (BSF)

On va définir tout d'abord les détails de nos expériences, qui englobe l'avant, le pendant, et l'après expériences jusqu'aux caractérisations des échantillons. Nous présenterons finalement les discussions et les résultats conclus.

5.2.Détails des expériences

Les substrats utilisés dans l'expérience sont des wafer de type p-Cz, ayant une épaisseur de 300 μm et une résistivité entre 1–3 $\Omega\cdot\text{cm}$

Les plaquettes ont subi un décapage sous l'hydroxyde de potassium KOH, et un nettoyage standard « RCA²⁶ ». Un bain de 10% d'acide Fluorhydrique suivi d'un lavage à l'eau désionisée, puis un séchage au nitrogène ; sont très important avant toute opération de diffusion.

La source du bore utilisée pour la formation du champ de surface arrière dans cette expérience est une source préforme livrée par Filmtronics, Elle apparait sous forme de feuille blanche circulaire ayant un diamètre de 10cm.

La diffusion est réalisée au-dessus de la région P, ce qui permet la formation d'une zone fortement dopée P+, et par conséquence la jonction PP+.

Toute la procédure de diffusion se fait dans une nacelle en Quartz. La face P est recouverte par la source du Bore, ces deux derniers sont mis entre deux plaquettes carrées, le tout est fixé horizontalement par deux autres plaquettes circulaires. Le schéma illustre ce fait [85] :

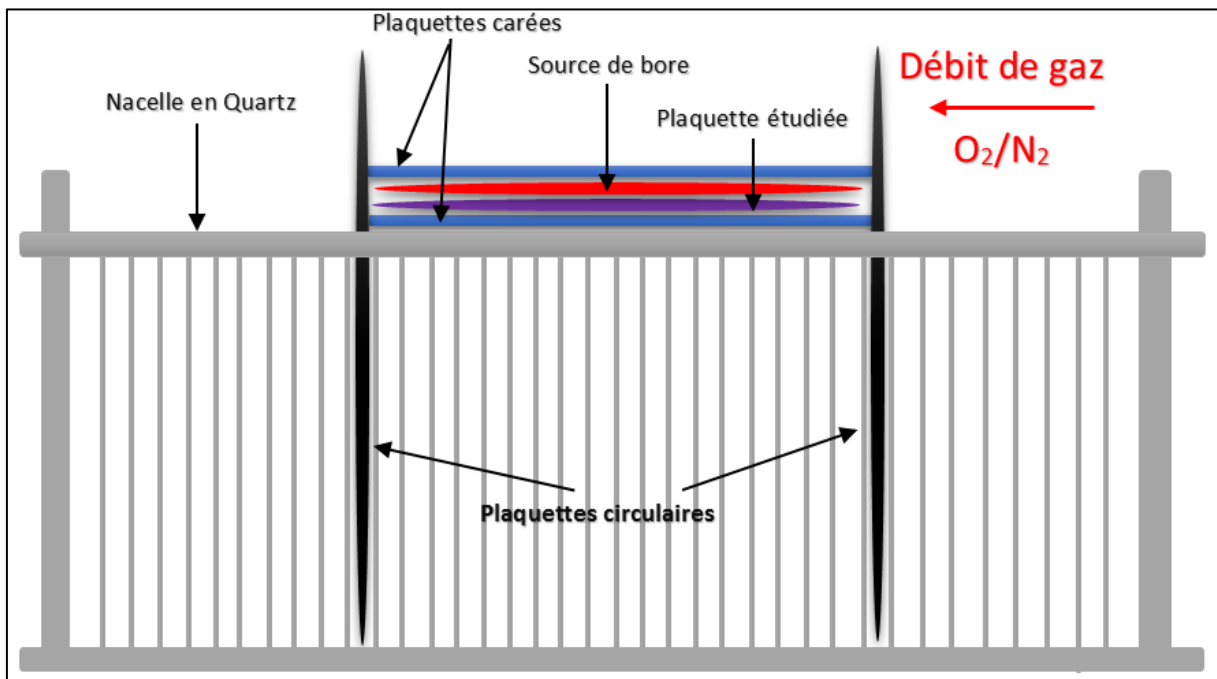


Figure 5. 2: schématisation de la configuration et positionnement des plaquettes étudiées

²⁶ RCA : le RCA clean est la norme de l'industrie pour éliminer les contaminants des plaquettes. Werner Kern a développé la procédure de base en 1965 alors qu'il travaillait pour RCA (Radio Corporation of America) - d'où son nom [86].

Le processus de diffusion simple passe par trois étapes critiques qui sont : étape de la rampe de montée en température, l'étape de diffusion, et la rampe de descente. nous étudions particulièrement la deuxième étape [85].

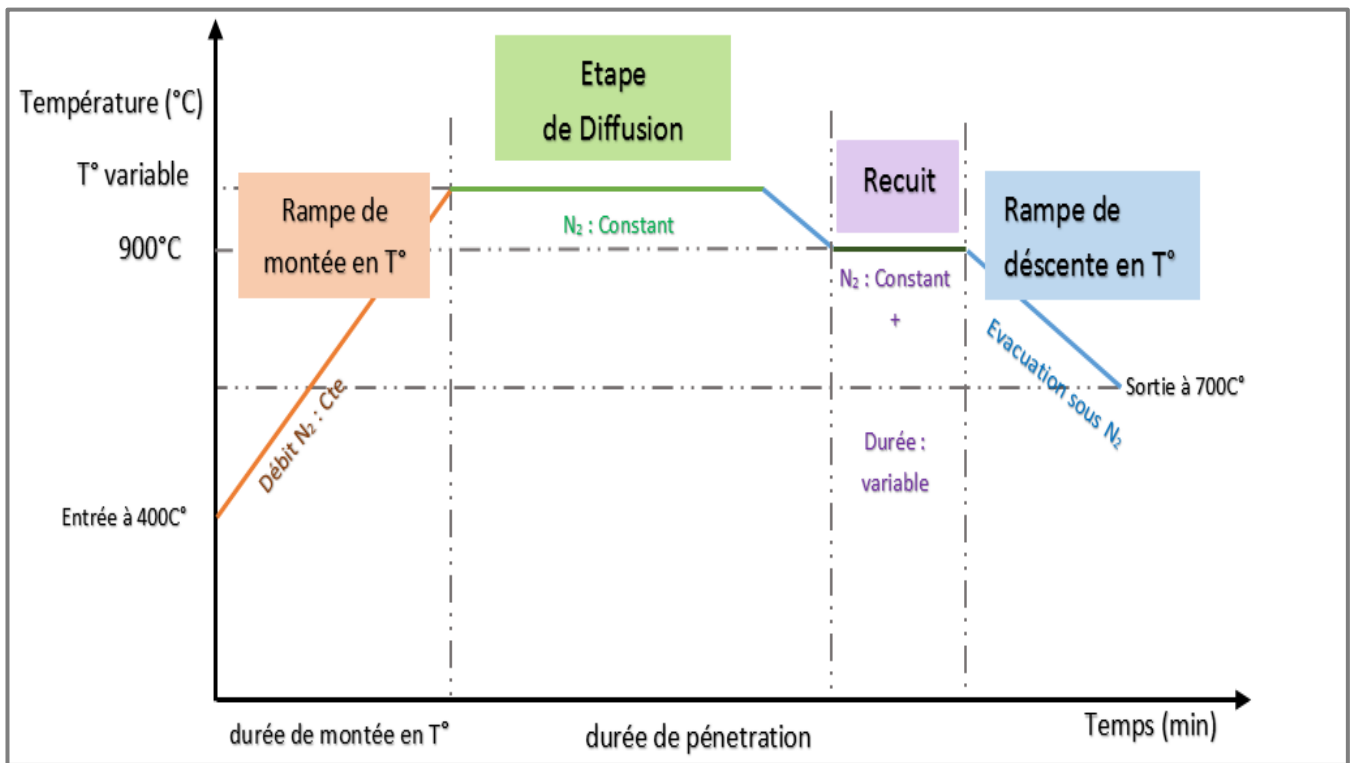


Figure 5. 3: principales étapes du procédé de la diffusion thermique

A. La montée en température

La température d'entrée est à 400 °C, la pente de montée en température est maintenue à 5 °C/min. Le débit des gaz précurseurs, dans notre cas l'Azote est constant et fixé à 3 SLM.

B. L'étape de diffusion

C'est l'étape qui permet le prédépôt du bore en surface du silicium. Le paramètre que nous investiguons dans cette étape est la température. On a exécuté deux profils de diffusion : le premier à 980°C et le second à 930°C. Dans les deux cas, le bore a été diffusé pendant 60min.

C. Le recuit post-diffusion

C'est l'étape qui permet la redistribution de la concentration du bore incorporée en surface pendant la précédente étape, vers la profondeur du substrat. L'échantillon ayant subi la diffusion à 930°C pendant 60min a directement été refroidi et ressorti du four. De même pour le premier échantillon ayant suivi la diffusion à 980°C, mais ce dernier, a été découpé en quatre mini-échantillons. Trois d'entre eux ont été réintroduit dans le four pour continuer l'étape du recuit thermique. A ce stade, différents temps de diffusion ont été investigués : 20min, 40min et 60min.

Le quatrième mini-échantillon sert en une référence de comparaison pour les résultats obtenus après le recuit.

D. L'étape d'évacuation

Elle sert à refroidir les plaquettes ainsi que l'environnement gazeux pour éviter tout choc thermique entre les substrats et l'air ambiant lors de la sortie du four.

En fin de chaque procédé, le verre de borosilicate (BSG) déposé lors de la diffusion ainsi que la couche riche en Bore (BRL) doivent être enlevée. Un bain de 10% d'acide fluorhydrique (HF) est nécessaire pour la partie verre de borosilicate, ensuite les plaquettes sont trempées successivement dans de l'Acide Nitrique (HNO_3) et l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que la surface devient hydrophobe, ce protocole permet le débarrasement de la couche BRL.

La résistance des plaquettes est mesurée par la méthode des quatre pointes en 9 point différent. Le profil de dopage ainsi que la profondeur sont déterminé par la technique ECV (Electrochemical capacitance voltage), sur des échantillons pris au centre des plaquettes.

5.3.Résultats

L'intégralité des résultats de des procédés dont on avait parlé précédemment sont résumés dans le tableau suivant :

Processus	Description du processus	Concentration du bore en surface C_s (Atomes/cm ³)	Profondeur de la jonction p+ X_j (μm)	Résistance par carré R_{sh} (Ω/sq)	Courant de saturation J_{0e} (fA/cm ²)
Diff-1	980°C- 60 min	1,67E20	1.01	7.87	133
Diff-2	930°C- 60 min-	9,5E19	0.42	14.86	53.6
Diff-1_Rec-1	900°C- 20 min	1,34E20	1.02	8.45	119
Diff-1_Rec-2	900°C- 40 min	7,95E19	1	10.41	92.3
Diff-1_Rec-3	900°C- 60 min	7,01E18	1.24	12.17	197

Tableau 5. 1: caractéristiques de la couche P+ pour tous les processus

5.4. Discussions

A. Différence de température de diffusion

Les figures 68 et 69 représentent les profils de profondeur des porteurs de charge pour deux différentes températures. Ces mesures sont obtenues par ECV.

Dans la figure 68, le BSF formé par la diffusion à 930°C présente la concentration de surface la plus faible soit $9,5E19$ atomes/cm³, mais également, la profondeur de jonction la plus faible soit $0.42\ \mu\text{m}$. Tandis que la diffusion menée à 980°C pendant la même période (60 min) a donné une concentration de surface et une profondeur plus élevées, elles sont respectivement : $1.67E20$ et $1.01\ \mu\text{m}$.

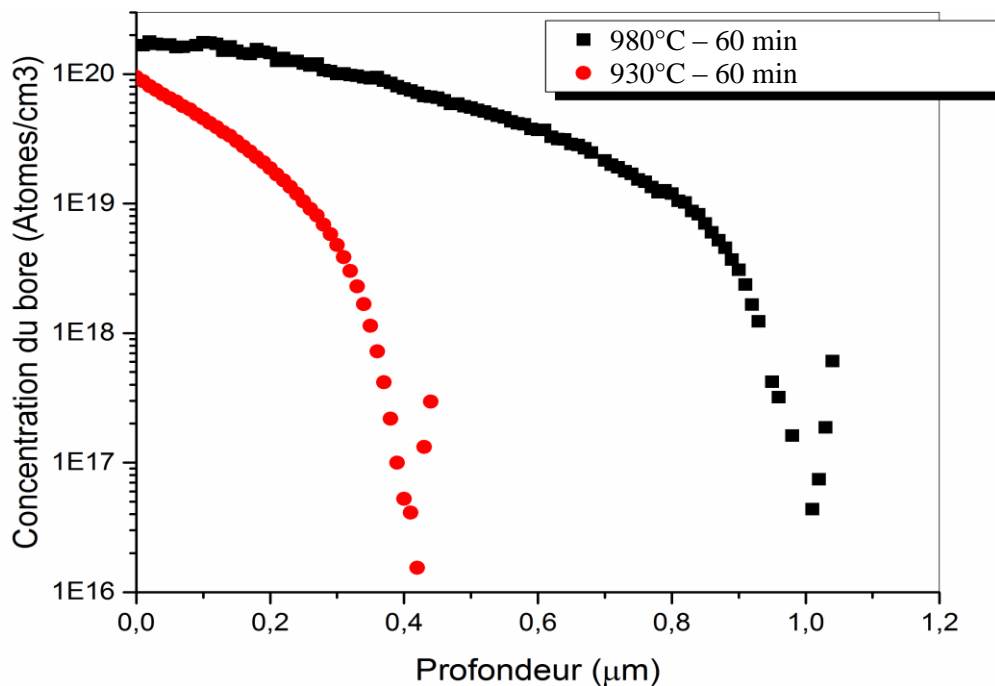


Figure 5. 4: Profils de concentration du bore pour deux températures de diffusion différentes

Cette différence en résultats revient à ce que l'augmentation de température, permet une diffusivité meilleur du bore dans le silicium, ce qui permet d'avoir une concentration en surface plus élevée, et une profondeur plus large.

Dans l'autre partie, la figure 69 représente les résultats obtenus après les trois recuits post-diffusion, On remarque une brève amélioration de la répartition de la concentration du bore dans le premier recuit (en rouge), et le second (en bleu). Cette amélioration est traduite en une diminution de la concentration en surface - par rapport à celle de la diffusion - jusqu'à $1.34E20$ at/cm⁻³ et $7.95E19$ at/cm⁻³ respectivement pour les deux recuits, avec une variation de la profondeur de l'ordre de $\pm 0.01\ \mu\text{m}$, par rapport à la diffusion de 980°C.

Autrement, la diminution de la concentration en surface est largement apparente dans le troisième recuit du bore. La valeur de $7.01E18$ at/cm⁻³ lui est attribuée, avec une profondeur de B-BSF la plus profonde de tous les procédés, et équivalente à $1.24\ \mu\text{m}$.

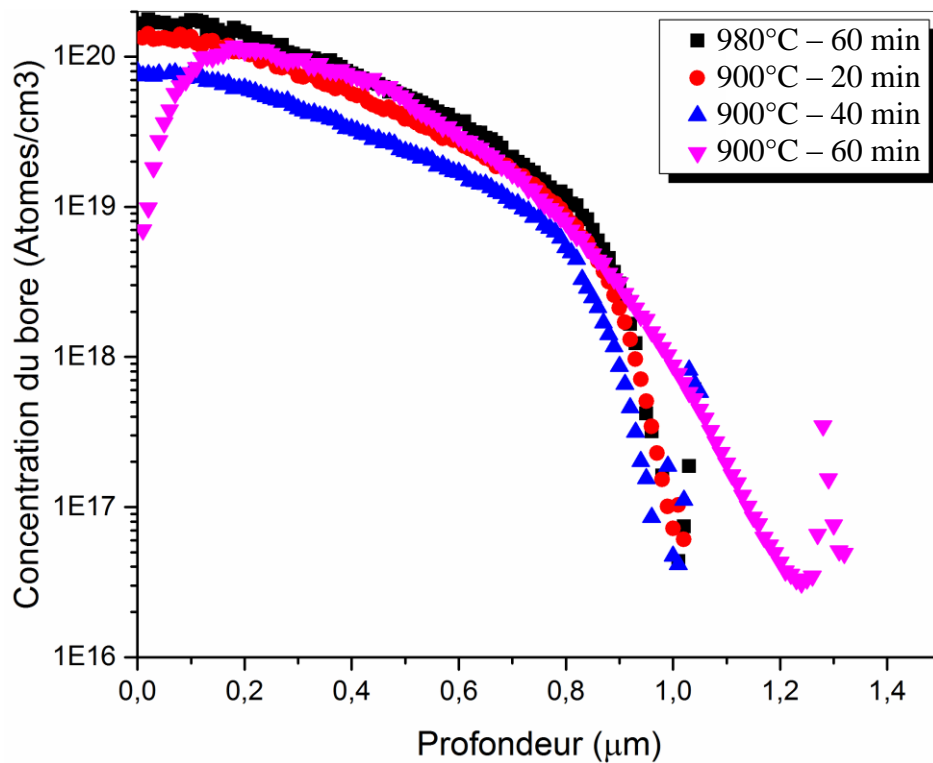


Figure 5. 7: profil de concentration du bore après recuits thermique

De ces graphes, On constate que les recuits thermiques effectués, servent à redistribuer le bore en profondeur. La diminution du bore en surface est attribuée principalement à son incorporation en profondeur. Cependant, cette pénétration ne devient significative que lorsque le temps de diffusion est assez suffisant. Un fait qui est bien visuel dans le troisième recuit.

On a précédemment mentionné que les recuits sont exécutés sous ambiance gazeuse riche en Azote, étant un gaz inerte, pour éviter tout dépôt de molécules parasites. Cependant, l'impureté de ce gaz ne peut être obtenue à 100%. Ceci révèle qu'un certain pourcentage d'humidité pourrait être présent dans l'enceinte. L'oxygène est présent par conséquent dans l'enceinte par la présence de l'humidité. Cette présence d'oxygène dans l'ambiance gazeuse même par un pourcentage très petit pendant les recuits, cause la ségrégation du bore²⁷, ce qui est responsable à la déplétion qu'on voit clairement dans les premiers microns du troisième recuit. Même si elle paraît parasite, l'ambiance gazeuse sous oxygène a créé la jonction la plus profonde de toutes les expériences. De même, elle a été utilisée dans de nombreuses recherches, pour l'enlèvement de la couche riche en Bore appelée BRL²⁸.

²⁷ Coefficient de ségrégation du bore dans le silicium : est inférieure à 1 , ce qui signifie que les particules du bore ont tendance à diffuser plus rapidement dans l'oxyde que dans le silicium, voir chapitre 3, section 2, C

²⁸ Voir chapitre 2 section 5 , B

B. Mesure de la résistance carrée

Basés sur la technique *Four Probe*, les résultats obtenus de la résistance carrée sont présentés dans les figures 70 et 71. Les histogrammes montrent une relativité inverse entre la concentration du bore en surface et la résistance carrée. Ce phénomène est présent dans toutes les expériences effectuées.

Le tableau 5 montre que la R carré augmente de $7.87 \Omega/\text{sq}$ dans le procédé Diff-1 à 14.86 dans le procédé Diff-2. De même, la Résistance carrée passe de $8.45 \Omega/\text{sq}$ dans le premier recuit de 20 min à $12.17 \Omega/\text{sq}$ dans le troisième recuit mené à 60min

Ces résultats nous permettent de dire que l'augmentation de la concentration de porteurs de charges, permet une meilleure conductivité, ce qui est un fait contraire concernant la résistance.

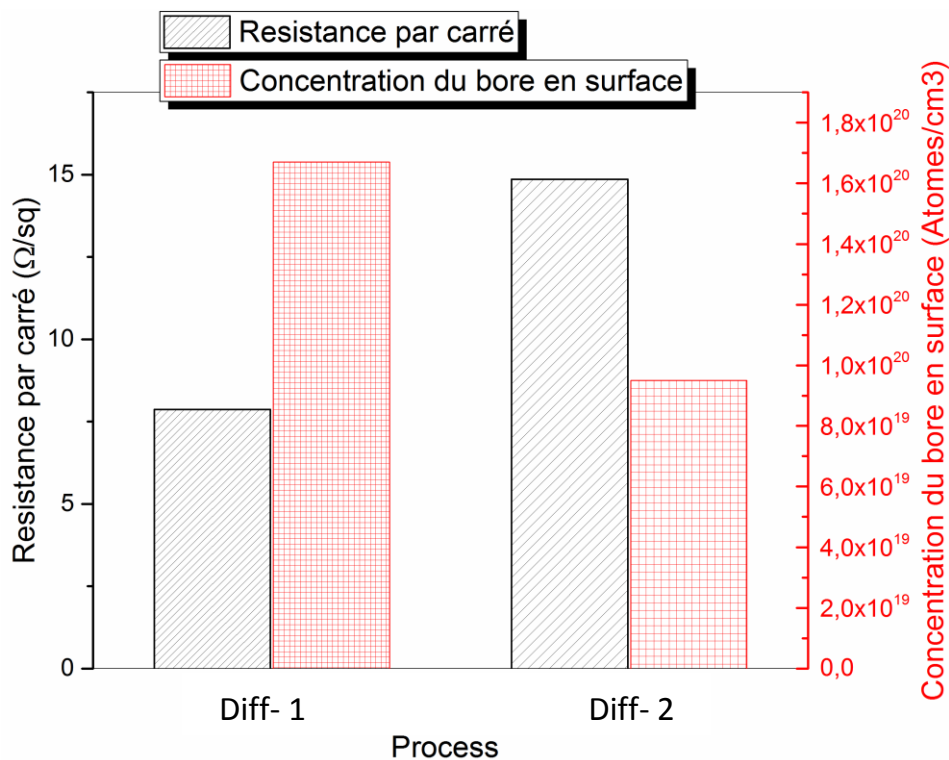


Figure 5. 8: Variation de la résistance par carré et la concentration en surface du bore

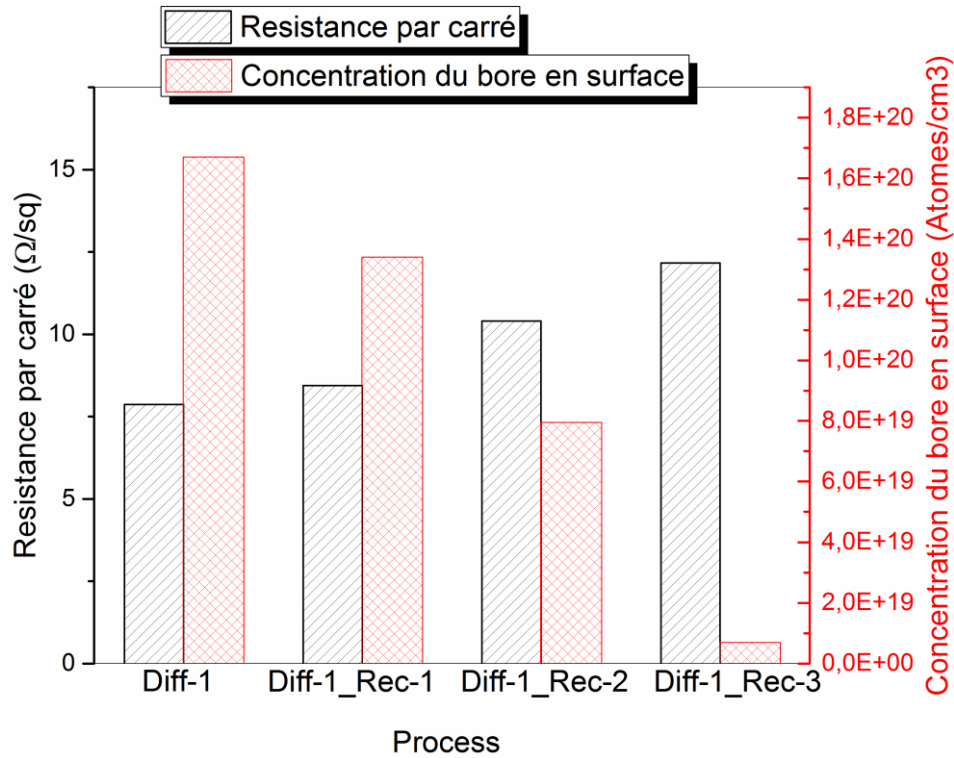


Figure 5. 10: Variation de la résistance par carré et la concentration en surface du bore

C. Mesure du courant de saturation

Il est admis dans de nombreuses recherches que le courant de saturation reflète une certaine « capacité recombinatoire » ainsi que la qualité de passivation dans la région mise sous étude [14].

La figure 72 représente la variation du courant de saturation en fonction de la vitesse de recombinaison en surface. Les résultats du tableau 5 montrent que la valeur du courant de saturation accroît avec la température, mais est réduit en fonction des recuits. Cependant, l'effet de la température est plus envisageable, On note une augmentation triplée sous l'effet de température. En revanche, le courant de saturation diminue de -10 et -31% dans les deux premiers recuits de 20 et 30 min respectivement.

Par contre, On remarque une brusque augmentation dans ce courant dans le troisième recuit exécuté à 900°C pendant 60min. Cette augmentation est de l'ordre de +48%. Ce qui nous permet de conclure que la durée des recuits doit être minutieusement être contrôlée, afin d'éviter toute excitation supplémentaire qui va rendre la surface riche en recombinaison.

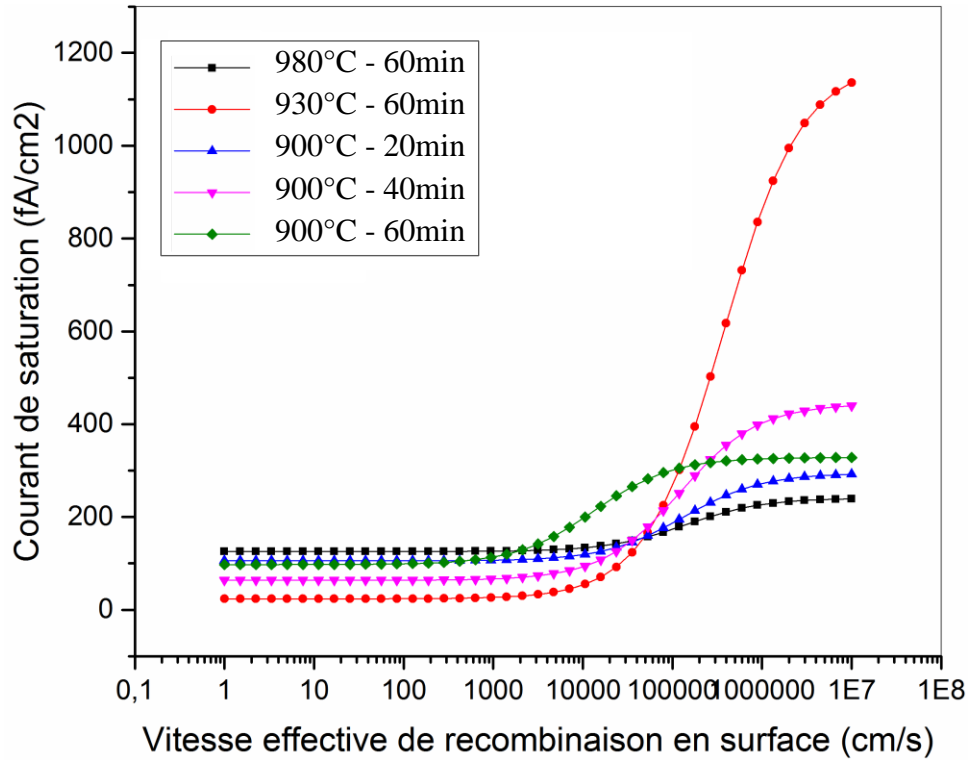


Figure 5. 11: Variation du courant de saturation en fonction de la vitesse effective de recombinaison en surface

5.5. Conclusion

Les résultats trouvés clarifient l'influence de la température de diffusion, du temps des recuits post-diffusion, ainsi que l'ambiance gazeuse sur les propriétés du B-BSF. On peut conclure que ces paramètres sont liés entre eux et servent à améliorer le profil de dopage, puisque les porteurs sont déposés en surface pendant la diffusion, et redistribués en profondeur pendant le recuit. On a aussi dégagé l'influence de la présence d'oxygène par rapport au profil de dopage du B-BSF. Ces résultats présentent une base de donnée importante pour toute étude ultérieure, et particulièrement en ce qui concerne la cellule solaire de type P-PERT.

VI. Conclusion Générale

Le principal objectif de ce travail est l'étude de l'influence des paramètres de la diffusion sur les propriétés du Bore-BSF. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'étude de la température et de la durée de diffusion.

Dans la première partie de ce document, nous avons présenté des notions fondamentales concernant la cellule solaire photovoltaïque, tel que l'historique, le principe de fonctionnement, la jonction PN, le procédé d'élaboration des cellules. Nous avons définie dans une seconde section un phénomène parasite dans la cellule qui est la recombinaison, ses types, et les méthodes lui faisant face dont : le champ de surface arrière, qui est notre centre d'intérêt.

Le deuxième chapitre de cette thèse portait sur les aspects de base concernant le champ de surface arrière. Nous avons tout d'abord donné l'historique de son apparition, et définie son principe de fonctionnement ainsi que la valeur ajoutée par sa présence en surface arrière. Ensuite, nous avons rapporté l'influence des propriétés du champ de surface arrière sur les performances de la cellule. Ces propriétés sont la concentration et l'épaisseur de la couche P+, la résistance, ainsi que le type de la matière utilisée. Nous avons également présenté les différentes méthodes qui permettent le prédépôt du bore dans le silicium (CVD, Spray-in, Spin-On, Sérigraphie), à partir de différentes sources dopantes (gazeuse, liquide, solide). Une description chimique des étapes de réalisation d'un B-BSF a été également effectuée au cours de ce chapitre (formation du BSG , Formation du BRL, ect...).

Dans la troisième partie, nous avons mis en évidence la diffusion thermique dans le silicium, et en particulier la diffusion du bore dans ce dernier. On a présenté les lois de Fick permettant sa modélisation, ainsi qu'aux mécanismes atomistiques servant de « véhicules » pour la diffusion, tel que le mécanisme lacunaire et interstitiel. Nous avons par la suite évoqué les deux principales étapes de diffusion appelées : prédépôt et redistribution. Nous avons terminé Ce chapitre par une dernière section introduisant la relativité de la diffusion aux différents paramètres (Température, solubilité limite, ambiance gazeuse) selon de nombreuses recherches.

Le quatrième chapitre fut un chapitre de présentation des outils d'investigations, utilisés dans le chapitre expérimental. Nous avons défini tout d'abord la technique des quatre pointes, qui nous a permis de déterminer la résistance carrée du B-BSF. Par la suite, On a défini la technique ECV, qui nous a permis de tracer le profil de concentration, ainsi que l'obtention de la profondeur de jonction. La technique de la mesure de la durée de vie a également été abordée suivie par la présentation du logiciel EDNA 2, qui est disponible gratuitement dans la plateforme « PVLighthouse », ce logiciel a facilité le calcul du courant de saturation pour les différentes mesures expérimentales.

Finalement, le chapitre expérimental nous a permis de clarifier l'influence de la variation de la durée et de la température de diffusion sur les propriétés du B-BSF. Nous avons décrit en premier lieu le protocole expérimental. Puis nous sommes passés vers l'interprétation des résultats. En effet, lorsqu'on a fait augmenter la température de diffusion de 930°C à 980°C pendant un temps fixe, nous avons observé une augmentation en concentration du bore en surface, ainsi qu'en profondeur de jonction. Nous avons assimilé ce fait à la sensibilité du coefficient de diffusion à la température. Un phénomène quasiment similaire a été observé en faisant varier les temps des recuits post-diffusion de 20min, 40min et 60min. Sauf que, la concentration en surface avait tendance de diminuer cette fois ci, car le recuit sert à redistribuer la concentration présente en surface vers la profondeur du substrat. En même temps, les mesures de la résistance carrée dans ce cas révèlent une proportionnalité inverse à la concentration en surface, un fait qui est très logique car, diminuer les porteurs de charges va réduire la conductivité du substrat, et par conséquent fait augmenter sa résistance.

En outre Edna 2 nous a simulé les tracés du courant de saturation pour tous les procédés. Un courant de saturation très grand est obtenu dans les procédés diff-1, ayant la concentration en surface la plus grande, et le Dif-1-recuit 3 ayant la durée de recuit la plus lente. Dans ces deux cas, la vitesse de recombinaison est très grande, ce qui reflète une mauvaise qualité de passivation. Ces derniers résultats permettent de conclure l'importance de l'optimisation de la concentration du bore en surface et de la durée de recuit, afin d'obtenir un B-BSF ayant un courant de saturation dans les normes.

Finalement, On peut dire que la partie théorique ainsi que les résultats de l'expérimentation et de simulation que nous avons effectué servent de base de donnée, que pourra servir autres études ayant relation avec la diffusion du bore dans le silicium type P, et en particulier, ceux menés sur la cellule solaire photovoltaïque de structure P-PERT.

Références

- [1] V. publique, «Les grands secteurs de production : primaire, secondaire et tertiaire,» République Française , 3 september 2019. [En ligne]. Available: <https://www.vie-publique.fr/fiches/269995-les-grands-secteurs-de-production-primaire-secondaire-et-tertiaire>. [Accès le 17 september 2020].
- [2] R. Renewables, «RENEWABLES 2020 GLOBAL STATUT REPORT,» REN21 Secretariat, Paris, 2020.
- [3] J. Dettoni, «Covid-19 accelerates energy investment shift to renewables,» FDi intelligence, 7 may 2020. [En ligne]. Available: <https://www.fdiintelligence.com/article/77658>. [Accès le 16 september 2020].
- [4] E. BELLINI, «La capacité solaire mondiale pourrait atteindre 1 448 GW en 2024,» pv magazine, 17 june 2020. [En ligne]. Available: <https://www.pv-magazine.fr/2020/06/17/la-capacite-solaire-mondiale-pourrait-atteindre-1-448-gw-en-2024/>. [Accès le 17 september 2020].
- [5] IRENA2020, «THE POST COVID RECOVERY an agenda for resilience development and equality,» International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.
- [6] Douglas M. Powell, Mark T. Winkler, Alan Goodrich, and Tonio Buonassisi, «Modeling the Cost and Minimum Sustainable Price of Crystalline Silicon Photovoltaic Manufacturing in the United States,» IEEE photovoltaics, vol. 3, pp. 662-668, 2013.
- [7] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, «PHOTOVOLTAICS REPORT,» Fraunhofer ISE, Freiburg, 2020.
- [8] «l'énergie photovoltaïque et les cellules solaires,» [En ligne]. Available: <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1067/1/ChapitreI.pdf>. [Accès le 8 septembre 2019].
- [9] K. M. Wahiba, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires (GaP)_{1-x}(ZnSe)_x, 2012.
- [10] A.chovet et P.masson, physique des semi-conducteurs, 2004/2005.
- [11] I. Bruxelles Environnement, «LE PHOTOVOLTAÏQUE FONCTIONNEMENT ET TECHNOLOGIES,» novembre 2010. [En ligne]. Available: http://document.environnement.brussels/opac_css/electfile/IF%20ENERGIE%20Mod3%20Fonctionnement%20technologies%20PV%20FR. [Accès le septembre 2020].
- [12] A. Hocine, Etude de l'influence de la couche d'oxyde interfaciale sur les paramètres d'une cellule solaire à conversion photovoltaïque du type MIS., Tizi-ouzou, 2009.

- [13] B. Merieme, «LES FOURS DE CRISTALLISATION DU SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE,» 23 mai 2017. [En ligne]. Available: <https://www.encyclopedie-energie.org/les-fours-de-cristallisation-du-silicium-photovoltaïque/>. [Accès le 8 novembre 2019].
- [14] B. Bazer-Bachi, Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium, Leyon, 2010.
- [15] M. DEBEZ, Effet de la vitesse de recombinaison au niveau d'un agrégat métallique plongé dans un semi-conducteur sur le contraste. Modèles classique et quantique, 2009.
- [16] H. GHEMBAZA, notion fondamentale sur la conversion photovoltaïque.
- [17] J. D. Pukec, «Recombination Processes and Holes and Electrons Lifetimes1,» Croatia, Semantic scholar, 2002, p. 7.
- [18] A. Kouadri, «Piégeage des impuretés métalliques présentes dans le silicium destiné au photovoltaïque par plasma immersion ion implantation (PIII),» Research Gates, 2012.
- [19] Y. Sayad, Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière, Lyon, 2009.
- [20] B. Yacine, Simulation d'un Contact Métal-Semi Conducteur Pour des Application Photovoltaïques., SAIDA, 2019.
- [21] PVTech Store, «Advanced front-surface passivation schemes for industrial n-type silicon solar cells,» 28 mai 2014. [En ligne]. Available: <https://store.pv-tech.org/store/advanced-frontsurface-passivation-schemes-for-industrial-ntype-silicon-solar-cells/>.
- [22] M. PAWLIK, Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement, France, 2015.
- [23] Andrés Cuevas, «The early history of bifacial solar cell,» australia ,2010. [En ligne]. Available: <https://wenku.baidu.com/view/a815121ffc4ffe473368ab7a?pcf=2#>.
- [24] M. Flacher, «Photovoltaic general presentation,» International Technology Roadmap for Photovoltaic, 2020.
- [25] R. Brakels, «What is a PERC Solar Panel?,» SolarQuotes, 28 july 2017. [En ligne]. Available: <https://www.solarquotes.com.au/blog/perc-solar-panel/>. [Accès le august 2020].
- [26] schmid-group, «cell technologies,» [En ligne]. Available: <https://schmid-group.com/en/business-units/photovoltaics/cell/cell-technologies/perc/>. [Accès le august 2020].
- [27] A. Helmaoui , A. Belghachi et B. Bellali , «Amélioration du rendement de collecte et la tension V_{co} d'une cellule solaire avec couche BSF,» Revue des Energies Renouvelables , p. 4, 2007.

- [28] M. Abdelkader, Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n, Mostaganem: Université Abdel Hamid Ibn Badis, 2017.
- [29] F. Foutem, Etude de la contribution de la couche BSF (Back Surface Field) sur les performances des cellules solaires en GaAs, Tlemcen: Université Abou-Bakr Belkaid, 2014.
- [30] O. Nichiporuk, simulation , fabrication et analyse de cellules photovoltaïques a contacte arriere interdigitée, Lyon: Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [31] C. Abdelbaki, Modélisation par MATLAB de la cellule solaire bifaciale à base de silicium monocristallin, constantine: Université de constantine, 2013.
- [32] K. S. Choe, «Parametric simulation of the back-surface field effect in the silicon,» EL SEVIER, Republic of Korea, 2014.
- [33] Ferdiansjah, Faridah , Kelvian Tirtakusuma Mularso, Analysis of Back Surface Field (BSF) Performance in P-Type And N-Type Monocrystalline Silicon Wafer, Mada, Indonesia: Department of Nuclear Engineering and Engineering Physics., 2018.
- [34] M. Abdelkader, Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes, Mostaganem: Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [35] T. Koval, J. Wohlgemuth and B. Kinsey, DEPENDENCE OF CELL PERFORMANCE ON WA THICKNESS FOR BSF AND NON-BSF CELLS, Washington: Solarex, A Business Unit of Amoco/Enron Solar, 1996.
- [36] S. H. L. Ji Youn Lee, Boron Back Surface Field Using Spin-On Dopants by Rapid Thermal Processing., Seoul, 2004.
- [37] Abdellatif Zerga , A.Oulebsir, M. Zitouni-Amini, Modélisation, Simulation et Optimisation des Performances d'une Cellule Solaire Conventiionnelle au Silicium, Tlemcen, Alger: ResearchGate, 1999.
- [38] A. Das, V. Meemonqkolklat, D.S. Kim,S. Ramanathan, A. Rohatgi, 20% Efficient Screen Printed Boron BSF Cells Using Spin-on Dielectric Passivation, USA: IEEE, 2009.
- [39] M. Amini, MODELISATION ET OPTIMISATION DES PERFORMANCES D'UNE CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE, Alger: Unité de Développement de la Technologie du Silicium Laboratoire d'Analyse et Simulation.
- [40] P. Papet, pierre papet (nouveau procedes pour la realisation de cellules solaires a contacts interdigites au substart mince, Lyon: Institut national des science appliquées de Lyon, 2007, p. 114.
- [41] Sebastian Meier, Sven Wasmer, Andreas Fell, Nico Wöhrle, Johannes Greulich, Andreas Wolf, Efficiency Potential of p-type PERT vs. PERC Solar Cells, Germany: IEEE, 2018.

- [42] Werner , Lohmuller, A.H.G, Vlooswijk, Naber, Mack , Wolf, Optimization of BBr₃ diffusion processes for N-Type silicon solar cells, Humburg, Germany: 31st european PV solar energy conference and exhibition , 2015.
- [43] H. LACHACHI, Etude de la diffusion du bore et de la passivation des défauts dans les cellules solaires au silicium type N à haut rendement, Tlemcen, 2018.
- [44] Y. Veschetti, Modelisation, caracterisation et realisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince., Strasbourg: Université Louis Pasteur , 2005.
- [45] A. Das, DEVELOPEMENT OF HIGH-EFFICIENCY BORON DIFFUSED SILICON SOLAR CELLS, Georgia, 2012.
- [46] David Rupprecht, and Joseph Stach, Oxidized Boron Nitride Wafers as an in-situ Boron Dopant for silicon diffusions, Pennsylvania: The Pennsylvania State University, University Park, .
- [47] E. Arai, H. Nakamura, and Y. Terunuma, "Interface Reactions of B₂O₃-Si System and Boron Diffusion into Silicon," IOP Science , vol. 120, no. 7, 1973.
- [48] Yvonne Schiele, Simon Fahr, Sebastian Joos, Giso Hahn, Barbara Terheiden, «STUDY ON BORON EMITTER FORMATION BY BBR₃ DIFFUSION FOR N-TYPE SI SOLAR CELL APPLICATIONS,» Research Gates, p. 6, 2013.
- [49] Michael Andreas Kessler, Tobias Ohrdes, Bettina Wolpensinger and Nils-Peter Harder, «Charge carrier lifetime degradation in Cz silicon through the formation of a boron-rich layer during BBr₃ diffusion processes,» IOP Science , 2010.
- [50] «Chemical Vapor Deposition (CVD),» Plasma electronics changing surfaces, [En ligne]. Available: <https://www.plasma-electronics.com/chemical-vapor-deposition.html#:~:text=events%20in%20a%20cvd;%20image%20source>. [Accès le August 2020].
- [51] A. R. Barron, «Chemical Vapor Deposition,» Openstax , 25 mai 2009. [En ligne]. Available: <https://cnx.org/contents/EJYWe4UY@9.4:m7vjnKhA@2/Chemical-Vapor-Deposition>. [Accès le august 2020].
- [52] D. Hausmann, «How Atomic Layer Deposition Works,» semiconductor engineering, 15 march 2018. [En ligne]. Available: <https://semiengineering.com/a-look-at-atomic-layer-deposition-2/#:~:text=atomic%20layer%20deposition%20the%20secret%20to%20gaining%20improved%20control%20was>. [Accès le august 2020].
- [53] D. L. Chandler, «Explained: chemical vapor deposition,» MIT News Office, 19 juin 2015. [En ligne]. Available: <https://news.mit.edu/2015/explained-chemical-vapor-deposition-0619#:~:text=illustration%20courtesy%20of%20karen%20gleason>. [Accès le August 2020].

- [54] R.Cabal, N.Auriac, B.Grange, Y. Veschetti, D.Heslinga, Process integration of boron BSF by CVD technique on large surface in bifacial solar cell process flow, Valencia, Spain: ReseachGate, 2010.
- [55] R.Cabal, J. Jourdan, B. Grange, Y. Veschetti, D.Heslinga, INVESTIGATION OF THE POTENTIAL OF BORON DOPED OXIDE DEPOSITED BY PECVD - APPLICATION TO ADVANCED SOLAR CELLS FABRICATION PROCESSES, Hamburg, Germany: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference,, 2009.
- [56] introduction to PECVD. [Film]. Duke University - SMIF, 2020.
- [57] R. Benrabbah, Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque : dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD, Sorbone: Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [58] A.Mouhoub, Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin, Alger: Laboratoire des Cellules Photovoltaïques, Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 2001.
- [59] J.A. Silva , David Pera , Miguel .Brito , Jorge Maia Alves , Joao Serra , A.M.Vallera, Understanding the sprayed boric acid method for bulk doping of silicon ribbons, Portgal: ELSEVIER, 2011.
- [60] A. Moussi, D. Bouhafs, H. Aït Kaci Azzou, M.L. Zitouni and A. El Kechaï, Réalisation de Cellules Solaires par Spray, 1998: ResearchGates, Alger.
- [61] Akash Yadav , Gajendra Singh , Reza Nekovei , R. Jeyakumar, c-Si solar cells formed from spin-on phosphoric acid and boric acid, India, USA: Elsevier, 2015.
- [62] D.S.Kim, A.Das, K. Nakayashiki, B.Rounsaville, V.Meemongkolkat, A.Rohatgi, SILICON SOLAR CELLS WITH BORON BACK SURFACE FIELD FORMED BY USING BORIC ACID, USA: ReseachGate, 2007.
- [63] G. Bueno, I. Freire, K. Varner, L. Pérez, R. Lago, J.C. Jimeno, J. Salami, H. Kerp, K. Albertsen, and A. Shaikh, SIMULTANEOUS DIFFUSION OF SCREEN PRINTED BORON AND PHOSPHORUS PASTE FOR BIFACIAL SILICON SOLAR CELLS, pain: ResearchGate, 2005.
- [64] F.Recart, I.Freire, L.Pérez, R.Lago-Aurrekoetxea, J.C.Jimeno, G.Bueno, Screen printed boron emitters for solar cells, spain: Elsevier, 2007.
- [65] Nojiri Takeshi, Mitsunori Iwamuro, «Doping Paste For photovoltaic solar cell,» Hitachi Chiminal.
- [66] O. Cojocar-Miredin, PRECIPITATION DU BORE DANS LE SILICIUM IMPLANTE ET RE-DISTRIBUTION DU BORE ET PLATINE LORS DE L'INTER-DIFFUSION REACTIVE DANS LES FILMS MINCES NICKEL/SILICIUM. Matière Condensée, 2009.

- [67] F. Boucard, Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines. Micro et nanotechnologies/Microélectronique, Strasbourg, 2003.
- [68] N. Rodriguez, Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microélectronique : codiffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium, étude unidimensionnelle et bidimensionnelle.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique, Marseille, 2008.
- [69] K. Houmada, Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures. Matière Condensée, Marseille, 2007.
- [70] D. Bouhafs, contribution au développement des cellules solaire au silicium multicristallin par gettering au phosphore et atomisation d'émulsions dopantes. Physique des matériaux, Boumerdes, 2009.
- [71] Dieter_K_Schroder, SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION, Arizona: IEEE, 2006.
- [72] Keithley Tektronics, «Resistivity Measurements of Semiconductor Materials Using the 4200A-SCS Parameter Analyzer and a Four-Point Collinear Probe,» Tektronics, unites states, 2018.
- [73] Keithley-tektronix company, TECHNIQUES FOR MEASURING RESISTIVITY FOR MATERIALS CHARACTERIZATION.
- [74] Jeethendra Kumar, «Resistivity of a semiconductor by the four-probe method,» Lab Experiments, Kamal Jeeth Instrumentation & Service Unit, india , 2011.
- [75] P. B. Richard S. Waremra, Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method, 2018.
- [76] Yuji Komatsua, Daisuke Harataa,b, Erik W. Schuringc, Ard H.G. Vlooswijkd, Shigetaka Katorie, Shizuo Fujitae, Peter R. Venemad, Ilkay Cesara, Calibration of electrochemical capacitance-voltage method on pyramid texture surface using scanning electron microscopy, Germany: ELSEVIER, 2013, p. 7.
- [77] T. Blévin, Elaboration et caractérisation de solutions dopantes au bore innovantes par voie PECVD: application à la fabrication de cellules solaires à homojonction, France, 2015.
- [78] D. RÉAUX, Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si :H/c-Si), France: Université Paris Saclay (COMUE), 2017.
- [79] M. Pawlik, Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par depot de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires a haut rendement, France: Ecole Centrale de Lille, 2016.
- [80] Keith R. McIntosh ,Pietro P. Altermatt, A FREEWARE 1 D EMITTER MODEL FOR SILICON SOLAR CELLS, germany, australia: IEEE, 2010.
- [81] Keith R. McIntosh, Pietro P. Altermatt, Tom J. Ratcliff, Kean Chern Fong, Lachlan E. Black, Simeon C. Baker-Finch, and Malcolm D. Abbott, AN EXAMINATION OF THREE COMMON ASSUMPTIONS

USED TO SIMULATE RECOMBINATION IN HEAVILY DOPED SILICON, germany , australia :
28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.

- [82] P. LightHouse, «EDNA 2,» [En ligne]. Available: [Www.Pvlighthouse.Com.Au..](http://www.Pvlighthouse.Com.Au..)
- [83] Abdelghani Boucheham , Abdelkader ElAmrani, Hakima Timlelt, Chahinaz Nasraoui and Ali Saibi, «Investigation of p+ emitter formation for n-type silicon solar cells,» materials research express, p. 9, 2019.
- [84] ELECTROCHEMICAL CAPACITANCE-VOLTAGE (C-V).
- [85] A.Saraei, M.J.Eshraghi,F.Tadjabadi,A.Massoudi, «implementation of EIS for dopant profile analysis in n type silicon,» Advanced ceramics progress , vol. 3, n° 11, p. 20, 2017.
- [86] I. MINES, «RCA Clean,» Interdisciplinary Silicon Processing Laboratory - Spring 2017, 2017. [En ligne]. Available: [http://inside.mines.edu/impl/Clean.htm#:~:text=INTRODUCTION%3A&text=The%20RCA%20clean%20is%20the,America\)%20%2D%20hence%20the%20name..](http://inside.mines.edu/impl/Clean.htm#:~:text=INTRODUCTION%3A&text=The%20RCA%20clean%20is%20the,America)%20%2D%20hence%20the%20name..) [Accès le 29 09 2020].