
Résumé

Introduction

Contexte général

Les cellules solaires photovoltaïques ont pour but de convertir l'énergie lumineuse en électricité. Elles collectent l'énergie provenant du soleil et la rendent utilisable, ceci sans émission de gaz à effet de serre pendant la phase d'utilisation. L'énergie solaire reçue sur Terre est gigantesque devant la consommation d'énergie par les sociétés humaines. Pour ces raisons, le photovoltaïque (PV) peut être considéré comme une source d'énergie à l'impact environnemental neutre [Schiermeier 08] et qui doit prendre une part non négligeable dans la production et la consommation d'énergie mondiale. Pourtant, nous sommes confrontés au déficit de réaliser des dispositifs suffisamment performants pour que cette source d'énergie soit compatible avec les lois du marché.

Ces dernières années, le marché du PV s'est considérablement développé principalement grâce à des subventions attribuées à ce secteur par plus de 40 pays. De telles subventions sont nécessaires pour amener l'électricité d'origine photovoltaïque à parité avec le réseau (c'est-à-dire au point où l'électricité d'origine photovoltaïque égale le prix de l'électricité présente sur le réseau) [EPIA 11b]. Récemment, ces subventions ont été réduites voir supprimées ; une stabilisation ou même une réduction des ventes de panneaux solaires photovoltaïques est attendue dans les prochaines années [EPIA 12] et le coût par Watt-crête a déjà été réduit de moitié par rapport à janvier 2010 [Sologico 12]. Ces nouvelles conditions (moins de subventions, baisse des coûts) troublent les prévisions d'évolution du marché. La technologie est maintenant dans une phase de maturation qui, selon des estimations, devrait l'amener à la parité avec le réseau entre 2017 et 2019 dans les pays d'Europe du sud (Espagne, Italie, France)

et en Allemagne [EPIA 11a].

Ceci sera réalisé si les politiques énergétiques continuent d'accompagner le secteur du photovoltaïque d'une manière durable et soutenable. Cependant, la technologie a aussi un rôle à jouer. En effet, pour atteindre la parité avec le réseau, le coût de l'énergie photovoltaïque (€/Watt) doit être réduit. Deux stratégies peuvent être suivies : réduire les coûts de production (matières premières et fabrication) et/ou augmenter les rendements de conversion. La deuxième voie a l'avantage d'augmenter aussi l'intensité énergétique (W/m^2).

Depuis que le premier concept de cellule solaire moderne a été développé il y a 40 ans, le silicium a dominé le marché du PV : son abondance, sa non-toxicité et sa maturité technologique héritée de la micro-électronique en font un candidat de premier choix pour une application à grande échelle. Malgré l'émergence de nouvelles technologies (CIGS, CdTe, PV concentré, ...), le silicium avait encore 82 % des parts de marché en 2010. Il est prévu qu'en 2020 il contribue toujours à hauteur de 70 % dans le marché du PV [EPIA 11a].

Parmi les cellules photovoltaïques à base de silicium, celles basées sur des substrats de silicium sont en tête en terme d'implantation sur le marché et en terme de rendements. Cependant elles combinent quelques inconvénients. Elles sont basées sur des processus de fabrication à haute température (diffusion de dopants, oxydation thermique) qui augmentent les coûts de production. De plus, elles utilisent une quantité importante de matériaux onéreux car les étapes de production à haute température interdisent l'utilisation de substrat minces (risque important de cassure). C'est pourquoi les cellules solaires photovoltaïques à base d'hétérojonctions de silicium, produites à basse température (≤ 200 °C), ont attiré beaucoup d'attention ces dernières décennies.

Cellules photovoltaïques conventionnelles à base de silicium et cellules à hétérojonction de silicium

Les cellules solaires basées sur des substrats de silicium cristallin sont composées d'un substrat dopé p qui est fortement dopé n en face avant ; des contacts métalliques complètent le dispositif et permettent l'extraction des porteurs de charge photo-générés et séparés par la jonction p-n.

Dans les années 1970, un autre type de cellules solaires a été développé sur la base d'une structure métal-isolant-semiconducteur (MIS) [Green 74]. Les porteurs de charges sont extraits par effet tunnel à travers une couche d'isolant très mince (oxyde de silicium). La jonction p-n est remplacée par un contact MIS et la chute de potentiel totale est déterminée par la différence des travaux de sortie de c-Si et du métal. L'oxyde de silicium est introduit pour réduire la concentration des défauts à l'interface et donc la recombinaison des porteurs de charge.

A mi-chemin entre ces deux concepts, les cellules solaires à hétérojonction de silicium ont été introduites par Hamakawa [Hamakawa 83] et Okuda [Okuda 83]. Dix ans plus tard, Sanyo atteignait déjà des rendements de conversion de plus de 18 % [Tanaka 92]. La structure

type est composée d'un substrat de c-Si dopé p ou n sur lequel est déposée une fine couche (quelques nanomètres) de a-Si :H dopé n ou p. L'hétérojonction réunit d'une part l'isolation de l'absorbeur (région où les photons sont absorbés et les porteurs générés) des contacts métalliques (très recombinaisons), et une extraction efficace des porteurs d'autre part. En effet, contrairement à la structure MIS, les porteurs de charge ne doivent pas être transportés par effet tunnel puisque la bande interdite de a-Si :H est bien plus étroite que la celle de l'oxyde de silicium. En revanche, l'énergie de bande interdite est plus grande que celle de c-Si pour que la chute de potentiel soit augmentée (jonction p-n renforcée), favorisant une séparation efficace des porteurs de charge. En quelque sorte, la couche dopée d'a-Si :H sert à la fois de couche de passivation et de contact dont le travail de sortie peut être modifié par dopage. Les cellules solaires à hétérojonction de silicium sont entièrement réalisées à basse température (≤ 200 °C). Un rendement de conversion de 23.7 % a été atteint récemment sur des substrats minces (≤ 100 μm au lieu de 300...500 μm pour des substrats standards)[Kinoshita 11], et plusieurs groupes de recherche ont annoncé des rendements au delà de 20 % [Ribeyron 11, Descoedres 11, Hernandez 11, Munoz 11].

Cette thèse

Cette thèse est dédiée à l'étude de l'interface entre la couche de a-Si :H dopée et le substrat c-Si. Elle a été conduite dans le cadre d'une co-tutelle entre le Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP) et le département Silicium-Photovoltaïque du Centre Helmholtz de Berlin (Helmholtz Zentrum Berlin, HZB). La préparation des échantillons a été faite au HZB alors que la plupart des caractérisations ont été réalisées au LGEP. Les modélisations et simulations ont pu être conduites aux deux endroits.

Ces travaux ont bénéficié d'un projet européen sur le développement des cellules à hétérojonction (HETSI, de 2008 à 2011) et de diverses collaborations avec plusieurs instituts de recherche : Université de Toronto (groupe de Prof. Kherani, Canada), LPICM (École Polytechnique, France), CEA-INES (Chambéry, France).

Le chapitre 1 présente les principaux concepts théoriques nécessaires à la compréhension de ces travaux : les fondamentaux sur le silicium cristallin et amorphe sont donnés, avant de préciser quelques caractéristiques de l'interface entre ces deux matériaux.

Dans le chapitre 2, les outils utilisés pour mener à bien ce projet sont introduits : préparation des échantillons, outils de caractérisation et outil de simulation.

Ensuite, trois chapitres détaillent les avancées liées à ces travaux :

- Développement d'un modèle analytique permettant de calculer la courbure de bande dans c-Si en fonction des paramètres de l'hétérojonction : décalage de bande, épaisseur de l'émetteur et de la couche tampon, position du niveau de Fermi, travail de sortie du contact, etc. (chapitres 3 and 4).

Résumé

- Détermination des décalages de bande entre a-Si :H et c-Si à partir d'une comparaison entre des mesures électriques et des calculs analytiques (chapitre 3).
- Présentation d'une méthode pour comprendre le rôle joué par la couche tampon basée sur des mesures complémentaires de la courbure de bande et du temps de vie effectif des porteurs de charge (chapitre 4).
- Discussion sur l'impact positif d'une forte densité d'états dans l'émetteur (p)a-Si :H (chapitre 4).
- Développement d'un nouveau type d'interface pour des cellules solaires à hauts rendement : substrats c-Si oxidés comme base pour les cellules solaires a-Si :H/c-Si (chapitre 5).

Ces chapitres sont eux-mêmes divisés en trois parties : présentation de résultats théoriques, études expérimentales et discussion des résultats.

Enfin, la thèse est résumée dans une ultime partie où quelques perspectives pour de futurs travaux sont données.

Fondamentaux sur l'hétérojonction silicium amorphe/silicium cristallin

Ces dernières décennies, les cellules solaires photovoltaïques à base d'hétérojonction de silicium amorphe et de silicium cristallin ont reçu un grand intérêt, particulièrement dans le cadre du projet européen HETSI entre 2008 et 2011. Le nombre de publications sur différents aspects de l'hétérojonction a considérablement augmenté, allant de la compréhension des phénomènes physique à l'optimisation du dispositif. Plusieurs thèses de doctorat ont été effectuées sur ce sujet : parmi bien d'autres, les travaux de Wilfried Favre (LGEP - France) [Favre 11], Tim Schulze [Schulze 11a] et Caspar Leendertz (HZB - Allemagne) [Leendertz 11a], Sara Olibet (EPFL - Suisse) et Jan-Willem Schüttauf (Utrecht University - Hollande) sont particulièrement intéressants. En clotûre du projet HETSI, un ouvrage rédigé par les protagonistes du projet et dédié à l'état de l'art des cellules solaires photovoltaïque à base d'hétérojonction de silicium a été publié [van Sark 12]. Ce chapitre a pour but de présenter les aspects fondamentaux nécessaires à la compréhension du manuscrit. Pour de plus amples informations, le lecteur est amené à étudier les travaux cités en référence.

Préparation des échantillons & caractérisation et outils de modélisation

Pour analyser l'hétéro-contact a-Si :H/c-Si, des études expérimentales et théoriques ont été menées. Dans ce chapitre, la préparation des hétérojonctions a-Si :H/c-Si est présentée : nettoyage des substrats c-Si, déposition des couches de a-Si :H, formation des contacts électriques. Puis les méthodes expérimentales pour sonder la courbure de bande dans c-Si et les défauts à l'interface a-Si :H/c-Si sont introduits. Des outils standards de caractérisation des cellules solaires sont décrits brièvement. Enfin, quelques bases sur le logiciel de simulation numérique AFORS-HET sont données.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés de la manière suivante. D'abord les substrats de silicium cristallin (de type FZ, épais d'environ 300 μm) ont été nettoyés suivant la procédure standard RCA [Gale 07] (voir Fig. 2.1) pour obtenir une surface lisse et sans impurité.

Ensuite, une ou plusieurs couches de silicium amorphe sont déposées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) ; des couches de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, non-dopées ou dopées n ou p sont déposées.

Enfin les contacts électriques sont formés par déposition d'une couche d'oxide transparent conducteur (TCO) et d'électrodes métalliques (argent, aluminium,...).

Les structures finales sont présentées sur la figure 2.2.

Caractérisation des échantillons

Mesure de la courbure de bande dans c-Si

Deux techniques sont utilisées pour mesurer la courbure de bande dans c-Si : la méthode de la photo-tension de surface (surface photo-voltage, SPV) [Heilig 74] et les mesures de la conductance planaire [Kleider 08].

La technique SPV s'appuie sur un aplatissement des bandes de conduction et de valence après un pulse lumineux servant à injecter une forte densité de porteurs libres. La différence de tension à la surface de l'échantillon avant et après le pulse donne accès à la courbure de bande dans c-Si. Cette méthode est particulièrement adaptée à des surfaces libres (faible courbure de bande) ou oxydées. Elle ne requiert aucun contact électrique (voir Fig. 2.3).

La mesure de la conductance planaire permet d'obtenir la conductance du canal d'inversion présent à l'interface (p)a-Si :H/(n)c-Si ou (n)a-Si :H/(p)c-Si car la couche de a-Si :H est peu conductrice et une diode bloque le courant provenant du substrat (voir Fig. 2.6). Cette couche d'inversion est elle-même déterminée par la courbure de bande.

Sondage des défauts à l'interface a-Si :H/c-Si

Les défauts d'interface entre a-Si :H et c-Si agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge libres. La technique de SPV permet, en appliquant une série de tension, de remonter à la densité de défauts à l'interface [Lam 71]. Cette technique est très similaire aux mesures de capacité-tension.

Des mesures de décroissance de la photoconductance d'un échantillon soumis à un flash lumineux [Sinton 96b] (voir Fig. 2.8) permettent d'accéder au temps de vie effectif des porteurs minoritaires en fonction du taux d'injection, et des outils de modélisation permettent d'en extraire la densité de défauts à l'interface et la charge fixe responsable de la passivation par effet de champ [Garin 05, Olibet 07, Steingrube 10, Leendertz 10a].

La photoluminescence en régime modulé permet aussi d'accéder au temps de vie effectif des porteurs minoritaires [Brueggemann 06] (voir Fig. 2.9). Cette technique ne permet pas en revanche d'obtenir rapidement la dépendance du temps de vie en fonction du taux d'injection, mais elle peut être appliquée sur des surfaces beaucoup plus petite (entre deux électrodes par exemple) que la technique de décroissance de la photoconductance.

Évaluation des performances des cellules solaires

Pour tester les performances des cellules solaires, des mesures de courant-tension sous éclairage AM1.5 (spectre solaire reçu sur Terre aux latitudes tempérées) à 25 °C sont effectuées ; la tension de circuit ouvert, le courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement de conversion caractérisent le dispositif (voir Fig. 2.13).

Des mesures de réponses spectrales permettent d'étudier le comportement des cellules solaires à chaque longueur d'onde et ainsi d'obtenir des informations sur des mécanismes de recombinaison ou diffusion à différent niveau dans la cellule.

Outils de modélisation

Pour simuler les cellules solaires ou autres structures, le logiciel de simulation numérique AFORS-HET a été utilisé [Froitzheim 03]. Il permet de prendre en compte de façon précise les principaux phénomènes physiques régissant le fonctionnement de nos dispositifs : transport du courant, recombinaison des porteurs de charge, comportement optique, etc. Il est basé sur l'environnement Delphi et possède une interface intuitive pour l'utilisateur. Le logiciel est en libre accès sur demande.

Détermination des décalages de bandes à l'hétéro-contact a-Si :H/c-Si

Ce chapitre est dédié à l'étude de la courbure de bande dans c-Si et à la détermination des décalages de bandes à l'interface a-Si :H/c-Si. Il est basé sur deux articles publiés au cours de cette thèse [Varache 12c, Varache 12b]. Dans un premier temps, un modèle analytique pour le calcul de la courbure de bande dans c-Si est présenté. L'influence des paramètres de l'hétérojonction a-Si :H/c-Si sur la courbure de bande tels que les décalages de bande et la densité d'états dans a-Si :H est présentée. Les décalages de bandes sont extraits à partir d'une comparaison entre des mesures de conductance planaire et des calculs analytiques. Les résultats sont commentés dans le cadre de la théorie du 'branch point' pour l'alignement des bandes.

Méthode

La détermination des décalages de bande à l'interface a-Si :H/c-Si résulte, dans cette thèse, de la comparaison entre des mesures de la conductance planaire et des calculs analytiques de la courbure de bande dans c-Si (φ_{c-Si}).

Les calculs analytiques s'appuient sur la neutralité électrique de la structure : la charge dans a-Si :H provenant des défauts chargés doit compenser la charge dans c-Si (zone d'inversion). Pour des raisons de simplicité, la densité d'états dans la bande interdite de a-Si :H est considérée comme constante. Le calcul de la charge dans c-Si est dérivé des équations semi-classiques dans les semiconducteurs ou prend en compte le confinement dans un puit quantique triangulaire. En plus, la charge présente dans les défauts d'interface est prise en compte. φ_{c-Si} qui satisfait la condition de neutralité électrique est obtenue.

Le calcul de φ_{c-Si} est dépendent de la température à travers les énergies de bande interdite de a-Si :H et c-Si notamment. φ_{c-Si} permet d'accéder à la concentration de porteurs dans la couche d'inversion P_s (sur des structures (p)a-Si :H/(n)c-Si, où les trous sont majoritaires dans la zones d'inversion - voir Eq. 3.48) et P_s détermine la conductance du canal d'inversion grâce à l'équation 3.50.

Les mesures de conductance planaire sont effectuées sur une série d'échantillons (p)a-Si :H/(n)c-Si et (n)a-Si :H/(p)c-Si.

Principaux résultats

A partir d'une comparaison avec le logiciel de simulation AFORS-HET, il apparaît que l'approximation de densité d'états constante est valide, spécialement pour les échantillons épais (Fig. 3.4).

Les défauts d'interface n'ont une importance que lorsque leur charge devient comparable à

celle dans a-Si :H (Fig. 3.8).

Une variation de la densité d'états dans a-Si :H a pour effet d'augmenter en valeur absolue P_s , alors qu'une variation de la chute de potentiel totale (réalisée par exemple par une variation du décalage de bande de valence) change l'énergie d'activation de P_s (Fig. 3.7).

La présence d'effet de confinement quantique n'a pas d'influence sur la dépendance en température de P_s (Fig. 3.11) ; la détermination des décalages de bandes est ainsi insensible à la présence d'effet de confinement.

La comparaison de l'évolution en température de la conductance planaire mesurée et calculée a permis d'argumenter sur la dépendance en température des décalages de bande. Il en résulte que le décalage de bande de valence est indépendant de la température, alors que le décalage de bande de conduction suit les évolutions des énergies de bande interdite avec la température (Fig. 3.14).

Ensuite, les valeurs expérimentales et calculées de P_s à 300 K et de l'énergie d'activation de P_s permettent d'obtenir la valeur des décalages de bande de valence et de conduction (Fig. 3.15). Pour le décalage de bande de valence nous trouvons 0.36 eV avec un écart-type de 0.04 eV (structures (p)a-Si :H/(n)c-Si) ; le décalage de bande de conduction s'élève à 0.15 eV avec un écart-type de 0.07 eV (structures (n)a-Si :H/(p)c-Si).

En connaissant l'énergie de bande interdite des couches de a-Si :H, il est possible de convertir les mesures du décalage de bande de conduction en valeur du décalage de bande de valence. Ainsi, nous avons montré que ce dernier est indépendant du dopage et que par conséquent le 'branch point' régissant l'alignement des bandes est indépendant du dopage. Nous proposons donc que le 'branch point' soit déterminé par la densité d'états du matériau intrinsèque.

Recommandations pour la maximisation de la tension de circuit ouvert dans les cellules solaires a-Si :H/c-Si

Dans le précédent chapitre, une étude sur la courbure de bande dans c-Si a servi à l'extraction des décalages de bande à l'interface a-Si :H/c-Si. Pour éviter de devoir prendre en compte la surface de a-Si :H, l'analyse des mesures de conductance planaire a été faite sur des structures avec une couche de a-Si :H d'épaisseur bien plus grande que dans les cellules à hétérojonction. Dans ce chapitre, des structures dédiées à être incorporées dans les cellules solaires sont étudiées. Une attention particulière est vouée à l'étude de l'influence de la courbure de bande dans c-Si à l'équilibre (φ_{c-Si}) sur les performances des cellules, en particulier sur la tension de circuit ouvert (V_{oc}). Dans ce but, la surface de la couche a-Si :H est prise en compte, ainsi que la présence d'une couche tampon. Dans un premier temps, la relation qualitative entre φ_{c-Si} et V_{oc} est illustrée grâce à des simulations numériques. Puis une étude théorique et expérimentale sur l'influence des propriétés des matériaux (densité d'état, épaisseur, dopage, ...) sur φ_{c-Si} est présentée. Ces résultats conduisent à établir des pistes pour l'optimisation des cellules solaires.

Méthode

Dans un premier temps, pour mettre en lumière la relation entre la tension de circuit ouvert V_{oc} et la courbure de bande φ_{c-Si} , des simulations numériques sont effectuées avec AFORS-HET.

Ensuite, le modèle analytique du calcul de φ_{c-Si} est amélioré pour prendre en compte l'épaisseur finie de la couche de a-Si :H et donc les conditions aux limites à la surface de l'émetteur, ainsi que la présence d'une couche tampon entre l'émetteur et l'absorbeur.

Deux séries d'échantillons, où les propriétés (dopage, épaisseur) de la couche tampon sont variées, sont étudiées.

Principaux résultats

A partir des simulations numériques, nous montrons que V_{oc} et φ_{c-Si} sont fortement corrélés. Ainsi, pour maximiser V_{oc} , il faut optimiser φ_{c-Si} (Fig. 4.2).

A l'aide du modèle analytique développé, nous démontrons qu'une forte densité d'états dans l'émetteur a-Si :H est favorable à une augmentation de φ_{c-Si} puisque la chute de potentiel dans a-Si :H est moindre pour obtenir la même charge (Fig. 4.8). Une forte densité d'états est aussi bénéfique à V_{oc} . En revanche, si la densité d'états est faible, une partie des porteurs générés dans a-Si :H peuvent être collectés et le courant de court-circuit augmente. Dans tous les cas le facteur de forme est meilleur avec une forte densité d'état. Enfin, dans certains cas, une forte densité d'états dans a-Si :H permet d'obtenir de meilleurs rendements de conversion (Fig. 4.9).

L'analyse de deux séries d'échantillons avec différentes couches tampon prouvent qu'une meilleure passivation des défauts implique une chute de la courbure de bande et donc de la passivation par effet de champs. Ainsi, un compromis doit être trouvé pour optimiser les cellules solaires. Les mesures couplées de temps de vie effectif des porteurs et de la courbure de bande permettent de comprendre l'influence de la couche tampon sur la cellule.

Substrats de silicium cristallin oxidés en surface pour les cellules solaires à hétérojonction de silicium

Jusqu'à maintenant, les recherches ont concerné l'hétérocontact a-Si :H/c-Si. Dans ce dernier chapitre, nous explorons un nouveau type d'interface. Premièrement, le concept d'une hétérojonction de silicium avec une couche d'oxide de silicium comme couche de passivation est testé d'un point de vue théorique. Pour étudier le comportement électrique des cellules solaires, un modèle prenant en compte le transport de charge par effet tunnel est implémenté dans le logiciel de simulation AFORS-HET. L'influence d'une couche d'oxide sur

Résumé

le comportement optique des cellules est brièvement commentée. Des dispositifs ont été réalisés sur lesquels la surface du substrat en silicium cristallin a été oxydée dans de l'eau pure déionisée avant de recevoir les couches de a-Si :H. La qualité de la passivation des interfaces et le diagramme de bande à l'équilibre sont étudiés expérimentalement. Des cellules solaires sont fabriquées pour évaluer le potentiel du concept.

Méthode

Pour étudier le nouveau concept d'une cellule solaire à hétérojonction de silicium avec une couche tampon d'oxyde de silicium, le transport du courant par effet tunnel à travers un isolant est implémenté dans le logiciel AFORS-HET. Notre modèle est basé sur une statistique de Maxwell-Boltzmann : le courant tunnel est ainsi proportionnel au courant thermionique sans barrière.

Dans le but de prouver la pertinence du concept du point de vue expérimental, les substrats cristallins sont oxydés en surface dans de l'eau pure déionisée pour obtenir des couches d'oxyde d'environ 1 nm. L'émetteur en (p)a-Si :H est ensuite déposé par PECVD.

Principaux résultats

A partir de simulations numériques utilisant le modèle de courant tunnel nouvellement développé, nous montrons que pour des barrières en-dessous de 1 eV et plus fine que 0.7 nm (Fig. 5.5), les performances des cellules solaires sont maintenues. En revanche, pour des barrières plus importantes (plus épaisses ou plus hautes) le facteur de forme et le courant de court-circuit chutent fortement.

Le modèle est relativement simpliste puisqu'il ne prend pas en compte le courant tunnel assisté par les défauts, ou la modification de la forme de la barrière due au champ électrique. Ceci étant, dans tous les cas nos simulations sous-estiment le courant tunnel et surestiment donc l'importance de la barrière.

Des simulations optiques complémentaires montrent que la couche interfaciale d'oxyde ne doit pas avoir d'influence sur l'absorption de la lumière dans l'absorbeur (Fig. 5.9).

expérimentalement, les échantillons oxydés montrent des résultats de passivation intéressants : la passivation est améliorée par rapport à des échantillons sans couches tampons (Fig. 5.16). Ceci est attribué à une charge fixe négative apportée par l'oxyde et qui renforce l'effet de champ.

Bien que limité par d'autres facteurs que l'interface, les cellules solaires réalisées montrent une tension de circuit ouvert supérieure aux échantillonx sans couche tampon.

Conclusions

Résumé et conclusions

Dans cette thèse, trois aspects de l'hétérojonction a-Si :H/c-Si ont été abordés : les décalages de bande entre a-Si :H et c-Si, la courbure de bande dans c-Si et le développement d'un nouveau type d'interface ayant pour but de réduire l'absorption de la lumière dans la couche tampon non-dopée de a-Si :H tout en limitant la recombinaison des porteurs de charge à l'interface.

Les décalages des bandes de valence et de conduction entre a-Si :H et c-Si ont été extraits à partir d'une comparaison entre des mesures de conductance planaire en température et des calculs analytiques de la courbure de bande dans c-Si. Les mesures de conductance planaire ont démontré la présence d'un canal très conducteur à l'interface du à la couche d'inversion dans c-Si.

Un modèle pour calculer la courbure de bande dans c-Si de façon analytique a été développé et relie la concentration de porteurs dans la couche d'inversion aux propriétés de l'hétérojonction à travers la courbure de bande dans c-Si. La conductivité du canal dépend fortement des décalages de bande et de la densité d'états dans a-Si :H (supposée constante dans la bande interdite) près du niveau de Fermi. Les défauts d'interfaces, dont la charge a été prise en compte dans la neutralité électrique totale de la structure, ne joue pas un rôle prépondérant. La présence d'effets de confinement quantique dans le puit formé par la forte courbure des bandes est discutée : le confinement quantique tend à réduire la concentration de porteurs sans changer la dépendance en température.

L'analyse de la dépendance en température de la conductance planaire a permis de conclure que le décalage de bande de valence est indépendant de la température alors que le décalage de bande de conduction suit les évolutions des bandes interdites avec la température. Sur des structures (p)a-Si :H/(n)c-Si, la concentration de trous dans la couche d'inversion à 300 K et l'énergie d'activation déterminées expérimentalement ont été comparées avec les calculs analytiques pour en extraire la valeur du décalage de bande de valence : 0.36 eV, avec un écart-type de 0.04 eV. De façon similaire, le décalage de bande de conduction a été déterminé à partir d'études sur des structures (n)a-Si :H/(p)c-Si : la valeur moyenne est 0.15 eV, avec un écart-type de 0.07 eV. En considérant que les analyses ont été faites sur des séries d'échantillons venant de plusieurs instituts dans le monde (HZB, University of Toronto, LPIM-École Polytechnique, CEA-INES), les résultats restent proches de leur valeur moyenne en comparaison avec les données publiées dans la littérature. Dans notre cas, les erreurs de mesure proviennent principalement du manque de précision sur les valeurs de mobilité des porteurs dans la couche d'inversion.

Puisque les décalages de bande de valence extraits sur les structures (p)a-Si :H/(n)c-Si et (n)a-Si :H/(p)c-Si sont quasiment identiques, il est proposé que le 'branch point' dans a-Si :H est déterminé par la densité de défauts dans une couche de a-Si :H intrinsèque et est en fait la

position du niveau de Fermi dans une telle couche.

L'analyse des calculs de la courbure de bande utilisés pour extraire les décalages de bande a été conduites sur des structures avec des couches de a-Si :H épaisses et sans couche tampon. Puisque la courbure de bande dans c-Si détermine les performances des cellules solaires, en particulier la tension de circuit ouvert, il est important d'étudier son comportement dans des structures proches du dispositif final : émetteur en contact avec un pseudo-métal, présence d'une couche tampon ultra-fine. Pour cela, le modèle analytique a été amélioré pour prendre en compte différentes conditions aux limites à la surface de l'émetteur et une chute de potentiel dans la couche tampon entre l'émetteur (p)a-Si :H et le substrat (n)c-Si.

A l'aide de simulations, nous avons prouvé que pour réduire l'influence de la surface de l'émetteur sur la courbure de bande dans c-Si, une forte densité d'états dans l'émetteur peut être bénéfique à la tension de circuit ouverte au rendement de conversion.

Deux séries d'échantillons avec plusieurs épaisseurs et différents dopages de la couche tampon ont été étudiées : la courbure de bande a été extraite à partir de mesures de la conductance planaire et le temps de vie effectif des porteurs de charge a été obtenu grâce à des mesures de photo-conductance et de photoluminescence. Les données expérimentales ont été traitées avec les calculs analytiques. Dans tous les cas, un compromis entre une forte courbure de bande dans c-Si et une bonne passivation doit être trouvé. Ceci peut être fait par l'optimisation de l'épaisseur ou le micro-dopage de la couche tampon pour maintenir un effet de champ suffisant.

Le dernier point abordé dans cette thèse concerne le développement d'un nouveau type d'interface : des substrats de c-Si oxydés ont servi comme point de départ pour la réalisation de cellules solaires à hétérojonction de silicium. Pour étudier l'influence d'une couche d'oxide entre l'émetteur a-Si :H et le substrat c-Si, un modèle prenant en compte un courant tunnel à travers une couche très fine d'isolant a été développé, implémenté dans le logiciel de simulation AFORS-HET et utilisé pour étudier l'influence d'une telle barrière sur les performances des cellules : pour des épaisseurs et hauteurs en-dessous de 0.7 nm et 1 eV respectivement, les performances des cellules sont maintenues. De plus, une telle couche d'oxide à l'interface n'a pas d'effet négatif sur le comportement optique des dispositifs.

Des échantillons ont été préparés : la surface des substrats c-Si a été oxydée dans de l'eau pure déionisée à 80 °C après différents traitements de l'interface : nettoyage RCA standard, lissage, attaque chimique avec de l'acide hydrofluorique (HF) ou du fluorure d'ammonium (NH_4F). Les échantillons lissés, attaqués avec NH_4F et oxydés montrent un meilleur temps de vie des porteurs de charge que les échantillons sans couche tampon, et proche des échantillons avec une couche tampon en (i)a-Si :H. L'amélioration de la passivation est attribuée principalement à une augmentation de la charge fixe négative amenée par l'oxide.

Nos cellules solaires sont fortement limitées par le facteur de forme et la tension de circuit ouvert ; il est tout de même remarquable que les cellules avec une interface émetteur/substrat oxydée ont une tension de circuit ouvert plus grande que les échantillons sans couche tampon, et proche des échantillons avec une couche tampon en (i)a-Si :H. Ceci montre le potentiel

intéressant de ce nouveau concept d'hétérojonction de silicium.

Perspectives

Nous avons présenté une étude sur le concept de cellules à hétérojonction de silicium avec une interface oxydée. Cependant, certaines questions restent en suspens.

En ce qui concerne les simulations, le modèle de courant tunnel implémenté dans AFORS-HET est un modèle simplifié puisqu'il ne prend en compte qu'un seul chemin de conduction. L'implémentation d'un courant tunnel assisté par les pièges pourrait apporter une amélioration à ce modèle. L'effet de la force-image pourrait aussi être incorporé puisqu'il modifie fortement la forme de la barrière spécialement pour de très fines couches. Pour aller au-delà du concept étudié ici, il serait intéressant d'implémenter un courant tunnel au contact avec le circuit externe pour simuler, par exemple, l'effet d'une couche d'oxide se formant au début du dépôt du TCO.

Du point de vue expérimental, il est nécessaire d'acquérir plus d'information sur la couche d'oxide de silicium formée durant la phase d'oxidation dans l'eau chaude. En particulier, des analyses de spectroscopie photo-électronique (XPS) pourraient apporter des informations sur la stoechiométrie des films et sur leur épaisseur.

Enfin, du point de vue du dispositif, il pourrait être pertinent de varier les propriétés de l'émetteur pour déterminer comment cette interface se comporte vis-à-vis des conditions de dépôt (température, bombardement ionique) et vis-à-vis de la position du niveau de Fermi à l'interface (équilibration de la densité d'états?).

La méthode utilisée pour déterminer les décalages de bande dans c-Si repose sur une instrumentation simple (cryostat à azote et montage pour mesure de caractéristiques courant-tension) ce qui rend cette technique utilisable telle quelle dans n'importe quel laboratoire de recherche. D'autres types d'hétérojonctions pourraient être étudiés par la même méthode : il est simplement nécessaire d'avoir une forte région d'inversion d'un côté de la jonction (fournissant le canal conducteur et la diode bloquante) et un matériau peu conducteur de l'autre côté. Le rôle essentiel joué par les décalages de bande dans la formation du canal conducteur rend cette méthode très précise. Cependant une meilleure précision serait atteinte si la valeur de la mobilité des porteurs dans la couche d'inversion était mieux connue. Une étude est en cours sur des structures MOS-FET où la grille à la structure métal/SiO₂/(p)a-Si:H/(n)c-Si.

La prédiction théorique qu'une forte densité d'états dans l'émetteur a-Si:H est dans certains cas bénéfique pour les cellules solaires peut être difficile à tester expérimentalement. En effet, augmenter la densité d'états pourrait réduire l'effet du dopage puisqu'il serait plus difficile de rapprocher le niveau de Fermi du bord de bande de valence. Un émetteur très defectueux pourrait aussi augmenter la recombinaison des porteurs à l'interface.

Enfin, les mesures complémentaires du temps de vie effectif des porteurs de charge et de la courbure de bande dans c-Si peuvent aider à comprendre les mécanismes de passiva-

Résumé

tion et permettre de trouver un compromis entre une bonne qualité de passivation et un effet de champ suffisant pour séparer les charges photo-générées. Des méthodes adéquates doivent être utilisées : la technique de conductance planaire est proposée pour accéder à la courbure de bande, alors que des mesures de photo-conductance et de photoluminescence peuvent être faites sur échantillons sans et avec des contacts métalliques, respectivement. Ces mesures complémentaires devraient apporter toute l'information nécessaire (à l'exception de l'absorption parasite) pour étudier l'effet de variations de la couche tampon (épaisseur, dopage,...) sur les performances des cellules.