



Thèse de doctorat

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée par

OULD AMER Roza

Pour obtenir le diplôme de docteur de l'université de Bouira

Analyse de la région de l'émetteur d'une cellule photovoltaïque à base du silicium polycristallin en vue d'une passivation efficace des défauts par l'hydrogène

Soutenue le : 18 / 06 / 2025 Devant le jury :

M. Madi Djamel	Directeur de thèse	U. Bouira
M. Zamoum Redouane	Président	U. Bouira
M. Rekab Djabri Hamza	Examineur	U. Bouira
M. Belfennache Djamel	Examineur	Centre de Recherche en Technologie Industrielles

Année Universitaire 2025/2026

Dédicaces

Je dédie ce travail à

Mon père et ma mère,

qui se sont sacrifiés pour moi, pour leur soutien, leurs encouragements, leur amour et leur dévouement à ma réussite dans mes études et dans ma vie ; un million de mots ne suffiraient pas à exprimer ma gratitude.

Mes frères Djilali et Abdelmalek ...

mes sœurs Siham, Sara, Lidya ...

ma belle-sœur Louiza ...

pour avoir toujours été présents lorsque j'avais besoin d'eux, pour m'avoir relevé lorsque je tombais, et pour être les meilleurs amis que j'aie jamais connus.

À Israa,

Tous mes cousins et toutes mes cousines,

Toute ma famille.

R

emerciements

*Avant toute chose, je tiens à remercier **Allah Tout-Puissant** de m'avoir accordé la force, le savoir, la capacité et l'opportunité d'entreprendre cette recherche, ainsi que la persévérance nécessaire pour la mener à bien. Sans Ses bénédictions, cet accomplissement n'aurait pas été possible.*

*Du fond du cœur, je remercie mes **parents** pour leur orientation, leur soutien et leurs encouragements, pour avoir toujours été présents à mes côtés.*

*J'exprime ma profonde et sincère gratitude à mon directeur de thèse, **M. Djamel Madi**, pour son accompagnement constant, son soutien précieux et ses orientations éclairées tout au long de ce travail. Ses conseils avisés, ses suggestions pertinentes et son engagement indéfectible ont constitué une source d'inspiration inestimable dans ma quête du savoir. Sans son encadrement rigoureux et son aide persévérante, cette thèse n'aurait pu être menée à terme.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent à **M. Zamoum Redouane** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.*

*Je tiens également à remercier **M. Rekab Djabri Hamza** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à **M. Belfennache Djamel** d'avoir bien voulu faire partie du jury et d'évaluer ce travail.*

OULDAMER Roza

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I :	8
Scénario de l'adoption du silicium polycristallin dans le secteur photovoltaïque	8
I. 1 Introduction.....	9
I. 2 Silicium polycristallin comme matériau de base pour les cellules solaires.....	10
I. 3 Propriétés du silicium polycristallin	14
I. 3. 1 Propriétés structurales	15
I. 3. 1. 1 Défauts associés aux impuretés.....	16
I. 3. 1. 2 Défauts associés aux joints de grains	18
I. 3. 2 Propriétés électriques du silicium polycristallin	19
I. 3. 2. 1 Propriétés de transport des porteurs de charge majoritaires.....	20
I. 3. 2. 2 Propriétés de transport des porteurs minoritaires.....	25
I. 3. 3 Propriétés optiques	28
I. 3. 3. 1 Indice de réfraction.....	29
I. 3. 3. 2 Coefficient d'absorption.....	32
I. 4 Passivation des défauts de silicium polycristallin	34
I. 4. 1 Attitude de l'hydrogène dans le silicium.....	35
I. 4. 1. 1 Etats de charge de l'hydrogène dans le silicium	35
I. 4. 1. 2 Hydrogènes moléculaires	39
I. 4. 1. 3 Diffusion de l'hydrogène dans le silicium	40
I. 4. 1. 4 Diffusion de H dans le silicium polycristallin.....	41
I. 4. 1. 5 Interaction de l'hydrogène avec les atomes dopants.....	42
I. 4. 1. 6 Interaction de l'hydrogène avec les défauts	44
I. 4. 2 Méthodes d'hydrogénation de silicium	47

I. 4. 2. 1	Recuit thermique dans une ambiance de gaz	47
I. 4. 2. 2	Implantation ionique	48
I. 4. 2. 3	Dépôt d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné.....	49
I. 4. 2. 4	Plasma d'hydrogène	49
I. 5	Conclusion	51
I. 6	Références bibliographiques.....	52
Chapitre II :		57
Fondements de la conversion photovoltaïque et propriétés des émetteurs des cellules solaires en silicium cristallin.....	57	
II. 1	Introduction.....	58
II. 2	Notion de base de la conversion photovoltaïque.....	59
II. 2. 1	Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque.....	61
II. 2. 2	Caractérisation électrique et spectrale d'une cellule solaire	64
II. 2. 2. 1	Caractéristique courant – tension	65
II. 2. 2. 2	Rendements quantiques d'une cellule solaire	68
II. 3	Architecture d'une cellule solaire en couche minces sur substrat étrange.....	70
II. 4	Structure n^+pp^+ d'une cellule solaire à base de poly-Si	73
II. 5	Émetteurs dopés au phosphore : principes fondamentaux et concepts clés.....	77
II. 5. 1	Méthode de formation d'émetteurs des cellules solaires en silicium cristallin.....	78
II. 5. 1. 1	Émetteurs formés par diffusion thermique.....	79
II. 5. 1. 2	Émetteurs formés par implantation ionique	84
II. 5. 1. 3	Émetteurs formés par épitaxie.....	87
II. 5. 2	Propriétés des émetteurs pour une performance optimale.....	90
II. 6	Conclusion	91
II. 7	Références bibliographiques.....	92

Chapitre III :	95
Procédure expérimentale : équipements utilisés et aspects d'élaboration et de mesure	95
III. 1 Introduction	96
III. 2 Vue générale du réacteur "Microsys 400 PECVD"	96
III. 3 Procédé expérimentale d'hydrogénation par plasma à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique	97
III. 4 Protocol expérimental d'élaboration des films minces de silicium polycristallin	99
III. 5 Technologie de la formation des jonctions n^+p au laboratoire ICUBE	101
III. 5. 1 Nettoyage chimique des films minces de poly-Si	102
III. 5. 2 Dépôt de la solution dopante par centrifugation sur la surface p des films de poly-Si	102
III. 5. 3 Etuvage des films de poly-Si	102
III. 5. 4 Recuit thermique des échantillons	102
III. 5. 5 Décapage de la silice et nettoyage chimique de la surface des films de poly-Si	103
III. 6 Aspect expérimental de mesure de la résistance superficielle des émetteurs n^+ formés	104
III. 7 Procédé de réalisation des cellules solaires à diodes Mesa	106
III. 8 Description du protocole de mesure d'une tension en circuit-ouvert	107
III. 9 Procédure expérimentale d'élaboration des diodes Schottky	109
III. 10 Protocoles de mesure de la caractéristique capacité-tension d'une diode Schottky et d'extraction du profil de phosphore dans le P-Si	109
III. 11 Conclusion	111
III. 12 Références bibliographiques	112

Chapitre IV :.....	113
Présentation, analyse et discussion des résultats	113
IV. 1 Introduction	114
IV. 2 Suivi expérimental de la désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium monocristallin.....	116
IV. 2. 1 Structure et apparence des diodes Schottky	116
IV. 2. 2 Importance des mesures C–V pour l'estimation du profil de dopage	116
IV. 2. 3 Dépendance de la diffusion de l'hydrogène de la concentration initiale du phosphore.....	119
IV. 3 Mécanismes de désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium monocristallin.....	127
IV. 4 Suivi de la passivation des défauts dans le silicium polycristallin par l'hydrogène	129
IV. 4. 1 Procédures expérimentales d'élaboration des cellule solaire n^+pp^+ à base de silicium polycristallin	129
IV. 4. 2 Influence de la puissance de décharge micro-onde sur la passivation des défauts dans les cellules solaires en polysilicium.....	133
IV. 4. 3 Influence du dopage de la région de l'émetteur n^+ sur la passivation des défauts dans les cellules solaires en polysilicium.....	134
IV. 5 Conclusion.....	136
IV. 6 Références bibliographiques	139
Conclusion générale	142
Résumé	145
Abstract.....	146

Introduction générale

La demande énergétique et le taux de consommation d'électricité ont considérablement augmenté avec l'urbanisation, les progrès technologiques et la croissance démographique [1,2]. Parallèlement, les centres de données, infrastructures essentielles au stockage et au traitement massif de l'information, occupent une place croissante dans la consommation mondiale d'électricité, sous l'effet du développement et de l'utilisation intensifs des technologies d'intelligence artificielle (IA) [3]. Selon l'Agence internationale de l'énergie (2022), la consommation mondiale d'énergie devrait augmenter de 70 % d'ici 2050 [3]. À l'heure actuelle, cette demande est principalement satisfaite par les ressources énergétiques conventionnelles basées sur les combustibles fossiles, qui fournissent encore 80 % des besoins énergétiques mondiaux [4]. Cependant, l'exploitation des ressources énergétiques conventionnelles contribue de manière significative au réchauffement climatique et, plus largement, aux dérèglements du climat, engendrant ainsi des conséquences néfastes sur l'environnement. En particulier, les émissions de gaz à effet de serre issues des énergies fossiles constituent l'un des principaux facteurs de perturbation du climat terrestre [5,6]. Parmi ces gaz, le dioxyde de carbone (CO_2), principal gaz à effet de serre, a connu une augmentation notable de sa concentration atmosphérique, estimée à près de 40 % au cours des deux derniers siècles, selon le dernier rapport du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) [7]. Par ailleurs, l'Organisation météorologique mondiale (OMM) indique que l'année 2024 a été la plus chaude jamais enregistrée, avec une élévation moyenne combinée de la température terrestre et océanique atteignant 1,55 °C, phénomène attribué, pour la première fois directement à l'accumulation des gaz à effet de serre [8,9]. Afin de limiter les risques majeurs liés au réchauffement climatique, il est impératif de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES). Cela implique une transition profonde vers des sources d'énergie renouvelables. Dans ce contexte, les ingénieurs et les scientifiques se tournent de plus en plus vers le développement et l'optimisation des technologies d'énergies renouvelables, telles que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, marémotrice, houlomotrice et géothermique [5,10,11].

Les énergies renouvelables ne constituent pas seulement une solution pour le climat, elles représentent également une alternative stratégique. En effet, dans un monde confronté à des crises multiples, elles favorisent le développement économique durable, la santé publique et la sécurité énergétique [11]. Parmi ces ressources renouvelables, l'énergie solaire apparaît comme la plus prometteuse. Elle est naturellement la plus abondante, avec un flux d'environ $1,2 \times 10^5$ TW

atteignant la surface de la Terre [5,12], disponible gratuitement et inépuisable [13]. La technologie photovoltaïque (PV) est l'un des moyens les plus performants pour exploiter cette énergie solaire et produire de l'électricité. Elle repose sur la conversion directe du rayonnement solaire en courant électrique continu au sein des dispositifs semi-conducteurs, communément appelés cellules solaires [14]. En 2024, la croissance mondiale des énergies renouvelables a été principalement portée par le secteur PV, dont la capacité a augmenté de 741 GW, soit la plus forte hausse annuelle jamais enregistrée [15]. Le photovoltaïque solaire a été le principal moteur de cette expansion, contribuant à hauteur de 602 GW, grâce à la baisse rapide des coûts de revient, au déploiement à grande échelle et à la maturation des chaînes d'approvisionnement [16].

Dans le secteur photovoltaïque industriel, le silicium cristallin (c-Si) domine très largement le marché mondial des modules PV, avec une part estimée à 90 % [17]. Afin de maintenir la compétitivité de l'industrie photovoltaïque par rapport aux autres sources d'énergie renouvelables, l'amélioration continue du rendement de conversion énergétique des cellules solaires demeure un objectif prioritaire. Actuellement, les modules solaires à base de c-Si ont les meilleurs rendements, supérieurs à 22 % [18], par rapport aux technologies à couche mince à base de cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS), tellure de cadmium (CdTe) et silicium en couches minces (silicium amorphe (a-Si:H) et microcristallin (μ c-Si:H)), qui présentent des rendements inférieurs, avec des valeurs maximales d'environ 16-18 %, 19 % et 12 %, respectivement [18]. En effet, les cellules solaires à base de c-Si demeurent les plus avancées tant sur le plan technologique qu'industriel, en raison de la maturité atteinte par cette filière, ainsi que des propriétés intrinsèques du silicium, matériau abondant dans la croûte terrestre, stable et non toxique.

Les efforts actuels de recherche et de développement dans l'industrie photovoltaïque sont axés sur l'amélioration des techniques novatrices de croissance du silicium cristallin, la réduction de l'épaisseur des cellules, qui représente environ 60 % du coût total des modules photovoltaïques, l'optimisation de l'architecture des dispositifs photovoltaïques et la minimisation des étapes technologiques de fabrication. En effet, des études théoriques ont démontré qu'il est possible d'obtenir des rendements de conversion élevés même avec une épaisseur d'absorbeur réduite, à condition de mettre en œuvre des stratégies de confinement optique efficaces et un champ arrière répulsif pour les porteurs minoritaires. La réduction de l'épaisseur de la couche active diminue non seulement la probabilité de recombinaison des porteurs photogénérés, ce qui assouplit les exigences en matière de qualité des matériaux, mais réduit également la consommation globale de la matière en éliminant le besoin de sciage des lingots de silicium. Malgré ces avantages, concevoir des dispositifs photovoltaïques à la fois performants et peu coûteux demeure un défi majeur [19,20].

Une approche prometteuse consiste à utiliser des cellules solaires à base de films minces de silicium polycristallin (poly-Si) déposés sur des substrats à faible coût, tels que le verre, le SiO_2 , les métaux ou les céramiques. Néanmoins, ce matériau présente une forte densité de joints de grains, qui dégradent ses propriétés électriques et limitent ainsi ses performances par rapport au silicium monocristallin [21]. Afin d'atteindre des rendements de conversion élevés avec ce type de matériau, il est indispensable de réduire l'impact de ces défauts. Cette amélioration est généralement obtenue par passivation à l'hydrogène, communément appelée hydrogénation [22,23], une étape clé dans la fabrication des cellules solaires en couches minces à base de poly-Si.

Il existe plusieurs méthodes pour introduire l'hydrogène dans le silicium polycristallin. Néanmoins, l'efficacité de la passivation dépend fortement des conditions de traitement mises en œuvre [24]. La technique la plus simple consiste à effectuer un recuit thermique du semi-conducteur dans une atmosphère d'hydrogène moléculaire (H_2). Toutefois, cette approche s'avère peu efficace ; les molécules d'hydrogène n'étant généralement pas présentes sous forme d'espèces mobiles dans les solides [25]. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées figurent l'implantation ionique, l'exposition directe ou indirecte au plasma d'hydrogène, notamment via un système à résonance cyclotronique électronique (ECR) [26,27]. Bien que ces techniques permettent de passiver efficacement les défauts situés aux joints de grains, elles peuvent également induire la dégradation de la surface du matériau exposée au plasma [27–29], ce qui a conduit à l'optimisation des paramètres de traitement [27]. Le plasma à résonance cyclotronique électronique est par ailleurs largement employé dans l'industrie des semi-conducteurs pour les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et de gravure, en raison de ses caractéristiques avantageuses, telles que sa génération à basse pression avec un fort taux d'ionisation. À ce titre, Ditizio et al. [30] ont étudié la passivation à l'hydrogène des joints de grains dans des transistors à couche mince en poly-Si en comparant un plasma à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) à un plasma radiofréquence (RF). Leurs résultats ont montré que le plasma MW-ECR est le plus performant, en raison de sa capacité à assurer une passivation plus efficace des défauts électriquement actifs, tout en minimisant la dégradation du matériau. Face à ces enjeux, l'exposition de la région de l'émetteur n^+ au flux d'hydrogène MW-ECR s'impose comme une approche largement reconnue pour améliorer les propriétés électriques des cellules solaires n^+pp^+ en silicium polycristallin. De nombreuses études se sont ainsi focalisées sur des conditions d'hydrogénation en vue d'atteindre des valeurs élevées de la tension en circuit-ouvert (V_{co}) [31,32]. Toutefois, ces travaux ne prennent généralement pas en compte la désactivation des dopants par l'hydrogène au sein de la jonction n^+p , alors qu'un niveau de dopage élevé de la base p est reconnu pour son

influence bénéfique sur V_{CO} [33,34]. Par ailleurs, la concentration active en phosphore dans la région n^+ constitue aussi un paramètre déterminant des propriétés électriques des cellules n^+pp^+ , en raison de son impact conjoint sur l'efficacité de la passivation des défauts et sur la résistivité de contact entre les électrodes métalliques et les couches de poly-Si [34]. Dans ce contexte, l'optimisation des conditions d'hydrogénation nécessite une compréhension approfondie des interactions entre la passivation des défauts et la désactivation des dopants, ainsi que de leur corrélation, afin d'améliorer de manière significative les performances globales des dispositifs photovoltaïques [35].

Dans le prolongement de ces considérations, ce travail de thèse s'est focalisé sur l'étude de la région de l'émetteur n^+ des cellules photovoltaïques n^+pp^+ en silicium polycristallin, dans le but d'optimiser la passivation des défauts par l'hydrogène. Les traitements d'hydrogénation ont été réalisés dans un réacteur PECVD utilisant des plasmas à décharge micro-ondes assistée par résonance cyclotronique électronique (MW-ECR), méthode reconnue pour sa capacité à générer des espèces d'hydrogène actives favorisant une amélioration des propriétés électroniques du dispositif photovoltaïque. Cependant, étant donné que l'hydrogène influence à la fois les défauts du polysilicium et le dopage de l'émetteur n^+ , nous avons choisi de dissocier ces effets pour mieux comprendre leurs mécanismes. Ainsi, la désactivation du phosphore a été explorée sur des diodes Schottky en silicium monocristallin via des mesures de la caractéristique capacité-tension ($C-V$), tandis que la passivation des défauts a été analysée sur des cellules solaires n^+pp^+ en poly-Si à travers l'évolution de la tension en circuit-ouvert (V_{CO}) avant et après hydrogénation.

À la lumière des enjeux identifiés, cette thèse est organisée en quatre chapitres principaux :

* Le premier chapitre rapporte une étude dédiée aux films de silicium polycristallin, en proposant une analyse approfondie de leurs principaux atouts et limitations au regard des résultats les plus significatifs de la littérature scientifique récente. Une revue détaillée de leurs propriétés structurales, électriques et optiques est développée afin d'éclairer les mécanismes physiques fondamentaux qui gouvernent leurs performances photovoltaïques. Une attention particulière est accordée à la nature et à l'impact des défauts volumiques et intergranulaires, qui introduisent des états électroniques localisés dans la bande interdite et favorisent fortement les processus de recombinaison non radiative des porteurs de charge. Le rôle crucial de la passivation par l'hydrogène est également examiné en profondeur : ses mécanismes d'interaction avec les liaisons pendantes aux joints de grains, ainsi qu'avec certaines impuretés et dopants, permettent une neutralisation efficace de ces centres pièges, entraînant une réduction marquée de la densité d'états de défauts et une amélioration substantielle des

paramètres électriques (durée de vie des porteurs, mobilité, résistance) et photovoltaïques (tension en circuit ouvert, courant de court-circuit, facteur de forme).

* Le deuxième chapitre propose un rappel structuré des principes fondamentaux gouvernant le fonctionnement des cellules solaires à base de silicium cristallin, avec un accent particulier porté sur la formation de la région de l'émetteur, ses propriétés physiques et électroniques, ainsi que son rôle central dans les mécanismes de recombinaison des porteurs de charge. À travers une analyse critique des travaux de la littérature scientifique, nous revisitons les principaux phénomènes physiques impliqués lors de la création de cet émetteur : diffusion des dopants (principalement le phosphore), activation électrique des atomes introduits, ségrégation préférentielle aux joints de grains et aux interfaces, modification du profil de concentration (erfc ou autres distributions), recombinaison Auger et les effets Getter. L'ensemble de ces éléments vise à établir un cadre théorique cohérent et actualisé permettant de mieux comprendre les limitations et les potentialités des dispositifs photovoltaïques réalisés à base de silicium polycristallin.

* Le chapitre III décrit de manière détaillée les procédures expérimentales rigoureusement mises en œuvre dans le cadre de cette thèse au laboratoire des sciences de l'ingénierie, de l'informatique et de l'imagerie (ICUBE) de l'Université de Strasbourg, France, afin de garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats obtenus. En effet, il présente de manière structurée les principales techniques employées pour l'élaboration des échantillons et les méthodes de caractérisation physique et électrique utilisées. Ainsi, sont successivement décrits : les conditions de dépôt par RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) des films de silicium polycristallin, les étapes de formation de l'émetteur n^+ par diffusion thermique de phosphore, les traitements d'hydrogénation par plasma micro-ondes assisté par résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) et les techniques de mesure utilisées (mesure de la tension en circuit ouvert V_{CO} , résistance carrée par la méthode des quatre pointes, banc de mesure C-V ...).

* Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux sur les cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium et les diodes Schottky, en mettant en lumière le rôle de la région de l'émetteur n^+ dans la passivation des défauts par l'hydrogène. L'effet de la puissance du plasma MW-ECR et du niveau de dopage de l'émetteur sur la désactivation du phosphore, la diffusion de l'hydrogène et la tension en circuit-ouvert est analysé, permettant de corréler l'optimisation de la passivation des défauts avec l'amélioration des performances électriques des cellules.

Références bibliographiques

- [1] **S. R. Madeti**, S. N. Singh, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 67, 1180 (2017)
- [2] **H. Rezk**, I. Tyukhov, M. Al-Dhaifallah, A. Tikhonov, Measurement, 104, 204 (2017)
- [3] **International Energy Agency**, World Energy Balances, (2025)
- [4] **A. Ashraf**, M. Sagheer, Environmental Progress & Sustainable Energy, 44, e70071 (2025)
- [5] **N. L. Panwar**, S. C. Kaushik, S. Kothari, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 15, 1513 (2011)
- [6] **X. P. Nguyen**, A. T. Hoang, A. I. Ölçer, T. T. Huynh, Energy Sources Part A: Recovery Util. Environ. Eff, 47, 4699 (2025)
- [7] **Intergovernmental Panel on Climate Change**, Climate Change 2023, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Geneva (2023)
- [8] **World Meteorological Organization (WMO)**, State of the Global Climate 2024/2025, Geneva, 2025.
- [9] **V. Masson-Delmotte**, P. Zhai, H.O. Pörtner, D. Roberts et al., Global warming of 1.5 C, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2018)
- [10] **N. Kannan**, D. Vakeesan, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 62, 1092 (2016)
- [11] **M. Subramanian**, B. Nagarajan, A. Ravichandran, V. Subhash Betageri, G.S. Thirunavukkarasu, E. Jamei, Crystals, 12, 244 (2022)
- [12] **G. Li**, S. Shittu, T.M.O. Diallo, M. Yu, X. Zhao, J. Ji, Energy, 158, 41 (2018)
- [13] **A. F. De Paulo**, G.S. Porto, Journal of Cleaner Production, 204, 310 (2018)
- [14] **A. S. Al-Ezzi**, M. N. M. Ansari, Applied System Innovation, 5, 67 (2022)
- [15] **International Renewable Energy Agency**, Renewable Capacity Statistics 2025, IRENA, 2025.
- [16] **International Energy Agency Photovoltaic Power Systems**, Snapshot of Global PV Markets, 2025.
- [17] **A. Jäger-Waldau**, PV Status Report 2018, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.
- [18] **M. Green**, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Progress in Photovoltaic: Research & Application, 29, 3 (2021)
- [19] **L. Cernel**, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Agostinelli, G. Beaucarne, Thin solid Films, 511,21 (2006)
- [20] **Y. Qiu**, O. Kunz, A. Fejfar, M. Ledinský, B. Teik Chan, I. Gordon, Solar Energy Materials Solar Cells, 122, 31 (2014)
- [21] **S. Bourdais**, A. Slaoui, G. Beaucarne, J. Poortmans, E. Christoffel, A. Zerga, Solid State Phenomena, 82, 713 (2001)
- [22] **D. Madi**, P. Prathap, A. Focsa, A. Slaoui, B. Birouk, Applied Physics A, 99, 729 (2010)
- [23] **N. H. Nickel**, W.B. Jackson, J. Walker, Physical Review B, 53, 7750 (1996)
- [24] **L. Song**, Z. Hu, D. Lin, D. Yang, X. Yu, Journal of Physics D: Applied Physics, 55, 453002 (2022)
- [25] **A. Zozime**, J. Castaing, Materials Science & Engineering: B, 42, 57 (1996)
- [26] **S. J. Pearton**, J.W. Corbett, T.S. Shi, Applied Physics A, 43, 153 (1987)
- [27] **A. Slaoui**, E. Pihan, I. Ka, N.A. Mbow, S. Roques, J.M. Koebel, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 2087 (2006)
- [28] **D. R. Campbell**, Applied Physics Letters, 36, 604 (1980)
- [29] **G. P. Pollack**, W.F. Richardson, S.D.S. Malhi, T. Bonifield, H. Shichijo, S. Banerjee, IEEE Electron Device Letters, 5, 468 (1984)
- [30] **R. A. Ditzio**, G. Liu, S.J. Fonash, B.-C. Hseih & D.W. Greve, Applied Physics Letters, 56, 1140 (1990)

- [31] **L. A. Verhoef**, P. P. Michiels, W. C. Sinke, C. M. M. Denisse, M. Hendriks, R. J. C. Van Zolingen, *Applied Physics Letters*, 57, 2704 (1990)
- [32] **K. Nishioka**, T. Yagi, Y. Uraoka & T. Fuyuki, *Solar Energy Materials Solar Cells*, 91, 1 (2007)
- [33] **A. Ouédraogo**, B. Zouma, E. Ouédraogo, L. Guissou, D.J. Bathiébo, *Results Optics*, 4, 100101 (2021)
- [34] **D. Madi**, P. Prathap, A. Slaoui, *Applied Physics A*, 118, 231 (2015)
- [35] **L. Cernel**, I. Gordon, D. Van Gestel, D. Vanhaeren, P. Eyben, G. Beaucarne, *IEEE Electron Device Letters*, 28, 899 (2007)

Chapitre I :

Scénario de l'adoption

du silicium

polycristallin dans le

secteur photovoltaïque

I. 1 Introduction

Depuis l'essor des premières cellules photovoltaïques au silicium au milieu du XX^e siècle, le développement industriel du secteur solaire s'est appuyé sur l'optimisation continue des matériaux semi-conducteurs et des procédés de fabrication. Le silicium s'est imposé comme le matériau de référence en raison de son abondance, de sa stabilité chimique et de la maturité de son industrie issue de la microélectronique [1]. Dans ce contexte, le silicium polycristallin a joué un rôle déterminant dans la transition du photovoltaïque d'une technologie de niche vers une filière énergétique compétitive à l'échelle mondiale [2,3].

Contrairement au silicium monocristallin, élaboré principalement par la méthode de Czochralski, le silicium polycristallin est obtenu par diverses méthodes donnant lieu à une structure composée de multiples grains cristallins séparés par des joints de grains. Bien que ces discontinuités structurales constituent des centres de recombinaison susceptibles de réduire le rendement de conversion photovoltaïque, les progrès dans la passivation des surfaces et l'amélioration de la qualité structurale ont permis d'atteindre des rendements industriels supérieurs à 18%, tout en maintenant de faibles coûts de production. Ce compromis performance/coût a favorisé son adoption massive au cours des années 2000, période marquée par une forte expansion des capacités de production en Asie [4]. Formellement, selon l'Agence internationale de l'énergie [5], le photovoltaïque est devenu l'une des sources d'électricité connaissant la croissance la plus rapide au monde, avec une réduction spectaculaire du coût actualisé de l'électricité sur la dernière décennie. Cette dynamique s'inscrit dans un contexte global de transition énergétique visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre et à diversifier le mix énergétique mondial.

Toutefois, depuis 2019, l'évolution récente du marché révèle un basculement progressif vers le silicium monocristallin à haute efficacité via les technologies PERC (Passivated Emitter and Rear Cell), TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) et HJT (Heterojunction), dont les gains de rendement compensent désormais l'écart de coût initial [6]. Ce changement interroge la place future du silicium polycristallin dans la chaîne de valeur photovoltaïque, notamment dans les segments sensibles au coût, les marchés émergents ou les stratégies d'économie circulaire. Ainsi, il est primordial de comprendre les caractéristiques de son succès passé d'une part et d'établir des propositions innovantes qui peuvent le repositionner comme un matériau leader dans l'industrie photovoltaïque, d'autre part.

Dans ce premier chapitre, nous présentons une étude consacrée aux films de silicium polycristallin, en proposant une analyse approfondie de leurs principaux atouts à la lumière des

résultats rapportés dans la littérature scientifique. Une revue de leurs propriétés structurales, électriques et optiques est développée afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui conditionnent leurs performances photovoltaïques. L'attention est portée en particulier sur la nature des défauts volumiques et intergranulaires, susceptibles de générer des états électroniques dans la bande interdite et de favoriser des phénomènes de recombinaison non radiative. Le rôle de la passivation par l'hydrogène est également examiné à travers ses mécanismes d'interaction avec les liaisons pendantes et certaines impuretés, conduisant à une réduction de la densité d'états de défaut et à une amélioration significative des paramètres électriques et photovoltaïques.

I. 2 Silicium polycristallin comme matériau de base pour les cellules solaires

L'énergie solaire photovoltaïque est l'électricité produite par la conversion d'une partie du rayonnement du soleil au moyen d'une cellule photovoltaïque ou souvent appelée cellule solaire. Durant la dernière décennie, la technologie photovoltaïque a atteint une maturité remarquable, combinant des performances élevées, une maintenance réduite, ainsi qu'une disponibilité et une fiabilité accrues [7]. Au cours du temps, divers types de cellules solaires ont été développés, chacun avec des matériaux spécifiques et des mécanismes de fonctionnement [8]. Parmi les matériaux spécifiques, le silicium est la substance la plus utilisée dans les cellules solaires. Il est naturellement abondant sous forme de dioxyde de silicium dans le sable et le quartz, et il est extrait par des techniques de réduction du carbone [9]. Le processus de fabrication d'une cellule solaire consiste à la purification du silicium, la production des blocs de silicium, leur découpage en tranches, le traitement de surface, le dopage et l'ajout de contacts métalliques [8]. La première cellule solaire pratique en silicium cristallin (c-Si) a été développée selon la méthode Czochralski en 1954 par une équipe de recherche des Laboratoires Bell aux États-Unis, en utilisant initialement la diffusion du lithium pour la formation des jonctions, ce qui a permis d'obtenir un rendement de 4,5 % [10,11]. Par la suite, le rendement photovoltaïque a été augmenté de 6 % lorsque le lithium a été remplacé par le bore, et une efficacité de 10 % a été atteinte grâce à des améliorations structurelles ultérieures de la cellule [12]. En 1958, les cellules solaires sont devenues plus importantes avec leur utilisation sur les satellites Vanguard-1 ; le premier satellite alimenté par l'énergie solaire [8]. Actuellement, les modules solaires, justifiant d'un assemblage de cellules solaires au silicium, fabriqués industriellement ont un rendement compris entre 16 % et 22% [11].

Les cellules solaires à base de c-Si dominent le secteur photovoltaïque et y sont largement adoptées, avec une part d'environ 95 % [13]. La domination durable et croissante de ces cellules sur le marché photovoltaïque est due à leur fiabilité et à leur technologie éprouvée [8,14]. Ce succès est

également dû à plusieurs caractéristiques bénéfiques du silicium : (1) il est abondant, étant le deuxième élément le plus abondant sur Terre [15]; (2) il est généralement stable et non toxique [14], (3) sa bande interdite de 1,12 eV, presque idéalement adaptée au spectre solaire terrestre, c'est-à-dire que le silicium est sensible dans la gamme du spectre électromagnétique émis par le soleil ; et (4) les cellules photovoltaïques en silicium sont facilement compatibles avec l'industrie microélectronique dédiée à la fabrication de transistors et de circuits intégrés [13]. De plus, le silicium est considéré comme le seul élément pouvant aider l'industrie photovoltaïque à atteindre le nombre de térawatts nécessaires pour que les énergies renouvelables contribuent de manière substantielle à la consommation énergétique mondiale [16].

Les cellules solaires en couches minces constituent en réalité une ombrelle regroupant une grande variété de structures de dispositifs photovoltaïques, utilisant divers types de silicium à savoir le monocristallin, le multicristallin, le polycristallin, le microcristallin et l'amorphe [17]. Le tableau I. 1 décrit la gamme de taille des grains en fonction du type de silicium.

Tableau I. 1 : Taille des grains du silicium cristallin obtenue par différentes méthodes de dépôt [18].

Type de silicium	Abréviation	Gamme de tailles de cristaux	Méthode de dépôt
Silicium monocristallin	mono-Si	>10 cm	Czochralski, fusion de zone (FZ)
Silicium multicristallin	mc-Si	1mm – 10cm	Cast, Sheets, Ribbon
Silicium polycristallin	Poly-Si	1µm-1mm	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (à température élevée >1000°C)
Silicium microcristalline	µc-Si	10nm – 1µm	Dépôt par plasma
Silicium nanocristalline	nc-Si	1-10 nm	(À basse température < 600°C)

Le silicium monocristallin (mono-Si) est un matériau qui possède les meilleures propriétés électroniques en raison de sa structure composée d'un seul grain à haute pureté (absence de joints de grains, de dislocations ou de niveaux élevés de contamination). Il est produit par les procédés Czochralski ou fusion de zone (FZ). Ces derniers sont réalisés en phase liquide à des températures très élevées et dans des environnements extrêmement contrôlés. Le mono-Si produit se présente sous

forme de lingots (barres cylindriques) qui sont ensuite découpés en plaquettes (wafers) de 300 μm d'épaisseur. Cette épaisseur est particulièrement nécessaire pour assurer la stabilité mécanique. Néanmoins, l'étape de découpage entraîne une perte importante en matière allant jusqu'à 50% [19]. Bien que les cellules solaires en mono-Si présentent un rendement photovoltaïque plus élevé que celles à base d'autres types de silicium [20]. Cependant, la faible vitesse de croissance du monosilicium et les défis liés à sa production ont donné lieu à des limites importantes. De plus, il a été reconnu que le mono-Si est l'un des matériaux les plus réfléchissants du spectre solaire parmi les semi-conducteurs utilisés dans la fabrication des cellules solaires (voir la figure I. 1). Aussi, on constate qu'il présente des profondeurs de pénétration de la lumière les plus faibles. En effet, alors que quelques microns d'épaisseur de tellure de cadmium (CdTe), d'arséniure de gallium (GaAs), de séléniure d'indium cuivre gallium (CIGS) ou de silicium amorphe (a-Si) suffisent pour absorber tous les photons de longueur d'onde inférieure à 800 nm, qui constituent la partie essentielle du spectre solaire, le silicium cristallin nécessite des épaisseurs bien plus importantes (typiquement 300 à 500 μm pour les cellules photovoltaïques commerciales). La réduction de l'épaisseur de la couche de silicium entraîne naturellement une perte de rendement d'absorption et par la suite une perte en rendement de conversion photovoltaïque.

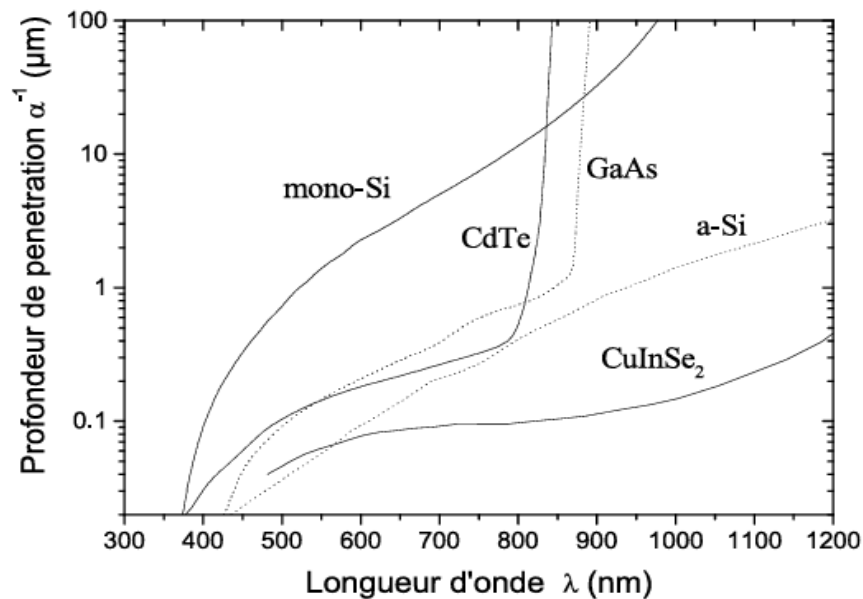


Figure I. 1 : Profondeur de pénétration de la lumière dans les différents matériaux photovoltaïques [21].

Afin de compenser cette réduction de l'absorption, il devient nécessaire de piéger efficacement la lumière dans la couche mince (confinement optique). L'idée de base d'un confinement optique est de minimiser les pertes par réflexion et par transmission de la lumière sur les faces avant et

arrière, respectivement. Dans le cas des films minces, la composante de transmission devient importante et afin de la réduire, il est nécessaire de maximiser la distance moyenne de parcours des photons dans le silicium et ainsi augmenter virtuellement l'épaisseur du film. Pratiquement, le piégeage de la lumière peut être obtenu par le recours combiné aux couches antireflets (optique interférentielle), à un réflecteur en face arrière ou à la texturation des interfaces (optique géométrique). Le confinement optique sera particulièrement important dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 800 nm qui sont faiblement absorbées dans le silicium cristallin [21].

La présence de défauts cristallins tels que les joints de grains ou les dislocations introduit une absorption plus importante dans le silicium polycristallin que dans le silicium monocristallin. Cette propriété est illustrée sur la figure I. 2. Elle est à l'origine de l'intérêt porté au silicium polycristallin, nanocristallin (nc-Si) ou amorphe (a-Si) pour des applications photovoltaïques, malgré des propriétés de transport médiocres [21].

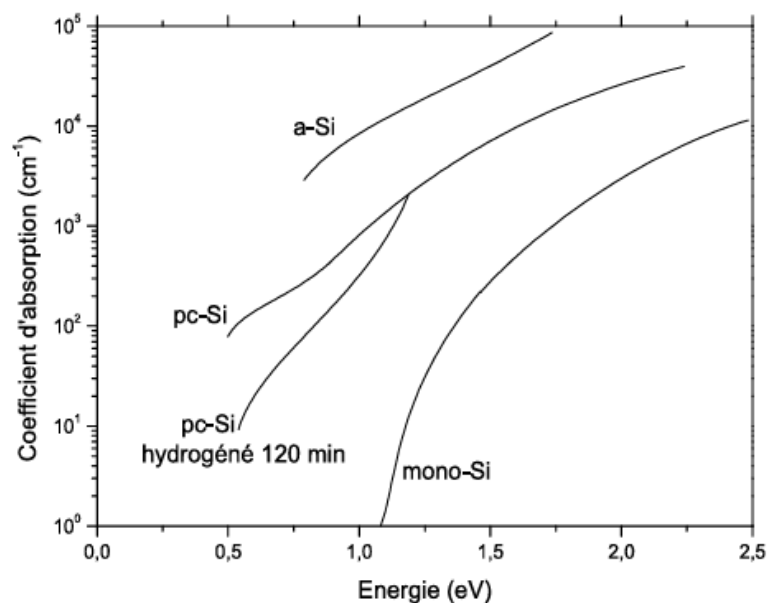


Figure I. 2 : Influence des défauts cristallins sur les propriétés d'absorption dans le silicium. La taille moyenne des grains du poly-Si est environ de 30 à 50 nm [21].

Le poly-Si en couche mince déposé sur un substrat à grande surface est considéré comme un matériau prometteur et fait l'objet de nombreuses études en vue des applications photovoltaïques [22]. Les technologies des cellules solaires en couches minces à base de silicium polycristallin pourraient atteindre des coûts considérablement inférieurs, soit 0,8 \$/Wp et potentiellement en deçà [23]. Ces cellules ont des couches actives qui sont généralement plus fines que 5µm. Elles nécessitent donc moins de matière qui donne lieu à un faible coût de revient. En plus des faibles

coûts de fabrication, les cellules solaires à base de poly-Si offrent d'autres avantages par rapport aux cellules à base de mono-Si, tels que : un meilleur aspect esthétique, une réduction de l'effet de serre, une faible consommation d'énergie durant leur cycle de vie, un temps de retour d'énergie plus court ainsi qu'une faible consommation d'énergie lors de leur fabrication [14,24]. Cependant, son efficacité est faible par rapport aux cellules mono-Si. À savoir, ces derniers ont une efficacité plus élevée de 25% tandis que les cellules solaires en poly-Si atteignent une efficacité de 22.3% dans des conditions de laboratoire [25].

Les plaquettes de poly-Si sont généralement obtenues par découpage à partir des blocs de silicium polycristallin, ce qui permet d'obtenir des plaquettes d'une épaisseur comprise entre 180 et 300 μm . Ces plaquettes ne sont pas adaptées à la fabrication de cellules à couche mince. Par conséquent, pour produire des cellules solaires à couche mince à base de poly-Si, une fine couche de poly-Si ($\sim 1\text{-}10\ \mu\text{m}$) doit être déposée à l'aide de diverses techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) telles que le dépôt chimique en phase liquide par épitaxie (LPECVD), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le dépôt chimique en phase vapeur à très haute fréquence (VHFCVD), et le dépôt chimique en phase vapeur par fil chaude (HWCVD). Cependant, les performances des matériaux polycristallins souffrent de sérieuses limitations par rapport au monocristallin [26,27].

I. 3 Propriétés du silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est considéré comme étant un matériau composé de plusieurs grains, d'orientations cristallographiques différentes, séparés les uns des autres par des zones fortement désordonnées appelées joints de grains [28]. Il se caractérise par une taille de grain comprise entre 1 μm et 1 mm et ceci selon les conditions de son élaboration [29]. Un schéma simplifié d'un film de poly-Si obtenu par dépôt chimique en phase vapeur sur un substrat d'oxyde thermique de silicium (SiO_2) est donné à la figure I. 3. Il est à signaler que dans ce type de dépôt, la croissance simultanée des grains et des joints de grains est verticale [29].

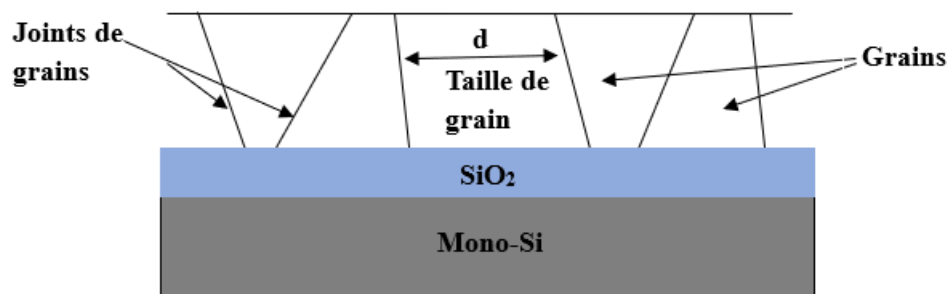


Figure I. 3 : Schéma simplifié d'un film mince de silicium polycristallin sur un substrat d'oxyde thermique de silicium.

La structure cristalline des grains est généralement assimilée à celle d'un monocristal de silicium, caractérisée par un arrangement périodique d'atomes exempt de défauts. Néanmoins, un grain peut présenter des sous-joints dus à des réseaux de dislocations ou de macles engendrés lors de la croissance du matériau. Par conséquent, les propriétés et les caractéristiques du silicium polycristallin sont celles des grains et des joints de grains.

I. 3. 1 Propriétés structurales

En général, l'arrangement particulier des atomes au sein d'un matériau joue un rôle important dans la détermination des propriétés du matériau. le silicium, est un élément du groupe IV, cristallise dans la structure diamant (Figure I. 4) avec un paramètre de maille de 0,5431 nm.

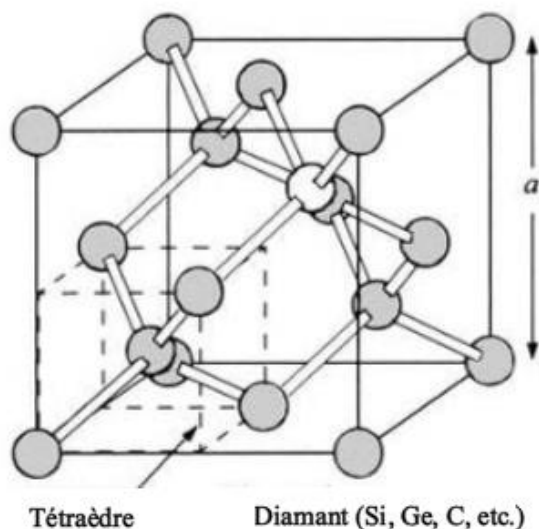


Figure I. 4: Structure cristalline du silicium monocristallin [21].

En plus des défauts que renferment les grains du silicium polycristallin, ce dernier se distingue du mono-Si par une forte concentration de dislocations, de lacunes, et d'autres défauts le long des joints de grains. Dans les films minces de poly-Si sur substrat étranger, les défauts associés aux impuretés et les joints de grains sont de loin les plus néfastes en raison de leur densité et de leur forte activité recombinante des porteurs minoritaires [30].

I. 3. 1. 1 Défauts associés aux impuretés

En raison de leurs diffusivités et leurs solubilités relativement élevées à hautes températures, les impuretés les plus fréquentes dans le polysilicium sont les éléments métalliques (Fe, Al, Ti, Ca, Cr), les éléments non métalliques (C, B, P, O) et les précipités d'atomes d'impuretés ou de dopants introduits au cours du processus de production [31]. La présence de ces impuretés induit des niveaux énergétiques dits profonds au milieu de l'espace de la bande interdite qui agissent comme centres de recombinaison, ce qui réduit la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et en conséquence modifie considérablement les propriétés électriques du matériau [32].

Cependant, l'oxygène est l'impureté la plus importante présente dans le silicium. Il fait l'objet d'une attention particulière depuis longtemps. Dans le Si obtenu par la méthode Czochralski (CZ), la concentration en oxygène est d'environ 10^{18} cm^{-3} [33]. Cette concentration dans le poly-Si est souvent plus élevée et dépend de la méthode de formation du film et des traitements ultérieurs. La présence de l'oxygène dans le silicium se manifeste via plusieurs configurations : oxygène en site interstitiel, oxygènes liés aux défauts, clusters et précipités [34–36]. La formation de ces derniers est d'autant plus accélérée durant les traitements thermiques dédiés à la formation de la cellule solaire [37]. Par conséquent, il s'est avéré que le rendement photovoltaïque a été dégradé dû à l'apparition des niveaux énergétiques au milieu de la bande interdite qui jouent le rôle de sites de recombinaison des porteurs de charge. La vitesse de formation des précipités d'oxygène dans le silicium dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration d'oxygène [38], les conditions de croissance du cristal [39] et les processus thermiques endurés [40,41]. Aussi, cette vitesse est affectée par la présence du carbone dans le silicium. Cela s'explique par le fait qu'il y a une dilatation du réseau lorsque l'oxygène précipite et une contraction du volume lorsque le carbone est présent sur sites substitutionnels [42,43]. Les précipités complexes de carbone et d'oxygène ont tendance à se former aux endroits où les contraintes sont minimales dans le cristal. Le carbone est également connu pour interagir avec les défauts ponctuels dans le silicium (lacunes, Impuretés ...). Comme exemple, le silicium en sites interstitiels a tendance à déplacer les atomes de carbone des sites du réseau cristallin et ceci pour compenser la contraction de volume présente lorsqu'il y a du carbone dans le cristal

[43]. Par ailleurs, une concentration en carbone dépassant $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ peut induire la formation des défauts étendus (dislocations, macles, fautes d'empilement et de précipités ...) qui sont des refuges très puissants pour les métaux lourds [43].

Également, les métaux dégradent l'efficacité des cellules solaires en silicium à travers la réduction de la durée de vie des porteurs de charge [33]. Ceci a été profondément étudié par Westinghouse au début des années 1980 [34]. Ces impuretés, notamment l'or (Au), le fer (Fe), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu), peuvent être présentes dans le cristal sous forme d'agrégats ou de précipités durant son élaboration ou provenir du milieu ambiant lors des étapes de traitements à haute température. Bien que leur solubilité soit relativement faible (10^{14} - 10^{16} cm^{-3}) dans le silicium [34,44,45], leurs concentrations sont suffisantes pour dégrader les performances des dispositifs photovoltaïques. Cependant, il est à noter qu'un certain nombre de ces impuretés métalliques comme le platine (Pt), le palladium (Pd) et le molybdène (Mo) sont utilisées comme contrôleurs de la durée de vie des porteurs de charge dans le Si [34] et beaucoup d'entre elles peuvent agir comme centre de génération-recombinaison en raison de leur grande section efficace de capture des électrons et des trous. La figure I. 5 montre l'effet de la concentration des impuretés métalliques sur le rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à partir des plaquettes de silicium monocristallin de type p contaminées. En raison de la diffusion rapide des impuretés métalliques ayant un numéro atomique élevé comme le tantale (Ta) et le Mo, leur effet est néfaste sur l'efficacité de la cellule même en petites quantités [34].

De même, le rendement des cellules solaires à base de Si de type n est étroitement lié à la concentration des impuretés métalliques comme il est illustré sur la figure I. 6. En effet, il est significativement réduit par la présence de Mo en faible concentration comparé à un léger déclin généré par le Cu et l'Aluminium (Al) à grande quantité. Il convient donc d'être particulièrement vigilant afin d'éviter toute contamination de la cellule. Dans le cas du poly-Si, certaines impuretés ont tendance à se diffuser aux joints de grains, ce qui affecte fortement le rendement des cellules. Cependant, ce que montrent les figures I. 5 et I. 6 est que les dispositifs photovoltaïques à base de Si de type n sont mieux avantageés que ceux du p, du fait que ce dernier renferme une large liste d'éléments métalliques actifs en son volume [31].

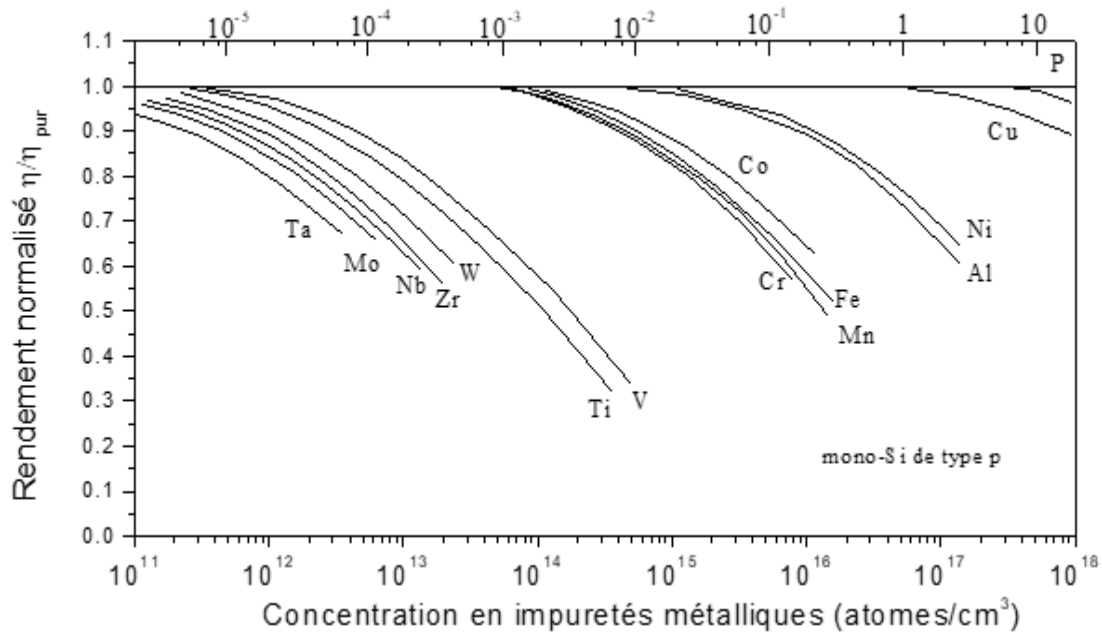


Figure I. 5 : Effet des impuretés métalliques sur le rendement photovoltaïque des cellules solaires à base de silicium de type p [31].

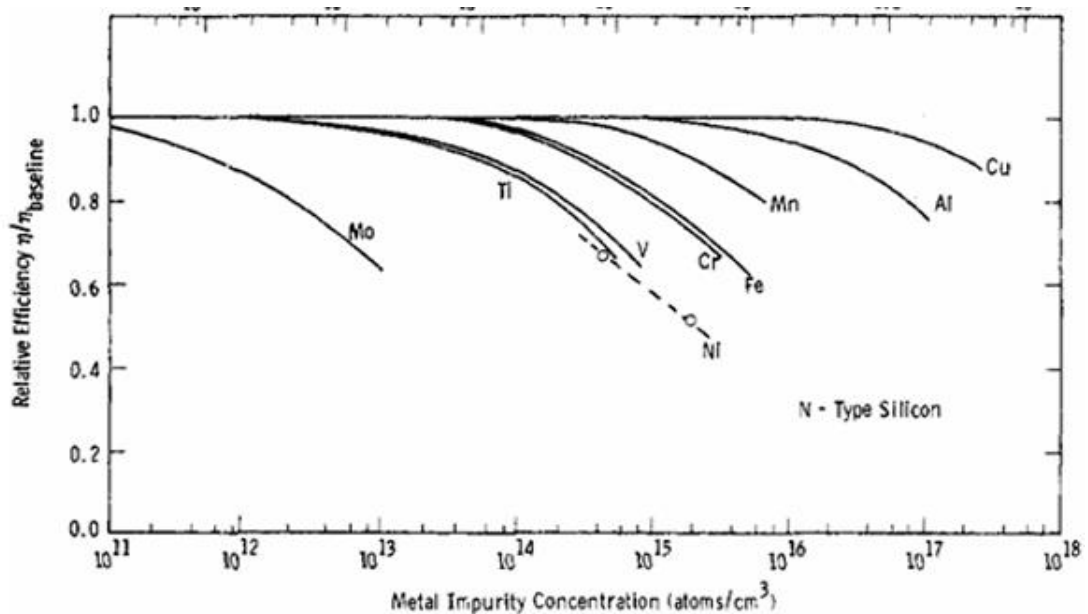


Figure I. 6 : Effet des impuretés métalliques sur le rendement photovoltaïque des cellules solaires à base de silicium de type n [31].

I. 3. 1. 2 Défauts associés aux joints de grains

Un joint de grains est l'interface entre deux cristaux de même structure cristalline et de même composition, mais d'orientation cristallographique différente. En conséquence, il renferme plusieurs

défauts, à savoir les défauts ponctuels (comme les lacunes et les atomes interstitiels), les défauts linéaires (tels que les dislocations), les défauts planaires (à l'instar des défauts d'empilement et de macles) et les défauts tridimensionnels (à l'image des pores). De plus, il est le siège préféré de diverses impuretés intentionnelles (dopants) ou non intentionnelles (métaux, éléments organiques) qui peuvent être introduites lors de la croissance du matériau ou même durant les étapes de fabrication des cellules solaires telles que le dopage et la formation des contacts [46].

Le désordre induit par les joints de grains et la distorsion des liaisons entre les atomes de silicium provoquent l'apparition d'états localisés dans la bande interdite au niveau des bandes de conduction et de valence sous forme de queues de bande (figure I. 7). Les liaisons pendantes (liaisons non satisfaites) introduisent quant à elles deux états électroniques au milieu du gap. Que le silicium soit de type n ou de type p, ces états d'interface aux joints de grains provoquent un piégeage des porteurs de charge libres majoritaires et minoritaires, entraînant une diminution de leur longueur de diffusion et par conséquent de leur durée de vie dans le matériau. La densité de ces pièges est fortement liée à la taille des grains [44].

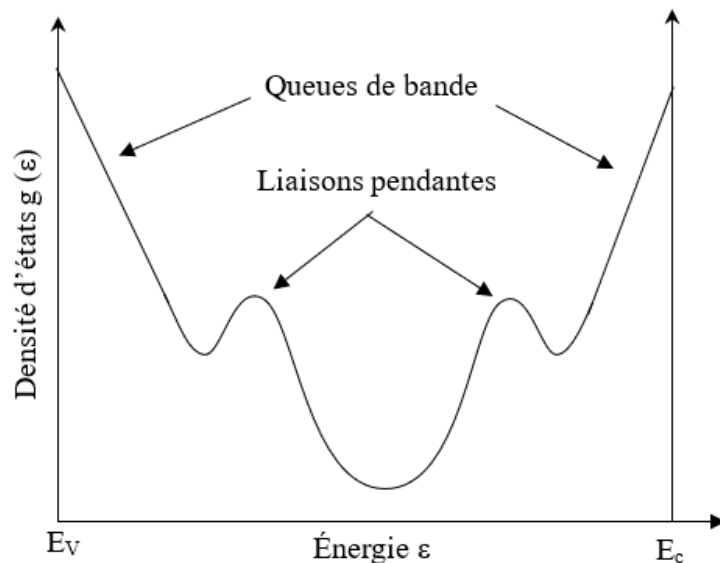


Figure I. 7 : Distribution d'états localisés dans la bande interdite du silicium polycristallin introduite par le désordre aux joints de grains, d'après [44].

I. 3. 2 Propriétés électriques du silicium polycristallin

Les propriétés électriques du silicium polycristallin sont considérablement différentes de celles du mono-Si. Elles dépendent de la taille des grains et de leur orientation, du niveau de dopage, de l'activité des joints de grains et de leur densité. Cependant, pour expliquer les propriétés électriques

du poly-Si, deux modèles de base sont principalement pris en compte, il s'agit du modèle de piégeage des porteurs de charge [27] et du modèle de ségrégation [45].

Le modèle de ségrégation des dopants, développé par Cowher et Sedwick [47] ainsi que par Fripp et Slack [45], repose sur l'hypothèse que la conductivité électrique du poly-Si est contrôlée par la ségrégation des atomes dopants aux joints de grains, où ils sont piégés et deviennent électriquement inactifs. Dans ce cas, la variation de la résistivité s'explique a priori, pour des faibles concentrations en dopants, par le fait que la plupart des atomes se logent aux joints de grains, laissant peu d'atomes contribuer à la conduction. À mesure que la concentration des dopants augmente, davantage d'atomes restent à l'intérieur des grains, et la résistivité se rapproche ainsi de celle du silicium monocristallin [48]. Cependant, le modèle de piégeage des porteurs de charge considère la présence d'états pièges dans les joints de grains qui attirent les porteurs de charge majoritaires. Une fois que ces derniers sont piégés, une barrière de potentiel se naît pour empêcher le déplacement des porteurs de charge libres d'un grain à un autre [27,49]. Dans ce contexte, la résistivité électrique élevée du poly-Si observée à de faibles concentrations de dopants est justifiée par le piégeage de nombreux porteurs de charge générés par les atomes dopants et une faible concentration de porteurs libres restant disponibles pour la conduction électrique. Avec l'augmentation de la concentration de dopants, le nombre de porteurs piégés accroît jusqu'à ce que tous les pièges se trouvent saturés. Dans ce cas, la hauteur de la barrière de potentiel aux joints de grains est à son maximum. Néanmoins, un dopage supplémentaire du matériau provoquera une légère perte en porteurs de charge libres et une diminution appréciable de la barrière de potentiel, ce qui entraînera une forte mobilité des porteurs de charge. En conséquence, pour atteindre une résistivité proche du silicium monocristallin, il est nécessaire que les cristallites composant le silicium polycristallin soient très larges tout en optimisant son niveau de dopage.

I. 3. 2. 1 Propriétés de transport des porteurs de charge majoritaires

Dans le silicium polycristallin, il est largement admis que les propriétés de transport à l'intérieur des grains sont comparables à celles du monosilicium, mais amplement différentes de celles des joints de grains. Ceci a été justifié par le fait que les joints de grains servent d'une part de sites de ségrégation pour les dopants et d'autre part de centres de recombinaison pour les porteurs de charge libres majoritaires (voir la figure I. 8). En conséquence, l'étude de la conduction électrique dans un film polycristallin ne saurait être faite sans la prise en compte de sa structure cristalline qui est fondamentalement influencée par les conditions de son élaboration. D'autres paramètres influençant par ailleurs les propriétés électriques de ces matériaux sont assez divers et nombreux. À

première vue, il s'agit de la concentration des dopants, de l'activité des défauts et des processus thermiques subis. À noter que ces différents facteurs influencent la taille des grains et la distribution du dopant dans les films de poly-Si [50].

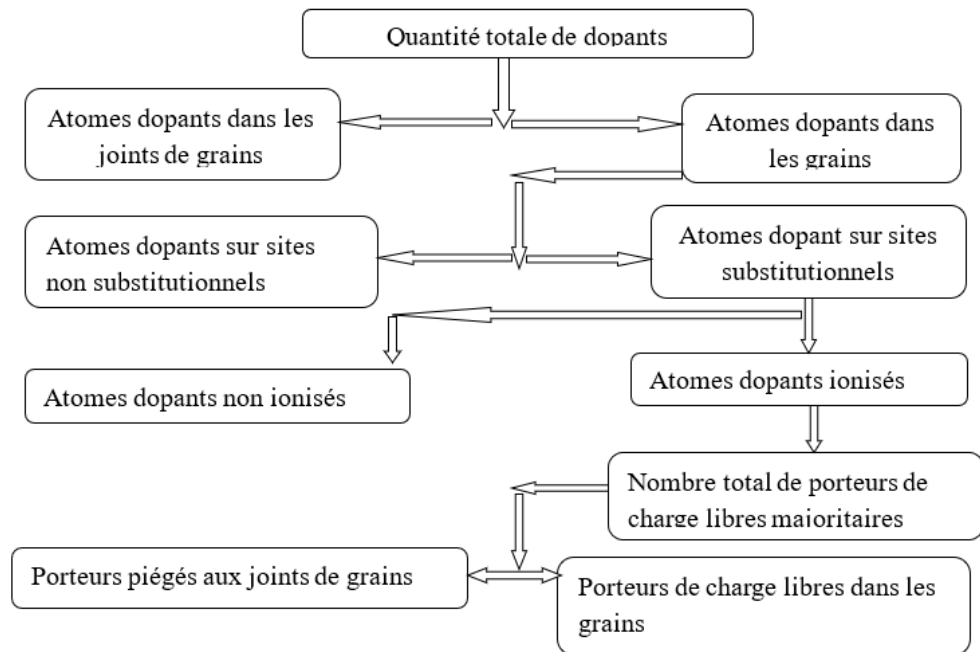


Figure I. 8 : Répartition des dopants et des porteurs de charge dans le silicium polycristallin relativement aux modèles de ségrégation des dopants et de piégeage des porteurs de charges aux joints de grains.

Les mesures des paramètres de transport des porteurs de charge majoritaires dans le silicium polycristallin révèlent des différences importantes de ceux issus du silicium monocristallin. En effet, la figure I. 9 (a) montre que la résistivité $\rho(\Omega.cm)$ du polysilicium est plus élevée que celle du mono-Si, en particulier aux faibles niveaux de dopage. Cette différence est encore plus importante lorsque la taille des grains d est petite. Cependant, tandis qu'à la température ambiante, la concentration de porteurs de charge libres P est égale à la concentration de dopant N_A dans le mon-Si, elle reste très faible en dessous du niveau de dopage dans le cas du silicium polycristallin. En effet, la figure I. 9 (b) rapporte qu'elle dépend non seulement du niveau de dopage mais aussi de la dimension des grains d . Seulement, pour les grandes tailles des grains, elle est comparable à celle du silicium monocristallin. Un tel comportement s'explique bien par le piégeage des porteurs de charge libres aux joints des grains. Ainsi, et d'une manière générale comme le montre la figure I. 9 (c), la mobilité μ des porteurs de charge libres augmente avec la concentration de dopant et la dimension des grains. Néanmoins, elle reste beaucoup plus faible que celle du silicium monocristallin.

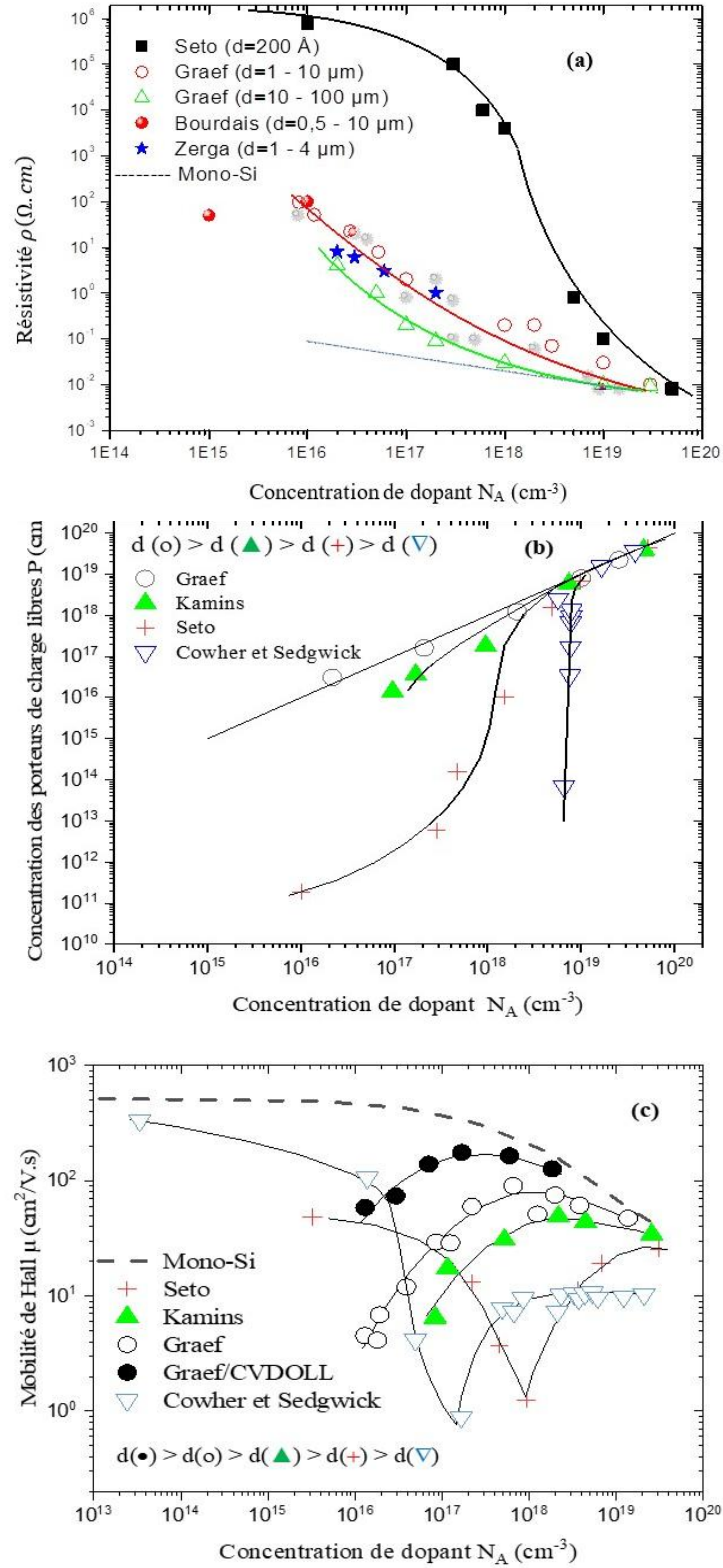


Figure I. 9 : Effets de la taille des grains et du niveau de dopage sur les propriétés de transport des porteurs majoritaires dans le silicium polycristallin type p (d'après Graef et al. [51,52], Seto [48], Kamins [53], Cowher et al. [47], Bourdais et al. [54] et Zerga [55]).

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les différences dans les propriétés de transport des porteurs majoritaires dans le poly-Si uniquement par le phénomène de ségrégation des dopants aux joints de grains. Malheureusement, cela ne justifie que partiellement les différences de résistivité ou de concentration de porteurs et ne fournit aucune explication satisfaisante à l'existence d'une mobilité minimale dans la plage de dopage intermédiaire située généralement dans une fourchette de concentration de dopants allant de 10^{16} à 10^{18} atomes/cm³ (voir la figure I. 8 (c)). Par conséquent, des travaux supplémentaires de modélisation des paramètres de transport dans le silicium polycristallin ont été développés en intégrant le mécanisme de piégeage des porteurs libres au niveau des centres de recombinaison situés aux joints de grains.

Selon Seto [48], il est approprié de comparer la taille des grains d , la densité de pièges aux joints des grains N_t et la concentration de dopant N_A . En conséquence, trois situations possibles à considérer (voir la figure I. 10) :

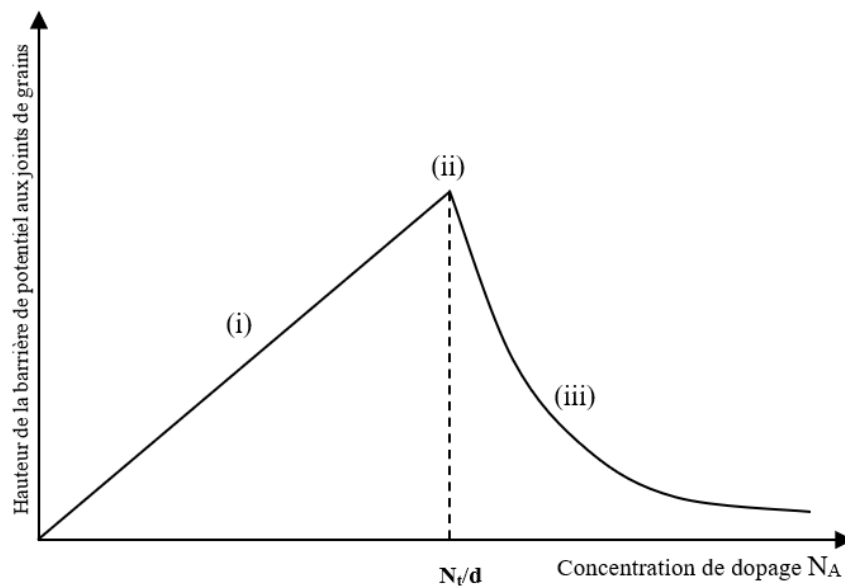


Figure I. 10 : Dépendance évidente de la hauteur de la barrière de potentiel aux joints de grains du poly-Si de la concentration de dopant, d'après le modèle de Seto [48].

(i) Lorsque le niveau de dopage est faible ($N_A < N_t/d$), tous les porteurs majoritaires sont piégés aux joints de grains (grains complètement appauvris en porteurs majoritaires), ce qui se traduit par une concentration de porteurs extrêmement faible et une résistivité élevée.

(ii) $N_A = N_t/d$ est une situation où les porteurs majoritaires dans les grains et les pièges aux joints de grains s'annulent exactement. Cela se traduit par une hauteur de la barrière de potentiel maximale aux joints de grains et par la suite une forte baisse de la mobilité. Effectivement, la figure I. 8 (c)

témoigne d'un tel constat. De plus, la même figure rapporte que le minimum de la mobilité se décale vers les faibles valeurs au fur et à mesure que la concentration de dopant augmente.

(iii) Pour des niveaux de dopage élevés ($N_A > N_t/d$), tous les pièges sont saturés et seulement une partie des grains est appauvrie en porteurs majoritaires. Ceci se traduit par une faible hauteur de la barrière de potentiel aux joints de grains qui diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de dopant. En conséquence, une densité de porteurs libres qui s'approche de celle du silicium monocristallin.

Par ailleurs, Martinez et al. [56] ont développé un calcul un calcul effectué à partir de relations de la résistivité et de la mobilité des porteurs majoritaires dans les films de silicium polycristallin. Ils ont attribué au joint de grain une résistivité ρ_{jg} et une largeur $2w$ pour la zone déplétée ou appauvrie en porteurs majoritaires. Dans ce cas, la résistivité totale mesurée dans le matériau polycristallin est la somme de la résistivité du grain ($\rho_{mono} = (q \cdot \mu_{mono} \cdot N_A)^{-1}$ sur une portée $(d - 2w)$ et de la résistivité du joint de grain. En considérant que la densité de courant est constante, les auteurs ont obtenu l'expression suivante :

$$\rho = \frac{2w}{d} \rho_{jg} + \left(1 - \frac{2w}{d}\right) \rho_{mono} \quad (\text{I. 1})$$

Cette dernière est générale et s'applique aussi lorsque le grain est complètement déplété. Dans ce cas, seul subsiste le terme de la résistivité des joints de grains. De plus, il est à signaler que dans le cas où le grain n'est pas complètement déplété, la contribution néfaste des joints de grains sera réduite et surtout en augmentant la taille des grains.

Bien plus, la résistivité du joint de grain ρ_{jg} s'obtient à partir du calcul de la densité du courant au-dessus de la barrière d'énergie E_B aux joints de grains par effet thermoïonique (J_{therm}) et au travers de la barrière E_B par effet tunnel (J_{tunn}). La résistivité liée à ces densités de courant donne finalement une expression générale donnée comme :

$$\rho = \frac{1}{d} \frac{1}{\left[\frac{J_{therm}}{V_{jg}} + \frac{J_{tunn}}{V_{jg}}\right]} + \left(1 - \frac{2w}{d}\right) \rho_{mono} \quad (\text{I. 2})$$

Néanmoins, un calcul complet des propriétés de transport des porteurs majoritaires dans le silicium polycristallin nécessite de prendre en compte la taille des grains, la résistivité intra-grain, la distribution des états d'interface aux joints de grains, le niveau de dopage, la température et la densité de courant à travers les joints de grains à la fois par effet tunnel et par émission thermoïonique.

I. 3. 2. 2 Propriétés de transport des porteurs minoritaires

Les propriétés de transport des porteurs minoritaires (durée de vie, longueur de diffusion) jouent un rôle important dans la détermination des performances photovoltaïques des cellules solaires. Dans le cas du silicium polycristallin, ces propriétés dépendent non seulement de la qualité cristalline, de la pureté, de la taille des grains et du dopage, mais aussi et surtout de l'activité électrique des grains, telles que la recombinaison des porteurs minoritaires aux joints de grains.

Les cellules solaires convertissent l'énergie lumineuse en électricité. Sous l'effet de la lumière, le silicium absorbe les photons incidents dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite, transférant leur énergie aux électrons et les excitant de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui crée des paires électron-trou [57]. Cependant, un excès de porteurs (Δn , Δp) établit l'équilibre entre le taux de génération G ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) et le taux de recombinaison U_R ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Le mécanisme de recombinaison des porteurs minoritaires dans un matériau de type n est caractérisée par la durée de vie τ :

$$\tau = \frac{\Delta n}{U_R} \quad (\text{I. 3})$$

Où Δn est la concentration excédentaire des électrons en cm^{-3}

La durée de vie des porteurs minoritaires reflète la qualité électrique d'un matériau et considérée comme un paramètre crucial pour que les cellules solaires atteignent un rendement photovoltaïque élevé. τ est influencée par de nombreux mécanismes de recombinaison indépendants qui se produisent au sein du silicium. Comme les différents mécanismes physiques de recombinaison peuvent être considérés indépendamment les uns des autres, le taux de recombinaison effectif τ_{eff} est souvent utilisé pour représenter le mécanisme de recombinaison globale :

$$U = \frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volume}} + \frac{1}{\tau_s} \quad (\text{I. 4})$$

Où τ_{volume} et τ_s représentent respectivement le taux de recombinaison effectif en volume et en surface de Si.

Le processus de recombinaison dépend principalement du matériau, du niveau de dopage et de la densité des états de piégeage dans la bande interdite. Il existe principalement trois processus de recombinaison dans les semi-conducteurs [58]: (i) la recombinaison radiative directe de bande à bande, (ii) la recombinaison indirecte assistée par les phonons (recombinaison Shockley-Read-Hall

(SRH)) et (iii) la recombinaison Auger. Parmi ceux-ci, les deux premiers processus sont des processus à deux porteurs, tandis que le troisième est un processus à trois porteurs.

Dans le processus de recombinaison indirecte (recombinaison SRH), un électron de la bande de conduction tombe à un niveau d'énergie intermédiaire dans la bande interdite. Ensuite, un trou remonte de la bande de valence vers le niveau intermédiaire, suivi d'une recombinaison électron-trou. Ce processus peut également être considéré comme une chute en deux étapes ou en deux phases de l'électron : dans un premier temps, de la bande de conduction vers un état intermédiaire, puis dans un second temps, de l'état intermédiaire vers la bande de valence. Ces états intermédiaires se comportent de manière symétrique en tant que sites de recombinaison et de génération de porteurs. Ils sont donc appelés centres de recombinaison-génération ou, plus simplement, centres de recombinaison.

Dans le processus de recombinaison Auger, trois porteurs participent, soit deux électrons et un trou, soit deux trous et un électron. L'impulsion des deux porteurs qui se recombinent et l'énergie libérée lors de la recombinaison sont transmises au troisième porteur survivant.

Le processus de recombinaison radiative directe bande à bande se produit dans les semi-conducteurs à bande interdite directe tels que GaAs, GaAsP, InP, etc., qui sont donc utilisés pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Mais il est peu probable qu'il se produise dans les semi-conducteurs à bande interdite indirecte tels que Si et Ge. Dans le cas d'une bande interdite directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur de k , tandis que dans les semi-conducteurs à bande interdite indirecte, tels que le Si, ils se situent à des valeurs différentes de k . Ainsi, dans un semi-conducteur à bande interdite directe, les conditions de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont satisfaites par l'émission de photons, tandis que dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte, l'intervention de phonons est obligatoire pour expliquer le changement important de la quantité de mouvement cristallin qui accompagne le processus de génération ou de recombinaison. Autrement dit, la génération (recombinaison) nécessitant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement n'est pas possible sans absorption (émission) de phonons, c'est-à-dire sans interaction avec le réseau cristallin.

Chacun des processus de recombinaison ci-dessus est associé à une durée de vie. Ainsi, la durée de vie effective τ_{eff} dans le volume de silicium dépend des durées de vie correspondant aux mécanismes de recombinaison par piégeage SRH (τ_{SRH}), radiatif (τ_{rad}) et Auger (τ_{Aug}) et est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (I. 5)$$

Pour un matériau polycristallin, ces recombinaisons peuvent avoir lieu simultanément dans le grain et le long des joints de grains. En conséquence, la durée de vie des porteurs minoritaires est la combinaison des valeurs à l'intérieur des grains et aux joints de grains, en raison des propriétés structurales différentes dans les deux zones. En général, on approche la vitesse de recombinaison S_{jg} aux joints de grains ayant une densité d'états d'interface effectivement actifs N_T dont le niveau est supposé centré au milieu de la bande interdite par l'expression, proposée par Card et al. [59], suivante :

$$S_{gb} = \sigma_c \cdot N_T \cdot \vartheta_{th} \quad (I. 6)$$

où σ_c est la section efficace de capture (cm^2) et ϑ_{th} est la vitesse thermique des porteurs minoritaires.

Par ailleurs, pour évaluer l'effet global sur les caractéristiques de transport des porteurs minoritaires dans le poly-Si, la recombinaison aux joints de grains doit être ajoutée aux principaux mécanismes de recombinaison. Cela fait intervenir le modèle du filament rectangulaire proposé par Shockley [60]. Avec l'hypothèse que les recombinaisons dans le grain et au joint de grain sont découplées [48], la durée de vie effective est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{gb}} \quad (I. 7)$$

avec :

$$\tau_{gb} = \frac{1}{2S_{gb}} = \frac{d}{2\sigma_c N_T \vartheta_{th}} \quad (I. 8)$$

Selon cette dernière expression, la durée de vie dans le silicium polycristallin est étroitement liée à la taille des grains d . En effet, Ghosh [61] a affirmé cette corrélation via une formule empirique où la durée de vie des porteurs minoritaires et la taille moyenne des grains sont linéairement dépendantes comme témoigne la figure I. 11).

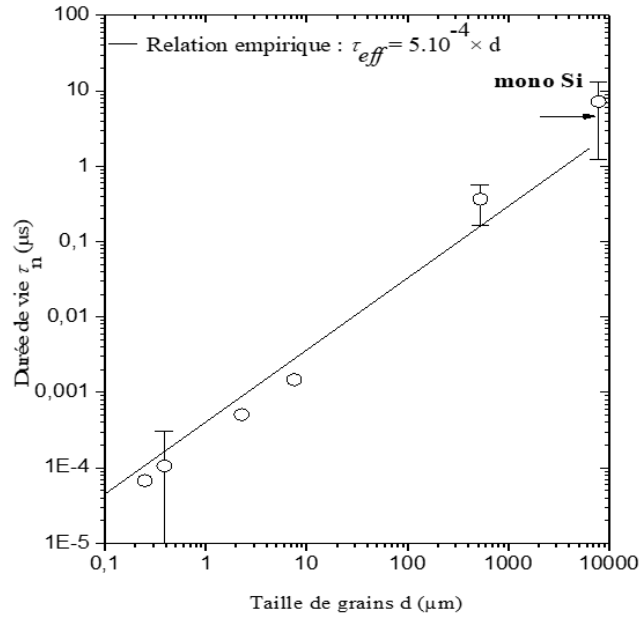


Figure I. 11 : Influence de la taille de grains sur la durée de vie effective dans le silicium polycristallin [61].

A priori, la figure I. 11 montre que pour une taille de grain inférieure à 10 μm la durée de vie effective des porteurs minoritaires est inférieure à 5 ns. Ces faibles valeurs ainsi que leur dépendance linéaire avec d traduisent le fait que la durée de vie est entièrement contrôlée par les joints de grains et que la durée de vie intra-grain peut être négligée dans une première approximation. Par ailleurs, de la relation empirique $\tau_{eff} = 5.10^{-4} \times d$, avec τ_{eff} en μs et d en μm divulgué par Ghosh [61], on peut ainsi approcher une vitesse de recombinaison effective S_{gb} de l'ordre de 10^5 cm/s qui conviendrait bien à des matériaux de poly-Si avec des joints de grains non passivés.

I. 3. 3 Propriétés optiques

Les travaux pionniers sur les propriétés optiques des matériaux, tels que le silicium, permettent de modéliser la structure de bande d'énergie et la fonction diélectrique afin d'optimiser les performances photoélectriques. En effet, l'analyse du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction aide à concevoir des couches antireflets et à ajuster le maximum d'absorption.

Les propriétés optiques du polysilicium, notamment son indice de réfraction et son coefficient d'absorption, diffèrent de celles du silicium monocristallin en raison des joints de grains et d'autres défauts structuraux. Ces défauts peuvent entraîner des états dans la bande interdite qui agissent comme des centres de génération-recombinaison et absorbent la lumière dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la largeur de la bande interdite. Les défauts peuvent également diffuser la lumière et déformer la structure de bandes d'énergie, modifiant ainsi davantage les propriétés optiques. Les

propriétés optiques étant sensibles à la structure cristalline, elles dépendent des conditions de dépôt [62].

I. 3. 3. 1 Indice de réfraction

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) des couches minces de polysilicium, en particulier à faible pression (LPCVD), sont caractérisées par une bonne et pure cristallinité, un indice de réfraction n élevé proche de celui du silicium monocristallin (environ 3,4-3,5) et une structure granulaire cruciales pour les applications MEMS (systèmes micro-électromécaniques) et photovoltaïques [63]. D'une manière claire, les investigations [64–66] ont montré que dans la région visible du spectre électromagnétique, entre environ 0,4 et 0,78 μm de longueur d'onde, l'indice de réfraction du polysilicium non dopé est similaire à celui du silicium monocristallin (voir la figure I. 12). L'ajout de phosphore ne modifie pas de manière appréciable l'indice de réfraction dans cette région de longueur d'onde. Aussi, dans le proche infrarouge $\lambda \geq 0,78 \mu\text{m}$, n du poly-Si intrinsèque atteint une valeur constante de l'ordre de 3,50 qui est très proche de la valeur de 3,42 couramment utilisée pour le silicium monocristallin [66]. Les légères différences de n proviennent de la structure granulaire et de la densité du film déposé. Une densité plus élevée, souvent liée à une structure colonnaire ou granulaire mieux compactée, augmente l'indice de réfraction en ralentissant la lumière [67]. Par ailleurs, n diminue avec l'ajout de phosphore, comme dans le mono-Si [68]. Cette diminution est principalement due à l'effet des porteurs de charge libres, qui induit une baisse de la constante diélectrique. À forte concentration, l'augmentation des porteurs augmente la réflectivité tout en diminuant l'indice de réfraction du matériau, un effet modélisé par la théorie classique de Drude [69]:

$$n_1^2 = n_{10}^2 - \frac{q^2 N \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^2 m^*} \quad (\text{I. 9})$$

où n_1 et n_{10} sont, respectivement, les indices de réfraction de poly-Si dopé et non dopé. q est la charge électronique, N est la concentration de porteurs de charge libres, λ est la longueur d'onde de la lumière, ϵ_0 est la permittivité du vide, c est la vitesse de la lumière dans le vide et m^* est la masse effective des porteurs de charge libres.

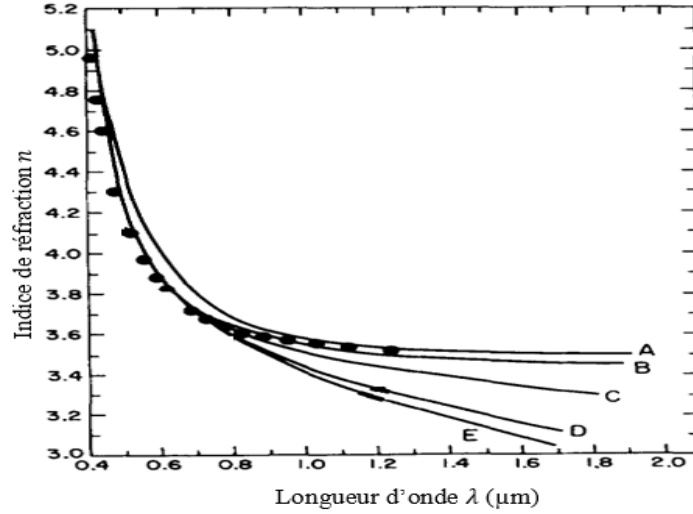


Figure I. 12 : Indice de réfraction en fonction de la longueur de poly-Si non dopé (courbe A) et dopé par implantation à différentes doses $10^{15}/cm^2$ (courbe B), $5 \times 10^{15}/cm^2$ (courbe C), $10^{16}/cm^2$ (courbe D), $2 \times 10^{16}/cm^2$ (courbe E). Les cercles pleins correspondent au Si monocristallin [66].

En outre et à partir de la figure I. 12, le tracé du carré de l'indice de réfraction des films de poly-Si dopés (n_1^2) en fonction de λ^2 donne une relation linéaire, comme le prédit l'équation (I. 9). Ces tracés sont donnés à la figure I. 13. Leur intersection avec l'axe de n_1^2 donne n_{10}^2 ; le carré de l'indice de réfraction du poly-Si non dopé, qui est essentiellement constant dans l'infrarouge. Cette valeur correspond très bien à l'indice expérimental de 3,50 mesuré dans l'infrarouge.

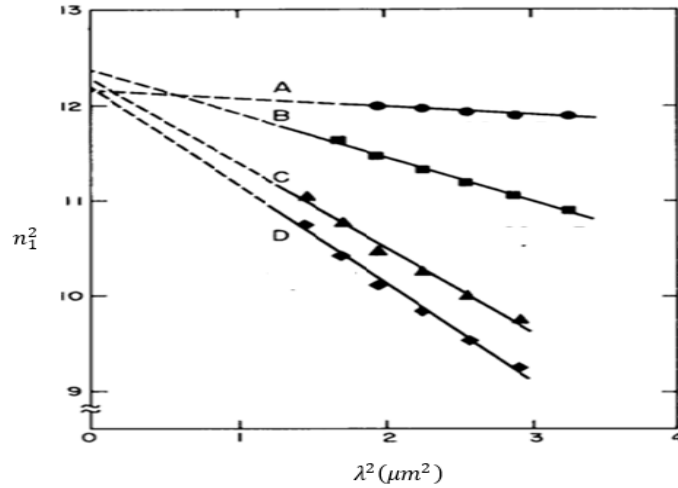


Figure I. 13: Tracés de n_1^2 en fonction de λ^2 des films de poly-Si implantés au phosphore avec différentes doses : $10^{15}/cm^2$ (courbe A), $5 \times 10^{15}/cm^2$ (courbe B), $10^{16}/cm^2$ (courbe C), $2 \times 10^{16}/cm^2$ (courbe D) d'après [66].

L'indice de réfraction dépend également de la structure du film de silicium déposé. Il est beaucoup plus élevé dans les films amorphes que dans les films polycristallins, avec un changement

brusque de l'indice de réfraction à la température de transition séparant le dépôt des films amorphes et polycristallins, comme le montre la figure I. 14 [70]. Cependant, le recuit thermique des films amorphes provoque sa cristallisation (transformation en silicium polycristallin), entraînant une réduction significative de son indice de réfraction. Cette diminution est liée à la densification du matériau et à la réorganisation structurale, rapprochant n de la valeur du silicium cristallin comme le montre la figure I. 15 [71].

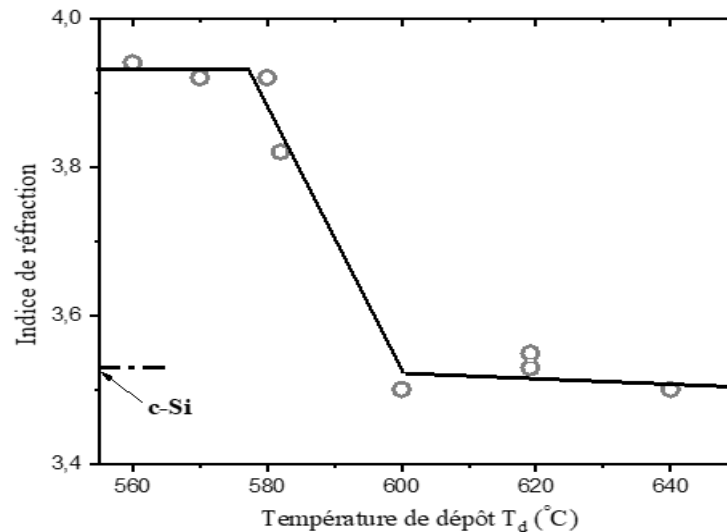


Figure I. 14 : Dépendance de l'indice de réfraction de la température de dépôt des films de poly-Si effectif mesuré après dépôt du film en fonction de la température de dépôt [70].

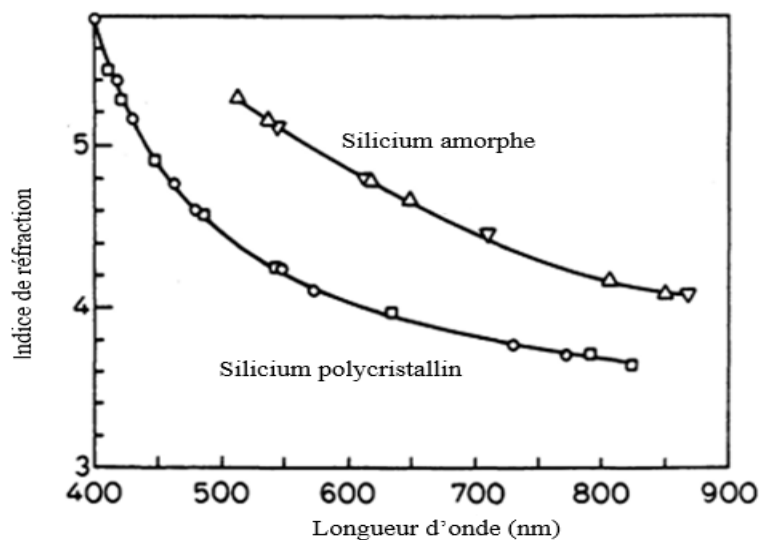


Figure I. 15 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des films de silicium amorphe et de polysilicium. Ce dernier est obtenu suite à un traitement thermique du silicium amorphe aux températures allant de 600 °C pendant 30 m [72].

I. 3. 3. 2 Coefficient d'absorption

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière se traduit par des phénomènes de réflexion, d'absorption et de transmission. Souvent, une portion du flux lumineux est absorbée par la matière. Les processus d'absorption sont décrits de façon phénoménologique par le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ qui est une fonction de la longueur d'onde λ de la lumière. Pour les semi-conducteurs, α est caractérisé, dans le spectre électromagnétique, par une fenêtre de transparence limitée du côté des courtes longueurs d'onde par un seuil d'absorption. Les valeurs typiques de la longueur d'onde du seuil d'absorption tombent entre le proche infrarouge et le proche ultraviolet. L'absorption de lumière aux plus courtes longueurs d'onde (UV, violet) correspond à des transitions électroniques de haute énergie, où les électrons passent de l'état fondamental à un état excité supérieur. L'absorption de la lumière dans le domaine des grandes longueurs d'onde (infrarouge) se caractérise par des structures spectrales issues de la résonance entre le rayonnement et les modes de vibration des molécules ou du réseau cristallin. Ces interactions spectroscopiques vibrationnelles induisent des transitions énergétiques, absorbant des photons dont l'énergie correspond aux vibrations, rotations ou phonons du matériau [73].

En photovoltaïque, le coefficient d'absorption, souvent noté α , mesure la capacité d'un matériau semi-conducteur à absorber les photons incidents pour les convertir en électricité, caractérisant l'interaction lumière-matière. Il varie selon le matériau et l'énergie des photons, déterminant l'épaisseur nécessaire pour capter la lumière, avec des valeurs élevées permettant des couches minces. α quantifie la probabilité d'absorption par unité d'épaisseur de matériau. Un coefficient élevé (comme pour le tellure de cadmium, CdTe) signifie que le matériau absorbe une grande partie de la lumière sur une très faible épaisseur. Dans le cas du silicium, le coefficient d'absorption est considérablement plus élevé dans le polycristallin comparé au monocristallin. Ceci s'explique, notamment, par la présence de nombreux joints de grains et défauts structuraux. Ces imperfections cristallines augmentent la capacité du matériau à absorber la lumière, bien que cette caractéristique n'entraîne pas un meilleur rendement photovoltaïque global [74]. Cependant, il diminue avec l'augmentation du dopage, notamment dans la gamme visible du spectre optique, mais il reste nettement supérieur à celui du silicium monocristallin, comme le montre la figure I. 16 [66]. Plus précisément, cette réduction du coefficient d'absorption s'explique principalement par le remplissage des états de bande (effet Burstein [75] – Moss [76]) et la diminution de la densité des défauts aux joints de grains. Un dopage élevé réduit l'absorption optique en bloquant les transitions d'électrons, ce qui augmente la transmission de la lumière visible, bien que cela puisse modifier les propriétés électroniques du matériau. Cependant, à des longueurs d'onde plus longues, où

l'absorption par les porteurs libres devient importante ($\lambda > 0,7 \mu m$), le coefficient d'absorption des films fortement dopés devient supérieur à celui des films non dopés, comme c'est le cas pour le silicium monocristallin.

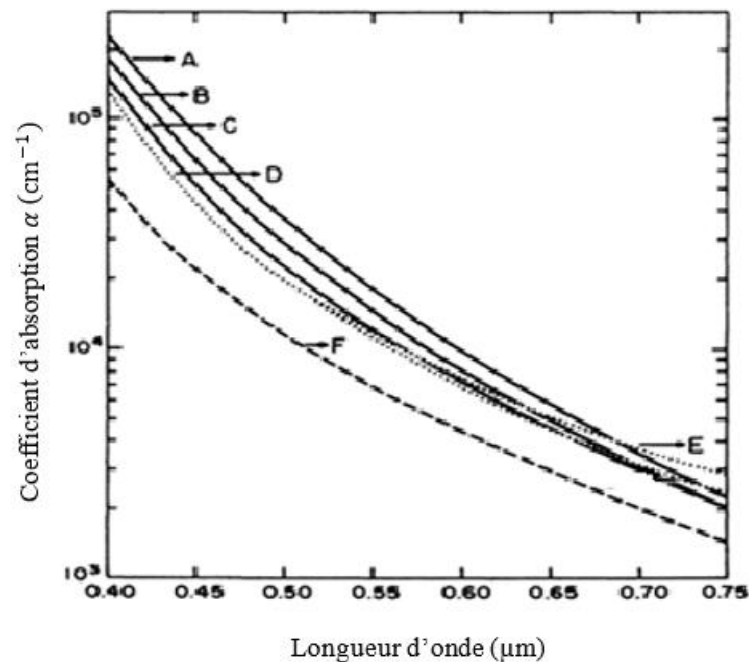


Figure I. 16 : Le coefficient d'absorption pour les films poly-Si non dopés (courbe A) et dopés au phosphore progressivement (courbes B à E). La concentration de dopant passe environ de $3 \times 10^{19} cm^{-3}$ (courbe B) à $7 \times 10^{20} cm^{-3}$ (courbe E). La courbe F correspond au silicium monocristallin légèrement dopé [66].

L'absorption optique dépend également de la structure cristalline du silicium. Plusieurs études expérimentales indiquent que dans le visible (300–700 nm), le coefficient d'absorption du silicium amorphe hydrogéné est nettement plus élevé que celui du silicium polycristallin, et bien supérieur à celui du silicium monocristallin. En conséquence, des couches amorphes d'environ 0,3–0,5 μm absorbent efficacement la lumière visible, tandis que des films polycristallins de même épaisseur laissent pénétrer une large fraction du rayonnement solaire [77]. En conséquence, l'épaisseur du poly-Si a un impact significatif sur l'absorption optique. Les films denses, qui peuvent être obtenus par des méthodes comme le LPCVD, offrent des propriétés optiques améliorées, y compris un contrôle précis de l'épaisseur, une meilleure structure et une absorption parasite réduite. Cependant, une épaisseur excessive peut également entraîner des problèmes de surface et de performance. La recherche continue sur les propriétés optiques des films de poly-Si est essentielle pour optimiser leur utilisation dans des applications optiques et électroniques.

I. 4 Passivation des défauts de silicium polycristallin

La conversion photovoltaïque des cellules solaires à base de poly-Si se trouve limitée par l'activité élevée des défauts au sein des joints de grains [78], principalement sous forme de liaisons pendantes. Ainsi, afin d'obtenir des dispositifs de haute qualité, il est primordial d'éliminer ou de minimiser la dynamique de ces joints de grains [79]. Dans ce contexte, le processus le plus adapté est la passivation par l'hydrogène atomique (H) [80]. Ce dernier s'est avéré qu'il peut être introduit intentionnellement par exposition des films de poly-Si aux plasmas d'hydrogène ou involontairement pendant la croissance cristalline et les étapes de traitement subis ultérieurement [81]. Une fois incorporé, l'hydrogène atomique se diffuse rapidement et, dans de nombreux cas, forme des complexes neutres avec les défauts cristallins et les impuretés [81]. Ce qui permet d'améliorer les propriétés électriques de ces films.

Les recherches scientifiques sur l'hydrogène dans les semi-conducteurs ont commencé au cours des années 1950, lorsque Mollwo [82] a observé que l'exposition du ZnO à l'hydrogène entraînait une augmentation notable de sa conductivité. Par la suite, Van Wieringen et Warmoltz [83] ont effectué les premières mesures systématiques de la diffusion de l'hydrogène dans le silicium et le germanium monocristallins. Leurs travaux ont permis d'estimer les valeurs des coefficients de diffusion et celles des énergies d'activation qui révèlent que l'hydrogène, à des températures élevées, est une espèce exceptionnellement mobile dans le réseau cristallin du silicium.

Plus tard, les investigations durant les années 70 ont conduit à découvrir que l'hydrogène passivait efficacement les liaisons pendantes du silicium amorphe et ainsi il pouvait être utilisé comme matériau de base des cellules photovoltaïques [84]. De même, Sah et al. [85] ont dévoilé l'aptitude de l'hydrogène à désactiver le bore dans les transistors à structure MOS (Metal Oxyde Semiconductor) en silicium. Cette découverte a ensuite été confirmée par Pankove et al. [86] grâce à la spectroscopie vibrationnelle, qui a permis de vérifier le rôle essentiel de l'hydrogène dans le processus de passivation. À ce stade, il apparaît clairement que l'hydrogène présent dans le silicium dopé au bore se comportait comme un donneur puisqu'il neutralisait le dopant accepteur. Cependant, Johnson et al. [87] ont ensuite démontré que l'hydrogène peut également passiver les atomes de phosphore dans le silicium, ce qui indique qu'il se comporte comme un accepteur dans les matériaux de type n. En d'autres termes, l'hydrogène présente un comportement amphotère : il agit comme un donneur (H^+) dans le silicium de type p et comme un accepteur (H^-) dans le silicium de type n, compensant ainsi le type de conductivité dominant. Ce double comportement a ensuite été confirmé et caractérisé de manière approfondie à l'aide de diverses techniques expérimentales [88–91].

Par ailleurs, des études théoriques et numériques [92] ont permis de mieux comprendre les interactions entre l'hydrogène et les semi-conducteurs et d'établir la corrélation entre la configuration atomique de l'hydrogène et ses propriétés électroniques. Dans les semi-conducteurs dopés, H^+ a tendance à se trouver près de l'anion en raison de l'attraction coulombienne entre le proton et la densité électronique localisée autour de l'atome plus électronégatif, tandis que H^- se trouve généralement près du cation [93]. Postérieurement, Seager et al. [94] ont rapporté que les propriétés du silicium polycristallin s'améliorent après des traitements d'hydrogénation sous plasma. D'après la littérature, un tel résultat est une confirmation de la diminution de l'activité des joints de grains. Par la suite, une optimisation d'un tel processus d'hydrogénation a conduit à éliminer complètement les barrières de potentiel aux joints de grains jusqu'à une profondeur d'environ $0,5\ \mu m$ [80]. En conséquence, l'hydrogénation est une étape incontestable du processus de fabrication des cellules solaires à base de silicium polycristallin pour une conversion efficace de l'énergie solaire en électricité [95]. Plusieurs études ont rapporté des améliorations observées dans les caractéristiques courant-tension des cellules solaires, en particulier le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension en circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement photovoltaïque (η). Ainsi, il convient de mentionner qu'après un traitement de passivation optimal, η augmente d'environ 60 %. Un tel constat est soutenu par des progrès enregistrés sur la réponse spectrale et la durée de vie des porteurs de charge minoritaires des cellules [96]. Néanmoins, pour un éventuel perfectionnement des cellules solaires à base de silicium polycristallin, il est utile de bien comprendre le comportement et les propriétés de l'hydrogène dans le silicium. Une telle compréhension offre des informations précieuses sur les interactions de l'hydrogène avec les impuretés et les défauts, permettant ainsi une exploitation notable des films de silicium polycristallin dans le domaine photovoltaïque.

I. 4. 1 Attitude de l'hydrogène dans le silicium

I. 4. 1. 1 Etats de charge de l'hydrogène dans le silicium

La progression la plus significative dans la compréhension du comportement de l'hydrogène dans le silicium a été possible suite à la découverte des différents états de charge de H dans le Si. Visiblement, des recherches théoriques [97] et des études expérimentales [33] ont établi que selon le niveau de Fermi, l'hydrogène peut se présenter dans des états de charge positive (H^+), neutre (H^0) et négative (H^-). Également, la présence de l'hydrogène moléculaire (H_2) a été fréquemment citée. Ces états de charge jouent un rôle essentiel dans la passivation des impuretés et des défauts dans le silicium [98,99]. L'état atomique neutre de l'hydrogène dans le Si a été identifié pour la première fois en 1956 [83]. Par la suite, en 1985, la présence de H^+ a été confirmée par l'étude de la diffusion

de l'hydrogène sous un champ électrique appliqué au silicium où il a été rapidement reconnu comme l'état de charge dominant dans le Si de type p [100]. Des arguments empiriques attestant de l'existence de H^- ont été établis ultérieurement, notamment en relation avec la passivation du phosphore, mais leur confirmation définitive a nécessité beaucoup plus de temps [87]. Il faut noter que selon le type de dopage, au moins trois espèces semblent être présentes dans le silicium. Il s'agit de H_2 , de H^0 et de H^+ dans le type p et de H_2 , de H^0 et de H^- dans le type n. Leur stabilité est déterminée à partir de la méthode d'hydrogénation choisie alors que la quantité relative à chaque espèce varie avec la température et la durée d'hydrogénation ainsi que le niveau de dopage [99].

Diverses positions de l'hydrogène dans le réseau cristallin de silicium peuvent avoir lieu. Les plus importantes sont illustrées à la figure I. 17. On note l'emplacement BC au milieu de la liaison Si-Si, l'emplacement interstitiel tétraédrique (T) dont les coordonnées $(a/4, a/4, a/4)$, l'emplacement anti-liant (AB) localisé entre $(0, 0, 0)$ et $(a/4, a/4, a/4)$ ainsi que l'emplacement C qui se trouve à $(a/2, 0, 0)$. La grandeur a est définie comme étant le paramètre de la maille cristalline de silicium. Cependant, même si une impureté d'hydrogène n'est pas exactement localisée à un endroit parmi ceux précédemment nommés, elle peut être décrite, selon la littérature, en se référant à l'emplacement le plus proche [101].

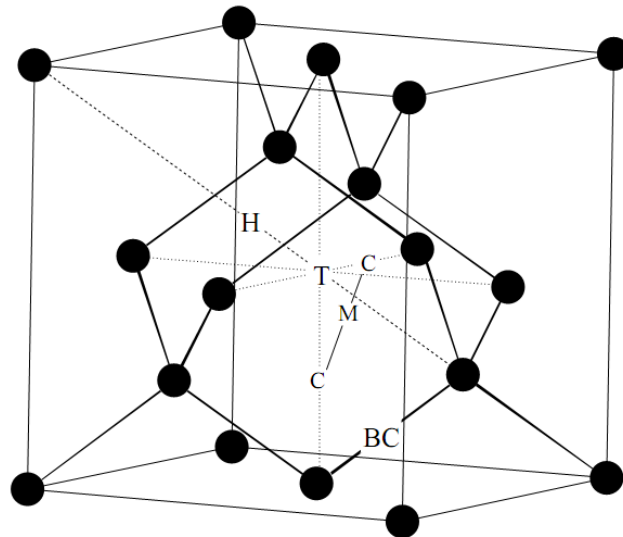


Figure I. 17 : Emplacements fondamentaux de l'hydrogène dans la maille cristalline de silicium : BC (centre de la liaison Si-Si), T (position interstitielle tétraédrique), H (position interstitielle hexagonale), C et M (position au milieu de la distance liant deux sites C) [101].

(a) Hydrogène à l'état de charge positive

L'hydrogène adopte ces différents états de charge par l'échange d'électrons avec le niveau de Fermi. Pour former un H^+ , un électron doit être donné au niveau de Fermi, un processus qui est le plus favorable lorsque l'énergie de Fermi est faible, c'est-à-dire dans le silicium de type p. Dans ce cas, l'espèce H^+ est attirée rapidement, avec une diffusivité de l'ordre $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [33], vers les régions de forte densité électronique. Dans le silicium, l'emplacement BC du centre de la liaison Si-Si est le plus favorable. En conséquence, lorsque H^+ est situé à ce site, une liaison à trois centres se forme entre l'atome d'hydrogène et les atomes de silicium voisins, induisant un déplacement d'environ $0,41 \text{ \AA}$ dans le réseau du silicium pour H^+ (voir la figure I. 18) [102]. L'énergie nécessaire à ces déplacements atomiques est compensée par l'énergie gagnée par la formation de la liaison à trois centres. La stabilité de cet état de charge dépend du niveau de Fermi, qui est déterminé par le niveau de dopage du matériau. Pour que l'hydrogène acquière un état de charge positif, il doit perdre un électron. Cet électron est placé dans un réservoir à électrons, qui a une énergie déterminée par le niveau de Fermi. Il est donc facile de voir que H^+ sera plus favorable dans le silicium de type p où le niveau de Fermi est localisé au bas de l'espace de la bande interdite.

H^+ diffuse facilement à travers le réseau en se déplaçant d'un centre (BC) à une autre grâce à sa faible barrière de migration (moins de $0,5 \text{ eV}$). Sa présence dans le silicium de type p, identifié dans ce cas comme étant une impureté donneuse, mène à une compensation de la concentration des atomes accepteurs. Par ailleurs, due à des forces d'attractions coulombiennes, les protons H^+ sont attirés aux atomes accepteurs ionisés pour donner naissance à des complexes neutres [101]. Par conséquent, une passivation ou simplement une neutralisation des atomes accepteurs a lieu et se traduit par une diminution de l'activité électrique des dopants.

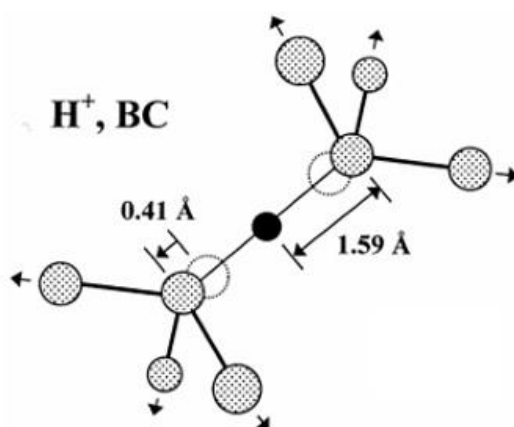


Figure I. 18 : Illustration schématique de l'emplacement de H^+ [102].

(b) Hydrogène dans un état de charge négative

Dans l'état de charge négatif, l'hydrogène préfère les régions du cristal ayant une basse densité électronique. Ce qui favorise les positions dans lesquelles la distance de H^- par rapport aux atomes de silicium est maximale. Il peut donc être dans un site interstitiel tétraédrique T_d comme illustré sur la figure I. 19. L'électron supplémentaire dans H^- est acquis par un transfert d'un électron à partir du niveau de Fermi ; l'énergie de H^- diminue pendant que celle du niveau de Fermi monte l'échelle énergétique dans l'espace de la bande interdite. H^- est donc favorisé dans le silicium de type n. Sa barrière de diffusion est légèrement plus grande que celle de H^+ [102]. Comme H^+ passive les atomes accepteurs, nous nous attendons à ce que H^- passive ceux appelés les atomes donneurs.

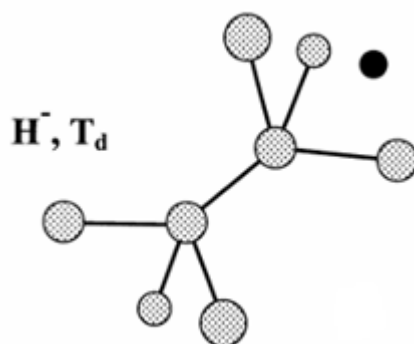


Figure I. 19 : Illustration schématique des emplacements de H^- [102].

(c) Hydrogène dans un état de charge neutre

L'hydrogène, à l'état de charge neutre (H^0), est également situé à l'emplacement BC. Dans cette configuration, un niveau énergétique est introduit dans l'espace de la bande interdite de silicium. Ce niveau est vide à l'état de charge positif H^+ et contient un électron dans l'état de charge neutre H^0 [97]. Le centre est donc paramagnétique et devrait être observable dans des mesures de résonance de spin électronique. En effet, de telles expériences aux basses températures (pour immobiliser l'hydrogène et éviter des transitions à d'autres états de charge) fournissent des résultats en parfait accord avec les prévisions théoriques [88,103]. La stabilité de H^0 est légèrement moins que celle de H^+ parce que le niveau introduit dans la partie supérieure de l'espace de la bande interdite est cette fois-ci occupé par un électron. Sa configuration atomique est très semblable à celle de H^+ (voir la figure I. 20), avec seulement de petites différences dans la relaxation des atomes de silicium.

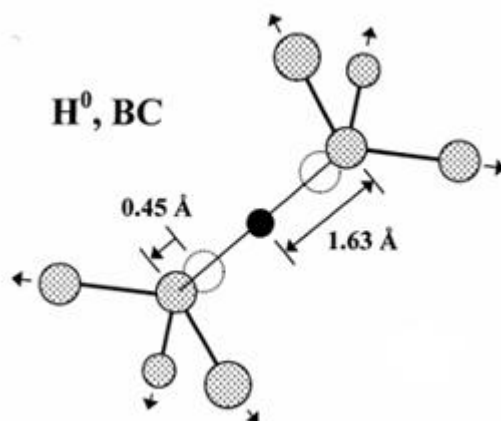


Figure I. 20 : Illustration schématique des emplacements de H^0 [104].

I. 4. 1. 2 Hydrogènes moléculaires

Dans un matériau semi-conducteur, l'hydrogène moléculaire (H_2) est une configuration stable en l'absence de défauts. Il est optiquement inactive et essentiellement immobile aux basses températures ($< 500^\circ C$) [99]. Son existence dans le silicium a été proposée pour expliquer les concentrations élevées de l'hydrogène électriquement inactive. En effet, dans la plupart des études de l'hydrogène dans le silicium, la concentration totale de H déterminée par la technique SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires) [85] est beaucoup plus élevée que celle issue des mesures électriques. La différence est habituellement attribuée aux molécules de H_2 localisée en grande quantité près de la surface de silicium exposée au flux d'hydrogène. En outre, les calculs théoriques ont indiqué que deux formes stables d'hydrogène moléculaire dans le silicium sont possibles. La première est H_2 placée au site interstitiel suivant les axes $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ d'énergie relativement basse [90] et la deuxième est une configuration complexe notée H_2^* dans laquelle deux atomes d'hydrogène voisins sont liés ; un est placé au site BC et un autre à un emplacement tétraédrique [105]. La stabilité relative des deux espèces, en se référant à la plupart des études, montrent que la molécule H_2 est légèrement plus stable comparée à H_2^* [92,101] mais en contrepartie cette dernière se déplace facilement dans le réseau de silicium car sa barrière d'énergie de migration est inférieure à celle de H_2 . Bien que l'importance de l'hydrogène moléculaire ait été proposée indirectement par quelques études expérimentales [106], cependant, aucune observation directe de H_2 n'a été rapportée en raison de sa neutralité électrique et de sa capacité d'être inactive à l'excitation infrarouge [107].

Au début des années 80, les molécules de H_2 ont été suggérées pour jouer un rôle important dans la diffusion de l'hydrogène dans les semi-conducteurs et dans les réactions complexes de

l'hydrogène avec les défauts [92,101,105]. Cependant, son observation directe n'a été possible qu'après la découverte des lignes Raman de la molécule de H₂ dans l'arséniure de gallium (GaAs) [108] et dans le Si [109]. En effet, dans le silicium hydrogéné, elle a été identifiée par plusieurs auteurs [110–113] aux alentours de 4158 cm⁻¹ près des sites tétraédriques. Plus tard, Leitch et al [114] ont présenté une preuve irréfutable que la valeur 4158 cm⁻¹ provient des molécules de H₂ emprisonnées dans les vides créés par l'hydrogène constituant les platelets produites pendant les traitements de Si dans des plasmas d'hydrogène. Cette opinion est encore soutenue par un autre rapport où une ligne de Raman à 3601 cm⁻¹ dans le Si hydrogéné a été attribuée à la molécule de H₂ placée à l'emplacement T_d [115]. Par ailleurs, contrairement à la ligne Raman de valeur 4158 cm⁻¹ n'est pas sensible à la température T sous laquelle s'effectuent les mesures, la raie 3601 cm⁻¹ présente une dépendance à la température T bien entendu analogue à celle mesurée dans le GaAs [115].

I. 4. 1. 3 Diffusion de l'hydrogène dans le silicium

La diffusion de l'hydrogène dans les semi-conducteurs est intrinsèquement complexe, car l'hydrogène atomique peut exister dans plusieurs états de charge, comme indiqué précédemment. La détermination de ses mécanismes de diffusion dans le silicium est donc une question majeure pour comprendre son comportement. Des travaux considérables ont déjà été réalisés pour déterminer la diffusivité (D) de l'hydrogène dans le silicium et identifier les différents mécanismes impliqués dans la diffusion. Les premières mesures quantitatives de la diffusion de l'hydrogène dans le silicium ont été obtenues par Van Wieringen et Warmoltz (VWW) entre 970°C et 1200°C [83]. Un tel travail a conduit à la détermination des expressions de la solubilité s et de la diffusivité D suivant les relations ci-après :

$$s = 4,96 \cdot 10^{21} \exp\left(\frac{-1,86 \text{ eV}}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{atomes / cm}^3 \quad (\text{I. 10})$$

$$D = 9,67 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-0,48 \text{ eV}}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{I. 11})$$

Où, k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Les énergies d'activation figurant dans les fonctions exponentielles ont été estimées à 10%.

Plus tard, des expressions de D ont été proposées via diverses méthodes de mesures telles que la spectroscopie SIMS [87,116], la spectroscopie DLTS des niveaux de défauts profonds dans la bande interdite (Deep Level Transient Spectroscopy) [117] et la profilométrie de résistivité (Spreading Resistance Profiling, SPR) [118]. Dans la plupart de ces études, les valeurs de D extraites étaient inférieures environ de deux à quatre ordres de grandeur de celles issues des extrapolations

correspondantes au modèle de VWW. Bien que la technique SIMS ait l'avantage d'être une mesure directe des profils de l'hydrogène dans le silicium, sa profondeur limite de détection, typiquement jusqu'à 10 μm , est un point fragile significatif. Par conséquent, la spectroscopie SIMS n'est pas une méthode appropriée pour la détermination de la concentration de l'hydrogène dans le volume profond de silicium. En outre, l'application de la technique SIMS au silicium traité dans une ambiance de plasma d'hydrogène peut fournir des valeurs incorrectes de D. Ceci est dû principalement à l'accumulation de l'hydrogène sous forme de platelets proches de la surface de Si qui affecte énormément la diffusion de H [33]. La DLTS est également une méthode très fréquemment utilisée pour la détermination des diffusivités de l'hydrogène en mesurant la profondeur de passivation x_p . Sur la base d'une simple approximation $x_p = (D.t)^{0.5}$ où, t est la durée du processus d'hydrogénation, la diffusivité de H peut être déduite. Cependant, la DLTS peut seulement explorer les régions proches de la jonction due aux tensions de polarisation inverses limitées. Une autre technique qui semble être bien efficace est la SRP. En effet, elle est particulièrement très favorable à fournir des informations sur toute l'épaisseur du substrat de silicium et même dans le cas des diffusions assez profondes en volume. Par ailleurs, la plupart des études citées dans la littérature ont été réalisées dans des ambiances de deutérium (D) car c'est un isotope d'hydrogène, facile à détecter dans le silicium même à faibles concentrations. Aussi, aucune différence significative entre les propriétés des deux isotopes n'a été constatée. Par conséquent, les mots "hydrogénation" et "deutération" sont utilisés en alternance.

I. 4. 1. 4 Diffusion de H dans le silicium polycristallin

Dans le silicium monocristallin, les impuretés (métalliques, dopants, ...) et les défauts cristallographiques constituent les principaux centres de pièges pour l'hydrogène. Le silicium polycristallin combine les défauts du monocristallin avec ceux associés aux joints de grains. Généralement, l'énergie d'activation de la diffusion d'une impureté le long d'un joint de grain est inférieure à celle dans un grain [119]. Par conséquent, il a été largement cru que les joints de grains agissent en tant que canal de diffusion de l'hydrogène. Cependant, Nickel et al. [120] ont démontré que la diffusion de D ou de H est extrêmement sensible à la présence des centres pièges. Également, l'effet de la structure de silicium a été étudié via une comparaison des profils de diffusion de D obtenus par suite d'une deutération à $T = 250^\circ\text{C}$ pendant 30 min des films de poly-Si (obtenu par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD ou par cristallisation en phase solide SPC) et du mono-Si. Leurs résultats sont illustrés à la figure I. 21. On peut constater clairement que la profondeur de diffusion de D dans le poly-Si est fortement réduite comparée à celle mesurée sur le mono-Si. Ces résultats établissent que les joints de grains agissent en tant que pièges efficaces pour

H et D, réduisant ainsi leurs diffusivités. En outre, les structures polycristallines ont un effet étendu sur la diffusion de D reflétant ainsi des profondeurs de diffusion relativement élevée (faible) pour un matériau ayant une faible (forte) densité de joints de grains [121]. Toutefois, les deux profils de diffusion montrent une accumulation importante de D proche de la surface du Si qui est attribuée à la formation des platelets [79,120,121]. Également, on note que les profils de diffusion en volume de silicium pour des concentrations supérieures à 10^{18}cm^{-3} sont remarquablement semblables pour les deux structures mono-Si et poly-Si obtenu par LPCVD. En contrepartie, pour des faibles concentrations de D, les trois matériaux possèdent des allures complètement différentes. Ainsi, ces observations témoignent que la diffusion de l'hydrogène (deutérium) dans un matériau désordonné est un mécanisme très complexe. Par conséquent, diverses études doivent être entreprises dans le but d'appréhender les processus qui rentrent en jeu lors d'une hydrogénation d'un matériau désordonné.

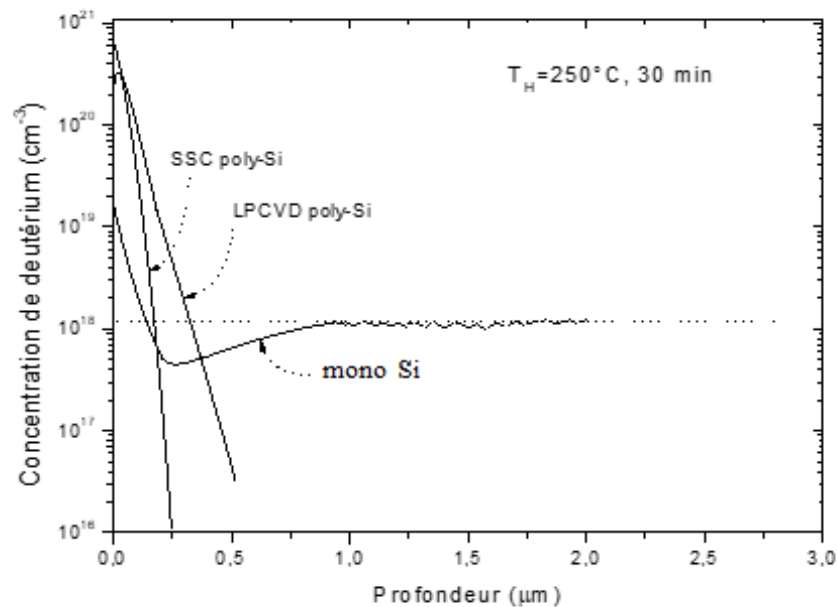


Figure I. 21 : Profils de concentration du deutérium en fonction de la profondeur de silicium monocristallin (mono-Si) et polycristallin obtenu soit par dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD poly-Si) ou par cristallisation en phase solide (SPC). Les films de Si ont été exposés simultanément à un plasma de deutérium à $T_H=250^\circ\text{C}$ pendant 30 min (D'après [120]).

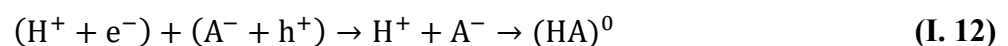
I. 4. 1. 5 Interaction de l'hydrogène avec les atomes dopants

Les niveaux peu profonds dans la bande interdite issus de l'introduction des atomes dopants accepteurs (B, Al, Ga, In et Th) ou donneurs (P, As et Sb) dans le silicium monocristallin (mono-Si) peuvent efficacement être neutralisés ou passivés en exposant le mono-Si à un flux d'hydrogène (ou de deutérium) atomique. Cette conclusion a été bien établie à partir des mesures électriques (par exemple, la profilométrie de résistance et les mesures de capacité-tension) en analysant la variation

de la concentration de dopant apparente avant et après hydrogénation (détouration) [109]. D'autres méthodes de mesures ont également confirmé la formation des complexes dopant-hydrogène. Citons par exemple la photoluminescence [122], la spectroscopie Raman et infrarouge [123–126].

Selon le type de silicium, l'hydrogène peut adopter différents états de charge pour désactiver les atomes dopants. Sah et al. [85] et Pankove et al. [86] ont été les premiers à découvrir la désactivation par l'hydrogène des niveaux accepteurs et donneurs peu profonds dans la bande interdite de silicium. Aussi, les deux groupes ont dévoilé la formation d'une couche de haute résistivité proche de la surface de Si résultant du processus de diffusion de l'hydrogène.

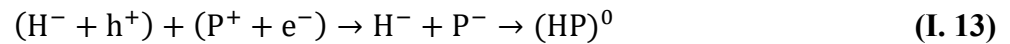
Le mécanisme de désactivation des atomes accepteurs [127] est décrit, dans un premier temps, par une compensation des accepteurs, c.-à-d., l'annihilation des trous libres h^+ associés aux accepteurs ionisés (A^-) par les électrons e^- des atomes d'hydrogène $H \rightarrow H^+ + e^-$ suivi d'une interaction d'origine électrostatique entre les ions H^+ et A^- afin de former un complexe neutre de type hydrogène-atome accepteur (HA). Pour comprendre le processus de formation de ces complexes, il est essentiel d'examiner les états de charge de l'hydrogène le long de son trajet de diffusion. Pantelides [127] a montré que, dans les matériaux de type p, l'hydrogène introduit un niveau donneur profond dans la bande interdite. En conséquence, l'hydrogène tend à adopter un état de charge positif en cédant ses électrons, qui peuvent ensuite se recombiner avec les trous par un mécanisme de compensation directe. Toutefois, une fois que H^+ est formé, sa forte mobilité, combinée à l'attraction coulombienne exercée par les impuretés acceptrices ionisées (A^-), favorise la formation de paires HA de manière covalente selon la réaction $H^+ + A^- \rightarrow (HA)^0$. Ces étapes sont décrites dans l'expression suivante :



Dans le cas du silicium dopé au bore, la configuration la plus énergétiquement favorable de H^+ est l'emplacement BC entre un atome de bore au site substitutionnel avec un atome de silicium voisin. Ce résultat a été confirmé par les conclusions divulguées par la référence [128] et il est également conforme aux modèles proposés par Pankove et al. [122] et De Leo et al. [129].

De même, les niveaux donneurs peu profonds présents dans le silicium peuvent être passivés par l'hydrogène [87]. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par Johnson et al. [87] à travers des mesures par effet Hall entreprises sur des échantillons de Si implantés au phosphore. Dans ce cas, l'atome H introduit un niveau accepteur dans la bande interdite [130,131]. Pour cela, le mécanisme de désactivation repose initialement sur la compensation des atomes de phosphore ionisés (P^+) par les états accepteurs générés par H. L'ion H^- mobile est attiré par un atome

donneur ionisé P^+ et ces espèces chargées se lient à nouveau de manière covalente pour bâtir un complexe neutre [121,130] $(HP)^0$. Ce dernier est formé conformément aux réactions suivantes :



I. 4. 1. 6 Interaction de l'hydrogène avec les défauts

Les diverses structures (cristalline ou amorphe) de silicium utilisé pour réaliser des piles solaires présentent une variété de défauts impliquant ceux intrinsèques et extrinsèques. La liste de tels défauts qui peuvent engendrer des niveaux d'énergies profonds dans l'espace de la bande interdite est tout à fait large [99]. Technologiquement, les plus évidents incluent l'ensemble des impuretés en particulier celles qui appartiennent à la famille des métaux, les défauts cristallographiques étendus tels que les joints de grains et les défauts intra-grain (sous joints de grain, dislocations, défauts d'empilement...). L'existence de ces défauts, dont la densité et la distribution varient d'un type de matériau à un autre, est une conséquence des conditions d'élaboration imposées par la recherche pour développer un matériau à faible prix. Également, les différentes étapes d'élaboration de cellules solaires telles que le dopage et le dépôt des contacts métalliques peuvent considérablement changer la concentration de défauts (lacunaires et interstitiels) dans le silicium. Par conséquent, il serait d'un grand intérêt de réduire la concentration de ces défauts qui agissent en tant que sites de recombinaison pour les porteurs minoritaires diminuant ainsi leurs longueurs de diffusion et provoquant par la suite une dégradation considérable des performances photovoltaïques.

Durant ces dernières années, plusieurs groupes ont rapporté une réduction du nombre de défauts suite à une exposition d'une série de semi-conducteurs à un flux d'hydrogène atomique. En effet, suite à un traitement d'hydrogénation, Pearson et al. [99] ont fourni une liste de divers défauts susceptibles de révéler une diminution de leurs concentrations dans différents matériaux tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'arséniure de gallium (GaAs). La plupart de ces observations ont été dérivées à partir des expériences de la DLTS. Dans le cas du GaAs, la diminution du signal de la DLTS était bien corrélée avec l'augmentation du signal de photoluminescence témoignant d'une réduction de la concentration des niveaux profonds dans l'espace de la bande interdite. L'hydrogène réduit également le nombre de liaisons pendantes et d'autres défauts paramagnétiques dans le silicium polycristallin [119]. Par ailleurs, malgré que l'hydrogène passive les niveaux d'énergies profonds dans l'espace de la bande interdite du silicium, il est indispensable de noter qu'il a également l'aptitude de créer ses propres défauts [128,132]. Cependant, leurs concentrations dépendent de plusieurs facteurs, en particulier de la structure cristalline du semi-conducteur et des conditions expérimentales d'hydrogénation.

(a) Interaction de l'hydrogène avec les défauts intrinsèques

Bien que les défauts intrinsèques soient toujours présents dans le silicium, leur abondance peut, dans certaines circonstances, être considérablement réduite. En effet, l'hydrogène peut décorer les liaisons pendantes liées aux défauts lacunaires et interstitiels dans le silicium créant ainsi une variété de complexes Si_nH_m . Dans une étude entreprise sur du silicium implanté avec des protons d'hydrogène à 80K, Stein [133] a observé une série de vibrations relatives aux liaisons Si-H concentrées autour du nombre d'onde de valeur 1990 cm^{-1} . Cette dernière est proche de celle du silane avec une énergie thermique d'activation similaire à celle d'une lacune neutre. Par conséquent, Stein a déduit que cette raie d'absorption infrarouge est celle des liaisons pendantes de silicium saturées par l'hydrogène. Par la suite, d'autres expériences ont soutenu l'idée de Stein. Effectivement, dans des échantillons de silicium implantés à 30K avec une dose en deutérium de l'ordre de $10^{15}\text{ atomes.cm}^{-2}$, la plupart des atomes de D étaient localisés au voisinage des sites BC [134]. Ceci a été interprété comme étant des atomes de deutérium saturant une des liaisons pendantes entourant une lacune. Cette dernière configuration est également en accord avec les prévisions théoriques qui suggèrent l'existence de fortes liaisons Si-H si H est associé à une lacune.

Les propriétés électroniques des lacunes (V) passivées par l'hydrogène (H) ont été étudiées par plusieurs approches théoriques qui démontrent que les liaisons lacunaires entièrement saturées comme VH_4 et V_2H_6 n'ont aucune activité électrique, tandis que celles non-totalement saturées de la forme VH_n ($n = 1, 2, 3$) ont des niveaux d'énergies correspondant aux lacunes perturbées par des atomes d'hydrogène [135]. Un schéma représentatif de certaines configurations VH_n disponibles dans la littérature est donné en figure I. 22. En outre, les défauts interstitiels (I) ont été également considérés pour être saturés seulement par deux atomes d'hydrogène, IH_2 [136]. Cependant, les défauts ayant une forme de type V_nH_n dominant et par conséquent l'interaction détaillée de H avec les lacunes simples ou complexes a suscité l'attention considérable de plusieurs chercheurs [137,138].

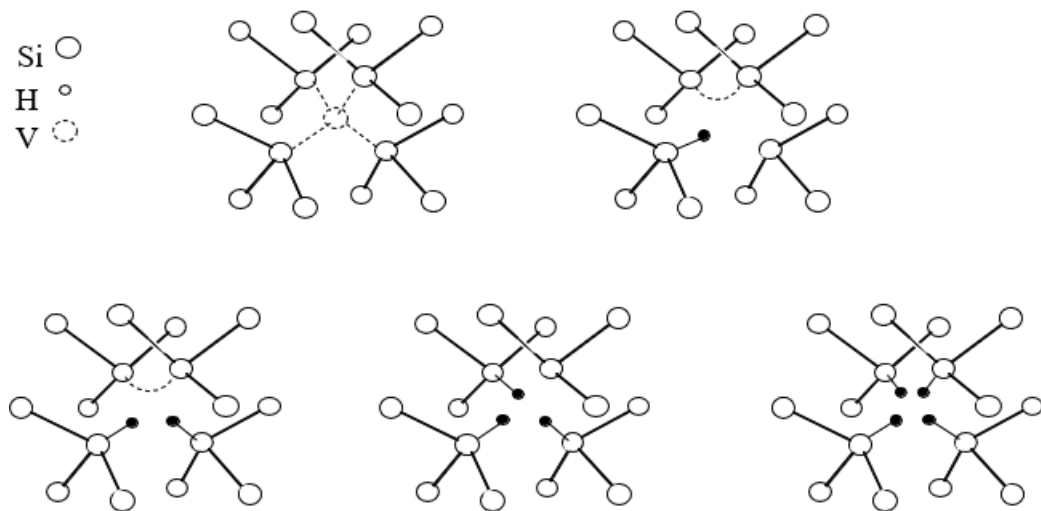


Figure I. 22 : Structure des lacunes (V) et des complexes V-H_n dans le silicium. Les lignes en pointillées indiquent des liaisons faiblement reconstruites (d'après [107])

(b) Interaction de l'hydrogène avec les défauts étendus

En comparaison avec un matériau cristallin en silicium de haute qualité photovoltaïque (Standard Solar Grade Crystalline Silicon ou Solar CSG), les couches minces de polysilicium contiennent beaucoup de défauts aux joints de grains et à l'intérieur des grains (de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}). Par conséquent, il est d'une importance cruciale de passiver ces défauts pour élaborer des dispositifs à performance élevée. Certains de ces défauts peuvent être éliminés sous des traitements thermiques à hautes températures. Ceci s'est avéré très efficace sur du polysilicium SPC, pour lequel un recuit thermique rapide provoque une augmentation de la tension en circuit ouvert V_{co} plus de 30 mV [139]. Cependant, un effet négatif peut surgir des recuits à hautes températures. Il s'agit de la variation des profils de dopage rendant les transitions moins rudes entre les deux régions ayant des dopages élevés et opposés. Si le budget thermique est excessif, les deux régions ont tendance de rentrer en contact et ainsi shunté le dispositif.

La passivation des défauts est habituellement réalisée à travers l'introduction de l'hydrogène atomique dans le silicium. Cet effet est d'une complexité considérable et reste jusqu'à présent un sujet nécessitant beaucoup de recherche. Cependant, l'image la plus simple à présenter est que les atomes d'hydrogène saturent principalement les liaisons pendantes des défauts ponctuels ou étendus (dislocations, défauts d'empilement et joints de grain) engendrant ainsi une élimination des états d'énergies profonds dans l'espace de la bande interdite. Relativement, il y a eu diverses études portées sur l'hydrogénation du silicium multicristallin (mc-Si) [140]. Pour ce matériau, le processus d'hydrogénation le plus efficace se résume à un recuit thermique bref d'une couche de nitrure de

silicium riche en hydrogène ($\text{SiN}_x\text{:H}$) ayant été déposée par PECVD sur la surface de silicium multicristallin. Ce processus semble être plus pratique car il s'adapte aussi bien aux étapes de formation des cellules photovoltaïque (le nitrure de silicium est déposé de toute façon comme une couche antireflet) [141]. Il est à présent appliqué dans la plupart des processus industriels des cellules solaires. Tandis que des améliorations de V_{oc} sont jusqu'à quelques dizaines de mV dans le Si multicristallin, l'effet est beaucoup plus important sur les cellules à base de silicium polycristallin en couche mince. En effet, des augmentations de 200 mV ou plus ont été observées en raison d'une effective hydrogénation.

L'hydrogénation par plasma est une autre méthode largement citée dans la littérature. Elle est typiquement exécutée à 400°C, bien que des études indiquent que des passivations plus efficaces peuvent être obtenues à températures élevées. En effet, au laboratoire Solar CSG, le procédé d'hydrogénation effectué à une température aussi haute que 610°C suivi d'une étape de refroidissement (abaissement de température) sous plasma d'hydrogène a largement démontré des tensions en circuit ouvert dépassant les 450 mV. Par ailleurs, la durée de traitement d'hydrogénation est une donnée importante à considérer. D'après la littérature, elle est typiquement aux alentours de 30 min car les longues durées d'hydrogénation mènent souvent à la création de nouveaux défauts dans les grains qui contractent l'effet bénéfique de la passivation. En outre, des recuits thermiques rapides appliqués aux couches minces de $\text{SiN}/\text{poly-Si}$ ont également prouvé une passivation efficace des défauts en volume du silicium polycristallin. Ainsi, le choix de la méthode d'hydrogénation constitue une étape déterminante pour garantir une incorporation contrôlée de l'hydrogène et maximiser son effet passivant.

I. 4. 2 Méthodes d'hydrogénation de silicium

L'hydrogène atomique est exigé pour une passivation effective des défauts dans le Si. En effet, il a été démontré qu'afin de passiver les liaisons pendantes du silicium amorphe (a-Si), H atomique est estimé indispensable [142,143]. En d'autres termes, l'hydrogène moléculaire (H_2) est plutôt immobile dans le Si [144]. Par conséquent l'hydrogène doit être introduit dans le volume de Si sous forme atomique. A cet effet, plusieurs méthodes d'hydrogénation ont été testées et optimisées. Dans ce qui suit, on citera les plus utilisées pour passiver les défauts dans le poly-Si.

I. 4. 2. 1 Recuit thermique dans une ambiance de gaz

Le recuit thermique dans une ambiance de gaz (FGA) est un procédé exécuté à des températures comprises entre 100°C et 500°C et utilisant généralement un mélange de gaz moléculaire d'hydrogène et d'azote afin d'améliorer les performances des dispositifs électroniques.

Cette technique d'hydrogénation est basée sur le modèle de diffusion proposé par Sopori [145]. Ce dernier a montré que le procédé FGA permet amplement de passiver la surface de silicium et les interfaces silicium/oxyde (Si/SiO_2) [146]. De plus, c'est une méthode qui nécessite aucun équipement complexe mais seulement un four de recuit. De plus, elle n'entraîne aucune dégradation des surfaces de Si. Cependant, pour une diffusion assez profonde de l'hydrogène en volume de silicium et afin de permettre la dissociation des molécules de H_2 en H, les échantillons doivent être recuits à des températures supérieures à 350°C . En outre, le procédé FGA a été employé depuis des décennies dans l'industrie MOS (métal-oxyde-semi-conducteur) et il a été conclu que la dissociation de H_2 est dû à la présence de métal [147]. Ainsi, pour les dispositifs dépourvus de substances métalliques, la dissociation se produit via des défauts en surface comme les liaisons pendantes [148]. Pour cela, les traitements FGA sont généralement inefficaces pour introduire de l'hydrogène dans des structures en silicium surtout pour une surface passivée et non endommagée.

I. 4. 2. 2 Implantation ionique

L'hydrogénation du silicium par implantation ionique est une technique de passivation de surface et de volume utilisée pour neutraliser les défauts cristallins et les impuretés, améliorant ainsi les propriétés électriques des semi-conducteurs. Elle permet de saturer les liaisons pendantes par des ions hydrogène, réduisant alors les centres de recombinaison dans les cellules solaires.

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau comme cible avec des ions, accélérés à des énergies variant de quelques keV à quelques MeV. La profondeur des ions implantés est modulée par l'énergie cinétique de ces ions. Lors de l'implantation, un ion incident peut transférer une partie de son énergie cinétique à un atome de la cible. Lorsque cette énergie est égale ou supérieure à l'énergie « seuil de déplacement » ($12\text{-}15\text{ eV}$ dans le cas du silicium), cet atome est éjecté de son site cristallin. Il se forme alors une paire de Frenkel (un atome interstitiel I de silicium « libre » et une lacune V). Si cet atome « de recul » reçoit suffisamment d'énergie, il peut à son tour générer d'autres paires de Frenkel et ainsi développer une cascade de déplacement [149]. À la température ambiante, une partie de ces interstitiels et de ces lacunes peut se recombiner de façon dynamique et s'annihiler pendant ou immédiatement après l'implantation. Une autre partie peut se précipiter sous forme de complexes I_n ou V_m . Cependant, à cause des affinités chimiques et des diffusivités différentes, les ions implantés peuvent limiter l'efficacité du processus d'annihilation ou de précipitation des défauts en réagissant soit avec les lacunes soit avec les interstitiels de silicium pour former des complexes stables. Dans le cas d'une implantation ionique d'hydrogène, des défauts complexes de type V_nH_m , VH_n [150] et IH_2 [151] se forment. La présence de ces complexes dans la

matrice de silicium a été détecté à travers l'apparition de leurs signatures sur les spectres Raman [152] et FTIR (Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier) [153]. Néanmoins, un traitement thermique post-implantation est souvent appliqué pour activer l'hydrogène (diffusion volumique) et guérir les dommages structuraux causés par le bombardement ionique.

I. 4. 2. 3 Dépôt d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné

Une autre méthode qui permet d'incorporer de l'hydrogène dans le silicium consiste à déposer sur sa surface une couche riche en hydrogène comme le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x : \text{H}$) et ceci par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [154]. Les inquiétudes concernant la réussite de cette méthode d'hydrogénation ont été dissipées en 1982 lorsque Morita et al. [155] ont établi que le dépôt simple et rapide de films de $\text{SiN}_x : \text{H}$ par PECVD améliorait la photo-réponse aux joints de grains dans les plaquettes multicristallines de silicium (mc-Si). Plus récemment, des études menées à l'institut de microélectronique et composants (IMEC) de Louvain en Belgique ont montré une augmentation de 1,6 % du rendement photovoltaïque sur des cellules mc-Si recouvertes avec un film de $\text{SiN}_x : \text{H}$ [141]. Par conséquent, les films $\text{SiN}_x : \text{H}$ offrent aux cellules solaires une passivation des défauts en volume, un revêtement antireflet (ARC) et agissent également comme source d'hydrogène pour la passivation des défauts de surface [156].

I. 4. 2. 4 Plasma d'hydrogène

Un plasma est un milieu partiellement ionisé, constitué d'espèces neutres (atomes, molécules et radicaux) et chargés (ions et électrons). Il est électriquement neutre ; la densité des charges positives n_i est égale à la densité des charges négatives n_e . Il est considéré comme le quatrième état de la matière [157]. Les plasmas peuvent être naturels (aurores boréales, étoile, éclairs...) ou artificiels créés par un champ électrique (plasma basse pression, réacteur à fusion nucléaire...).

Une décharge plasma constitue une méthode efficace pour dissocier un gaz de H_2 et ainsi fournir de l'hydrogène atomique capable de diffuser en volume de silicium. L'énergie introduite pendant une décharge plasma est transférée aux électrons qui peuvent exciter, dissocier et ioniser les molécules du gaz. Dans la liste qui suit sont données les sources plasma les plus courantes dans les applications photovoltaïques :

- ✓ plasmas luminescents à courant direct DC (continu ou 50 Hz) : Le plasma est mis à feu par une décharge à arc électrique.

✓ plasmas à couplage capacitif (CCP): ils sont maintenus entre deux électrodes qui sont habituellement en contact direct avec le plasma. Le plasma est mis à feu par une excitation radiofréquence (RF).

✓ plasmas à couplage inductif (ICP) : ils sont maintenus par un courant alternatif fonctionnant par des enroulements produisant des champs magnétiques alternatifs qui chauffent le plasma. La fréquence d'excitation peut être dans la gamme de MHz (domaine RF) jusqu'à GHz (domaine micro-onde (MW)).

✓ plasmas ECR-RF : dans ce type de système, le plasma est généré dans une zone d'excitation séparée de la zone de dépôt où le substrat du silicium est fixé sur un porteur d'échantillon. Dans la première zone où un champ magnétique est appliqué pour maintenir la condition ECR (Résonance Cyclotronique Electronique), un flux de gaz de H₂ est introduit et excité par une fréquence micro-onde de l'ordre de 2,45 GHz. Les radicaux d'hydrogène sont ensuite accélérés vers la deuxième zone où un plasma de RF à couplage capacitif est établi.

Parmi toutes ces sources, on distingue les sources dites 'basse densité' et celle 'haute densité'. Celles permettant de produire des plasmas dont les densités électroniques n_e sont supérieures à 10^{10} cm⁻³ sont dites haute densité, les autres sont appelées basse densité. Les décharges DC et capacitives sont généralement des sources basse densité. Les autres sont des sources hautes densités.

Une décharge luminescente à courant continu présente un appareillage simple et peu coûteux. Il peut générer de l'hydrogène atomique grâce à une décharge électrique dans un gaz d'hydrogène moléculaire. En conséquence, des études antérieures ont démontré son potentiel à améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques en particulier ceux à base du silicium multicristallin et polycristallin [158]. Néanmoins, une décharge DC a l'inconvénient de présenter une forte chute de tension localisée autour de la cathode inférieure porteuse d'échantillons. Ceci génère une accélération élevée des ions d'hydrogène allant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons-volts en direction de la cathode inférieure [159]. Par la suite, un échantillon exposé à un tel bombardement se trouve détérioré en sa surface allant jusqu'à se convertir en état amorphe, ce qui contredit l'effet bénéfique de la passivation [159,160].

La chute de tension de la cathode inférieure peut être évitée principalement dans les décharges à courants alternatifs. Plusieurs groupes [86,161–163] ont employé des sources de plasmas indirectes (en anglais remote plasma) conduites dans des installations ICP ou CCP. De telles sources ont la particularité d'empêcher le bombardement ionique de la surface des échantillons et ceci en séparant la chambre de dépôt de celle du plasma et dans certains cas des cloisons ont été utilisées pour un

isolement optique éventuel du plasma. Par conséquent les ions et les radiations ultraviolettes (UV) ne peuvent pas atteindre le substrat et ainsi empêcher l'endommagement de sa surface.

I. 5 Conclusion

Le présent chapitre a permis de dresser un panorama complet des propriétés structurales, électriques et optiques des films de silicium polycristallin, en mettant en évidence les mécanismes physiques qui régissent leurs performances photovoltaïques. L'analyse des défauts volumiques et intergranulaires a souligné leur rôle dans la formation d'états électroniques et les phénomènes de recombinaison non radiative, tandis que l'étude de la passivation par l'hydrogène a démontré son efficacité pour réduire la densité d'états de défauts et améliorer les paramètres électriques des cellules. Ces éléments constituent une base essentielle pour comprendre les limitations actuelles du matériau et orienter les stratégies d'optimisation et de fabrication visant à accroître le rendement et la durabilité des dispositifs photovoltaïques à base de silicium polycristallin.

I. 6 Références bibliographiques

- [1] **A. Luque**, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science & Engineering, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, (2003)
- [2] **S. Al-Ali**, A.G. Olabi, M. Mahmoud, Energy Conversion & Management, 27, 101057 (2025)
- [3] **R. A. Marques Lameirinhas**, J. P. N. Torres, J. P. De Melo Cunha, Energies, 15, 1823 (2022)
- [4] **International Energy Agency (IEA)**, World Energy Outlook 2022, Paris, France, (2022)
- [5] **International Renewable Energy Agency (IRENA)**, Renewable Power Generation Costs in 2022, Abu-Dhabi, UAE, (2023)
- [6] **Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems**, Photovoltaics Report, Fraunhofer ISE, Freiburg, Germany, (2023)
- [7] **G. Li**, Y. Jin, M.W. Akram, X. Chen, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 79, 440 (2017)
- [8] **A. M. Oni**, A. S. M. Mohsin, M. M. Rahman, M. B. Hossain Bhuiyan, Energy Reports, 11, 3345 (2024)
- [9] **N. Stylos**, C. Koroneos, Journal of Cleaner Production, 64, 639 (2014)
- [10] **D. M. Chapin**, C. S. Fuller, G. L. Pearson, Journal of Applied Physics, 25, 676 (1954)
- [11] **Y. Liu**, Y. Li, Y. Wu, G. Yang, L. Mazzarella, P. Procel-Moya, Materials Science & Engineering R Reports, 142, 100579 (2020)
- [12] **J. Mandelkorn**, C. McAfee, J. Kesperis, L. Schwartz, W. Pharo, Journal of the Electrochemical Society, 109, 313 (1962)
- [13] **A. O. Zamchiy**, E. A. Baranov, Coatings, 12, 1926 (2022)
- [14] **A. Goetzberger**, C. Hebling, H. W. Schock, Materials Science & Engineering R Reports, 40, 1 (2003)
- [15] **J. Martinez**, M. Moreno, P. Rosales, A. Torres, R. Ambrosio, D. Murias, IEEE PVSC, 43, 2483 (2016)
- [16] **M. A. Franco**, S. N. Groesser, Sustainability, 13, 9615 (2021)
- [17] **A. D. Compaan**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 2170 (2006)
- [18] **Ö. Tüzün**, Thèse de doctorat en Sciences – Université de Strasbourg, France (2009)
- [19] **A. A. Bayod-Rújula**, Solar hydrogen production, 237 (2019)
- [20] **M. H. Alaaeddin**, S. M. Sapuan, M. Y. M. Zuhri, E. S. Zainudin, F. M. Al-Oqla, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 102, 318 (2019)
- [21] **S. Bourdais**, Thèse de doctorat en Sciences – Université de Strasbourg, France (2000)
- [22] **V. V. Tyagi**, N. A. A. Rahim, N. A. Rahim, J. A. L. Selvaraj, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 20, 443 (2013)
- [23] **A. Kumar**, M. Bieri, T. Reindl, A. G. Aberle, Energy Procedia, 130, 43 (2017)
- [24] **R. W. Miles**, Vacuum, 80, 1090 (2006)
- [25] **D. D. B. Mesquita**, J. Lucas De S. Silva, H. S. Moreira, M. Kitayama, M. G. Villalva, IEEE PES ISGT Latin America, 1 (2019)
- [26] **E. Christoffel**, M. Rusu, A. Zerga, S. Bourdais, S. Noël, A. Slaoui, Thin Solid Films, 403, 258 (2002)
- [27] **M. M. Mandurah**, K. C. Saraswat, T. I. Kamins, IEEE Transactions on Electron Devices, 28, 1163 (1981)
- [28] **S. Bourdais**, G. Beaucarne, A. Slaoui, J. Poortmans, B. Semmache, C. Dubois, Solar Energy Materials & Solar Cells, 65, 487 (2001)
- [29] **L. L. Kazmerski**, Journal of Vacuum Science & Technology, 20, 423 (1982)
- [30] **D. P. Joshi**, R. S. Srivastava, Journal of Applied Physics, 59, 2849 (1986)
- [31] **J. R. Davis**, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, IEEE Transactions on Electron Devices, 27, 677 (1980)

- [32] **S. S. Li**, W. L. Wang, P. W. Lai, R.Y. Loo, G. S. Kamath, R. C. Knechtli, IEEE Transactions on Electron Devices, 27, 857 (1980)
- [33] **S. J. Pearton**, J. W. Corbett, M. Stavola, Springer Berlin Heidelberg, Germany, 4 (1992)
- [34] **R. C. Newman**, Journal of Physics Condensed Matter, 12, R335 (2000)
- [35] **J. L. Lindström**, T. Hallberg, J. Hermansson, L. I. Murin, B. A. Komarov, V. P. Markevich, Physica B Condensed Matter, 308–310, 284 (2001)
- [36] **C. A. Londos**, L. G. Fytros, G. J. Georgiou, Defect & Diffusion Forum, 171, 1 (1999)
- [37] **T. Katsuto**, T. Tomihisa, S. Koji, M. Masaaki, K. Yasuhiro, U. Satoshi, ECS Journal of Solid-State Science & Technology, 8, 596 (2019)
- [38] **K. F. Kelton**, R. Falster, D. Gambro, M. Olmo, M. Cornara, P. F. Wei, Journal of Applied Physics, 85, 8097 (1999)
- [39] **K. Hyun-Soo**, L. Ki-Sang, L. Bo-Young, Y. Hak-Do, P. Seung-Ho, K. Chung-Geun, Japanese Journal of Applied Physics, 40 (2001)
- [40] **T. Hidek**, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 4055 (2004)
- [41] **A. Borghesi**, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, Journal of Applied Physics, 77, 4169 (1995)
- [42] **B. O. Kolbesen**, A. Mühlbauer, Solid-State Electronics 25, 759 (1982)
- [43] **F. Shimura**, Journal of Applied Physics, 59, 3251 (1986)
- [44] **H. Flietner**, Physica Status Solidi A, 91, 153 (1985)
- [45] **A. L. Fripp**, L. H. Slack, Journal of the Electrochemical Society, 120, 145 (1973)
- [46] **H. J. Queisser**, J. H. Werner, MRS Proceedings, 106, 53 (1987)
- [47] **M. E. Cowher**, T. O. Sedgwick, Journal of the Electrochemical Society, 119, 1565 (1972)
- [48] **J. Y. W. Seto**, Journal of Applied Physics, 46, 5247 (1975)
- [49] **N. C. C. Lu**, L. Gerzberg, J. D. Meindl, IEEE Electron Devices Letters, 36 (1980)
- [50] **F. Mansour-Bahloul**, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Constantine, Algérie (1996)
- [51] **M. W. M. Graef**, J. Bloem, L. J. Gilling, J. R. Monkowski, J. W. C. Maes, European Photovoltaic Solar Energy Conference, 65 (1979)
- [52] **M. W. M. Graef**, J. Bloem, L. J. Gilling, Applied Physics A, 48, 3937 (1977)
- [53] **T. I. Kamins**, Journal of Applied Physics, 42, 4357 (1971)
- [54] **S. Bourdais**, G. Beaucarne, J. Poortmans, A. Slaoui, Physica B : Condensed Matter, 544, 273 (1999)
- [55] **A. Zerga**, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Tlemcen, Algérie (2005)
- [56] **J. Martinez**, J. Piqueras, Solid-State Electronics, 23, 297 (1980)
- [57] **R. F. Pierret**, G.W. Neudeck, Addison-Wesley, 4 (1987)
- [58] **V. K. Khanna**, Progress in Quantum Electronics, 29, 59, (2005)
- [59] **H. C. Card**, E. S. Yang, IEEE Transactions on Electron Devices, 24, 397 (1977)
- [60] **W. T. Read**, W. Shockley, Physical Review, 78, 275 (1950)
- [61] **A. K. Ghosh**, C. Fishman, T. Feng, Journal of Applied Physics, 51, 446 (1980)
- [62] **J. Müllerová**, S. Jurečka, P. Šutta, Solar Energy, 80, 667 (2006)
- [63] **G. Compagnini**, S. Lombardo, R. Reitano, S.U. Campisano, Journal of Materials Research, 10, 885 (1995)
- [64] **Y. Laghla**, E. Scheid, Thin Solid Films, 306, 67 (1997)
- [65] **X. Zhang**, D. Zhang, IOP Conference Series Materials Science & Engineering, 108, 012020 (2016)
- [66] **G. Lubberts**, B. C. Burkey, F. Moser, E. A. Trabka, Journal of Applied Physics, 52, 6870 (1981)
- [67] **A. Kamiha**, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Jijel, Algérie (2018)
- [68] **E. S. Y. El-Zaiat**, G. M. Youssef, Optics & Laser Technology, 65, 106 (2015)
- [69] **P. Drude**, Annalen der Physik, 319, 677 (1904)

- [70] **G. Harbeke**, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, G. Neugroschel, *RCA Review*, 44, 278 (1983)
- [71] **T. I. Kamins**, *Journal of the Electrochemical Society*, 127, 686 (1980)
- [72] **T. I. Kamins**, *Springer Series in Materials Science* (1998)
- [73] **F. Lévy**, *Traité des matériaux*, 18 (1995)
- [74] **W. B. Jackson**, N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, *Applied Physics Letters*, 43, 195 (1983)
- [75] **E. Burstein**, *Physical Review*, 93, 632 (1954)
- [76] **T. S. Moss**, *Proceedings of the Physical Society Section B*, 67, 775 (1954)
- [77] **S. Deng**, Y. Cai, U. Roemer, F. J. Ma, F. Rougieux, J. Huang, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 267, 112704 (2024)
- [78] **R. Sundaresan**, D. E. Burk, J. G. Fossum, *Journal of Applied Physics*, 55, 1162 (1984)
- [79] **N. H. Nickel**, N. M. Johnson, W. B. Jackson, *Applied Physics Letters*, 62, 3285 (1993)
- [80] **C. H. Seager**, D. S. Ginley, *Journal of Applied Physics*, 52, 1050 (1981)
- [81] **M. Stavola**, *Acta Physica Polonica A*, 82 (1992)
- [82] **E. Mollwo**, *Zeitschrift für Physik*, 138, 478 (1954)
- [83] **A. Van Wieringen**, N. Warmoltz, *Physica*, 22, 849 (1956)
- [84] **W. Paul**, J. Lewis, G. A. N. Connell, T. D. Moustakas, *Solid State Communications*, 20, 969 (1976)
- [85] **C. T. Sah**, J.Y.C. Sun, J.J.T. Tzou, *Applied Physics Letters*, 43, 204 (1983)
- [86] **J. I. Pankove**, D.E. Carlson, J.E. Berkeyheiser, R.O. Wance, *Physical Review Letters*, 51, 2224 (1983)
- [87] **N. M. Johnson**, C. Herring, D. J. Chadi, *Physical Review B*, 56, 769 (1986)
- [88] **B. Bech Nielsen**, J. U. Anderson, S. J. Pearton, *Physical Review Letters*, 60, 321 (1988)
- [89] **T. Zundel**, J. Weber, *Physical Review B*, 39, 13549 (1989)
- [90] **M. Stutzmann**, J. Harsanyi, A. Breitschwerdt, C.P. Herrero, *Applied Physics Letters*, 52, 1667 (1988)
- [91] **M. Stavola**, K. Bergman, S.J. Pearton, J. Lopata, *Physical Review Letters*, 61, 2786 (1988)
- [92] **S. Estreicher**, *Materials Science & Engineering R Reports*, 14, 319 (1995)
- [93] **J. I. Pankove**, *Applied Physics Letters*, 32, 812 (1978)
- [94] **C. H. Seager**, D. S. Ginley, J. D. Zook, *Applied Physics Letters*, 36, 831 (1980)
- [95] **B. Gorka**, Thèse de Doctorat en Sciences — Institut für Silizium-Photovoltaik E-II (2010)
- [96] **A. Slaoui**, E. Pihan, I. Ka, N. A. Mbow, S. Roques, J. M. Koebel, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2087 (2006)
- [97] **C. G. Van De Walle**, *Physica B Condensed Matter*, 170, 21 (1991)
- [98] **C. Herring**, N. M. Johnson, C. G. Van De Walle, *Physical Review B*, 64, 125209 (2001)
- [99] **S. J. Pearton**, J. W. Corbett, T. S. Shi, *Applied Physics A*, 43, 153 (1987)
- [100] **A. J. Tavendale**, D. Alexiev, A. A. Williams, *Applied Physics Letters*, 47, 316 (1985)
- [101] **J. W. Corbett**, S. N. Sahu, T. S. Shi, L. C. Snyder, *Physics Letters A*, 93, 303 (1983)
- [102] **C. G. Van De Walle**, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides, *Physical Review B*, 39, 1079 (1989)
- [103] **Y. V. Gorelkinskii**, N.N. Nevinnyi, *Physica B Condensed Matter*, 170, 155 (1991)
- [104] **P. C. Srivastava**, D. E. Tripathi, S. Chandra, *Semiconductor Science & Technology*, 3, 1022 (1988)
- [105] **C. G. Van De Walle**, *Physical Review B*, 49, 4579 (1994)
- [106] **M. Stutzmann**, W. Beyer, C. P. Herrero, *Physica B Condensed Matter*, 170, 240 (1991)
- [107] **J. I. Pankove**, N.M. Johnson, *Semiconductor & Semimetals*, 34, 1 (1991)
- [108] **J. Vetterhöffer**, J. Wagner, J. Weber, *Physical Review Letters*, 77, 5409 (1996)
- [109] **R. E. Pritchard**, M. J. Ashwin, J. H. Tucker, R. C. Newman, *Physical Review B*, 57, 15048 (1998)

- [110] **K. Murakami**, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, *Physical Review Letters*, 77, 3161 (1996)
- [111] **K. Murakami**, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 442, 269 (1997)
- [112] **N. Fukata**, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, 1069 (1996)
- [113] **N. Fukata**, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, *Physical Review B*, 56, 6642 (1997)
- [114] **A. W. R. Leitch**, V. Alex, J. Weber, *Materials Science & Engineering B*, 58, 6 (1999)
- [115] **A. W. R. Leitch**, V. Alex, J. Weber, *Physical Review Letters*, 81, 421 (1998).
- [116] **N. M. Johnson**, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, *Applied Physics Letters*, 40, 882 (1982)
- [117] **S. J. Pearton**, A. J. Tavendale, *Physical Review B*, 26, 7015 (1982)
- [118] **R. Job**, W. R. Fahrner, N. M. Kazuchits, A. G. Ulyashin, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 513, 337 (1998)
- [119] **D. Ballutaud**, M. Aucouturier, F. Babonneau, *Applied Physics Letters*, 49, 1620 (1986)
- [120] **N. H. Nickel**, W.B. Jackson, J. Walker, *Physical Review B*, 53, 7750 (1996)
- [121] **N. H. Nickel**, W.B. Jackson, J. Walker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227, 885 (1998)
- [122] **M. L. W. Thewalt**, E. C. Lightowers, J. I. Pankove, *Applied Physics Letters*, 46, 689 (1985)
- [123] **M. Stavola**, S. J. Pearton, J. Lopata, W. Dautremont-Smith, *Applied Physics Letters*, 50, 1086 (1987)
- [124] **J. I. Pankove**, P. J. Zanzucchi, C. W. Magee, G. Lucovsky, *Applied Physics Letters*, 46, 421 (1985)
- [125] **N. M. Johnson**, *Physical Review B*, 31, 5525 (1985).
- [126] **M. Stutzmann**, *Physical Review B*, 35, 5921 (1987)
- [127] **S. T. Pantelides**, *Applied Physics Letters*, 50, 995 (1987)
- [128] **A. D. Marwick**, G. S. Oehrlein, N. M. Johnson, *Physical Review B*, 36, 4539 (1987)
- [129] **G. G. DeLeo**, W. B. Fowler, *Physical Review B*, 31, 6861 (1985)
- [130] **A. J. Tavendale**, S.J. Pearton, A.A. Williams, *Applied Physics Letters*, 56, 949 (1990)
- [131] **J. Zhu**, N. M. Johnson, C. Herring, *Physical Review B*, 41, 12354 (1990)
- [132] **A. Endros**, *Physical Review Letters*, 63, 70 (1989)
- [133] **H. J. Stein**, *Physical Review Letters*, 43, 1030 (1979)
- [134] **B. B. Nielsen**, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 59, 487 (1986)
- [135] **V. A. Singh**, C. Weigel, J.W. Corbett, L.M. Roth, *Physica Status Solidi B*, 81, 637 (1977)
- [136] **M. Budde**, B.B. Nielsen, P. Leary, J. Goss, R. Jones, P.R. Briddon et al., *Physical Review B*, 57, 4397, (1998)
- [137] **M. A. Roberson**, S.K. Estreicher, *Physical Review B*, 49, 17040 (1994)
- [138] **B. B. Nielsen**, L. Hoffmann, M. Budde, *Materials Science & Engineering B*, 36, 259 (1996)
- [139] **M. Terry**, A. Straub, D. Inns, D. Song, A.G. Aberle, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 31, 971 (2005)
- [140] **R. Plieninger**, H.N. Wanka, J. Kühnle, J.H. Werner, *Applied Physics Letters*, 71, 2169 (1997)
- [141] **F. Duerinckx**, J. Szlufcik, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72, 231 (2002)
- [142] **J. I. Pankove**, M.A. Lampert, M.L. Tarng, *Applied Physics Letters*, 32, 439 (1978)
- [143] **D. Kaplan**, N. Sol, G. Velasco, P.A. Thomas, *Applied Physics Letters*, 33, 440 (1978)
- [144] **J. I. Pankove**, N. M. Johnson, *Semiconductor & Semimetals*, 34 (1991)
- [145] **B. Sopori**, M. I. Symko, R. Reedy, K. Jones, R. Matson, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 26, 25 (1997)
- [146] **U. Römer**, R. Peibst, T. Ohrdes, B. Lim, J. Krügener, E. Bugiel et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 131, 85 (2014)
- [147] **R. Choi**, C. S. Kang, H. J. Choi, Y. H. Kim, M. S. Akbar, J. C. Lee, *Applied Physics Letters*, 84, 4839 (2004)

- [148] **B. Sopori**, Y. Zhang, N. M. Ravindra, *Journal of Electronic Materials*, 30, 1616 (2001)
- [149] N. Daghbouj, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Paul Sabatier – Toulouse, France (2016)
- [150] **E. V. Lavrov**, J. Weber, L. Huang, B. B. Nielsen, *Physical Review B*, 64, 035204 (2001)
- [151] **M. Budde**, G. Lüpke, E. Chen, X. Zhang, N. H. Tolk, L.C. Feldman, *Physical Review Letters*, 87, 145501 (2001).
- [152] **S. Personnic**, Thèse de Doctorat en Sciences, l'école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, France (2016)
- [153] **C. Villeneuve**, Thèse de Doctorat en Sciences, l'Université Paul Sabatier, France (2007)
- [154] **G. Hahn**, A. Schonecker, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, 50 (2004)
- [155] **H. Morita**, A. Sato, H. Washidza, T. Kato, A. Onoe, *Japanese Journal of Applied Physics*, 21, 47 (1982)
- [156] **A. G. Aberle**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65, 239 (2001)
- [157] **P. Bardu**, *Nature Sciences Sociétés*, 7 (1999)
- [158] **C. H. Seager**, *Hydrogenation Methods*, in *Semiconductors & Semimetals*, 34, 17 (1991)
- [159] **D. W. Hess**, *Annual Review of Materials Science*, 16, 163 (1986)
- [160] **X. C. Mu**, S. J. Fonash, G.S. Oehrlein, S.N. Chakravarti, C. Parks, J. Keller, *Journal of Applied Physics*, 59, 2958 (1986)
- [161] **S. J. Pearton**, E. E. Haller, *Journal of Applied Physics*, 54, 3613 (1983)
- [162] **M. Stavola**, S. J. Pearton, J. Lopata, W. C. Dautremont-Smith, *Physical Review B*, 37, 8313 (1988)
- [163] **N. P Johnson**, F. Ponce, R. Street, R. Nemanich, *Physical Review B*, 35, 4166 (1987)

Chapitre II :

Fondements de la conversion photovoltaïque et propriétés des émetteurs des cellules solaires en silicium cristallin

II. 1 Introduction

Le soleil représente une source d'énergie quasi inépuisable, propre et largement disponible, dont l'exploitation constitue un levier majeur pour atténuer les émissions de gaz à effet de serre et répondre aux besoins croissants en énergie de manière durable. Dans ce contexte, l'énergie solaire photovoltaïque s'est imposée comme un pilier central des stratégies énergétiques mondiales pour la transition vers des systèmes énergétiques renouvelables et décarbonés [1,2].

La conversion directe du rayonnement solaire en électricité est réalisée par des cellules solaires, des dispositifs minces basés sur différents matériaux semi-conducteurs capables d'absorber la lumière et de générer des porteurs de charge exploitable en circuit externe. Parmi les nombreuses technologies existantes, les cellules solaires à base de silicium cristallin (c-Si) demeurent la filière dominante en raison de leur maturité technologique, de leurs performances établies, de leur fiabilité à long terme et de leur déploiement industriel à grande échelle [1,3].

Une cellule solaire en c-Si repose sur une jonction p-n formée à partir d'une plaquette de silicium de type p, modérément dopée au bore, constituant la base du dispositif, sur laquelle est élaborée une couche de silicium de type n⁺ fortement dopée au phosphore, désignée comme l'émetteur. L'interface entre ces deux régions engendre une zone de charge d'espace (ZCE), caractérisée par la présence d'un champ électrique interne assurant la séparation des porteurs photogénérés [1,4].

L'émetteur se distingue par des caractéristiques structurales et électroniques déterminantes : un fort niveau de dopage, un profil de concentration contrôlé en profondeur, une résistance carrée ou superficielle adaptée et une profondeur de jonction compatible avec les exigences optoélectroniques du dispositif. Sa formation repose principalement sur des procédés de diffusion thermique du phosphore (à partir de sources phosphorées liquides déposées par centrifugation (Spin-On Doping, SOD) ou gazeuses telle que l'oxychlorure de phosphore POCl₃), ou par l'implantation ionique suivie d'un recuit d'activation. Ces approches conditionnent la distribution du dopant, l'activation électrique et la qualité cristalline de la région dopée, influençant directement les mécanismes de recombinaison et les performances électriques globales [5–7].

Dans les cellules solaires à base de polysilicium, l'émetteur joue également un rôle essentiel lors des traitements d'hydrogénation. Exposé à un flux d'hydrogène, généralement issu de plasmas ou de couches diélectriques hydrogénées telles que le SiN_x:H déposées par PECVD, il constitue une voie de diffusion permettant à l'hydrogène atomique de migrer à travers la jonction vers la région de la base. Une fois en volume, l'hydrogène interagit avec les défauts cristallins (joints de grains,

dislocations, complexes liés aux impuretés métalliques) en formant des complexes électriquement inactifs, réduisant ainsi la densité de centres de recombinaison [8–10].

Dans ce contexte, le présent chapitre propose un rappel structuré des principes fondamentaux régissant le fonctionnement des cellules solaires en silicium cristallin, en mettant l'accent sur la formation de l'émetteur, ses propriétés physiques et électroniques, ainsi que son rôle dans les mécanismes de recombinaison des porteurs de charge libres. À travers une analyse critique des travaux récents disponibles dans la littérature scientifique, il s'agira également de revisiter les concepts physiques intervenant lors de sa formation, notamment les phénomènes de diffusion des dopants, d'activation électrique, de ségrégation aux interfaces, afin de fournir un cadre théorique cohérent pour la compréhension des performances des dispositifs photovoltaïques à base de polysilicium.

II. 2 Notion de base de la conversion photovoltaïque

Le fonctionnement d'une cellule solaire repose sur l'effet photovoltaïque, découvert pour la première fois par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel en 1839 [11]. Au cours de son expérience, Il immergea deux électrodes en platine revêtues d'un matériau photosensible dans une solution électrolytique. Il a observé la génération d'une tension et d'un courant sous l'effet de la lumière. Plus tard, en 1877, les chercheurs britanniques William Grylls Adams et Richard Day[12] ont montré qu'un courant électrique pouvait être produit dans le sélénium, un matériau semi-conducteur, tout simplement grâce à l'éclairement. Cette avancée scientifique a conduit, en 1883, à la réalisation de la première cellule solaire à couche mince à base de sélénium par Charles Edgar Fritts [13]. Dans son travail fondateur, il décrit un dispositif constitué d'une fine couche de sélénium recouverte d'un film mince d'or jouant le rôle d'électrode, formant ainsi une jonction métal–semi-conducteur. Ce système permet, pour la première fois, la conversion directe de la lumière du soleil en courant électrique, bien que son rendement demeure très faible (~1 %). Cette expérience pionnière posa les bases de la compréhension des phénomènes de génération et de séparation des porteurs de charge libres dans un matériau semi-conducteur et ouvrit la voie au développement ultérieur des cellules solaires à jonction p–n, qui constitueront le socle des dispositifs modernes.

En outre, l'architecture d'une cellule solaire en silicium cristallin repose généralement sur une structure $n^+/p/p^+$ (voir la figure II. 1). La région supérieure fortement dopée n^+ constitue l'émetteur et assure la collecte efficace des électrons. La base, de type p et faiblement dopée, représente la zone principale d'absorption des photons et de génération des paires électron-trou. À l'interface entre

l'émetteur n^+ et la base p se forme la zone de charge d'espace (ZCE), caractérisée par un champ électrique interne responsable de la séparation des porteurs photogénérés.

La face avant est généralement recouverte d'une couche antireflet destinée à minimiser les pertes optiques, ainsi que d'une grille métallique fine (contact avant) permettant la collecte des électrons tout en limitant l'ombrage. Cependant, à l'arrière de la cellule, une région fortement dopée p^+ est introduite afin de former un champ de surface arrière (Back Surface Field, BSF). À l'interface p/p^+ , le gradient de dopage crée un champ électrique interne orienter de la région p vers la région p^+ . Cette barrière de potentiel repousse les électrons minoritaires de la base vers la jonction principale, limitant ainsi leur recombinaison à la surface arrière et améliorant leur probabilité de collecte. Les porteurs séparés sont ensuite récupérés par les contacts métalliques situés sur les faces avant et arrière, permettant la génération d'un courant électrique.

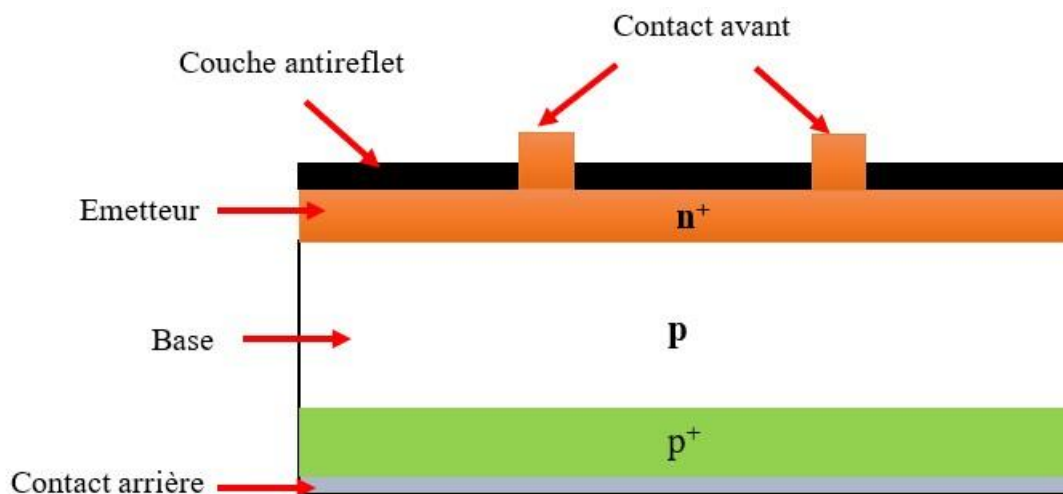


Figure II. 1 : Structure d'une cellule photovoltaïque.

Sous illumination, les photons dont l'énergie dépasse celle de la bande interdite génèrent des paires électron-trou, comme illustré à la figure II. 2. Dans la zone de charge d'espace, le champ électrique interne sépare ces porteurs en entraînant les électrons vers la région n et les trous vers la région p . Dans les régions quasi-neutres, les porteurs se déplacent principalement par diffusion jusqu'à atteindre la jonction [14]. L'ensemble de ces mécanismes permet l'établissement d'une différence de potentiel et la génération d'un courant électrique exploitable.

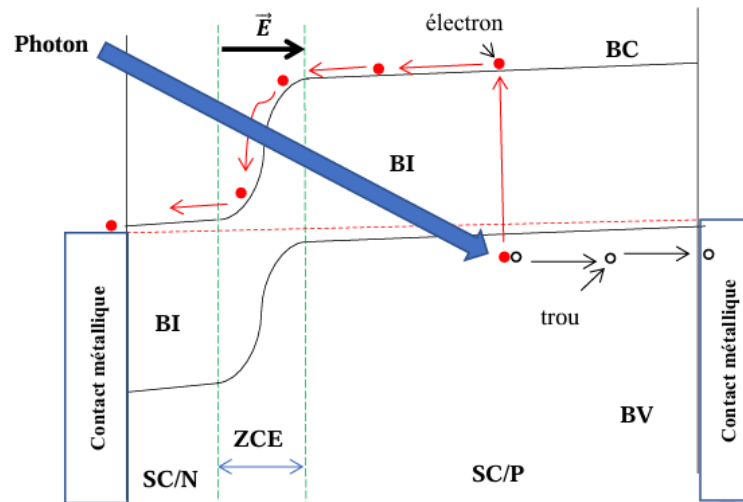


Figure II. 2 : Principe de fonctionnement d’une cellule solaire à jonction p-n sous illumination.

SC/N : Semi-Conducteur type n (émetteur), SC/P : Semi-Conducteur type p (base) BV : Bande de Valence, BI : Bande Interdite, BC : Bande de Conduction, ZCE : Zone de Charge d’Espace.

II. 2. 1 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

L'augmentation continue du rendement des modules photovoltaïques (PV), associée à la réduction progressive des coûts et du temps d'installation, sont les facteurs qui permettent à l'énergie solaire de se développer rapidement [15,16]. La planification, l'optimisation et la recherche dédiées aux systèmes de conversion d'énergie photovoltaïque nécessitent souvent la modélisation par simulation d'une cellule photovoltaïque en tant qu'élément fondamental. Il est donc primordial que le modèle de simulation équivalent reproduise fidèlement les caractéristiques réelles de tension (I-V) et de puissance-tension (P-V) de la cellule. Les circuits équivalents les plus couramment utilisés dans la littérature comme modèles de simulation d'une cellule photovoltaïque sont le modèle à diode unique [17] et le modèle à double diode [18] illustrés à la figure II. 3. Cependant, ces modèles de circuits reposent sur des hypothèses qui ne sont pas toujours valables. L'hypothèse principale est celle de la linéarité, à savoir que le courant traversant la cellule est une superposition de deux courants, l'un dû à la polarisation de la jonction et l'autre dû à l'illumination. Cette hypothèse principale est rendue possible par d'autres hypothèses simplificatrices. Par exemple, on suppose que les paramètres des matériaux sont insensibles aux variations de polarisation ou d'illumination, et que les concentrations de porteurs minoritaires aux bords des zones de charge d'espace dépendent de la polarisation de jonction et sont indépendantes de l'illumination. Ces hypothèses peuvent ne pas être exactes [19]. Toutefois, ces modèles conviennent assez fidèlement aux caractéristiques

expérimentales courant - tension et peuvent constituer un outil très utile pour évaluer les performances des cellules, à condition que les paramètres du modèle soient faciles à extraire. Par exemple, les paramètres du modèle peuvent être optimiser pour la conception de cellules solaires à performances meilleures. Également, ils peuvent être un moyen efficace pour surveiller les processus de fabrication des cellules solaires si les valeurs de ces paramètres peuvent être étroitement associés aux différentes étapes de fabrication.

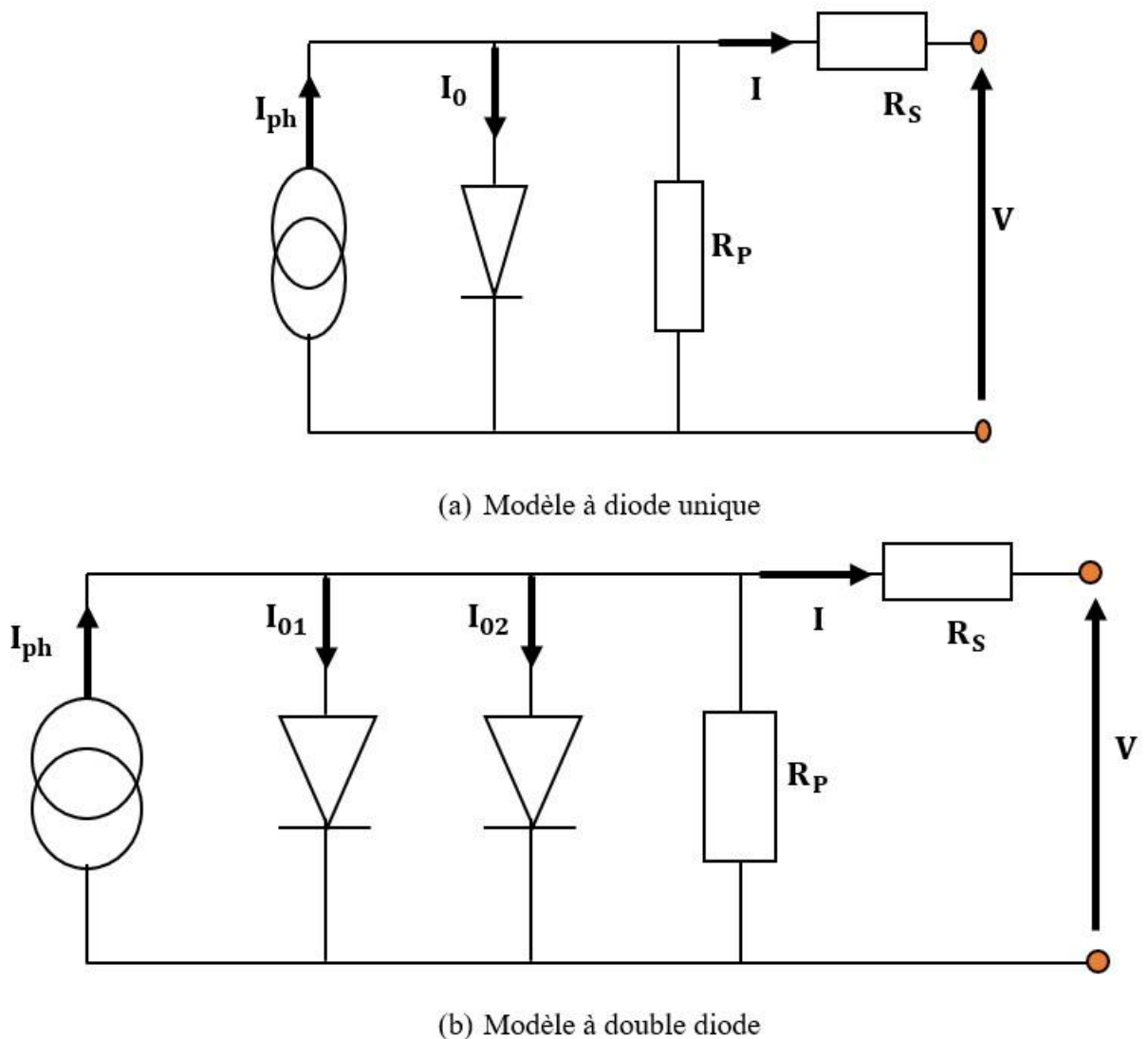


Figure II. 3 : Modèles de circuits électriques équivalents d'une cellule photovoltaïque [20].

Comme le montre la figure ci-dessus, le modèle à diode unique représente la cellule par une source de courant photogénéré I_{ph} , une diode caractérisée par un courant de saturation I_0 et un facteur d'idéalité n_0 , ainsi que par deux résistances parasites, la résistance série R_s et la résistance parallèle R_p . L'expression du courant délivré par la cellule s'écrit alors comme :

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_S)}{n_0 k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_S}{R_p} \quad (\text{II. 1})$$

où : q est la charge de l'électron prise en valeur absolue, k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue (en Kelvin) de la cellule.

Par ailleurs, le modèle à diode unique constitue une représentation macroscopique simplifiée du comportement électrique de la cellule photovoltaïque, dans laquelle l'ensemble des mécanismes de transport et de recombinaison des porteurs est regroupé dans un unique terme exponentiel. En conséquence, le facteur d'idéalité prend une valeur effective comprise généralement entre 1 et 2, traduisant une moyenne des différents processus physiques mis en jeu.

Toutefois, cette approche peut s'avérer insuffisante pour décrire avec précision certaines régions de la caractéristique courant-tension, notamment à faible éclairement ou à proximité de la tension de circuit-ouvert [21–23]. Afin de mieux rendre compte des phénomènes de recombinaison non idéaux, le modèle à double diode introduit une seconde branche exponentielle dans le circuit équivalent. Il se caractérise ainsi par deux courants de saturation, I_{01} et I_{02} , ainsi que par deux facteurs d'idéalité distincts, n_{01} et n_{02} , associés respectivement aux mécanismes de diffusion des porteurs minoritaires dans les régions quasi-neutres et aux recombinaisons via les centres pièges dans la zone de charge d'espace. Cette dissociation permet une description physiquement plus rigoureuse des processus internes et conduit à une meilleure concordance entre les résultats expérimentaux et la modélisation théorique [22]. En outre, cette formulation plus détaillée mène naturellement à l'établissement de l'expression analytique du modèle à double diode, qui traduit l'équilibre entre le courant photogénéré et les différents courants de recombinaison ainsi que les pertes ohmiques. L'équation générale du courant délivré par la cellule s'écrit alors :

$$I = I_{ph} - I_{01} \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_S)}{n_{01} kT} \right) - 1 \right] - I_{02} \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_S)}{n_{02} kT} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_S}{R_p} \quad (\text{II. 2})$$

où :

I_{01} Courant de saturation de l'émetteur et de la base,

I_{02} Courant de saturation de la zone de charge d'espace

n_{01} et n_{02} facteurs d'idéalité des jonctions 1 et 2

R_S et R_p Résistances série et parallèle de la cellule

D'une manière générale, I_{01} et n_{01} sont associés au mécanisme de diffusion des porteurs minoritaires dans les régions quasi-neutres de l'émetteur et de la base de la cellule (avec $n_{01} \approx 1$),

tandis que I_{02} et n_{02} décrivent les recombinaisons via les centres pièges de la zone de charge d'espace [24]. n_{02} varie en fonction de la nature, de la densité et de la position des centres de pièges dans la zone de charge d'espace et peut avoir l'une des valeurs suivantes :

- ($n_{02} = 1$) : la zone de charge d'espace est dépeuplée (cas idéal)
- ($1 < n_{02} < 2$) : le niveau piège est peu profond dans la zone de charge d'espace et dépend de la polarisation.
- ($n_{02} = 2$) : les centres de recombinaison sont distribués uniformément dans la zone de charge d'espace et sur un seul niveau au milieu de la bande interdite.
- ($2 < n_{02} < 4$) : les centres de recombinaison sont distribués de façon non uniforme avec une densité réduite au centre de la zone de charge d'espace par rapport à la surface.

Semblablement au modèle à une diode, l'expression précédente met en évidence le caractère non linéaire du comportement électrique de la cellule photovoltaïque, résultant de la superposition du courant photogénéré et des différents mécanismes de recombinaison modélisés par les deux termes exponentiels. L'analyse de la caractéristique courant-tension issue de cette équation permet d'identifier l'influence respective de chaque paramètre sur les performances globales du dispositif. En particulier, dans la région de faible tension, le courant I reste proche du courant de court-circuit I_{CC} de la cellule, dominé par le terme photogénéré I_{ph} , tandis que l'influence des termes exponentiels demeure limitée. À mesure que la tension augmente, les contributions associées aux courants de saturation I_{01} et I_{02} deviennent significatives, entraînant une diminution progressive du courant I . À proximité de la tension en circuit ouvert V_{CO} , l'équilibre entre le courant photogénéré et les courants de recombinaison internes est atteint, ce qui explique l'annulation du courant délivré par la cellule. Dans cette région, la recombinaison dans la zone de charge d'espace, représentée par le second terme exponentiel, joue un rôle prépondérant et influence directement le rendement de conversion. Ainsi, le modèle à diode unique fournit une représentation globale et simplifiée du comportement électrique de la cellule solaire, tandis que le modèle à deux diodes offre une description physiquement plus rigoureuse en dissociant les contributions respectives des différents mécanismes de recombinaison, ce qui conduit à une meilleure reproduction expérimentale de la courbe $I-V$, notamment sous faible irradiance et dans la région de forte tension.

II. 2. 2 Caractérisation électrique et spectrale d'une cellule solaire

La quête d'une efficacité photovoltaïque toujours plus élevée repose sur une compréhension approfondie des mécanismes physiques gouvernant la conversion de la lumière en énergie électrique et la collecte des porteurs générés [25]. En conséquence, la caractérisation électrique et spectrale des

cellules solaires constitue une étape fondamentale pour identifier les mécanismes limitant leur performance effective. L'analyse des réponses électriques sous illumination permet d'évaluer le comportement dynamique des porteurs de charge libres au sein du dispositif photovoltaïque, de détecter les processus de pertes non souhaités, et d'apprécier l'impact des défauts présents au sein des matériaux sur l'efficacité globale du système [25,26]. De manière complémentaire, l'examen de la réponse spectral éclaire les interactions entre les photons incidents et le matériau absorbeur, en distinguant les régimes où l'absorption est optimale de ceux où des pertes optiques ou de transport se manifestent [25,27]. Ces méthodes spectrales permettent également de mettre en évidence l'influence des traitements de surface, de la passivation et de la qualité des interfaces, qui sont des facteurs clés pour minimiser les recombinaisons non radiatives et maximiser la collecte des porteurs photogénérés [26].

L'intégration de ces deux approches offre un cadre expérimental robuste et complet, permettant non seulement de diagnostiquer les limitations intrinsèques et extrinsèques des cellules solaires, mais aussi de guider le développement de nouvelles architectures, de nouveaux matériaux et de stratégies d'ingénierie des interfaces pour repousser les limites de performance et garantir une meilleure stabilité à long terme [27,28]. Ainsi, la caractérisation électrique et spectrale constitue un outil méthodologique indispensable pour faire progresser la recherche appliquée en photovoltaïque, en éclairant les voies d'optimisation des dispositifs et en fournissant des indications précieuses pour l'innovation technologique.

II. 2. 2. 1 Caractéristique courant – tension

L'analyse de la caractéristique courant-tension ($I-V$) constitue un outil central pour comprendre le comportement électrique des cellules solaires et évaluer leurs performances globales. Cette courbe reflète la réponse dynamique du dispositif sous illumination et permet d'identifier les phénomènes limitant la génération et le transport des porteurs de charge, tels que les recombinaisons ou les effets liés aux imperfections des interfaces et des matériaux [25,26]. L'étude détaillée de la forme et de la pente de la courbe $I-V$ offre des indications précieuses sur la qualité du contact électrique, la distribution des résistances internes et les mécanismes de pertes internes, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des interactions complexes entre les électrons et les trous dans le matériau absorbeur [27]. Cette analyse constitue également une étape méthodologique indispensable pour comparer différentes architectures de cellules solaires et pour guider le développement de dispositifs optimisés, en permettant d'identifier les voies d'amélioration de l'efficacité énergétique et de la stabilité à long terme [27,28].

La figure II. 4 représente la caractéristique courant-tension (I-V) d'une cellule solaire sous éclairage. A partir de celle-ci, il est possible de déterminer les grandeurs photovoltaïques clés telles que le courant de court-circuit I_{CC} , la tension en circuit-ouvert V_{CO} , le facteur de forme FF et la puissance électrique maximale P_{max} , qui offrent une vision globale de l'efficacité de conversion énergétique du dispositif [25,26]. L'étude de la forme de la courbe et de sa pente fournit également des informations sur les limitations internes de la cellule, comme les pertes résistives, les recombinaisons non radiatives et les imperfections des interfaces [27].

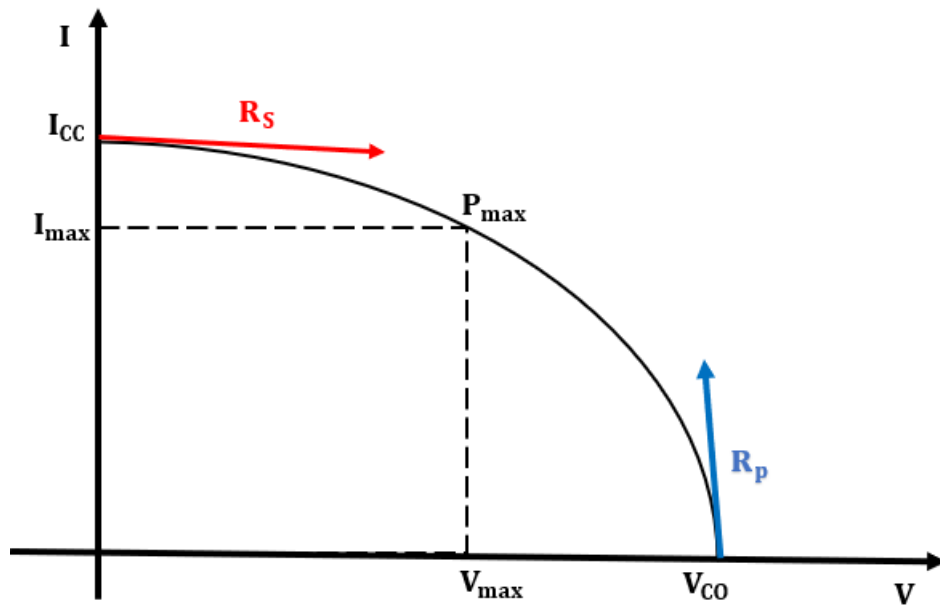


Figure II. 4 : Allure de la caractéristique courant – tension (I-V) d'une cellule solaire sous éclairage, mettant en évidence les résistances série R_s et parallèle R_p ainsi que la puissance électrique maximale P_{max} correspondant à la tension V_{max} et au courant I_{max} . R_s et R_p sont déterminées respectivement à partir de la pente ($\partial V/\partial I$) au voisinage de V_{CO} et de I_{CC} [29].

L'interprétation quantitative de la caractéristique I – V repose fréquemment sur le modèle à diode unique, décrit par la relation II. 1, qui offre une description analytique cohérente du comportement électrique des cellules solaires [30–32]. Dans sa formulation idéale, il constitue une représentation analytique simplifiée mais physiquement pertinente du comportement d'une cellule solaire [33–35]. En effet, ce modèle assimile une cellule solaire à une source de courant photogénéré placée en parallèle avec une diode décrivant les mécanismes de recombinaison au sein de la jonction p–n, sans prise en compte explicite des résistances parasites. L'équation reliant le courant et la tension, fondée sur la loi exponentielle de la diode issue de la théorie de Shockley [36], est de la forme :

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{n_0 k_B T} \right) - 1 \right] \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

$$I_0 = Aq \left(\frac{D_n n_{p0}}{L_n} + \frac{D_p p_{n0}}{L_p} \right) \quad (\text{II. 4})$$

A désigne la surface de la cellule solaire. Les paramètres D_n et D_p correspondent respectivement aux coefficients de diffusion des électrons et des trous, tandis L_n et L_p représentent leurs longueurs de diffusion respectives. n_{p0} et p_{n0} désignent respectivement les concentrations d'électrons dans la région p et des trous dans la région n de la diode à l'équilibre thermodynamique. n_0 est le facteur d'idéalité de la diode qui est égal à 1 dans le cas d'une diode idéale.

Pour les faibles tensions, le courant reste proche de I_{ph} , ce qui conduit à un courant de court-circuit $I_{CC} = I_{ph}$. Lorsque la tension augmente, le terme exponentiel devient dominant et le courant décroît jusqu'à s'annuler à la tension de circuit-ouvert V_{CO} , donnée approximativement par [20] comme :

$$V_{CO} \approx \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{CC}}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{II. 5})$$

Par ailleurs, tandis que la tension V_{CO} traduit tous les mécanismes de recombinaison ayant lieu dans la cellule solaire, le courant I_{CC} définit la quantité G de paires électron-trou photogénérés et qui traverse la jonction sans recombinaison. C'est pourquoi, il est étroitement lié aux longueurs de diffusion des électrons et des trous dans la cellule ainsi que ses propriétés optiques [20]. Il est donc exprimé comme :

$$I_{CC} = q G (L_n + L_p) \quad (\text{II. 6})$$

Forcément, l'analyse des performances d'une cellule photovoltaïque repose sur l'utilisation de modèles électriques équivalents permettant de relier les phénomènes physiques internes aux grandeurs électriques mesurables. Dans sa forme la plus simplifiée, le modèle à diode unique idéale aucune perte résistive n'est prise en compte, ce qui conduit à une caractéristique courante-tension théorique présentant une forme quasi-rectangulaire. Le facteur de forme FF est alors élevé et le rendement de conversion photovoltaïque η dépend essentiellement des mécanismes intrinsèques de génération et de recombinaison des porteurs de charge. Ils se calculent via les relations suivantes :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} \quad (\text{II. 7})$$

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_r} = \frac{FF \cdot V_{CO} \cdot I_{CC}}{P_r} \quad (\text{II. 8})$$

où P_r est la puissance lumineuse reçue par la cellule solaire.

Toutefois, dans une perspective d'optimisation des matériaux et des architectures photovoltaïques, le rendement et le facteur de forme représentent des critères essentiels d'évaluation. Le rendement traduit l'efficacité énergétique globale du matériau absorbant et de la structure de la jonction, tandis que le facteur de forme renseigne sur la qualité des interfaces, la maîtrise des phénomènes de recombinaison et la réduction des pertes ohmiques. Une amélioration du facteur de forme reflète généralement une meilleure passivation des défauts, une diminution des résistances parasites et une optimisation des contacts métalliques. Par conséquent, l'étude systématique de ces paramètres permet d'orienter les stratégies d'amélioration technologique, qu'il s'agisse du contrôle de la microstructure, de la passivation des surfaces ou de l'optimisation des couches minces, en vue d'accroître durablement les performances énergétiques des cellules solaires.

II. 2. 2. 2 Rendements quantiques d'une cellule solaire

Dans une cellule solaire, les rendements quantiques (QE) représentent des paramètres essentiels pour caractériser l'efficacité des mécanismes optoélectroniques intervenant dans la conversion photovoltaïque. Ils constituent un outil d'analyse particulièrement pertinent pour étudier la réponse spectrale du dispositif à des longueurs d'onde spécifiques. Le QE exprime le rapport entre le nombre de paires électron-trou effectivement générées et collectées et le nombre de photons incidents à une énergie donnée ; il traduit ainsi la contribution des photons de différentes énergies au courant de court-circuit de la cellule [37].

Dans le cas idéal où l'ensemble des photons incidents à une longueur d'onde donnée est totalement absorbé dans la région active de la cellule, et où tous les porteurs minoritaires générés sont collectés sans subir de recombinaison, le rendement quantique correspondant atteint la valeur unitaire ($QE = 1$), comme illustré à la figure II. 5 [38]. Cela signifie qu'à cette longueur d'onde, chaque photon absorbé contribue effectivement à la génération d'un électron collecté dans le circuit externe, traduisant ainsi une conversion quantique parfaitement efficace.

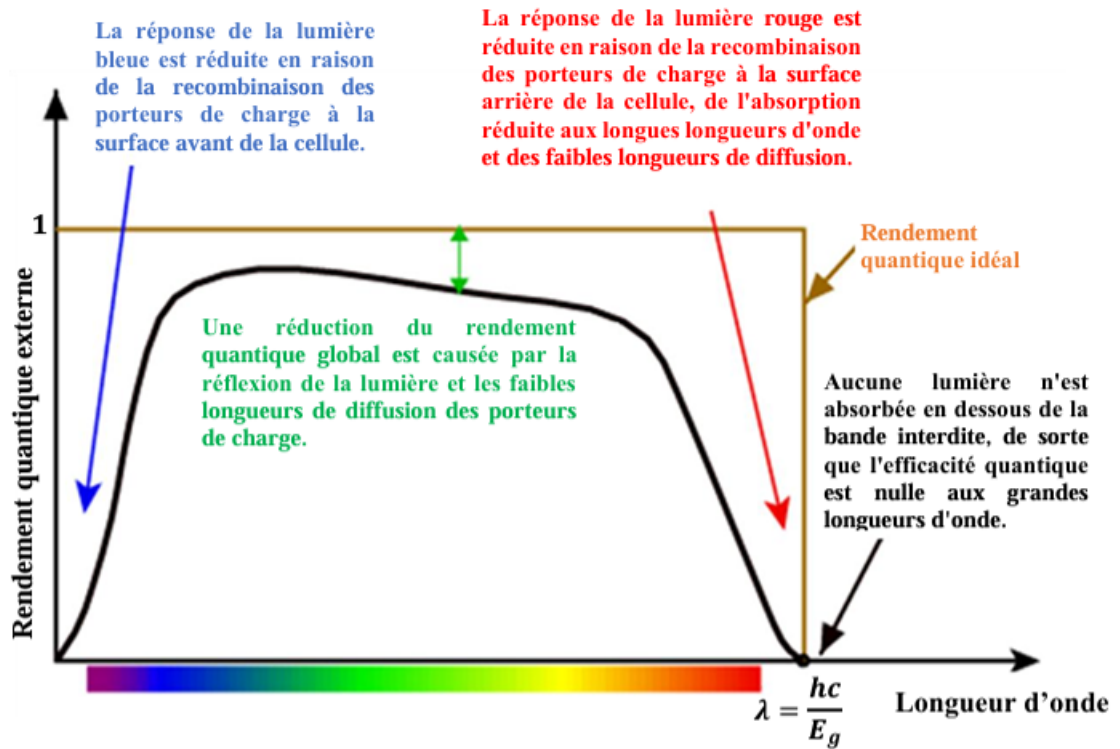


Figure II. 5 : Rendement quantique externe en fonction d'une cellule solaire en silicium [38].

On distingue classiquement deux grandeurs complémentaires pour décrire la réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque : le rendement quantique externe (EQE) et le rendement quantique interne (IQE) [37].

Le rendement quantique externe est défini comme étant le rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés par la cellule et le nombre total de photons incidents à une longueur d'onde donnée. Il tient ainsi en compte de l'ensemble des phénomènes optiques et électriques intervenant dans le dispositif, notamment les pertes par réflexion à la surface, l'absorption parasite dans les couches non actives (couches antireflet, contacts métalliques, couches passivantes), ainsi que les recombinaisons volumiques et de surface. L'EQE reflète donc la performance globale du dispositif sous éclairage monochromatique et constitue un outil expérimental fondamental pour l'analyse des limitations spectrales d'une cellule solaire [31,39].

Le rendement quantique interne $\text{IQE}(\lambda)$, en revanche, ne considère que les photons effectivement absorbés dans la région active du semi-conducteur [40]. Il permet ainsi d'évaluer exclusivement les mécanismes électroniques, tels que la génération des paires électron-trou, leur transport et leur collecte, indépendamment des pertes optiques. L'IQE est généralement déduit de l'EQE en corrigeant les pertes par réflexion et par transmission selon la relation [41] :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (II. 9)$$

où $R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ représentent respectivement les coefficients de réflexion et de transmission.

L'analyse conjointe de l'EQE et de l'IQE fournit des informations précieuses sur la qualité cristalline du matériau, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et la vitesse de recombinaison aux interfaces. Par exemple, dans les cellules à base de silicium cristallin, la réponse spectrale aux courtes longueurs d'onde est fortement influencée par la qualité de la passivation de surface, tandis que la réponse aux grandes longueurs d'onde dépend principalement des propriétés de diffusion des porteurs générés en profondeur dans le volume du matériau [42]. Ainsi, les rendements quantiques constituent un outil de diagnostic incontournable pour l'optimisation des dispositifs photovoltaïques, en permettant de distinguer clairement les limitations d'origine optique des limitations électroniques et d'orienter les stratégies d'amélioration des performances.

II. 3 Architecture d'une cellule solaire en couche minces sur substrat étrange

La réalisation d'un module photovoltaïque passe successivement par l'élaboration du substrat, l'étape de dépôt de la couche, la réalisation de la cellule (formation d'une jonction et métallisation) et l'interconnexion des cellules pour former le module (voir figure II. 6). Contrairement au module classique où les cellules sont posées sur un support puis interconnectées, le substrat constitue ici la moitié de l'encapsulation

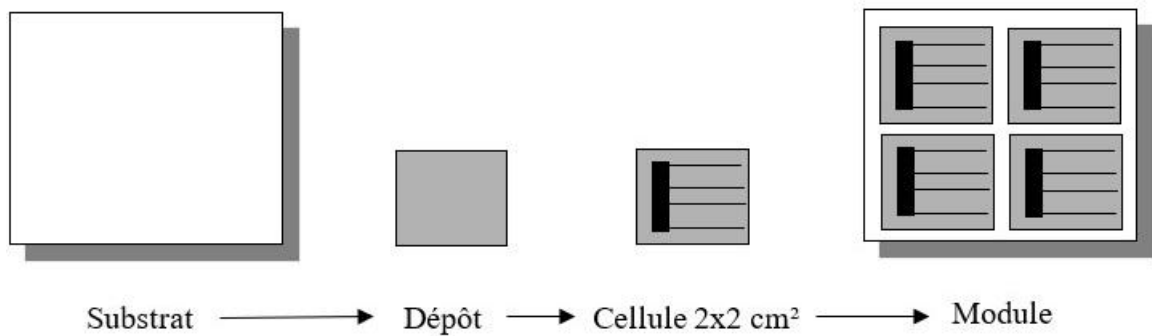


Figure II. 6 : Etape de formation d'un module photovoltaïque [43].

L'architecture d'une cellule photovoltaïque, c'est-à-dire sa géométrie et la façon dont les contacts électriques de type n et p sont pris, est étroitement liée à la nature du substrat porteur de la couche active et au procédé de fabrication mis en œuvre. Dans le cas où le substrat serait électriquement conducteur, un procédé classique de fabrication pourra être utilisé avec des contacts sur chacune des faces de la cellule comme il est montré à la figure II. 7 (a) [44]. Par contre, si le

substrat est isolant, comme c'est le cas de la mullite (silicate d'aluminium) ou de l'oxyde de silicium SiO_2 , d'autres solutions s'imposent, comme la cellule à contacts interdigités (voir la figure II. 7 (b)) [44] ou l'alternative simplifiée de la diode mesa "SCMP (side-contacted mesa process) illustrée à la figure II. 8 [43].

Dans un module conventionnel, les cellules sont soudées en série en reliant le dos d'une cellule à l'avant d'une autre. Par conséquent, cette procédure s'avère une tâche à forte intensité de manœuvres qui s'ajoute au coût total d'un module photovoltaïque. Ainsi, différents groupes ont cherché à alléger cette étape en utilisant des structures monolithiques ou ce qu'on appelle l'intégration monolithique. Cette dernière se présente comme un processus dans lequel les cellules photovoltaïques sont reliées en série pendant leur fabrication pour produire un module. Elle constitue une avancée technologique majeure dans la conception des modules photovoltaïques modernes. En intégrant les interconnexions électriques directement lors des étapes de dépôt et de structuration des couches actives, cette approche supprime les opérations d'assemblage mécanique et de soudure caractéristiques des modules conventionnels en silicium cristallin [43]. Il en résulte une réduction significative des résistances série et des pertes ohmiques, contribuant à une amélioration du rendement global du module [31,39]. Par ailleurs, la structuration laser séquentielle, effectuée en trois étapes successives de gravure laser afin d'isoler électriquement les cellules et de les connecter en série pendant la fabrication, permet de minimiser les zones mortes intercellulaires et d'optimiser la continuité électrique, ce qui accroît la densité de puissance électrique dans les technologies couches minces [45].

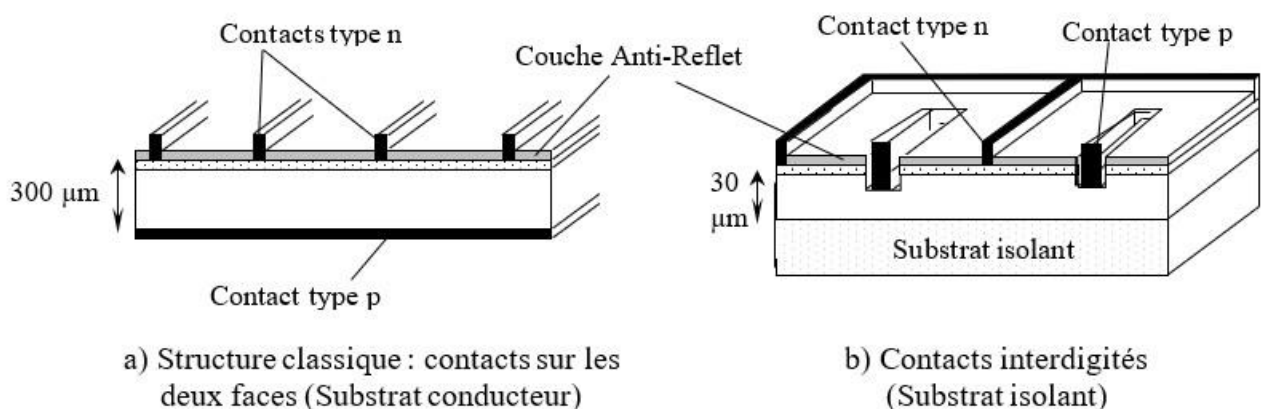


Figure II. 7 : Architecture des contacts d'une cellule solaire déposée sur substrats étrangers : (a) cellule classique sur substrat conducteur (ex : le graphite) (b) cellule à contacts interdigités sur substrat isolant (ex : la mullite) [44].

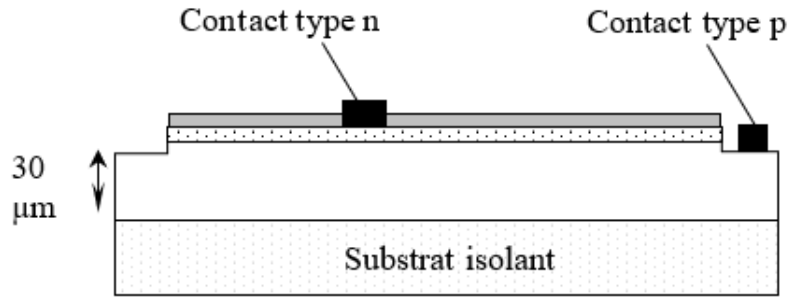


Figure II. 8 : Schéma d'une diode mesa [43].

Un des avantages dans l'emploi d'un substrat isolant à grandes dimensions est la capacité de réaliser le module directement sur le substrat (figure II. 9). Pratiquement, l'isolation des cellules élémentaires peut être obtenue par la création de tranchées gravées (figure II. 9 (a)) [46] ou par la formation de caissons diffusés délimitant des zones actives distinctes (figure II. 9 (b)) [47]. Ces structures permettent d'isoler électriquement certaines régions du dispositif, puis de les connecter en série selon une topologie choisie, offrant ainsi une grande flexibilité dans la conception du schéma électrique du module. Cette liberté de conception facilite l'adaptation de la caractéristique courant-tension ($I-V$) aux exigences de l'application, notamment en ajustant la tension de sortie par multiplication du nombre de cellules connectées en série [45]. Cependant, à cause de l'opacité de la plupart des substrats isolants, le fait de prendre les deux contacts en face avant limitera les performances à cause d'un taux d'ombre important. Néanmoins, les résultats issus de la littérature sont prometteurs. Un mini-module produit chez Fraunhofer ISE (Institute for Solar Energy) composé de 12 cellules, chacune de 1cm^2 , monolithiquement intégrées sur un substrat de SiO_2 a fourni une efficacité de 17,1% [48]. L'isolement des cellules a été réalisé par un laser en créant des tranchées à partir de la surface jusqu'à la couche de SiO_2 , garantissant ainsi une séparation électrique efficace tout en conservant la continuité mécanique du substrat. Ce type d'architecture démontre que l'intégration monolithique sur substrat isolant peut combiner compacité, robustesse mécanique et performances photovoltaïques compétitives.

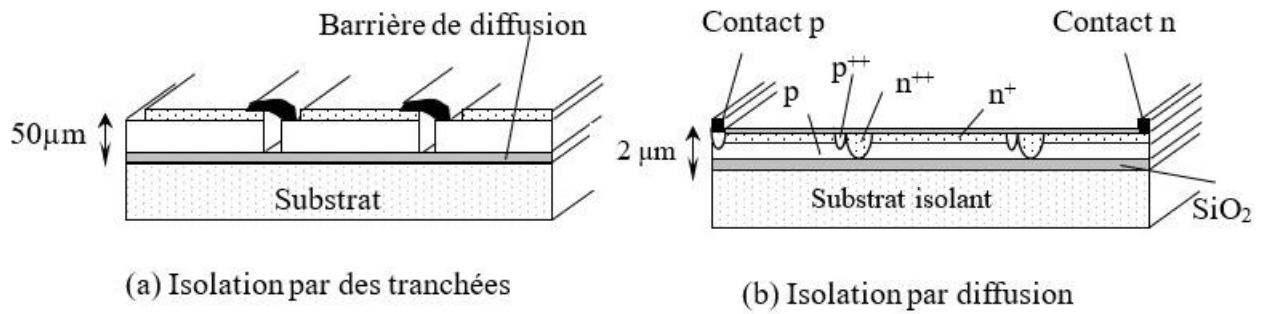


Figure II. 9 : Intégration monolithique ou fabrication du module par mise en série des cellules individuelles isolées par (a) formation de tranchées [46] (b) diffusion de caissons [47].

Par ailleurs, bien qu'une cellule de structure mesa est plus facile à mettre en œuvre, une cellule à contacts interdigités est mieux favorisée du point de vue rendement photovoltaïque. En effet, Gordon et al. [49] ont rapporté, d'après une étude sur des cellules à base du polysilicium en couche mince de structure n^+pp^+ , que les cellules à contacts interdigités fournissent un rendement beaucoup plus élevé ($\sim 5,6\%$) que les cellules de type mesa ($\sim 3,5\%$) dont les contacts de la base sont pris à la périphérie des cellules. Dans ce dernier cas, le chemin de parcours des porteurs photogénérés jusqu'aux contacts est plus long et ainsi provoque une résistance de série plus élevée contrairement à la structure à contacts interdigités. En conséquence, pour une structure mesa, la région du champ de surface arrière p^+ devrait être fortement dopée et assez épaisse pour assurer une faible résistance série. Cependant, une couche épaisse absorbera plus de lumière sans être électriquement efficace. De plus, du point de vue technologique et coût, une couche plus épaisse nécessite plus de temps et plus de matière pour son élaboration. En d'autres termes, le choix de la méthode de croissance est important. En effet, une technologie rentable passe inévitablement par des processus de formation qui autorisent des taux de croissance raisonnables avec une réduction globale du nombre d'étapes nécessaires à la formation d'un panneau photovoltaïque.

II. 4 Structure n^+pp^+ d'une cellule solaire à base de poly-Si

Une cellule photovoltaïque à base du silicium polycristallin est représentée par une structure n^+pp^+ /substrat. Elle est composée de trois parties principales qui sont en principe : la base p (dopée au bore dans notre cas avec un profil pp^+ /substrat), l'émetteur n^+ (obtenu par diffusion de phosphore en face avant) et la zone de charge d'espace (ZCE). En général, ces trois zones sont parallèles dans des cellules à base de silicium monocristallin. Dans le cas où l'émetteur est formé par diffusion thermique de phosphore dans le silicium polycristallin à structure colonnaire et à petits grains, cela se traduit par une jonction p-n tridimensionnelle [50]. Une telle configuration est donnée à la figure II. 10 où nous avons représenté les trois parties de la cellule. Cela nous ramène à distinguer entre

une profondeur d'une jonction diffusée dans le grain (X_g) et une autre le long des joints de grains (X_{jg}).

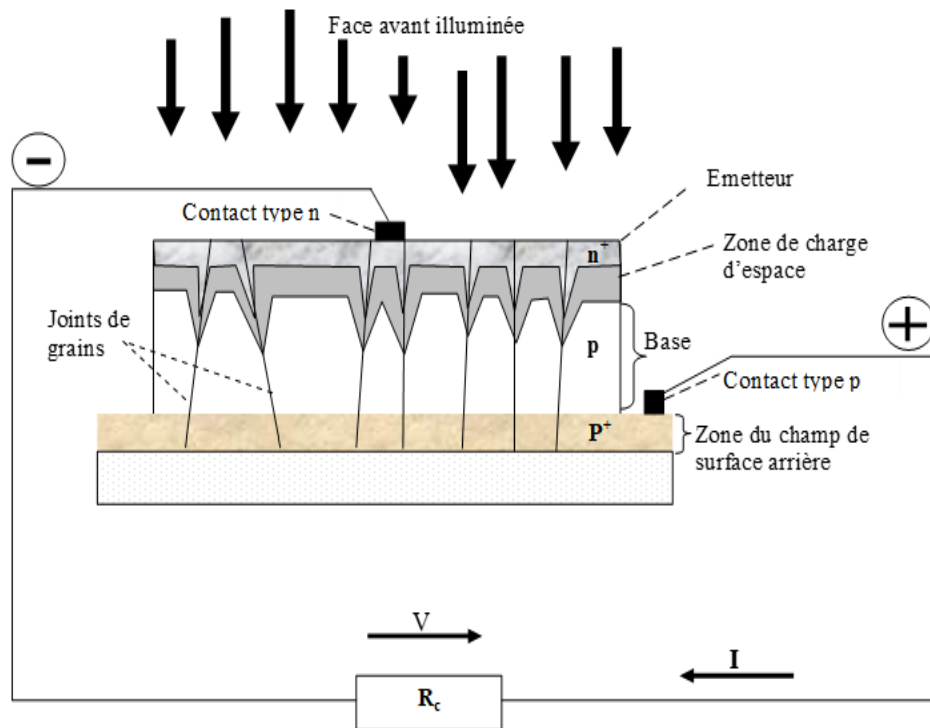


Figure II. 10 : Schéma représentatif d'une cellule photovoltaïque type mesa à base du polysilicium.

Lorsque la surface libre de la jonction n^+p est illuminée, les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite E_g (1,124eV pour le silicium à 300K) peuvent générer des paires électron-trou dans les régions quasi-neutres de l'émetteur n^+ et de la base p . Les électrons et les trous créés respectivement dans les régions de l'émetteur et de la base diffusent et seuls atteignent la zone de charge d'espace les porteurs minoritaires libérés à une distance inférieure à leurs longueurs de diffusion L . Accélérés par les champs électriques internes, ils traversent la zone de charge d'espace (ZCE). La région n^+ reçoit des électrons et se charge négativement alors que la région p^+ accepte des trous et se charge positivement. Si nous relierons les côtés de la jonction à une résistance de charge R_c , un courant électrique I la parcourt et une différence de potentiel V apparaît entre ses bornes.

Plusieurs études théoriques ont été consacrées à la modélisation des cellules solaires à base de silicium polycristallin en couches minces. Ces travaux mettent particulièrement en évidence l'influence de paramètres structuraux tels que la taille des grains, la vitesse de recombinaison aux joints de grains et la densité de dislocations sur les performances photovoltaïques [51–55].

Cependant, certains travaux ont porté sur des simulations prenant en compte la diffusion préférentielle des dopants le long des joints de grains lors de la formation de l'émetteur [53,56–58]. Ce phénomène est bien connu dans les structures à grains colonnaires et conduit à la formation d'un émetteur tridimensionnel, donnant naissance à une architecture particulière de cellule solaire appelée TREBLE (Three-dimensional Emitter Based on Locally Enhanced Diffusion) [59]. Dans une telle structure (voir figure II. 11), la cellule se compose d'une couche émettrice superficielle relativement mince, associée à des régions profondes et étroites qui s'étendent le long des joints de grains. Par analogie avec les cellules à multicouches horizontales [60], la cellule TREBLE peut être décrite comme une succession de zones alternativement de type n et de type p. Cette configuration favorise une collecte plus efficace des porteurs photogénérés, ce qui augmente en principe le rendement de la cellule en particulier dans les matériaux présentant une faible longueur de diffusion des porteurs. Ceci est clairement montré sur la figure II. 12 qui rapporte l'effet de la profondeur de diffusion de dopant le long des joints de grains sur le rendement photovoltaïque d'une cellule TRIBLE à base du silicium de 10 μm d'épaisseur et ayant une taille moyenne de grains de l'ordre de 3 μm [61]. On peut lire qu'une efficacité de conversion au-dessus de 13% peut être prévue pour une vitesse de recombinaison aux joints de grains $S_{jg} = 10^3 \text{ cm/s}$ et une profondeur de diffusion du dopant le long des joints de grains $X_{jg} = 2,5 \mu\text{m}$. Toutefois, l'augmentation de S_{jg} entraîne une dégradation significative des performances électriques des structures TREBLE, en particulier lorsque X_{jg} est faible. À l'inverse, une augmentation de la profondeur de diffusion du dopant le long des joints de grains améliore le rendement de conversion photovoltaïque, d'autant plus que la vitesse de recombinaison est élevée.

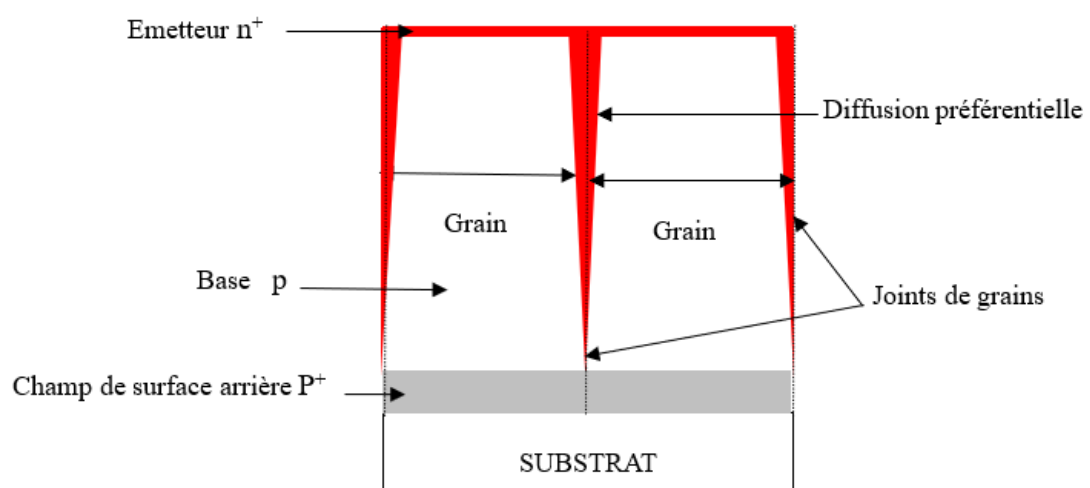


Figure II. 11 : Représentation schématique d'une cellule TRIBLE (d'après [59]).

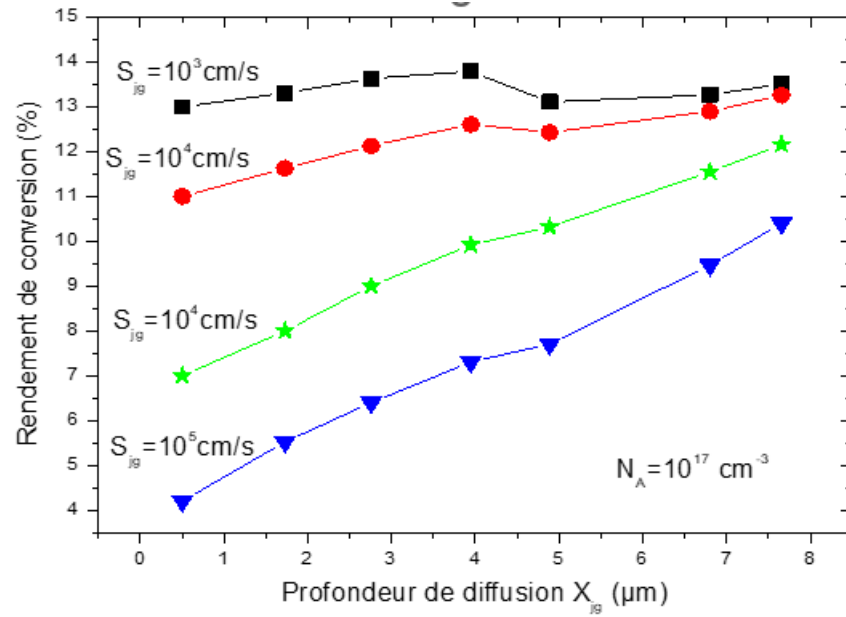


Figure II. 12 : Rendement de conversion d'une cellule TRIBLE à base de poly-Si en fonction de la profondeur de diffusion de dopant le long des joints de grains X_{jg} pour différentes vitesses de recombinaison aux joints de grains S_{jg} . La base de la cellule est de $8\mu m$ d'épaisseur, dopée à $10^{17} cm^{-3}$ au phosphore, ayant une taille moyenne des grains de l'ordre de $3\mu m$ et une durée de vie des porteurs minoritaires de $0,5 \mu s$. La région du champ de surface arrière est de $2\mu m$ dopée à $10^{19} cm^{-3}$ au bore. (D'après [61]).

Afin d'optimiser le fonctionnement d'une cellule solaire de type TRIPLE, conçue pour assurer une collecte efficace des porteurs photogénérés dans les régions profondes du matériau et ainsi produire un courant de collecte élevé, il est nécessaire de diffuser profondément la jonction émetteur-base, jusqu'à la proximité de la région fortement dopée P^+ , sans toutefois provoquer son isolement électrique. Cette configuration technologique permet de maintenir une continuité électrique entre les différentes régions actives de la cellule et favorise un transport efficace des porteurs de charge vers les contacts collecteurs. Une diffusion adéquate de la jonction contribue également à améliorer la collecte des porteurs générés par les photons de grande longueur d'onde, qui pénètrent plus profondément dans le silicium avant d'être absorbés [31,39]. Dans ce contexte, la présence d'une région P^+ située à l'arrière de la cellule joue un rôle déterminant dans l'amélioration des performances électriques du dispositif. En effet, cette région fortement dopée permet de réduire la résistance série de la base en facilitant la collecte et le transport des trous vers le contact arrière. Par ailleurs, la jonction formée entre la base faiblement dopée et la région P^+ génère un champ électrique interne connu sous le nom de champ de surface arrière (Back Surface Field (BSF)). Ce champ agit comme une barrière de potentiel qui repousse les porteurs minoritaires vers la jonction

principale, limitant ainsi leur recombinaison au niveau de la surface arrière et augmentant leur probabilité de collecte. Ce mécanisme est particulièrement important pour les porteurs générés en profondeur dans la base, dont la collecte dépend fortement de la présence de ce champ répulsif [35,42]. Ainsi, l'efficacité de collecte des porteurs photogénérés dépend non seulement du profil de dopage de la jonction, mais également des propriétés de transport du matériau, notamment de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la base. Lorsque la longueur de diffusion est suffisamment grande par rapport à l'épaisseur de la base, les porteurs générés loin de la jonction peuvent atteindre celle-ci avant de se recombiner, contribuant ainsi au courant photo-courant de la cellule. Cette contribution est particulièrement visible dans la réponse spectrale ou le rendement quantique externe (EQE) de la cellule solaire, notamment dans la région des grandes longueurs d'onde du spectre solaire [60,62]. Cependant, dans les cellules solaires réalisées à partir de silicium polycristallin, la présence de joints de grains influence fortement ces mécanismes de transport. En effet, ces défauts cristallins introduisent des états électroniques dans la bande interdite qui peuvent agir comme des centres de recombinaison pour les porteurs minoritaires. Les zones de charge d'espace associées aux joints de grains constituent alors des régions privilégiées de recombinaison, ce qui réduit la durée de vie des porteurs et diminue la longueur de diffusion effective dans le matériau [42,62]. Par conséquent, une diffusion mal contrôlée de la jonction peut accentuer l'activité de ces défauts, notamment en favorisant l'interaction entre la région dopée et les joints de grains. Afin de limiter ces effets et d'améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques, il est nécessaire d'optimiser les paramètres technologiques de diffusion tels que la température, la durée du traitement thermique et la concentration du dopant, afin d'obtenir un profil de dopage approprié. Une telle optimisation permet de maximiser la collecte des porteurs photogénérés tout en réduisant les pertes par recombinaison aux interfaces et aux défauts cristallins [35,42,62].

II. 5 Émetteurs dopés au phosphore : principes fondamentaux et concepts clés

La cellule solaire à base de silicium la plus couramment utilisée repose sur une structure à jonction p-n de type diode plane, dans laquelle une fine couche de silicium fortement dopée de type n^+ est formée à la surface du dispositif. Cette région superficielle fortement dopée est appelée émetteur. Elle est généralement obtenue par diffusion thermique d'atomes dopants de type n dans un substrat de silicium de type p. Lorsque la concentration de ces dopants dépasse largement celle du dopant accepteur du substrat, la région superficielle du silicium est convertie en matériau de type n, ce qui conduit à la formation d'une jonction p-n caractérisée par une zone de charge d'espace et un champ électrique interne. Ce champ joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule

solaire, car il permet la séparation et la collecte des paires électron–trou générées par l’absorption du rayonnement solaire [63–65].

Dans les technologies basées sur le silicium, les éléments du groupe XV du tableau périodique, tels que le phosphore (P), l’arsenic (As), l’antimoine (Sb) et le bismuth (Bi), sont couramment utilisés comme impuretés pentavalentes. Ces éléments agissent comme dopants donneurs, en fournissant des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction du silicium, ce qui permet d’augmenter la concentration de porteurs majoritaires dans la région de l’émetteur [63–67]. Parmi ces éléments, le phosphore et l’arsenic sont les dopants les plus fréquemment utilisés dans l’industrie des dispositifs électroniques et photovoltaïques en silicium cristallin pour la formation des émetteurs [63].

Cependant, dans la fabrication industrielle des cellules photovoltaïques au c-Si, le phosphore est de loin le dopant le plus utilisé pour la formation des émetteurs. Cette préférence s’explique par plusieurs facteurs technologiques et physiques, notamment sa forte diffusivité dans le silicium, sa capacité à former des profils de dopage bien contrôlés et la relative simplicité des procédés industriels associés, tels que la diffusion thermique à partir de précurseurs gazeux comme le phosphore oxychlorure (POCl_3) [63–66]. De plus, les émetteurs dopés au phosphore présentent généralement de bonnes propriétés électriques, notamment une faible résistance carrée et une bonne qualité de jonction, ce qui favorise le transport des porteurs et améliore les performances globales de la cellule solaire [63]. Ainsi, les émetteurs dopés au phosphore occupent une place centrale dans la conception et l’optimisation des cellules photovoltaïques à base de silicium. La maîtrise de leur profil de dopage, de leur profondeur de jonction et des mécanismes de recombinaison associés constitue un facteur déterminant pour améliorer la collecte des porteurs photogénérés et, par conséquent, pour augmenter le rendement de conversion des dispositifs photovoltaïques modernes [65,66,68].

II. 5. 1 Méthode de formation d’émetteurs des cellules solaires en silicium cristallin

Dans les cellules solaires à base de silicium cristallin, la formation de l’émetteur constitue une étape fondamentale du procédé de fabrication. L’émetteur correspond à une fine couche de silicium fortement dopée au phosphore, de type n^+ , formée à la surface d’un substrat de silicium de type p. Cette région joue un rôle déterminant dans le fonctionnement du dispositif, puisqu’elle participe à la formation de la jonction p–n, essentielle à la séparation et à la collecte des porteurs de charge générés par l’absorption du rayonnement solaire. Par conséquent, les propriétés de l’émetteur

influencent directement les performances électriques de la cellule solaire, notamment la tension en circuit-ouvert, le courant de court-circuit ainsi que le rendement de conversion.

Plusieurs techniques technologiques peuvent être utilisées pour former l'émetteur des cellules solaires à base de silicium cristallin. Parmi les principales méthodes de dopage employées dans l'industrie et dans la recherche, on peut citer [68] :

- l'implantation ionique, qui consiste à introduire des ions dopants dans le silicium en les accélérant à haute énergie afin de contrôler précisément la dose et la profondeur d'implantation ;
- la croissance épitaxiale, qui permet de former une couche mince dopée directement lors de la croissance cristalline sur le substrat de silicium ;
- la diffusion thermique, méthode la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque, dans laquelle les atomes dopants diffusent dans le silicium à haute température à partir d'une source dopante.

Ces différentes techniques permettent d'ajuster les caractéristiques de l'émetteur, telles que le profil de dopage, la profondeur de jonction et sa résistance superficielle, paramètres essentiels pour l'optimisation des performances des cellules photovoltaïques en silicium cristallin.

II. 5. 1. 1 Émetteurs formés par diffusion thermique

La diffusion thermique demeure la méthode la plus couramment employée pour la formation d'émetteurs dans les cellules solaires en silicium cristallin. Elle ne nécessite pas d'équipement sous vide et permet le traitement simultané d'un grand nombre d'échantillons (500). Malgré les températures élevées impliquées, la consommation d'énergie électrique associée reste relativement faible. Par conséquent, le prix de revient d'un émetteur diffusé est faible par rapport au coût global de la fabrication d'une cellule solaire. Cette technologie a été initialement adoptée par l'industrie des semi-conducteurs au début du développement des cellules solaires en c-Si. Entre-temps, le processus de diffusion est devenu impopulaire dans le secteur des semi-conducteurs, en particulier dans l'intégration à très grande échelle (VLSI), en raison de sa contrôlabilité limitée du profil de dopage [69].

Dans la majorité des technologies de cellules solaires en silicium cristallin, le phosphore est utilisé comme dopant de type n pour la formation de l'émetteur [70]. Avant son incorporation dans le substrat de silicium par diffusion, il est nécessaire d'immobiliser ce dopant à la surface du matériau, car le procédé de diffusion requiert généralement des températures élevées, supérieures à 800 °C. En effet, à de telles températures, la plupart des composés simples du phosphore, tels que P_4 , P_8 ou P_2O_5 , se trouvent majoritairement à l'état de vapeur, ce qui peut limiter leur incorporation

directe dans le silicium [69]. Afin de surmonter cette contrainte, il est donc nécessaire d'utiliser une source dopante sous forme de verre phosphosilicaté (PSG), généralement noté $\text{SiO}_2:(\text{P}_2\text{O}_5)_x$, permettant de maintenir le phosphore à la surface du silicium pendant le traitement thermique. Ainsi, cette couche agit comme un réservoir de dopant à partir duquel les atomes de phosphore diffusent progressivement dans le silicium au cours du processus de diffusion. De plus, la formation d'un film de PSG stable et uniforme à la surface du silicium cristallin est essentielle pour garantir une formation reproductible et homogène de la couche de l'émetteur. En effet, toute hétérogénéité de la concentration en P_2O_5 dans la couche de PSG peut entraîner une non-uniformité du profil de dopage dans le silicium. Par conséquent, cette non-uniformité peut altérer les propriétés électriques de la jonction p-n et réduire l'efficacité globale des cellules solaires [69]. Pour cette raison, dans les procédés industriels, il est courant d'introduire un excès contrôlé de phosphore afin d'atteindre une concentration saturée en P_2O_5 dans le PSG. De cette manière, il devient possible d'assurer la formation homogène de la couche de PSG et de favoriser une diffusion plus uniforme du dopant dans le substrat de silicium, contribuant ainsi à l'obtention d'un émetteur de haute qualité et à l'amélioration des performances photovoltaïques [70].

À l'interface PSG/silicium, le P_2O_5 présent dans la couche de verre phosphosilicaté est réduit, ce qui conduit à la libération d'atomes de phosphore qui diffusent ensuite dans le substrat de silicium [69]. Ainsi, cette interface joue un rôle déterminant dans le transfert du dopant vers le matériau semi-conducteur. Bien que la solubilité solide du phosphore dans le silicium soit généralement estimée entre 5×10^{20} et $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ selon la littérature, les mesures expérimentales réalisées par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) montrent souvent une concentration en phosphore significativement plus élevée à proximité immédiate de l'interface PSG/Si, atteignant environ $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur dépasse donc la limite de solubilité solide, ce qui s'explique par l'accumulation de phosphore dans la région superficielle du silicium et par la présence de complexes riches en phosphore à l'interface. Par ailleurs, cette concentration correspond approximativement à 4 % de la concentration de saturation du P_2O_5 dans le SiO_2 , ce qui confirme le rôle du PSG comme réservoir efficace de dopant lors du processus de diffusion [69]. Dans ce contexte, la formation contrôlée de la couche de PSG constitue une étape clé pour garantir une diffusion homogène du phosphore et une bonne reproductibilité du profil de dopage dans le silicium. Plusieurs techniques permettent d'obtenir cette couche, mais la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie photovoltaïque repose sur la décomposition thermique de l'oxychlorure de phosphore gazeux (POCl_3) [70]. Ce dernier est un liquide incolore possédant un point d'ébullition d'environ 106°C , ce qui facilite son introduction dans la chambre de traitement sous forme de vapeur. En pratique, ce

composé est généralement injecté dans le réacteur par barbotage à l'aide d'un gaz porteur inerte, tel que l'azote.

Une fois les plaquettes de silicium chauffées dans la chambre de réaction à une température d'environ 800 °C, le POCl_3 est introduit simultanément avec une faible quantité d'oxygène. Dans ces conditions, le POCl_3 se décompose thermiquement et réagit avec l'oxygène pour former du P_2O_5 , lequel s'incorpore dans le film de SiO_2 qui se développe à la surface du silicium lors du processus d'oxydation [69]. Ainsi, une couche de PSG riche en phosphore se forme progressivement à la surface du substrat et sert de source de dopant pour la diffusion ultérieure du phosphore dans le silicium. Par ailleurs, ce procédé nécessite l'utilisation d'une chambre de réaction fermée afin de confiner les sous-produits générés au cours de la réaction, notamment le chlore (Cl_2), qui est un gaz corrosif et potentiellement nocif. Grâce à cette configuration, la formation du PSG ainsi que les étapes d'intégration suivantes peuvent être réalisées dans un procédé thermique continu, permettant d'assurer une diffusion contrôlée du phosphore et une formation reproductible de la couche émettrice dans les cellules solaires en silicium cristallin [69].

En plus de la décomposition thermique du POCl_3 , une autre méthode permettant de former une couche de PSG consiste à déposer directement sur la surface d'une plaquette de silicium cristallin une source liquide riche en phosphore, telle que l'acide phosphorique dilué (H_3PO_4) ou une solution de type sol-gel [69]. La technique sol-gel repose sur la préparation d'une solution contenant des précurseurs chimiques capables de former, après hydrolyse et condensation, un réseau amorphe constitué principalement de SiO_2 et de P_2O_5 chimiquement liés. Ces précurseurs, généralement des silicates dopés au phosphore, sont dissous dans un solvant organique afin d'obtenir une solution homogène adaptée au dépôt sur la surface du silicium [42,69].

En pratique, le dépôt de la solution sol-gel sur la surface du silicium est généralement réalisé par revêtement par centrifugation (spin-coating). Dans ce procédé, quelques gouttes de la solution sont déposées sur la plaquette de c-Si, qui est ensuite mise en rotation à grande vitesse. Sous l'effet de la force centrifuge, la solution se répartit uniformément sur toute la surface du substrat, formant une couche mince homogène. Cette technique présente plusieurs avantages, notamment une bonne uniformité du film, une simplicité de mise en œuvre et un faible coût de procédé, ce qui la rend particulièrement attractive pour certaines applications photovoltaïques expérimentales [39,42].

Après l'étape de dépôt, un traitement thermique (recuit) est appliqué afin d'éliminer le solvant, de densifier le film et de favoriser les réactions de condensation du réseau sol-gel. Ce traitement conduit à la formation d'une couche de PSG solide à la surface du silicium cristallin. Par la suite,

une étape de diffusion thermique du phosphore à haute température est réalisée afin de permettre aux atomes de phosphore de diffuser dans le substrat et de former la région émettrice de type n dans le silicium [69]. Selon la configuration technologique utilisée, cette étape de diffusion peut être effectuée dans le même four thermique utilisé pour la formation du film de PSG, ou bien dans un four de diffusion distinct spécialement conçu pour ce type de procédé. Cette flexibilité technologique permet d'adapter le procédé aux contraintes de fabrication et d'optimiser les caractéristiques de l'émetteur, notamment la profondeur de jonction, le profil de dopage et sa résistance superficielle, paramètres essentiels pour les performances des cellules photovoltaïques en silicium cristallin [39,42].

À titre d'exemple des profils du phosphore (P) dans le silicium cristallin, obtenu par la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), sont donnés à la figure II. 13 pour une diffusion thermique à 890°C pendant une durée de 1218s [71]. Comme on peut le voir, la distribution du phosphore dans le silicium présente clairement un profil caractéristique composé d'une région dite "en coude" suivie d'une région "en queue". Ce type de profil est généralement observé lors des diffusions de phosphore à forte concentration dans le silicium, en particulier lorsque le processus est réalisé à des températures relativement basses [69]. En effet, la région en coude correspond à une zone proche de la surface où la concentration de dopant est élevée et proche de la limite de solubilité solide, tandis que la région en queue traduit la diffusion progressive du phosphore en profondeur dans le substrat de silicium.

Par ailleurs, l'analyse comparative des profils de diffusion montre que, à l'exception d'un léger écart observé aux concentrations les plus élevées, les profils mesurés dans les échantillons de silicium multicristallin (mc-Si) et de silicium monocristallin de type Czochralski (Cz-Si) sont pratiquement identiques [71]. Cette similarité indique que le mécanisme de diffusion du phosphore dans ces deux types de matériaux reste globalement comparable, malgré les différences structurales liées à la présence de joints de grains dans le silicium multicristallin.

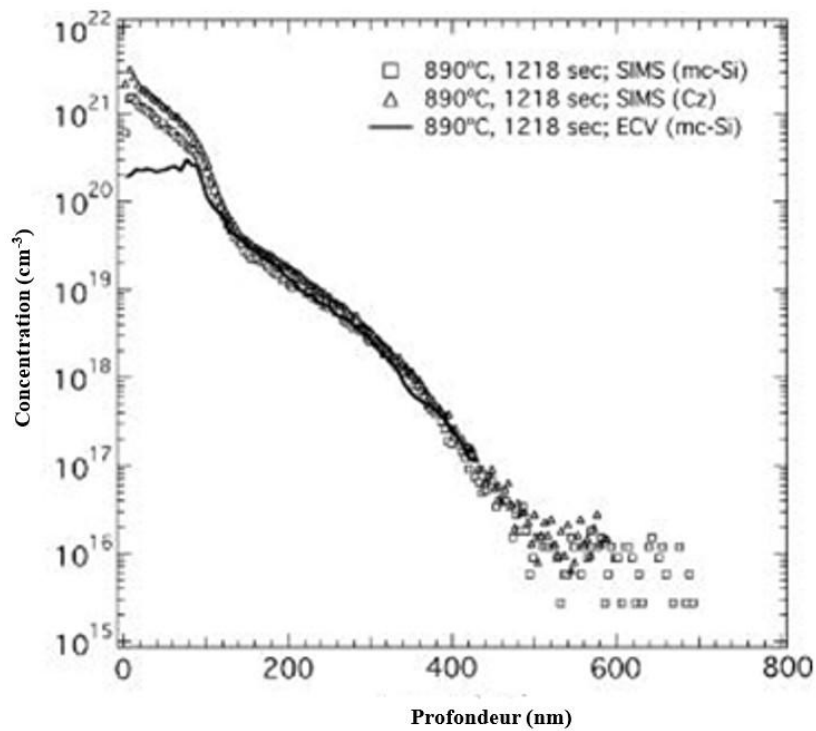


Figure II. 13 : Profils du phosphore en fonction de la profondeur dans le silicium, obtenus par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) après une diffusion réalisée à 890 °C pendant 1218 s dans le silicium multicristallin (mc-Si) et le silicium monocristallin de type Czochralski (Cz-Si). La concentration des dopants électriquement actifs, déterminée par la technique de mesure capacité – tension électrochimique (ECV) dans l'échantillon de mc-Si, est également représentée pour comparaison. La technique SIMS mesure la concentration totale de phosphore présente dans le matériau, tandis que la méthode ECV permet de déterminer uniquement la fraction électriquement active des dopants, c'est-à-dire les atomes de phosphore effectivement incorporés dans le réseau cristallin du silicium et contribuant à la conduction électrique [71].

En plus du profil de concentration chimique du phosphore, la figure II. 13 présente également la distribution des dopants électriquement actifs, déterminée à l'aide de la technique de mesure capacité–tension électrochimique (ECV). Comme le montre la figure, les profils obtenus par SIMS et ECV coïncident étroitement pour des concentrations inférieures à $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, indiquant que, dans cette plage de concentration, la majorité des atomes de phosphore incorporés dans le silicium sont électriquement actifs et contribuent efficacement à la conduction électrique. Cependant, lorsque la concentration de phosphore dépasse cette valeur, la courbe obtenue par ECV tend à se saturer et présente un plateau quasi constant à proximité de la surface du silicium. Cette saturation indique qu'une fraction importante des atomes de phosphore présents dans cette région n'est plus électriquement active. Ce phénomène est généralement associé à la formation d'une région dite

“dead layer”, localisée dans la partie superficielle de l’émetteur fortement dopé. Dans cette zone, la forte concentration de phosphore favorise la formation de précipités de type SiP, de complexes phosphore–silicium ou encore d’atomes de phosphore neutres, qui ne participent pas à la conduction électrique [72–74]. Par conséquent, cette couche morte présente une activité électrique réduite et peut agir comme une zone de recombinaison importante pour les porteurs de charge, ce qui est défavorable aux performances des cellules solaires [35]. Son épaisseur dépend fortement des conditions de diffusion, notamment de la température du procédé et de la concentration superficielle en phosphore. En général, cette région électriquement inactive possède une épaisseur de l’ordre de 10 à 30 nm dans les émetteurs fortement dopés [35]. Une température de diffusion trop élevée ou une concentration excessive de phosphore peut favoriser la formation de clusters riches en phosphore et de précipités, entraînant ainsi une augmentation de l’épaisseur de cette zone inactive [74]. Néanmoins, malgré ces effets potentiellement défavorables, une forte concentration de phosphore à proximité de la surface reste souvent nécessaire afin de faciliter la formation d’un contact ohmique de faible résistance entre l’émetteur et les électrodes métalliques et de réduire les pertes résistives dans la cellule solaire. Ainsi, l’optimisation du profil de dopage de l’émetteur consiste à trouver un compromis entre une concentration élevée de dopants pour améliorer la conductivité et une limitation des phénomènes de recombinaison dans la région superficielle. Dans ce contexte, les technologies photovoltaïques modernes reposent sur différentes stratégies visant à optimiser la structure de l’émetteur, notamment le contrôle précis du profil de diffusion, la réalisation d’émetteurs sélectifs et l’utilisation de couches de passivation de surface. Ces approches permettent de réduire les recombinaisons dans la région superficielle tout en maintenant une bonne conductivité électrique, contribuant ainsi à l’amélioration des performances et du rendement des cellules solaires en silicium cristallin [31,39,42].

II. 5. 1. 2 Émetteurs formés par implantation ionique

Une alternative à la diffusion conventionnelle pour l’élaboration du profil de dopage de l’émetteur repose sur l’implantation ionique. Cette technique a été largement présentée comme une avancée technologique majeure dans l’industrie photovoltaïque, en raison de son potentiel à contribuer à la réduction du coût de production par watt. Au cours des années 1980, des cellules solaires intégrant des émetteurs implantés, tant peu profonds [75] que profonds [76], sur des substrats de silicium monocristallin ont été développées, permettant d’atteindre des tensions en circuit ouvert de l’ordre de 640 mV.

L'implantation ionique est une technique largement employée en microélectronique et en photovoltaïque en raison du contrôle précis qu'elle offre sur le dosage et la profondeur des dopants, ainsi que de sa répétabilité exceptionnelle [76]. Cette méthode consiste à générer un faisceau d'ions dopants, provenant généralement de sources gazeuses telles que PH_3 (phosphine) pour les dopants de type n ou BF_3 pour les dopants de type p. Les ions sont ensuite accélérés à des énergies de l'ordre du kiloélectronvolt (keV) avant d'être dirigés vers la surface du substrat de silicium, permettant une incorporation localisée et contrôlée des dopants dans la région souhaitée [76].

Par rapport à la diffusion thermique, l'implantation ionique offre un contrôle particulièrement précis du profil de dopage dans le silicium. En effet, la concentration et la profondeur des dopants peuvent être ajustées avec précision en modifiant la dose implantée, l'énergie d'accélération des ions ainsi que les conditions du recuit thermique post-implantation. Cette maîtrise des paramètres permet de former un émetteur peu profond et fortement dopé, dont le profil peut être optimisé afin d'améliorer les performances électriques des cellules solaires, notamment en termes de résistance surfacique et de collecte des porteurs photogénérés [73,77]. Cependant, le bombardement ionique associé à cette technique peut provoquer des dommages significatifs dans le réseau cristallin du silicium. En effet, l'énergie élevée des ions implantés entraîne des collisions atomiques qui génèrent différents défauts cristallins, tels que des lacunes, des interstitiels ou des régions partiellement amorphisées à proximité de la surface [78–81]. Ces défauts peuvent perturber la structure cristalline et favoriser la formation d'une région superficielle fortement dopée mais partiellement inactive sur le plan électrique, communément appelée "dead layer". Cette couche morte, située dans la partie la plus superficielle de l'émetteur, est caractérisée par une forte concentration de dopants mais une faible activité électrique, souvent liée à la formation de clusters riches en dopant ou de complexes dopant-défaut. Elle peut constituer une zone de recombinaison importante pour les porteurs minoritaires, ce qui peut dégrader les performances de la cellule solaire si son épaisseur devient trop importante [35,73].

Afin de remédier à ces effets, un recuit thermique post-implantation est généralement réalisé [78]. Ce traitement thermique permet à la fois de réparer les dommages induits dans le réseau cristallin par recristallisation de la couche endommagée et d'activer électriquement les dopants implantés. Lors de cette étape, les atomes dopants migrent vers des sites de substitution dans le réseau cristallin du silicium, où ils deviennent capables de fournir des électrons à la bande de conduction (dopage n) ou des trous à la bande de valence (dopage p). L'optimisation des paramètres d'implantation et du recuit est donc essentielle pour obtenir un émetteur performant, tout en limitant

l'apparition d'une dead layer trop épaisse susceptible d'augmenter les pertes par recombinaison [68,77,79].

Un exemple de profil de concentration obtenu par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) pour des émetteurs implantés au phosphore est présenté à la figure II. 14 [82]. Cette figure met en évidence l'évolution du profil de dopage avant et après les traitements thermiques de recuit. On observe que, pour l'échantillon non recuit (as-implanted), la concentration de phosphore présente un pic prononcé à faible profondeur, correspondant à la position moyenne d'implantation des ions dans le silicium.

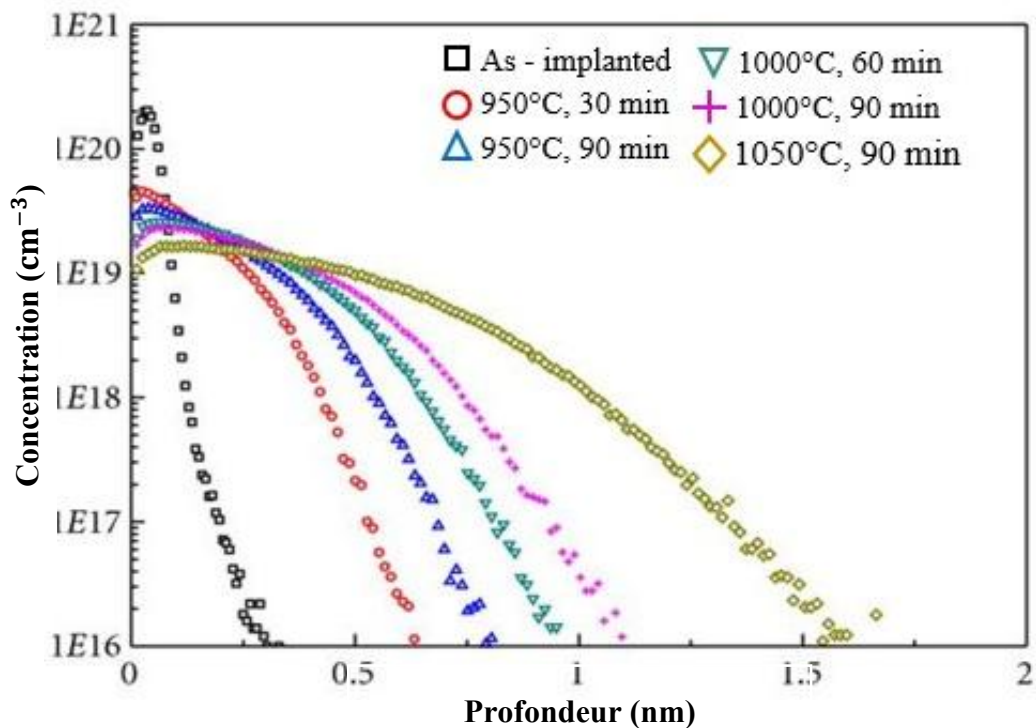


Figure II. 14 : Profils de concentration du phosphore, obtenus par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), des émetteurs dopés par implantation ionique et non recuit (As-implanted) ou recuit à différentes températures [82].

Cependant, lorsque des recuits thermiques sont réalisés à des températures supérieures ou égales à 950 °C, ce pic de concentration tend à se dissiper progressivement, en raison de la diffusion du phosphore dans le réseau cristallin du silicium. Ce phénomène entraîne un élargissement du profil de dopage et un déplacement de la jonction p-n vers des profondeurs plus importantes dans la cellule. Par ailleurs, le recuit thermique permet également l'activation électrique des dopants implantés ; les atomes de phosphore occupant alors les sites de substitution dans le réseau cristallin agissent comme donneurs d'électrons. Toutefois, lorsque la concentration en dopants devient très élevée, les interactions entre les porteurs et les impuretés ionisées peuvent provoquer une réduction de la

mobilité des électrons, ce qui peut affecter les propriétés de transport dans l'émetteur [75,83]. Aussi, une diffusion thermique trop importante peut également réduire la concentration de dopants à proximité immédiate de la surface, ce qui limite la formation d'un émetteur fortement dopé en surface. Or, une telle région fortement dopée est généralement souhaitée pour faciliter la formation de contacts métalliques ohmiques de faible résistance, en particulier dans le cas des cellules solaires à surface texturée. Par conséquent, l'implantation ionique doit souvent être réalisée à des doses relativement élevées, afin d'obtenir, après recuit, un profil de dopage adapté permettant d'optimiser à la fois la conductivité de l'émetteur et les performances de conversion photovoltaïque [75,83].

II. 5. 1. 3 Émetteurs formés par épitaxie

La croissance épitaxiale constitue une approche alternative prometteuse pour la formation d'émetteurs dans les cellules solaires en silicium cristallin. L'un des principaux avantages de cette technique réside dans la rapidité du procédé de fabrication. En effet, lorsqu'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à haute température est utilisé, il est possible d'obtenir un émetteur d'une épaisseur d'environ 1 μm en moins d'une minute [84], alors que les procédés de diffusion thermique conventionnels nécessitent généralement des temps de traitement nettement plus longs pour former une région dopée semblable [69]. Cette réduction significative du temps de traitement constitue un avantage important pour les procédés industriels visant à améliorer la productivité et à réduire les coûts de fabrication [85,86].

Aussi, la croissance épitaxiale permet un contrôle très précis du profil de dopage de l'émetteur, ce qui facilite la réalisation d'émetteurs légèrement dopés et de faible épaisseur. Ce type d'émetteur est particulièrement intéressant pour la fabrication des cellules solaires présentant une meilleure sensibilité au rayonnement de courte longueur d'onde, notamment dans la région bleue du spectre solaire [87]. En effet, dans le silicium cristallin, les photons de courte longueur d'onde (300 à 500 nm) possèdent une énergie élevée et sont absorbés au voisinage de la surface du matériau, généralement à des profondeurs de quelques dizaines de nanomètres seulement. Les paires électron-trou générées dans cette région superficielle doivent donc traverser l'émetteur avant d'atteindre la jonction p-n afin d'être collectées par le circuit externe. Ainsi, la qualité électronique de la région superficielle de la cellule joue un rôle déterminant dans la collecte efficace de ces porteurs photogénérés [31,39]. Cependant, dans le cas d'un émetteur fortement dopé, la concentration élevée de dopants près de la surface peut entraîner l'apparition d'une région morte caractérisée par la présence de défauts cristallins, de précipités de dopants ou de dopants électriquement inactifs. Ces derniers agissent comme des centres de recombinaison qui réduisent la probabilité de collecte des porteurs photogénérés dans la région superficielle. En conséquence, les porteurs générés par les

photons bleus ont une forte probabilité de se recombiner, ce qui se traduit par une diminution de la réponse spectrale dans la région des courtes longueurs d'onde [88,89].

Un autre avantage de la croissance épitaxiale réside dans le fait que le dopage est réalisé directement pendant la croissance de la couche de silicium. L'émetteur ainsi formé est dit *in situ* et s'élabore par l'introduction contrôlée de gaz dopants dans le flux du précurseur de silicium au cours du processus de dépôt. Cette approche permet de contrôler avec précision la distribution des dopants dans la couche épitaxiale et évite la nécessité d'une étape de diffusion thermique [85].

Enfin, contrairement aux procédés de diffusion thermique, qui utilisent souvent des sources de dopants contenant de l'oxygène et conduisent à la formation d'une couche de verre phosphosilicaté (PSG) à la surface du silicium, la croissance épitaxiale n'entraîne généralement pas la formation de ce type de couche d'oxyde [68]. Par conséquent, aucune étape de gravure chimique n'est nécessaire après la formation de l'émetteur, ce qui simplifie la chaîne de fabrication et peut contribuer à améliorer la qualité de la surface du matériau ainsi que la reproductibilité et le coût du procédé [85,86].

La figure II. 15 présente un exemple de profils de dopage d'émetteurs obtenus par croissance épitaxiale sur des substrats de silicium monocristallin de type p, mesurés par la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) [90]. Cette technique de caractérisation permet de déterminer avec une grande précision la distribution de la concentration du phosphore dans la couche épitaxiale. L'analyse de ces profils montre clairement que les conditions expérimentales de croissance épitaxiale influencent fortement la distribution des dopants dans l'émetteur.

Ainsi, dans le cas de l'émetteur 1, la concentration en phosphore observée à proximité de la surface demeure inférieure à 10^{20} cm^{-3} . Cette faible concentration résulte directement d'une teneur limitée en dopant dans la phase gazeuse durant le processus de dépôt épitaxial. Bien que ce type de profil puisse être favorable en vue de réduire les vitesses de recombinaison en surface, il peut cependant poser un problème au niveau de la formation de contacts métalliques sur la face avant de la cellule solaire. En effet, une concentration insuffisante de dopants à la surface peut conduire à la formation d'un contact ohmique de qualité médiocre, caractérisé par une résistance de contact élevée [85,86].

Cependant, afin d'améliorer les propriétés électriques de la surface d'un émetteur, il est possible de maintenir la présence de phosphore dans la phase gazeuse pendant le cycle de refroidissement de l'échantillon, c'est-à-dire après l'arrêt du processus de croissance épitaxiale. Dans ces conditions, les atomes de phosphore peuvent diffuser vers la surface du silicium,

conduisant à la formation d'une région fortement dopée à proximité immédiate de la surface, comme il est distingué par les émetteurs 2 et 3. Cette configuration favorise la formation d'un bon contact électrique entre le métal et le semi-conducteur, une condition essentielle pour limiter les pertes résistives associées à la résistance des contacts [31].

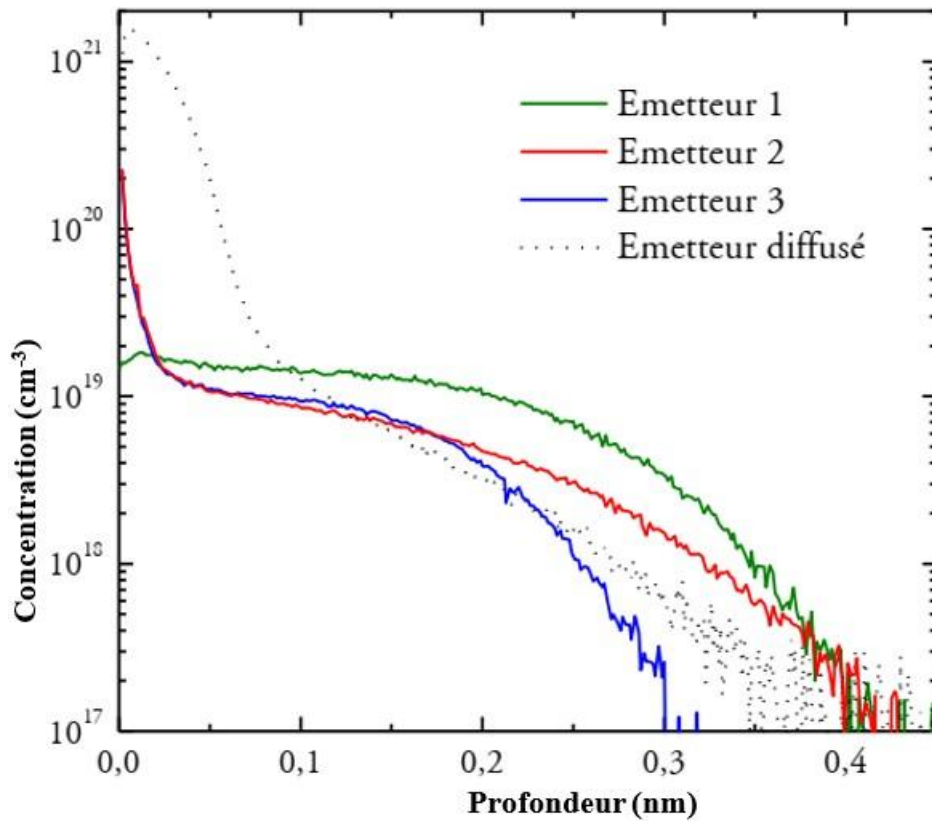


Figure II. 15 : Profils de dopage au phosphore en fonction de la profondeur des émetteurs épitaxiés sur des substrats de silicium monocristallin de type p comparé à un profil d'un émetteur diffusé thermiquement [82].

Par ailleurs, l'analyse des profils SIMS indique que le niveau de dopage obtenu par croissance épitaxiale demeure généralement inférieur à celui résultant d'une diffusion thermique classique du phosphore à partir d'une source de type POCl_3 . Cette caractéristique présente un avantage important du point de vue des mécanismes de recombinaison, car une concentration plus faible de dopants limite la formation de défauts et de centres de recombinaison dans la région superficielle de l'émetteur. Toutefois, cette réduction du niveau de dopage peut également entraîner une augmentation de la résistance carrée de l'émetteur, susceptible de provoquer des pertes résistives supplémentaires dans la cellule solaire [89].

Enfin, la comparaison entre les émetteurs 2 et 3 met en évidence l'influence du temps de refroidissement sur la redistribution des dopants. Un temps de refroidissement plus long, comme dans le cas de l'émetteur 2, favorise la migration des atomes de phosphore par diffusion en phase solide, ce qui conduit à la formation d'un émetteur plus profond. Ce phénomène se traduit généralement par une légère augmentation de la résistance carrée de l'émetteur, en raison de la diminution de la concentration de dopants dans la région très proche de la surface [90]. Le contrôle précis de ces paramètres technologiques est donc essentiel pour optimiser le compromis entre la recombinaison en surface, la qualité du contact métallique et les pertes résistives, qui déterminent en grande partie les performances finales des cellules solaires en silicium cristallin.

II. 5. 2 Propriétés des émetteurs pour une performance optimale

Dans les cellules solaires en silicium cristallin, l'émetteur constitue une région fonctionnelle essentielle, jouant un rôle déterminant dans les performances globales du dispositif [69,91]. La configuration, la composition et les propriétés électriques et structurales de l'émetteur influencent directement le rendement de conversion, ce qui en fait une cible prioritaire pour l'optimisation technologique [92]. Le contrôle précis de la concentration et du profil de dopage, de la profondeur de la jonction, de la résistance carrée, de la durée de vie des porteurs minoritaires, de la vitesse de recombinaison en surface et de la résistivité des contacts est crucial pour garantir un fonctionnement optimal [93–97].

Différentes techniques de fabrication, telles que la diffusion thermique et la croissance épitaxiale, permettent de moduler ces paramètres afin d'obtenir des profils de dopage adaptés et une conductivité élevée, tout en limitant les pertes par recombinaison et l'absorption optique parasite. La conception d'un émetteur performant repose donc sur un compromis délicat entre une faible résistance de contact, une forte conductivité et une minimisation des pertes optoélectroniques. Les recherches récentes se sont également orientées vers l'utilisation de couches ultra-minces, l'accomplissement d'une passivation avancée des surfaces et une optimisation des contacts métalliques, afin de réduire les recombinaisons indésirables et par la suite améliorer la collecte des porteurs minoritaires. Ainsi, une compréhension approfondie des propriétés électriques, optiques et structurales de l'émetteur, associée à une maîtrise des techniques de dopage et de passivation, est indispensable pour maximiser le rendement de conversion et garantir la stabilité et la fiabilité à long terme des cellules solaires. Ces efforts combinés permettent de repousser les limites de performance des dispositifs photovoltaïques à base de silicium cristallin, tout en ouvrant la voie à de nouvelles architectures d'émetteurs innovantes.

II. 6 Conclusion

Le présent chapitre a présenté un rappel structuré des principes fondamentaux de la conversion photovoltaïque et de leur mise en œuvre dans les cellules solaires à base de silicium cristallin. Les différentes régions constituant une cellule solaire, ainsi que les principaux modèles électriques décrivant son fonctionnement, ont été examinés afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la génération, le transport et la collecte des porteurs de charge. Il ressort de cette analyse que l'architecture conventionnelle d'une cellule solaire en silicium cristallin repose sur la jonction p–n, généralement réalisée dans une plaquette de silicium de type p, modérément dopée au bore et constituant la base du dispositif, sur laquelle est formée une couche de silicium de type n⁺ fortement dopée au phosphore, appelée émetteur. Dans le cas des cellules solaires en polysilicium, l'émetteur se caractérise par une couche superficielle relativement mince associée à des régions plus profondes et étroites s'étendant le long des joints de grains, conférant à cette structure des propriétés particulières, à la fois avantageuses et contraignantes. Dans ce contexte, la maîtrise du profil de dopage, de la profondeur de jonction et des mécanismes de recombinaison apparaît comme un élément déterminant pour améliorer la collecte des porteurs photogénérés et, par conséquent, le rendement de conversion des dispositifs photovoltaïques. C'est dans cette perspective que la dernière partie de ce chapitre a été consacrée à une analyse approfondie des principales méthodes d'élaboration des émetteurs dans le silicium.

II. 7 Références bibliographiques

- [1] **M. A. Green**, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, D. Hinken, M. Rauer, J. Hohl-Ebinger, X. Hao, *Progress in Photovoltaics: Research & Application*, 32, 3 (2024)
- [2] **Bhawna**, S. Kumar, R. Sharma, S. J. Borah, A. Gupta, M. K. Gupta, R. Kumar, K. K. Dubey, Y. K. Mishra, V. Kumar, *Sustainable Energy & Fuels*, 7, 4354 (2023)
- [3] **T. Markvart**, L. Castañer, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, 3rd edition, Elsevier Science Inc, New York, USA (2003)
- [4] **International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme (IEA PVPS)**, *Trends in Photovoltaic Applications*, IEA-PVPS T1-43 (2023)
- [5] **A. Richter**, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, A. Cuevas, *Physical Review B*, 86, 165202 (2012)
- [6] **F. Feldmann**, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle, S. W. Glunz, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 131, 46 (2014)
- [7] **J. Benick**, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7, 1171 (2017)
- [8] **L. Carnel**, H. F. W. Dekkers, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, *IEEE Electron Device Letters*, 27, 163 (2006)
- [9] **S. Mahdid**, D. Madi, M. Samah, P. Pathi, *Indian Journal of Physics*, 98, 1313 (2024)
- [10] **S. Mahdid**, D. Belfennache, D. Madi, R. Yekhle, Y. Benkrima, *Journal of Ovonic Research*, 19, 535 (2023)
- [11] **M. E. Becquerel**, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie Scientifique*, 9, 561 (1839)
- [12] **W. G. Adams**, *Proceedings of the Royal Society of London*, 25, 113 (1877)
- [13] **C. E. Fritts**, *American Journal of Science*, 26, 465 (1883)
- [14] **S. M. Sze**, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, (1981)
- [15] **S. Kurtz**, N. Haegel, R. Sinton, R. Margolis, *Nature Photonics*, 11, 3 (2017)
- [16] **U. S. Energy Information Administration**, *International Energy Outlook 2019: With Projections to 2050*, Government Publishing Office, Washington, DC, USA (2019)
- [17] **J. C. H. Phang**, D. S. H. Chan, J. R. Phillips, *Electronic Letters*, 20, 406 (1984)
- [18] **D. S. H. Chan**, J. C. H. Phang, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 34, 286 (1987)
- [19] **R. Abbassi**, A. Abbassi, M. Jemli, S. Chebbi, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 90, 453 (2018)
- [20] **M. Orgeret**, *Les Piles Solaires : Le Composant et Ses Application*, Masson (1985)
- [21] **K. Ishaque**, Z. Salam, H. Taheri, *Solar Energy Materials Solar Cells*, 95, 586 (2011)
- [22] **B. Jacobe**, K. Balasubramanian, T. S. Babu, N. Rajasekar, *IEEE International Conference on Signal Processing, Informatics, Communication and Energy Systems (SPICES)*, 1 (2015)
- [23] **C. Chellaswamy**, R. Ramesh, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11, 14468 (2016)
- [24] **J. P. Charles**, I. Mekkaoui-Alaoui, G. Bordure, P. Mialhe, *Solid-State Electronics*, 28, 807 (1985)
- [25] **M. Saliba**, E. Unger, L. Etgar, J. Luo, T. J. Jacobsson, *Nature Communications*, 14, 5445 (2023)
- [26] **Z. Abdullah-Vetter**, B. Wright, T. Wu, A. Shakiba, Z. Hameiri, *Advanced Science*, 12, 2407048 (2025)
- [27] **Q. Yang**, K. Bittkau, A. Eberst, U. Rau, K. Ding, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 273, 112953 (2024)
- [28] **Z. Li**, B. Wei, *Nano-Micro Letters*, 17, 330 (2025)
- [29] **K. Mertens**, *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice*, 1st edition, John Wiley & Sons (2014)

- [30] **M. A. K. El-Adawi**, I. A. Al-Nuaim, Optics & Photonics Journal, 04, 219 (2014)
- [31] **M. A. Green**, Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA (1982)
- [32] **S. R. Wenham**, M. A. Green, M. E. Watt, R. Corkish, Applied Photovoltaics, 2nd edition, Earthscan, London, U. K (2007)
- [33] **A. Jain**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 81, 269 (2004)
- [34] **M. G. Villalva**, J. R. Gazoli, E. R. Filho, IEEE Transactions on Power Electronics, 24, 1198 (2009)
- [35] **S. M. Sze**, K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition, Hoboken, NJ, USA (2007)
- [36] **W. Shockley**, The Bell System Technical journal, 28, 435 (1949)
- [37] **W. Ananda**, 15th Intl Conf QiR Intl Symp Elec Com Eng, 450 (2017)
- [38] **J. S. Hartman**, M.A. Lind, Solar Cells, 7, 147 (1982)
- [39] **J. Nelson**, The Physics of Solar Cells, Imperial College Press, London, U. K (2003)
- [40] **W. J. Yang**, Z. Q. Ma, X. Tang, C. B. Feng, W. G. Zhao, P. P. Shi, Solar Energy, 82, 106 (2008)
- [41] **P. Würfel**, U. Würfel, Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, 2nd edition, Wiley-VCH Weinheim, Germany (2016)
- [42] **A. Luque**, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd edition John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England (2011)
- [43] **D. Madi**, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Jijel, Algérie (2012)
- [44] **C. Hebling**, S. W. Glunz, J. O. Schumacher, J. Knobloch, Proc 2ème WCE PVSE, 2, 2318 (1998)
- [45] **T. M. Razykov**, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, H. M. Upadhyaya, Solar Energy, 85, 1580 (2011)
- [46] **J. A. Rand**, J. E. Cotter, A. E. Ingram, T. R. Ruffins, K. P. Shreve, R. B. Hall, A. M. Barnett, 23ème IEEE PVSC, 214 (1993)
- [47] **H. Takato**, T. Sekigawa, R. Shimokawa, 2ème WCE PVSE, 1642 (1998)
- [48] **S. W. Glunz**, J. Knobloch, C. Hebling, W. Wettling, 26th IEEE PV Special Conference (1997)
- [49] **I. Gordon**, K. Van Nieuwenhuysen, L. Cernel, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, Thin Solid Films, 511, 608 (2006)
- [50] **S. Bourdais**, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de strasbourg, France (2000)
- [51] **M. Imaizumi**, T. Ito, M. Yamaguchi, K. Kaneko, Journal of Applied Physics, 81, 7635 (1997)
- [52] **K. Kurobe**, Y. Ishikawa, Y. Yamamoto, T. Fuyuki, H. Matsunami, Solar Energy Materials and Solar Cells, 65, 201 (2001)
- [53] **A. B. Arab**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 37, 239 (1995)
- [54] **K. Taretto**, U. Rau, J. H. Werner, Journal of Applied Physics, 93, 5447 (2003)
- [55] **P. P. Altermatt**, G. Heiser, Journal of Applied Physics, 91, 4271 (2002)
- [56] **A. Neugroschel**, J. A. Mazer, IEEE Transactions on Electron Devices, 29, 225 (1982)
- [57] **T. H. DiStefano**, J. J. Cuomo, Applied Physics Letters, 30, 351 (1977)
- [58] **F. A. Lindholm**, A. Neugroschel, C. T. Sah, IEEE PVSC (1982)
- [59] **S. Bourdais**, A. Slaoui, G. Beaucarne, J. Poortmans, E. Christoffel, A. Zerga, Solid State Phenomena, 82, 713 (2001)
- [60] **M. A. Green**, S. R. Wenham, Applied Physics Letters, 65, 2907 (1994)
- [61] **G. Beaucarne**, A. Slaoui, edited by Poortmans, J. Arkhipov, V, John Wiley & Sons (2006)
- [62] **H. J. Queisser**, J. H. Werner, MRS Proceedings, 106, 53 (1987)
- [63] **A. N. Larsen**, V. E. Borisenko, L. D. Nielsen, *t*, Journal de Physique Colloques, 44, 427 (1983)
- [64] **K. Yuan**, Y. Sun, Y. Lu, X. Liang, D. Tian, X. Ma, AIP Advances, 8, 045301 (2018)
- [65] **K. Nama Manjunatha**, S. Paul, Applied Surface Science, 492, 856 (2019)
- [66] **T. Alzanki**, R. Gwilliam, N. Emerson, Z. Tabatabaian, C. Jeynes, B. J. Sealy, Semiconductor Science and Technology, 19, 728 (2004)

- [67] **A. O. Evwaraye**, Journal of Applied Physics, 48, 734 (1977)
- [68] **S. M. Sze**, Semiconductor Devices: Physics and Technology, John Wiley & Sons New York (2008)
- [69] **J. Bultman**, I. Cesar, B. Geerligs, Y. Komatsu and W. Sinke, Photovoltaics International, 8, 69 (2010)
- [70] **P. Ostojá**, S. Guerri, P. Negrini, S. Solmi, Solar Cells, 11, 1 (1984)
- [71] **A. Bentzen**, A. Holt, J.S. Christensen, B.G. Svensson, Journal of Applied Physics, 99, 064502 (2006)
- [72] **A. Cuevas**, R. A. Sinton, Progress in Photovoltaics: Research and Application, 5, 79 (1997)
- [73] **A. Cuevas**, Solar Energy Materials and Solar Cells, 57, 277 (1999)
- [74] **A. Cuevas**, P.A. Basore, G. Giroult-Matlakowski, C. Dubois, Journal of Applied Physics, 80, 3370 (1996)
- [75] **M. B. Spitzer**, C.J. Keavney, IEEE PVSC, 43 (1985)
- [76] **A. Cuevas**, M. Balbuena, Thick-emitter silicon solar cells, IEEE PVSC, 429 (1988)
- [77] **A. Rohatgi**, D. L. Meier, B. McPherson, Y.-W. Ok, A. D. Upadhyaya, J.-H. Lai, Energy Procedia, 15, 10 (2012)
- [78] **J. F. Ziegler**, Ion Implantation Science and Technology, 2nd edition, Ion Implantation Technology, Edgewater, Md, USA (2000)
- [79] **J. Narayan**, O. W. Holland, R. E. Eby, J. J. Wortman, V. Ozguz, G. A. Rozgonyi, Applied Physics Letters, 43, 957 (1983)
- [80] **R. Angelucci**, F. Cembali, P. Negrini, M. Servidori, S. Solmi, Journal of The Electrochemical Society, 134, 3130 (1987)
- [81] **T. E. Seidel**, A.U. Mac Rae, Radiation Effects, 7, 1 (1971)
- [82] **H. Boo**, J.-H. Lee, M.G. Kang, K. Lee, S. Kim, H.C. Hwang, International Journal of Photoenergy, 1 (2012)
- [83] **S. Solmi**, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili, L. Moro, Physical Review B, 53, 7836 (1996)
- [84] **E. Schmich**, H. Lautenschlager, T. Frieß, F. Trenkle, N. Schillinger, S. Reber, Progress in Photovoltaics, 16, 159 (2008)
- [85] **D. K. Schroder**, Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd edition, John Wiley & Sons, Wiley (2015)
- [86] **S. M. Sze**, K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 4th edition, John Wiley & Sons (2021)
- [87] **S. Reber**, J. Dicker, D.M. Huljic, S. Bau, Epitaxy of emitters for crystalline silicon solar cells (2002)
- [88] **A. Richter**, S.W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, A. Cuevas, Physical Review B, 86, 165202 (2012)
- [89] **A. Cuevas**, D. Macdonald, Solar Energy, 76, 255 (2004)
- [90] **M. N. Grau**, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, Université de Lyon, France (2012)
- [91] **R. Chaoui**, B. Mahmoudi, A. Messaoud, Y. Si Ahmed, A. Mefoued, B. Mahmoudi, Journal of Renewable Energy, 19 (2024)
- [92] **M. Subramanian**, B. Nagarajan, A. Ravichandran, V. Subhash Betageri, G.S. Thirunavukkarasu, E. Jamei, Crystals, 12, 244 (2022)
- [93] **D. Madi**, A. Focsa, S. Roques, S. Schmitt, A. Slaoui, B. Birouk, Energy Procedia, 2, 151 (2010)
- [94] **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi, M. S. Aida, M. A. Saeed, Applied Physics A, 124, 697 (2018)
- [95] **Y. Zhu**, T. Trupke, Z. Hameiri, Solar Energy Materials & Solar Cells, 278, 113209 (2024)
- [96] **G. Bektaş**, S. Aslan, A. E. Keçeci, V. Özyahni, H. H. Canar, H. Asav, Solar Energy Materials & Solar Cells, 272, 112886 (2024)
- [97] **B. Abdouli**, L. Khezami, A. Guesmi, A. A. Assadi, M. B. Rabha, Crystals, 13, 425 (2023)

Chapitre III :

**Procédure expérimentale :
équipements utilisés et aspects
d'élaboration et de mesure**

III. 1 Introduction

Ce chapitre aborde les principaux protocoles expérimentaux entrepris dans le cadre de cette thèse. Il s'agit, en effet, d'une présentation plus ou moins détaillée des techniques utilisées pour l'élaboration des échantillons de silicium monocristallin et polycristallin d'une part, et des équipements relatifs au traitement d'hydrogénation et aux techniques de caractérisation, d'autre part. Par ailleurs, il est à signaler que toutes les procédures expérimentales sont réalisées au sein du laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie (ICUBE) de Strasbourg, France.

III. 2 Vue générale du réacteur "Microsys 400 PECVD"

Un schéma en coupe verticale du réacteur "Microsys 400 PECVD" est donné à la figure III.1. Il est composé d'une chambre cylindrique en acier inoxydable (200 mm x 350 mm), d'un sas pour le chargement et le déchargement des échantillons, d'un système de pompage pour ultravide, d'une source micro-onde, d'une génératrice radiofréquence ($f = 13,56$ MHz) et d'un support chauffant. Tous ces lots sont pilotés et contrôlés par un automate programmable.

La chambre du réacteur est constituée de deux compartiments en contact. Ils sont alignés et se refroidissent via un flux d'eau. Le premier compartiment est situé en partie haute de la chambre, au-dessous d'une fenêtre en quartz le séparant du guide d'onde véhiculant une excitation micro-onde de 2,45 GHz avec des puissances variables allant de 100 à 650 W. Il est entouré par des bobines magnétiques induisant un champ de l'ordre de 0,0875 Tesla dans une zone appelée "zone de résonance". Cette induction est utilisée pour assurer la résonance cyclotronique des électrons. En amont de la zone de résonance est localisée une arrivée des gaz du plasma comme l'azote N_2 , l'argon Ar et l'hydrogène moléculaire H_2 .

Par ailleurs, le deuxième compartiment est situé dans la partie inférieure de la chambre. Il est destiné au processus de dépôt et le confinement des espèces libres des gaz du plasma. Il est doté d'une électrode circulaire (antenne radiofréquence) par laquelle les gaz réactifs (SiH_4 , NO_2) arrivent à la zone de dépôt ainsi que d'un substrat en graphite de diamètre 150 mm relié à la masse et chauffé par une résistance électrique. La température du substrat est mesurée grâce à un pyromètre placé directement sous l'échantillon et au milieu du substrat en graphite. Les deux électrodes sont connectées en série à une boîte d'impédance et une génératrice radiofréquence permettant l'obtention d'une fréquence stable de 13,56 MHz. Une valve d'écluse sépare ce compartiment du sas qui sert au chargement et au déchargement des échantillons sans perdre le vide secondaire de la chambre du réacteur. Le vide dans le sas est réalisé par une pompe mécanique. Enfin, les sous-

produits des réactions chimiques sont évacués via une pompe turbo-moléculaire, purgée par un flux d'azote afin de protéger ses parties les plus sensibles.

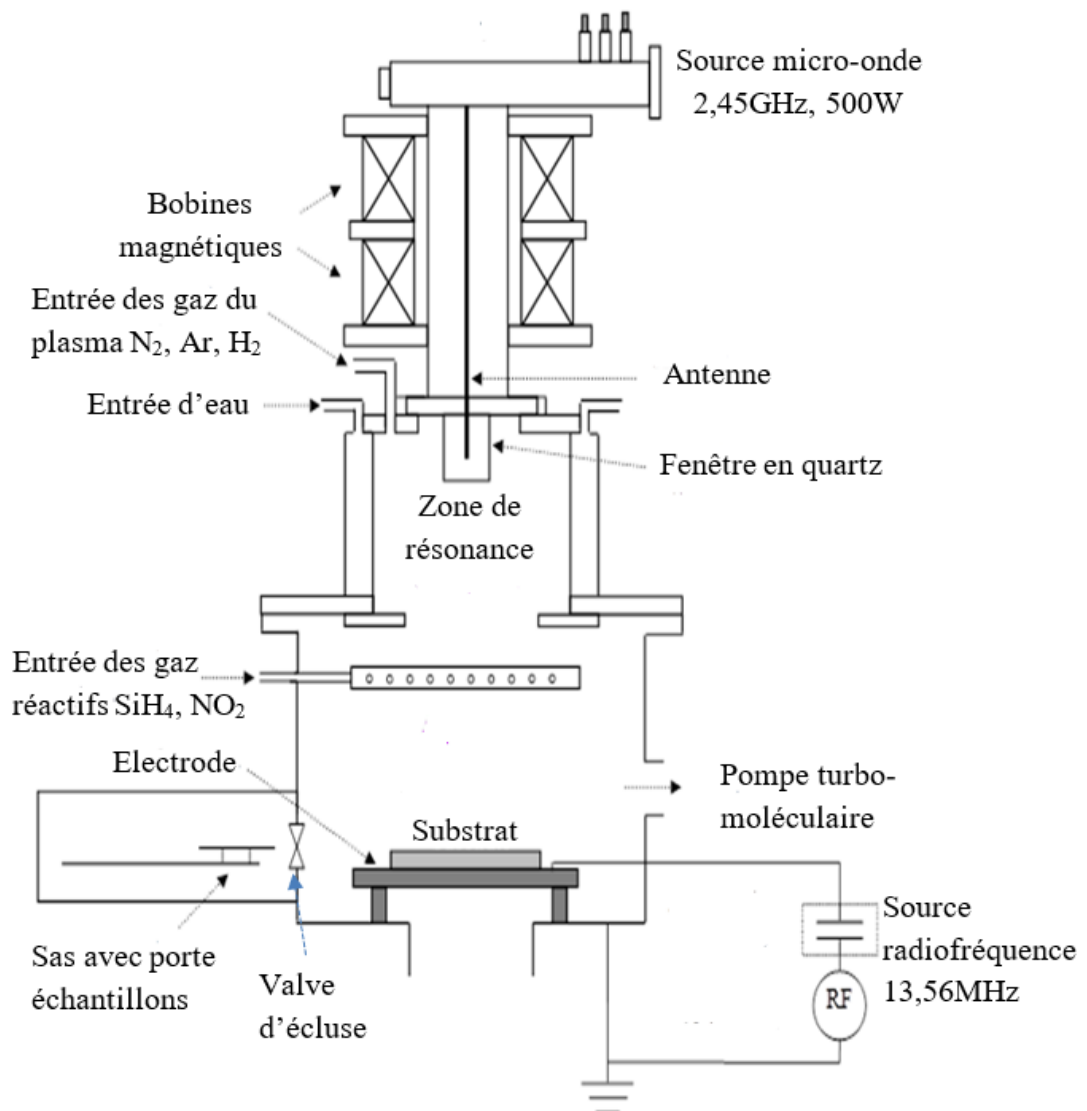


Figure III. 1 : Schéma en coupe verticale du réacteur “Microsys 400 PECVD” [1].

III. 3 Procédé expérimentale d'hydrogénation par plasma à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique

Un traitement d'hydrogénation dans le réacteur PECVD est engagé via un automate conformément aux étapes suivantes :

1. Introduction des échantillons dans le sas du réacteur.
2. Produire et maintenir le vide dans le sas via un système de pompage.

3. Déplacer les échantillons du sas à la chambre de dépôt après avoir ouvert la valve d'écluse du réacteur.
4. Fermer la valve d'écluse et amorcer le système de pompage pour induire un vide de 10^{-7} mbar dans la chambre du réacteur.
5. Insérer, via une fenêtre affichée sur l'écran de l'automate, les valeurs des paramètres d'hydrogénation comme ceux : de la puissance de décharge micro-onde (P_{MW}), de la température (T_H), de la durée du traitement (t_H) et du flux de H_2 . Par la suite, le système déclenche simultanément une entrée des gaz de H_2 dans le compartiment supérieur du réacteur et une montée en température du substrat. Cette dernière se fait généralement selon une rampe de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à l'obtention de la température désirée. Par ailleurs, le réacteur Microsys 400 PECVD travaille à des températures allant jusqu'à 500°C .
6. Déclencher le cycle d'hydrogénation via un plasma MW-ECR. Ce dernier est créé suite à une décharge d'énergie, correspondante à une onde micrométrique de fréquence 2,45GHz et à une puissance donnée, dans le gaz de H_2 en haut de la chambre du réacteur. En conséquence, les molécules d'hydrogène se trouvent exciter, ioniser et dissocier par les collisions inélastiques avec les électrons énergétiques de la zone d'excitation. A la résonance, la totalité de la puissance micro-onde est transférée efficacement aux électrons [2,3]. Ainsi, l'énergie des électrons devient très élevée qu'ils peuvent se mouvoir en direction de la chambre de dépôt où ils rentrent en collision avec les espèces du gaz. Des réactions physico-chimiques surgissent dans cette zone donnant lieu à un plasma fortement ionisé riche en hydrogène H^+ [2,3]. De plus, une grande partie de ces électrons arrives rapidement à la surface des échantillons qui réalisent ainsi un potentiel négatif (dit potentiel flottant, V_f) relativement au plasma. En d'autres termes, le plasma est porté à un potentiel positif V_p comparé à n'importe quelle surface en contact avec lui [3,4]. La différence de potentiel ($V_p - V_f$) entre la surface et le plasma donne lieu à un champ électrique qui accélère les ions H^+ en direction de la surface (courant ionique) et repousse les électrons vers le plasma (courant électronique). Par conséquent, il apparaît une nette déplétion des électrons le long d'une zone appelée gaine et seulement les électrons ayant une énergie thermique suffisamment élevée peuvent atteindre la surface. A cet égard, l'échauffement des échantillons induit en leurs surfaces des réactions physico-chimiques conduisant aux mécanismes de diffusion en volume et/ou probablement à la formation des complexes volatiles engendrant le décapage de la surface des échantillons.
7. Baisse en température. Elle s'effectue à la fin du cycle d'hydrogénation pour permettre à l'échantillon de se refroidir jusqu'à la température 150°C dans la chambre de dépôt. De plus, cette

étape peut se faire à vide (sans plasma d'hydrogène) ou en présence du plasma d'hydrogène. L'ajout de ce dernier durant la baisse en température s'avère indispensable pour éviter l'exo-diffusion de l'hydrogène de l'échantillon vers l'ambiance gazeuse [2]. Dans ce contexte et dans le cadre de cette thèse, nous avons développé la voie des refroidissements rapides via le transfert des échantillons de la chambre de dépôt vers le sas de déchargement aussitôt que le cycle d'hydrogénation est accompli. L'analyse des résultats obtenus sera l'objet des prochaines sections. Enfin, durant la mise à pression atmosphérique du sas, les échantillons se refroidissent davantage et les sous-produits des réactions physico-chimiques dans le réacteur sont évacuées par une pompe turbo-moléculaire.

III. 4 Protocol expérimental d'élaboration des films minces de silicium polycristallin

Les films minces de silicium polycristallin (poly-Si), utilisés dans le cadre de cette thèse, sont élaborés par le procédé de dépôt RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) sur des substrats d'oxyde thermique de silicium monocristallin (SiO_2) au sein du laboratoire ICUBE de Strasbourg-France. Ce procédé est exécuté sous une pression atmosphérique et à température de 1080°C en employant un gaz de trichlorosilane SiHCl_3 (TCS) comme un précurseur de silicium et le diborane B_2H_6 pour assurer un dopage in-situ au bore. La figure III. 2 présente les profils, de température et des gaz, adoptés lors du procédé de dépôt RTCVD. Il est clair qu'avant l'injection des gaz réactifs, une étape de nettoyage à haute température sous hydrogène est généralement effectuée pendant une durée de 30 à 60s. Cette étape a pour but d'assurer un meilleur chauffage du substrat et par la suite améliorer les vitesses de germination et la taille des germes [5]. Pendant le dépôt, le profil de température, la concentration de TCS ainsi que le flux de B_2H_6 sont pilotés soigneusement par un automate pour obtenir des films de poly-Si avec les propriétés désirées. Entre l'arrêt du dépôt et la chute de température, une étape de recuit in situ après dépôt est éventuellement incorporé au cycle. Pour finir, un pompage et une purge à l'azote terminent la séquence de dépôt qui aura duré environ 15 minutes au totale.

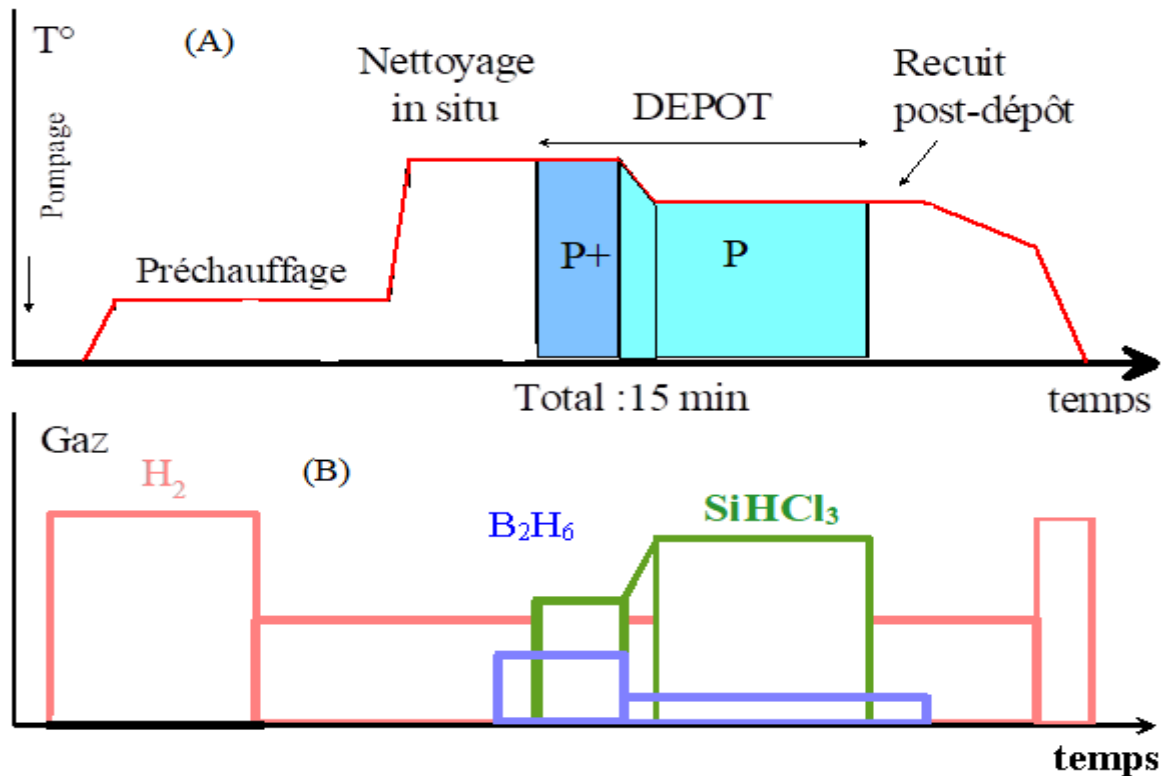


Figure III. 2 : Cycle de dépôt RTCVD en fonction du temps. Profils : (A) de température et (B) des gaz [5].

Nos échantillons de poly-Si élaborés se présentent comme des disques de 10cm de diamètre ayant deux couches successives p et p⁺ respectivement d'épaisseurs 3,5 et 0,5μm déposés sur des substrats de SiO₂ thermique. Elles sont dopées au bore à des concentrations de 3×10^{16} et 5×10^{19} atomes.cm⁻³. Par la suite et afin de révéler les caractéristiques structurales, un découpage au laser de 15x15 mm² de ces échantillons a été accompli pour donner lieu à des films de poly-Si dont les grains sont distribués d'une manière plus ou moins uniforme en surface avec une taille moyenne environ de 1,3μm et une structure colonnaire ayant principalement la direction cristallographique <220> [2]. Par ailleurs, une architecture simplifiée d'un film de poly-Si est donné ci-dessous à la figure III. 3.

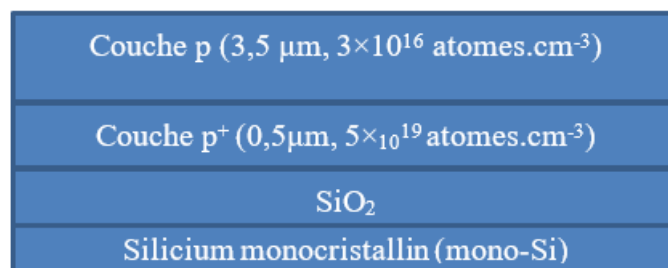


Figure III. 3 : Structure pp⁺ des films de poly-Si obtenus par le procédé RTCVD sur des substrats d'oxyde de mono-silicium (SiO₂/mono-Si).

III. 5 Technologie de la formation des jonctions n^+p au laboratoire ICUBE

La jonction n^+p est l'un des dispositifs les plus simples de tous les dispositifs semi-conducteurs et elle est de la plus haute importance dans les études modernes sur les semi-conducteurs. En effet, ces jonctions constituent le cœur de la plupart des redresseurs, des transistors et des cellules solaires [6]. Une jonction n^+p est simplement une juxtaposition de semi-conducteurs identiques mais de dopage différent. En pratique, elle est réalisée soit par le dépôt d'une couche mince en silicium riche en phosphore (dopage in situ) ou par le dopage direct du Si de type p en utilisant la diffusion thermique ou l'implantation ionique. Dans le cas de la diffusion thermique, la jonction n^+p est formée en diffusant à haute température des atomes de phosphore contenus soit dans un gaz de $POCl_3$ ou dans une couche solide [2].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le procédé spin-on dopant (SOD) qui fait appel à la diffusion thermique du phosphore à partir des solutions dopantes (P507, P508 ou P509) riches en phosphore à des concentrations allant de 5.10^{20} jusqu'à $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ et déposées par centrifugation sur la surface de la couche p de nos films de poly-Si. L'essentiel des étapes utilisées dans ce processus de dopage sont résumés ci-dessous.

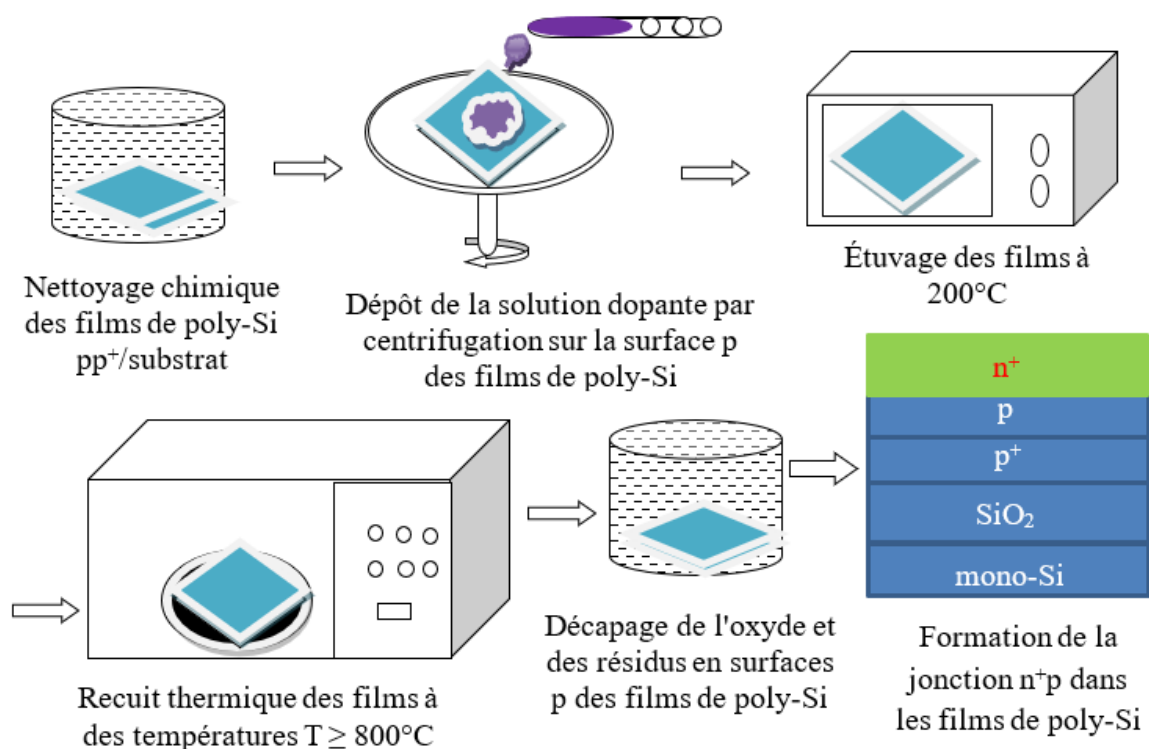


Figure III. 4 : Etapes de formation de la jonction n^+p dans les films de poly-Si via le procédé spin-on dopant (SOD) [2].

III. 5. 1 Nettoyage chimique des films minces de poly-Si

Il est réalisé dans une hotte à flux laminaire via deux étapes. La première consiste à immerger les films de poly-Si dans une solution à base d'acide sulfurique H_2SO_4 (4 volumes) et d'eau oxygénée H_2O_2 (1 volume) pendant 10 minutes afin d'éliminer essentiellement les composants organiques. Par la suite, ils subissent un rinçage à l'eau désionisée suivi d'une deuxième étape où les films sont trempés dans un bain d'acide fluide HF (5 %) durant 2 minute pour décaper la couche d'oxyde natif formée sur la surface de la couche p. Après cela, les films sont encore rincés à l'eau désionisée et baignés dans l'isopropanol en vue d'évacuer les résidus stagnés à la surface p du poly-Si [2].

III. 5. 2 Dépôt de la solution dopante par centrifugation sur la surface p des films de poly-Si

Une fois l'opération de nettoyage est terminée, les films de poly-Si sont séchés sous un flux de gaz d'azote et déposés immédiatement sur un disque d'un dispositif tournant à une vitesse de 2500 tours/min. Par la suite, une solution dopante P507, P508 ou P509 est étalée sur la surface p des films par centrifugation. Ces solutions sont très riches en phosphore et elles sont fabriquées par la société Filmtronics des Etats-Unis d'Amérique (USA). Elle se présente sous la forme d'une molécule polymérique dissoute dans une solution à base de solvants. Par ailleurs, le procédé SOD tolère une surveillance précise de la quantité du dopant pénétrant dans la couche p des films de poly-Si grâce à l'étalement homogène de la solution dopante en sa surface [7]. Seulement, cette dernière est parfaitement contrôlée par la vitesse de rotation du dispositif utilisé [8]. Ainsi, pour une vitesse de 2500 tours/min, nous avons constaté que les solutions dopantes déployées sont en moyenne de 180 nm d'épaisseur et uniformément étendues en surfaces de nos films.

III. 5. 3 Etuvage des films de poly-Si

L'étuvage des films de poly-Si s'exécute dans un four fonctionnant à une température de 200°C pendant 30min. Cette opération permet de libérer l'ensemble des solvants, des vapeurs d'eau et du CO_2 contenus dans la solution dopante. Il en résulte que cette dernière se transforme à une silice amorphe riche en phosphore bien collée à la surface p de nos films.

III. 5. 4 Recuit thermique des échantillons

La diffusion du phosphore, à partir de la silice, en volume de la région p des films de poly-Si, est réalisée dans un four de Linberg à une température de recuit $T_R = 900^\circ C$ pendant des durées de 30 ou 60min sous une atmosphère d'azote. Malgré que les résultats issus de cette technique soient

reproductibles, néanmoins elle présente deux inconvénients majeurs relatifs aux temps importants nécessaires à la stabilisation du four à la température de recuit désirée d'une part et au processus de diffusion du dopant d'autre part [2]. Par ailleurs, cette diffusion thermique donne lieu à une jonction n^+p où la distribution du phosphore dans la région n^+ suit la fonction erreur complémentaire (erfc) avec une concentration superficielle dépassant les 10^{20} atomes. cm^{-3} et une profondeur de la jonction d'environ $0,6\ \mu\text{m}$ [1,9–11].

III. 5. 5 Décapage de la silice et nettoyage chimique de la surface des films de poly-Si

A la fin du processus de recuit thermique, les échantillons sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique HF (5%) pendant 2 minutes afin de décaper les résidus de la silice. Ensuite ils sont rincés à l'eau désionisée et séchés avec un flux d'azote. En conséquence, une structure n^+pp^+ en poly-Si sur un substrat d'oxyde de monosilicium, dont un schéma simplifié est donné à la figure III. 5, est ainsi formée. En effet, il s'agit de la région n^+ appelée émetteur séparée de la base p par la zone de charge d'espace (ZCE). Aussi, d'une couche p^+ nommée champ de surface arrière (BSF) de la cellule séparant la couche d'oxyde thermique de la base p.

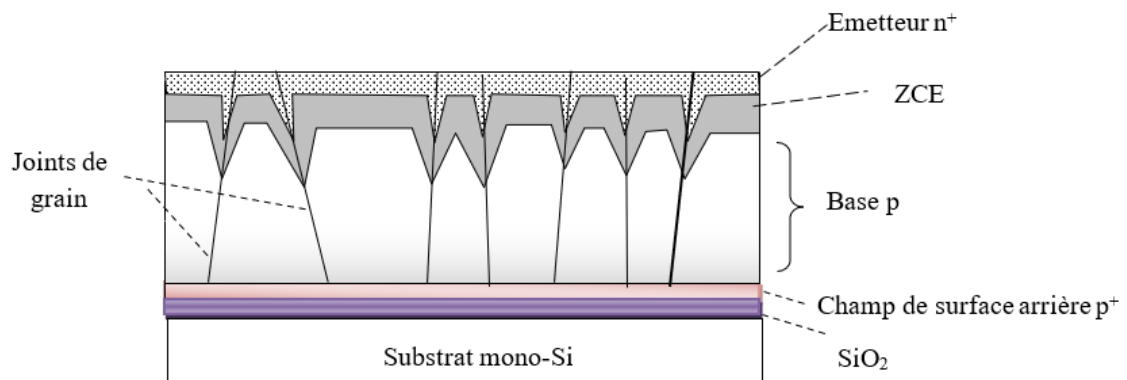


Figure III. 5 : Schéma simplifié de la structure poly-Si (n^+pp^+) / SiO_2 / mono-Si.

En outre, tandis que le BSF minimise les pertes des porteurs de charge libres, générés dans la région de la base, à l'interface oxyde/polysilicium [12], l'émetteur, d'après la littérature, a une influence significative sur l'efficacité d'une cellule solaire. Certainement, un émetteur idéal vise à réduire les pertes de recombinaison dans son volume ainsi qu'à sa surface et les pertes résistives via son profil de dopage [13]. En conséquence, dans une cellule solaire typique, un émetteur fortement dopé ayant une faible résistance superficielle de 40 à $50\ \Omega/\square$, avec une profondeur de jonction de $0,4$ à $0,5\ \mu\text{m}$, est utilisé. Néanmoins, un tel émetteur contribue à la réduction de l'absorption de la lumière bleue ainsi qu'à la passivation en surface [14]. Dans le cadre de cette thèse, les émetteurs

élaborés présentent des résistances superficielles, mesurées à l'aide de la technique des quatre pointes, allant de 30 à 200 $\Omega/\square$.

III. 6 Aspect expérimental de mesure de la résistance superficielle des émetteurs n^+ formés

La résistance superficielle ou résistance carrée $R_{\square}$ d'un émetteur est une caractéristique très importante dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques. D'une part, une grande valeur de celle-ci s'ajoute à la résistance série de la région de la base et limite les performances photovoltaïques et d'autre part, une faible valeur de cette résistance donne lieu à un émetteur recombinant, ce qui se traduit par un courant de saturation trop élevé et une faible réponse spectrale dans le proche ultraviolet (UV) [15–17]. En conséquence, un réglage minutieux des caractéristiques de l'émetteur est nécessaire pour atteindre un gain d'efficacité significatif. Par ailleurs, la technique des quatre pointes est une méthode bien adaptée pour mesurer la résistance carrée d'une couche mince [18,19]. Elle a été utilisée pour évaluer la résistance $R_{\square}$ des différents émetteurs n^+ formés sur la région de la base p que ce soit en silicium polycristallin (poly-Si) ou en silicium monocristallin (Mono-Si). Dans ce dernier cas, le Mono-Si est obtenu par fusion de zone, de 300 μm d'épaisseur et dopé au bore à $2,5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

En outre, la technique des quatre pointes consiste, d'abord, à placer sur la surface de l'émetteur n^+ quatre sondes métalliques alignées et équidistantes de $d = 1\text{mm}$ (voir la figure III. 6). Ensuite, nous amenons un courant I par les deux pointes métalliques externes (1,4) et nous mesurons la différence de potentiel V par les deux autres pointes internes (2,3) [20]. Dans le cas d'une couche mince de silicium d'épaisseur ' e ' très inférieure devant l'espace ' d ' entre les pointes, le rapport $(\frac{V}{I})$ est relié à la résistance carrée $R_{\square}$ du matériau par la relation :

$$R_{\square} = 4,53 \times \frac{V}{I} \quad (\text{II. 1})$$

avec $R_{\square}$ en ($\Omega/\square$). Si la couche est uniformément dopée, sa résistivité ρ se déduit en multipliant la valeur de la résistance carrée par l'épaisseur de la couche. En pratique, nous relevons les valeurs du courant I et de la différence de potentiel V pour calculer la résistance carrée puis la résistivité du matériau.

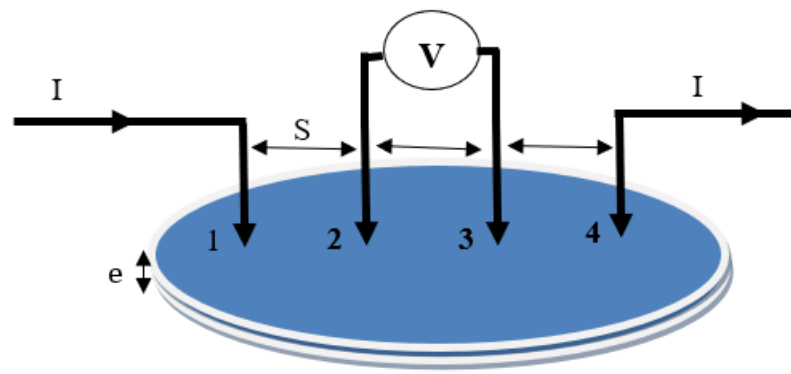


Figure III. 6 : Schéma descriptif de la méthode des quatre pointes [20].

Source dopante (Concentration du phosphore dans la source dopante)	T_R (°C)	Durée du recuit (min)	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	
			Mono-Si	Poly-Si
P507 ($5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	900	30	76 ± 5	87 ± 7
	900	60	20 ± 5	30 ± 8
P508 ($1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	900	30	70 ± 5	80 ± 7
	900	60	18 ± 5	26 ± 7
P509 ($2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	900	30	60 ± 5	75 ± 5
	900	60	14 ± 5	16 ± 5

Tableau III. 1 : Mesures de la résistance superficielle $R_{\square}$ des émetteurs n^+ pour différents paramètres de diffusion des dopants.

Le tableau III. 1, ci-dessus, présente l'ensemble des résultats de la résistance carrée $R_{\square}$ obtenus dans le cadre de cette thèse. Nous constatons que l'augmentation de la durée du processus thermique donne lieu à une diminution de $R_{\square}$ quel que soit la structure du silicium. Ce constat peut être expliquée par le fait que la résistance superficielle dépend de la mobilité des électrons dans l'émetteur diffusé et par la profondeur de la diffusion du phosphore qui est proportionnelle au temps du recuit thermique. Cependant, pour le même procédé thermique, la solution dopante P507 donne lieu à des résistances superficielles élevées comparées à celles issues des solutions dopantes P508 et P509. Ceci est justifié par le pic de concentration du phosphore proche de la surface de l'émetteur qui est d'autant plus élevé que la source dopante est riche en phosphore. Ainsi, l'effet de la concentration du dopant en surface influence la qualité des émetteurs formés. Enfin, il est à signaler que les résistances carrées mesurées sur des émetteurs à base du polysilicium et du monosilicium

présentent des écarts d'autant plus faibles que les sources dopantes contiennent de forte concentration en phosphore. D'après la littérature, un tel comportement de $R_{\square}$ peut être lié à l'association de plusieurs facteurs, en particulier :

- La faible mobilité des porteurs de charges libres dans le silicium polycristallin comparée au monocristallin. D'après les résultats expérimentaux de Kamins [21], les courbes de mobilité des matériaux poly-Si et mono-Si tendent à se rejoindre avec l'augmentation du dopage.
- Une activation incomplète du phosphore dans le silicium polycristallin due à sa diffusion accélérée aux joints de grains.

III. 7 Procédé de réalisation des cellules solaires à diodes Mesa

Les mesures pratiques des grandeurs photovoltaïques, en particulier la tension en circuit ouvert V_{oc} , sur les structures $n^+pp^+/SiO_2/mono-Si$ nécessitent la réalisation des contacts électriques avec l'émetteur (n^+) et le champ de surface arrière (p^+). La présence de la couche isolante SiO_2 dans la structure exige que tous les contacts soient pris à la face avant seulement, ce qui mène à la formation d'une cellule solaire à diode mesa [2]. Les principales étapes technologiques de réalisation d'une telle cellule sont résumées ci-après :

1. Fixer, par-dessus de la surface de l'émetteur n^+ , un masque ayant au milieu une ouverture circulaire de 8 mm de diamètre.
2. Déposer, par évaporation thermique, d'une couche d'aluminium de 0,5 μm d'épaisseur sur la surface nue de l'émetteur n^+ .
3. Ôter le masque de la surface de n^+ pour dévoiler une couche d'aluminium au milieu, qui servira comme une couverture de protection lors d'un décapage de sa périphérie.
4. Exposer la surface de n^+ à un plasma froid produit dans un réacteur RIE (Reactive Ion Etcher) par une décharge capacitive radiofréquence ($f = 13,56 MHz$, $P_{rf} = 150 W$) dans un gaz SF_6 à faible pression de l'ordre de $6,6 \times 10^{-3} mbar$. Ceci est dans le but de décaper les couches n^+p de la périphérie afin de révéler la surface p^+ .
5. Dissiper la couche d'aluminium de la surface de l'émetteur n^+ via l'immersion des échantillons dans un bain d'acide fluorhydrique HF (10%) pendant dix minutes suivies d'un rinçage à l'eau désionisée et d'un séchage avec un flux d'azote.

Les cinq étapes précédentes permettent de concevoir des cellules solaires n^+pp^+ à diode mesa sans contacts électriques. Par ailleurs l'ajout des contacts métalliques consiste à évaporer une couche d'aluminium (Al) d'épaisseur 1 μm sur la surface de p^+ tandis qu'une couche d'argent (Ag) de 1 μm

à la surface de n^+ . Afin d'améliorer l'adhésion des contacts avec le silicium, un recuit thermique à 550°C pendant 10min est exécuté.

En outre, les différentes étapes de réalisation d'une cellule solaire n^+pp^+ à diode mesa sans évaporation de contacts métalliques sont résumées ci-dessous à la figure III. 7.

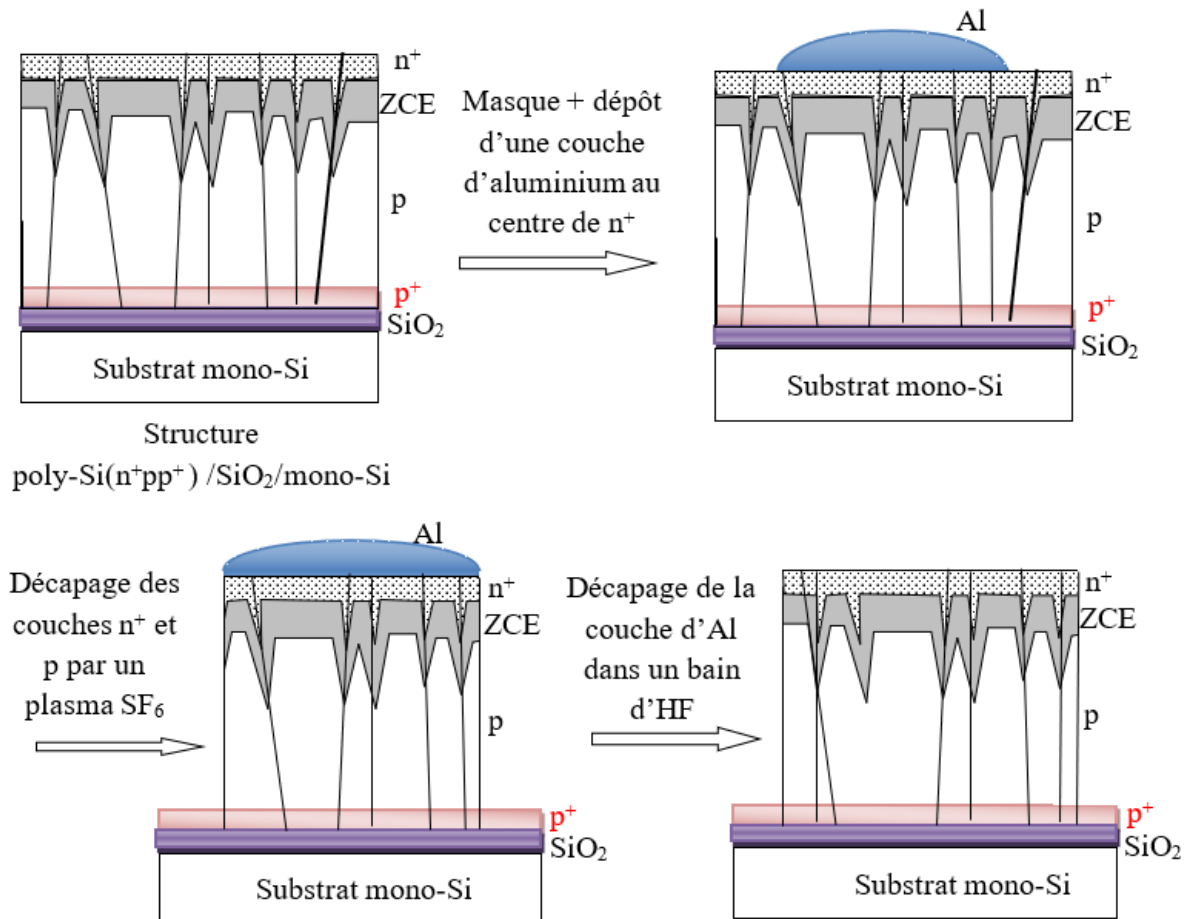


Figure III. 7 : Principales étapes technologiques de réalisation d'une cellule solaire n^+pp^+ à diode mesa en poly-Si.

III. 8 Description du protocole de mesure d'une tension en circuit-ouvert

La mesure de la caractéristique courant – tension $I(V)$ de la cellule solaire n^+pp^+ à diode mesa permet d'extraire les paramètres photovoltaïques comme la tension en circuit-ouvert (V_{co}), le courant de court-circuit (I_{cc}), etc... Au laboratoire ICUBE de Strasbourg, la mesure de $I(V)$ s'effectue grâce à un dispositif composé principalement (voir la figure III. 8) :

- D'un simulateur solaire où une lampe de xénon émet une lumière sous un éclairage globale normalisé AM1,5G. ce dernier représente le spectre standard à la surface de la Terre évalué à 1000 W/m^2).

- D'un dispositif électronique de mesure (Keithley model 2420 sourceMeter).
- D'un bloc porte échantillon isotherme maintenu à une température de 20°C.
- D'un ordinateur doté de programmes et de logiciels pour le contrôle, l'acquisition des données et le calcul des paramètres photovoltaïques.

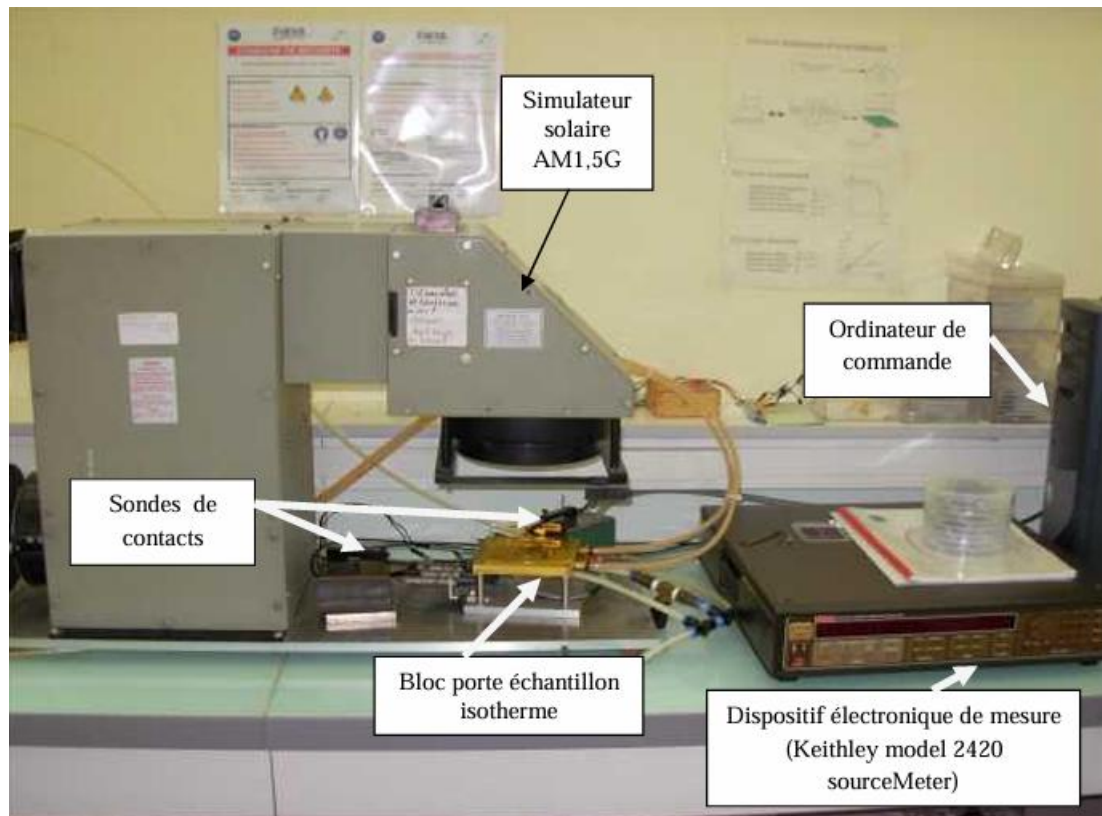


Figure III. 8 : Photographie du dispositif de mesure de la caractéristique courant-tension I(V).

- De deux sondes utilisées pour assurer le contact avec la surface de l'émetteur n^+ et celle du champ de surface arrière p^+ . Pour les jonctions n^+p en silicium monocristallin, où les contacts sont pris sur les surfaces avant et arrière, le porte échantillon joue le rôle de contact arrière tandis que l'une des sondes est mise comme contact avant.

Avant de débiter les mesures avec le dispositif I(V), ce dernier doit être calibré. Pour ce faire, des mesures doivent être effectuées sur une cellule solaire de test à base de silicium monocristallin dont ses paramètres photovoltaïques sont connus (fournis par le constructeur). Une comparaison entre les paramètres mesurés et ceux fournis par le constructeur donne une idée sur l'état du dispositif. En outre, une durée de 30 min, à partir de l'instant de la mise en marche du simulateur solaire, est nécessaire pour assurer un calibrage du dispositif.

III. 9 Procédure expérimentale d'élaboration des diodes Schottky

Les diodes Schottky, élaborées dans le cadre de cette thèse, sont dédiées à l'étude du processus de désactivation du phosphore par l'hydrogène. Elles sont fabriquées à base des films de silicium monocristallin (mono-Si) obtenus par la méthode de fusion de zone (FZ), de direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ et d'épaisseur environ 280 μm . Ces films de mono-Si sont en forme de plaquettes carrées $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ayant reçu lors de leur production un dopage uniforme au phosphore pour être noté P-Si. Les différentes étapes relatives à la conception de telles diodes sont résumées ci-après :

- Introduire les films de mono-Si dans le réacteur Microsys 400 PECVD pour recevoir un traitement d'hydrogénation sous un plasma à décharge micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique.
- Décharger les films du réacteur pour subir un processus de nettoyage dans un bain d'acide fluorhydrique HF (2%) pendant 2 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée et séchage sous un flux d'azote.
- Fixer, sur les faces hydrogénées, un masque ayant des ouvertures carrées de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ et séparées les unes des autres d'une distance de 1 mm.
- Placer les échantillons dans un évaporateur thermique à effet joule pour d'une part déposer une couche d'or (Au) environ 0,1 μm d'épaisseur via les ouvertures du masque et d'autre part pour couvrir entièrement la face non-hydrogénée avec une couche d'aluminium (Al) d'épaisseur 0,1 μm .
- Retirer les échantillons de l'évaporateur et enlever le masque afin de constater des diodes Schottky de structure Au/P-Si/Al.

III. 10 Protocoles de mesure de la caractéristique capacité-tension d'une diode Schottky et d'extraction du profil de phosphore dans le P-Si

La méthode de mesure capacité-tension (C-V) est une procédure pratique et bien utile pour déterminer le profil de dopage d'un semi-conducteur. Elle a été découverte par W. Schottky en 1942 [22] [22]. Comparée aux autres techniques comme la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et l'analyse de la profilomètres de résistivité (SRP), la C-V présente divers avantages [23] :

- Elle est non destructive étant donné que le matériau semiconducteur n'est pas endommagé après la mesure.
- Elle est simple car elle utilise un équipement disponible et non coûteux.

- Les mesures peuvent être prises directement du semiconducteur dans lequel le profil de dopage doit être évalué.
- Le profil de dopage est déterminé au moyen de deux données.

En outre, la méthode C-V se base particulièrement sur la dépendance de la largeur de la région de charge d'espace (ZCE) de la tension de polarisation inverse appliquée. De plus, étant donné que la ZCE ne contient que des dopants ionisés, la variation de la tension inverse appliquée fournit des informations sur les caractéristiques internes des semi-conducteurs, telles que le profil de dopage et la densité des défauts électriquement actifs [24]. Ainsi, les mesures C-V sont applicables aux dispositifs à structure MOS (Metal Oxide Semiconductor) ou métal/semi-conducteur (diodes Schottky) et aux jonctions p-n [25–27].

Dans le cadre de ce travail, l'extraction du profil de phosphore dans les couches de P-Si a été possible grâce à des mesures de la caractéristique capacité-tension exécutées sur nos diodes Schottky. Ces mesures ont été accomplies via un dispositif de mesure C-V disponible au laboratoire ICUBE de Strasbourg-France. Les principales parties de l'équipement de mesure C-V est illustré à la figure III. 9.

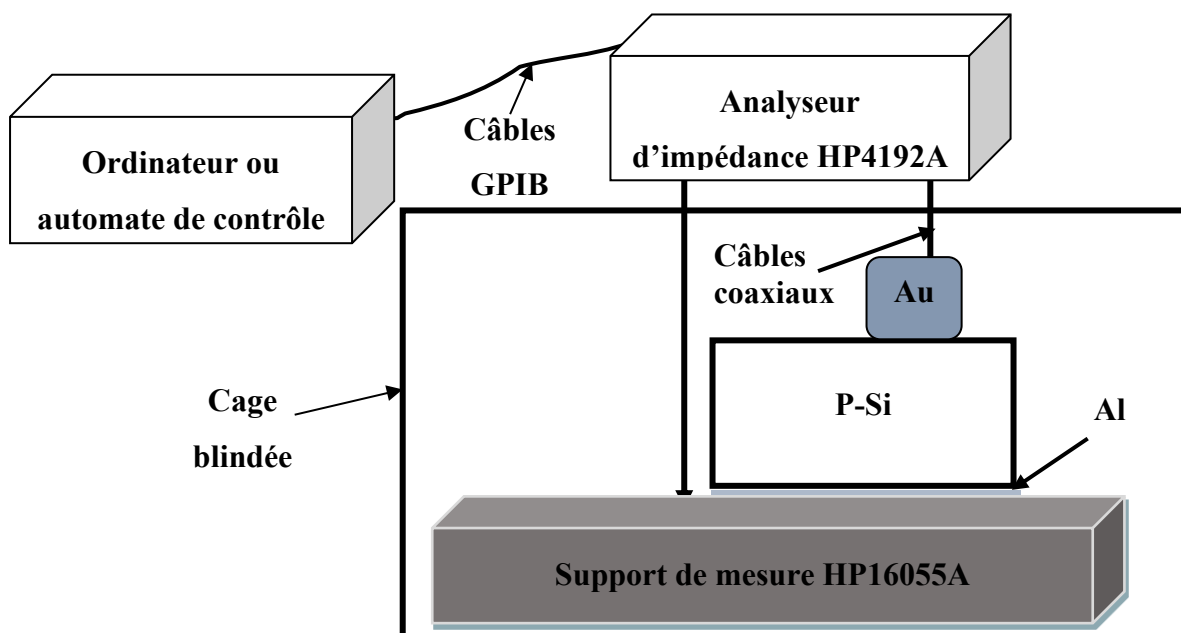


Figure III. 9 : Schéma de l'équipement de mesure de la capacité-tension d'une diode Schottky.

L'analyseur d'impédance HP4192A est un outil universel utilisé pour les mesures de capacités (C), de résistances (R) et d'inductances (L). Il est doté d'une alimentation d'énergie intégrée capable d'assurer une tension de polarisation inverse pour la diode Schottky. Il est contrôlé par un automate via un environnement virtuel d'instrumentations de laboratoire et de langage de programmation en

LABVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench). L'automate est relié à l'analyseur d'impédance par l'intermédiaire de câbles GPIB (General Purpose Interface Bus) pour le contrôle et la commande des opérations relatives à la mesure de capacité. En outre, à travers des câbles coaxiaux, l'analyseur d'impédance est raccordé à un support de mesure HP16055A qui est doté d'un microscope pour le positionnement parfait des pointes de mesures sur l'échantillon à l'intérieur d'une cage blindée assurant une protection des perturbations électrique et lumineuse.

Après une durée de 15 minutes, nécessaire à la stabilisation de l'équipement de mesure C-V, la polarisation inverse de la diode Schottky se fait à température ambiante sous des tensions inverses allant de 0 à -5 V avec un pas de $-0,1$ V et à une fréquence de 1 MHz. Le programme dédié à la mesure de capacité correspondante à la tension appliquée enregistre alors les résultats sous forme de fichiers de données pour être ensuite traitées et analysés dans le logiciel graphique Origin 8.0 afin d'extraire la concentration active du phosphore N_A et de tracer son profil dans les couches de P-Si à travers l'utilisation des équations (III. 2) et (III. 3) [22].

$$C = \frac{K_s \epsilon_0 \cdot A}{W} \quad (\text{II. 2})$$

$$N_A(W) = - \frac{C^3}{q \cdot K_s \cdot \epsilon_0 A^2 (dC/dV)} \quad (\text{II. 3})$$

où : $K_s \epsilon_0 = 11,7 \times 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, A est la surface de la diode Schottky et W est la largeur de la zone de charge d'espace. K_s et ϵ_0 sont respectivement la constante diélectrique du silicium et la permittivité du vide.

III. 11 Conclusion

Ce chapitre résume l'essentiel de la procédure expérimentale entreprise au sein de laboratoire ICUBE et nécessaire pour la réalisation de notre travail. En effet, nous avons exposé les étapes fondamentales relatives à l'élaboration des cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium et des diodes Schottky Au/P-Si/Al en monosilicium d'une part, et les différentes techniques de mesure suivies pour évaluer la tension en circuit-ouvert (V_{oc}), la résistance carrée $R_{\square}$ et la caractéristique capacité-tension (C-V), d'autre part. L'analyse des divers résultats obtenus sera l'objet du prochain chapitre.

III. 12 Références bibliographiques

- [1] **A. Slaoui**, E. Pihan, I. Ka, N.A. Mbow, S. Roques, J.M. Koebel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2087 (2006)
- [2] **D. Madi**, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Jijel, Algérie (2012)
- [3] **S. Nyckees**, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Paris sud, France (2012)
- [4] **B. Chapman**, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, Wiley, New York (1980)
- [5] **S. Bourdais**, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2000)
- [6] **W. Crawford**, *An Introduction to Semiconductor*, John Wiley, New York, USA (1957)
- [7] **C. Barri**, E. Mafakheri, L. Fagiani, G. Tavani, A. Barzaghi, D. Chrastina A. Fedorov, et al., *Nanotechnologie*, 32, 025303 (2021)
- [8] **I.S. Mohamad**, P.J. Ker, P. Chelvanathan, M.N. Norizan, B.K. Yap, S.K. Tiong et al, *Heliyon*, 10, 31193 (2024)
- [9] **D. Mathiot**, A. Lachiq, A. Slaoui, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 1, 231 (1998)
- [10] **A. Moussi**, D. Bouhafs, L. Mahiou, M. S. Belkaid, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1663 (2009)
- [11] **S. Bourdais**, G. Beaucarne, A. Slaoui, J. Poortmans, B. Semmache, C. Dubois, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1663 (2009)
- [12] **A. Kaminski**, B. Vandelle, A. Fave, J.P. Boyeaux, L.Q. Nam, R. Monna et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72, 373 (2002)
- [13] **C. Battaglia**, A. Cuevas, S. De Wolf, *Energy & Environmental Science*, 9, 1552 (2016)
- [14] **N. Stem**, M. Cid, *Solid-State Electronics*, 48, 197 (2004)
- [15] **P. Ostoja**, S. Guerri, P. Negrini, S. Solmi, *Solar Cells*, 11, 1–12 (1984)
- [16] **M. A. Green**, A.W. Blakers, Jiqun Shi, E. M. Keller, S. R. Wenham, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31, 679 (1984)
- [17] **M. P. Singh**, M. Amir, *Engineering Research Express*, 4, 018001 (2022)
- [18] **R. S. Huang**, P. H. Ladbroke, *Solid-State Electronics*, 21, 1123 (1978)
- [19] **D. Turkay**, K. Tsoi, E. Donercark, R. Turan, S. Yerci, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 230, 111272 (2021)
- [20] **A. Vapaille**, R. Castagné, *Dispositifs et Circuits Intégrés Semi-Conducteurs*, Edition Dunod (1990)
- [21] **T. I. Kamins**, J. Manoliu, R. N. Tucker, *Journal of Applied Physics*, 43, 83 (1972)
- [22] **W. Schottky**, *Zeitschrift für Physik*, 118, 539 (1942)
- [23] **D. Belfennache**, Thèse de doctorat en Sciences, Université de Jijel, Algérie (2019)
- [24] **D.K. Schroder**, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd ed. Wiley, New York (1998)
- [25] **D. Madi**, P. Prathap, A. Slaoui, *Applied Physics A*, 118, 213 (2015)
- [26] **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi, M.S. Aida, M. A. Saeed, *Applied Physics A*, 124, 697 (2018)
- [27] **S. Berberich**, P. Godignon, M. L. Locatelli, J. Millán, H. L. Hartnagel, *Solid-State Electronics*, 42, 915 (1998)

Chapitre IV :

Présentation, analyse et discussion des résultats

IV. 1 Introduction

A ce jour, le secteur photovoltaïque (PV) est dominé par des cellules solaires en silicium cristallin avec une part de marché d'environ 90 % [1]. Ceci est dû aux faits que les technologies des cellules solaires en couches minces utilisent des processus de fabrication rentables sur de grandes échelles et à des coûts de matière considérablement réduits. En conséquence, elles constituent une alternative prometteuse dans la perspective d'un déploiement mondial massif de l'énergie photovoltaïque dans les décennies à venir. Néanmoins, comparé au silicium monocristallin, les couches minces de silicium polycristallin (poly-Si) n'ont pas atteint la maturité et les performances requises à cause de leurs propriétés électriques médiocres principalement causées par la forte activité des défauts et d'impuretés aux joints de gains [2,3]. Cependant, les impuretés peuvent être éliminées par l'effet Getter [4] et les défauts peuvent être passivés par l'hydrogène [5–12], ce qui devraient augmenter les performances des cellules solaires en silicium polycristallin.

Plusieurs méthodes de passivation des défauts par l'hydrogène sont avancées dans la littérature. Cependant, les plus communes sont l'implantation ionique [13], le recuit thermique dans une ambiance de gaz d'hydrogène moléculaire (H_2) [14,15], dépôt de couches riches en hydrogène (tel que le nitrure de silicium hydrogéné $SiN_x : H$) sur la surface de poly-Si [16,17] et les techniques d'hydrogénation par plasma direct (système à décharge radiofréquence) [7,18,19] ou indirect impliquant un système de résonance cyclotronique électronique (ECR) [8]. Par ailleurs, étant donné que la passivation des défauts s'explique via l'activité de l'hydrogène atomique, les plasmas d'hydrogène sont les plus avantageux comparés aux traitements thermiques sous un gaz de H_2 où la dissociation de ce dernier est extrêmement faible [20,21]. En effet, pour les cellules solaires standard n^+pp^+ en poly-Si, les techniques d'hydrogénation les plus répandues utilisent l'exposition de la région de l'émetteur n^+ à un plasma d'hydrogène dense, suivie d'un dépôt d'une couche de passivation ($SiN_x : H$) qui sert en même temps de revêtement antireflet [22].

Bien que l'hydrogénation par plasma améliore de manière significative les propriétés électroniques des cellules solaires n^+pp^+ à base du silicium polycristallin en couches minces, elle induit simultanément une gravure de la surface de l'émetteur n^+ [7,8,23,24]. Cependant, il a été montré dans des travaux précédents [25,26] qu'un plasma d'hydrogène généré à une puissance de décharge micro-onde d'environ 650 W et impliquant une résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) induit une passivation efficace des défauts avec un faible endommagement de la région de l'émetteur (n^+). Cependant, la quantité d'hydrogène introduite dans la région de la base p peut être réduite par la présence de la couche n^+ dopée au phosphore en raison de la formation des composés phosphore-hydrogène (P-H) [27–30] d'une part et des molécules de H_2 prolongées sur un

plan pour bâtir ce qu'on appelle en anglais 'platelets' [31–34], d'autre part. En effet, il a été rapporté que les patelettes ont des tailles de l'ordre de dizaines de nanomètres de longueur, alignés le long des axes cristallographiques $\langle 111 \rangle$ proche de la surface de silicium [35–38] et sont caractérisées par une dilatation du réseau cristallin environ de 20 à 30% et une saturation des liaisons pendantes de silicium par l'hydrogène [34]. En conséquence, dans certaines conditions d'hydrogénation, la diffusion de l'hydrogène en volume de la cellule sera freinée. Aussi, la formation des complexes P-H est une empreinte de la désactivation des atomes du phosphore par l'hydrogène qui peut être établie à partir des mesures de la capacité-tension (C-V) effectuées sur des jonctions Schottky [39–43]. Ainsi, en plus d'une perte d'hydrogène sous forme de complexes P-H, la modification du profil de dopage et la diminution de la concentration active du phosphore peut donner lieu à un émetteur plus résistif. Cependant, malgré la découverte de tous ces phénomènes, aucun travail de recherche n'a dévoilé l'effet direct de la région de l'émetteur n^+ sur la passivation des défauts dans les cellules solaires n^+pp^+ hydrogénées et le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans de telles cellules. Toutefois, les conditions d'hydrogénation telles que la température, la puissance du plasma, le niveau de dopage, etc., ont un impact significatif sur la passivation effective des défauts dans le dispositif solaire en poly-Si [7,8,25,26]. Pour toutes ces raisons, il est très important de comprendre la cinétique de désactivation du phosphore par l'hydrogène dans la région de l'émetteur n^+ pour atteindre une passivation effective des défauts dans les cellules solaires à base du silicium polycristallin et ceci via diverses conditions de traitement.

Le présent chapitre est consacré à l'étude de la région de l'émetteur n^+ d'une cellule photovoltaïque n^+pp^+ à base du silicium polycristallin en vue d'une passivation efficace des défauts par l'hydrogène. Les traitements d'hydrogénation ont été exécutés dans le réacteur PECVD via des plasmas à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR). Par ailleurs, l'hydrogène passive les défauts du polysilicium tout en désactivant le phosphore. C'est pourquoi nous avons choisi de dissocier ces deux effets simultanés. Ainsi, nous avons exploré la désactivation du phosphore sur des diodes Schottky en mono-silicium, tandis que la passivation des défauts a été effectuée dans des cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium. L'effet de la puissance micro-onde P_{MW} d'hydrogénation sur la passivation des défauts pour divers niveaux de dopage de la région de l'émetteur n^+ a été soigneusement examiné. Aussi, le processus de diffusion de l'hydrogène dans les diodes Schottky est mis en avant via la désactivation du phosphore. Dans ce contexte, l'activation/désactivation du dopant dans les diodes Schottky a été mesurée via les mesures C-V en analysant la variation apparente du profil de dopage du phosphore avant et après

hydrogénation alors que l'efficacité de la passivation des défauts a été vérifiée par l'évolution de la tension en circuit-ouvert (V_{CO}) mesurée sur des cellules n^+pp^+ à base de poly-Si.

IV. 2 Suivi expérimental de la désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium monocristallin

IV. 2. 1 Structure et apparence des diodes Schottky

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude sont des films de silicium monocristallin (mono-Si) obtenus par la méthode de fusion de zone (FZ), de direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ et d'épaisseur d'environ 280 μm . Ces films carrés de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ sont dopés uniformément au phosphore avec des concentrations comprises entre 10^{13} et $10^{17} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$ et noté comme P-Si.

Pour analyser le processus de désactivation du phosphore par l'hydrogène, des diodes Schottky Au/P-Si/Al ont été fabriquées selon un procédé multi-étape : traitement d'hydrogénation dans un plasma MW-ECR, nettoyage chimique à l'HF 2%, masquage sélectif avec des ouvertures de $1 \times 1 \text{ mm}^2$, puis dépôt thermique d'or pour le contact avant et d'aluminium pour le contact arrière. Ce protocole, exposé en détail dans le chapitre III, permet d'obtenir des diodes uniformes et reproductibles, essentielles pour l'étude des effets du traitement à l'hydrogène.

La suite du chapitre présente les résultats expérimentaux relatifs à l'hydrogénation des films P-Si, en faisant varier systématiquement les paramètres du procédé MW-ECR. Les profils de dopage extraits des mesures capacité – tension (C–V), avant et après traitement, seront analysés et comparés afin d'évaluer l'impact de l'hydrogénation sur la désactivation du phosphore et sur les performances électriques des diodes Schottky.

IV. 2. 2 Importance des mesures C–V pour l'estimation du profil de dopage

Les mesures capacité-tension (C–V) constituent un outil fondamental pour la caractérisation des profils de dopage dans les semi-conducteurs. Elles permettent d'extraire de manière non destructive des informations précises sur la concentration des dopants et la profondeur de leur pénétration, paramètres cruciaux pour comprendre le comportement électrique des dispositifs tels que les diodes Schottky. L'analyse des courbes C–V avant et après traitements spécifiques, comme l'hydrogénation, offre un diagnostic direct de l'effet du dopage et des modifications induites par les procédés, permettant ainsi d'évaluer quantitativement la désactivation du phosphore ou d'autres phénomènes de diffusion. Grâce à leur sensibilité et leur précision, les mesures C–V représentent un outil incontournable pour optimiser la conception et le contrôle qualité des dispositifs

photovoltaïques à base de silicium, tout en fournissant une base fiable pour comparer expérimentalement les différents traitements et conditions de fabrication.

La méthode C–V repose sur l'application d'une polarisation inverse continue à l'échantillon, complétée par une petite tension alternative qui permet de mesurer la capacité à une fréquence donnée à l'aide d'un capacimètre [44,45]. Pour que les mesures C–V fournissent des résultats fiables et interprétables, certaines conditions électriques doivent être respectées : la diode Schottky doit présenter un courant de saturation faible, une résistance de shunt élevée pour limiter les fuites parallèles, et une faible résistance série afin d'éviter les chutes de tension parasites [45,46]. Lorsque ces critères ne sont pas remplis, notamment dans des dispositifs présentant des défauts ou une inhomogénéité du contact, la méthode C–V peut produire des résultats inexacts ou difficiles à interpréter [46]. La maîtrise de ces paramètres est donc essentielle pour obtenir des profils de dopage précis, étape cruciale dans l'analyse des diodes Schottky et, plus largement, dans la caractérisation électrique des semi-conducteurs utilisés en photovoltaïque [44,45].

Afin d'évaluer la fiabilité de la méthode capacité–tension (C–V) pour la détermination des profils de dopage dans nos échantillons, la concentration active du phosphore introduite lors de l'élaboration des films de silicium dopés (P-Si) a été comparée à celle extraite expérimentalement à partir des mesures C–V. Pour cela, des diodes Schottky ont été réalisées sur des films de silicium monocristallin présentant une concentration nominale de dopage de 2×10^{16} atomes.cm⁻³, puis soumises à une série de caractérisations C–V. Le profil de dopage du phosphore actif ainsi obtenu, présenté sur la figure (IV. 1), apparaît globalement quasi uniforme sur toute la profondeur analysée, avec une valeur proche de 2×10^{16} atomes.cm⁻³, ce qui est en bon accord avec la concentration nominale définie lors de la préparation des échantillons. Cette concordance confirme la pertinence de la méthode C–V pour l'extraction quantitative des profils de dopage dans le silicium, comme cela a été largement démontré dans la littérature pour la caractérisation des jonctions et des contacts Schottky [44,45].

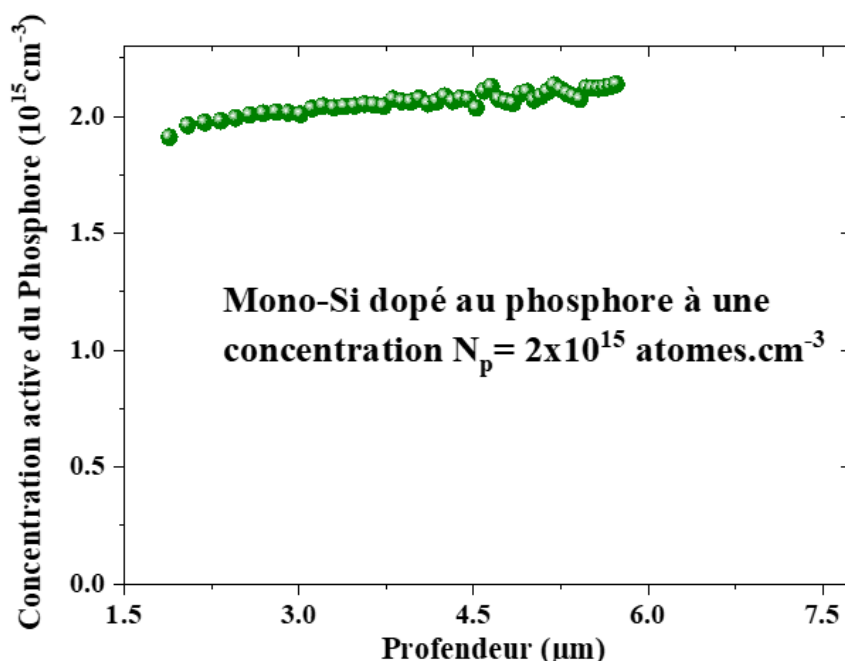


Figure IV. 1 : Profils de dopage du phosphore obtenus par mesures C–V sur des diodes Schottky réalisées sur des films de silicium monocristallin.

Néanmoins, une diminution de la concentration active du phosphore est observée à proximité immédiate de la surface. Ce phénomène peut être attribué à une désactivation partielle du dopant par l'hydrogène, conduisant à la formation de complexes phosphore–hydrogène (P–H) électriquement inactifs. La formation de tels complexes réduit le nombre de donneurs électriquement actifs et se traduit donc par une diminution apparente du dopage mesuré électriquement [47]. Ce mécanisme est bien connu dans le silicium dopé et a été étudié en détail dans plusieurs travaux consacrés à l'interaction entre l'hydrogène et les impuretés dopantes. En particulier, Weber a montré que l'hydrogène peut diffuser dans le silicium au cours de certains procédés chimiques [48] ou thermiques et interagir avec les dopants, modifiant ainsi leur activité électrique [49]. De même, Pankove et Johnson ont démontré que l'hydrogène peut passiver efficacement les dopants dans le silicium en formant des complexes stables, ce qui entraîne une réduction de la concentration de porteurs libres détectée par les méthodes électriques [50].

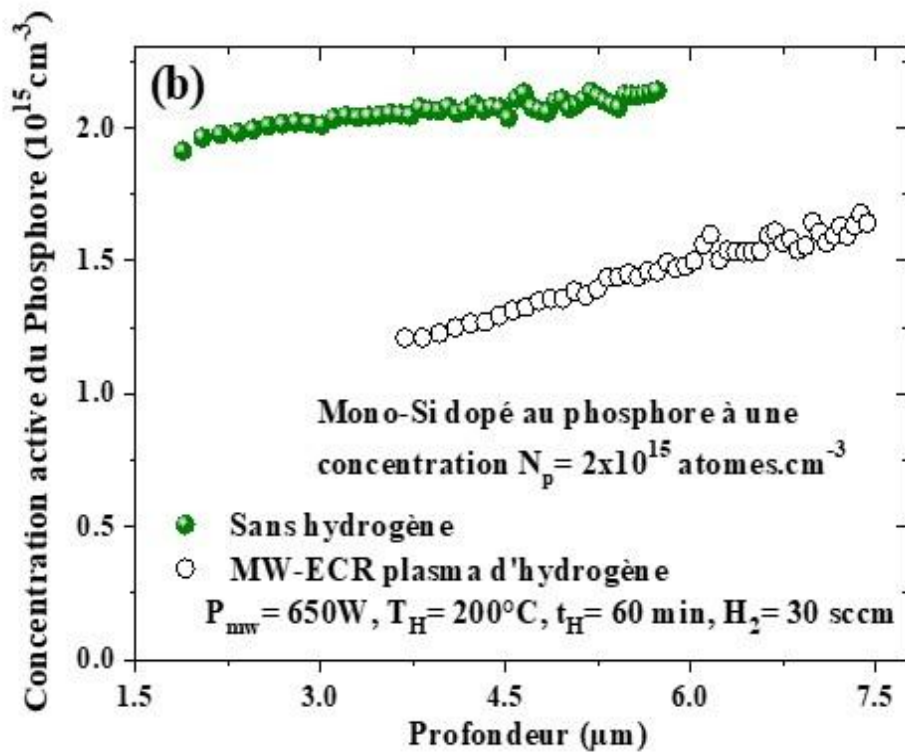
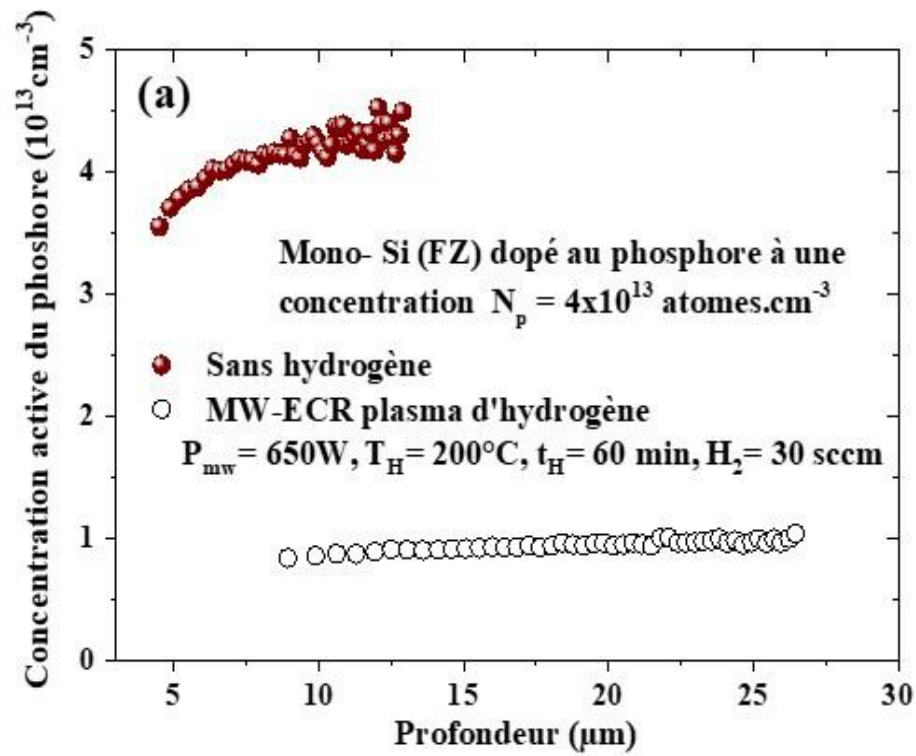
Par ailleurs, plusieurs études expérimentales basées sur les mesures C–V, la spectroscopie DLTS des niveaux de défauts profonds dans la bande interdite (Deep Level Transient Spectroscopy) et la profilométrie de résistivité (Spreading Resistance Profiling, SRP) ont mis en évidence que la formation de complexes dopant–hydrogène peut provoquer une réduction locale du dopage actif dans les régions proches de la surface, en particulier lorsque les échantillons ont subi des traitements chimiques, plasma ou des étapes de nettoyage susceptibles d'introduire de l'hydrogène dans le

matériau [51–53]. Ce comportement est également cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature concernant les effets de passivation de l'hydrogène dans les semi-conducteurs, où l'on observe fréquemment une modification du profil de dopage actif à proximité des interfaces ou des surfaces traitées [47,54].

Ainsi, les résultats obtenus dans ce travail sont en bon accord avec les observations rapportées dans la littérature et confirment que les mesures C–V réalisées sur des diodes Schottky constituent un outil fiable et sensible pour l'extraction des profils de dopage dans le silicium. Elles permettent non seulement de vérifier la concentration de dopants introduits lors de l'élaboration des échantillons, mais également de mettre en évidence les modifications locales du dopage actif induites par des phénomènes de désactivation ou par l'interaction entre dopants et espèces chimiques telles que l'hydrogène.

IV. 2. 3 Dépendance de la diffusion de l'hydrogène de la concentration initiale du phosphore

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de phosphore sur la diffusion de l'hydrogène dans les films de silicium monocristallin dopés (P-Si), des échantillons ont été soumis à un traitement d'hydrogénation par plasma micro-ondes assisté par résonance cyclotronique électronique (MW-ECR). L'opération a été réalisée sous un flux d'hydrogène moléculaire $H_2 = 30$ sccm (où 1 sccm, standard cubic centimeter per minute, correspond à $1\text{cm}^3/\text{min}$ de gaz aux conditions normales), avec une puissance micro-onde $P_{\text{mw}} = 650\text{W}$, à une température $T_H = 400^\circ\text{C}$ pendant une durée $t_H = 60\text{min}$. Les profils de dopage en phosphore, extraits des mesures C–V sur les diodes Schottky, sont présentés à la figure IV. 2 de (a) à (d), incluant les échantillons témoins non hydrogénés pour permettre une comparaison directe. Cette approche met en évidence l'effet de la concentration initiale de phosphore sur la diffusion de l'hydrogène et sur la désactivation des dopants.



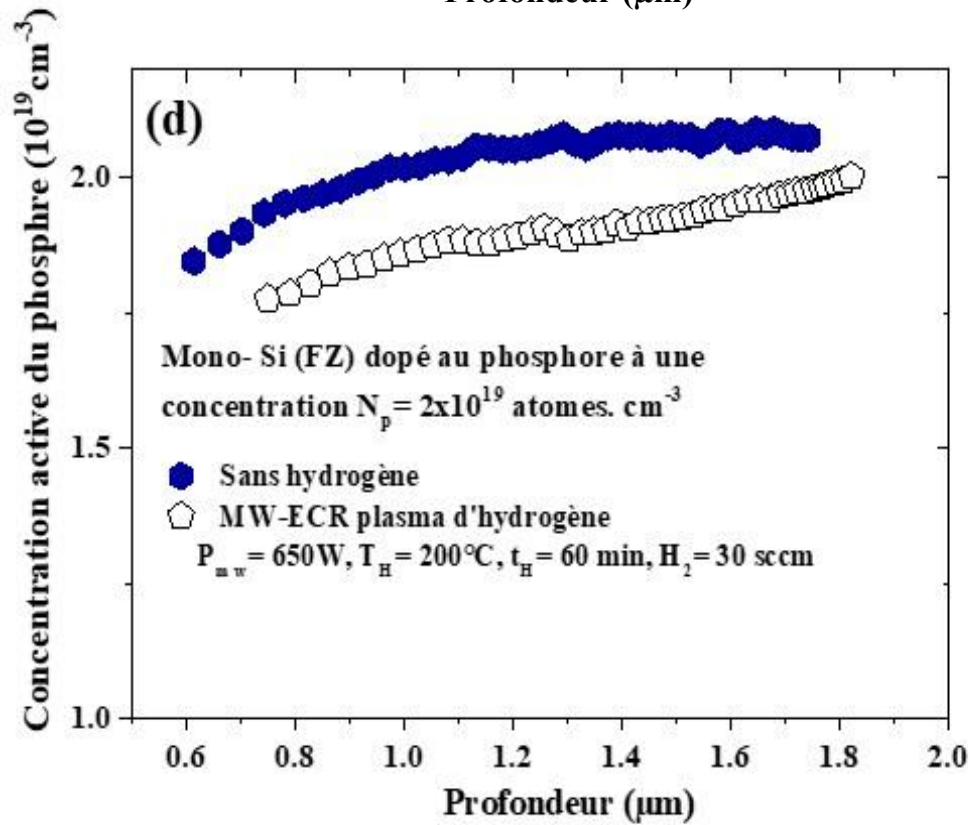
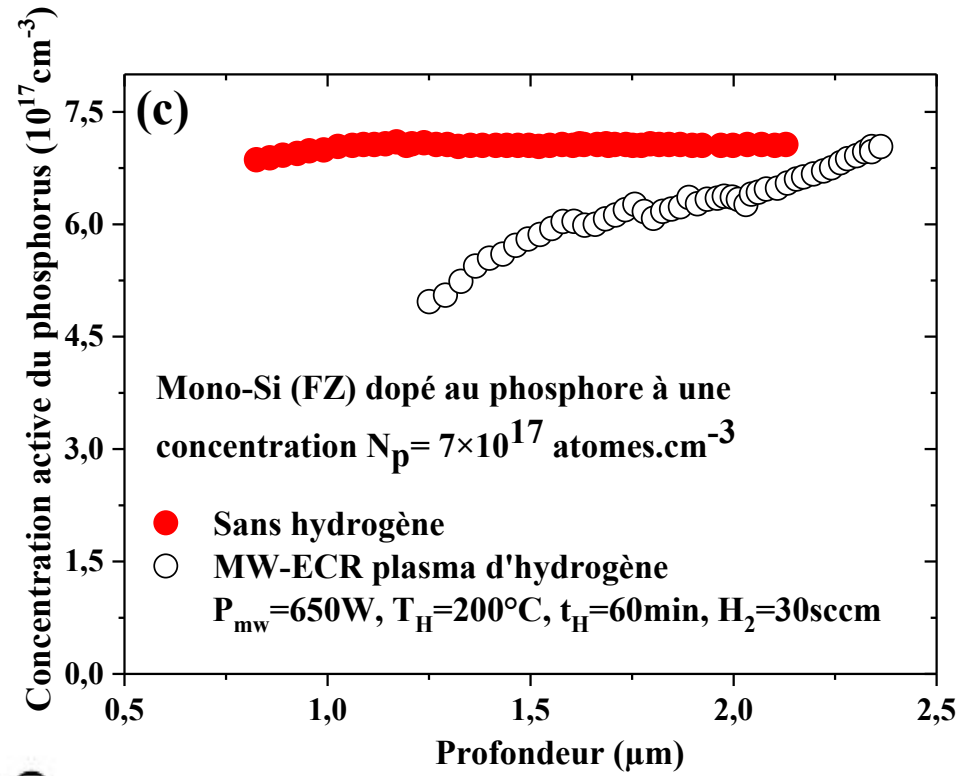


Figure IV. 2 : Profils de concentration du phosphore actif en fonction de la profondeur dans des films de mono-Si hydrogénés pour différents niveaux de dopage initial N_p , déterminés à partir des mesures C-V : (a) $N_p = 4 \times 10^{13}$, (b) $N_p = 2 \times 10^{15}$, (c) $N_p = 7 \times 10^{17}$ et (d) $N_p = 2 \times 10^{19}$ atomes.cm⁻³.

Les résultats obtenus montrent de manière claire que la concentration et le profil du phosphore dans le silicium monocristallin se modifient significativement après traitement d'hydrogénation, phénomène attribuable à la formation de complexes hydrogène-phosphore (P-H) électriquement inactifs. Cette modification du profil de dopant dépend étroitement de la concentration initiale en phosphore N_p présente dans le silicium avant hydrogénation. En effet, l'augmentation de N_p de 4×10^{13} à 2×10^{19} atomes. cm^{-3} s'accompagne d'une réduction de la profondeur des fronts de diffusion hydrogène-phosphore X_e , indiquant que la diffusion volumique de l'hydrogène diminue lorsque la concentration initiale en phosphore augmente. Ce comportement suggère un piégeage plus important de l'hydrogène par les atomes de phosphore, limitant sa pénétration en profondeur, ce qui est cohérent avec les modèles atomistiques de formation de complexes dopant-hydrogène dans le silicium [47,54].

D'une part, l'augmentation de la concentration de phosphore désactivé par l'hydrogène avec l'accroissement de N_p met en évidence que, pour une même quantité d'hydrogène introduite, la désactivation du phosphore est d'autant plus prononcée que la concentration initiale est élevée. Ce comportement est similaire à celui observé dans d'autres études sur la passivation des dopants par hydrogène, où la densité accrue de sites dopants favorise la formation de complexes dopant-hydrogène, réduisant ainsi le nombre de porteurs actifs [55,56].

D'autre part, l'analyse des profils après hydrogénation révèle une inclinaison marquée du profil proche de la surface, qui s'atténue progressivement en profondeur, traduisant une diffusion plus limitée de l'hydrogène dans le volume lorsque N_p est élevé. Cette observation est en bon accord avec les travaux de Belfennache et al. [53] sur la désactivation du phosphore par hydrogène dans des diodes Schottky de silicium dopé, où une concentration de dopants plus élevée conduit à une diffusion entravée de l'hydrogène et à une plus forte formation de complexes P-H. Ces résultats garantissent également les conclusions générales de la littérature sur l'interaction hydrogène-dopant, selon lesquelles l'hydrogène est davantage piégé dans les régions fortement dopées, limitant sa pénétration profonde [44,54].

Dans l'ensemble, ces observations confirment que la diffusion de l'hydrogène dans le silicium dépend fortement de la concentration initiale de phosphore, impactant non seulement le profil final de dopage mais aussi l'efficacité des mécanismes de désactivation des dopants. La compréhension fine de cette relation est essentielle pour optimiser les traitements d'hydrogénation et contrôler précisément les profils des dopants dans les applications microélectroniques et photovoltaïques.

Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que, pour une dose d'hydrogène donnée, la concentration de phosphore neutralisé est directement proportionnelle à la concentration initiale en phosphore dans le silicium. Afin d'analyser quantitativement cette relation, le logarithme décimal de la concentration en phosphore inactif $\log(PH)$, déterminé à une profondeur caractéristique X_e dans les échantillons hydrogénés, a été représenté en fonction du logarithme décimal de la concentration initiale en phosphore $\log(N_p)$, comme illustré sur la figure (IV. 3). Cette représentation permet de mettre en évidence la corrélation entre la concentration initiale du dopant et l'ampleur de sa désactivation par l'hydrogène. En effet, on constate qu'au fur et à mesure que la concentration initiale N_p augmente, la quantité de phosphore neutralisé croît également, ce qui traduit une probabilité plus élevée de formation de complexes phosphore-hydrogène (P-H). Ce comportement est cohérent avec les modèles décrivant l'interaction entre l'hydrogène et les dopants dans le silicium, selon lesquels les atomes d'hydrogène diffusant dans le réseau cristallin sont piégés préférentiellement par les centres dopants, conduisant à la formation de complexes électriquement inactifs. Par conséquent, une densité plus élevée de dopants offre davantage de sites de capture pour l'hydrogène, ce qui favorise la neutralisation d'une fraction plus importante du phosphore actif.

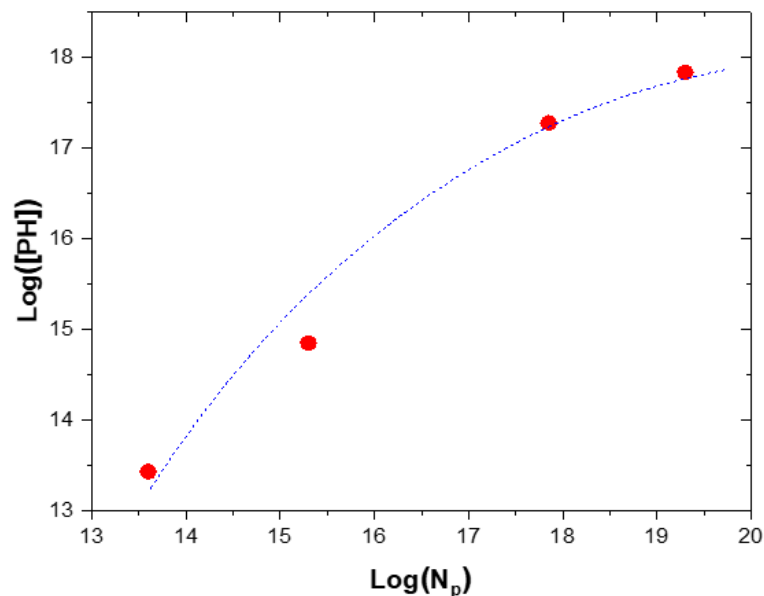


Figure IV. 3 : Dépendance du logarithme décimal de la concentration de phosphore désactivé par l'hydrogène à la profondeur X_e vis-à-vis du logarithme décimal de la concentration initiale de phosphore.

Des résultats similaires ont été rapportés dans plusieurs travaux consacrés à la désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium, où il a été montré que la concentration de phosphore neutralisé augmente avec la concentration initiale de dopant, tandis que la diffusion de l'hydrogène

dans le volume du silicium devient plus limitée lorsque la densité de dopants est élevée. Ils ont attribué ce phénomène au piégeage accru de l'hydrogène par les atomes de phosphore, conduisant ainsi à la formation des complexes hydrogène–phosphore électriquement inactifs et réduisant ainsi la profondeur effective de diffusion de l'hydrogène dans le matériau [54,56,57]. Des travaux expérimentaux basés sur des techniques de caractérisation électrique telles que les mesures C–V, DLTS et SRP ont également confirmé que l'efficacité de la désactivation du phosphore augmente avec la concentration initiale de dopant, tandis que la diffusion de l'hydrogène dans le volume du matériau devient progressivement plus limitée en raison de l'augmentation du nombre de sites de piégeage disponibles [51,53,58]. Ces observations sont cohérentes avec les modèles de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le silicium dopé, largement décrits dans la littérature consacrée aux interactions hydrogène–dopant dans les semi-conducteurs [57,59].

En outre, la figure IV. 3 divulgue qu'à des concentrations N_p très élevées, la concentration de phosphore désactivé tend progressivement vers une saturation. Ce comportement suggère que, dans les régions fortement dopées, l'augmentation de la densité de sites de piégeage favorise une accumulation locale d'hydrogène, susceptible de modifier les mécanismes de diffusion et d'interaction avec le réseau cristallin. Lorsque la concentration locale d'hydrogène devient suffisamment élevée, une partie de cet hydrogène peut s'agréger et conduire à la nucléation de défauts étendus riches en hydrogène, appelés platelets. Ces structures planaires, généralement alignées selon les plans cristallographiques $\{111\}$ du silicium, résultent de l'agrégation d'atomes d'hydrogène et peuvent apparaître lorsque la concentration locale dépasse un seuil critique [60,61]. Ainsi, la saturation observée de la concentration de phosphore désactivé pour les fortes concentrations initiales en dopant sur la figure IV. 3 peut être interprétée comme le résultat d'une compétition entre deux mécanismes : d'une part, la formation de complexes P–H responsables de la désactivation électrique du phosphore, et d'autre part l'agrégation de l'hydrogène sous forme de platelets ou d'autres défauts étendus, qui consomment une fraction de l'hydrogène disponible sans contribuer directement à la neutralisation supplémentaire des dopants. Des phénomènes similaires ont été rapportés dans plusieurs études sur la diffusion de l'hydrogène dans le silicium dopé, où la formation de platelets et de défauts hydrogénés est favorisée dans les régions où la concentration locale d'hydrogène devient élevée [61,62]. Cette interprétation suggère que la dynamique de diffusion de l'hydrogène dans le silicium dopé dépend non seulement de la concentration en dopants, mais également des mécanismes de piégeage, d'agrégation et de formation de défauts hydrogénés, qui peuvent limiter la profondeur effective de diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

Afin de quantifier la diffusion volumique de l'hydrogène dans nos films de silicium monocristallin dopés au phosphore, le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène a été estimé à partir de la profondeur du front de diffusion hydrogène–phosphore X_e . Cette estimation repose sur la relation classique de diffusion $X_e = \sqrt{D_{H-} \times t_H}$, où D_{H-} désigne le coefficient de diffusion de l'hydrogène H – dans le silicium et t_H la durée du traitement d'hydrogénation. Cette expression est dérivée de la solution de l'équation de diffusion de Fick pour un processus unidimensionnel et permet d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion à partir de la profondeur de pénétration observée expérimentalement [63]. Les valeurs obtenues pour les différents niveaux de dopage initial sont regroupées dans le tableau IV. 1.

Concentration initiale du phosphore (cm ⁻³)	X_e (μm)	D_{H-} (cm ² /s)
2×10^{19}	0.75	1.56×10^{-12}
7×10^{17}	1.25	4.34×10^{-12}
2×10^{15}	3.68	2.7×10^{-11}
4×10^{13}	9.93	2.74×10^{-10}

Tableau IV. 1 : Coefficients de diffusion effectifs de l'hydrogène H⁻ estimés à la profondeur du front de diffusion X_e pour différentes concentrations de phosphore dans le silicium monocristallin.

L'analyse des résultats ci-dessus montre que les coefficients de diffusion les plus élevés sont obtenus pour les échantillons faiblement dopés en phosphore. Dans ces conditions, les atomes d'hydrogène peuvent diffuser relativement librement dans le réseau cristallin du silicium, ce qui favorise leur pénétration en profondeur dans le volume du matériau. Cette observation est en bon accord avec les profils de dopage obtenus à partir des mesures capacité–tension (C–V), qui mettent en évidence une extension plus importante de la région affectée par l'hydrogénation pour les faibles concentrations de phosphore. Des comportements similaires ont été rapportés dans plusieurs travaux consacrés à la diffusion de l'hydrogène dans le silicium dopé, où il a été montré que la mobilité de l'hydrogène dépend fortement de l'état de charge des impuretés et des défauts présents dans le réseau cristallin [64–66]. En revanche, lorsque la concentration initiale de phosphore augmente, la diffusion de l'hydrogène devient progressivement plus limitée. Cette diminution du coefficient de diffusion peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites de piégeage associés aux atomes de phosphore, conduisant à la formation de complexes hydrogène–phosphore (P–H) électriquement inactifs. Ces complexes immobilisent une fraction importante de l'hydrogène introduit dans le silicium et réduisent ainsi la quantité d'hydrogène mobile capable de diffuser vers les régions plus profondes du matériau. Ce phénomène de piégeage de l'hydrogène par les dopants a été largement

discuté dans la littérature consacrée aux interactions hydrogène–impuretés dans les semi-conducteurs [67,68]. Par ailleurs, dans les régions proches de la surface, l'hydrogénation peut conduire à la formation d'une région électriquement inactive, souvent appelée couche morte (dead layer) [69]. Cette couche se caractérise par une diminution apparente de la concentration de dopants actifs et peut résulter de la passivation des dopants par l'hydrogène ou de la présence de défauts et de charges piégées à proximité de l'interface métal–semi-conducteur. Dans les mesures C–V, cette région se manifeste généralement par une réduction apparente du dopage actif près de la surface. De plus, pour des concentrations très élevées de phosphore, l'accumulation locale d'hydrogène dans les régions superficielles peut favoriser son agrégation dans le réseau cristallin du silicium. Ce phénomène peut conduire à la nucléation de platelets. La formation de ces platelets constitue un mécanisme supplémentaire de piégeage de l'hydrogène susceptible de réduire davantage sa diffusion en volume du silicium fortement dopé, comme cela a été rapporté dans plusieurs études consacrées aux défauts induits par l'hydrogène dans le silicium [61]. Dès lors, les coefficients de diffusion de l'hydrogène déterminés dans cette étude sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour le silicium monocristallin dopé au phosphore [53,63,70], confirmant ainsi la fiabilité de la méthode d'estimation basée sur la profondeur du front de diffusion hydrogène–phosphore. Cette concordance valide également l'interprétation des profils de dopage extraits des mesures capacité–tension (C–V) et souligne la cohérence des mécanismes de piégeage de l'hydrogène et de formation de complexes H–P observés expérimentalement.

Ainsi, la diffusion de l'hydrogène dans le silicium apparaît étroitement liée à la concentration de phosphore présente dans le matériau. Lorsque celle-ci augmente, la pénétration de l'hydrogène dans le matériau devient progressivement limitée, ce qui se traduit par une diminution du coefficient de diffusion effectif et par une réduction de la profondeur de diffusion. Ce comportement s'explique principalement par le piégeage de l'hydrogène par les atomes de phosphore, conduisant à la formation de complexes hydrogène–phosphore électriquement inactifs. En outre, l'apparition d'une région superficielle électriquement inactive (dead layer) ainsi que la formation possible de défauts étendus de type platelets dans les régions fortement dopées peuvent également contribuer à limiter la diffusion de l'hydrogène vers le volume du silicium. Ces mécanismes permettent d'interpréter les modifications observées dans les profils de dopage obtenus à partir des mesures C–V et sont en bon accord avec les observations rapportées dans la littérature.

IV.3 Mécanismes de désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium monocristallin

Une analyse approfondie de la littérature montre que l'interaction entre l'hydrogène et le silicium ne peut être décrite comme un processus simple, mais correspond plutôt à un phénomène complexe impliquant plusieurs mécanismes physiques et chimiques. La solubilité, la mobilité et la stabilité des différentes espèces liées à l'hydrogène dépendent fortement de la méthode utilisée pour incorporer cet élément dans le silicium. Plusieurs techniques d'hydrogénation sont couramment employées, notamment l'exposition à une atmosphère d'hydrogène moléculaire, les traitements par plasma d'hydrogène, le dépôt de couches riches en hydrogène telles que les films $\text{SiN}_x\text{:H}$, l'implantation ionique ainsi que certaines méthodes électrochimiques. Chacune de ces approches conduit à des conditions d'incorporation différentes et à des distributions spécifiques des espèces hydrogénées dans le réseau cristallin, rendant l'analyse expérimentale particulièrement complexe. Dans ce contexte, Johnson [71] et Van De Walle [72] ont montré que l'état de charge de l'hydrogène atomique dans le silicium est principalement déterminé par la position du niveau de Fermi dans la bande interdite de silicium. Ainsi, selon le type de conduction du matériau, l'hydrogène peut exister sous plusieurs états de charge : une forme positive (H^+), une forme neutre (H^0) ou une forme négative (H^-). Par ailleurs, la présence d'hydrogène moléculaire (H_2) a également été fréquemment observée dans le silicium hydrogéné [72,73].

La diversité d'états de charge de l'hydrogène se traduit également par des comportements de diffusion différents au sein du réseau cristallin de silicium. En effet, la mobilité de ces espèces dépend de leur nature, de l'énergie d'activation associée à leur migration et des conditions expérimentales. À une température donnée et dans le silicium intrinsèque ou faiblement dopé, l'hydrogène moléculaire (H_2) présente généralement une mobilité relativement faible. En effet, sa diffusion s'effectue principalement par un mécanisme interstitiel nécessitant le franchissement de barrières énergétiques relativement élevées, et sa taille effective plus importante limite sa migration via les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium [47,74]. En revanche, l'hydrogène atomique peut adopter plusieurs configurations interstitielles stables et diffuser plus facilement dans le réseau cristallin. L'hydrogène neutre (H^0) migre généralement entre différentes positions interstitielles, notamment les sites tétraédriques (T) ou les positions situées au centre des liaisons Si-Si (bond-center, BC), avec une énergie d'activation relativement faible, généralement comprise entre 0,4 et 0,5 eV selon les conditions expérimentales et le niveau de dopage du matériau [66,72,75].

Dans le silicium de type n, la position du niveau de Fermi, proche de la bande de conduction, favorise thermodynamiquement la formation de l'espèce anionique H^- . Cette espèce peut se diffuser dans le réseau cristallin via un mécanisme interstitiel avec une énergie d'activation $E_a \approx 0,6 - 0,7$ eV [76] et également interagir fortement avec les dopants donneurs tels que le phosphore, conduisant à la formation de complexes hydrogène–dopant électriquement neutres [47,74]. Cependant, les espèces H_2 , H^0 et H^- sont généralement considérées comme coexistant simultanément dans le réseau cristallin du silicium dopé au phosphore. Leur stabilité relative, leur mobilité et leur concentration étant fortement influencées par la technique d'hydrogénation utilisée, la température ainsi que le niveau de dopage du matériau [77,78]. Dans le cas particulier des systèmes d'hydrogénation utilisant un plasma micro-ondes assisté par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR), il est bien établi que l'espèce prédominante dans le plasma est l'ion d'hydrogène H^+ . Sous l'effet combiné du champ magnétique et du potentiel de la gaine du plasma résultant des différences de mobilité entre les ions et les électrons, ces ions sont accélérés en direction du substrat [79]. Une fois, ils atteignent la surface de silicium, ces ions de H^+ peuvent capturer un électron pour former de l'hydrogène neutre selon la réaction : $H^+ + e^- \rightarrow H^0$. Au-dessus de la température ambiante, cet hydrogène neutre peut ensuite évoluer vers d'autres états de charge. En particulier, H^0 peut capturer un électron supplémentaire pour former l'espèce négative H^- [80,81]. Par ailleurs, l'hydrogène neutre peut également réagir avec un autre atome d'hydrogène pour former de l'hydrogène moléculaire H_2 [82].

Malgré les coefficients de diffusion relativement élevés des espèces H^0 et H^- dans le silicium de type n, l'hydrogène peut être efficacement piégé par différentes interactions avec le réseau cristallin ou avec d'autres atomes d'hydrogène. Ces interactions favorisent la formation de molécules H_2 qui tendent à s'accumuler dans les régions sous-superficielles du silicium sous forme de défauts étendus appelés platelets [76,83,84]. La nucléation de ces platelets est souvent associée à la présence d'impuretés dopantes, notamment le phosphore. Il a ainsi été montré que la densité de ces défauts augmente avec la concentration en phosphore dans le silicium [61]. En outre, Huang et al. [85] ont mis en évidence que la diffusivité effective de l'hydrogène dépend également de la taille moyenne de ces platelets. La présence de ces défauts agit comme une barrière à la diffusion, réduisant la mobilité de l'hydrogène dans le volume du matériau.

Sur la base de ces considérations, le mécanisme de désactivation du phosphore par l'hydrogène peut être décrit comme suit : les ions d'hydrogène H^+ arrivant à la surface du silicium capturent d'abord un électron e^- pour former de l'hydrogène neutre H^0 . Celui-ci peut ensuite évoluer vers l'état négatif H^- en capturant un second électron conformément à la réaction : $H^0 + e^- \rightarrow H^-$.

L'espèce H^- peut alors interagir avec les dopants phosphore ionisés P^+ présents dans le silicium pour former des complexes hydrogène–phosphore électriquement neutres (PH), responsables de la désactivation du dopant : $H^- + P^+ \rightarrow PH$. Lorsque la concentration initiale en phosphore est élevée, la densité des espèces H^0 et H^- dans le matériau augmente également, ce qui favorise à la fois la formation de complexes PH et l'agrégation de l'hydrogène sous forme de platelets. Ces platelets, en se développant dans les régions proches de la surface, agissent comme des obstacles à la diffusion et limitent la pénétration profonde de l'hydrogène dans le substrat de silicium. À l'inverse, lorsque la concentration en phosphore est plus faible, la densité des espèces H^- diminue et la formation de platelets devient beaucoup moins probable. Dans ces conditions, l'hydrogène peut diffuser plus facilement dans le volume du silicium, ce qui favorise une passivation plus homogène du phosphore dans l'ensemble du matériau.

IV.4 Suivi de la passivation des défauts dans le silicium polycristallin par l'hydrogène

IV. 4. 1 Procédures expérimentales d'élaboration des cellule solaire n^+pp^+ à base de silicium polycristallin

Les films de silicium polycristallin (poly-Si) employé dans le cadre de cette étude ont été déposés au laboratoire ICUBE (Laboratoire des sciences de l'ingénierie, de l'informatique et de l'imagerie) à Strasbourg, France, sur des substrats de silicium monocristallin recouverts d'une couche d'oxyde thermique SiO_2 obtenue par croissance thermique. La technique utilisée est le dépôt chimique en phase vapeur à chauffage rapide (RTCVD – Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) sous pression atmosphérique à $1080^\circ C$. Le trichlorosilane ($SiHCl_3$) a servi de précurseur principal du silicium, tandis que le diborane (B_2H_6) a été introduit en phase gazeuse pour réaliser le dopage in-situ au bore. Ce processus a permis la formation d'une structure bicouche dopée au bore : une couche de type p constituant la région de base, d'épaisseur $3\ \mu m$ et dopée à $3 \times 10^{16}\ cm^{-3}$, ainsi qu'une couche p^+ fortement dopée correspondant à la région du champ de surface arrière (BSF – Back Surface Field), d'épaisseur $0,5\ \mu m$ et dopée à $5 \times 10^{19}\ cm^{-3}$. Cette architecture p/p^+ est particulièrement adaptée aux dispositifs photovoltaïques, car la présence de la région fortement dopée p^+ au niveau de la face arrière permet de créer un champ électrique interne qui repousse les porteurs minoritaires vers la jonction p–n, réduisant ainsi les pertes par recombinaison à l'interface arrière et améliorant l'efficacité de collecte des porteurs de charge. Par ailleurs, la caractérisation structurale des films déposés a révélé une microstructure constituée de grains de taille moyenne

d'environ 1,3 μm , répartis de manière relativement uniforme à la surface. Une telle morphologie confère à ces couches de poly-Si des propriétés particulièrement favorables à l'étude de la diffusion de l'hydrogène, ainsi qu'à l'analyse des mécanismes de passivation des défauts localisés aux joints de grains [86–88].

La région de l'émetteur n^+ des cellules solaires n^+pp^+ a été formée par diffusion thermique de phosphore à 900°C pendant 60 minutes, en utilisant des sources liquides de dopage au phosphore P507, P508 ou P509. Cette diffusion, réalisée à partir d'une source constante, a conduit à une distribution d'atomes de phosphore conforme à la fonction d'erreur complémentaire (erfc), avec une concentration en surface comprise entre 2×10^{20} et 2×10^{21} atomes. cm^{-3} et une profondeur de jonction d'environ 0,5 à 0,8 μm . Après le processus de diffusion, les échantillons ont été immergés dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) afin d'éliminer la couche résiduelle de verre phosphosilicaté (PSG) formée par la source de dopage. Ils ont ensuite été rincés à l'eau déionisée et séchés sous flux d'azote. La résistance superficielle ou la résistance carrée de la région de l'émetteur, mesurée par la méthode des quatre pointes, s'établit entre 20 et 30 $\Omega/\square$. À l'issue de ces opérations, des structures photovoltaïques complètes de type n^+pp^+ ont été obtenues. Cependant, la caractérisation expérimentale des paramètres photovoltaïques, en particulier la tension en circuit ouvert (V_{CO}), les structures n^+pp^+ nécessite la réalisation de contacts électriques à la fois sur l'émetteur n^+ et sur le champ de surface arrière p^+ . Or, la présence de la couche isolante d'oxyde thermique SiO_2 à l'interface arrière rend impossible tout contact direct sur la face arrière de la structure. Par conséquent, tous les contacts ont été formés exclusivement sur la face avant, conduisant à la fabrication de cellules solaires sous forme de diodes mesa selon le procédé SCMP (side-contacted mesa process). Cette configuration illustrée à la figure IV. 4, bien que non standard, permet une caractérisation électrique complète et fiable des grandeurs photovoltaïques tout en préservant l'intégrité structurale des films poly-Si, indispensable à l'étude de la passivation des défauts par l'hydrogène.

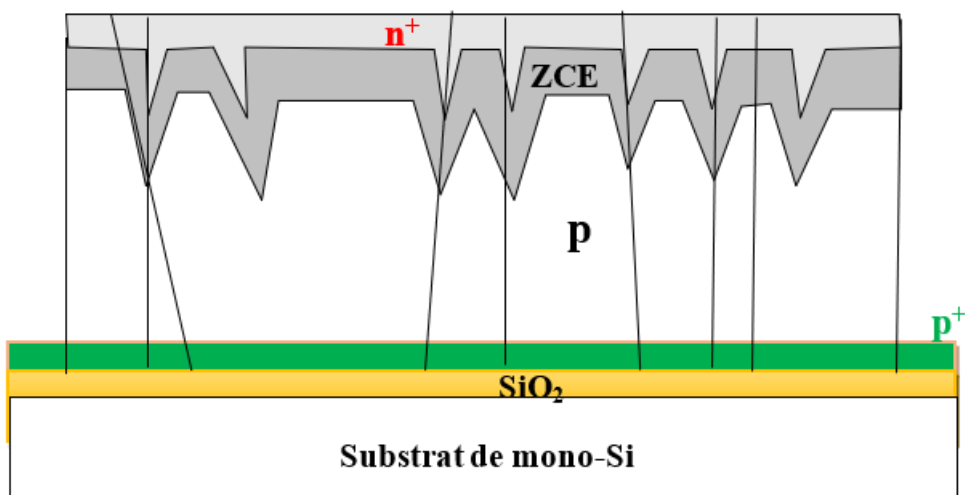


Figure IV. 4 : Schéma d'une cellule solaire à diode mesa de type n^+pp^+ en polysilicium, déposée sur un substrat en oxyde thermique de silicium (SiO_2).

Par ailleurs, le dopage de l'émetteur constitue un paramètre clé dans l'optimisation des cellules solaires en silicium polycristallin. En effet, son influence sur la tension en circuit ouvert peut être mise en évidence par la mesure directe de V_{CO} sur nos cellules n^+pp^+ élaborées dans le cadre de cette étude. Les résultats expérimentaux correspondants sont regroupés dans le Tableau IV. 2. Ils révèlent clairement que les valeurs de V_{CO} sont nettement plus faibles pour l'émetteur fortement dopé issu de la source P509 que pour l'émetteur faiblement dopé issu de la source P507. Cette évolution illustre l'existence d'un compromis entre les effets bénéfiques et délétères du dopage dans les matériaux polycristallins.

Source dopante (concentration en phosphore)	P507 (5×10^{20} atomes. cm^{-3})	P508 (1×10^{21} atomes. cm^{-3})	P509 (2×10^{21} atomes. cm^{-3})
V_{CO} (mV)	170 ± 5	155 ± 5	125 ± 5

Table IV. 2 : Tension en circuit ouvert (V_{CO}) mesurée sur des cellules photovoltaïques n^+pp^+ en poly-Si pour différents émetteurs n^+ obtenus par diffusion thermique (900 °C, 60 min) à partir des sources dopantes P507, P508 et P509.

Pour des niveaux de dopage modérés, l'augmentation de la concentration en phosphore dans l'émetteur n^+ renforce le champ électrique de la jonction p–n, ce qui facilite la séparation efficace des porteurs photogénérés et réduit la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires. Par ailleurs, ce dopage améliore la conductivité de l'émetteur, limitant les pertes résistives et contribuant

ainsi à l'augmentation de la tension en circuit ouvert V_{CO} . Dans le polysilicium, ces effets sont accentués par la passivation partielle des défauts aux joints de grains, résultant de la diffusion préférentielle du phosphore, ainsi que par l'élimination des impuretés métalliques via l'effet getter [7,89]. Ces mécanismes combinés prolongent la durée de vie des porteurs minoritaires et diminuent le courant de saturation de la diode, renforçant ainsi la performance électrique globale du dispositif [45,90].

Cependant, lorsque le dopage devient élevé, plusieurs effets dégradent V_{CO} . La forte concentration en phosphore augmente la recombinaison Auger et la vitesse de recombinaison en surface et aux interfaces. Dans les matériaux polycristallins, ce phénomène est accentué par la présence des joints de grains, qui introduisent des états électroniques dans la bande interdite et agissent comme des centres de recombinaison de type Shockley-Read-Hall. De manière critique, lorsque la zone de charge d'espace (ZCE) de la jonction p-n coïncide avec la position d'un joint de grains, l'effet délétère est amplifié : la recombinaison des porteurs photogénérés dans ces régions est fortement augmentée, ce qui élève le courant de saturation et réduit directement V_{CO} [91,92]. Ce mécanisme explique en partie la dégradation observée pour les émetteurs fortement dopés (P509) malgré la passivation initiale des défauts.

Ainsi, l'évolution de la tension en circuit-ouvert en fonction du dopage de l'émetteur montre un comportement non monotone : amélioration pour les dopages modérés, suivie d'une dégradation pour les dopages élevés. L'optimisation du profil de dopage doit donc viser à renforcer le champ électrique et à passiver efficacement les joints de grains, tout en évitant que la ZCE coïncide avec ces défauts, afin de limiter la recombinaison et maximiser V_{CO} dans les cellules en polysilicium.

En outre, afin d'améliorer les valeurs de la tension en circuit-ouvert, une étape d'hydrogénation a été mise en œuvre sur les cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium. Cette opération consiste à exposer la surface de l'émetteur n^+ à un plasma d'hydrogène généré par une source micro-onde de type MW-ECR (Electron Cyclotron Resonance), en faisant varier la puissance de décharge micro-onde P_{MW} . L'objectif de ce traitement est de favoriser la diffusion de l'hydrogène atomique au sein du matériau, en particulier aux joints de grains et aux interfaces, où se concentrent une forte densité de défauts électroniques.

IV. 4. 2 Influence de la puissance de décharge micro-onde sur la passivation des défauts dans les cellules solaires en polysilicium

L'évaluation de l'efficacité du traitement d'hydrogénation repose sur l'étude de l'influence de la puissance de décharge micro-onde P_{MW} sur les performances électriques des cellules solaires en polysilicium. Ce paramètre joue un rôle déterminant dans le procédé MW-ECR, puisqu'il contrôle à la fois la densité et l'énergie des espèces actives d'hydrogène générées dans le plasma, conditionnant ainsi leur diffusion dans le matériau et leur interaction avec les défauts présents dans le polysilicium, notamment aux joints de grains. En effet, l'augmentation de P_{MW} entraîne une élévation du degré d'ionisation du plasma d'hydrogène, conduisant à une densité accrue d'espèces ionisées, en particulier des ions H^+ , susceptibles de diffuser en profondeur dans le silicium et de participer efficacement à la passivation des défauts. Dans ce contexte, l'évolution de la tension en circuit ouvert V_{CO} a été étudiée en fonction de P_{MW} dans la gamme 200–650 W, tout en maintenant constantes les conditions expérimentales (flux d'hydrogène de 30 sccm, durée d'hydrogénation $t_H = 1h$ et température d'hydrogénation $T_H = 200^\circ C$). Les résultats présentés sur la figure IV.5 montrent une augmentation significative de V_{CO} , notamment pour les cellules dont l'émetteur n^+ est élaboré à partir de la source de dopage P508, traduisant une amélioration notable de la qualité électronique du matériau. Cette évolution peut être interprétée en distinguant plusieurs régimes physiques. À faible puissance (200–350 W), l'augmentation progressive de V_{CO} est attribuée à une passivation croissante des défauts, en particulier des liaisons pendantes aux joints de grains et aux interfaces, grâce à une diffusion accrue de l'hydrogène. Cette passivation réduit la densité des centres de recombinaison de type Shockley-Read-Hall, diminue le courant de saturation de la diode et améliore la durée de vie des porteurs minoritaires. Dans une plage intermédiaire (350–550 W), la courbe tend vers une saturation, traduisant un état où la majorité des défauts accessibles est déjà passivée, limitant ainsi les gains supplémentaires sur V_{CO} . Enfin, à forte puissance (> 550 W), un plateau, voire une légère dégradation de V_{CO} , peut apparaître en raison d'effets indésirables liés à l'excès d'énergie des espèces du plasma, tels que la création de nouveaux défauts, la dégradation de la surface de l'émetteur ou encore la désorption partielle de l'hydrogène incorporé. D'un point de vue microscopique, dans un plasma MW-ECR à basse pression, les électrons absorbent l'énergie micro-onde et induisent, par collisions avec les molécules H_2 , la formation d'espèces ionisées telles que H_3^+ et H^+ [79]. En raison de leur plus faible taux de recombinaison, les ions H^+ constituent l'espèce dominante et sont accélérés vers la surface sous l'effet du champ électrique de gaine et du champ magnétique divergent, favorisant leur incorporation dans le matériau [79,93]. L'augmentation de P_{MW} intensifie ainsi le flux d'ions H^+ atteignant la surface de l'émetteur n^+ ,

améliorant l'efficacité de la passivation des défauts [94]. Par ailleurs, la réduction des queues de bande, qui agissent comme des barrières pour les porteurs majoritaires et des centres de recombinaison pour les porteurs minoritaires, contribue également à l'amélioration de V_{CO} . L'ensemble de ces résultats, en accord avec la littérature [79,93–96], met en évidence l'existence d'une puissance micro-onde optimale permettant d'atteindre un compromis entre efficacité de passivation et préservation de l'intégrité structurale du matériau, soulignant ainsi l'importance d'un contrôle précis des paramètres du procédé MW-ECR pour l'optimisation des performances des cellules solaires en polysilicium.

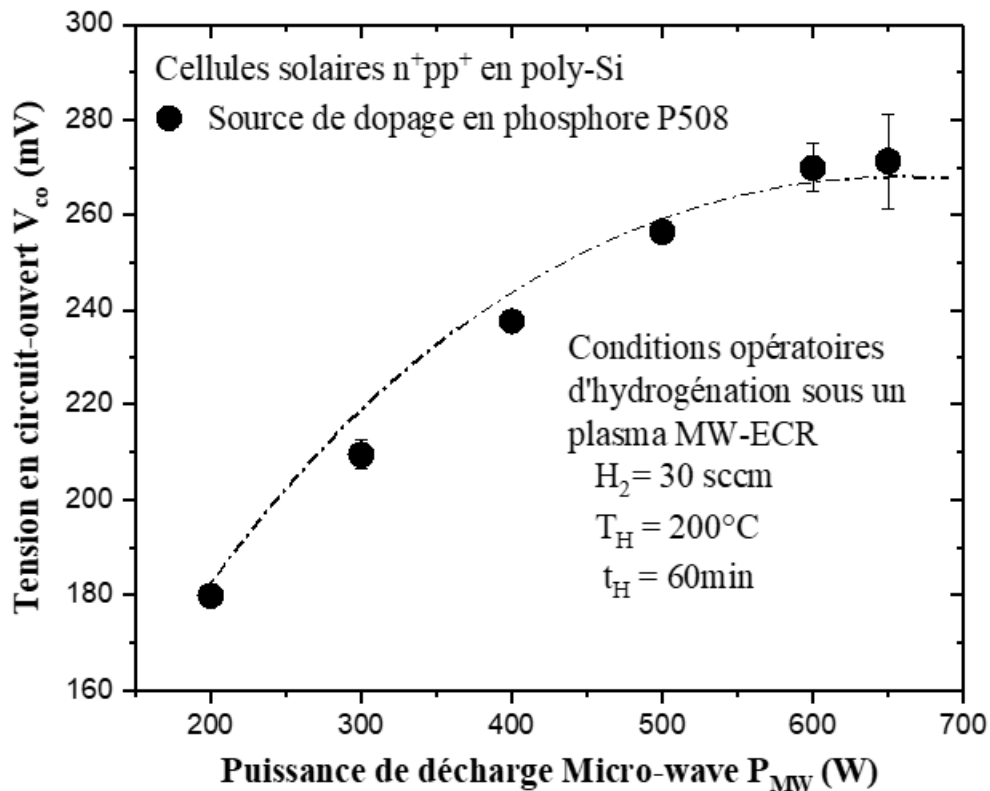


Figure IV. 5 : Effet de la puissance du plasma d'hydrogène MW-ECR sur la tension en circuit-ouvert des cellules photovoltaïques n^+pp^+ en poly-Si.

IV. 4. 3 Influence du dopage de la région de l'émetteur n^+ sur la passivation des défauts dans les cellules solaires en polysilicium

Le niveau de dopage de la région de l'émetteur n^+ d'une cellule solaire n^+pp^+ en polysilicium constitue un paramètre clé influençant l'efficacité de la passivation des défauts et, par conséquent, les performances électriques du dispositif. Afin d'analyser cet effet, l'évolution de la tension en circuit ouvert V_{CO} a été étudiée en fonction de la puissance de décharge micro-onde P_{MW} pour trois niveaux de dopage distincts de l'émetteur, correspondant aux sources P507, P508 et P509. Les

résultats présentés sur la figure IV. 6 montrent une augmentation significative et continue de V_{CO} pour les trois cas après un traitement d'hydrogénation de 60 min à 200 °C, confirmant ainsi l'efficacité globale du procédé MW-ECR mise en évidence dans la section précédente. En effet, comme discuté précédemment, l'augmentation de P_{MW} favorise la densité des espèces actives d'hydrogène, améliorant leur diffusion et la passivation des défauts, notamment aux joints de grains. Toutefois, l'amplitude de cette amélioration dépend fortement du niveau de dopage de l'émetteur. Les valeurs de V_{CO} les plus élevées sont obtenues pour le dopage le plus faible (P507), tandis qu'elles diminuent progressivement pour P508 et P509. Cette tendance s'explique par le fait qu'une concentration élevée en phosphore favorise la formation de complexes phosphore-hydrogène (P-H), qui piègent l'hydrogène et limitent sa diffusion en profondeur dans le polysilicium. Par conséquent, l'efficacité de la passivation des défauts volumique, en particulier aux joints de grains, est réduite dans les émetteurs fortement dopés. Cet effet est particulièrement marqué aux faibles puissances micro-ondes, où la quantité d'hydrogène disponible est limitée et devient insuffisante pour compenser les phénomènes de piégeage.

Par ailleurs, en cohérence avec les observations de la section précédente, une tendance à la saturation de V_{CO} est observée pour les trois niveaux de dopage lorsque P_{MW} atteint des valeurs élevées. Ce comportement traduit une limite dans le processus de passivation, liée à plusieurs mécanismes physiques. D'une part, l'accumulation d'hydrogène sous la surface de l'émetteur n^+ peut conduire à la formation de molécules H_2 , qui se regroupent sous forme de platelets, constituant des barrières à la diffusion de l'hydrogène en volume. D'autre part, une puissance micro-onde excessive peut induire la génération de nouveaux défauts au sein des grains ou à leurs interfaces, dégradant ainsi la qualité électronique du matériau. Ces effets combinés limitent les gains supplémentaires en termes de réduction du courant de saturation et conduisent à une stabilisation, voire une légère dégradation, de V_{CO} .

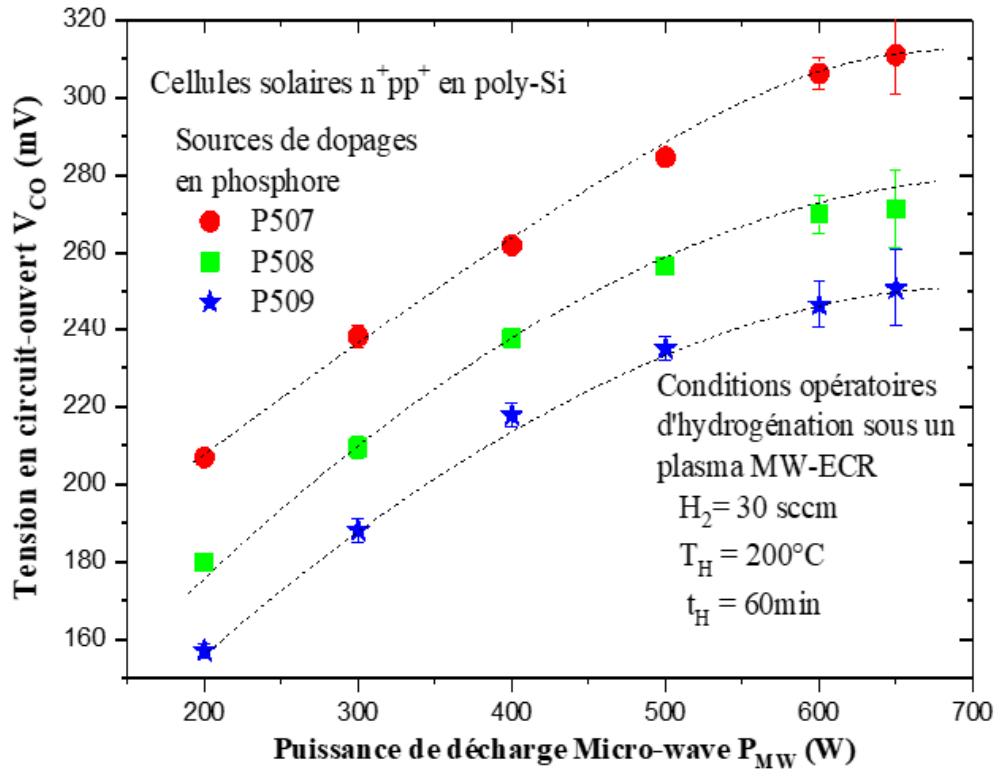


Figure IV. 6 : Influence de la puissance du plasma d'hydrogène MW-ECR sur la tension en circuit ouvert (V_{CO}) des cellules photovoltaïques n^+p-p^+ en poly-Si pour différents niveaux de dopage de l'émetteur (P507, P508 et P509).

Ainsi, l'analyse conjointe de l'influence de la puissance micro-onde et du niveau de dopage de l'émetteur met en évidence un compromis essentiel entre la disponibilité de l'hydrogène actif et sa capacité de diffusion dans le matériau. Elle souligne que, bien que l'augmentation de P_{MW} améliore globalement la passivation des défauts, un dopage trop élevé de l'émetteur n^+ limite cette efficacité en favorisant des mécanismes de piégeage et en réduisant la pénétration de l'hydrogène. Ces résultats confirment l'importance d'optimiser simultanément les paramètres de dopage et de traitement plasma afin de maximiser la tension en circuit ouvert et, plus généralement, les performances des cellules solaires en polysilicium.

IV. 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la région de l'émetteur n^+ sur la passivation des défauts par l'hydrogène dans les cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium. À cet effet, une attention particulière a été portée au rôle de l'hydrogène en tant qu'espèce active, agissant simultanément sur le dopant (phosphore) et sur les défauts structuraux du matériau. Ces deux aspects ont été analysés de manière complémentaire à travers des traitements d'hydrogénation par plasma à décharge micro-

ondes assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR), appliqués à la fois à des cellules solaires en polysilicium et à des diodes Schottky à base de silicium monocristallin. Cette approche a permis de suivre respectivement l'évolution de la tension en circuit ouvert V_{CO} et le profil de désactivation du phosphore.

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence le rôle déterminant du dopage de la région de l'émetteur et des conditions d'hydrogénation dans les performances électriques du dispositif. Avant hydrogénation, il a été montré que, si des niveaux de dopage modérés permettent de renforcer le champ électrique de la jonction p-n et d'améliorer la conductivité de l'émetteur, une forte concentration en phosphore conduit à une dégradation de V_{CO} , principalement en raison de l'augmentation des recombinaisons, en particulier aux joints de grains et aux interfaces du polysilicium.

Après hydrogénation, une amélioration significative de V_{CO} est observée pour l'ensemble des cellules étudiées, traduisant une passivation efficace des défauts. Cette amélioration est attribuée à la neutralisation des liaisons pendantes, notamment aux joints de grains, ainsi qu'à la réduction des queues de bande, conduisant à une diminution du courant de saturation et à une augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires. L'étude de l'influence de la puissance de décharge micro-onde P_{MW} a permis de mettre en évidence différents régimes : une augmentation de V_{CO} aux faibles et moyennes puissances, liée à une passivation progressive des défauts, suivie d'une saturation, voire d'une légère dégradation à forte puissance, attribuée à des effets indésirables tels que la création de nouveaux défauts ou la limitation de la diffusion de l'hydrogène.

Par ailleurs, l'influence du niveau de dopage de l'émetteur apparaît déterminante dans l'efficacité du traitement. Les cellules faiblement dopées (P507) présentent les meilleures performances en termes de V_{CO} , tandis que les émetteurs fortement dopés (P509) montrent une amélioration plus limitée. Ce comportement s'explique par la formation de complexes phosphore-hydrogène (P-H), qui piègent l'hydrogène et freinent sa diffusion en profondeur, réduisant ainsi l'efficacité de la passivation des défauts volumique. En outre, la saturation de V_{CO} observée à forte puissance micro-onde, d'autant plus précoce que le dopage est élevé, est attribuée à l'accumulation d'hydrogène sous forme moléculaire H_2 à proximité de la surface du silicium. Cette accumulation conduit à la formation de platelets, qui constituent des barrières à la diffusion de l'hydrogène en volume. Dans ces conditions, l'hydrogène H^+ tend à se neutraliser en hydrogène atomique H^0 , favorisant la formation d'espèces moléculaires plutôt que celle de l'ion négatif H^- reconnu comme l'espèce la plus mobile dans le silicium de type n. Cette interprétation est confortée par l'évolution

du coefficient de diffusion de l'hydrogène D_H -, estimé au voisinage des fronts de diffusion hydrogène-phosphore.

Ainsi, l'ensemble de ces résultats met en évidence l'existence d'un compromis fondamental entre le niveau de dopage de l'émetteur et les conditions d'hydrogénation. L'optimisation conjointe de ces paramètres apparaît essentielle pour maximiser la passivation des défauts, favoriser la diffusion efficace de l'hydrogène et, par la suite, améliorer la tension en circuit ouvert ainsi que les performances globales des cellules solaires en polysilicium.

IV. 6 Références bibliographiques

- [1] **Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems**, Photovoltaics Report, Fraunhofer ISE, Freiburg, Germany (2023)
- [2] **K. Taretto**, U. Rau, J. H. Werner, *Journal of Applied Physics*, 93, 5447 (2003)
- [3] **L. Carnel**, H. F. W. Dekkers, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, *IEEE Electron Device Letters*, 27, 163 (2006)
- [4] **L. A. Verhoef**, P. P. Michiels, W. C. Sinke, C. M. M. Denisse, M. Hendriks, R. J. C. Van Zolingen, *Applied Physics Letters*, 57, 2704 (1990)
- [5] **S. J. Pearton**, J. W. Corbett, T. S. Shi, *Applied Physics A*, 43, 153 (1987)
- [6] **A. Frova**, M. Capizzi, *Thin Solid Films*, 193, 211 (1990)
- [7] **A. Slaoui**, E. Pihan, I. Ka, N. A. Mbow, S. Roques, J. M. Koebel, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2087 (2006)
- [8] **D. Madi**, P. Prathap, A. Focsa, A. Slaoui, B. Birouk, *Applied Physics A*, 99, 729 (2010)
- [9] **L. Song**, L. Mai, S. Wenham, *Solar Energy*, 122, 341 (2015)
- [10] **L. Song**, *Applied Physics A*, 122, 930 (2016)
- [11] **L. Song**, A. Wenham, S. Wenham, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 149, 221 (2016)
- [12] **L. Song**, X. Zheng, J. Fu, Z. Ji, *Journal of Alloys & Compounds*, 698, 892 (2017)
- [13] **J. D. Bernstein**, S. Qin, C. Chan, T. J. King, *IEEE Electron Device Letters*, 16, 421 (1995)
- [14] **T. W. Hickmott**, *Journal of Applied Physics*, 48, 723 (1977)
- [15] **P. Sana**, A. Rohatgi, J. P. Kalejs, R. O. Bell, *Applied Physics Letters*, 64, 97 (1994)
- [16] **G. P. Pollack**, W. F. Richardson, S. D. S. Malhi, T. Bonifield, H. Shichijo, S. Banerjee, *IEEE Electron Device Letters*, 5, 468 (1984)
- [17] **B. W. H. Van De Loo**, B. Macco, M. Schnabel, M. K. Stodolny, A. A. Mewe, D. L. Young, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 215, 110592 (2020)
- [18] **T. I. Kamins**, P. J. Marcoux, *IEEE Electron Device Letters*, 1, 159 (1980)
- [19] **I. W. Wu**, A. G. Lewis, T. Y. Huang, A. Chiang, *IEEE Electron Device Letters*, 10, 123 (1989)
- [20] **J. I. Polzin**, B. Hammann, T. Niewelt, W. Kwapil, M. Hermle, F. Feldmann, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 230, 111267 (2021)
- [21] **A. Hara**, K. Kitahara, Hydrogenation of Polycrystalline Silicon Thin-Film Transistors, in *New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications*, edited by M.T. Ravanchi, InTech (2017)
- [22] **T. N. Truong**, D. Yan, C. Samundsett, R. Basnet, M. Tebyetekerwa, L. Li, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 5554 (2019)
- [23] **A. F. I. Morral**, P. R. I. Cabarrocas, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299, 196 (2002)
- [24] **K. Madhavi**, M. Ghosh, G. Mohan Rao, R. Padma Suvarna, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 1904 (2020)
- [25] **D. Madi**, A. Focsa, S. Roques, S. Schmitt, A. Slaoui, B. Birouk, *Energy Procedia*, 2, 151 (2010)
- [26] **D. Madi**, P. Prathap, A. Slaoui, *Applied Physics A*, 118, 231 (2015)
- [27] **S. K. Estreicher**, L. Throckmorton, D. S. Marynick, *Physical Review B*, 39, 13241 (1989)
- [28] **N. M. Johnson**, C. Herring, D. J. Chadi, *Physical Review B*, 56, 769 (1986)
- [29] **N. H. Nickel**, *Microelectronics Reliability*, 47, 899 (2007)
- [30] **K. Bergman**, M. Stavola, S. J. Pearton, J. Lopata, *Physical Review B*, 37, 2770 (1988)
- [31] **N. P. Johnson**, F. Ponce, R. Street, R. Nemanich, *Physical Review B*, 35, 4166 (1987)
- [32] **N. M. Johnson**, *Physical Review B*, 31, 5525 (1985)
- [33] **N. M. Johnson**, M. D. Moyer, *Applied Physics Letters*, 46, 787 (1985)
- [34] **S. Muto**, S. Takeda, M. Hirata, *Philosophical Magazine A*, 72, 1057 (1995)
- [35] **N. H. Nickel**, W. B. Jackson, J. Walker, *Physical Review B*, 53, 7750 (1996)
- [36] **N. H. Nickel**, W. B. Jackson, J. Walker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227, 885 (1998)
- [37] **N. H. Nickel**, N. M. Johnson, W. B. Jackson, *Applied Physics Letters*, 62, 3285 (1993)

- [38] **N. H. Nickel**, G. B. Anderson, J. Walker, Solid State Communications, 99, 427 (1996)
- [39] **N. Fukata**, S. Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, Journal of Applied Physics, 101, 046107 (2007)
- [40] **Y. Ma**, Y. L. Huang, W. Dungen, R. Job, W. R. Fahrner, Physical Review B, 72, 085321 (2005)
- [41] **K. Murakami**, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, Physical Review Letters, 77, 3161 (1996)
- [42] **A. Royal**, F. Mazen, F. Gonzatti, M. Veillerot, A. Claverie, Materials Science in Semiconductor Processing, 67, 118 (2017)
- [43] **R. E. Pritchard**, M. J. Ashwin, J. H. Tucker, R. C. Newman, E. C. Lightowers, M. J. Binns, Physical Review B, 56, 13118 (1997)
- [44] **D. K. Schroder**, Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd edition, Wiley, New Jersey, USA (2015)
- [45] **S. M. Sze**, K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA (2007)
- [46] **S. J. Moloi**, M. McPherson, Radiation Physics & Chemistry, 85, 73 (2013)
- [47] **C. G. Van De Walle**, J. Neugebauer, Nature, 423, 626 (2003)
- [48] **J. Weber**, S. Knack, O. V. Feklisova, N. A. Yarykin, E. B. Yakimov, Microelectronic Engineering, 66, 320 (2003)
- [49] **J. Weber**, Physica Status Solidi C, 5, 535 (2008)
- [50] **J. I. Pankove**, N. M. Johnson, Semiconductors & Semimetals, 1, 1 (1991)
- [51] **X. Gao**, B. Guan, A. Mesli, K. Chen, Y. Dan, Nature Communications, 9, 118 (2018)
- [52] **T. Clarysse**, D. Vanhaeren, I. Hoflijk, W. Vandervorst, Materials Science & Engineering: R: Reports, 47, 123 (2004)
- [53] **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi, M. S. Aida, M. A. Saeed, Applied Physics A, 124, 697 (2018)
- [54] **K. J. Chang**, D. J. Chadi, Physical Review Letters, 60, 1422 (1988)
- [55] **P. C. Srivastava**, U. P. Singh, Bulletin of Materials Science, 19, 3950 (1996)
- [56] **B. Sopori**, X. Deng, J. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S. Estreicher, Solar Energy Materials & Solar Cells, 41–42, 159 (1996)
- [57] **C. G. Van De Walle**, J. Neugebauer, Annual Review of Materials Research, 36, 179 (2006)
- [58] **T. Clarysse**, D. Vanhaeren, I. Hoflijk, W. Vandervorst, Materials Science & Engineering: R: Reports, 47, 123 (2004)
- [59] **E. E. Haller**, Semiconductor Science & Technology, 6, 73 (1991)
- [60] **C. Ghica**, L. C. Nistor, B. Mironov, S. Vizireanu, Romanian Reports in Physics, 62, 329 (2010)
- [61] **N. H. Nickel**, G. B. Anderson, N. M. Johnson, J. Walker, Physical Review B, 62, 8012 (2000)
- [62] **L. Song**, Z. Hu, D. Lin, D. Yang, X. Yu, Journal of Physics D: Applied Physics, 55, 453002 (2022)
- [63] **R. Rizk**, P. De Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, Physical Review B, 44, 6141 (1991)
- [64] **W. Beyer**, P. Hapke, U. Zastrow, Materials Research Society Proceedings, 467, 343 (1997)
- [65] **C. P. Herrero**, M. Stutzmann, A. Breitschwerdt, P. V. Santos, Physical Review B, 41, 1054 (1990)
- [66] **A. Van Wieringen**, N. Warmoltz, Physica, 22, 849 (1956)
- [67] **J. I. Pankove**, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser, R. O. Wance, Physical Review Letters, 51, 2224 (1983)
- [68] **N. M. Johnson**, Semiconductors & Semimetals, 7, 113 (1991)
- [69] **R. Gemma**, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, A. Pundt, Scripta Materialia, 67, 903 (2012)
- [70] **S. Mahdid**, D. Madi, M. Samah, P. Pathi, Indian Journal of Physics, 98, 1313 (2024)
- [71] **N. M. Johnson**, Applied Physics Letters, 47, 874 (1985)
- [72] **C. G. Van De Walle**, Physica B: Condensed Matter, 170, 21 (1991)

- [73] **S. J. Pearton**, J. W. Corbett, M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Springer (1992)
- [74] **S. Estreicher**, *Materials Science & Engineering: R: Reports*, 14, 319 (1995)
- [75] **P. C. Srivastava**, D. E. Tripathi, S. Chandra, *Semiconductor Science & Technology*, 3, 1022 (1988)
- [76] **C. G. Van De Walle**, Y. Bar-Yam, S. T. Pantelides, *Physical Review Letters*, 60, 2761 (1988)
- [77] **A. W. R. Leitch**, V. Alex, J. Weber, *Physical Review Letters*, 81, 421 (1998)
- [78] **K. Murakami**, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, *Physical Review Letters*, 77, 3161 (1996)
- [79] **S. F. Yoon**, K. H. Tan, Q. Zhang, M. Rusli, J. Ahn, L. Valeri, *Vacuum*, 61, 29 (2001)
- [80] **C. Herring**, N. M. Johnson, C. G. Van De Walle, *Physical Review B*, 64, 125209 (2001)
- [81] **P. Hamer**, B. Hallam, R. S. Bonilla, P. P. Altermatt, P. Wilshaw, S. Wenham, *Journal of Applied Physics*, 123, 043108 (2018)
- [82] **N. M. Johnson**, C. Herring, *Physical Review B*, 43, 14297 (1991)
- [83] **P. Deák**, L. C. Snyder, J. L. Lindström, J. W. Corbett, S. J. Pearton, A. J. Tavendale, *Physics Letters A*, 126, 427 (1988)
- [84] **P. Deák**, L. C. Snyder, J. W. Corbett, *Physical Review B*, 37, 6887 (1988)
- [85] **Y. L. Huang**, Y. Ma, R. Job, W. R. Fahrner, *Applied Physics Letters*, 86, 131911 (2005)
- [86] **D. Grozdanić**, O. Milat, B. Rakvin, B. Pivac, A. Slaoui, R. Monna, *Vacuum*, 61, 257 (2001)
- [87] **D. Angermeier**, R. Monna, S. Bourdais, A. Slaoui, J. C. Muller, *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*, 6, 219 (1998)
- [88] **B. Ai**, C. Liu, X. Liang, H. Shen, *Chinese Science Bulletin*, 55, 2057 (2010)
- [89] **K. Adamczyk**, R. Søndena, G. Stokkan, E. Looney, M. Jensen, B. Lai, *Journal of Applied Physics*, 123, 055705 (2018)
- [90] **C. Claeys**, E. Simoen, *Metal Impurities in Silicon and Germanium-Based Technologies*, Springer Series, 351 (2018)
- [91] **K. Kurobe**, Y. Ishikawa, Y. Yamamoto, T. Fuyuki, H. Matsunami, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65, 201 (2001)
- [92] **F. Ye**, Y. Li, X. Jia, H. Guo, X. Wang, J. Ding, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 190, 30 (2019)
- [93] **E. Hyman**, K. Tsang, A. Drobot, B. Lane, J. Casey, R. Post, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces & Films*, 12, 1474 (1994)
- [94] **R. Rizk**, P. De Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, *Physica B: Condensed Matter*, 170, 129 (1991)
- [95] **T. Unagami**, T. Takeshita, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36, 529 (1989)
- [96] **R. A. Ditzio**, G. Liu, S. J. Fonash, B.-C. Hsieh, D. W. Greve, *Applied Physics Letters*, 56, 1140 (1990)

Conclusion générale

Le présent travail de thèse a permis d'établir une analyse approfondie et cohérente des propriétés structurales, électriques et optiques des films de silicium polycristallin, ainsi que des mécanismes physiques régissant les performances des cellules solaires qui en sont issues. L'étude des défauts, qu'ils soient volumiques ou localisés aux joints de grains, a mis en évidence leur rôle central dans la formation d'états électroniques dans la bande interdite et dans les phénomènes de recombinaison non radiative de type Shockley-Read-Hall. Ces phénomènes constituent l'un des principaux verrous limitant les performances des dispositifs photovoltaïques en polysilicium, en particulier à travers la dégradation de la tension en circuit ouvert V_{CO} .

Dans ce contexte, la passivation par l'hydrogène apparaît comme une stratégie incontournable pour réduire la densité de ces défauts. Les résultats obtenus ont clairement montré que l'hydrogène, en interagissant avec les liaisons pendantes au niveau des joints de grains et des défauts intra-granulaires, permet de neutraliser les centres actifs de recombinaison, de diminuer le courant de saturation et d'améliorer significativement la durée de vie des porteurs de charge minoritaires. Cette amélioration se traduit directement par une augmentation des performances électriques des cellules, notamment de V_{CO} .

Par ailleurs, le rappel des principes fondamentaux de la conversion photovoltaïque et de leur mise en œuvre dans les cellules solaires au silicium a permis de situer l'importance de l'architecture n^+pp^+ , notamment dans le cas du polysilicium. Il en ressort que la maîtrise du profil de dopage, de la profondeur de jonction et des mécanismes de recombinaison constitue un levier essentiel pour optimiser la collecte des porteurs photogénérés et améliorer le rendement de conversion. Les particularités structurales du polysilicium, en particulier la présence des joints de grains, confèrent à ces dispositifs des comportements spécifiques nécessitant des stratégies d'optimisation adaptées.

L'étude expérimentale menée au sein du laboratoire ICUBE de l'université de Strasbourg-France, reposant sur l'élaboration et l'hydrogénation des cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium et des diodes Schottky en silicium monocristallin, ainsi que sur l'utilisation des techniques de caractérisation telles que la mesure de la tension en circuit-ouvert (V_{CO}), de la résistance carrée et des caractéristiques capacité-tension, a permis de mettre en évidence le rôle central du dopage de l'émetteur et des traitements d'hydrogénation. Avant hydrogénation, il a été montré que si un dopage modéré de l'émetteur améliore le champ électrique de la jonction et la conductivité, un dopage

excessif entraîne une augmentation des recombinaisons, notamment aux joints de grains, conduisant à une dégradation de V_{CO} .

Après hydrogénation par plasma à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR), une amélioration significative des performances a été observée, traduite par une augmentation notable de V_{CO} . Cette amélioration est attribuée à la passivation des défauts, en particulier des liaisons pendantes, ainsi qu'à la réduction des queues de bande. L'influence de la puissance de décharge micro-onde a révélé l'existence de régimes distincts : une amélioration progressive des performances à faible et moyenne puissance, suivie d'une saturation, voire d'une dégradation à forte puissance, liée à des phénomènes tels que la création de nouveaux défauts ou la limitation de la diffusion de l'hydrogène.

De plus, l'étude a mis en évidence l'interaction étroite entre le dopage en phosphore et l'hydrogène. La formation de complexes phosphore–hydrogène (P–H) limite la diffusion de l'hydrogène en volume, en particulier dans les émetteurs fortement dopés, réduisant ainsi l'efficacité de la passivation. À forte puissance micro-onde, l'accumulation d'hydrogène sous forme moléculaire (H_2) conduit à la formation de platelets agissant comme des barrières à la diffusion. Dans ces conditions, la transformation de l'hydrogène H^+ en hydrogène atomique H^0 favorise la formation d'espèces moléculaires au détriment de l'ion H^- , reconnu comme l'espèce la plus mobile dans le silicium de type n. Ces observations sont confirmées par l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène D_{H^-} , estimé au voisinage des fronts de diffusion hydrogène–phosphore.

Ainsi, l'ensemble de ces résultats met en évidence un compromis fondamental entre le niveau de dopage de l'émetteur et les conditions d'hydrogénation. L'optimisation conjointe de ces paramètres apparaît essentielle pour maximiser la passivation des défauts, améliorer la diffusion de l'hydrogène et, en conséquence, optimiser la tension en circuit ouvert et les performances globales des cellules solaires en polysilicium.

À la lumière des résultats obtenus, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour prolonger ce travail. Il serait tout d'abord pertinent d'explorer des stratégies d'hydrogénation plus sophistiquées, notamment via des traitements multi-étapes ou assistés par champ électrique, qui apparaissent essentielles pour améliorer la diffusion de l'hydrogène tout en limitant la formation des complexes P–H. Parallèlement, le recours à des méthodes de passivation hybrides, combinant hydrogène et couches diélectriques telles que $SiN_x:H$ ou Al_2O_3 , constitue une voie prometteuse pour renforcer l'efficacité et la stabilité des dispositifs. En complément, une meilleure maîtrise des profils de dopage de l'émetteur, à travers des approches telles que le dopage sélectif ou l'épitaxie contrôlée,

permettrait de réduire les pertes par recombinaison tout en conservant de bonnes propriétés de conduction. Enfin, le développement de modèles numériques multi-échelle, couplant les approches de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et les modèles de diffusion–réaction, offrirait des outils prédictifs puissants pour optimiser les conditions de passivation et guider la conception de cellules photovoltaïques en polysilicium à haut rendement.

Résumé

La motivation des travaux menés dans cette thèse réside dans la volonté de renforcer les potentialités qu'offrent les films de silicium polycristallin (poly-Si) en couches minces pour des applications photovoltaïques. Dans cette perspective, la passivation des défauts inter- et intra-grains par l'hydrogène s'avère d'une importance primordiale. Toutefois, l'amélioration des propriétés électriques de ces films s'accompagne d'un phénomène de désactivation du dopant suite à la formation de complexes dopant–hydrogène. Dès lors, la concentration active des dopants apparaît comme un paramètre déterminant susceptible d'influencer de manière significative les propriétés électroniques des dispositifs à base de silicium. Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail consiste à étudier la région de l'émetteur n^+ d'une cellule photovoltaïque n^+pp^+ à base de silicium polycristallin en vue d'une passivation efficace des défauts par l'hydrogène. Les traitements d'hydrogénation ont été exécutés dans le réacteur PECVD via des plasmas à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR). Par ailleurs, l'hydrogène joue un rôle dual en passivant les défauts du polysilicium tout en induisant la désactivation du phosphore. C'est pourquoi nous avons choisi de dissocier ces deux effets simultanés. Ainsi, nous avons exploré la désactivation du phosphore sur des diodes Schottky en mono-silicium, tandis que la passivation des défauts a été effectuée dans des cellules solaires n^+pp^+ en polysilicium. L'effet de la puissance micro-onde P_{MW} d'hydrogénation sur la passivation des défauts pour divers niveaux de dopage de la région de l'émetteur n^+ a été soigneusement examiné. Aussi, le processus de diffusion de l'hydrogène dans les diodes Schottky est mis en avant via la désactivation du phosphore. Dans ce contexte, l'activation/désactivation du dopant dans les diodes Schottky a été mesurée via les mesures C-V en analysant la variation apparente du profil de dopage du phosphore avant et après hydrogénation alors que l'efficacité de la passivation des défauts a été vérifiée par l'évolution de la tension en circuit-ouvert (V_{CO}) mesurée sur des cellules n^+pp^+ à base de poly-Si. Les résultats obtenus mettent clairement en évidence le rôle déterminant du dopage de la région de l'émetteur et des conditions d'hydrogénation dans les performances électriques du dispositif. Après hydrogénation, une amélioration significative de V_{CO} est observée pour l'ensemble des cellules étudiées, traduisant une passivation efficace des défauts. Cette amélioration est attribuée à la neutralisation des liaisons pendantes, notamment aux joints de grains, ainsi qu'à la réduction des queues de bande, conduisant à une diminution du courant de saturation et à une augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires. Par ailleurs, l'influence du niveau de dopage de l'émetteur apparaît déterminante dans l'efficacité du traitement. Les cellules faiblement dopées (P507) présentent les meilleures performances en termes de V_{CO} , tandis que les émetteurs fortement dopés (P509) montrent une amélioration plus limitée. Ce comportement s'explique par la formation de complexes phosphore–hydrogène (P–H), qui piègent l'hydrogène et freinent sa diffusion en profondeur, réduisant ainsi l'efficacité de la passivation des défauts volumiques.

Mots clés : Passivation ; Plasma ; Cellules photovoltaïques ; Hydrogénation

Abstract

The research presented in this thesis is motivated by the objective of enhancing the potential of thin-film polycrystalline silicon (poly-Si) for photovoltaic applications. In this context, the passivation of inter- and intra-grain defects by hydrogen is of paramount importance. However, improvements in the electrical properties of these films are accompanied by dopant deactivation resulting from the formation of dopant–hydrogen complexes. Consequently, the concentration of electrically active dopants emerges as a key parameter that can significantly influence the electrical properties of silicon-based devices. Within this framework, the primary objective of this work is to investigate the n^+ emitter region of an n^+pp^+ polycrystalline silicon photovoltaic cell, with the aim of achieving effective defect passivation through hydrogenation. The hydrogenation treatments were carried out in a PECVD reactor using microwave plasmas assisted by electron cyclotron resonance (MW-ECR). Moreover, hydrogen exhibits a dual role: it passivates defects in polysilicon while simultaneously inducing phosphorus deactivation. For this reason, these two concurrent effects were deliberately decoupled in the present study. Specifically, phosphorus deactivation was investigated using Schottky diodes fabricated on monocrystalline silicon, whereas defect passivation was examined in n^+pp^+ polycrystalline silicon solar cells. The effect of microwave power (P_{MW}) during hydrogenation on defect passivation was systematically analyzed for various doping levels in the n^+ emitter region. In parallel, hydrogen diffusion in Schottky diodes was elucidated through the study of phosphorus deactivation. In this regard, dopant activation and deactivation in Schottky diodes were characterized by capacitance–voltage (C–V) measurements, through analysis of the apparent variation in the phosphorus doping profile before and after hydrogenation. Meanwhile, the effectiveness of defect passivation was assessed by monitoring the evolution of the open-circuit voltage (V_{CO}) measured in n^+pp^+ poly-Si solar cells. The obtained results clearly demonstrate the critical role of emitter doping levels and hydrogenation conditions in determining the electrical performance of the devices. After hydrogenation, a significant improvement in the open-circuit voltage is observed across all investigated cells, indicating effective defect passivation. This enhancement is attributed to the neutralization of dangling bonds, particularly at grain boundaries, as well as to the reduction of band-tail states, leading to a decrease in saturation current and an increase in minority carrier lifetime. Furthermore, the doping level of the emitter is shown to be a decisive factor in the efficiency of the hydrogenation treatment. Lightly doped cells (P507) exhibit the highest open-circuit voltage performance, whereas heavily doped emitters (P509) show more limited improvement. This behavior is explained by the formation of phosphorus–hydrogen (P–H) complexes, which trap hydrogen and hinder its diffusion into the bulk, thereby reducing the effectiveness of bulk defect passivation.

Keywords : Passivation ; Plasma ; Photovoltaic cells ; Hydrogenation.