



HAL
open science

ALD pour les cellules photovoltaïques

Danièle Blanc-Pelissier, Nathanaelle Schneider

► **To cite this version:**

Danièle Blanc-Pelissier, Nathanaelle Schneider. ALD pour les cellules photovoltaïques. Les Techniques de l'Ingenieur, 2016, Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition). hal-01741546

HAL Id: hal-01741546

<https://hal.science/hal-01741546>

Submitted on 23 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ALD pour les cellules photovoltaïques

Atomic layer deposition for photovoltaics

par Danièle BLANC PELISSIER¹ et Nathanaelle SCHNEIDER²

¹ Chargée de Recherche CNRS

Institut des Nanotechnologies de Lyon, CNRS, INSA de Lyon et Université de Lyon, Villeurbanne, France

² Chargée de Recherche CNRS

Institut de Recherche et Développement de l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), UMR 7174 EDF-CNRS-Chimie ParisTech, Chatou, France, Institut du Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF)

Résumé : Dans cet article sont exposées les applications de la technique de dépôt de couches minces ALD (Atomic Layer Deposition) au domaine du photovoltaïque (PV). À l'issue d'un bref rappel sur la conversion PV et ses enjeux, la principale application industrielle de l'ALD au PV (couches de passivation pour les cellules solaires de 1^{re} génération en silicium cristallin) ainsi que différents exemples d'applications aux cellules de 2^e et 3^e générations sont présentés. Ils illustrent les différents atouts (uniformité, conformité de couches ultra-minces, ingénierie de matériaux) et limitations (vitesse de dépôt) de l'ALD pour le développement de cellules photovoltaïques performantes.

Abstract: *This article is dedicated to the applications of Atomic Layer Deposition (ALD) to the field of photovoltaics (PV). After a brief review of the PV conversion and its issues, the main industrial use of ALD to PV (passivation layers on 1st generation crystalline silicon solar cells), as well as various examples of applications for the 2nd and 3rd solar cell generations are presented. They illustrate the various advantages (uniformity, conformity of ultra-thin layers, material engineering) and the limitations (deposition rate) of ALD for the development of efficient solar cells.*

Mots-clés : ALD, cellule photovoltaïque, passivation, interfaces, ingénierie de matériaux

Keywords: *ALD, solar cell, passivation, interfaces, material engineering*

Table des matières

Introduction	3
1 Contexte : les filières et les besoins du photovoltaïque	4
1.1 Le principe de la conversion photovoltaïque et les principales filières technologiques	4
1.2 Les atouts et les défis de l'ALD pour le photovoltaïque	6
2 Passivation des cellules photovoltaïques en silicium cristallin à haut rendement	7
2.1 L'enjeu : une amélioration constante du rendement de conversion des cellules photovoltaïques	7
2.2 Les mécanismes de passivation de surface de silicium	8
2.3 Les dépôts d'Al ₂ O ₃ sur silicium par ALD	9
2.3.1 La préparation des substrats de silicium	10
2.3.2 Les conditions de dépôt d'Al ₂ O ₃	10
2.3.3 Effet des paramètres de dépôt sur la passivation de surface du silicium	11
2.4 Réalisations industrielles	13
2.5 Applications avancées	15
2.5.1 Le "black silicon" : une voie possible pour optimiser le confinement optique du spectre solaire dans les cellules photovoltaïques	15
2.5.2 Passivation des contacts électriques	16
2.5.3 Les multi-couches et les structures nano-lamellaires	17
3 Applications de l'ALD pour les cellules solaires de deuxième (couches minces) et troisième (concepts avancés) générations	19
3.1 Les couches tampons pour les cellules CIGS	19
3.1.1 Architecture d'une cellule CIGS et rôle de la couche tampon	19
3.1.2 Couches tampons alternatives par ALD	20
3.2 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	22
3.3 L'ALD pour les architectures photovoltaïques nanostructurées	23
3.3.1 Couches barrières et enrobage pour cellules à colorants	23
3.3.2 Synthèse d'absorbants sous forme de couches ultra-fines ou de boîtes quantiques	24
3.3.3 L'ALD pour les cellules tandems	25
Conclusion	25
Glossaire	26
Sigles, notations et symboles	26

Introduction

La conversion photovoltaïque (PV) est une composante incontournable du mix énergétique et connaît une très forte croissance grâce aux baisses de coûts combinées aux politiques de soutien et aux avancées technologiques. Cet article analyse la contribution du "dépôt par couche atomique" ou ALD (Atomic Layer Deposition) aux technologies de cellules solaires.

L'ALD est une technique de dépôt chimique en phase vapeur qui permet la croissance de matériaux inorganiques en couche ultra-minces, uniformes, conformes, d'épaisseur sub-nanométrique. Basée sur l'introduction séquentielle de précurseurs, elle met en jeu des réactions chimiques de surface et des mécanismes de saturation auto-limitants qui permettent une ingénierie de matériaux à l'échelle atomique.

Les applications de l'ALD pour le PV sont diverses, avec des degrés de maturité différents : de la passivation de cellules de type industriel en silicium aux nouvelles architectures innovantes. Cet article présente les principales utilisations de l'ALD pour le PV et discute des atouts et des limites du procédé dans un domaine où toute innovation doit satisfaire aux contraintes de coûts, de dimensions et de stabilité dans le temps.

Nota : le lecteur trouvera en fin d'article un tableau des sigles, notations et symboles utilisés tout au long de l'article.

Points clés

Domaine : Techniques de dépôt de couches minces.

Degré de diffusion de la technologie : Croissance

Technologies impliquées : Dépôt par couche atomique (ALD, Atomic Layer Deposition)

Domaines d'application : Photovoltaïque

Principaux acteurs français :

- *Pôles de compétitivité : Tenerrdis*
- *Centres de compétence : CEA-INES, IPVF, Institut des Nanotechnologies de Lyon, IRDEP, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (Lille), Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (Grenoble)*
- *Industriels : Air Liquide, EDF, Encapsulix, Enhélios*

Autres acteurs dans le monde :

Argonne National Laboratory, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Eindhoven University of Technology, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Stanford University, Nanyang Technological University, Uppsala University, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Beneq, Levitech, Picosun, SolayTec, Solliance, TNO.

Contact : daniele.blanc@insa-lyon.fr, n.schneider@chimie-paristech.fr,

1 Contexte : les filières et les besoins du photovoltaïque

1.1 Le principe de la conversion photovoltaïque et les principales filières technologiques

Le principe de la conversion de la lumière en électricité peut être résumé de la façon suivante : les photons incidents d'énergie suffisante sont absorbés et créent des charges électriques mobiles dans le matériau, qui sont séparées et transportées vers les contacts métalliques pour être utilisées dans un circuit électrique extérieur. Une description détaillée des principes de la conversion photovoltaïque peut être trouvée dans [BE8578].

Les cellules photovoltaïques peuvent être classées en différentes catégories suivant les matériaux absorbés utilisés et/ou leur mise en forme. On distingue généralement les cellules en silicium cristallin (souvent appelées cellules de 1^{re} génération qui représentent environ 90% de la production), les cellules en couches minces inorganiques ou organiques (dites de 2^e génération représentant environ 10% de la production) et enfin les cellules de 3^e génération qui englobent les cellules à base de semi-conducteurs III-V (multi-jonctions à très haut rendement) et les concepts avancés.

Une cellule photovoltaïque standard en silicium est constituée d'une plaquette (wafer) de silicium de type p (surface 156 x 156 mm², épaisseur ~ 180 µm) qui assure la fonction d'absorbeur. Un collecteur d'électrons (émetteur) est formé en face avant par diffusion de phosphore (zone n⁺). Un collecteur de trous en face arrière est réalisé grâce à un champ répulsif pour les électrons (zone p⁺), obtenu par diffusion de la pâte de sérigraphie à base d'aluminium qui constitue le contact électrique en face arrière de la cellule. Les contacts électriques en face avant sont également réalisés par sérigraphie de pâtes à base d'argent. Un schéma de cellule standard est représenté sur la Figure 1.

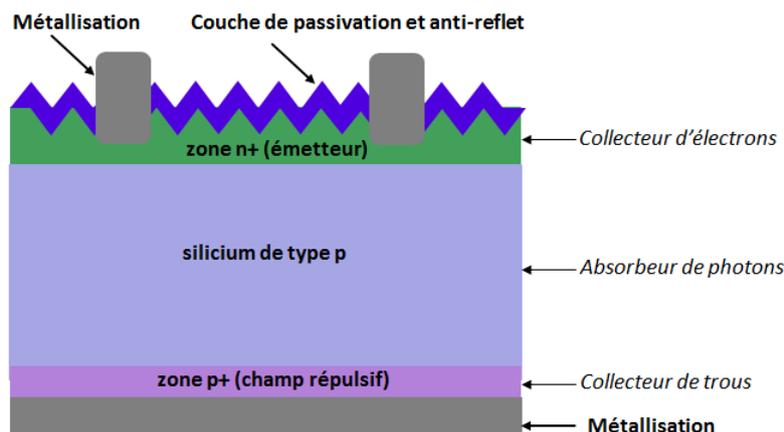


Figure 1 - Schéma d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p (dopé au bore)

Depuis quelques années, on assiste au développement de cellules en silicium de type n, moins sensibles aux impuretés métalliques et à la dégradation photo-induite, et qui ont donc un rendement de conversion potentiellement supérieur à des cellules en silicium de type p. Dans ce cas, la structure est inversée avec le collecteur de trous en face avant (dopage bore pour une zone p⁺) et les collecteurs d'électrons en face arrière

(dopage phosphore pour une zone n⁺).

Le paramètre microscopique le plus couramment utilisé pour qualifier l'absorbeur et son évolution au cours de la fabrication de la cellule, est la durée de vie τ (en s) des porteurs de charge. Ce paramètre représente le temps moyen entre la génération des charges libres par la lumière incidente et leur disparition par des mécanismes de recombinaison ; il permet donc de décrire certains processus qui influencent le rendement η de la cellule. On distingue la durée de vie des porteurs générés dans le volume de l'absorbeur τ_v (influencée par la concentration en défauts et en impuretés dans le matériau) et celle des porteurs proches des surfaces τ_s (zones présentant des discontinuités et des liaisons non satisfaites). La durée de vie des porteurs de charge est le plus souvent mesurée par décroissance de photoconductivité qui donne accès à une durée de vie effective τ_{eff} telle que :

$$1/\tau_{eff} = 1/\tau_v + 1/\tau_s$$

Un exemple de cartographie de durées de vie effective mesurées sur un wafer de silicium de type p, de résistivité 0,8 $\Omega \cdot \text{cm}$, recouvert d'une couche mince d'alumine est donné dans la Figure 2. Bien que la notion de durée de vie des porteurs soit complexe, en particulier du fait de sa variation avec le niveau d'injection, il est possible de donner des ordres de grandeurs de τ_v et τ_s . Pour les substrats de silicium monocristallin de "bonne qualité", utilisés pour les cellules industrielles, on peut estimer $\tau_v \geq 100 \mu\text{s}$. De même pour des substrats de silicium correctement passivés on peut estimer $\tau_s \geq 100 \mu\text{s}$ (substrats non dopés et d'épaisseur proche de 200 μm).

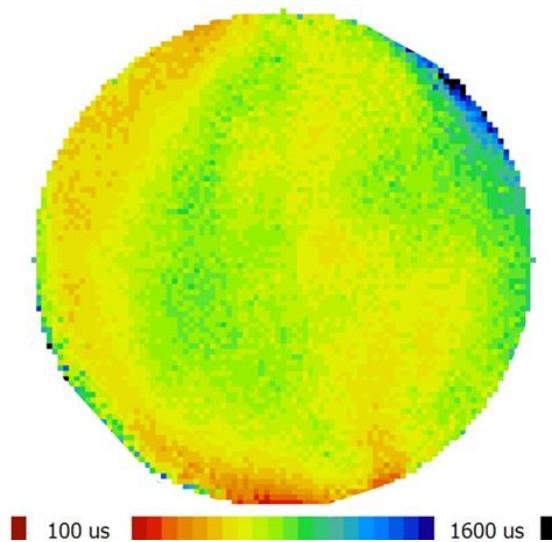


Figure 2- Cartographie de la durée de vie effective des électrons sur un wafer de silicium de type p et de résistivité 0,8 $\Omega \cdot \text{cm}$ recouvert d'une couche mince d'alumine. La mesure est faite sur 20 cm^2 par déclin de photoconductivité - crédit Corina Barbos, INL

Par ailleurs, la mesure $I(V)$ du courant (ou de la densité de courant J) en fonction de la polarisation dans le noir et sous éclairage, est l'outil principal d'évaluation des cellules photovoltaïques. La mesure sous éclairage permet d'extraire les trois paramètres électriques les plus importants de la cellule : la densité de courant de court-circuit J_{cc} (pour $V = 0$, en mA/cm^2), la tension de circuit ouvert V_{co} (pour $J = 0$, en V) et le facteur de forme FF (qui reflète les résistances séries R_s et parallèles R_{sh} parasites, sans unité). Ces éléments permettent de déterminer le rendement de conversion de la cellule η (en %), rapport de la puissance électrique maximale fournie sur la densité de puissance lumineuse incidente P_i :

$$\eta = (FF * V_{co} * J_{cc} / P_i) \times 100$$

A titre indicatif, les meilleurs rendements de cellules, mesurés en laboratoire [1] sont respectivement de l'ordre de 45% pour les multi-jonctions III-V sous concentration, 25% pour le silicium monocristallin, 20% pour les cellules en CIGS et CdTe et supérieurs à 10% pour les matériaux organiques. Il faut noter que la comparaison des paramètres électriques des cellules photovoltaïques (mesurés dans des conditions d'éclairage et de température standardisées) nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres, en particulier la résistivité du substrat, la dimension des cellules et leur intégration ou non en module.

La Figure 3 présente des courbes $J(V)$ simulées avec le logiciel PC1D [2] pour une cellule solaire en silicium de type p (résistivité $1 \Omega \cdot \text{cm}$). L'effet d'une variation de la qualité électronique de l'absorbeur (τ_v) ou du facteur de forme (résistance série R_s) sur les principaux paramètres électriques de la cellule (V_{co} , J_{cc} , η) est illustré. Les valeurs associées de V_{co} , J_{cc} sont respectivement de l'ordre de 0,63 V et 36 mA/cm² pour la cellule à 18,7% de rendement.

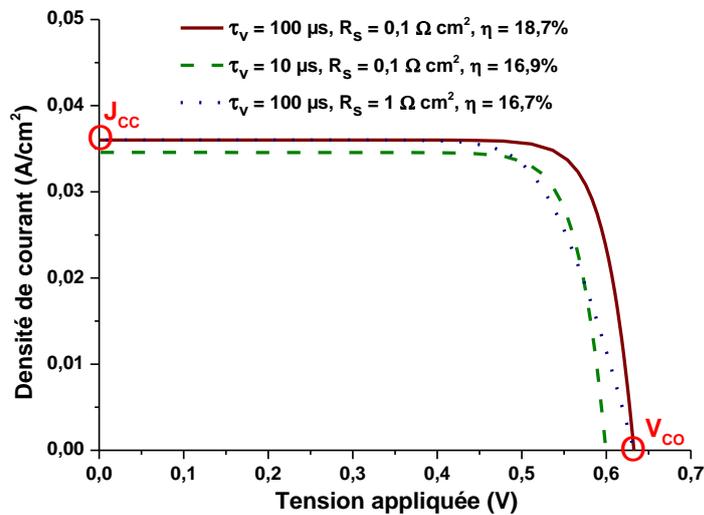


Figure 3 - Effet de la durée de vie des porteurs minoritaires τ_v (qualité intrinsèque du matériau) et de la résistance série parasite (R_s) sur la réponse $J(V)$ d'une cellule en silicium de type p. Les courbes sont simulées avec le logiciel PC1D [2]

1.2 Les atouts et les défis de l'ALD pour le photovoltaïque

Les applications de l'ALD au photovoltaïque ont débuté au début des années 90 avec "l'épitaxie par couche atomique" (ALE, *Atomic Layer Epitaxy*) de semiconducteurs III-V GaAs, AlAs, GaAlAs pour réaliser les absorbeurs de cellules solaires multi-jonctions [3]. Depuis, l'ALD a été appliquée à différentes technologies PV, pour des matériaux ayant la fonction d'encapsulant, de passivant, de couche tampon, d'absorbeur, d'électrodes, permettant une ingénierie d'interface,...[4-7].

L'ALD, dont le principe général est détaillé dans [RE253] a pour principaux atouts :

- le contrôle extrêmement précis (à l'échelle de l'Å) de l'épaisseur du dépôt qui est dictée par le nombre de cycles imposé ;
- l'uniformité de l'épaisseur déposée sur des substrats de grandes dimensions qui est assurée par le mécanisme de saturation auto-limitant ;
- la continuité (*pinhole free*) des couches ultra-minces déposées;

- la conformité des couches, même sur des surfaces à fort rapport d'aspect (hauteur/largeur jusqu'à environ 2000/1). Cet atout est critique lorsque les matériaux à recouvrir sont rugueux (comme par exemple CIGS), ont une surface texturisée (cellules en silicium) ou sont des nanomatériaux;
- les dépôts peuvent être faits à basse température (25 - 500°C) avec une excellente adhérence sur des substrats de type polymère ;
- le vaste choix de précurseurs [RE251] qui permet de réaliser une véritable ingénierie de matériaux (oxydes, nitrures, sulfures, métaux,...).

Pour toutes ces raisons, l'ALD est largement implantée dans les laboratoires et structures R&D qui développent de nouveaux matériaux et procédés. Le principal défi à relever pour son utilisation industrielle est la réduction du temps de dépôt, qui, pour les machines standard, n'est pas compatible avec les contraintes économiques du photovoltaïque. Cependant le développement de réacteurs à haut débit ou "*high throughput*" et du procédé d'ALD "spatial" (SALD, [RE262]) permet d'envisager une nette réduction de la durée du procédé [RE254].

2 Passivation des cellules photovoltaïques en silicium cristallin à haut rendement

Les cellules photovoltaïques en silicium cristallin (c-Si) représentent entre 80 et 90% des panneaux installés aujourd'hui. Nous commencerons donc par faire le point sur les applications des dépôts ALD pour ce type de cellules.

2.1 L'enjeu : une amélioration constante du rendement de conversion des cellules photovoltaïques

Pour les cellules en c-Si, comme pour toutes les autres technologies PV, le rendement de conversion est essentiellement limité par la qualité de l'absorbeur (qui conditionne la durée de vie des porteurs de charges), les pertes résistives, et la géométrie des contacts électriques et enfin les recombinaisons des porteurs de charge sur les surfaces avant et arrière. La réduction constante de l'épaisseur des plaques de silicium donne un rôle toujours plus important aux surfaces. Ainsi, les recombinaisons aux interfaces, entre un semi-conducteur fortement dopé (émetteur ou champ répulsif sur la Figure 1) et l'air ou les contacts métalliques, sont d'autant plus pénalisantes. Historiquement, le développement de la passivation de l'émetteur dopé au phosphore (type n^+) en face avant, avec une fine couche de SiO_2 , a permis d'atteindre des rendements de conversion proches de 20% en 1984 [8]. L'étape de passivation est maintenant très bien maîtrisée pour ces émetteurs, grâce au dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Celui-ci assure la passivation chimique en surface et en volume du silicium grâce à la diffusion de l'hydrogène qui vient satisfaire les liaisons pendantes. Il est également porteur de charges fixes positives dues à des liaisons pendantes de type ($\text{N}_3\equiv\text{Si}^\bullet$) qui permettent une passivation par effet de champ de l'émetteur n^+ (collecte des électrons). Enfin une simple couche d' $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ d'épaisseur environ 80 nm (indice de réfraction ~ 2 à 633nm) joue le rôle de couche antireflet pour la cellule.

Si ces avancées ont permis de diminuer les recombinaisons sur la face avant, les progrès sur la structure de la face arrière ont permis d'améliorer le rendement des

cellules pour atteindre environ 25% en laboratoire [9]. Par ailleurs, l'amincissement des plaques de silicium les rend incompatibles avec une métallisation pleine plaque en aluminium (type Figure 1) car les fortes contraintes mécaniques engendrées à l'interface Al/Si induisent une courbure importante. Ainsi, il est apparu nécessaire de développer un procédé complet de passivation de la face arrière. Il inclut le dépôt de couches diélectriques capables de limiter les recombinaisons à l'interface entre le silicium et les métallisations et l'ouverture localisées (généralement par ablation laser) de ces couches pour prendre les contacts électriques, comme représenté sur la Figure 4. Ces cellules de type PERC (*Passivated Emitter and Rear Cell*) sont maintenant proches de la commercialisation.

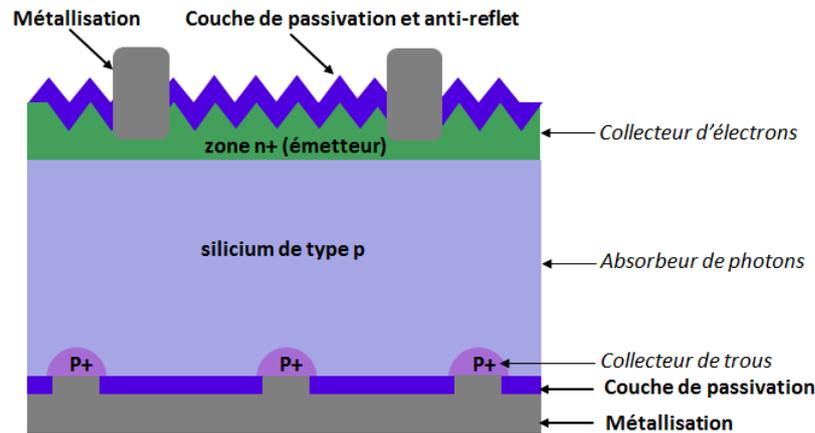


Figure 4 - Schéma d'une cellule photovoltaïque en silicium de structure PERC (*Passivated Emitter and Rear Cell*)

Historiquement, la méthode utilisée pour passiver la surface du silicium a été la croissance d'un oxyde thermique (SiO_2), suivie d'un recuit sous hydrogène ("*forming gas*"). La passivation est excellente ($D_{it} < 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ et $S < 10 \text{ cm s}^{-1}$) mais nécessite de hautes températures (800 - 1000°C) qui, outre leur coût, peuvent endommager le volume du matériau ou nuire aux autres étapes technologiques. Ainsi, pour les cellules photovoltaïques en silicium homo-jonction, SiO_2 a été remplacé par $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ réalisé par PECVD. Le dépôt se fait à relativement basse température ($< 400^\circ\text{C}$) et permet d'obtenir une bonne passivation de surface ($S < 100 \text{ cm s}^{-1}$) et de volume grâce à la présence d'hydrogène (indispensable avec le silicium multicristallin). L'indice de réfraction relativement élevé de $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ($n_{630} \sim 2$) permet de l'utiliser comme couche antireflet pour des épaisseurs $\sim 80 \text{ nm}$, avec des temps de dépôts de quelques minutes.

En 2006 [10,11], il a été montré que des couches très minces d'alumine (Al_2O_3) déposées par ALD à plus basse température (environ 200°C) permettaient d'atteindre des qualités de passivation équivalente à celle de SiO_2 , sur silicium type p comme sur type n. Depuis, de nombreux résultats ont été publiés dont la plupart sont rapportés dans un état de l'art dédié à la passivation de surface des cellules solaires en silicium avec Al_2O_3 déposé par ALD [12].

2.2 Les mécanismes de passivation de surface de silicium

La surface de silicium est une zone de discontinuité de la structure cristalline où les liaisons de type $\text{Si}\equiv\text{Si}\cdot$ non satisfaites (liaisons pendantes) sont électriquement actives et susceptibles de piéger les porteurs de charges. Deux stratégies complémentaires

permettent de diminuer la recombinaison des porteurs de charge à sa surface :

- réduire la densité de défauts aux interfaces en saturant les liaisons Si- grâce à un dépôt de diélectrique à la surface du semi-conducteur (*passivation chimique*) ;
- créer un champ répulsif pour un type de charge à l'interface (*passivation par effet de champ*). Ce champ peut être créé par un dopage du silicium ou par des charges fixes présentes dans un diélectrique déposé à sa surface.

Comme décrit au paragraphe 1.1, la qualité de la passivation est mesurée par la contribution τ_s de la surface à la durée de vie effective τ_{eff} des porteurs de charge. On définit également la vitesse de recombinaison de surface des porteurs de charge S ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) qui pour un substrat d'épaisseur W passivé de façon symétrique sur les deux faces et pour une densité de défauts de surface pas trop importante ($S\cdot W < \text{quelques cm}^2/\text{s}$), s'exprime de la façon suivante [13] :

$$1 / \tau_s \sim 2S_{n/p}/W \sim 1 / \tau_{eff} - 1 / \tau_{volume}$$

Si de plus la résistivité du substrat est élevée (avec $\tau_{volume} > \text{quelques ms}$), $S \sim W/2\tau_{eff}$. En réalité, S dépend du niveau d'injection, mais en première approximation, des valeurs de $S < 100 \text{ cm s}^{-1}$ correspondent une surface de silicium (hors zones dopées) bien passivée.

Évaluation de la passivation de surface

La surface du silicium présente un grand nombre de défauts (essentiellement des liaisons pendantes $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$) qui constituent des pièges dont l'énergie est située dans le gap du matériau. Le taux de recombinaison U_s des porteurs de charges par ces niveaux pièges peut être approximé par la relation suivante (d'après Shockley, Read et Hall) :

$$U_s \approx \frac{n_s p_s}{\frac{n_s}{S_p} + \frac{p_s}{S_n}}$$

n_s et p_s (en cm^{-2}) sont respectivement la densité d'électrons et de trous à la surface, $S_{n/p} = \sigma_{n/p} v_{th} N_{it}$ (en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$),

$\sigma_{n(p)}$ est la section de capture respectivement des électrons et des trous,

v_{th} est la vitesse thermique des porteurs de charge,

N_{it} est la densité de défauts d'interface (cm^{-2}). N_{it} est souvent remplacé par D_{it} , densité de défauts d'interface par unité d'énergie ($\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$), qui décrit la répartition en énergie des défauts de surface.

La passivation chimique permet de diminuer la densité de défauts N_{it} ou D_{it} , tandis que la passivation par effet de champ permet de diminuer la concentration d'un type de porteurs n_s ou p_s grâce à un champ électrique. Dans les deux cas, le taux de recombinaison de surface U_s diminue.

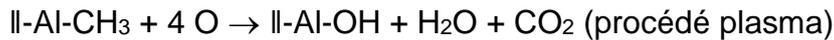
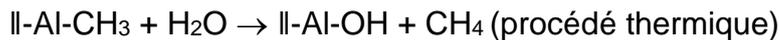
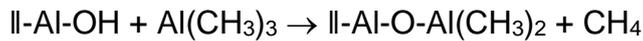
2.3 Les dépôts d' Al_2O_3 sur silicium par ALD

2.3.1 La préparation des substrats de silicium

La préparation de la surface du silicium avant dépôt est critique et se déroule généralement en trois étapes : (1) une désoxydation dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à quelques % pour retirer l'oxyde natif, (2) un traitement Pirana (mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) pour retirer les résidus organiques, (3) une désoxydation dans HF dilué puis un rinçage final à l'eau dé-ionisée, qui conduit à une surface comportant des liaisons Si-OH. En général, un oxyde natif se forme sur la surface nettoyée avant introduction dans la chambre de dépôt et il faut noter que la présence de cette couche d'interface peut jouer un rôle important sur les propriétés des structures finales.

2.3.2 Les conditions de dépôt d' Al_2O_3

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est généralement produit à partir de triméthylaluminium ($Al(CH_3)_3$ ou TMA) comme précurseur d'aluminium, alors que l'oxydant est soit l'eau ou l'ozone pour la voie thermique, soit l'oxygène pour la voie assistée par plasma. Les réactions chimiques associées sont données ci-dessous (||- représente la surface) :



Chaque cycle ALD consiste en un pulse de TMA, suivi d'une purge avec un gaz inerte, puis d'un pulse d'oxydant, suivi d'une purge avec un gaz inerte comme représenté pour la voie thermique sur la Figure 5. Un exemple de cycle (Figure 6) est donné où les temps d'exposition au précurseur TMA (0,06 s) et à l'oxydant H_2O (0,06 s) ainsi que les temps de purges (10 ms) assurent un procédé ALD stable qui conduit à des dépôts uniformes et conformes avec une vitesse de croissance de l'ordre de 0,1 nm à 200°C. Le temps de dépôt peut cependant être optimisé en réduisant les temps de purge. Un autre précurseur d'aluminium, l'isopropoxyde diméthyle aluminium ($(CH_3)_2CHOAl(CH_3)_2$) peut être utilisé : il conduit à des résultats de passivation équivalents au TMA, n'est pas pyrophorique mais induit un temps de cycle un peu plus long attribué à sa plus faible pression de vapeur.

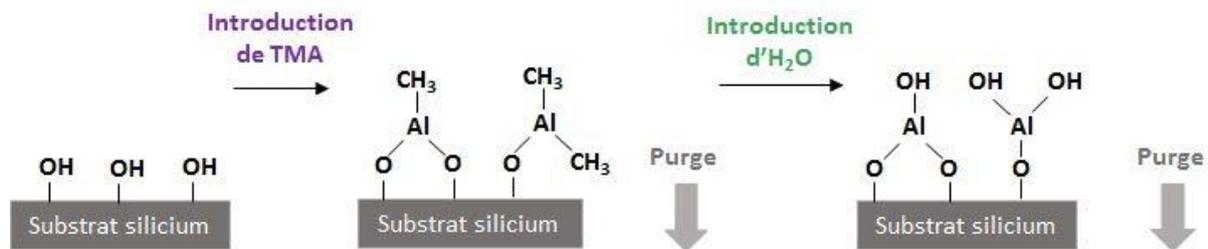


Figure 5 - Représentation schématique des réactions chimiques lors d'un cycle de dépôt d'alumine par ALD thermique

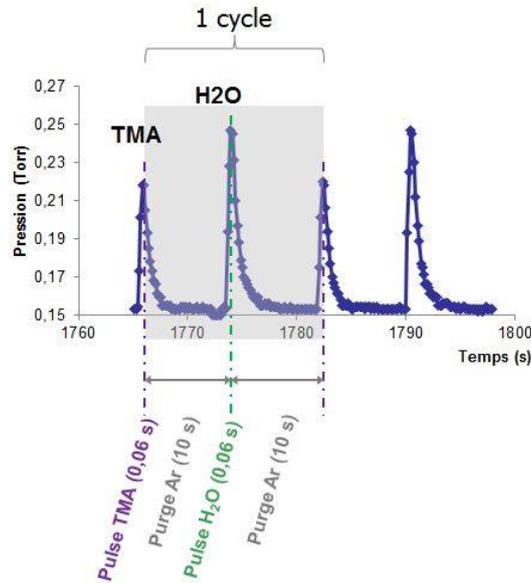


Figure 6 - Capture d'écran illustrant les séquences alternées d'introduction des précurseurs (TMA et H₂O) et les périodes de purge (argon) pendant 1 cycle ALD

Les températures standard de dépôt (T_{dep}) varient entre 150 et 250°C et les vitesses de croissance sont de l'ordre de 0,1 nm par cycle. Les couches minces d'Al₂O₃ obtenues sont amorphes jusqu'à $T_{\text{dep}} \sim 825^\circ\text{C}$. La rugosité de surface est très faible (< 0,3 nm rms sur une surface de 2 x 2 mm²) et du même ordre de grandeur que la rugosité du substrat Si(100) poli. Elles ont une densité de l'ordre de 3 g/cm³, un indice de réfraction de l'ordre de 1,65 mesuré à 633 nm.

Les matériaux présents dans une cellule solaire doivent présenter une excellente stabilité dans des conditions atmosphériques variées (puisque la durée de vie des modules est de l'ordre de 25 ans), avec, en particulier, une résistance aux UV les plus énergétiques. Les couches d'Al₂O₃, qui n'absorbent pas le rayonnement UV (énergie de gap de l'ordre de 6,4 eV) ne sont pas, en principe, endommagées par le spectre solaire incident. Néanmoins, un recuit après dépôt est nécessaire pour assurer cette stabilité.

2.3.3 Effet des paramètres de dépôt sur la passivation de surface du silicium

Les principaux paramètres qui influencent les mécanismes et la qualité de la passivation de la surface du silicium sont le mode de dépôt (thermique ou assisté par plasma), la température du substrat, les conditions de recuit et l'épaisseur des couches [12 et références citées dans cet article].

Le mode de dépôt thermique ou plasma. Une surface de silicium non passivée présente une densité de niveau pièges $D_{\text{it}} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Pour les dépôts réalisés par voie thermique, un certain niveau de passivation, attribué à une passivation chimique ($D_{\text{it}} \sim 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$), existe tout de suite après dépôt, alors que la densité de charges fixes mesurée est faible ($Q_f \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). La passivation chimique des défauts de type $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$ qui sont électriquement actifs, est attribuée à la formation de liaisons Si-O mais aussi à l'hydrogénation de la surface par les résidus des précurseurs. Au contraire, pour les dépôts assistés par plasma [RE260], la surface n'est pas passivée tout de suite après le dépôt, malgré une densité de charges fixes importante ($Q_f \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). La grande densité de défauts de surface ($D_{\text{it}} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) qui explique cette absence de passivation, est attribuée, en partie, au

rayonnement VUV (ultra-violet du vide) du plasma qui endommage le substrat même en mode « *remote* » (où le substrat n'est pas positionné dans la zone de création du plasma). Pour le procédé plasma, la vitesse de dépôt et la densité surfacique d'atomes d'Al par cycle décroissent quand T_{dep} augmente. Pour le procédé thermique, la vitesse de dépôt ainsi que la densité surfacique d'atomes d'Al par cycle augmentent jusqu'à environ 250°C puis décroissent légèrement. Cette différence de comportement est attribuée à la faible réactivité de l'eau aux basses températures. Ainsi, les principaux avantages du dépôt assisté par plasma sont la plage de température plus étendue (en particulier vers les plus faibles températures), la vitesse de croissance plus élevée et le temps de purge réduit conduisant à une passivation de surface après recuit, équivalente (voire un peu supérieure) à celle obtenue par ALD thermique. Pour les raisons ci-dessus, le mode plasma semble le plus utilisé pour la passivation du silicium. Il est néanmoins important que le substrat ne soit pas positionné dans la zone de création du plasma (plasma *remote* ou équivalent) pour minimiser l'endommagement de la surface. En contrepartie, le dépôt par voie thermique conduit à des dépôts plus conformes sur des surfaces texturées présentant de fort rapport d'aspects, à cause de la plus grande durée de vie des réactants.

La température du substrat T_{dep} influe sur la vitesse de dépôt mais également sur la composition des couches. En mode plasma, la vitesse de dépôt diminue avec la température entre 50 et 400°C, tandis qu'en mode thermique le comportement est inversé jusqu'à environ 250°C. Ces différences sont expliquées par la réactivité de H_2O qui augmente avec la température. Par ailleurs, la teneur en hydrogène et en carbone décroît lorsque T_{dep} augmente.

Les conditions de recuit. Un traitement thermique après dépôt est nécessaire pour diminuer les défauts de surface ($D_{\text{it}} < 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) et augmenter la densité de charges fixes dans l'oxyde jusqu'à des valeurs de l'ordre de $Q_f \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Les charges fixes négatives présentes dans Al_2O_3 à l'interface avec le silicium sont attribuées à des vacances d'aluminium ou à de l'oxygène en position interstitielle. L'effet conjoint de la passivation de surface et des charges fixes permet d'optimiser la passivation à un niveau légèrement supérieur pour les dépôts réalisés par plasma pour atteindre des valeurs de recombinaison de surface $S < 5 \text{ cm s}^{-1}$. Le recuit est fait habituellement à environ 400°C pendant 10 à 30 minutes sous atmosphère d'argon, d'azote, d'oxygène ou d'un mélange contenant de l'hydrogène (*forming gaz*). Cependant, la nature du gaz ne semble pas déterminante pour l'optimisation de la passivation. Le recuit permet de stabiliser les propriétés de passivation qui sans cela se dégradent sous UV ou sous l'effet de température. Les caractéristiques des couches (indice de réfraction, épaisseur, composition chimique,...) ne sont quasiment pas affectées par le traitement thermique après-dépôt. La Figure 7(a) montre l'évolution de la durée de vie effective τ_{eff} des porteurs minoritaires avant et après recuit en fonction du niveau d'injection dans un substrat de Si (type p, FZ (100), résistivité 10 $\Omega \text{ cm}$) passivé sur les deux faces par 15 nm d' Al_2O_3 . Il faut noter que des valeurs de τ_{eff} de l'ordre de 10 ms ont été mesurées sur Si de type n et de résistivité 3,5 $\Omega \text{ cm}$ [12].

L'épaisseur de la couche. L'effet de l'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 déposée par voie thermique et plasma sur la passivation du silicium a été étudié par divers auteurs [12]. La densité de charges négatives fixes à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (et donc la passivation par effet de champ) reste quasiment constante jusqu'à des épaisseurs de couches aussi faibles que 2 nm. Cependant la vitesse de recombinaison de surface S diminue lorsque l'épaisseur d' Al_2O_3 augmente. L'amélioration de la passivation de surface avec l'épaisseur est attribuée à une augmentation de la diffusion d'hydrogène (issu de la

décomposition des précurseurs et réactants) en plus grande concentration dans les couches plus épaisses ainsi qu'à une possible modification de la couche de SiO_x présente à la surface du silicium (Figure 7b). Ainsi l'épaisseur minimale pour obtenir une passivation optimale est d'environ 5 nm par PEALD et 10 nm par ALD thermique. Au-dessus de ces valeurs, la vitesse de recombinaison de surface reste quasiment constante.

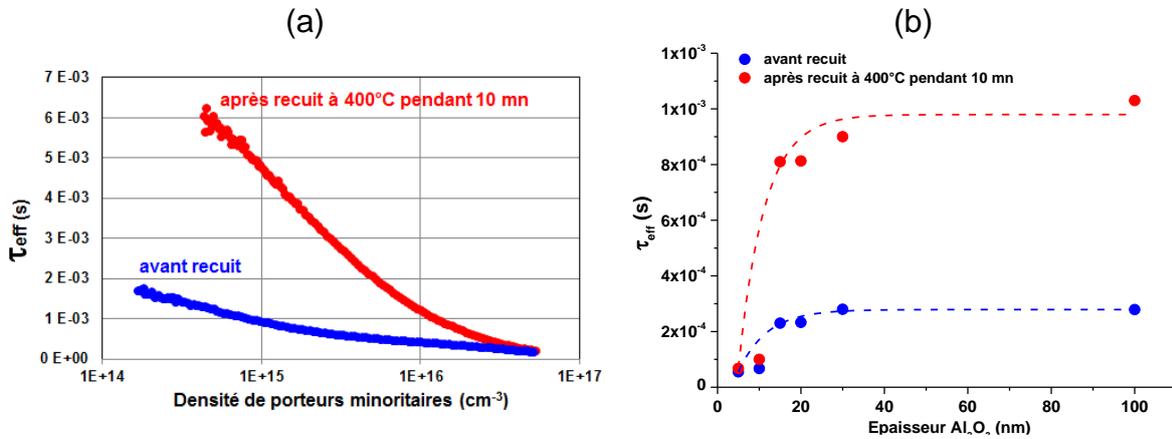


Figure 7 - (a) Durée de vie des porteurs minoritaires avant et après recuit en fonction du niveau d'injection (substrat de Si type n, FZ (100), résistivité 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ passivé sur les deux faces par 15 nm d' Al_2O_3). (b) Durée de vie des porteurs minoritaires avant et après recuit en fonction de l'épaisseur d' Al_2O_3 (substrat de Si type p, FZ (100), résistivité 0,8 $\Omega\cdot\text{cm}$, passivé sur les deux faces) - Crédit Corina Barbos, INL

2.4 Réalisations industrielles

La densité importante de charges négatives présentes dans les couches d' Al_2O_3 déposées par ALD en fait des candidats particulièrement intéressants pour passiver des surfaces qui doivent "repousser" les électrons dans les cellules solaires en silicium. Ainsi, elle va permettre une passivation des zones dopées p+, soit sur la face arrière des cellules de type p, soit sur les émetteurs des cellules de type n. Ainsi, Al_2O_3 déposé par ALD a été utilisé avec succès dans de nombreuses structures de cellules c-Si de type industriel.

La fabrication de cellules de type PERC en silicium de type p mono- et multi-cristallin, est au stade pré-industriel. Des résultats récents obtenus sur des lignes pilotes montrent le potentiel de l'ALD spatial (procédé thermique SoLayTec) pour déposer Al_2O_3 tout en maintenant un coût global de production acceptable pour les cellules en Si-monocristallin mais aussi en Si multi-cristallin qui constitue l'essentiel de la production [14].

Principales étapes technologiques de fabrication d'une cellule PERC avec dépôt ALD	
1	Texturation de surface (voie humique acide)
2	Formation de l'émetteur n ⁺ (diffusion de POCl ₃)
3	Isolation de la jonction et polissage de la face arrière (voie humide)
4	Dépôt Al₂O₃ par ALD
5	Dépôt PECVD de SiN _x en face arrière (et recuit d'Al ₂ O ₃ pour activation des charges et stabilisation)
6	Dépôt PECVD de SiN _x en face avant
7	Ouverture laser des diélectriques en face arrière pour prise de contacts
8	Métallisation par sérigraphie et recuit rapide des contacts

Figure 8 - Principales étapes de fabrication de cellules PERC en Si multi-cristallin sur ligne pilote incluant un dépôt d'Al₂O₃ par ALD, d'après [14]

Comme illustré sur la Figure 8, la réalisation d'une structure PERC nécessite essentiellement trois étapes technologiques supplémentaires (étapes 4,5 et 7) : le dépôt de deux couches de passivation sur la face arrière des cellules (Al₂O₃ et a-SiN_x:H) et l'ouverture localisée par laser de ces couches diélectriques pour prendre les contacts électriques. Le recuit d'activation des charges dans Al₂O₃ est réalisé pendant le dépôt de la couche de SiN_x. Dans cet exemple, l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ est réduite à 4 nm. Les effets combinés de la passivation de surface et de la réflectivité de l'empilement conduisent à une augmentation de V_{CO} et de J_{CC}. Des rendements stables de 18% et 20% ont été obtenus pour des cellules de taille industrielle respectivement en silicium multi-cristallin et monocristallin CZ de résistivité 1-3 Ω cm. Ce résultat représente environ 1% de gain par rapport à la technologie standard (illustrée sur la Figure 1). Après le recuit d'activation des charges, aux alentours de 400°C, les films d'Al₂O₃, semblent conserver des propriétés de passivation suffisantes malgré le recuit rapide RTA (*Rapid Thermal Annealing*) à environ 800°C qui est utilisé pour stabiliser les contacts métalliques. Il a été montré que l'empilement Al₂O₃/a-SiN_x:H permet d'améliorer la stabilité de la couche. Il est également indispensable à la stabilité chimique de la couche d'Al₂O₃, qui peut être altérée au contact de l'aluminium lors du recuit des contacts, ainsi qu'aux propriétés de réflexion de la face arrière. Cependant, le dépôt de cet empilement demande à être optimisé pour éviter la formation de "blisters" (attribuée à l'exo-diffusion d'H₂ ou de H₂O lors du recuit) tout en conservant les propriétés de passivation.

Le silicium de type n, moins sensible à la pollution métallique (plus grand durée de vie des porteurs minoritaires en volume) et insensible à la dégradation photo-induite par la formation des paires B-O, présente un fort potentiel pour l'amélioration du rendement des cellules solaires. Cependant une des difficultés technologiques rencontrées avec ce matériau, est la passivation de l'émetteur en bore p⁺ qui ne peut pas être faite par SiN_x, porteur de charges positives. D'excellents résultats électriques (V_{CO} ~ 0,7 V) et de passivation ont été obtenus avec des empilements ALD-Al₂O₃/PECVD-SiN_x sur la face avant des cellules en silicium de type n [15]. Il a aussi été montré qu'un empilement de type SiO_x/AlO_x/SiN_x pouvait être utilisé pour passiver à la fois des couches dopées p⁺ et n⁺ (à noter que SiO_x a été également déposé par ALD). Ces empilements ont permis d'obtenir des cellules bifaciales (n-Pasha) avec des rendements supérieurs à 20% [15]. Les deux types d'équipements ALD utilisés,

temporel multi-wafers et spatial, ont conduit à des résultats équivalents. Enfin d'autres structures de cellules avancées peuvent intégrer une étape ALD pour la passivation des surfaces [12].

On peut noter que le dopage p+ du silicium a été démontré à partir d'Al₂O₃ en faisant diffuser localement Al (dopant p+) par chauffage laser pour la réalisation de champ répulsif localisé sur type p ou d'émetteur sélectif sur type n.

En résumé, les couches minces d'Al₂O₃ déposées par ALD permettent d'obtenir des qualités de passivation équivalentes à SiO₂, avec un budget thermique nettement inférieur. Al₂O₃ peut être déposé par d'autres techniques, en particulier par PECVD et, plus récemment par CVD à pression atmosphérique (APCVD) ainsi que par pulvérisation radiofréquence. Cependant les résultats de passivation obtenus par ALD semblent supérieurs à ceux obtenus par PECVD (amélioration de +0,2% du rendement par rapport à Al₂O₃ par PECVD et vitesse de recombinaison de surface $S = 1 - 5 \text{ cm.s}^{-1}$ au lieu de $S \geq 30 \text{ cm.s}^{-1}$ par PECVD).

La faible vitesse de dépôt reste le principal frein au déploiement de l'ALD dans l'industrie du photovoltaïque. Cependant, des machines existent et sont en constante évolution pour répondre au besoin de dépôt rapide de couches très minces d'Al₂O₃. Le procédé SALD (Spatial ALD) sépare les réactions chimiques dans l'espace plutôt que dans le temps. Ainsi, contrairement à l'ALD classique où les gaz précurseurs sont injectés séquentiellement dans le temps (le substrat est fixe et la chambre est purgée à chaque injection d'un nouveau gaz), le SALD fonctionne avec des précurseurs injectés de manière continue sur un substrat qui se déplace linéairement ou en rotation. Le gain de temps est essentiellement dû à la suppression des périodes de purge. Des flux de l'ordre de 2500 à 4800 wafers/heure ont été rapportés pour des dépôts d'Al₂O₃ d'environ 5 nm d'épaisseur, faits par ALD spatiale, à partir de TMA et H₂O, sur des wafers de 156 x 156 mm², à $T_{\text{dep}} \sim 200^\circ\text{C}$ (<http://www.solaytec.com>).

2.5 Applications avancées

2.5.1 Le "black silicon" : une voie possible pour optimiser le confinement optique du spectre solaire dans les cellules photovoltaïques

Le confinement optique du spectre solaire est une stratégie-clé pour améliorer le rendement de conversion photovoltaïque, en particulier pour les cellules minces. Dans le cas du silicium, l'absorption de la lumière est limitée (outre par son gap indirect) par deux facteurs : le fort coefficient de réflexion du matériau sur tout le spectre solaire et la valeur du gap qui le rend presque transparent pour des longueurs d'ondes $> 1,1 \mu\text{m}$. La texturation de la face avant des cellules standard en silicium avec des dimensions caractéristiques de l'ordre de 5 à 10 μm permet de réduire notablement le coefficient de réflexion du silicium dans une partie du spectre solaire centrée autour de 600 nm grâce à l'ajout d'une couche diélectrique antireflet. Cependant, des procédés de texturation de surface par gravure humide ou sèche (plasma ou laser) permettent de minimiser la réflexion sur quasiment tout le spectre solaire et pour une grande plage d'angles d'incidence, grâce à des micro- ou nano- structures à rapport d'aspect pouvant aller jusqu'à 10. Des coefficients de réflexion inférieurs à 1% peuvent ainsi être obtenus sur une plage spectrale allant de 300 à 1000 nm et conduisent à une apparence noire des substrats, d'où le terme "*black silicon*" couramment employé.

La contrepartie de cette efficace ingénierie optique est l'augmentation drastique des défauts de surface qu'il va falloir passiver pour conserver les propriétés électriques de

la cellule. L'ALD est la technique idéale pour déposer des couches de passivation conformes sur ces micro- ou nanostructures à fort rapport d'aspect. Cependant la réalisation de l'émetteur et le nettoyage de la surface avant passivation restent problématiques. Parmi les exemples rapportés dans la littérature, l'Université Aalto en Finlande a obtenu des résultats particulièrement remarquables concernant la passivation de surfaces de *black silicon* réalisée par gravure ionique réactive sur des wafers de silicium de type p CZ et multi-cristallin (Figure 9a) [16]. Après un nettoyage comprenant des étapes d'oxydation et désoxydation, une couche d' Al_2O_3 d'environ 20 nm est déposée par ALD à partir de TMA et d'ozone à $T_{\text{dep}} = 200^\circ\text{C}$. Pour les dépôts de couches minces sur des structures à très forts rapports d'aspect ($> 40:1$), les conditions de dépôt doivent en général être modifiées pour augmenter le temps d'interaction entre les précurseurs et le substrat. Un recuit d'activation est effectué à 430°C pendant 30 min sous atmosphère d'azote. La qualité de la passivation de surface est vérifiée par la mesure de durée de vie des porteurs de charges minoritaires, qui sont équivalentes à celles mesurée sur les substrats en silicium poli (de l'ordre de la ms pour du silicium CZ de résistivité $3 \Omega\cdot\text{cm}$). Par ailleurs la passivation du *black silicon* par Al_2O_3 déposé par ALD conduit à des durées de vie qui sont environ dix fois supérieures à celles obtenues avec une passivation en SiO_2 .

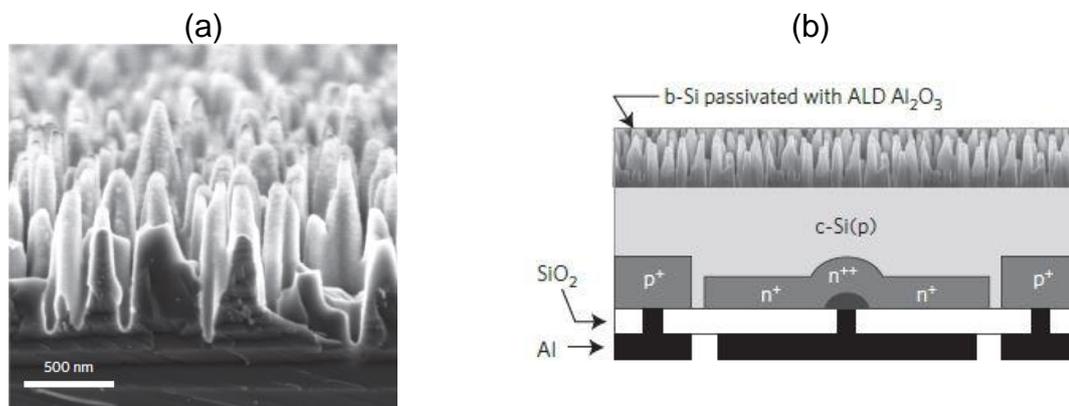


Figure 9 - (a) Image MEB d'une surface de "black silicon" (hauteur de piliers environ 800 nm et diamètre environ 200 nm) recouverte d'une couche de 20 nm d' Al_2O_3 déposée par ALD. (b) Schéma d'une cellule IBC (la face avant montre le « *black silicon* » (b-Si) passivé avec Al_2O_3 déposé par ALD). Reprinted from ref.[16] by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature Nanotechnology, copyright (2015)

Des rendements de l'ordre de 22% ont été obtenus par la même équipe sur des cellules en silicium FZ de type n à contacts arrière interdigités (IBC, *Interdigitated Back Contact solar cells*). Dans cette structure de cellule photovoltaïque qui détient le record mondial d'efficacité de conversion, l'émetteur et les contacts électriques sont reportés en face arrière (Figure 9b). Le problème du dopage de nanostructures à fort rapport d'aspect peut ainsi être contourné puisque la face avant de la cellule IBC n'est pas dopée. Malgré les très hauts rendements obtenus, il faut noter la complexité technologique associée à la réalisation de telles structures (masquage, photolithographie, alignement...).

2.5.2 Passivation des contacts électriques

Les performances des cellules standard sont en partie limitées par les recombinaisons

à l'interface contacts métalliques/ silicium, qui limite le V_{co} . La passivation du silicium sous les contacts peut être réalisée par l'insertion d'une couche diélectrique d'épaisseur nanométrique, entre l'absorbeur et la zone de collecte des charges. Cet "oxyde tunnel" doit permettre le passage des charges (porteurs majoritaires) par effet tunnel, tout en évitant les recombinaisons des porteurs minoritaires. Un exemple de contacts passivés en face avant est illustré sur la Figure 10 : 0,24 nm d'ALD- AlO_x entre l'émetteur n^+ -Si et les contacts en aluminium a permis une augmentation du V_{co} (672 mV contre 653 mV sans AlO_x) et un excellent FF (~80%) [17].

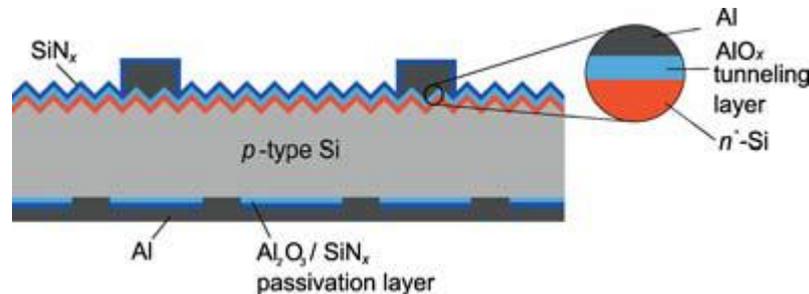


Figure 10 - Cellule PERC avec contacts passivés par une couche tunnel sub-nanométrique d' AlO_x (tunneling layer) en face avant. La face arrière est passivée par une bi-couche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ (passivation layer). Reprinted from ref.[17] by permission from John Wiley & Sons, Inc.

Par ailleurs, le record mondial de rendement de conversion (25,6%) est détenu à ce jour par des cellules en silicium à hétérojonction (SHJ) composées d'un absorbeur en c-Si, recouvert sur chaque face par 10 -20 nm de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) qui assure la collecte des charges et la passivation des surfaces. Une couche mince d'oxyde transparent conducteur (OTC, TCO en anglais), est ensuite déposée sur le silicium amorphe pour conduire les porteurs de charges vers les contacts métalliques et pour maximiser la quantité de lumière dans les cellules. Les valeurs de V_{CO} peuvent atteindre 750 mV dans ces structures. Les OTC utilisés habituellement sont l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) déposés par pulvérisation. Cependant ce mode de dépôt est susceptible de créer des défauts dans a-Si:H qui réduisent la durée de vie des porteurs de charge. Il a été montré qu'un dépôt de 20 nm de ZnO:Al déposé par ALD (Figure 11), préservait la qualité électronique des matériaux sous-jacents [18]. Cependant une augmentation de la résistance série a été constatée et attribuée à une fine couche de SiO_x à l'interface a-Si:H/OTC qui forme une barrière de potentiel pour les porteurs de charge.

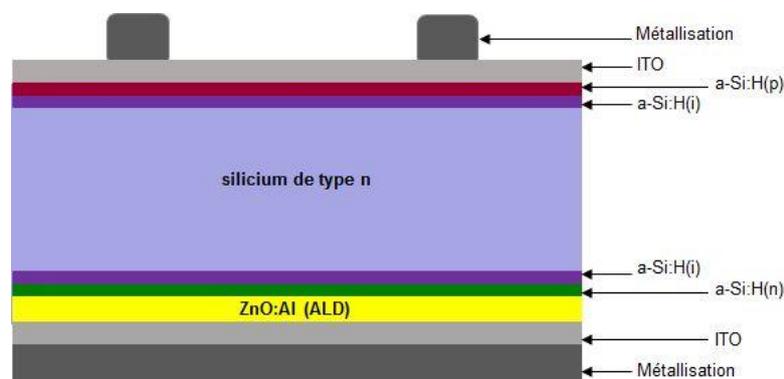


Figure 11 - Schéma d'une cellule à hétérojonction en silicium cristallin de type n incluant une couche de ZnO:Al déposée par ALD, d'après [18].

2.5.3 Les multi-couches et les structures nano-lamellaires

Dans les cellules solaires en silicium, il est rare qu'une seule couche de matériau soit

suffisante pour assurer les fonctions de passivation, réflectivité, résistance chimique, etc... Ainsi, la couche de quelques nanomètres d'Al₂O₃ est généralement associée à a-SiN_x:H avec ou sans SiO_x à l'interface avec le silicium, essentiellement pour des raisons de stabilité pendant le procédé de fabrication. D'autres empilements permettent également d'obtenir une bonne passivation de surface combinée à une faible réflectivité. A titre d'exemple, une bi-couche Al₂O₃ (10 nm) / TiO₂ (50,5 nm) déposée sur un substrat de Si CZ de type n ($\rho = 3 \Omega \cdot \text{cm}$) par ALD thermique à partir de TMA, TiCl₄ et H₂O a permis un bon niveau de passivation ($t_{\text{eff}} \sim 1 \text{ ms}$ et $S \sim 25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) et une réflectivité moyennée sur le spectre solaire inférieure à celle de Al₂O₃/a-SiN_x [19].

L'ALD est la technique idéale pour déposer des couches ultra-minces alternées (nanolaminaires, *nanolaminates* en anglais) qui permettent de moduler les propriétés électriques, optiques ou de passivation. Ainsi, quelques cycles d'HfO₂ (< 1 nm) entre le silicium et environ 20 nm d'ALD-Al₂O₃ permettent d'annuler quasiment les charges fixes de surface (Q_f) tout en maintenant une très faible densité de défauts d'interface (N_{it} ou D_{it}) [20]. Il en résulte une excellente passivation des faces avant et arrière du silicium. Il semble qu'HfO₂, qui contient seulement une faible densité de charges fixes positives, inhibe la formation de charges négatives dans Al₂O₃.

Par ailleurs, les mêmes auteurs ont montré qu'une alternance de couches ultra-minces d'Al₂O₃ et de TiO₂ permettait de construire des empilements diélectriques passivants et assez bons conducteurs. Le meilleur compromis a été obtenu pour la structure Si/Al₂O₃ (5 nm)/TiO₂ (15 nm) qui présente une vitesse de recombinaison de surface $S = 15 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et une résistance de contact de $20 \Omega \text{ cm}^2$. Les propriétés électriques sont attribuées au changement de phase de TiO₂ (d'amorphe à anatase) lors de sa croissance [20].

En résumé, la passivation par ALD-Al₂O₃ des cellules solaires en silicium cristallin, qui permet d'améliorer les performances obtenues par les méthodes classiques et avec un budget thermique moindre, est un apport clé de l'ALD au photovoltaïque. La perspective de réduction de l'épaisseur des wafers (de 180 μm actuellement à environ 120 μm à l'horizon 2025) rendra la passivation des surfaces d'autant plus importante dans le futur. Dans cette perspective, Al₂O₃ déposé par ALD figure parmi les candidats envisagés dans la feuille de route du photovoltaïque ITRPV édition 2015 [21], comme illustré sur la Figure 12. Par ailleurs, l'ALD reste un procédé de choix pour le prototypage de structures avancées et le développement de solutions innovantes pour les cellules en silicium.

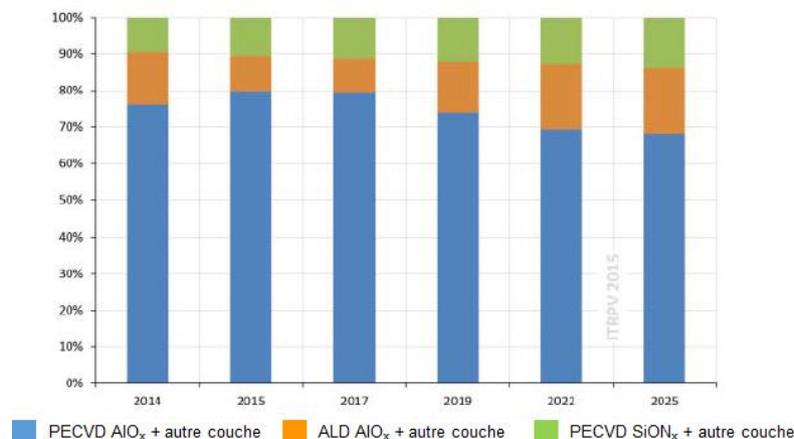


Figure 12 – Prédiction des parts de marché des différentes technologies de passivation de la face arrière des cellules en silicium cristallin, d'après ITRPV 2015 [21].

3 Applications de l'ALD pour les cellules solaires de deuxième (couches minces) et troisième (concepts avancés) générations

Des ruptures économiques sont possibles par l'utilisation d'éléments abondants ou en quantités moindres, et par le développement de techniques de dépôt à bas coût. Ceci est l'un des enjeux des cellules solaires en couches minces (2^{ème} génération) et des concepts avancés souvent basés sur des nanostructures (3^{ème} génération). Ces technologies ont des degrés de maturités très divers, mais dans chacune d'elle les atouts de la technique ALD sont exploités.

Une application directe de l'ALD est l'encapsulation de cellules solaires sur substrats flexibles, qui doivent être protégées de l'humidité et de l'oxygène ambiants. En effet, la capacité de l'ALD de déposer à basse température des films inorganiques transparents au spectre solaire, couvrants, sans discontinuité, robustes mécaniquement, ainsi que le développement de réacteurs *roll-to-roll* permet une forte diminution des coûts. Ainsi, un film de 50 à 100 nm d'ALD- Al_2O_3 constitue une bonne couche d'encapsulation pour les cellules CIGS ou organiques (OPV).[RE261] Les cellules solaires de 2^{ème} génération profitent aussi d'avancées effectuées pour celles à base c-Si : des nano-points de contact arrière, similaires à ceux développés pour les cellules PERC ont permis le développement de cellules solaires CIGS ultra-fines (épaisseur de l'absorbeur = 385 nm) avec un rendement $\eta = 15,6\%$ (contre 9,1% pour des contacts non passivés) [22]. D'autres applications sont plus spécifiques aux 2^e et 3^e générations, comme montré dans les exemples suivants.

3.1 Les couches tampons pour les cellules CIGS

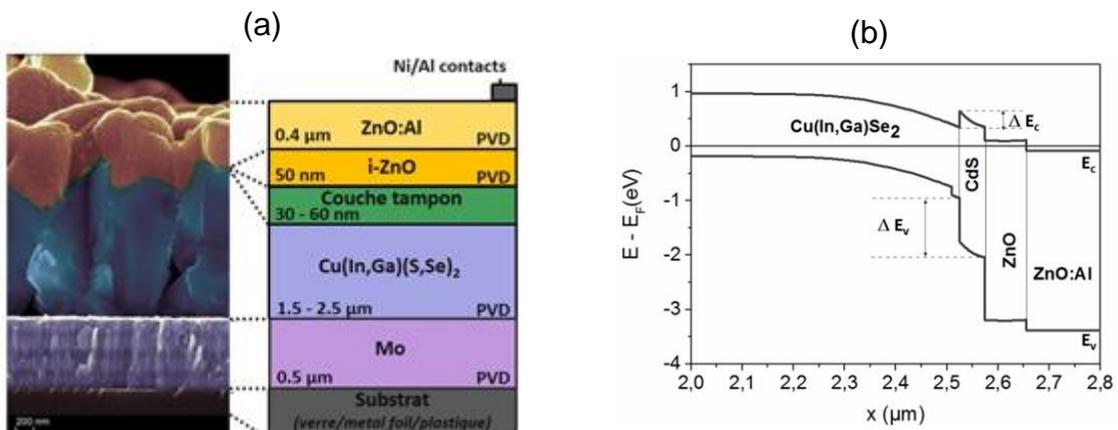
3.1.1 Architecture d'une cellule CIGS et rôle de la couche tampon

La structure-type d'une cellule CIGS est représentée Figure 13(a). La lumière est absorbée dans un matériau chalcopyrite de type p, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, possédant les propriétés électroniques et optiques (coefficient d'absorption élevé, gap compris entre 1,04 et 1,68 eV selon le taux de gallium) adaptées pour être utilisé comme absorbeur en couche mince. Les trous sont collectés par un contact arrière métallique généralement en molybdène. L'hétérojonction est formée avec une couche n dite "tampon" (30 - 60 nm) et les électrons sont collectés en face avant, via les couches dites fenêtres (50 nm ZnO intrinsèque + OTC ZnO:Al) où les contacts métalliques (Ni/Al) sont déposés. La couche tampon est primordiale puisqu'elle constitue la jonction p-n avec l'absorbeur et le protège du dépôt par pulvérisation cathodique des couches fenêtres. De plus, pour être industrialisable, son dépôt doit être adapté à la croissance sur de grandes surfaces. Pour être efficace, une couche tampon doit :

- être transparente : pour maximiser l'absorption dans le CIGS et donc optimiser le J_{cc} ;
- être couvrante : sur une surface de CIGS relativement rugueuse (10 - 100 nm) afin d'éviter des phénomènes de shunt lors de la métallisation ;
- permettre un alignement de bande idéal, c'est-à-dire un écart de bande de conduction à l'interface couche tampon/absorbeur $\Delta E_c \sim 0 - 0,4$ eV (Figure 13b). En effet, si $\Delta E_c < 0$ eV, un *cliff* est créé à l'interface couche

tampon/absorbeur et bloque les électrons injectés, ce qui augmente les recombinaisons et entraîne une importante baisse du V_{oc} et du FF (réduction du temps de vie des porteurs). A l’opposé, si $\Delta E_c > 0,4$ eV, un *spike* est créé à cette même interface et bloque les électrons photo-générés ce qui diminue le J_{cc} .

La couche tampon est traditionnellement constituée de CdS, déposé par bain chimique. C’est un matériau efficace mais toxique, impliquant une étape en solution dans un processus de fabrication sous vide, et dont le faible gap optique (2,4 eV) limite l’absorption du CIGS dans la partie bleue du spectre solaire. Le remplacement du CdS est un domaine actif de recherche depuis une vingtaine d’années, et de nombreuses couches alternatives, déposées principalement par pulvérisation cathodique, ILGAR, CBD ou ALD ont été développées [23]. Au printemps 2016, le record de rendement d’une cellule CIGS (21,3%, Solar Frontier) a été obtenu avec une couche tampon de Zn(O,S,OH) déposée par CBD, et une face avant adaptée.



3.1.2 Couches tampons alternatives par ALD

L’ALD permettant le dépôt conforme de matériaux dont l’épaisseur, la composition et les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques sont finement contrôlées, elle a été utilisée pour le dépôt de couches tampons alternatives (Tableau 1). Il s’agit principalement de composés de types oxydes et sulfures de zinc ou d’indium, obtenus par procédés thermiques à partir de diéthyl zinc, d’H₂O et de H₂S. Ces composés ternaires sont synthétisés par alternance de cycles de binaires [RE253], ce qui nécessite une optimisation fine du procédé. Ils possèdent tous un gap optique supérieur à celui du CdS, ce qui permet un meilleur rendement quantique (nombre d’électrons collectés/nombre de photons incidents) aux faibles longueurs d’onde (Figure 14a). Bien que la largeur du gap et la position des bandes de conduction et valence de ces matériaux ne varient pas linéairement avec leur composition, un ajustement des propriétés des films est possible, et une composition optimale est à déterminer pour chaque absorbeur (Figure 14b). Il existe également une épaisseur optimale qui évite les phénomènes de shunt (épaisseur trop faible) ou de blocage du photo-courant (épaisseur trop élevée). De plus, la température du dépôt ALD peut influencer sur les phénomènes d’interdiffusion entre la surface de l’absorbeur et la couche tampon, et permettre de s’affranchir de l’étape classique de post-traitement thermique (*recuit*).

Couche tampon	T _{dépôt} (°C)	Epaisseur (nm)	Couche fenêtre	E _g (eV)	η (%)	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)
ZnSe	250	10	ZnO	2,67	11,6	0,502	35,2	65,4
Zn(O,S)	120	30 - 70	(Zn,Mg)O/ZnO:Al ZnO-i/ZnO:Al ZnO-i/ZnO:B	2,6 - 3,6	16,4 18,5*	0,64 0,69*	34,3 35,5*	74,4 75,8*
(Zn,Mg)O	105-135	80	ZnO-i/ZnO:Al	3,3 - 3,8	16,2 18,2*	0,64 0,69*	33,7 35,7*	75,1 75,7*
(Zn,Sn)O	120	20-30 13*	ZnO-i/ZnO:Al	2,2 - 3,3	13,8 18,2*	0,69 0,68*	27,9 35,2*	71,6 74,9*
In ₂ S ₃	200-220	30-50	ZnO-i/ZnO:Al	2,7 - 2,8	12,1-16,4	0,66	31,5	78

Tableau 1 – Principales conditions de dépôt et caractéristiques de couches tampons alternatives à CdS, déposées par ALD pour les cellules en CIGS (* indique l'utilisation d'une couche antireflet)

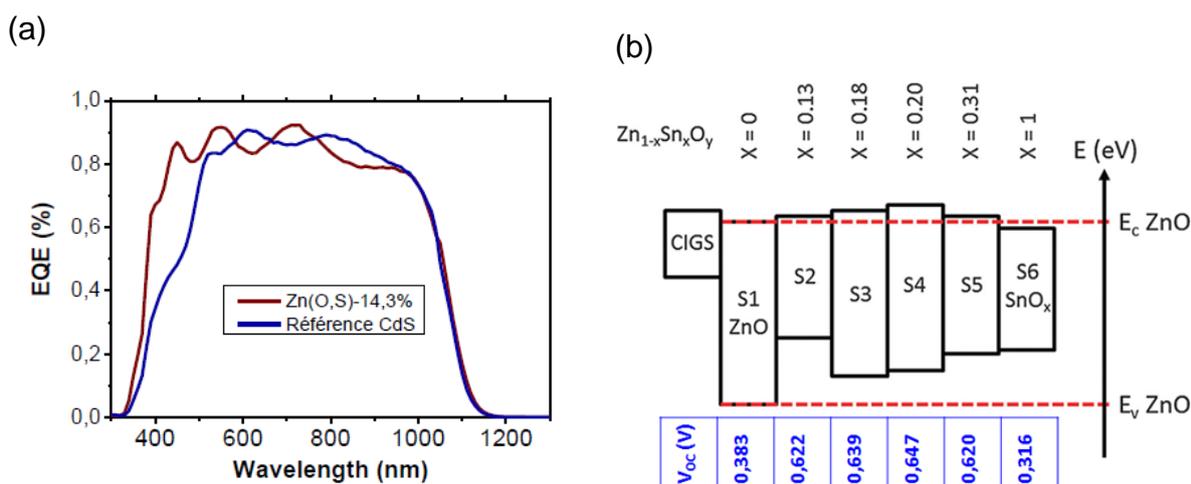


Figure 14 - (a) Influence de la couche tampon sur le rendement quantique externe (EQE) – Crédit IRDEP ; (b) Position des bandes de valence et de conduction pour les hétérojonctions CIGS/Zn_{1-x}Sn_xO_y de différentes compositions et valeurs de V_{co} correspondantes. Adapted from (Ref [24]) with permission of the PCCP Owner Societies.

En particulier, on peut retenir les caractéristiques suivantes :

- Les composés Zn(O,S) adoptent la structure du ZnO (S/(S+O) faible), du ZnS (S/(S+O) élevé) ou sont amorphes (compositions intermédiaires). Leur gap est compris entre 3,25 à 2,7 eV, et leur résistivité ρ augmente avec la concentration de soufre ($\rho = 1,7 \times 10^{-3}$, $4,4 \times 10^{-2}$ et $100 \Omega \cdot \text{cm}$ pour S/Zn = 0, 0,3 et > 0,5). Ainsi, la couche tampon devra être plus mince pour un film à haute teneur en soufre afin de ne pas bloquer le photo-courant.
- Les composés (Zn,Mg)O dont l'incorporation de Mg, qui peut être réalisée à partir de bis-cyclopentadiényl magnésium Mg(C₅H₅)₂, augmente la résistivité de ZnO et sa largeur de la bande d'énergie interdite (jusqu'à 3,8 eV). La gamme de températures de dépôt ALD pour ces matériaux est étroite (120°C ± 20°C),

et les épaisseurs nécessaires pour obtenir de bons rendements sont importantes (jusqu'à 150 nm). Ce composé est aussi utilisé en tant que couches fenêtres dans les cellules CIGS/CBD-Zn(O,S).

- Les composés $(Zn,Sn)O$, où Sn est incorporé à partir de $Sn(N(CH_3)_2)_4$ sont amorphes, ce qui évite les recombinaisons de porteurs de charges aux joints de grains mais présenteraient des queues de bandes à l'approche du gap optique.
- Le composé In_2S_3 , obtenu à partir de d'acétylacétonate d'indium $In(C_5H_7O_2)_3$ et de H_2S , a des performances limitées par son gap (2,9 eV) qui peut être augmenté par incorporation d'O (insertion nécessitant l'assistance plasma).

Les couches tampons développées par ALD pour les cellules CIGS ont également été utilisées sur absorbeurs CZTS (Cu_2ZnSnS_4), qui ont une architecture similaire à celles des CIGS ou sur des OTC nanostructurés ($(Zn,Mg)O$ sur nanofils de ZnO) en configuration superstrat.

3.2 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les oxydes transparents conducteurs (OTC, TCO en anglais), déjà évoqués dans la partie 2.5.2 pour les cellules en silicium à hétérojonction, sont également essentiels pour le design de nombreuses cellules solaires de 2^{ème} et 3^{ème} génération. Ils doivent avoir une grande transparence pour transmettre le spectre solaire vers l'absorbeur et une faible résistivité ($\rho \sim 10^{-4} \Omega.cm$) pour servir d'électrodes. L'ALD permet le contrôle précis de la résistivité, l'élaboration de designs 3D ou le dépôt sur substrats sensibles à la température, tel que pour le PV organique.

Les OTC sont notamment utilisés en face avant des cellules CIGS comme couche "fenêtre", les plus courants étant : ITO ($In_2O_3:Sn$), ZnO, $(Zn,Mg)O$, ZnO:B et ZnO:Al, déposés par pulvérisation cathodique. Suivant la nature de la couche tampon, il est souvent nécessaire d'adapter la couche fenêtre pour permettre un bon alignement de bande à l'interface couche tampon/couche fenêtre (Tableau 1). Non seulement l'ALD permet cette ingénierie, mais elle permet également de synthétiser des électrodes nanostructurées en utilisant un patron tel qu'un aérogel, un réseau de ruban peptidique, l'oxyde d'aluminium anodique (AAO) ou l'opale. Les principales caractéristiques des OTC déposés par ALD sont résumées dans le Tableau 2 [4, 5, 23, 25 et références citées dans ces articles].

Des couches d'oxyde d'étain (SnO_2) ont été déposées à $T_{dep} = 50 - 300^\circ C$ à partir de diméthylamide d'étain ($Sn[N(CH_3)_2]_4$) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les couches sont amorphes, ont une faible rugosité de surface et sont conformes sur des surfaces présentant de fort rapport d'aspect. La résistivité du matériau évolue fortement avec la température (réactions incomplètes et contamination au C aux faibles températures), et atteint $\rho = 1,9 \times 10^{-3} \Omega.cm$ pour $T_{dep} = 200^\circ C$.

L'ITO est un OTC aux propriétés optiques et électriques optimales, ce qui a conduit à de nombreux travaux et l'utilisation de nombreuses techniques de synthèse. Par ALD, le dopage est obtenue par alternance de cycles d' In_2O_3 (à partir de cyclopentadiényle d'indium (C_5H_5In) et O_3) et de SnO_2 (décrit plus haut) à $T_{dep} = 200 - 325^\circ C$. Les

couches ont une résistivité minimum ($\rho \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) pour 5% SnO₂. Dans ces conditions, le matériau est polycristallin avec une rugosité de surface non négligeable.

En raison de la rareté de l'indium, les OTC à base de ZnO sont très recherchés d'autant plus qu'ils présentent une faible résistivité et une bonne transparence pour un coût inférieur à celui d'ITO. Les films de ZnO sont polycristallins avec une rugosité de surface relativement importante. La résistivité des films de ZnO peut être nettement diminuée par dopage, en particulier avec Al ou B, obtenu par combinaison de cycles de ZnO et Al₂O₃ (ZnO:Al (AZO)) ou B₂O₃ (ZnO:B). Pour les films de ZnO:Al, les meilleures propriétés sont obtenues pour une épaisseur 100 nm avec une concentration de 3% en Al (20 cycles ZnO pour 1 cycle Al₂O₃) : le matériau est cristallin, a une résistivité $\rho = 4,4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transmission supérieure à 80% dans le spectre visible. De même, ZnO:B est obtenu à $T_{\text{dep}} = 150^\circ\text{C}$ à partir de diéthyl de zinc (Zn(C₂H₅)₂), de diborane (B₂H₆) et H₂O (1 injection de diborane pour 6 cycles de diéthyl de zinc/eau).

Matériau	T _{dépôt} (°C)	Epaisseur (nm)	Résistivité (Ω.cm)	Concentration de porteurs (cm ⁻³)	Transparence (%)	Indice de réfraction (@ 633nm)
SnO ₂	150 – 200	140	19 – 3000.10 ⁻⁴	x	94 (400-1000)	1,81 – 1,91
ITO (5% SnO ₂)	275	140	3.10 ⁻⁴	4.10 ²⁰	92 (370-1000)	1,89
ZnO		100	67.10 ⁻⁴	1.10 ¹⁹	x	x
ZnO :Al	150	100	4,4.10 ⁻⁴	1,7.10 ²⁰	>80 (400-900)	x
ZnO :B	150	200	6,4.10 ⁻⁴	5.10 ²⁰	x	x

Tableau 2 – Principales conditions de dépôt et caractéristiques de TCO déposés par ALD pour les cellules solaires en couches minces, d'après [4, 5, 23, 25]

3.3 L'ALD pour les architectures photovoltaïques nanostructurées

La nano-structuration dans le PV permet d'augmenter l'absorption de la lumière par effet de confinement optique, ainsi que d'améliorer la séparation (augmentation de la surface) et la collecte (diminution des distances de transport) des charges. Cependant, elle induit des surfaces interfaciales plus grandes ce qui augmente le taux de recombinaison des charges et le nombre d'états électroniques de surfaces. La maîtrise des différents matériaux composant la nanostructure et de ses interfaces est donc primordiale et l'ALD est un outil bien adapté pour cela, [26] comme illustré dans les quelques exemples suivants.

3.3.1 Couches barrières et enrobage pour cellules à colorants

Les cellules à colorants (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC en anglais) sont composées d'une monocouche de molécule absorbante (le colorant) imprégnée sur

un matériau mesoporeux (typiquement TiO_2) couvrant un OTC plan, d'un électrolyte ou transporteur de trous et d'un contact arrière (Figure 15a) [K735]. Leur efficacité est limitée par les phénomènes de recombinaisons aux interfaces mais celles ayant lieu à l'interface colorant/mesoporeux peuvent être supprimées par le dépôt d'une couche barrière. Cependant, cette dernière limitant l'injection des porteurs, son épaisseur doit être finement contrôlée. Les meilleurs résultats sont obtenus par le dépôt d'1 à 5 cycles ALD de matériau diélectrique de type oxyde (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , HfO_2). Des observations XPS ont montré que la surface de TiO_2 n'est pas couverte d'un film homogène mais d'îlots de composés diélectriques (régime de nucléation durant les 15 premiers cycles ALD) (Figure 15b).

L'ALD permet aussi d'améliorer les propriétés de l'électrode : l'enrobage du TiO_2 mesoporeux par une couche d'ALD- TiO_2 ralentit les phénomènes de désorption du colorant (environ 50 fois plus lente) et permet une meilleure perméation de l'électrolyte, ce qui augmente la durée de vie du dispositif. Cette même stratégie peut être utilisée sur des électrodes alternatives, tels que les nanofils de ZnO ou de SnO_2 et les nanotubes d'ITO. L'ALD peut aussi être utilisée pour la synthèse complète de l'électrode (voir paragraphe 3.2).

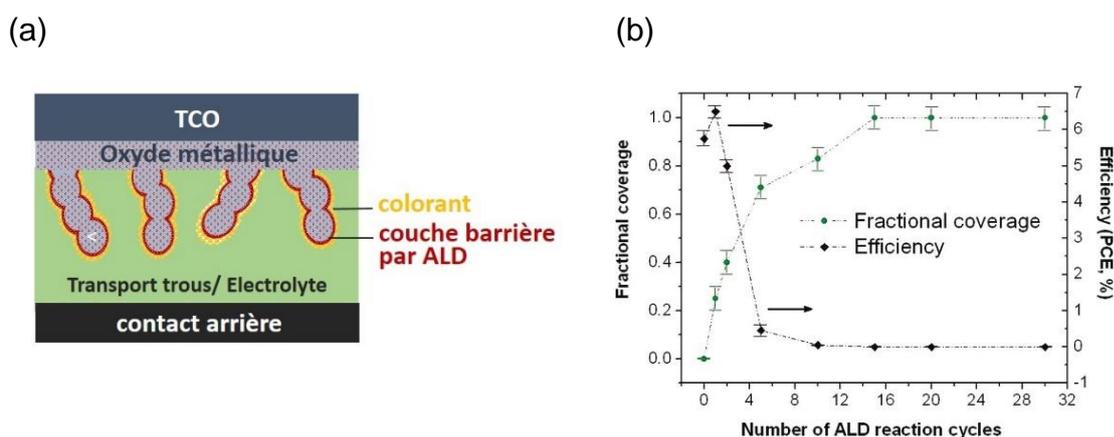


Figure 15 - (a) Représentation schématique d'une cellule à colorant ; (b) Influence du nombre de cycles ALD (*Number of ALD reaction cycles*) de Al_2O_3 sur le taux de couverture (*Fractional coverage*) et le rendement (*Efficiency*) (PCE, %) de la cellule à colorant. Reprinted with permission from (T.-C. Tien et al, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 10048–10053). Copyright (2010) American Chemical Society."

3.3.2 Synthèse d'absorbeurs sous forme de couches ultra-fines ou de boîtes quantiques

Les cellules solaires à base de boîtes quantiques (*Quantum Dot Sensitized Solar Cells*, QDSSC) ont une structure similaire à celle des DSSC, la différence étant que le colorant est une boîte quantique. Des couches barrières, semblables à celles développées pour les DSSC, ont été utilisées. Un défi supplémentaire est le faible taux de couverture de boîtes quantiques sur le mesoporeux. Profitant du fait que les composés gazeux (comme en ALD) se transportent mieux dans une mesostructure que des espèces ioniques (en solution), et que des nanoparticules peuvent être déposées par ALD pendant le régime de nucléation, différentes boîtes quantiques ont pu être déposées par ALD (CdS , PbS , In_2S_3) et utilisées en QDSSC.

Des matériaux absorbeurs sous forme de films ultra-fins tels que CZTS, CuInS_2 , Sb_2S_3 et TiS_2 peuvent être déposés par ALD. En plus de permettre un contrôle précis de l'épaisseur, un avantage de l'ALD par rapport aux techniques plus classiques de type PVD est ses conditions "douces" (basse température, absence de plasma) qui rendent le procédé compatible avec une large variété de substrats.

3.3.3 L'ALD pour les cellules tandems

Comme évoqué dans la section 1.2, les premières applications de l'ALD pour le PV correspondaient au dépôt d'absorbeurs III-V pour les cellules à multijonctions. Cependant, les efficacités n'ayant pas dépassé celles obtenues par MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), le développement de l'ALD pour cette technologie est resté limité bien que l'intérêt pour les multijonctions soit resté vif. Pour ce type de cellules, les contraintes sur les matériaux et les procédés sont importantes.

Une nouvelle famille d'absorbeurs, les pérovskites, est apparue depuis les cinq dernières années et concurrence déjà les autres technologies PV. Composé organométallique de plomb, typiquement MAPbI_3 (MA = méthylammonium), ce matériau possède les fonctions d'absorbeur, de transporteur de trous et d'électrons et a été utilisé en architecture planaire (type couches minces) et mesoporeuse (similaire à celle des DSSC). Des couches barrières par ALD, semblables à celles des DSSC, ont été utilisées. L'ALD peut aussi participer à la synthèse de la pérovskite (traitement de substrat, ou dépôt ALD-PbS post-traitée avec I_2 and MAI). Enfin, les absorbeurs pérovskite ont un gap complémentaire à celui du c-Si pour la fabrication de cellules tandems. Un dispositif pérovskite/silicium a été publié fin 2015 et atteint une efficacité de 18%, l'intégration monolithique ayant été rendue possible grâce à un contact sélectif de la sous-cellule en pérovskite par un dépôt ALD basse température de SnO_2 (Figure 16).

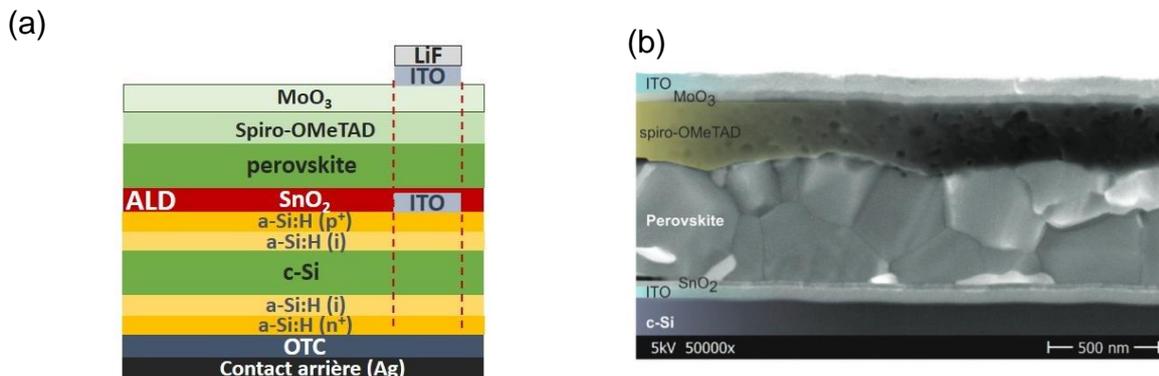


Figure 16 - (a) Représentation de la cellule solaire tandem silicium/pérovskite. La partie en pointillées rouges représente la partie active de la cellule ; et (b) observation MEB d'une coupe transverse. Adapted from [27] with permission of The Royal Society of Chemistry

Ces différents exemples illustrent à la fois la diversité des technologies de 2^{ème} et 3^{ème} générations, mais surtout les atouts de l'ALD dont elles peuvent profiter.

Conclusion

Au vu des très nombreuses publications et des récents développements industriels, il

apparaît clairement que l'ALD est une technologie désormais bien implantée dans la communauté du photovoltaïque. D'un point de vue industriel, la technologie PERC sur silicium étant amenée à avoir une place importante sur le marché, les performances des couches de passivation d'alumine déposées par ALD et le développement de réacteurs spécifiques ouvrent de nouvelles applications commerciales à l'ALD. D'un point de vue plus exploratoire, la capacité de l'ALD à déposer des couches minces d'excellente qualité avec un contrôle extrêmement précis de l'épaisseur, uniformes sur de grandes dimensions et couvrantes est un atout incontournable pour le développement de nouvelles architectures de cellules solaires.

Glossaire

ALD (*Atomic Layer Deposition*)

Technique de dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés, basée sur des réactions de surface auto-limitantes. Elle permet un contrôle fin de l'épaisseur et de la composition des films, ainsi que l'obtention de caractéristiques spécifiques (uniformité, conformalité).

Energie photovoltaïque (*Photovoltaic energy*)

L'énergie solaire photovoltaïque est obtenue en convertissant une partie de l'énergie du [rayonnement solaire](#) en électricité, par le biais d'installations photovoltaïques.

Passivation de surface (*Surface passivation*)

Procédé qui supprime ou diminue l'activité électrique de la surface (ie qui évite la capture de charges électriques). La passivation peut être faite en saturant les liaisons non satisfaites (liaisons pendantes) ou en créant, à la surface, une zone chargée électriquement qui repousse les porteurs de charge du signe opposé.

Sigles, notations et symboles

Symbole	Description	Unité
ALD	Atomic Layer Deposition	-
ALE	Atomic Layer Epitaxy	-
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition	-
CBD	Chemical Bath Deposition	-
c-Si	Silicium cristallin	
CVD	Chemical Vapor Deposition	-
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell	-
IBC	Interdigitated Back Contacts	-
ILGAR	Ion Layer Gas Reaction	-
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition	-
OTC	Oxyde Transparent Conducteur	-
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition	-
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	-
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell	-

PV	Photovoltaïque	
PVD	Physical Vapor Deposition	
QDSSC	Quantum Dot Sensitized Solar Cell	-
RTA	Rapid Thermal Annealing	-
SALD	Spatial Atomic Layer Deposition	-
SHJ	Silicon HeteroJunction	-
η	Rendement de conversion	%
ρ	Résistivité	$\Omega.cm$
τ	Durée de vie des porteurs de charge	S
D_{it}	Densité de défauts d'interface par unité d'énergie	$cm^{-2}.eV^{-1}$
FF	Facteur de forme	-
Jcc	Densité de courant de court-circuit (<i>Jsc</i> en anglais)	mA/cm^2
N_{it}	Densité de défauts d'interface	cm^{-2}
Q_f	Densité de charges fixes	cm^{-2}
R_s	Résistance série	$\Omega.cm^2$
R_{SH}	Résistance parallèle (shunt)	$\Omega.cm^2$
S	Vitesse de recombinaison de surface des porteurs de charge	$cm.s^{-1}$
T_{dep}	Température de dépôt	$^{\circ}C$
Vco	Tension de circuit ouvert (<i>Voc</i> en anglais)	V

ALD pour les cellules photovoltaïques

par **Danièle BLANC PELISSIER¹** et **Nathanaelle SCHNEIDER²**

¹ Chargée de Recherche CNRS

Institut des Nanotechnologies de Lyon, CNRS, INSA de Lyon et Université de Lyon, Villeurbanne, France

² Chargée de Recherche CNRS

Institut de Recherche et Développement de l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), UMR 7174 EDF-CNRS-Chimie ParisTech, Chatou, France, Institut du Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF)

Sources bibliographiques

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), Prog.Photovolt:Res.Appl. (2015) 23:1-9.
- [2] D. A. Clugston, P. A. Basore, PC1D Version 5: 32-Bit solar cell modeling on personal computers, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1997) 207–210.
- [3] N. Hayafuji, G.M. Eldallal, A. Dip, P.C. Colter, N.A. El-Masry, S.M. Bedair, Atomic layer epitaxy of device quality AlGaAs and AlAs, Appl. Surf. Sci., 82 (1994) 18-22.
- [4] J.R. Bakke, K.L. Pickrahn, T.P. Brennan, S.F. Bent, Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition, Nanoscale, 3 (2011) 3482-3508.
- [5] J. Van Delft, D. Garcia-Alonso, W. Kessels, Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing, Semiconductor Science and Technology, 27 (2012) 074002.
- [6] A.F. Palmstrom, P.K. Santra, S.F. Bent, Atomic layer deposition in nanostructured photovoltaics: tuning optical, electronic and surface properties, Nanoscale, 7 (2015) 12266-12283.
- [7] W. Niu, X. Li, S.K. Karuturi, D.W. Fam, H. Fan, S. Shrestha, L.H. Wong, A.I. Tok, Applications of atomic layer deposition in solar cells, Nanotechnology, 26 (2015) 064001.
- [8] M. A. Green, A. W. Blakers, Jiqun Shi, E. M. Keller and S. R. Wenham, 19.1% efficient silicon solar cell, Appl. Phys. Lett., 44 (1984)1163-1164.
- [9] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 35), Progr.Photovolt: Res. Appl.,18 (2010) 144–150.
- [10] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃, Applied Physics Letters, 89 (2006) 042112.
- [11] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90 (2006) 3438–3443.
- [12] G. Dingemans, W.M. M. Kessels, Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells, J. Vac. Sci. Technol. A30 (2012) 040802-1.
- [13] A. B. Sproul, Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors Journal of Applied Physics, 76, no.5 (1994) 2851-4.
- [14] D. Pysch, C. Schmitt, B. Latzel, J. Horzel, R. Sastrawan, O. Voigt, B.-U. Sander, S. Patzig-Klein, A. Padiaditakis, S. Queisser, A. Heeren, H. Nussbaumer, H. Kuehnlein, X. Mao, X. Qu, S. Yang, I. Melnyk, X. Gay, F. Souren, R. Görtzen, H. Heezen, Implementation of an ALD-AL₂O₃ PERC-technology into a multi- and monocrystalline industrial pilot production, Proceedings EU PVSEC, (2014) 612-616.

- [15] D.S. Saynova, I.G. Romijn, I. Cesar, M.W.P.E. Lamers, A. Gutjahr, G. Dingemans, H.C.M. Knoop, B. van de Loo, W.M.M. Kessels, O. Siareyeva, E.H.A. Granneman, L. Gautero, D.M. Borsa, P.R. Venema, A.H.G. Vlooswijk Dielectric passivation schemes for high efficiency n-type c-Si solar cells, *Proceedings 28th EU PVSEC (2013)* 1188 – 1193.
- [16] H Savin, P Repo, G von Gastrow, P Ortega, E Calle, M Garín, R Alcubilla, Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency, *Nature Nanotechnology*, 10 (2015) 624–628.
- [17] D Zielke, J H Petermann, F Werner, B Veith, R Brendel, J Schmidt, Contact passivation in silicon solar cells using atomic-layer-deposited aluminum oxide layers, *Phys. Status Solidi RRL* 5, No. 8 (2011) 298–300.
- [18] B Demarex, J P. Seif, S Smit, B Macco, W. M. M. Kessels, J Geissbühler, S De Wolf, C Ballif], Atomic-Layer-Deposited Transparent Electrodes for Silicon Heterojunction Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4 (2014) 1387-1396.
- [19] B G Lee, J Skarp, V Malinen, S Li, S Choi, H M. Branz, Excellent Passivation and Low Reflectivity Al₂O₃/TiO₂ Bilayer Coatings for n-Wafer Silicon Solar Cells, 38th Photovoltaic Specialists Conference IEEE (2012) 001066-001068.
- [20] D K. Simon, P M. Jordan, M Knaut, T Chohan, T Mikolajick, I Dirnstorfer, ALD Al₂O₃ based Nanolaminates for Solar Cell Applications, 42nd Photovoltaic Specialist Conference IEEE (2015)1-6.
- [21] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV.net) Results 2014, Rev.1, July 2015.
- [22] B. Vermang, J.T. Wätjen, V. Fjällström, F. Rostvall, M. Edoff, R. Kotipalli, F. Henry, D. Flandre, Employing Si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (2014) 1023-1029.
- [23] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu (In, Ga)(S, Se) 2 based thin film photovoltaics: present status and current developments, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 18 (2010) 411–433
- [24] M. Kapilashrami, C.X. Kronawitter, T. Törndahl, J. Lindahl, A. Hultqvist, W.-C. Wang, C.-L. Chang, S.S. Mao, J. Guo, Soft X-ray characterization of Zn_{1-x}S_xO_y electronic structure for thin film photovoltaics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 10154–10159.
- [25] Tommi Tynell and Maarit Karppinen, Atomic layer deposition of ZnO: a review, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014) 043001 (15pp).
- [26] A.F. Palmstrom, P.K. Santra, S. F. Bent, Atomic layer deposition in nanostructured photovoltaics: tuning optical, electronic and surface properties, *Nanoscale*, 7 (2015) 12266–12283.
- [27] S. Albrecht, M. Saliba, J.P.C. Baena, F. Lang, L. Kegelmann, M. Mews, L. Steier, A. Abate, J. Rappich, L. Korte, others, Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 81–88.

À lire également dans nos bases

- [BE8578] A. Slaoui, TI BE8578, Électricité photovoltaïque –Principes (2013)
- [K735] F. Goubard, Matériaux pour les cellules photovoltaïques organiques et nanocristallines à colorant
- [RE253] F. Donsanti et N. Schneider, Principes généraux de l'ALD
- [RE251] S. Daniele, Chimie de précurseur pour l'ALD
- [RE254] J. Kools, Réacteurs ALD, modélisation réacteurs
- [RE260] C. Vallée, Plasma ALD
- [RE262] D. Muñoz-Rojas et C. Jimenez, Spatial Atomic Layer Deposition
- [RE261] T. Maindron et B. Messaoud, Encapsulation par couches barrières ALD

Outils logiciels

PC1D (<http://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/pc1d>) Logiciel libre de simulation (à une dimension) de cellules photovoltaïques
PV Lighthouse (<https://www.pvlighthouse.com.au/>). Site de ressources et de calcul en ligne pour le photovoltaïque

Sites Internet

ALD Pulse <http://aldpulse.com/>
PVEDUCATION <http://pveducation.com/>

Événements

Congrès : European PV Solar Energy Conference and Exhibition EU-PVSEC. Congrès (conférences + salon) ayant lieu chaque année dans une ville européenne. <https://www.photovoltaiic-conference.com/>
Congrès : IEEE Photovoltaic Specialists Conference. European PV Solar Energy Conference and Exhibition EU-PVSEC. Congrès (conférence + salon) ayant lieu chaque année dans une ville américaine. <http://www.ieee-pvsc.org/>
Congrès : AVS-ALD conference. Congrès (conférences + salon) ayant lieu chaque année dans un continent différent. <http://www.avsc.org/>
Congrès : Baltic -ALD conference. Congrès ayant lieu une année sur deux dans une ville européenne. <http://eurocvd-balticald2017.se/>
Salon : Batimat Reed Expositions Salon international de la construction, a lieu tous les deux ans à Paris (années impaires). <http://www.batimat.com>

Annuaire

Organismes – Fédérations – Associations (liste non exhaustive)

SolarPower Europe (anciennement EPIA European Photovoltaic Industry Association) <http://www.solarpowereurope.org/home/>
RafALD (Réseau des Acteurs Français de l'ALD) <http://www.rafald.org>

Laboratoires – Bureaux d'études – Écoles – Centres de recherche (liste non exhaustive)

Centre national de la recherche scientifique CNRS <http://www.cnrs.fr/>
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives CEA <http://www.cea.fr/>