



**HAL**  
open science

## Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations

Wilfried Favre

► **To cite this version:**

Wilfried Favre. Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112179 . tel-00635222

**HAL Id: tel-00635222**

**<https://theses.hal.science/tel-00635222>**

Submitted on 24 Oct 2011

**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.

N° D'ORDRE : 10368



**THESE DE DOCTORAT**

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

*École Doctorale "Sciences et Technologies de l'Informatique des Télécommunications et des Systèmes"*

Présentée par : Wilfried FAVRE

**SUJET : Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations**

Thèse soutenue le 30 septembre 2011 devant le jury composé de :

Anne KAMINSKI-CACHOPO	<i>Rapporteur</i>
Yvan BONNASSIEUX	<i>Rapporteur</i>
Jean-Luc PELOUARD	<i>Examineur</i>
Frédéric ANIEL	<i>Examineur</i>
Delfina MUÑOZ	<i>Examineur</i>
Pere ROCA i CABARROCAS	<i>Examineur</i>
Yvonnick DURAND	<i>Examineur</i>
Santo MARTINUZZI	<i>Invité</i>
Jean-Paul KLEIDER	<i>Directeur de thèse</i>



Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP)

11 rue Joliot-Curie  
91192 Gif-sur-Yvette  
France



---

# Remerciements

---

Mes trois années de thèse ne se résument pas uniquement à ce manuscrit. En effet, il n'est que très peu mention dans ce texte du cadre et des personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer et qui m'ont accompagné durant cette période. Ce travail serait probablement différent sans eux, et c'est pourquoi j'aimerais leur dédier ces quelques lignes.

Tout d'abord, cette thèse ne serait pas sans mon directeur de thèse, Jean-Paul Kleider, qui a su me convaincre de faire mon stage de fin d'études dans son équipe de recherche au Laboratoire de Génie Électrique de Paris, avec un sujet de thèse à la clef. Il m'a accordé sa confiance et a toujours su se montrer disponible. J'ai ainsi eu l'occasion de participer à de nombreuses réunions de projet et conférences en France et à l'étranger pour y présenter mon travail, de dispenser des travaux dirigés à Supélec et à l'Université d'Orsay et d'encadrer des stagiaires universitaires et ingénieurs.

Je tiens à remercier Marie Farret pour nos discussions, ses nombreux conseils sur les aspects modélisation et simulation avant et pendant la rédaction, et son travail de relecture du manuscrit. Elle m'a également permis de rencontrer ses collègues de l'IUT de Cachan et d'y co-encadrer des cours de travaux pratiques.

Les autres collègues du LGEP avec lesquels j'ai pu discuter, "manipuler", programmer, et plus si affinité sont nombreux. Parmi eux Christophe Longeaud, José Alvarez, Aurore Brézard-Oudot, Richard Andlauer, Emmanuel Blanc, Gaëlle Charles-Joseph, Christelle Pareige, Denis Mencaraglia, Yann le Bihan, Rémy Chouffot, Foudil Dadouche, Moussa Soro, Djicknoum Diouf, Renaud Varache, Irène Ngo, Boris Morel, Vanessa Gorge, Olga Maslova et Jaafar Serhan, et les joueurs de tennis de table du LGEP qui n'ont pas encore été cités font partie de ceux que je remercie particulièrement.

Au cours de ces années, j'ai pu travailler avec de nombreux instituts partenaires, qui très souvent nous ont "concocté" des échantillons, que nous avons étudié pour tenter d'en percer les secrets. Au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, j'ai beaucoup interagi avec Pere Roca i Cabarrocas, qui m'a d'ailleurs fait l'honneur de présider mon jury de thèse<sup>1</sup>, Martin Labrune et Antoine Salomon. À l'Institut National de l'Énergie Solaire je remercie Delfina Muñoz, membre de mon jury de thèse, Pierre-Jean Ribeyron et Yannick Veschetti pour m'avoir fourni de nombreux échantillons, laissé utiliser l'instrumentation de caractérisation par microwave-photoconductance decay et de m'accueillir prochainement dans leur équipe. Au Helmholtz Zentrum Berlin, je remercie Lars Korte, Caspar Leendertz et Tim Schulze. Quelques mots aussi pour Rudi Brüggemann de l'Université d'Oldenbourg, Alexander Gudovskikh de l'Institut IOFFE à St Petersburg, Isidro Martin de l'Université Polytechnique de Catalogne et Ron Sinton de Sinton Consulting pour les discussions autour des techniques de photoluminescence, capacité, conductance planaire et de quasi-steady state photoconductance.

---

1. Et qui m'avait auparavant enseigné le Photovoltaïque en M2, accueilli en mini stage et fait découvrir les hétéro-jonctions de silicium à travers notamment la thèse de Jérôme Damon-Lacoste.

Merci à Anne Kaminski-Cachopo, Yvan Bonnassieux, Jean-Luc Pélouard, Santo Martinuzzi, Frédéric Aniel et Yvonnick Durand d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie l'équipe de la cellule thèse de l'ADEME pour l'encadrement administratif à distance marqué notamment par les Journées des Doctorants de l'ADEME.

Enfin, je souhaite dire un grand merci à ma famille, belle-famille et mes amis pour leur soutien. Plus particulièrement à mes parents, mon frère et Lucie à qui je dois beaucoup.

---

# Table des matières

---

<b>Résumé</b>	<b>11</b>
<b>1 Énergie photovoltaïque</b>	<b>13</b>
1.1 Contexte mondial . . . . .	15
1.2 Conversion photovoltaïque . . . . .	20
1.2.1 Principe . . . . .	20
1.2.2 Spectre solaire . . . . .	25
1.3 Filières . . . . .	28
1.4 Conclusions . . . . .	30
Bibliographie . . . . .	31
<b>2 Matériaux silicium et homojonctions</b>	<b>33</b>
2.1 Silicium cristallin . . . . .	35
2.1.1 Description du matériau . . . . .	35
2.1.1.1 Paramètres du gap, densités de porteurs à l'équilibre et dopage . . . . .	35
2.1.1.2 Mobilité et conductivité . . . . .	39
2.1.1.3 Durée de vie des minoritaires et longueurs de diffusion . . . . .	41
2.1.1.4 Propriétés optiques et photogénération . . . . .	42
2.1.2 Choix du type de dopage pour le silicium . . . . .	46
2.1.3 Silicium multicristallin . . . . .	46
2.1.4 Cellules photovoltaïques à homojonction de silicium cristallin . . . . .	47
2.1.4.1 Exemples de structures . . . . .	48
2.1.4.2 Diagramme de bandes . . . . .	49
2.1.5 Procédés de fabrication . . . . .	50
2.1.6 Outils de caractérisation . . . . .	51
2.1.6.1 Caractéristique courant-tension à l'obscurité . . . . .	52
2.1.6.2 Mesure des performances . . . . .	60
2.1.6.3 Mesure de réponse spectrale . . . . .	62
2.1.6.4 Mesure de capacité . . . . .	64
2.1.7 Modélisations numériques . . . . .	68
2.1.7.1 Présentation des logiciels . . . . .	68
2.1.7.2 Paramètres de la structure . . . . .	69
2.1.7.3 Simulations des caractéristiques $I(V,T)$ . . . . .	71
2.1.7.4 Simulations des caractéristiques $C(V,T)$ . . . . .	72
2.1.8 Conclusions . . . . .	74
2.2 Silicium amorphe hydrogéné . . . . .	76
2.2.1 Description du matériau . . . . .	76
2.2.1.1 Paramètres du gap et densités d'états . . . . .	76
2.2.1.2 Propriétés optiques et photogénération . . . . .	78

2.2.1.3	Activation des dopants et métastabilité du a-Si :H . . . . .	80
2.2.2	Procédés de fabrication . . . . .	81
2.2.3	Outils de caractérisation . . . . .	81
2.2.3.1	Mesures de conductivité . . . . .	82
2.2.3.2	Mesures de photocourant modulé . . . . .	88
2.2.4	Vieillessement sous lumière et recuit . . . . .	91
2.2.5	Modélisations numériques . . . . .	95
2.2.5.1	Présentation du logiciel DEOST . . . . .	95
2.2.5.2	Simulations des résultats expérimentaux après dépôt . . . . .	96
2.2.5.3	Simulations des résultats expérimentaux après vieillissement accéléré . . . . .	98
2.2.6	Cellules photovoltaïques à homojonctions de silicium amorphe . . . . .	102
2.2.7	Conclusions . . . . .	103
	Bibliographie . . . . .	105
<b>3</b>	<b>Interfaces a-Si :H/c-Si et hétérojonctions</b>	<b>111</b>
3.1	Description physique . . . . .	113
3.1.1	Diagramme des bandes et courant d'obscurité . . . . .	113
3.1.2	Propriétés optiques et photocourant . . . . .	116
3.1.3	Notions de durées de vie . . . . .	117
3.1.3.1	Durée de vie radiative . . . . .	117
3.1.3.2	Durée de vie Auger . . . . .	119
3.1.3.3	Durée de vie Shockley-Read-Hall . . . . .	121
3.1.3.4	Durée de vie en volume . . . . .	124
3.1.3.5	Limitations aux surfaces . . . . .	124
3.1.3.6	Durée de vie effective . . . . .	126
3.2	Mesures de la durée de vie effective : techniques de routine . . . . .	128
3.2.1	Quasi Steady-State PhotoConductance et régime transitoire . . . . .	128
3.2.2	SunsVoc . . . . .	135
3.2.3	Microwave PhotoConductance Decay et durée de vie effective différentielle . . . . .	138
3.3	Mesures de la durée de vie effective : nouvelles techniques développées . . . . .	140
3.3.1	Photoluminescence en régime continu . . . . .	141
3.3.1.1	Équations . . . . .	141
3.3.1.2	Description du banc . . . . .	147
3.3.1.3	Résultats de mesures . . . . .	148
3.3.2	Photoluminescence en régime modulé . . . . .	151
3.3.2.1	Équations . . . . .	152
3.3.2.2	Description du banc . . . . .	153
3.3.2.3	Résultats de mesures . . . . .	154
3.3.3	Cartographie de durée de vie par photoluminescence . . . . .	157
3.4	Traitements de la surface du silicium cristallin . . . . .	160
3.4.1	Passivations symétriques par a-Si :H avec couche tampon . . . . .	160
3.4.2	Étude de structures cellules avec et sans couche tampon . . . . .	162
3.5	Caractérisations de l'interface a-Si :H/c-Si . . . . .	164
3.5.1	Mesures de conductance planaire . . . . .	164
3.5.1.1	Principe . . . . .	165
3.5.1.2	Détermination du désaccord de la bande de valence $\Delta E_v$ . . . . .	169
3.5.2	Mesures de la résistance sur la tranche par AFM avec pointe conductrice . . . . .	171
3.6	Cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium a-Si :H/c-Si . . . . .	172
3.6.1	Description de la structure et procédés de fabrication . . . . .	173

---

3.6.2	Simulations de l'hétérojonction (p) a-Si :H/(n) c-Si/(n) a-Si :H . . . . .	174
3.7	Conclusions . . . . .	177
	Bibliographie . . . . .	179
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>185</b>
	Bibliographie . . . . .	188
	<b>Communications de l'auteur</b>	<b>189</b>
<b>A</b>	<b>Théorie du photocourant modulé haute fréquence (MPC-HF)</b>	<b>191</b>
	Bibliographie . . . . .	201
<b>B</b>	<b>Durée de vie effective mesurée par le WCT-120 : effets du lift-off</b>	<b>203</b>
	Bibliographie . . . . .	210
<b>C</b>	<b>Électroluminescence en régimes continu et modulé</b>	<b>211</b>
	Bibliographie . . . . .	216



---

# Résumé

---

Les travaux développés dans cette thèse se placent à la frontière entre le développement d'une filière européenne de cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium et l'étude de matériaux de silicium multicristallins de type n pour la fabrication de cellules (à homojonctions ou à hétérojonctions de silicium) peu coûteuses et moins sensibles aux effets de dégradation par la lumière. Le LGEP, où se sont effectués nos travaux, est spécialisé dans le développement d'outils de caractérisations électriques et optiques, avec et sans contacts, mais ne possède pas les procédés de fabrication de cellules. Il entre donc naturellement dans des partenariats avec des laboratoires et instituts qui possèdent les moyens de fabrication, en apportant ses compétences en caractérisation et modélisation. Ainsi, le déroulement de cette thèse a bénéficié du concours de trois projets : le projet européen HETSI, le projet de l'ANR MULTIXEN, et le projet OSEO Solar Nanocrystal.

Au cours de la thèse, nous avons donc été amenés à participer notamment au projet européen HETSI<sup>2</sup> dans lequel étaient impliqués de nombreux laboratoires partenaires :

1. Institut National de l'Énergie Solaire (CEA-INES),
  2. Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM),
  3. Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP),
  4. Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN),
  5. Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA),
  6. Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC),
  7. Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB),
  8. Universiteit Utrecht (UU),
  9. Institute of Microtechnology (IMT) de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL),
- ainsi que des industriels :
1. SOLON AG (SOLON),
  2. Photowatt (PW),
  3. Q-Cells AG (QC),
  4. ALMA Consulting Group (ALMA).

Une collaboration très active entre les divers partenaires au sein de ces projets nous a permis d'étudier des échantillons provenant des différents instituts. Par ailleurs, cette thèse a pu bénéficier du soutien financier du projet MULTIXEN, ainsi que de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME).

Dans le premier chapitre de la thèse, qui se veut introductif, nous abordons les enjeux actuels autour de l'énergie et la place du photovoltaïque dans le contexte mondial et français. Nous y donnons aussi les principes de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et comparons les principales filières.

---

2. Hetero-junction solar cells based on a-Si :H / c-Si.

Le second chapitre est axé sur l'étude des matériaux utilisés pour la fabrication des cellules à hétérojonctions de silicium. Une première partie est consacrée à l'étude détaillée d'une cellule à homojonction de silicium cristallin de type n à travers des mesures de courant-tension et de capacité de jonction en fonction de la température, de performances sous simulateur solaire et de réponse spectrale. Dans la seconde partie, nous nous intéressons aux couches minces de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques et dopées, jouant le rôle d'émetteur et de couche avec champ arrière dans les structures à hétérojonctions de silicium.

Enfin, le troisième chapitre de cette thèse est dédié d'une part à l'étude des principaux mécanismes de recombinaison des porteurs minoritaires pouvant se produire dans le volume du silicium cristallin ou à sa surface, et d'autre part à l'étude de l'interface entre l'émetteur amorphe et l'absorbeur cristallin. Pour cela, nous présentons dans un premier temps les principales techniques de caractérisations actuellement employées pour contrôler la qualité des traitements de surface du silicium cristallin de type n, notamment à travers des mesures de la durée de vie effective des porteurs minoritaires. Nous développons ensuite les techniques nouvelles de caractérisation de l'interface émetteur/base des structures à hétérojonctions de silicium développées au cours de cette thèse. Ainsi, nous montrons que le banc de photoluminescence mis au point au sein de notre équipe rivalise avec les outils commerciaux tout en procurant plus de flexibilité : il permet notamment d'utiliser une variante de cette technique en régime alternatif, grâce à laquelle des valeurs de durée de vie peuvent être obtenues de manière directe, sans nécessiter de calibration. Nous montrons également l'intérêt de mesures de conductance planaire (à l'échelle macroscopique) sur ces hétérojonctions et de mesures d'AFM à pointe conductrice (à l'échelle nanométrique), qui nous ont permis d'appréhender les discontinuités de bande. Pour finir, nous utilisons les différents résultats obtenus au cours de cette thèse pour simuler une cellule à hétérojonction et déterminer les paramètres clés qu'il est nécessaire de maîtriser afin d'atteindre de hauts rendements.

---

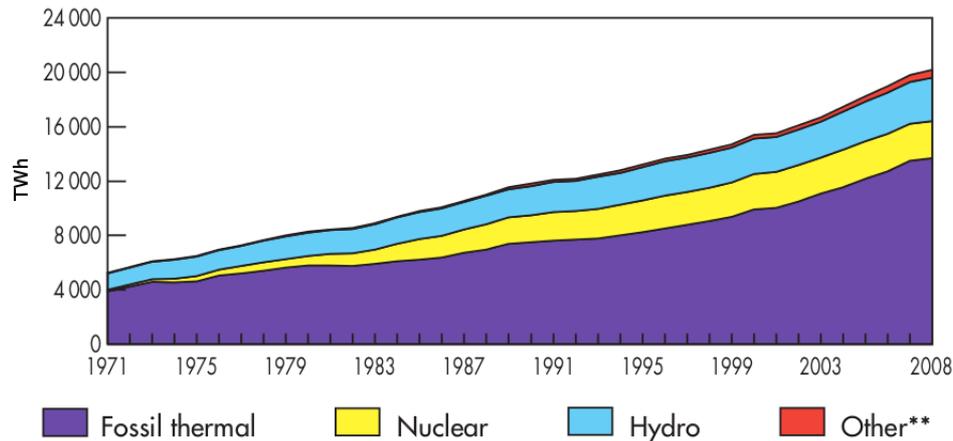
# 1 - Énergie photovoltaïque

---

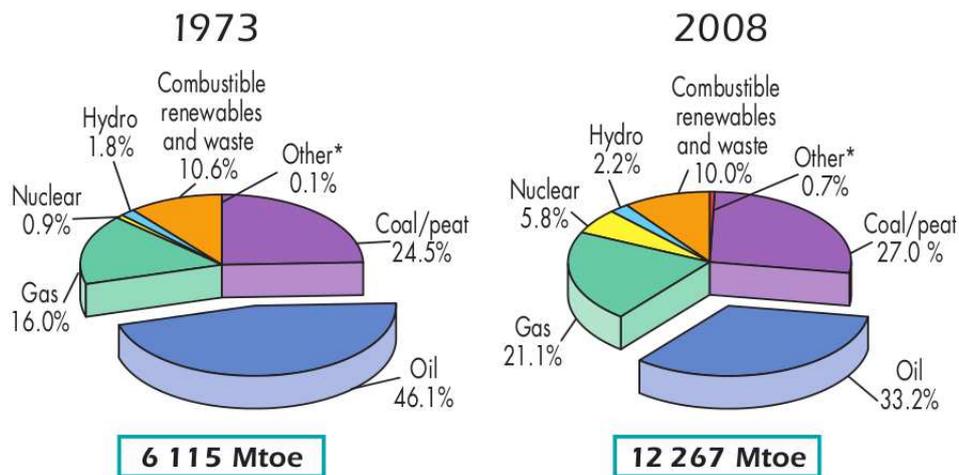


## 1.1 Contexte mondial

Les besoins énergétiques de notre société augmentent sans cesse, et s'accroissent encore plus fortement depuis une dizaine d'années, poussés par la montée en puissance de certains pays en voie de développement en Asie et en Amérique latine notamment. Cette tendance se reflète très bien sur la figure 1.1(a), qui montre l'évolution de la production d'électricité entre 1971 et 2008 [1]. On peut y lire que la production mondiale d'électricité a été multipliée par près de 4 sur cette période, dépassant le seuil des 20 000 TWh<sup>1</sup> en 2008.



(a) Progression de la production d'électricité (en TWh) dans le monde entre 1971 et 2008, répartie par type de ressources.



\*Other includes geothermal, solar, wind, heat, etc.

(b) Part des sources de production d'électricité dans le bouquet total en 1973 et en 2008.

FIGURE 1.1 – Évolution de la production d'électricité dans le monde par type de ressource entre les années 1971 et 2008 et répartition fine des sources de production en Megatonnes équivalent pétrole (Mtoe) pour les années 1973 et 2008, d'après [1].

1. 1 TWh=10<sup>12</sup> Watt × heure.

La répartition de la production d'électricité par type de source est donnée sur la figure 1.1(b) en Megatonnes équivalent pétrole<sup>2</sup> (Mtep) pour les années 1973 et 2008. Les sources fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) y sont largement majoritaires, à l'origine de 86,6 % de la production en 1973 et de plus de 81 % en 2008. On remarque, entre ces deux dates, une forte progression de l'énergie nucléaire et du gaz naturel (le charbon et les "autres sources" ont aussi progressé mais en moindre proportions), prenant le pas sur le pétrole. Ceci fait suite principalement aux mesures prises par certains gouvernements pour diminuer leur dépendance vis-à-vis de cette ressource dans les années 70 (chocs pétroliers de 1973 et 1979). D'autres mesures ont été mises en place plus récemment par de nombreux gouvernements pour diminuer leurs émissions de gaz à effet de serre (GES), suite à une prise de conscience collective du réchauffement climatique attribué à ces émissions.

Dans les années à venir, la production mondiale d'électricité devrait continuer sa croissance forte, soutenue (1) par les pays en voie de développement, (2) par l'augmentation du nombre d'appareils électriques dans les foyers et (3) par l'introduction en masse de moyens de transports particuliers et collectifs basés sur des moteurs électriques (voitures, trains, tramways, etc.). La répartition des sources devrait encore évoluer et la part de certaines sources fossiles (pétrole et gaz naturel) diminuer (le prix du baril de pétrole est à nouveau très élevé, supérieur à 95 USD<sup>3</sup>). Il est important de noter qu'une seule source de production d'électricité n'est pas envisageable à l'heure actuelle, et qu'il sera indispensable de se baser sur de nombreuses technologies pour répondre à la demande. Enfin, l'accident nucléaire récent à Fukushima au Japon a incité des pays à mettre en attente plusieurs projets de construction de centrales nucléaires, ou même à prévoir un arrêt progressif de leurs centrales dans les prochaines années. Il est donc très délicat de s'aventurer dans la prévision de la future répartition des sources de production d'électricité, mais il ne serait pas étonnant de voir la part des "autres sources" progresser fortement, comme indiqué dans un rapport récent du groupe international d'experts sur le climat [2].

Cette thèse étant liée à l'étude de matériaux pour améliorer les performances photovoltaïques, nous allons maintenant nous attacher à la progression récente mais très rapide de cette "autre source" de production d'électricité. L'énergie photovoltaïque connaît depuis les dix dernières années un engouement mondial sans précédent, comme le montre la figure 1.2. En effet, la puissance crête<sup>4</sup> ( $P_c$ ) totale installée dans le monde a progressé de près de 30 % par an et est supérieure à 20 GW<sub>c</sub> depuis fin 2009 [3]. Ce développement a été largement favorisé par les mesures politiques adoptées par certains pays pour diminuer leurs émissions de GES, incluant très souvent des abattements fiscaux pour les installations photovoltaïques et des tarifs de rachat préférentiels de l'électricité produite (la majorité des installations actuelles sont reliées au réseau d'électricité pour bénéficier de cette réglementation). Ainsi, en maintenant cette politique favorable, l'Allemagne possède actuellement la puissance photovoltaïque installée la plus élevée au monde. On peut encore remarquer sur la figure le cas de l'Espagne, qui a appliqué des tarifs de rachat préférentiels de l'électricité photovoltaïque à partir de 2004, et approuvé l'installation de très grandes surfaces (plusieurs MW), mais a changé drastiquement cette politique fin 2008, limitant la puissance installée à 500 MW par an et réduit considérablement les tarifs de rachat. La puissance installée en Espagne a bondi entre 2007 et 2008 et semble stagner en 2009. Ce cas particulier met bien en évidence que le marché de l'énergie photovoltaïque était en 2009 encore très dépendant du tarif de rachat même dans les pays très ensoleillés.

2. 1 Mtep=11,630 TWh, appelé Mtoe en anglais.

3. USD=Dollar américain, 1 euro=1,43 USD au 07/07/2011.

4. La puissance crête d'une installation photovoltaïque correspond à la puissance produite par l'installation dans les conditions standard d'éclairage et de température, voir le paragraphe 1.2.2.

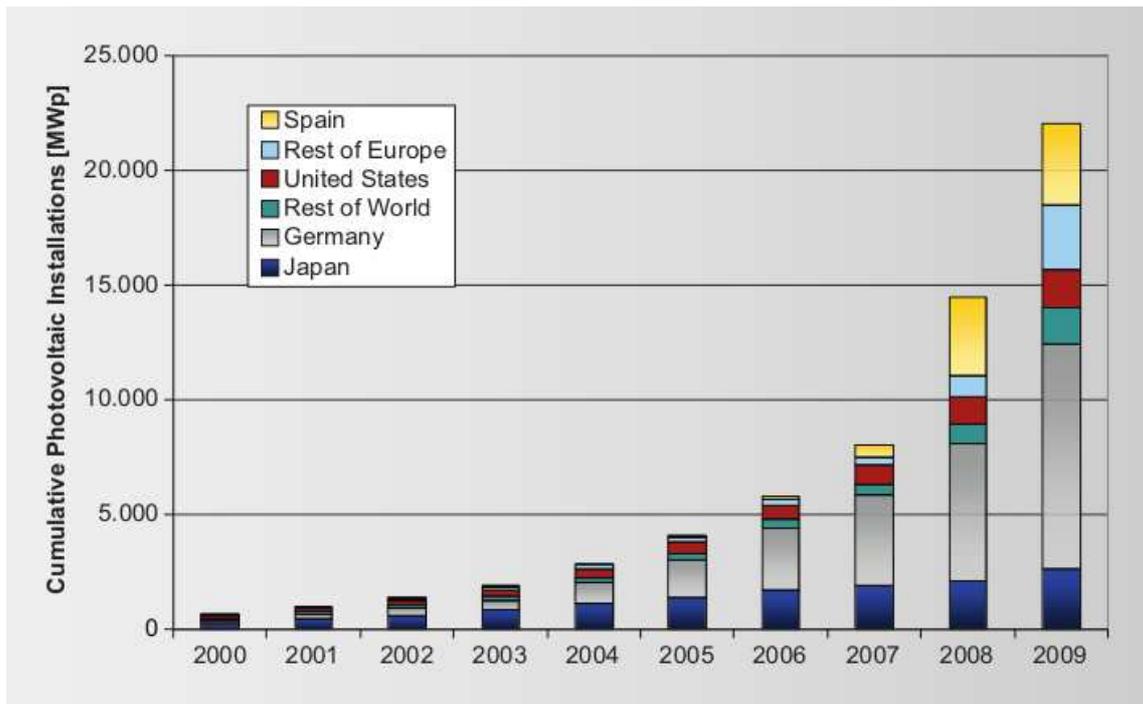


FIGURE 1.2 – Progression de la puissance photovoltaïque (MW) installée dans le monde entre 2000 et 2009 d’après [3]. La répartition des pays les plus équipés met en évidence le leadership de l’Allemagne dans le domaine, et la stagnation du nombre d’installations en Espagne entre 2008 et 2009 suite à l’arrêt des mesures de rachat de l’électricité photovoltaïque dans ce pays.

Les arguments pour le développement de l’électricité photovoltaïque sont nombreux :

1. La ressource solaire est immense et non localisée dans un nombre restreint de pays comme c’est le cas pour les puits de pétrole, mines de charbon ou d’uranium (voir 1.2.2), ce qui peut favoriser l’indépendance énergétique et sécuriser l’approvisionnement électrique.
2. L’émission moyenne de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) pour la fabrication d’une installation photovoltaïque était de l’ordre de 30 g/kWh en 2006 en considérant une durée de vie de 30 ans pour les panneaux et 15 ans pour l’onduleur<sup>5</sup> (aucun GES n’est émis jusqu’au recyclage des panneaux), à comparer aux 6 g/kWh de la filière nucléaire et aux plus de 100 g/kWh des sources fossiles.
3. Le temps nécessaire pour amortir le coût énergétique engendré par la fabrication (ou “payback-time”) est compris entre moins d’un an à près de deux ans selon les filières (chiffres pour les couches minces et du silicium cristallin massif respectivement) dans le sud de l’Europe, et 1,5 à 3,5 ans environ pour le nord de l’Europe (en considérant une production moyenne de 1700 kWh.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> pour le sud et 1000 kWh.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> pour le nord).
4. Les panneaux photovoltaïques ne sont pas toxiques et peuvent être très bien recyclés.
5. L’impact sur le paysage des panneaux intégrés à l’architecture des bâtiments et autre infrastructures est nul, voire positif.

Des études environnementales détaillées sur les filières technologiques les plus implantées peuvent être trouvées dans [4] et [5].

5. Un onduleur est un dispositif permettant de convertir le courant continu généré par l’installation photovoltaïque en courant alternatif pour l’introduction sur le réseau électrique.

L'intermittence de la ressource photovoltaïque et l'impossibilité de contrôler à volonté la production en fonction de la demande est un point faible du secteur (et deviendra un vrai casse-tête pour la stabilité du réseau électrique si celui-ci n'évolue pas en conséquence), raison pour laquelle il sera très difficile d'envisager une production électrique basée uniquement sur le photovoltaïque. Des méthodes de stockage de l'électricité existent et pourraient supprimer ce point faible mais celles-ci sont très coûteuses.

Ces points faibles sont sujets de nombreux travaux de recherche et ne seront peut-être plus des verrous technologiques dans quelques années. D'autre part, durant la période de crise qui a affecté le monde en 2008-2009, le développement de l'énergie photovoltaïque ne s'est pas essouffé et a, au contraire, continué. De nombreux états et entreprises y voient la possibilité de réagir face à cette crise. Ces dernières années, le secteur s'est très fortement industrialisé et de grandes entreprises lui ont montré un grand intérêt : on peut citer la prise de contrôle récente de SunPower par Total [6, 7]. Les prix de vente des modules photovoltaïques ont bénéficié de cette industrialisation<sup>6</sup>. La figure 1.3 montre l'évolution du prix des modules en silicium cristallin (en USD constant de 2005 par Watt) en fonction de la capacité de production totale (en MW), et la compare avec celle de l'éolien au Danemark et aux États-Unis.

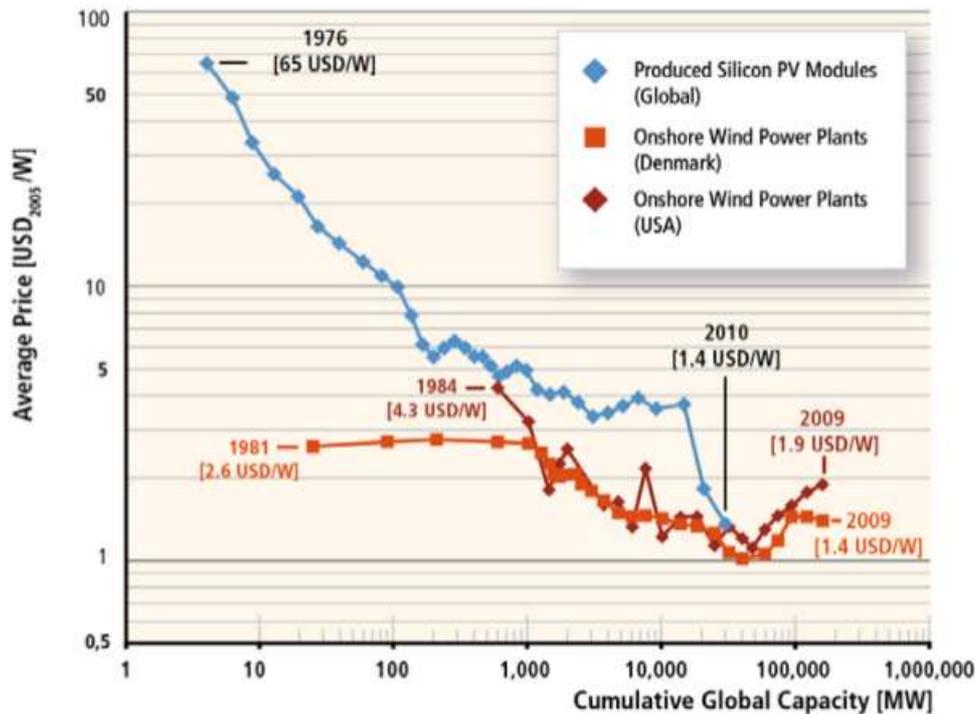


FIGURE 1.3 – Évolution du prix moyen des modules photovoltaïques de la technologie silicium cristallin et de l'éolien en fonction de la capacité de production industrielle.

Ce graphique met en évidence la forte réduction du prix de production des modules qui a été divisé par plus de 50 en trente ans (la plus grande partie de la réduction ayant été réalisée ces dix dernières

6. Il est important de signaler que la Chine et Taïwan se sont massivement industrialisés et que la majorité des panneaux photovoltaïques vendus en 2009 y ont été fabriqués [3].

années). Le prix de l'installation (qui comprend le prix des modules et tous les frais annexes<sup>7</sup> : onduleur, intervention de l'installateur, etc.) était de l'ordre de 8 USD/W en 2004 contre 3,8 USD en 2010. Le programme américain "SunShot" prévoit de réduire ce prix à 1 USD/W d'ici à 2020 [8]. Très bientôt, le prix de l'électricité photovoltaïque atteindra le seuil dit de parité avec le réseau électrique dans les pays les mieux exposés au rayonnement solaire<sup>8</sup>.

La situation en France est un peu particulière. Si la puissance photovoltaïque raccordée au réseau progresse de plus de 30 % chaque trimestre depuis près de deux ans, la parité avec le réseau électrique est loin d'être atteinte, et ce malgré un rayonnement solaire moyen proche de  $1300 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . En effet, plus de 77 % de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire, proposée à un tarif très faible ce qui ne rend pas l'énergie photovoltaïque attractive sur le plan financier sans aides gouvernementales. D'autre part, le nucléaire français étant moins émetteur de GES que l'industrie photovoltaïque, il est difficile d'avancer cet argument. Pourtant, le Grenelle de l'Environnement a fixé l'objectif de 1100 MW<sub>c</sub> installés en 2010 et 5400 MW<sub>c</sub> en 2020 pour l'énergie photovoltaïque. Des aides financières très favorables ont donc été introduites pour l'atteindre. Le succès de ces mesures se reflète sur la figure 1.4 qui montre la progression de la puissance photovoltaïque raccordée au réseau électrique depuis fin juin 2009.

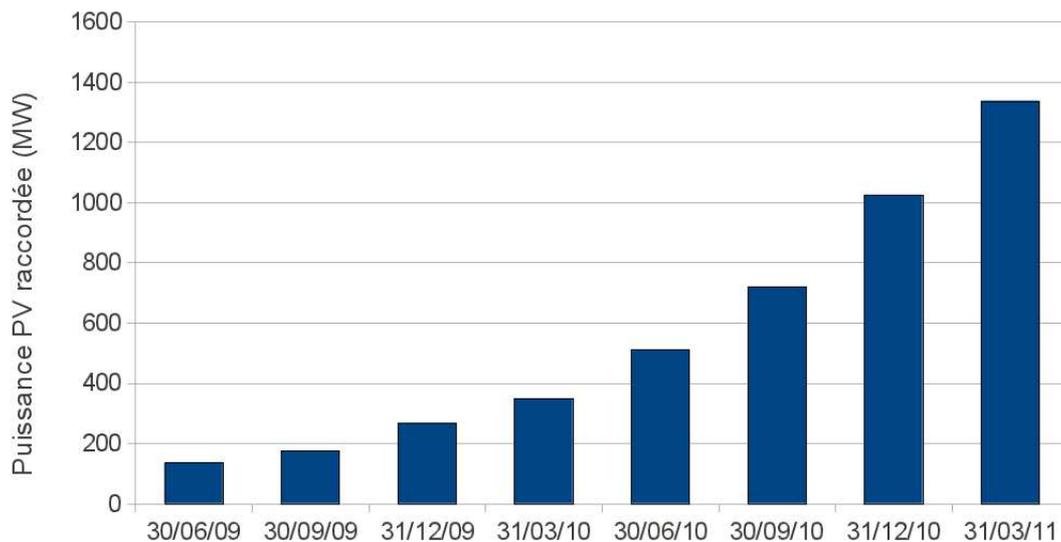


FIGURE 1.4 – Progression de la puissance photovoltaïque raccordée en France (MW) au cours des deux dernières années. Les valeurs sont extraites du "Tableaux de bord éolien-photovoltaïque" publié chaque trimestre par le Commissariat Général au Développement Durable.

Ces valeurs sont publiées tous les trimestres dans le "Tableau de bord éolien-photovoltaïque" du Commissariat Général au Développement Durable [9]. Le succès est tel que les prévisions pour 2020 auraient été atteintes dès 2012. En effet, au troisième trimestre 2010, le nombre d'installations raccordées au réseau électrique était de plus de 109 000 pour une puissance crête de 720 MW<sub>c</sub>, et près de 77 000 étaient en attente de raccordement pour une puissance de 4112 MW<sub>c</sub>. Ces derniers chiffres nous apprennent que la puissance crête moyenne par installation était alors en nette augmentation

7. Ces frais annexes apparaissent souvent sous le nom de "Balance-of-System" ou BOS.

8. La parité avec le réseau ("Grid Parity") est atteinte lorsque le coût de l'électricité produite est égal au prix de l'électricité achetée sur le réseau électrique, comme cela devrait être le cas rapidement en Italie et en Espagne.

(de 6,6 kW<sub>c</sub> par installation pour le parc actuel à 53 kW<sub>c</sub> par installation pour le parc en attente de raccordement), et donc de plus grande surface<sup>9</sup>. Afin de respecter les prévisions du Grenelle de l'Environnement et d'éviter la spéculation et la surenchère sur les installations, ce qui pourrait avoir une répercussion financière importante pour les consommateurs d'électricité via la CSPE<sup>10</sup> [10], le gouvernement a suspendu provisoirement (début décembre 2010) les autorisations de nouveaux projets dont la puissance installée dépasse les 3 kW<sub>c</sub> et mis en place un moratoire de 3 mois [11]. À l'issue de ce moratoire, de nouvelles conditions de rachat de l'électricité photovoltaïque et des objectifs chiffrés de la puissance crête installée ont été publiés [12, 13]. Pour le résidentiel, la progression de la puissance crête est fixée à 25 MW<sub>c</sub> par trimestre, le tarif de rachat variant selon la puissance crête de chaque installation et le nombre de demandes de raccordement au réseau électrique<sup>11</sup>. L'objectif annuel de croissance est de 500 MW<sub>c</sub><sup>12</sup>, tous types d'installations confondus (toitures résidentielles, non résidentielles, installations au sol). D'autre part, le tarif de rachat est plafonné à l'équivalent de 1500 kWh.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>, le supplément étant racheté 5 c€/kWh.

Enfin, il faut tout de même rappeler qu'avec une consommation intérieure française d'électricité de 513,3 TWh en 2010, l'énergie photovoltaïque n'a produit qu'environ 600 GWh soit 0,12 % de cette consommation [14].

Le contexte de cette thèse étant défini, nous allons maintenant nous intéresser aux aspects plus fondamentaux du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

## 1.2 Conversion photovoltaïque

### 1.2.1 Principe

Le but d'une cellule photovoltaïque est de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Elle est généralement constituée de deux matériaux semiconducteurs respectivement dopés positivement et négativement. Leur mise en contact forme une jonction pn, représentée à l'équilibre sur la figure 1.5 (exemple du silicium cristallin). On y retrouve les deux régions dopées (neutres), à l'interface desquelles les porteurs libres majoritaires ont diffusé et se sont recombinés entre eux pour former une zone dans laquelle on ne trouve pas de charges libres à l'équilibre : la zone de charge d'espace (ZCE) ou de déplétion. Cette zone s'étend de la jonction à  $x = W_p$  dans le matériau dopé p et jusqu'à  $x = W_n$  dans la région dopée n. Dans la ZCE, les atomes dopants ne sont plus situés à proximité d'une charge libre de signe opposé ce qui génère un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs.

L'énergie de gap d'un matériau semiconducteur correspond à l'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. C'est donc l'énergie minimale qu'il faut apporter au matériau pour y créer des charges libres. Ainsi, des matériaux semiconducteurs ayant des valeurs d'énergie de gap différentes ne pourront pas être excités de la même manière, définissant une gamme spectrale d'absorption pour une cellule photovoltaïque constituée de ces matériaux. Dans le cas du silicium

9. En considérant un rendement moyen  $\eta = 15\%$  par installation, on calcule des surfaces respectives de 44 m<sup>2</sup> actuellement contre 357 m<sup>2</sup> pour celles en attente de raccordement.

10. La Contribution au Service Public de l'Électricité est une taxe permettant de rétribuer les distributeurs d'électricité et dont plus de 42 % concerne le rachat des énergies renouvelables en métropole continentale (Éolien 11,8 %, Photovoltaïque 26,4 %).

11. Des coefficients de modulation du prix de rachat sont introduits pour réguler la croissance à cette valeur.

12. En 2010, 719 MW<sub>c</sub> ont été raccordés au réseau.

cristallin, les photons d'énergie supérieure à l'énergie du gap ( $E_{g,c-si} > 1,12$  eV à 300 K) arrivant sur la cellule peuvent être convertis en paires électron/trou. Le champ électrique ( $\xi$ ) de la zone de charge d'espace sépare ces porteurs de charge, et tend à amener les électrons dans le matériau dopé négativement et les trous dans celui dopé positivement, où ils sont collectés sur les contacts métalliques à la surface. De cette manière, on génère un courant électrique à partir d'une source lumineuse.

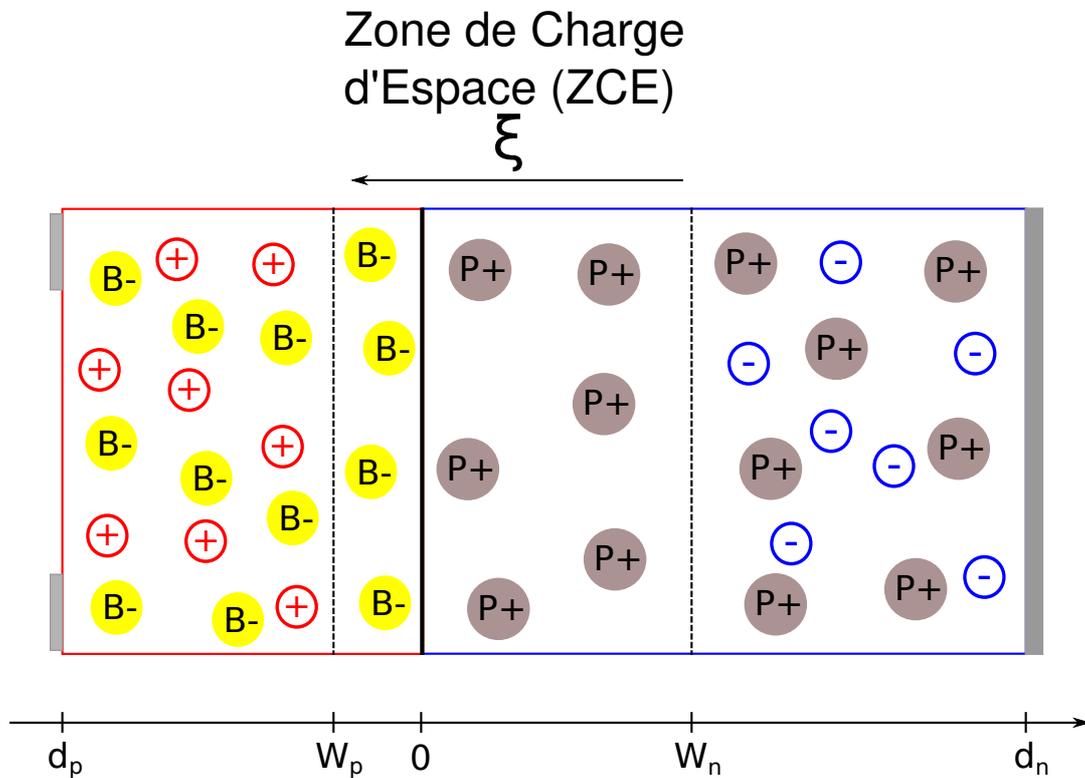


FIGURE 1.5 – Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque à homojonction de silicium classique à l'équilibre à la température ambiante. Une région a été dopée p ( $d_p < x < 0$ ) en introduisant des atomes de bore en concentration  $N_a$ , l'autre région dopée n ( $0 < x < d_n$ ) avec  $N_d$  atomes de phosphore par unité de volume. La diffusion des porteurs génère une zone dite de charge d'espace ( $W_p < x < W_n$ ), dans chaque matériau de part et d'autre de l'interface. Les porteurs de charge qui y sont photogénérés sous l'effet de la lumière sont séparés et accélérés par le champ électrique  $\xi$ .

Les densités de porteurs de charges libres dans le semiconducteur à l'équilibre thermodynamique sont données par les expressions :

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}, \text{ pour les électrons} \tag{1.1}$$

$$p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}, \text{ pour les trous} \tag{1.2}$$

où  $N_c$  et  $N_v$  sont respectivement les densités d'états possibles aux bords de la bande de conduction et de valence,  $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement les niveaux d'énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence tel que  $E_g = E_c - E_v$ ,  $E_F$  le niveau de Fermi,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

On définit la densité de porteurs intrinsèque  $n_i$  telle que :

$$n_i^2 = n_0 \times p_0 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}. \quad (1.3)$$

À l'équilibre, les niveaux d'énergie s'étendent dans toute la jonction pn tel que le niveau de Fermi est le même de part et d'autre de la jonction. On peut donc réécrire les densités de porteurs dans chaque région de la jonction :

$$\left. \begin{aligned} n_{0,n} &= N_c e^{-\frac{E_{c,n} - E_F}{kT}} = N_d \\ p_{0,n} &= N_v e^{-\frac{E_F - E_{v,n}}{kT}} = \frac{n_i^2}{N_d} \end{aligned} \right\}, \text{ dans la région dopée n} \quad (1.4)$$

$$\left. \begin{aligned} n_{0,p} &= N_c e^{-\frac{E_{c,p} - E_F}{kT}} = \frac{n_i^2}{N_a} \\ p_{0,p} &= N_v e^{-\frac{E_F - E_{v,p}}{kT}} = N_a \end{aligned} \right\}, \text{ dans la région dopée p} \quad (1.5)$$

Les densités de charges dans les différentes régions à l'équilibre s'écrivent respectivement :

$$\left. \begin{aligned} \rho(x) &= 0 & , \text{ pour } x < W_p \text{ et } x > W_n \\ \rho(x) &= -eN_a & , \text{ pour } W_p < x < 0 \\ \rho(x) &= eN_d & , \text{ pour } 0 < x < W_n \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

Le potentiel de diffusion  $V_d$  est défini comme étant la chute de potentiel entre les deux régions électriquement neutres :  $V_d = V_n - V_p$ . On peut l'exprimer en fonction de la densité d'électrons dans chacune des zones à l'équilibre :

$$V_d = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n_{0,n}}{n_{0,p}}\right) = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right). \quad (1.7)$$

Le potentiel électrique qui s'étend de part et d'autre de la zone de charge d'espace est calculé à partir de l'équation de Poisson dans chaque région :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon}, \quad (1.8)$$

avec  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_s$  la constante diélectrique du matériau.

En tenant compte de l'effet de la température sur la distribution de la charge, on calcule le potentiel en fonction de la position :

$$\left. \begin{aligned} V(x) &= \frac{qN_a}{2\epsilon}(x - W_p)^2 - \frac{kT}{q} + V_p & , \text{ pour } W_p < x < 0 \\ V(x) &= -\frac{qN_d}{2\epsilon}(x - W_n)^2 + \frac{kT}{q} + V_n & , \text{ pour } 0 < x < W_n \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

On trouve en  $x = 0$  :

$$V_d = V_n - V_p = \frac{qN_d}{2\epsilon}W_n^2 + \frac{qN_a}{2\epsilon}W_p^2 - 2\frac{kT}{q}. \quad (1.10)$$

Enfin, la capacité de transition de la jonction vaut :

$$C = \frac{\epsilon S}{W_n + W_p}, \quad (1.11)$$

avec S la surface du composant.

Lorsqu'on s'éloigne de l'équilibre thermodynamique (injection de porteurs via une excitation : lumière ou polarisation), la densité de porteurs dans chacune des régions se réécrit :

$$n = n_0 + \Delta n = N_c e^{-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}}, \text{ pour les électrons dans la région dopée n} \quad (1.12)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_v e^{-\frac{E_{Fp} - E_v}{kT}}, \text{ pour les trous dans la région dopée p} \quad (1.13)$$

où  $\Delta n$  et  $\Delta p$  sont les concentrations de porteurs injectés dans le matériau,  $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$  les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous, dont la différence est égale au potentiel induit par l'excitation entre les deux régions, multiplié par la charge élémentaire  $q$  :  $E_{Fn} - E_{Fp} = qV_{exc}$ .

Le produit des concentrations des porteurs de charge devient alors :

$$np = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v + (E_{Fp} - E_{Fn})}{kT}}, \quad (1.14)$$

$$= n_i^2 e^{\frac{qV_{exc}}{kT}}, \quad (1.15)$$

où (1)  $V_{exc} = V_{co}$  si l'excitation est lumineuse, avec  $V_{co}$  la tension de circuit ouvert, (2)  $V_{exc} = V_{app}$  si la cellule est polarisée, avec  $V_{app}$  la tension appliquée à ses bornes.

Les courants de porteurs minoritaires dans les régions n (courant de trous  $J_p$ ) et p (courant d'électrons  $J_n$ ) de la jonction dépendent des profils de densités de porteurs. Ils sont calculés à partir des équations de continuité :

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} - G_p + \frac{(p_n - p_{0,n})}{\tau_p} = 0, \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} - G_n + \frac{(n_p - n_{0,p})}{\tau_n} = 0, \quad (1.17)$$

où  $G_p$  et  $G_n$  sont les taux de génération des porteurs minoritaires (excitation lumineuse),  $\tau_p$  et  $\tau_n$  leurs durées de vie dans les matériaux, et

$$J_p = q\mu_p p_n \xi - qD_p \frac{dp_n}{dx}, \quad (1.18)$$

$$J_n = q\mu_n n_p \xi + qD_n \frac{dn_p}{dx}, \quad (1.19)$$

avec  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous,  $D_n$  et  $D_p$  leurs coefficients de diffusion et  $\xi$  le champ électrique qui s'étend à travers la jonction.

Les expressions calculées dépendent fortement des conditions imposées aux limites de la zone de charge d'espace (en  $x = W_p$  et en  $x = W_n$ ). Le courant total généré par une excitation lumineuse est égal à la somme des courants des régions neutres et de la zone de charge d'espace :  $J_{ph} = J_n + J_p + J_{ZCE}$ . Nous reviendrons plus en détails sur ces différentes grandeurs dans le chapitre suivant.

Le schéma équivalent de base (modèle à une diode) est généralement utilisé pour reproduire le comportement d'une cellule photovoltaïque à la température ambiante, et déterminer certains paramètres de la structure tels que le courant d'obscurité, le coefficient d'idéalité de la diode et les valeurs des résistances série et parallèle. Sous éclairage, on ajoute à ce schéma un générateur idéal de courant pour rendre compte du terme de photocourant. Néanmoins, il est préférable d'ajouter une seconde diode en parallèle à la première (modèle à deux diodes) lorsqu'on s'intéresse à la dépendance du courant avec la température. En effet, la deuxième diode introduite dans le schéma (figure 1.6) permet de tenir compte du terme lié aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace, qui peuvent prédominer sur le courant de diffusion à basse température [15].

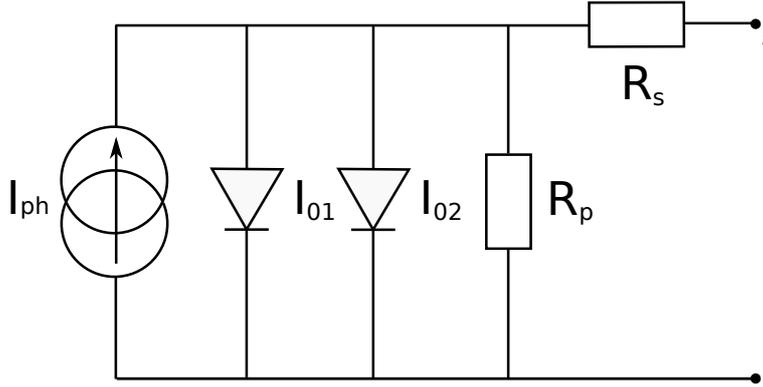


FIGURE 1.6 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement selon le modèle à deux diodes. Autour de ces diodes en parallèle figurent un générateur idéal de courant pour symboliser le photocourant ( $I_{ph}$ ), une résistance série ( $R_s$ ) et une résistance parallèle ( $R_p$ ).

On peut ainsi exprimer le courant qui circule dans le circuit en fonction de la tension appliquée à ses bornes avec la formule générale [16, 17] :

$$I = I_{01} \left( e^{\frac{q(V-R_s I)}{n_{01} k T}} - 1 \right) + I_{02} \left( e^{\frac{q(V-R_s I)}{n_{02} k T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s I}{R_p} - I_{ph}, \quad (1.20)$$

où  $I_{01}$  et  $I_{02}$  sont les courants d'obscurité (ou de saturation),  $n_{01}$  et  $n_{02}$  les coefficients d'idéalité de chaque diode,  $R_s$  et  $R_p$  les résistances série et parallèle symbolisant respectivement les pertes résistives dans le matériau et celles liées aux courants de fuite,  $q$  la charge élémentaire,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $I_{ph}$  le photocourant. Pour une cellule de surface égale à  $1 \text{ cm}^2$ , les valeurs usuelles à  $T=300 \text{ K}$  pour les paramètres liés aux diodes sont respectivement de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-10} \text{ A}$  et  $10^{-9}$  à  $10^{-7} \text{ A}$  pour  $I_{01}$  et  $I_{02}$ , et  $n_{01}=1$ ,  $n_{02}=2$ .

Quand la tension augmente, le terme des recombinaisons dans la zone de charge d'espace devient négligeable devant le terme de diffusion ( $e^{\frac{qV}{2kT}} \ll e^{\frac{qV}{kT}}$ ). De plus, si la résistance parallèle est très élevée on peut négliger le troisième terme de l'équation (1.20). On est alors capable d'exprimer simplement la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  ( $I=0$ ) :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_{01}} \right). \quad (1.21)$$

Lorsque la tension est nulle, on peut écrire le courant de court-circuit  $I_{cc}$  ( $V=0$ ) :

$$I_{cc} = -I_{01} - I_{02} - I_{ph}, \quad (1.22)$$

$$\approx -I_{ph}. \quad (1.23)$$

Les performances des cellules photovoltaïques sont déterminées à partir de leur caractéristique courant-tension sous l'éclairement AM1.5 (voir paragraphe 1.2.2), et dépendent fortement de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit, mais aussi du facteur de forme (FF), défini par :

$$\text{FF}(\%) = \frac{P_{max}}{V_{co} \times I_{cc}} \times 100, \quad (1.24)$$

où  $P_{max}$  est la puissance maximale fournie par le composant.

Le facteur de forme d'une cellule idéale vaut 100 %, alors qu'en réalité les valeurs obtenues pour les meilleures cellules sont de l'ordre de 82 %. On s'éloigne du cas idéal lorsque la résistance série est trop élevée, ou encore quand la résistance parallèle est faible.

Enfin, le rendement d'une cellule photovoltaïque est donné par le rapport entre la puissance débitée au point de puissance maximale et la puissance lumineuse disponible ( $P_{reçue}$ ) :

$$\eta(\%) = \frac{P_{max}}{P_{reçue}} \times 100. \quad (1.25)$$

La figure 1.7 donne la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous éclairage. On y retrouve indiquées les principales grandeurs définies ci-dessus ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$  et FF). Pour obtenir une cellule photovoltaïque avec un rendement élevé, il faut donc optimiser l'absorption de la lumière par rapport au spectre incident et le transport des porteurs de charge au sein des matériaux constitutifs. Un autre moyen d'augmenter le rendement d'une cellule sans en modifier la composition consiste à concentrer le flux lumineux incident [18].

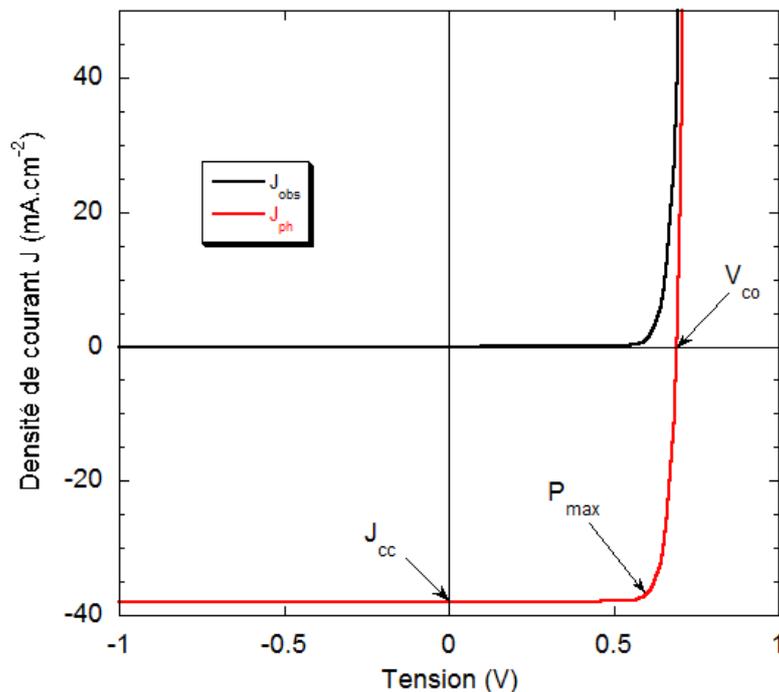


FIGURE 1.7 – Caractéristique Courant-Tension d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous éclairage AM1.5. Le point de fonctionnement optimal se situe dans la région où le produit courant  $\times$  tension est maximal.

Dans la suite, nous décrivons la ressource solaire disponible sur Terre et les principales filières actuelles de cellules photovoltaïques.

## 1.2.2 Spectre solaire

Notre planète reçoit continuellement des photons provenant des sources lumineuses présentes dans l'univers. La majorité de ces photons sont générés au cours des réactions nucléaires qui ont lieu au

cœur des étoiles. Leur énergie varie en fonction de la source considérée, mais aussi des interactions possibles durant leur parcours jusqu'à la Terre. Bien que distant de près de 150 millions de kilomètres, le Soleil est l'émetteur principal de lumière dans les environs de la Terre. À une telle distance et avec un rayon de 6380 km, cette dernière ne reçoit en moyenne que  $4,52 \times 10^{-8} \%$  de l'énergie émise par notre étoile. Il est donc tout à fait inutile de s'intéresser aux autres sources stellaires pour les applications photovoltaïques spatiales (aux alentours de la Terre) et terrestres. Dans ce contexte, et dans le but d'adapter les convertisseurs de lumière à la source principale, il est indispensable de bien connaître la répartition en énergie des photons en provenance du Soleil.

Le spectre solaire (ou irradiance) a été mesuré hors atmosphère et au sol à l'aide de pyranomètres et pyranohéliomètres [19]. On définit les spectres AM0 (AM pour Air Mass) et AM1.5, le premier donnant la répartition énergétique à la surface de l'atmosphère (surface d'un mètre carré normale au rayonnement), le deuxième étant celui atteignant le sol par temps clair (surface d'un mètre carré faisant un angle de  $48^\circ$  avec l'équateur). De plus, on distingue les spectres AM1.5D et AM1.5G qui correspondent respectivement au flux direct et au flux global (direct + diffus). Ces spectres sont donnés sur la figure 1.8, sur laquelle sont aussi indiqués les matériaux semiconducteurs les plus utilisés pour les applications photovoltaïques et leur énergie de gap  $E_g$ <sup>13</sup>.

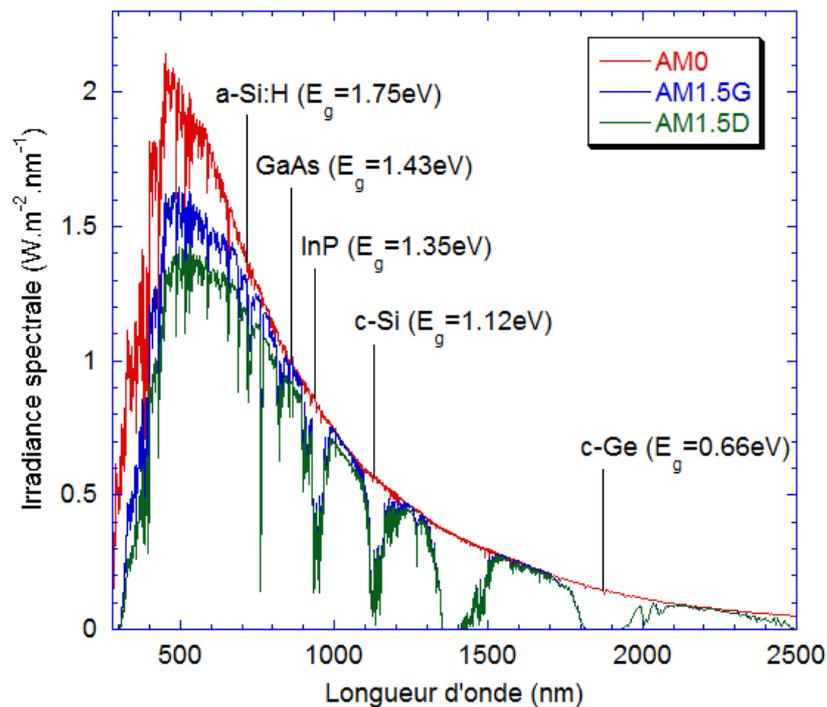


FIGURE 1.8 – Irradiance ou spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D et AM1.5G). Les semiconducteurs les plus couramment utilisés pour le photovoltaïque sont indiqués à la longueur d'onde correspondant à leur énergie de gap  $E_g$  à la température ambiante. Le CIGS (alliage Cuivre/Indium/Gallium/Selenium) n'est pas indiqué sur cette figure mais se situerait au niveau de l'InP (alliage Indium/Phosphore).

13. La correspondance entre l'énergie et la longueur d'onde d'un photon est donnée par la formule  $E = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda}$ , avec l'énergie en eV et la longueur d'onde en nm.

Les semiconducteurs sont capables de convertir les photons de longueur d'onde inférieure à celle correspondant à leur énergie de gap. Ainsi, ceux situés au niveau des longueurs d'onde les plus élevées sont susceptibles de convertir une plus large partie du spectre solaire. On remarque notamment que le silicium cristallin (c-Si) est assez bien situé par rapport aux autres semiconducteurs, et que le germanium cristallin (c-Ge) permet de convertir presque la totalité du spectre solaire.

La puissance lumineuse reçue par un mètre carré dans les conditions AM1.5 est égale à 1000 W, et ce sont sous ces conditions que la puissance crête d'une cellule est mesurée<sup>14</sup>. Mais celles-ci ne sont réalisées que très rarement hors laboratoire, et lorsqu'il s'agit d'installer des panneaux solaires, il est plus judicieux de connaître le taux d'éclairement à leur futur emplacement. Dans ce cas, il suffit de connaître l'éclairement annuel d'une zone pour calculer facilement la puissance électrique qui y sera générée par les panneaux. Des mesures de la puissance solaire reçue annuellement (ou insolation) ont été effectuées dans différentes régions du globe, afin d'estimer le "gisement solaire". La carte du gisement solaire européen est donnée sur la figure 1.9 et peut être consultée dans [20].

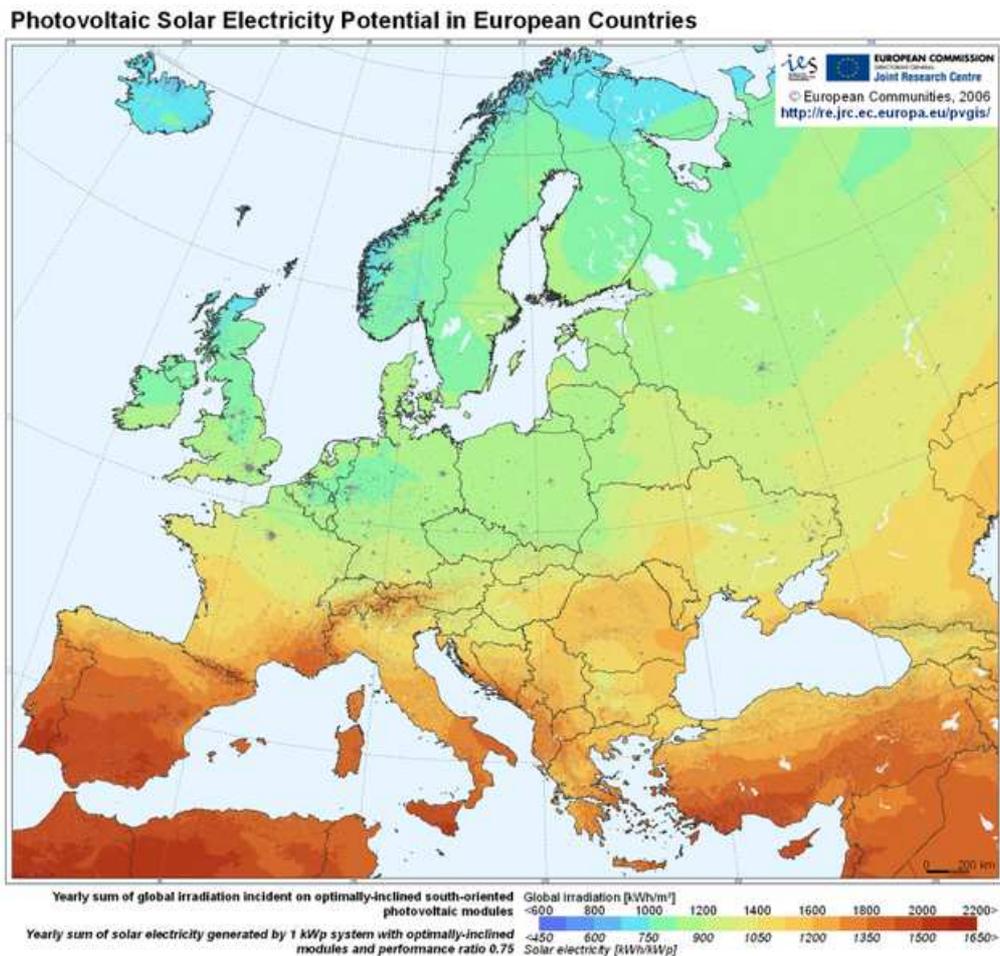


FIGURE 1.9 – Carte du gisement solaire en Europe d'après [20].

Les pays du sud de la carte sont les plus ensoleillés avec des valeurs d'énergie reçue supérieures à  $2200 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ , tandis que les pays du nord de l'Europe peuvent recevoir moins de 1000

14. Les mesures de rendement sont effectuées à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

kWh.m<sup>-2</sup> chaque année. On peut comprendre l'intérêt de certains pays comme l'Allemagne de vouloir monter de gigantesques projets de production d'électricité solaire dans les déserts en Afrique du nord comme le projet Desertec [21]. En France continentale, l'énergie reçue chaque année est en moyenne de 1300 kWh.m<sup>-2</sup>, avec une valeur basse à 1100 kWh.m<sup>-2</sup> dans le nord et plus de 2000 kWh.m<sup>-2</sup> dans le sud.

## 1.3 Filières

La majorité des panneaux photovoltaïques vendus actuellement sont issus de la filière silicium cristallin massif, dont les prix et les rendements varient selon les procédés de fabrication utilisés (purification, temps de refroidissement du lingot, etc.). Cette filière est divisée en deux groupes : les matériaux multicristallins (abrégié mc-Si, le matériau est constitué de plusieurs cristaux) qui représentent près de 50 % du marché mondial et indiquent des rendements modules compris entre 12 et 17 %, et les matériaux monocristallins (c-Si) qui constituent 30 % de la production de modules et affichent des rendements modules compris entre 14 et 20 % (mais coûtent plus cher à produire).

La part du silicium massif s'est récemment réduite, au profit des technologies en couches minces. Ces dernières ont représenté 30% de la production de modules photovoltaïques en 2009 dans les pays du programme IEA-PVPS<sup>15</sup> [22]. Leur succès est principalement dû à des techniques de fabrication rapides, moins gourmandes en énergie et applicables à de grandes surfaces (généralisées avec l'avènement des écrans LCD), mais aussi à l'envolée du prix du silicium à plus de 500 USD/kg en 2009 (ce prix est redescendu autour de 50 USD fin 2009 après la mise en service de nombreux centres de production de lingots). Les couches minces de silicium peuvent être obtenues par dissociation de gaz précurseurs comme le silane (SiH<sub>4</sub>), le diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et la phosphine PH<sub>3</sub>, par différentes techniques de dépôt. Le matériau obtenu est généralement très éloigné du silicium cristallin, l'ordre à grande échelle n'étant pas respecté, on parle alors de silicium amorphe (a-Si :H), polymorphe (pm-Si :H), nanocristallin (nc-Si :H) ou microcristallin ( $\mu$ c-Si :H) hydrogéné (l'intégration d'hydrogène étant cruciale pour améliorer les performances comme nous le verrons dans le chapitre suivant) selon le degré de cristallinité [23].

Enfin, les hétérostructures de silicium, combinant silicium monocristallin et silicium amorphe hydrogéné (structure HIT, pour Heterojunction with Intrinsic Thin layer, voir chapitre 3) ont montré leur fort potentiel, affichant un rendement laboratoire de 23 % pour une surface de 100 cm<sup>2</sup>. C'est à cette dernière filière que nous allons nous intéresser dans cette thèse, car celle-ci permet d'atteindre des rendements élevés sur de grandes surface tout en ayant l'avantage de pouvoir réaliser une partie du procédé de fabrication à basse température, contrairement à la filière classique.

Le tableau 1.1 est tiré de [24] et résume les résultats certifiés obtenus pour les meilleures cellules de la filière silicium. Les valeurs à retenir sont les tensions de circuit-ouvert élevées pour les cellules en couches minces de silicium amorphe et microcristallin, et que celles-ci sont généralement couplées à de faibles valeurs du courant de court-circuit et du facteur de forme (les résistances séries sont généralement élevées sur ces structures). D'autre part, on remarquera que les meilleures cellules de laboratoire sont réalisées sur de petites surfaces, comparées aux surfaces industrielles des entreprises Sunpower et Sanyo (et qui réalisent aussi de très bons résultats).

---

15. Le programme IEA-PVPS est mené par l'Agence Internationale de l'Énergie et compile notamment les données relatives au développement de l'industrie photovoltaïque dans les 26 pays membres.

Matériau	Institut	$V_{co}$ (V)	$J_{cc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	Surface (cm <sup>2</sup> )
(p) c-Si, PERL	UNSW	0,706	42,7	82,8	25	4,0
(p) mc-Si, PERL	FhG-ISE	0,664	38,0	80,9	20,4	1,0
a-Si :H	Oerlikon	0,886	16,8	67	10,1	1,0
a-Si :H/nc-Si :H	United Solar	1,936	9,0	71,5	12,4	1,0
(n) c-Si, RCC	SunPower	0,721	40,5	82,9	24,2	155,1
(n) c-Si, HIT	Sanyo	0,729	39,6	80,0	23,0	100,4

Tableau 1.1 – Performances certifiées pour les meilleures cellules de la filière silicium (cristallin et couches minces).

D'autres filières, basées sur des matériaux semiconducteurs autres que le silicium, existent aussi à l'étape industrielle comme les cellules CIGS (alliage Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium), les CdTe (Tellure de Cadmium) et les cellules organiques. On pourra aussi distinguer les cellules photovoltaïques à jonctions multiples, conçues à l'origine pour les applications spatiales mais qui pourraient faire leur apparition au sol dans les prochaines années si leur prix de fabrication diminue. La figure 1.10 indique l'évolution des rendements obtenus en laboratoire pour les principales technologies actuelles [25].

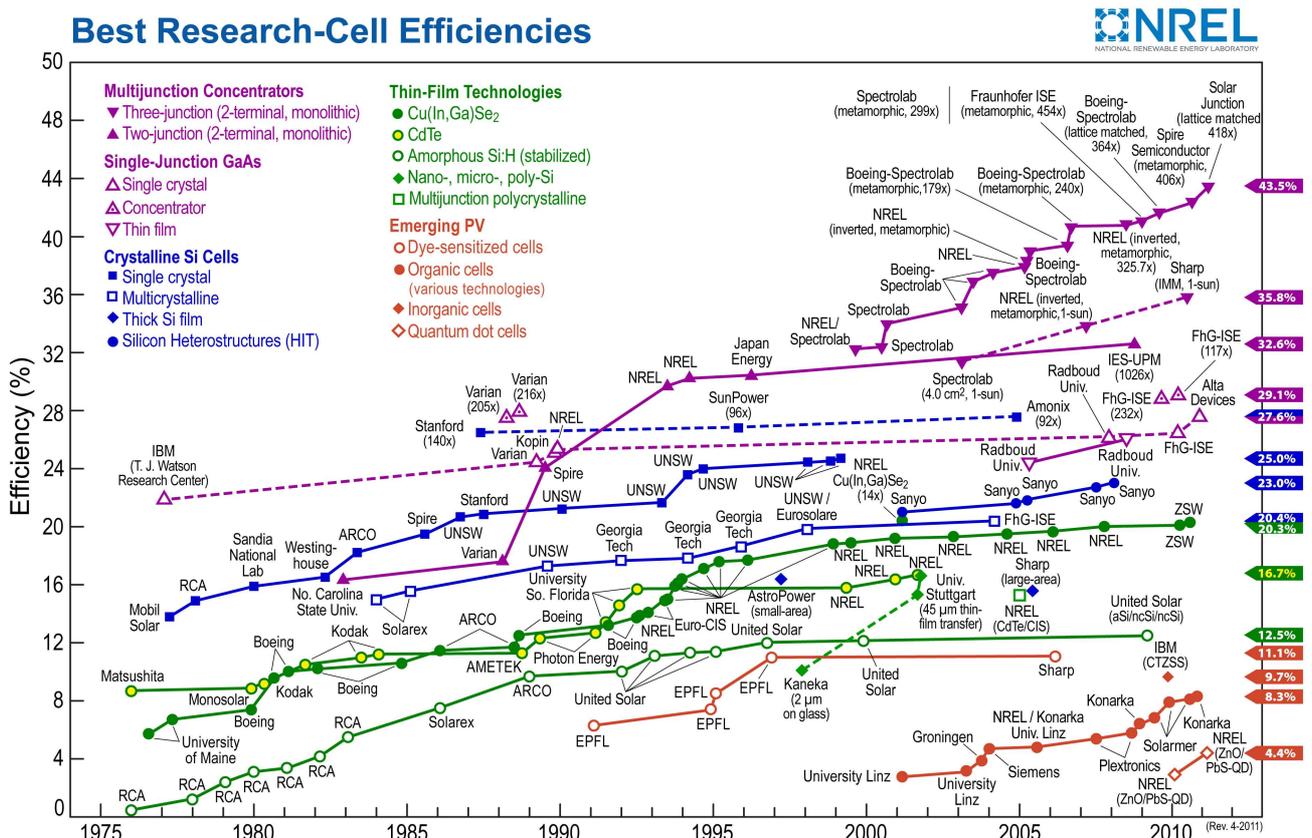


FIGURE 1.10 – Rendements laboratoires de cellules photovoltaïques, toutes filières confondues, mis à jour par le régulièrement par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) [25].

On s'aperçoit immédiatement de la multitude de filières de cellules photovoltaïques, affichant en 2011 des rendements allant de plus de 8 % pour les cellules organiques à 43,5 % pour les cellules à multijonctions<sup>16</sup>. On pourra constater que la meilleure cellule de la filière silicium monocristallin sans concentration est la cellule "Passivated Emitter Rear Locally diffused cell" (PERL) de l'Université de South Wales en Australie (UNSW) qui affiche 25 % de rendement, et celle en silicium multicristallin est à 20,4 %<sup>17</sup>. Du côté des couches minces, les cellules réalisées à partir de silicium amorphe hydrogéné ont des rendements de l'ordre de 12,5 % tandis que les technologies CdTe et CIGS ont des valeurs de rendement de 16,7 % et 20,3 % respectivement. Des aspects technologiques et environnementaux relatifs à ces différentes filières sont donnés dans [4, 26].

## 1.4 Conclusions

La puissance photovoltaïque crête installée progresse de près de 30 % dans le monde depuis le début des années 2000. Cette croissance n'aurait probablement pas été si rapide sans l'introduction de subventions par certains pays, les autres sources de production d'électricité étant encore peu chères, et le prix des panneaux assez élevé. Néanmoins, l'industrialisation massive du secteur ces dix dernières années a permis de diminuer considérablement leur prix et l'énergie photovoltaïque devrait atteindre très rapidement la parité réseau dans les pays du sud.

En France, la surface de panneaux photovoltaïques qui aurait été nécessaire pour couvrir la demande en électricité de 2010 est de  $51,3 \times 51,3 \text{ km}^2$ , en considérant un taux d'éclairement annuel de  $1300 \text{ kWh.m}^{-2}$  et un rendement moyen de 15 %. Cette valeur représente 0,48 % du territoire métropolitain, ce qui est faible en comparaison aux 9 % déjà occupés par les surfaces urbanisées et artificialisées [27]. Toutefois, l'objectif fixé par le gouvernement est d'avoir une puissance crête installée de l'ordre de 5400 MW<sub>c</sub> en 2020<sup>18</sup>.

Du côté de la recherche, on observe une course aux hauts rendements à travers plusieurs pistes : (1) l'introduction de nouveaux matériaux photosensibles, (2) l'amélioration du confinement optique de la lumière pénétrant dans le composant, (3) la combinaison de plusieurs couches de matériaux semiconducteurs (multijonctions) pour couvrir le spectre lumineux le plus large. Actuellement, la technologie silicium cristallin est majoritaire sur le marché de l'énergie photovoltaïque car elle est bien connue et permet d'atteindre des rendements assez élevés. Les cellules basées sur des technologies en couches minces sont souvent moins chères à fabriquer que celles en silicium cristallin et ont l'avantage de pouvoir être conçues sur de grandes surfaces, mais avec des rendements généralement inférieurs. Parmi les nombreuses filières existantes, la technologie de cellules HIT associant silicium cristallin et silicium amorphe hydrogéné a montré qu'elle peut rivaliser avec les jonctions de silicium conventionnelles, avec l'avantage de combiner les rendements élevés du silicium cristallin et les grandes surfaces des couches minces<sup>19</sup>. Cette thèse ayant pour but de mieux comprendre les phénomènes de transport dans les cellules HIT, elle s'inscrit donc dans un contexte de recherche très actif et prometteur.

---

16. Pour les cellules à multijonction, les conditions d'éclairement ne sont pas toujours identiques aux autres filières, le flux incident pouvant être concentré par des instruments optiques.

17. Pour plus de détails, voir le tableau 1.1

18. Cette valeur correspond à 1,4 % de la consommation intérieure française d'électricité en 2010

19. La surface d'une cellule HIT est limitée par celle du substrat cristallin.

---

# Bibliographie

---

- [1] « 2010 Key World Energy Statistics », *International Energy Agency*, 2010.
- [2] « Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation », *Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2011.
- [3] A. JÄGER-WALDAU, « PV Status Report 2010 :Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics », *JRC Scientific and Technique Reports, Joint Research Center, European Commission*, 2010.
- [4] R. MILES, K. HYNES et I. FORBES, « Photovoltaic solar cells : An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 51, p. 1–42, 2005.
- [5] E. ALSEMA, M. de WILD-SCHOLTEN et V. FTHENAKIS, « Environmental impacts of pv electricity generation - a critical comparison of energy supply options », in *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, 4-8 September 2006*, 2006.
- [6] <http://www.total.com/fr/groupe/actualites/actualites-820005.html&idActu=2576>.
- [7] [http://lexpansion.lexpress.fr/entreprise/total-prepare-l-apres-petrole-avec-sunpower\\_254617.html](http://lexpansion.lexpress.fr/entreprise/total-prepare-l-apres-petrole-avec-sunpower_254617.html).
- [8] <http://www1.eere.energy.gov/solar/sunshot/about.html>.
- [9] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/CS217.pdf>.
- [10] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Contribution\\_au\\_service\\_public\\_de\\_l'électricité](http://fr.wikipedia.org/wiki/Contribution_au_service_public_de_l%27electricit%29).
- [11] « Décret n° 2010-1510 du 9 décembre 2010 suspendant l'obligation d'achat de l'électricité produite par certaines installations utilisant l'énergie radiative du soleil », *Journal Officiel de la République Française*, p. 21598, 2010.
- [12] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Quels-sont-les-nouveaux-tarifs-d.html>.
- [13] <http://www.actu-environnement.com/ae/news/tarifs-achat-appel-offre-photovoltaique-concertation-moratoire-mars-2011-12029.php4>.
- [14] « Le bilan électrique français 2010 », *Réseau de Transport d'Électricité (RTE)*, 2011.
- [15] H. J. HOVEL, *Semiconductors and semimetals, volume 11*. Academic Press, 1975.
- [16] E. van DYK et E. MEYER, « Analysis of the effect of parasitic resistances on the performance of photovoltaic modules », *Renewable Energy*, vol. 29, p. 333–344, 2004.
- [17] E. RADZIEMSKA, « Dark I-U-T measurements of single crystalline silicon solar cells », *Energy Conversion and Management*, vol. 46, p. 1485–1494, 2005.
- [18] D. FEUERMANN et J. M. GORDON, « High-concentration photovoltaic designs based on miniature parabolic dishes », *Solar Energy*, vol. 70, p. 423–430, 2001.
- [19] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [20] <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis>.

- 
- [21] <http://www.dii-eumena.com/fr/accueil.html>.
- [22] « Trends in photovoltaic applications survey report of selected iea countries between 1992 and 2009 », *International Energy Agency*.
- [23] A. RICAUD, « Modules photovoltaïques - filières technologiques », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D3940, 2008.
- [24] M. A. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA et E. D. DUNLOP, « Solar cell efficiency tables (version 38) », *Progress in Photovoltaic : Research and Applications*, vol. 19, p. 565–572, 2011.
- [25] [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell).
- [26] B. PARIDA, S. INIYAN et R. GOIC, « A review of solar photovoltaic technologies », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, p. 1625–1636, 2011.
- [27] « Schéma National des Infrastructures de Transport (avant-projet consolidé version janvier 2011), rapport environnemental », *Commissariat Général au Développement Durable*, 2011.

---

## 2 - Matériaux silicium et homojonctions

---



Ce chapitre est découpé en deux parties, la première dédiée au silicium cristallin et la seconde au silicium amorphe hydrogéné. Dans chacune d'elles nous aborderons les aspects fondamentaux, du matériau de base à la cellule photovoltaïque à homojonction, à travers des outils de caractérisation et de simulation.

## 2.1 Silicium cristallin

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre (et le troisième du manteau terrestre après l'oxygène et le magnésium [1]). Il appartient à la colonne IV, troisième ligne du tableau périodique des éléments, situé respectivement entre le carbone et le germanium, et l'aluminium et le phosphore. Il est semiconducteur avec une énergie de gap égale à 1,12 eV à 300 K dans l'état cristallin, et comprise dans la gamme [1,55;2,1] eV [2, 3] dans l'état amorphe hydrogéné. Entre ces valeurs, on trouve des matériaux composites, intégrant des nano ou micro cristaux de silicium dans des matrices amorphes, allant du silicium polymorphe au microcristallin. Cette flexibilité en fait un bon candidat pour les applications de conversion photovoltaïque terrestres et spatiales (voir chapitre précédent).

### 2.1.1 Description du matériau

#### 2.1.1.1 Paramètres du gap, densités de porteurs à l'équilibre et dopage

Le silicium est cristallin avec une énergie de bande interdite (différence entre l'énergie de bande de conduction  $E_c$  et de valence  $E_v$ )  $E_g = E_c - E_v = 1,12$  eV ( $\lambda_g = 1107$  nm) à 300 K lorsque chaque atome de silicium est lié à 4 autres atomes de silicium dans la configuration cubique face centrée comme le montre la figure 2.1.

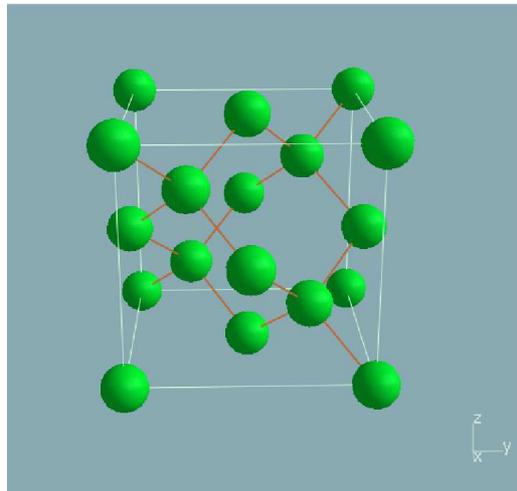


FIGURE 2.1 – Représentation tridimensionnelle de la maille élémentaire du silicium cristallin générée avec le logiciel *v\_Sim*. Cette configuration est une forme dérivée de la structure cubique face centrée (CFC).

La structure des bandes dans l'espace réciproque des  $k$  est déterminée à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \psi = E \psi \quad (2.1)$$

avec  $p = i\hbar\vec{\nabla}$  la quantité de mouvement,  $m$  la masse de l'électron,  $V(r)$  le potentiel cristallin de période égale à celle du cristal et  $\psi_{n,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  la fonction de Bloch solution de l'équation.

La structure cubique du silicium en fait un semiconducteur multivallée à 6 vallées [4] comme le montre la représentation de sa structure des bandes dans l'espace des  $k$  sur la figure 2.2. On remarque immédiatement que le gap du silicium est indirect : le maximum de la bande de valence la plus haute n'est pas aligné avec le minimum de la bande de conduction la plus basse, et il existe une dégénérescence d'ordre 2 du plus haut niveau de la bande de valence. Sur cette figure sont aussi représentés plusieurs types de transitions électroniques pouvant avoir lieu : le chemin (1) pour les transitions bande à bande directes, le chemin (2) pour les transitions indirectes, le chemin (3) lors de la thermalisation des électrons. Les transitions directes sont plus rares que les transitions indirectes, et pour ces dernières, la conservation du moment implique la présence d'une autre particule : le phonon. Cela implique que les recombinaisons radiatives sont moins nombreuses dans le silicium que dans les semiconducteurs à gap direct, se traduisant par un coefficient de recombinaison radiative faible :  $B = 1,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$  d'après calcul [4], encore évalué à  $B = 9,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$  à partir de mesures expérimentales [5]. Pour les matériaux à gap direct, on trouve des valeurs pour  $B$  de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ .

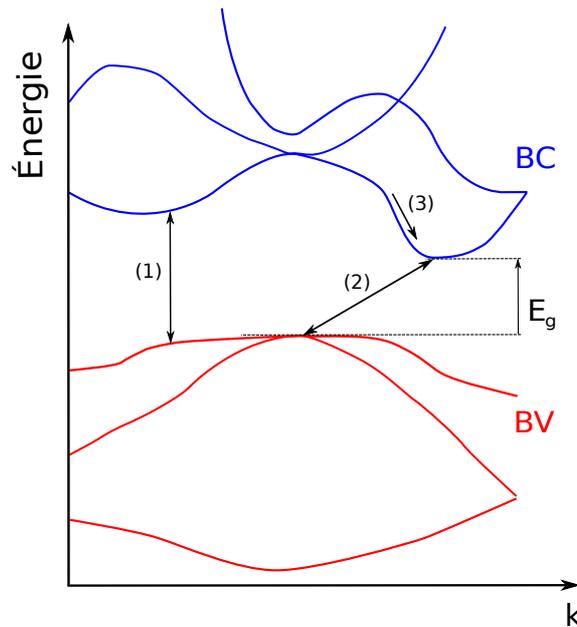


FIGURE 2.2 – Structure de bandes du silicium cristallin et transitions possibles dans l'espace des  $k$ . Le chemin (1) indique une transition bande à bande directe, tandis que le chemin (2) correspond à une transition indirecte, associée à une troisième particule, le phonon. Le chemin (3) est suivi par les électrons se thermalisant, là encore accompagné de l'émission de phonons.

Les propriétés électroniques du silicium cristallin dépendent de paramètres intrinsèques tels que les concentrations de porteurs libres à l'équilibre, l'énergie de gap, la présence d'impuretés, tous reliés à la température. Nous donnons ici la définition de ces paramètres et leur dépendance avec la température, bien souvent obtenue de manière empirique.

Les densités de porteurs libres ( $n_0$  pour les électrons,  $p_0$  pour les trous) à l'équilibre sont données par les expressions (1.1) et (1.2) :

$$n_0 = N_c e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}}$$

$$p_0 = N_v e^{-\frac{(E_F - E_v)}{kT}}$$

avec  $N_c$  et  $N_v$  les densités d'états aux bords des bandes de conduction et de valence respectivement et  $E_F$  le niveau de Fermi :

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_c kT}{h^2} \right)^{3/2} \approx 2,54 \times 10^{19} \left( \frac{m_c}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_v kT}{h^2} \right)^{3/2} \approx 2,54 \times 10^{19} \left( \frac{m_v}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad (2.3)$$

où  $m_c$  et  $m_v$  sont les masses effectives des électrons et des trous dans leurs bandes respectives, dépendantes de la température à partir de 50 K [6],  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Par habitude, on exprime l'énergie de position des bandes en eV et la constante de Boltzmann est normalisée par la charge élémentaire  $K = k/q \approx 8,62 \times 10^{-5}$  eV.K<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $N_c$  et  $N_v$  sont souvent données respectivement égales à  $N_c \approx 2,8 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (avec  $\frac{m_c}{m_0} = 1,06$ ) et  $N_v \approx 1,15 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (avec  $\frac{m_v}{m_0} = 0,59$ ) à 300 K [4, 7]. Néanmoins, les valeurs des masses effectives données sont issues de mesures par résonance cyclotron effectuées à très basse température. Des mesures à 300 K indiquent plutôt  $\frac{m_c}{m_0} = 1,09$  et  $\frac{m_v}{m_0} = 1,15$  d'où  $N_c \approx 2,89 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> et  $N_v \approx 3,13 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Enfin, une paramétrisation tenant compte de l'évolution des masses effectives avec la température a été donnée par Green [6] sur la gamme  $T \in [200; 500]$  K :

$$N_c(T) = 2,86 \times 10^{19} \left( \frac{T}{300} \right)^{1,58} \quad (2.4)$$

$$N_v(T) = 3,10 \times 10^{19} \left( \frac{T}{300} \right)^{1,85} \quad (2.5)$$

Le produit  $n_0 \times p_0$  permet alors de définir la densité de porteurs intrinsèque :

$$n_i = \sqrt{n_0 p_0} \quad (2.6)$$

$$= \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g(T)}{2kT}} \quad (2.7)$$

avec  $E_g$  l'énergie de gap, qui dépend de la température, décrite par plusieurs modèles empiriques développés depuis les années 60 [8]. Le modèle le plus courant est celui donné par Varshni (avec les coefficients de Thurmond) [9, 10], corroboré plus récemment par des mesures de photoluminescence [11], et valide jusqu'à des températures supérieures à 750 K :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.8)$$

avec  $E_g(0) = 1,17$  eV l'énergie de gap à température nulle, et les coefficients  $\alpha = 4,73 \times 10^{-4}$  eV.K<sup>-1</sup> et  $\beta = 636 \pm 50$  K.

En tenant compte des éléments précédents, la densité de porteurs intrinsèque se réécrit alors :

$$n_i(T) = \sqrt{N_c(T) N_v(T)} e^{-\frac{E_g(T)}{2kT}} \quad (2.9)$$

$$= 2,98 \times 10^{19} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}}{2kT}} \quad (2.10)$$

À partir de cette expression, on calcule sa valeur à la température ambiante :  $n_i(300 \text{ K}) = 1,08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [6], tandis que sa valeur était généralement prise égale à  $1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [7] (Vankemmel et al. trouvent  $n_i = 1,14 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  à partir de leur modèle [8]). En utilisant une autre approche, basée sur des mesures courant-tension de cellules à homojonction de silicium à haut rendement, Sproul et Green ont aussi proposé une formule empirique pour l'évolution de la densité de porteurs intrinsèques avec la température (validée avec une très bonne précision dans la gamme  $T \in [275; 375]$  K) [12] :

$$n_i(T) = 9,15 \times 10^{19} \left( \frac{T}{300} \right)^2 e^{-\frac{6880}{T}} \quad (2.11)$$

On remarque déjà ici que malgré une théorie bien établie, la description de la plupart des grandeurs du silicium cristallin en fonction de la température s'appuie encore aujourd'hui sur des équations empiriques. Compliquons un peu plus la situation en ajoutant des impuretés dans le matériau (indispensables pour n'importe quel composant à base de silicium).

Le silicium peut être dopé en introduisant des atomes dopants dans le réseau. Dans ce cas, l'énergie du système est minimale quand les dopants se substituent à un atome de silicium du réseau. Les atomes dopants tels que le phosphore, l'azote ou l'arsenic sont donneurs d'électrons lorsqu'ils sont liés à quatre atomes de silicium (partageant donc 8 électrons avec eux), un 9<sup>ème</sup> électron en excès est délocalisé de l'atome dopant (ex : ion  $\text{P}^+$ ) et libéré dans le matériau à température ambiante. Ce matériau est alors dopé n. Les atomes accepteurs d'électrons tels que le bore, l'aluminium ou le gallium sont eux en déficit d'un électron dans cette configuration, laissant apparaître une charge négative à leur voisinage (ex : ion  $\text{B}^-$ ) et un trou au sein du matériaux à l'ambiante. Ce matériau est alors dopé p. Pour les applications photovoltaïques, le silicium est le plus souvent dopé avec des atomes de phosphore et de bore.

Pour satisfaire la condition de neutralité électrique du matériau dopé n à l'équilibre, on écrit [13] :

$$n = N_d^+ + p \quad (2.12)$$

avec  $n$  et  $p$  les densités d'électrons et de trous libres, et  $N_d^+$  la densité d'atomes donneurs ionisés tel que :

$$N_d^+ = N_d \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e^{\frac{(E_{don} - E_F)}{kT}}} \right) \quad (2.13)$$

où  $g$  est le facteur de dégénérescence pour les donneurs tel que  $g = 2$  (ils peuvent accepter un électron avec chaque spin, ou rien), et  $E_{don}$  le niveau énergétique des donneurs.

De la même manière, dans un matériau dopé p la densité d'atomes accepteurs ionisés vaut [13] :

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + g e^{\frac{(E_{acc} - E_F)}{kT}}} \quad (2.14)$$

avec  $g = 4$  pour les donneurs (dans le silicium, ils peuvent accepter un trou avec chaque spin et le niveau est doublement dégénéré du fait de la dégénérescence de deux bandes de valence en  $k=0$ ), et  $E_{acc}$  le niveau énergétique des accepteurs.

Ainsi, les densités de charges libres majoritaires et minoritaires au sein du matériau (ou bulk) dopé à 300 K à l'équilibre sont respectivement égales à la densité de dopants introduits dans le réseau et au rapport entre la densité intrinsèque et le dopage (type n :  $n_0 = N_d$  et  $p_0 = n_i^2/N_d$ , type p :  $p_0 = N_a$  et  $n_0 = n_i^2/N_a$ ).

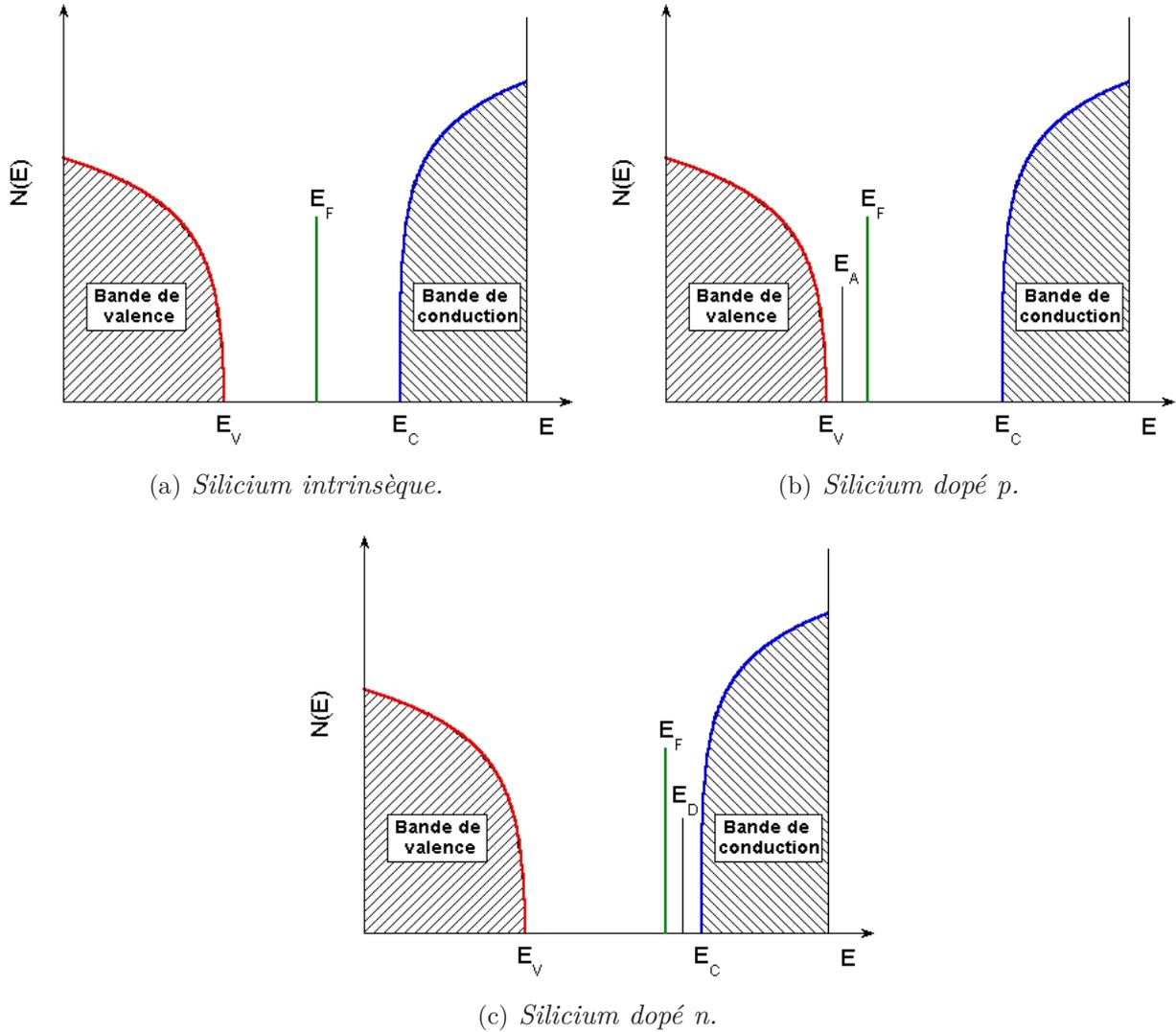


FIGURE 2.3 – Positions du niveau de Fermi dans le gap du silicium cristallin pour un matériau intrinsèque, dopé p et dopé n ( $N_{dopage} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Les niveaux des donneurs ( $E_D$ ) et accepteurs ( $E_A$ ) sont aussi indiqués.

### 2.1.1.2 Mobilité et conductivité

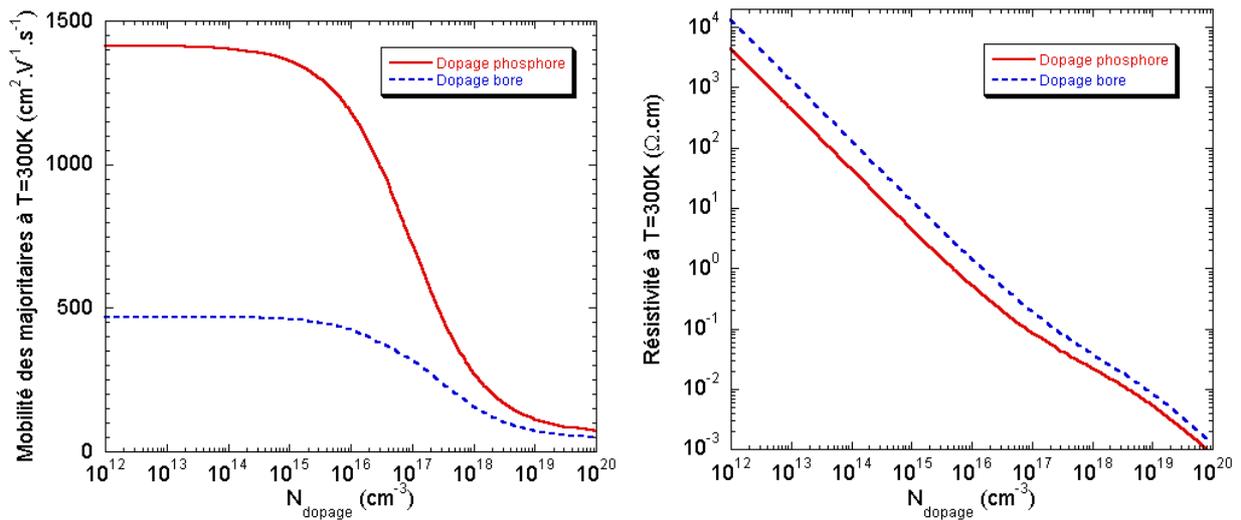
La mobilité des porteurs libres dans le silicium a été mesurée principalement par effet Hall [14] et par la technique du temps de vol [15]. Des formulations empiriques [16, 17, 18, 19] et analytiques [20, 21] ont été proposées en fonction de la densité d'atomes dopants (ceux-ci étant le plus souvent des atomes dopants de type As, P ou B) et de la température. La formulation la plus utilisée pour la dépendance avec le dopage est celle de Masetti et al. [19] (voir figure 2.4), valide d'après les auteurs dans les gammes de dopage  $10^{13} - 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{14} - 1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  respectivement pour le phosphore et le bore. D'autre part, les auteurs indiquent que les dopants inactifs sont présents sous forme de précipités et n'ont pas d'effet sur la mobilité. La paramétrisation généralisée de la mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium cristallin dopé au bore et au phosphore s'écrit :

$$\mu_i = \mu_{i,min1} e^{-\frac{P_{c,i}}{N_{dop}}} + \frac{\mu_{i,max} - \mu_{i,min2}}{1 + \left(\frac{N_{dop}}{N_{i,ref1}}\right)^{x_{i,1}}} - \frac{\mu_{i,1}}{1 + \left(\frac{N_{i,ref2}}{N_{dop}}\right)^{x_{i,2}}} \quad (2.15)$$

où  $N_{dop}$  est la densité de dopants, les autres grandeurs sont des constantes indiquées dans le tableau 2.1.

Paramètres	électrons	trous
$\mu_{max}(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	1414	470,5
$\mu_{min1}(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	68,5	44,9
$\mu_{min2}(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	68,5	0
$\mu_1(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	56,1	29,0
$P_c(cm^{-3})$	0	$9,23 \times 10^{16}$
$N_{ref1}(cm^{-3})$	$9,20 \times 10^{16}$	$2,23 \times 10^{17}$
$N_{ref2}(cm^{-3})$	$3,41 \times 10^{20}$	$6,10 \times 10^{20}$
$x_1$	0,711	0,719
$x_2$	1,98	2,00

Tableau 2.1 – Paramètres utilisés pour le calcul de la mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium cristallin (électrons pour le dopage au phosphore, trous pour le dopage au bore) en fonction de la concentration en atomes dopants, d'après [19].



(a) Mobilité des porteurs majoritaires.

(b) Résistivité des porteurs majoritaires.

FIGURE 2.4 – (a) Mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium cristallin à 300 K en fonction de la densité de dopants bore et phosphore, d'après la formulation de Masetti et al [19]. (b) Résistivité calculée à partir de la mobilité.

Pour du silicium faiblement dopé ( $N_{dop} \in [10^{13}; 10^{15}] cm^{-3}$ ), la dépendance de la mobilité des majoritaires avec la température (dans la gamme 200 K à 500 K) peut s'écrire :

$$\mu_i = \mu_{i,max} \left( \frac{300}{T} \right)^{\theta_i} \quad (2.16)$$

avec  $i=n$  pour les électrons et  $i=p$  pour les trous. Les valeurs de  $\theta_n$  et  $\theta_p$  varient selon les sources ( $\theta_n = 2,42$  et  $\theta_p = 2,2$  [17], ou encore  $\theta_n = 2,285$  et  $\theta_p = 2,247$  [21]). À température ambiante dans un matériau dopé n (resp. p) à  $10^{15} cm^{-3}$ , on trouve  $\mu_n = 1362 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  (resp.  $\mu_p = 461 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ).

La conductivité d'un matériau dépend de la concentration de porteurs libres et de leur mobilité. Elle est donnée par la formule :

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.17)$$

Dans l'exemple d'un wafer de silicium dopé n tel que  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , on trouve  $\sigma \approx q\mu_n N_d = 0,218 \text{ S.cm}^{-1}$  à 300 K. Par habitude, on manipule plutôt la résistivité  $\rho = 1/\sigma$  (voir figure 2.4b), dans ce cas on trouve  $\rho = 4,6 \text{ }\Omega\text{.cm}$ . La résistivité des wafers utilisés au cours de cette thèse sont la plupart du temps dans la gamme  $\rho = 1 - 5 \text{ }\Omega\text{.cm}$  (type n) et  $\rho = 14 - 22 \text{ }\Omega\text{.cm}$  (type p).

### 2.1.1.3 Durée de vie des minoritaires et longueurs de diffusion

Le taux de recombinaison des porteurs minoritaires dans le volume cristallin ( $U_{Bulk}$ ) est donné par la somme des phénomènes de recombinaison pouvant y avoir lieu, à savoir les recombinaisons de type bande-à-bande radiatives ( $U_{rad}$ ) et Auger ( $U_{Aug}$ ) ou encore via les centres de recombinaison profonds appelée recombinaison Shockley-Read-Hall ( $U_{SRH}$ ) :

$$U_{Bulk} = U_{Rad} + U_{Aug} + U_{SRH} \quad (2.18)$$

Ces types de recombinaisons sont liés différemment à la densité de porteurs minoritaires présents dans le matériau, ils n'interviendront donc pas tous de la même manière. Ainsi, à densité de porteurs minoritaires croissante, nous aurons principalement des recombinaisons de type SRH, puis Auger, et enfin radiatives. La durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume ( $\tau_{Bulk}$ ) est reliée au taux de recombinaison par la formule :  $U_{Bulk} = \frac{\Delta p}{\tau_{Bulk}}$  pour les trous et  $U_{Bulk} = \frac{\Delta n}{\tau_{Bulk}}$  pour les électrons, où  $\Delta p = p - p_0$  et  $\Delta n = n - n_0$  sont respectivement les excès de porteurs minoritaires.

La durée de vie en volume des wafers de silicium dépend essentiellement de la présence d'impuretés. Dans le cas des wafers monocristallins de qualité électronique, la durée de vie  $\tau_{Bulk}$  garantie par le fabricant est de l'ordre de la dizaine de millisecondes. Nous reviendrons plus en détails sur ces phénomènes de recombinaison dans le chapitre 3.

La distance moyenne sur laquelle les porteurs peuvent se déplacer par diffusion, appelée longueur de diffusion, dépend de la durée de vie des porteurs selon l'équation (valable pour les minoritaires et les majoritaires) :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (2.19)$$

avec D le coefficient de diffusion des porteurs calculé à partir de la relation dite d'Einstein dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré, dans laquelle interviennent la mobilité des porteurs, des constantes fondamentales et la température :

$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad (2.20)$$

Si on reprend l'exemple du wafer monocristallin de qualité électronique ( $\tau_{Bulk}=10 \text{ ms}$ ) dopé n avec  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , on trouve  $L_n = 5,9 \text{ mm}$ . Pour un dopage p équivalent et la même durée de vie en volume,  $L_p = 3,5 \text{ mm}$ . Ces valeurs sont bien supérieures à l'épaisseur typique des wafers de silicium actuellement utilisés pour le photovoltaïque ( $d=250 \text{ à } 300 \text{ }\mu\text{m}$ ).

### 2.1.1.4 Propriétés optiques et photogénération

Les photons arrivant à la surface d'un matériau sont réfléchis ou transmis. Une fois qu'ils ont pénétré dans celui-ci, des phénomènes de diffusion peuvent avoir lieu avec plus ou moins d'efficacité selon leur énergie. Dans le cas d'un matériau semiconducteur, le matériau sera transparent pour les photons d'énergie inférieure à  $E_g$  tandis que ceux d'énergie supérieure pourront être absorbés et engendrer une paire électron-trou. Les coefficients d'absorption  $\alpha$  (voir figure 2.5) et de réflexion  $R$  sont calculés en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  à partir de l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$  sous incidence normale :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (2.21)$$

$$R(\lambda) = \left( \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_1(\lambda)} - \sqrt{\tilde{\epsilon}_2(\lambda)}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_1(\lambda)} + \sqrt{\tilde{\epsilon}_2(\lambda)}} \right)^2 \quad (2.22)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction réel du milieu et  $k$  le coefficient d'atténuation (ou d'extinction), grandeurs sans unité,  $i$  le nombre complexe tel que  $i^2 = -1$  et  $\tilde{\epsilon} = (n - ik)^2$  le coefficient diélectrique complexe du milieu.

Prenons le cas du passage de la lumière du milieu air ( $\tilde{\epsilon}_2 = 1$ ) au silicium ( $\tilde{\epsilon}_1$ ). Le coefficient d'atténuation du silicium cristallin devient négligeable devant  $n$  pour  $\lambda > 400$  nm et l'on peut réécrire l'équation (2.22) :

$$R(\lambda) = \frac{(n_1(\lambda) - 1)^2 + k_1(\lambda)^2}{(n_1(\lambda) + 1)^2 + k_1(\lambda)^2} \approx \frac{(n_1(\lambda) - 1)^2}{(n_1(\lambda) + 1)^2} \quad (2.23)$$

Ces coefficients peuvent être déterminés à partir de mesures optiques par ellipsométrie, ou encore par des mesures de transmission et de réflexion optiques [22, 23]. On pourra noter que la valeur typique du coefficient de réflexion à 300 K du c-Si est proche de  $R = 0,3$  sur une grande partie du spectre visible ce qui signifie que près de 30 % de la lumière incidente est réfléchi avant même de pénétrer dans le matériau. Pour améliorer les performances de conversion des cellules, une couche anti-reflet et/ou une texturation de la surface sont généralement appliquées en face avant de la structure (pouvant abaisser la réflexion moyenne sur le spectre utile à  $R < 0,1$ ).

Le flux par longueur d'onde (unités en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) pénétrant dans le matériau à la profondeur  $x$  dépend des coefficients d'absorption et de réflexion à chaque longueur d'onde. Pour un coefficient d'absorption indépendant de l'épaisseur, il est donné par :

$$\phi(\lambda, x) = \phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (2.24)$$

où  $\phi_0(\lambda)$  est le flux incident par longueur d'onde à la surface du matériau ( $x=0$ ).

La figure 2.6 donne les profils de flux dans un wafer de silicium, en considérant des flux de photons monochromatiques ( $\lambda \in [500; 1000]$  nm) tels que  $\phi_0 = 2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (flux incident équivalent à 1 soleil) et un coefficient de réflexion indépendant de la longueur d'onde ( $R = 0,3$ ). On remarque que les faibles longueurs d'ondes sont majoritairement absorbées dans les premières dizaines de microns.

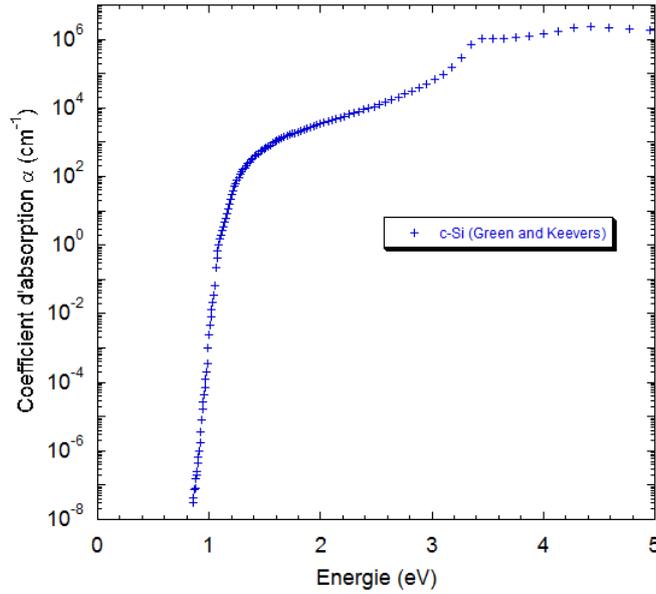


FIGURE 2.5 – Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de l'énergie d'après Green and Keevers [22].

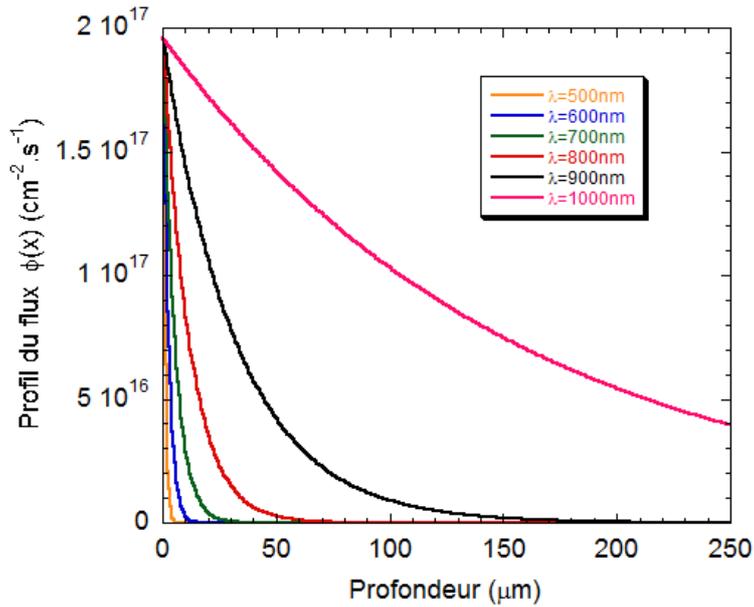


FIGURE 2.6 – Profil de flux à différentes longueurs d'ondes en considérant un flux incident équivalent à 1 soleil, et un coefficient de réflexion constant  $R=0,3$ .

On considère maintenant un wafer de silicium d'épaisseur  $d$ , soumis à un flux incident  $\phi_0$  en face avant (FAV), réfléchi en face arrière (FAR) par une surface réfléchissante comme illustré sur la figure 2.7. L'expression du flux à la profondeur  $x$  est la somme du flux direct et du flux réfléchi en face arrière :

$$\phi(\lambda, x) = \phi_{\text{direct}}(\lambda, x) + \phi_{\text{réfléchi}}(\lambda, x) \quad (2.25)$$

$$= \phi_0(\lambda) [1 - R_{\text{FAV}}(\lambda)] \left[ e^{-\alpha(\lambda)x} + R_{\text{FAR}}(\lambda) e^{-\alpha(2d-x)} \right] \quad (2.26)$$

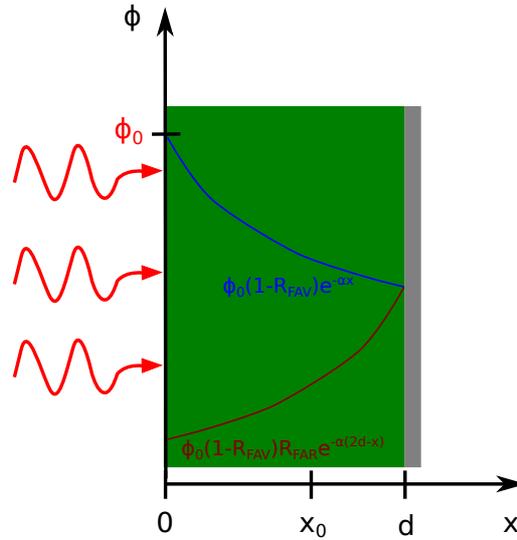


FIGURE 2.7 – Schéma simplifié du profil de flux dans un wafer de silicium d'épaisseur  $d$  avec plaque réfléchissante en face arrière. Le flux total à une profondeur  $x$  donnée est la somme des contributions directe et réfléchie.

Le taux de génération de paires électron-trou par longueur d'onde est égal au taux de disparition des photons dans le matériau (un photon engendrant une seule paire électron-trou) :

$$G(\lambda, x) = -\frac{d\phi_{\text{direct}}(\lambda)}{dx} + \frac{d\phi_{\text{réfléchi}}(\lambda)}{dx} \quad (2.27)$$

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda)\phi_0(\lambda) [1 - R_{FAV}(\lambda)] [e^{-\alpha(\lambda)x} + R_{FAR}(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)(2d-x)}] \quad (2.28)$$

On peut calculer la densité de courant susceptible d'être générée par longueur d'onde sur la totalité de l'épaisseur  $d$  du wafer :

$$J(\lambda) = q \int_0^d G(\lambda, x) dx \quad (2.29)$$

$$= q\alpha(\lambda)\phi_0(\lambda) [1 - R_{FAV}(\lambda)] \left( \int_0^d e^{-\alpha(\lambda)x} dx + \int_0^d R_{FAR}(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)(2d-x)} dx \right) \quad (2.30)$$

$$= q\phi_0(\lambda) [1 - R_{FAV}(\lambda)] (1 - e^{-\alpha(\lambda)d}) (1 + R_{FAR}(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d}) \quad (2.31)$$

La figure 2.8 donne la densité de photocourant en fonction de l'épaisseur du wafer de silicium cristallin calculée d'après l'équation (2.31), et intégrée sur la gamme de longueurs d'onde [280 nm ; 1100 nm] pour le spectre AM1.5. Les coefficients de réflexion  $R_{FAV} = 0,3$  et  $R_{FAR} = 0$  sont considérés en face avant tandis que les valeurs  $R_{FAV} = 0,3$  et  $R_{FAR} = 1$  sont choisies pour la face arrière. D'autre part, la limite théorique calculée par  $J_{ph,limite} = q\phi_0$  vaut  $43,27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

On remarque immédiatement que la majorité du photocourant est générée sur les premières dizaines de micromètres du wafer. En effet, en prenant  $R_{FAV}=0$  et  $R_{FAR}=1$ , le photocourant pour  $d=50 \mu\text{m}$  vaut 86,8 % de la valeur maximum théorique. Dans ces mêmes conditions et pour des épaisseurs de  $100 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$ ,  $300 \mu\text{m}$  et  $400 \mu\text{m}$ , le photocourant généré vaut respectivement 90,3 %, 93,3 %, 94,8 % et 95,8 % de  $J_{ph,limite}$ . Le modèle utilisé pour ce calcul est simple et ne tient pas compte des réflexions multiples (au delà de 2) ayant réellement lieu dans la plaquette de silicium mais permet

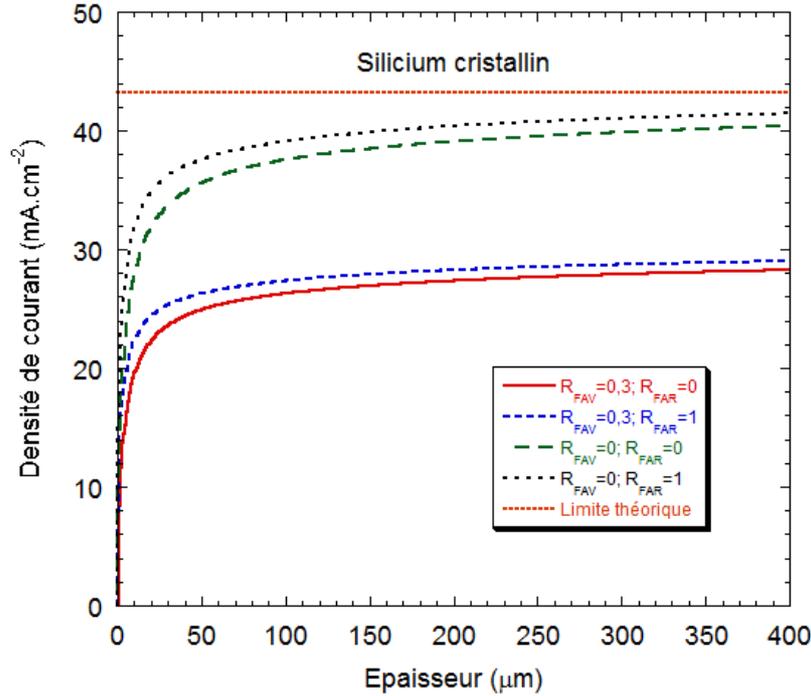


FIGURE 2.8 – Densité de courant photogénéré intégrée sur la gamme du spectre solaire comprise entre 400 nm et 1100 nm, en fonction de l'épaisseur du wafer de silicium. Les calculs sont effectués à partir de la formule (2.31), pour différentes valeurs des coefficients de réflexion en face avant (FAV) et en face arrière (FAR) de la structure.

néanmoins de donner un ordre de grandeur pour le photocourant attendu (et donc le courant de court-circuit si les recombinaisons sont faibles). La plus haute densité de courant mesurée pour une cellule de silicium cristallin (sans concentration) a été obtenue pour une cellule de structure PERL :  $J_{cc} = 42,7 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour  $d = 400 \mu\text{m}$  [24]. D'après notre calcul, nous trouvons  $J_{ph} = 41,46 \text{ mA.cm}^{-2}$ , soit une sous-estimation de moins de 3 % (notre modèle ne tient compte que de deux passages de la lumière au sein du composant).

L'efficacité de conversion ne devrait donc pas constituer un problème de premier ordre pour le maintien du courant de court-circuit dans le cadre de la réduction de l'épaisseur des cellules photovoltaïques de silicium cristallin (tant que celle-ci ne descend pas en dessous de quelques dizaines de microns). D'autres phénomènes, liés aux recombinaisons radiatives et Auger seront eux beaucoup plus limitants. En incluant ces phénomènes recombinants mais en supposant qu'il n'y a pas de recombinaisons à la surface, Kerr calcule un rendement maximum de 28.6 % pour une cellule avec wafer cristallin de type p ( $\rho = 1 \Omega.\text{cm}$ ) de  $55 \mu\text{m}$ , les résultats expérimentaux donnant  $\eta = 21,5 \%$  avec  $J_{cc} = 31,9 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour  $W = 47 \mu\text{m}$  [25] (notre calcul sans recombinaisons prédit  $J_{ph} = 35,42 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Des cellules avec substrats de silicium cristallin très minces ( $0,9 \mu\text{m}$ ,  $1,7 \mu\text{m}$  et  $2,4 \mu\text{m}$ ) ont été réalisées par Cariou et al.[26, 27] via un procédé basse température qui pourrait remplacer à long terme la technique haute température actuelle. La voie explorée consiste à faire croître une couche cristalline par épitaxie sur un substrat (respectant l'accord de maille du réseau silicium cristallin) en réacteur plasma à  $165^\circ\text{C}$ . Les densités de courant de court-circuit obtenues expérimentalement sous simulateur solaire sont respectivement à épaisseur croissante de  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $16,1 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $16,6$

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nos calculs donnent pour ces épaisseurs  $J_{ph} = 15,87 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $20,46 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $22,99 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La qualité du silicium cristallin et/ou les traitements de surface ne sont probablement pas encore comparables à ceux des cellules conventionnelles ce qui peut expliquer en partie cette différence. Une autre explication peut venir de la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé utilisée en tant qu'émetteur qui, même très fine absorbe une partie du spectre lumineux incident (voir p.80). Enfin, pour espérer obtenir des densités de courant équivalentes aux cellules épaisses pour des couches aussi minces, il faudra ajouter des astuces optiques permettant de confiner le rayonnement lumineux.

### 2.1.2 Choix du type de dopage pour le silicium

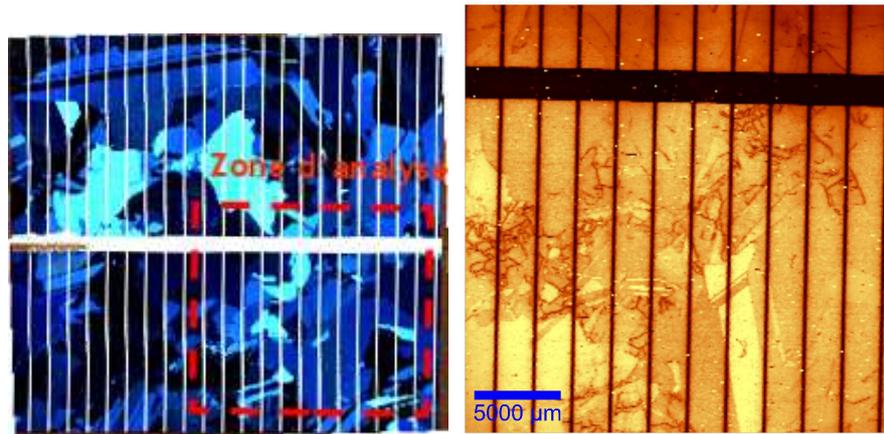
La première cellule photovoltaïque en silicium a été fabriquée avec une jonction p sur n et affichait 6% de rendement de conversion [28]. Les préoccupations environnementales et énergétiques n'étant pas les mêmes qu'aujourd'hui, le principal secteur qui s'est à l'époque intéressé à l'énergie photovoltaïque est l'aérospatial. En effet, les premiers satellites artificiels sont lancés à la fin des années 1950 (1957 : Spoutnik 1, 1958 : Explorer 1) et le photovoltaïque promet d'alimenter quasi indéfiniment ces objets loin de toute autre ressource. Les chercheurs ont donc orienté leurs travaux vers les applications spatiales. Les matériaux sont sujets à de forts bombardements de particules (électrons, protons, neutrons) dans l'espace, et dans ces conditions il a été montré que les cellules photovoltaïques avec silicium cristallin de type p étaient plus performantes dans la durée que celles de type n [29]. Il n'est pas inutile de signaler que ce même article indique de meilleures performances pour les cellules de type n dans l'état non irradié. L'industrie silicium pour le photovoltaïque s'est donc développée autour de cette idée et le marché terrestre est encore alimenté aujourd'hui majoritairement par des cellules en silicium de type p.

Une seconde raison parfois mise en avant pour expliquer que le silicium cristallin de type p domine le marché se base sur le principe que la mobilité des électrons est plus élevée que celle des trous (cf p.40). Les porteurs minoritaires étant plus difficiles à collecter, il est donc préférable que leur longueur de diffusion soit la plus élevée possible et donc il faudrait plutôt utiliser du silicium de type p.

Néanmoins, à technologie équivalente, les meilleurs résultats de cellules sont obtenus pour le silicium cristallin de type n. La principale raison à cela est la présence de défauts très recombinaisons dans le silicium de type p, notamment les paires bore-oxygène créées sous illumination et responsables de la perte de rendement des cellules les premiers mois de fonctionnement (on parle alors de vieillissement causé par la lumière, connu sous le nom de "Light Induced Degradation" ou LID). Les cellules avec cristallin de type n dopé au phosphore ne sont pas sujettes à ce type de défauts et sont beaucoup plus stables dans le temps [30, 31, 32].

### 2.1.3 Silicium multicristallin

On différencie le silicium monocristallin (c-Si), composé d'un seul cristal, du silicium multicristallin (mc-Si) ou polycristallin, formé de nombreux cristaux séparés par des joints de grains. Ces derniers, pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres de largeur, regroupent des impuretés agrégées lors de la fabrication et qui, en trop grande quantité, vont limiter les performances des cellules de manière considérable. Il n'est pas rare non plus de constater la présence d'autres impuretés agrégées dans des zones incluses au sein des cristaux, connues sous le nom de dislocations (voir figure 2.9). L'intérêt de ce matériau cristallin de moindre qualité est son plus faible coût de fabrication accompagné d'assez bons rendements de cellules (les rendements commerciaux sont respectivement  $\eta_{c-Si} \approx 14 - 20\%$ ,  $\eta_{mc-Si} \approx 12 - 17\%$ ).



(a) Photographie de la cellule.

(b) Image obtenue avec un système de microphotoluminescence.

FIGURE 2.9 – Photographie et image de photoluminescence d’une cellule photovoltaïque en silicium multicristallin. Les joints de grains et les dislocations apparaissent en foncé sur l’image de photoluminescence.

Le mc-Si étant beaucoup plus défectueux que le c-Si, la durée de vie de volume  $\tau_{Bulk}$  mesurée sur des wafers multicristallins (dont la surface a été traitée pour y réduire les vitesses de recombinaison, on parle de “passivation de la surface”) est inférieure de plus d’un ordre de grandeur à celle obtenue sur FZ c-Si. En effet, selon la qualité du mc-Si, on pourra mesurer des valeurs très variées, allant de quelques microsecondes à plusieurs centaines de microsecondes, les meilleures performances pour les cellules étant attendues pour les wafers avec  $\tau_{Bulk}$  élevé.

La forte concentration d’impuretés en volume est à l’origine des plus faibles performances pour le silicium multicristallin. Des traitements chimiques (connus sous le terme de “gettering”) ont été mis au point pour les diminuer, la plupart permettant la précipitation des impuretés à la surface ou dans une zone particulière des wafers qui pourra ensuite être retirée (découpe ou attaque chimique). Selon le type de défauts présents dans le volume, les résultats obtenus par ces techniques sont très divers mais on pourra s’attendre à une légère augmentation de la durée de vie en volume, et donc de la longueur de diffusion des porteurs. Cette problématique a été abordée en partie dans la thèse de Daniel Macdonald[33].

Enfin, on s’attend à voir des phénomènes de dégradation sous lumière plus importants pour le mc-Si de type p que pour le c-Si de même type.

#### 2.1.4 Cellules photovoltaïques à homojonction de silicium cristallin

Les cellules photovoltaïques à homojonction de silicium cristallin (monocristallin et multicristallin) dominent le marché depuis plus de 50 ans [34]. Il existe de nombreuses configurations de cellules, de la simple homojonction avec métallisations sur les deux faces aux structures plus complexes comme la PERL (“Passivated Emitter, Rear Locally diffused cell”) ou encore les cellules RCC (“Rear Contact Cell”) où tous les contacts sont pris à l’arrière du composant, supprimant l’ombrage en face avant de cette manière [35]. Ces deux dernières catégories de cellules photovoltaïques affichent respectivement des rendements cellule certifiés de  $\eta_{PERL,c-Si} = 25 \pm 0,5 \%$  et  $\eta_{RCC,c-Si} = 24,2 \pm 0,7 \%$  [24]. Il n’est pas inutile de noter que la structure PERL est optimisée pour les wafers de silicium cristallin de type p. Nous allons voir dans la suite des exemples de structure de cellules.

### 2.1.4.1 Exemples de structures

Les deux ingrédients de base d'une cellule photovoltaïque sont l'absorbeur où les paires électron-trou vont être photogénérées, et la jonction pn séparant ces charges afin de les collecter aux contacts correspondants (voir chapitre 1). Les traitements qui viennent ensuite sont effectués afin de maximiser l'absorption des photons incidents dans la structure et la collecte des porteurs (notamment en diminuant les recombinaisons de surface).

Différentes voies peuvent être empruntées pour améliorer les différents points. Du côté de la collecte optique, cela se traduit par la texturation de l'absorbeur (pyramides inversées obtenues par attaque chimique acide), l'ajout de couches anti-reflet en face avant ou de nanostructures (nano-photonique). En ce qui concerne la collecte des porteurs photogénérés, celle-ci est améliorée par l'application de champs locaux plus intenses dans les régions proches des contacts (cas du champ de surface arrière ou BSF pour "Back Surface Field"), comme dans les régions éloignées des contacts (champ de surface avant ou FSF pour "Front Surface Field", appliqué dans le cas des structures RCC). Ces champs localisés peuvent être produits par un dopage plus fort et de même type dans ces régions ou encore par des couches diélectriques. La figure 2.10 donne l'exemple de deux types de structures à homojonctions de silicium cristallin de type n.

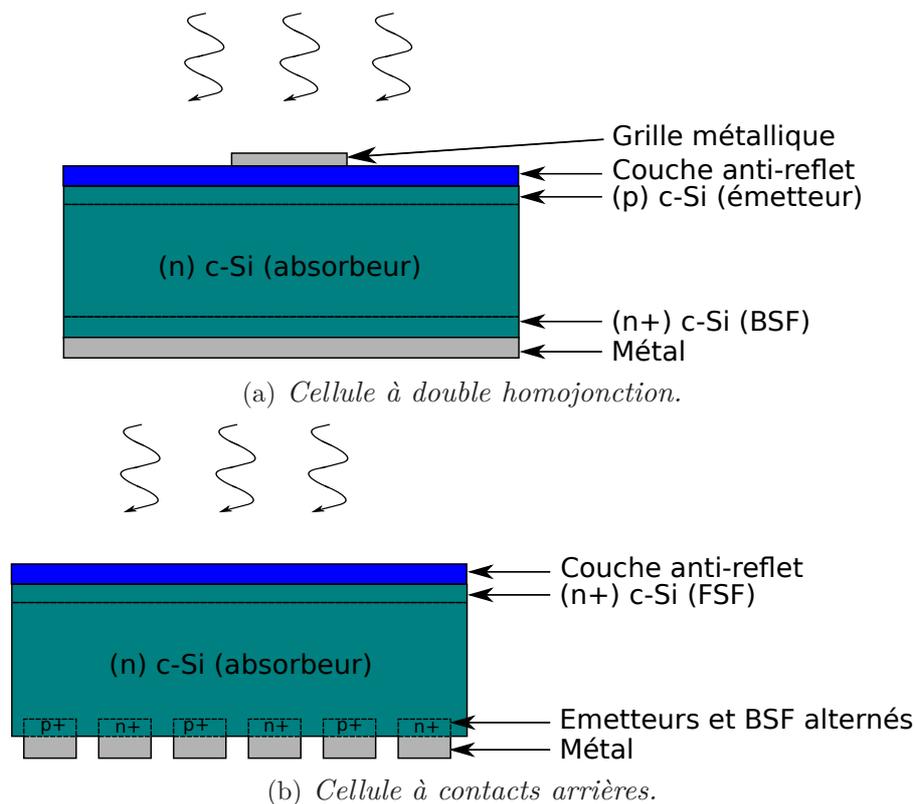


FIGURE 2.10 – Exemples de structures de cellules photovoltaïques à homojonction. La structure à contacts arrières permet de s'affranchir de la grille métallique en face avant, la collecte étant faite entièrement en face arrière.

Sur la première, on trouve un absorbeur dopé n de  $250 \mu\text{m}$ , une jonction à l'avant réalisée par diffusion de bore (zone p+ d'épaisseur de l'ordre de  $500 \text{ nm}$ ) et un BSF (zone n+ d'épaisseur proche de  $300 \text{ nm}$ ). Une couche anti-reflet passive la face avant (type  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiN}$ ) au dessus de laquelle

a été déposée une grille métallique. À l'arrière, une métallisation couvre toute la surface. Un type de structure équivalent mais non représenté sur cette figure existe aussi : la structure à émetteur inversé, où la jonction pn est située près du contact arrière. Appliquée au c-Si de type n celle-ci permet d'utiliser certains procédés de fabrication de la structure type p. On pourra citer par exemple le dopage de l'émetteur par diffusion de l'aluminium lors de la métallisation par screen-printing [36].

Dans le cas de la structure à contacts arrières, il n'y a plus une mais plusieurs jonctions pn, toutes situées en face arrière. Cette géométrie permet de supprimer la grille métallique de la face avant, et donc un gain de près de 10% sur la surface active. D'autre part, pour diminuer les recombinaisons des porteurs en face avant de l'absorbeur un champ électrique en face avant (FSF) est généré en dopant plus fortement la région de l'absorbeur proche de cette surface. Ce champ joue le même rôle que le BSF. De nombreuses technologies de cellules à contacts arrières existent mais la plus connue est celle de SunPower [37].

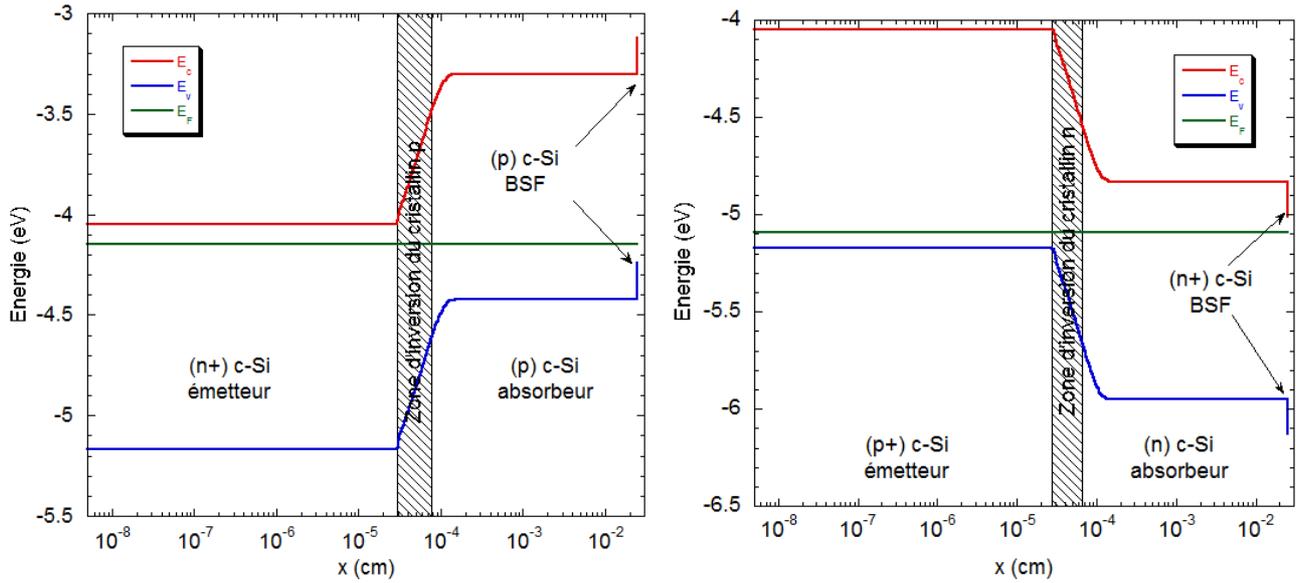
Une des autres pistes étudiées pour augmenter encore la collecte des porteurs est la réduction de l'épaisseur des wafers, ce qui permettrait en même temps de diminuer les prix de fabrication (à condition que les pertes liées à la découpe n'augmentent pas). Néanmoins, une limite inférieure à l'épaisseur se dessine ( $W_{inf} \approx 90\mu m$ ) à partir de laquelle l'absorbeur est trop fin pour convertir la même quantité de photons incidents [25]. Il faudra alors choisir entre prix de fabrication<sup>1</sup> et rendement.

Jusqu'à présent, nous avons introduit les différents constituants d'une cellule photovoltaïque de manière très qualitative. Nous allons maintenant aborder plus en détails le fonctionnement de la structure, notamment à travers l'étude du diagramme des bandes d'une cellule à homojonction de silicium cristallin.

#### 2.1.4.2 Diagramme de bandes

Le diagramme des bandes d'un semiconducteur est une représentation en énergie dans laquelle figurent le minimum de la bande de conduction ( $E_c$ ), le maximum de la bande de valence ( $E_v$ ), et le niveau de Fermi ( $E_F$ ). Ces bandes sont définies à partir d'un niveau de référence : le niveau du vide ( $qE_{vide} = 0$  eV). Ainsi, la position de la bande de conduction par rapport à l'énergie du vide dépend de l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la bande de conduction du matériau vers le niveau du vide, plus connue sous le nom d'affinité électronique ( $E_c = -q\chi = -4,05$  eV pour le c-Si). Le travail de sortie  $q\Phi$  correspond à l'énergie à fournir au système pour apporter un électron du niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide. On rappelle que la position du niveau de Fermi dans le gap dépend du dopage introduit dans le matériau (cf p.39). La bande de valence est quant à elle placée à l'énergie de gap  $E_g$  sous la bande de conduction ( $E_v = -q\chi - E_g = -5,17$  eV pour le c-Si à 300 K). À l'équilibre, les niveaux de Fermi sont alignés, ce qui implique une courbure des bandes de conduction et de valence (et la présence d'une chute de potentiel) à travers la jonction. La figure 2.11 donne l'exemple du diagramme des bandes de deux homojonctions de silicium cristallin conventionnelles respectivement avec base (a) de type p et (b) de type n et un champ de surface arrière dû à la présence d'une couche du même type que l'absorbeur mais plus dopée. Les niveaux d'énergie sont donnés en fonction de l'épaisseur  $x$  définie à partir de la face avant, le dopage considéré pour les émetteurs sont  $N_{émetteur} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , celui pour l'absorbeur cristallin vaut  $N_{base} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et le dopage des couches BSF valent  $N_{BSF} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

1. L'ajout d'astuces optiques pour confiner le rayonnement lumineux dans les structures fines dans le but d'augmenter la conversion dans l'absorbeur fait partie des coûts de fabrication supplémentaires.



(a) Homojunction (n) c-Si/(p) c-Si avec BSF.

(b) Homojunction (p) c-Si/(n) c-Si avec BSF.

FIGURE 2.11 – Diagrammes des bandes de cellules à homojonction de silicium cristallin de type p et de type n avec champ de face arrière. Les émetteurs sont dopé tels que  $N_{\text{émetteur}}=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseur  $d_{\text{émetteur}}=300 \text{ nm}$ , les bases dopées avec  $N_{\text{base}}=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{\text{base}}=250 \mu\text{m}$  et les couches BSF avec  $N_{\text{BSF}}=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{\text{BSF}}=150 \text{ nm}$ .

Sur ces figures nous avons mis en évidence la présence d'une région de la base au niveau de la jonction où les porteurs majoritaires sont de l'autre type. Pour la structure avec cristallin absorbeur de type n par exemple, on trouve une zone large de quelques dizaines de nanomètres où le niveau de Fermi est plus proche du maximum de la bande de valence. Les porteurs majoritaires dans cette région sont les trous malgré le dopage de type n. Cette inversion de type dans la base provient du fort dopage de l'émetteur et aura un impact important sur les résultats expérimentaux. On peut insister sur le fait que la présence d'une telle région n'empêche pas l'augmentation de la chute de potentiel dans l'absorbeur mais tend à limiter la tension de circuit-ouvert qui pourrait être atteinte sous éclairciment<sup>2</sup>.

### 2.1.5 Procédés de fabrication

Le silicium n'existe pas (ou très peu) à l'état pur sur Terre, mais le plus souvent sous la forme d'oxydes comme la silice. Il est extrait à l'aide de procédés métallurgiques hautes températures ( $T \approx 1500^\circ\text{C}$ , la température de fusion du silicium pur étant de  $1414^\circ\text{C}$ ), puis purifié de ses impuretés (métalliques, oxygène, bore, etc.) à un niveau défini en fonction des applications désirées. On distingue notamment le silicium de type métallurgique (ou MG-Si pour Metallurgical Grade, pur à 99%), de qualité solaire (ou SoG-Si pour Solar Grade, pur à 99.999 9 %) et encore de qualité électronique (ou EG-Si pour Electronic Grade, pur à 99.999 999 99 %). Lors de la fabrication du lingot, le silicium purifié est porté à sa température de fusion dans un creuset à l'intérieur d'un four à arc. Des atomes dopants (bore ou phosphore) sont ajoutés dans l'enceinte, puis un germe monocristal est mis en contact avec le bain. Le silicium cristallise à partir du germe, soulevé très lentement et en légère rotation sur lui-même afin d'homogénéiser la croissance, tandis que la température est contrôlée au dixième de degré. Le lingot ainsi obtenu qui peut atteindre plus d'un mètre de longueur et 30 cm de

2. On verra cela plus en détails dans la partie 2.1.6.4

diamètre (voire 45 cm dans certains nouveaux systèmes) est ensuite refroidi. Il sera alors découpé en wafers d'épaisseur de l'ordre de quelques centaines de microns (200-300  $\mu m$  actuellement).

Il est important de noter que le profil de dopage et d'impuretés n'est bien souvent pas le même tout le long du lingot (des inversions de type en bas de lingot sont fréquentes, pour les lingots de type n), ce qui peut mener à des pertes de rendement matière si le procédé n'est pas bien contrôlé, les zones trop défectueuses n'étant pas viables pour les mêmes applications électroniques. D'autre part, on distingue deux procédés de fabrication dominant le marché dans le cas des wafers de qualité électronique : Float Zone (FZ) et Czochralski (CZ). Le premier mène à des cristaux ayant moins d'impuretés encore que le second. Toutefois, la présence de certaines impuretés métalliques comme le fer peut être assez bien tolérée et avoir peu d'impact sur le rendement final de la cellule [38]. On pourrait donc dans certains cas réduire les coûts de fabrication en utilisant des matériaux cristallins de moindre qualité tout en conservant de bons rendements.

Nous avons pu voir précédemment que la technologie basée sur le silicium multicristallin (mc-Si) est la plus répandue actuellement (45-50 % du marché [39]). Les lingots de mc-Si sont reconnaissables à la présence d'une multitude de cristaux séparés par des joints de grains. Ceux-ci sont obtenus en utilisant un procédé de fabrication à plus grande échelle, avec une vitesse de cristallisation plus élevée. La qualité des lingots est de type solaire, et ceux-ci contiennent donc plus d'impuretés que les monocristaux (notamment au niveau des joints de grains), ce qui se répercute évidemment sur les performances des cellules. Le prix de production inférieur de ce type de lingot par rapport aux monocristaux motive les industriels.

Les wafers découpés à partir du lingot sont de type p ou de type n, selon le dopage introduit lors de la fabrication. Ils doivent être nettoyés des impuretés de surfaces liés à la découpe (voie chimique RCA1 et RCA2), pour ensuite réaliser la jonction pn par diffusion gazeuse à haute température. Viennent ensuite les étapes de dépôt d'une couche anti-reflet en face avant, puis des métallisations. Selon la technologie de cellule, l'ordre et le nombre d'étapes de fabrication varie. Dans l'exemple de cellules de type p avec Back Surface Field (BSF), celui-ci peut-être simplement réalisé par diffusion d'atomes de la métallisation arrière (l'aluminium dope p+) portée à haute température ou par impulsions laser (laser firing).

D'autres approches prometteuses sont développées pour fabriquer des cellules en silicium cristallin à partir de couches minces, court-circuitant les procédés de purification et de découpe des lingots. On pourra porter une attention particulière à la croissance par épitaxie sur substrat réutilisable en réacteur plasma, ou aux techniques de cristallisation haute température (par faisceau laser ou en four)[26, 40, 41, 42].

### 2.1.6 Outils de caractérisation

De nombreuses techniques de caractérisation des propriétés du silicium cristallin existent, certaines pouvant être appliquées directement sur les lingots en sortie de fabrication, d'autres étant appliquées sur les wafers avant la création de la jonction. De notre côté, nous allons plutôt nous intéresser à caractériser les cellules complètes à travers différents outils : les mesures de caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous éclairage, de réponse spectrale et de capacité de jonction.

### 2.1.6.1 Caractéristique courant-tension à l'obscurité

Les phénomènes de transport électronique dans une cellule photovoltaïque à homojonction de silicium sont principalement de deux types : diffusion des porteurs et recombinaisons dans la zone de charge d'espace [43]. L'importance de chacune de ces contributions peut être déterminée à partir de la caractéristique courant-tension de la cellule à l'obscurité. De plus, il est nécessaire de prendre en compte les pertes dues aux résistances série et parallèle. Le modèle à deux diodes introduit dans le chapitre précédent permet de représenter ces différents processus, la première diode pour le courant de diffusion, et la seconde pour les recombinaisons. La résistance série intervient dans chacun de ces termes, tandis que la résistance parallèle apparaît dans le troisième :

$$I = I_{01} \left( e^{\frac{q(V-R_s I)}{kT}} - 1 \right) + I_{02} \left( e^{\frac{q(V-R_s I)}{2kT}} - 1 \right) + \frac{V - R_s I}{R_p} \quad (2.32)$$

où

$$I_{01} = qS n_i^2 \left( \frac{D_p}{L_{p,eff} N_d} + \frac{D_n}{L_{n,eff} N_a} \right) \quad (2.33)$$

et

$$\begin{aligned} I_{02} &= qS n_i \left( \frac{W_1}{2\tau_{recomb,1}} + \frac{W_2}{2\tau_{recomb,2}} \right) \\ &= \frac{qS n_i W}{2\tau_{recomb}} \end{aligned} \quad (2.34)$$

avec  $q$  la charge élémentaire,  $S$  la surface de la jonction,  $D_p$  et  $D_n$  les coefficients de diffusion des trous et des électrons, respectivement,  $L_{p,eff}$  et  $L_{n,eff}$  leurs longueurs de diffusion effectives,  $N_d$  et  $N_a$  les densités de dopants,  $W_1$  et  $W_2$  les régions de la zone de charge d'espace situées de part et d'autre de la jonction telles que  $W = W_1 + W_2$ ,  $\tau_{recomb} = \tau_{recomb,1} = \tau_{recomb,2}$  les contributions Shockley-Read-Hall à la durée de vie des porteurs dans chaque région.

Pour illustrer ces régimes, nous avons mesuré la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à homojonction de silicium multicristallin de type n de surface  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  maintenue à l'obscurité et régulée à  $T=300 \text{ K}$ . Nous avons déterminé la valeur des courants de saturation  $I_{01}$  et  $I_{02}$  et des résistances série et parallèle à partir de la paramétrisation de l'équation (2.32). La figure 2.12 montre le résultat expérimental et le compare au courant modélisé et à ses différentes composantes.

En polarisation inverse et à très faible injection ( $V < 0,15 \text{ V}$ ) le terme de la résistance parallèle domine ; pour les tensions moyennes ( $0,15 \text{ V} < V < 0,3 \text{ V}$ ) le transport est limité par les générations et les recombinaisons des porteurs dans la zone de charge d'espace ; à forte injection ( $V > 0,3 \text{ V}$ ) la diffusion des porteurs est le phénomène prédominant. Les pertes série ne sont pas visibles sur cette caractéristique, la saturation à  $I=1 \text{ A}$  est due au source-mètre utilisé pour la mesure. Nous trouvons que le modèle à deux diodes permet, dans ce cas, de reproduire correctement les résultats expérimentaux en polarisation directe. En polarisation inverse, ce modèle ne reproduit pas exactement le courant mesuré.

Nous proposons d'étudier l'évolution de chacun de ces paramètres avec la température pour cet échantillon. Pour cela, la cellule est placée dans une enceinte sous atmosphère d'azote et sa température varie de  $120 \text{ K}$  à  $300 \text{ K}$  par pas de  $20 \text{ K}$ . À chaque pallier, la température est maintenue constante le temps d'effectuer la mesure de la caractéristique courant-tension pour des tensions comprises entre  $-0,7 \text{ V}$  et  $1 \text{ V}$ , un point de courant étant pris tous les  $20 \text{ mV}$ . La figure 2.13 montre l'évolution de la caractéristique avec la température.

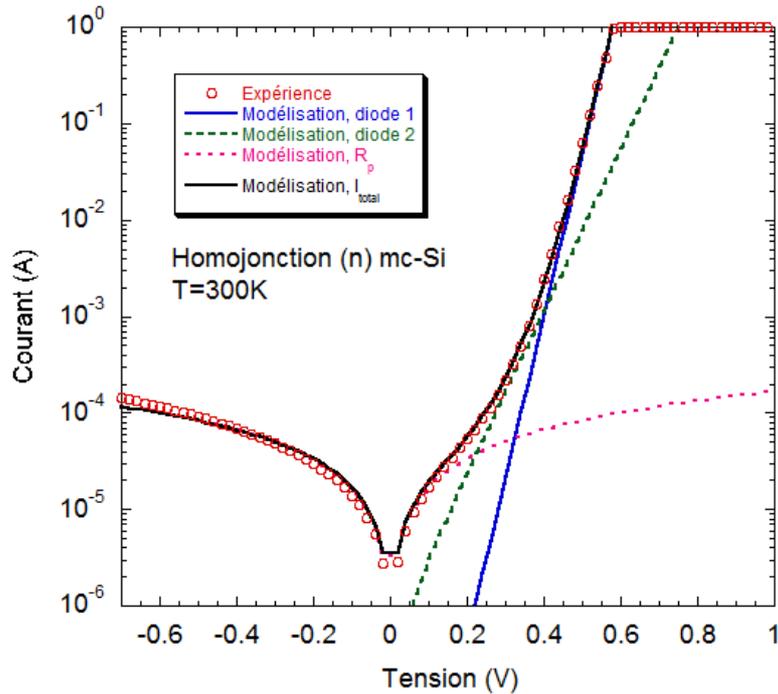


FIGURE 2.12 – Comparaison de la caractéristique courant-tension sous obscurité mesurée à T=300 K pour une cellule à homojonction de silicium multicristallin de type n avec les différents termes constituant le modèle à 2 diodes. Ce modèle reproduit correctement le résultat.

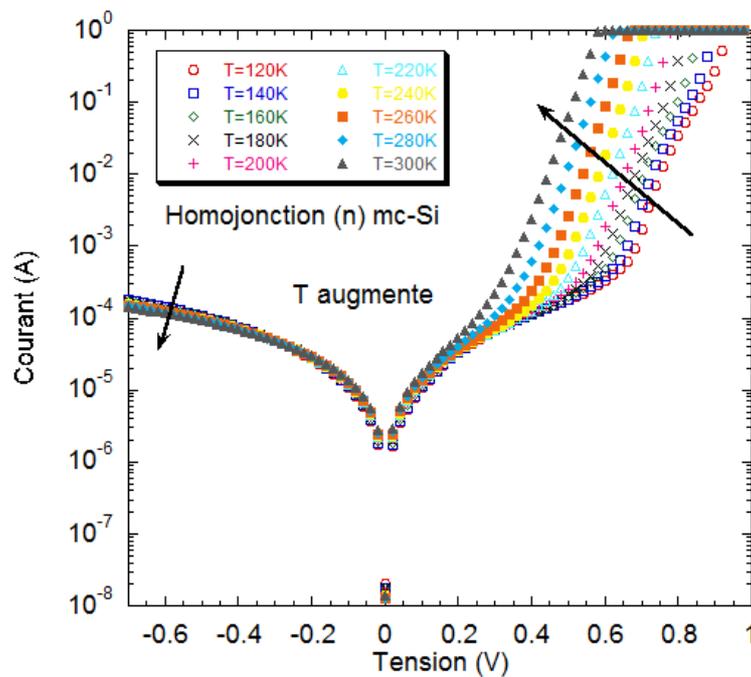


FIGURE 2.13 – Évolution de la caractéristique courant-tension sous obscurité mesurée sur la même cellule en fonction de la température pour T variant de 120 K à 300 K. On observe une augmentation du courant direct quand la température augmente et une légère diminution du courant inverse.

On observe une augmentation pour le courant direct sur plusieurs ordres de grandeur quand la température augmente. D'autre part, on note une activation du courant inverse avec la température, qui n'est pas représentée dans le modèle à 2 diodes de l'expression (2.32).

En faisant varier la température dans la modélisation, nous avons extrait les valeurs pour les différents paramètres de chacune des courbes (voir tableau 2.2). Ce travail peut s'avérer fastidieux car il s'agit de définir des valeurs pour les trois composantes telles que le courant total est compatible avec le résultat expérimental. Les pertes par résistance série sont négligeables dans cet exemple et nous fixons sa valeur à  $R_s=0 \Omega$ . La résistance parallèle prise à  $R_p=6000 \Omega$  permet de reproduire correctement le courant inverse et à faible niveau d'injection.

T (K)	$I_{01}$ (A)	$I_{02}$ (A)
120	$5 \times 10^{-40}$	$5 \times 10^{-19}$
140	$5 \times 10^{-33}$	$5 \times 10^{-16}$
160	$5 \times 10^{-28}$	$5 \times 10^{-14}$
180	$5 \times 10^{-24}$	$3 \times 10^{-12}$
200	$1 \times 10^{-20}$	$6 \times 10^{-11}$
220	$1 \times 10^{-17}$	$5 \times 10^{-10}$
240	$2 \times 10^{-15}$	$5 \times 10^{-9}$
260	$1 \times 10^{-13}$	$3 \times 10^{-8}$
280	$7 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-7}$
300	$2 \times 10^{-10}$	$5 \times 10^{-7}$

Tableau 2.2 – Courants seuils  $I_{01}$  et  $I_{02}$  déterminés à partir du modèle à deux diodes (équation (2.32) pour chaque température de fonctionnement pour une cellule à homojonction de silicium multicristallin de type n, de surface  $25 \text{ cm}^2$ . Les résistances série et parallèle sont respectivement fixées à  $R_s=0 \Omega$  et  $R_p=6000 \Omega$ .

### Dépendance du courant seuil $I_{01}$ avec la température :

Le courant seuil de la première diode  $I_{01}$  est donné par l'équation (2.33) qui peut se simplifier dans le cas de notre étude, l'émetteur type p étant très fortement dopé ( $N_a \gg N_d$ ). Des mesures par la technique de Secondary Ion Mass Spectrometry (ou SIMS) indiquent en effet que  $N_a \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , tandis que  $N_d$  est de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . On peut donc écrire :

$$I_{01} = \frac{qS n_i^2 D_p}{L_{p,eff} N_d} \quad (2.35)$$

$$= \frac{qS n_i^2}{N_d} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_{p,eff}}} \quad (2.36)$$

Dans l'expression (2.36), la température intervient principalement dans le terme  $n_i^2$ , dont la dépendance avec la température a été introduite précédemment (voir p.37). La longueur de diffusion effective et le coefficient de diffusion des trous varient aussi avec la température, en  $T^\gamma$ . En explicitant ces dépendances, on trouve alors :

$$I_{01}(T) = \frac{qS}{N_d \times 300^3} \sqrt{\frac{D_{p0}}{\tau_{p0,eff}}} \times (2,98 \times 10^{19})^2 \times T^{3+\frac{\gamma}{2}} \times e^{-\frac{E_g(T)}{kT}} \quad (2.37)$$

avec  $D_{p0}$  et  $\tau_{p0,eff}$  des grandeurs indépendantes de la température, S la surface de la cellule ( $S=25 \text{ cm}^2$ ) et le  $N_d$  le dopage de la région n tel que  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

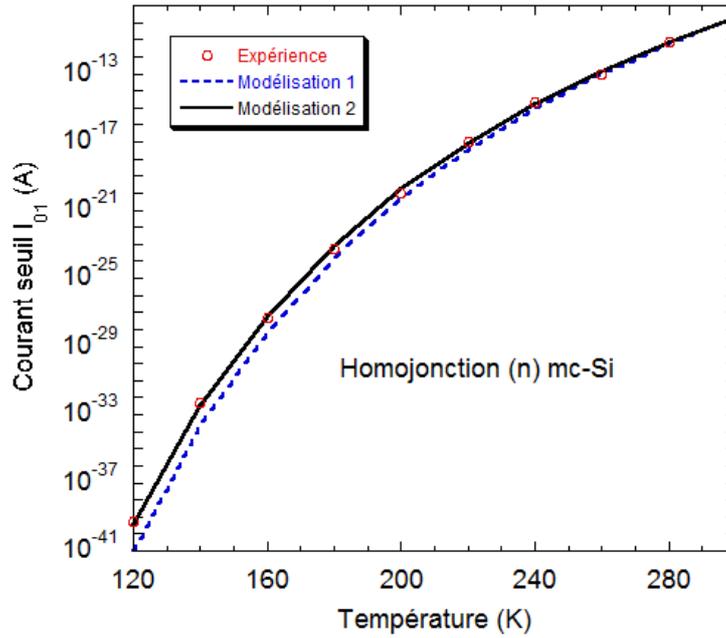


FIGURE 2.14 – Évolution du courant seuil  $I_{01}$  extrait à partir du modèle à 2 diodes appliqué à chaque température pour la cellule (n) mc-Si. Modélisation 1 : gap variable selon l'équation (2.8); Modélisation 2 : gap fixe  $E_g=1,124$  eV.

L'évolution des valeurs de ce courant seuil pour la première diode (voir le tableau 2.2) en fonction de la température est donnée sur la figure 2.14, que nous comparons avec l'évolution attendue d'après l'équation (2.37) selon 2 modèles :

1. L'énergie de gap  $E_g$  varie avec la température d'après l'équation (2.8),
2. L'énergie de gap est constante :  $E_g=1,124$  eV.

Les paramètres de chaque modèle sont indicés 1 et 2 respectivement (par exemple,  $\tau_{p1,eff}$  et  $\tau_{p2,eff}$  pour les durées de vie effectives des trous). Les résultats de la régression linéaire pour chaque modèle sont donnés dans le tableau 2.3.

	Préfacteur	$\gamma$
Modèle 1	1,66	1,24
Modèle 2	1,64	1,24

Tableau 2.3 – Résultats des régressions linéaires effectuées d'après les deux modèles et les valeurs pour  $S$  et  $N_d$  décrits dans le texte. Le préfacteur correspond au produit des termes invariants avec la température, le coefficient  $\gamma$  donne la dépendance en  $T$  du rapport  $\sqrt{\frac{D_p}{\tau_{p,eff}}}$ .

On peut noter que la modélisation semble mieux correspondre dans le cas où le gap est constant. Néanmoins cette différence est faible, et il ne faut pas oublier que l'extraction du paramètre  $I_{01}$  est très délicate à basse température car les phénomènes de diffusion sont repoussés à des niveaux de tension élevés difficilement atteints avec le dispositif de mesure actuel.

À partir des valeurs du préfacteur et du paramètre  $\gamma$ , nous pouvons déterminer l'évolution du rapport  $\sqrt{D_p/\tau_{p,eff}}$  avec la température pour cette cellule (voir équation (2.37)). En remplaçant les constantes par leurs valeurs ( $q=1.602 \times 10^{-19}$  C,  $S=25$  cm<sup>2</sup> et  $N_d=10^{15}$  cm<sup>-3</sup>), on trouve pour le modèle 1 :

$$\sqrt{\frac{D_p}{\tau_{p1,eff}}}(T) = \sqrt{\frac{D_{p0}}{\tau_{p0,eff}}} \times T^{\frac{1.23856}{2}} \quad (2.38)$$

$$= 12.63 \times T^{\frac{1.23856}{2}} \quad (2.39)$$

En utilisant la relation d'Einstein,  $D_p(T) = \frac{kT}{q} \times \mu_p(T)$  avec la dépendance de la mobilité des trous en fonction de la température donnée par l'expression (2.16) avec  $\theta_p = 2.247$  :

$$D_p(T) = \frac{kT}{q} \times \mu_{p,max} \times \left(\frac{300}{T}\right)^{2.247} \quad (2.40)$$

On peut maintenant déterminer la variation de la durée de vie des trous en fonction de la température sur la gamme 120 K-300 K. Celle-ci est donnée pour les deux modèles sur la figure 2.15. À 300 K, on calcule respectivement  $\tau_{p1,eff}=65,3$   $\mu s$  et  $\tau_{p2,eff}=67,9$   $\mu s$ . Les valeurs calculées pour des températures inférieures à 200 K ( $\tau_{p1,eff}=636,3$   $\mu s$  et  $\tau_{p2,eff}=661,8$   $\mu s$  à 120 K) doivent être considérées avec prudence car les relations empiriques utilisées pour modéliser la mobilité et la densité de porteurs intrinsèque sont données pour une gamme restreinte de températures  $T \in [200$  K ;500 K]. Néanmoins, une mesure de la durée de vie effectuée à 300 K avec un outil qui sera présenté dans le chapitre suivant (voir p.135) donne la valeur  $\tau_{p,eff}=68$   $\mu s$  pour cet échantillon. Cette valeur est en très bon accord avec notre approche.

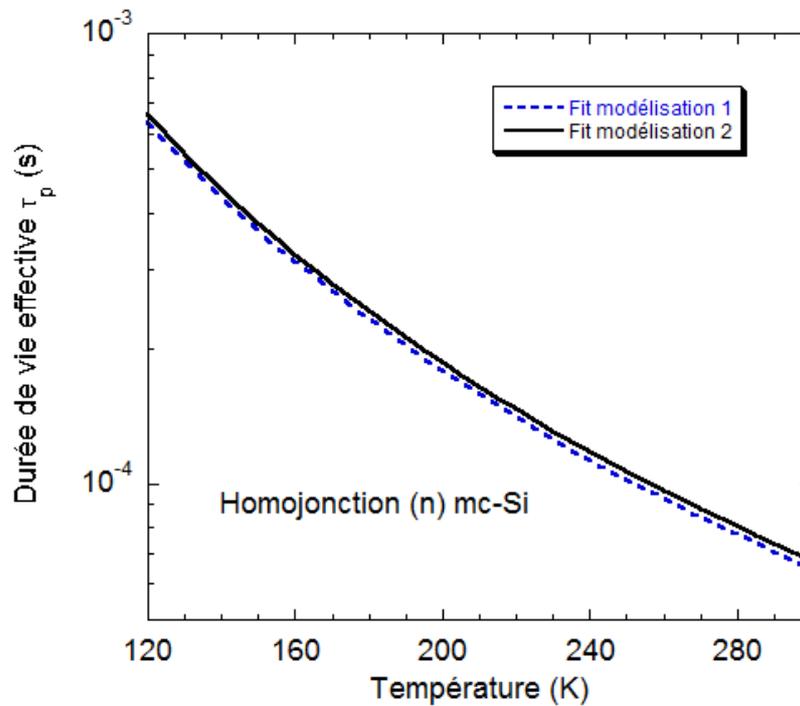


FIGURE 2.15 – Durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction de la température, d'après le fit des résultats expérimentaux avec les deux modèles.

### Dépendance du courant seuil $I_{02}$ avec la température :

Nous avons défini le courant seuil de la deuxième diode  $I_{02}$  dans l'expression (2.34) :

$$I_{02} = \frac{qSWn_i}{2\tau_{recomb}} \quad (2.41)$$

Si la durée de vie effective des porteurs  $\tau_{recomb}$  est peu dépendante de la température, on s'attend à voir varier  $I_{02}$  comme la densité de porteurs intrinsèque  $n_i$  (la largeur de la zone de charge d'espace varie peu en comparaison). En explicitant ces dépendances, on peut alors écrire :

$$I_{02}(T) = qS \times \frac{W}{2\tau_{recomb}} \times (2,98 \times 10^{19}) \times \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \times e^{-\frac{E_g(T)}{2kT}} \quad (2.42)$$

On reprend les deux modèles utilisés pour l'étude du paramètre  $I_{01}$  pour tenter de reproduire cette fois-ci la dépendance de  $I_{02}$  avec la température, c'est-à-dire :

1. Variation en  $n_i(T)$  avec  $E_g(T)$  d'après l'équation (2.8),
2. Variation en  $n_i(T)$  avec  $E_g=1,124$  eV.

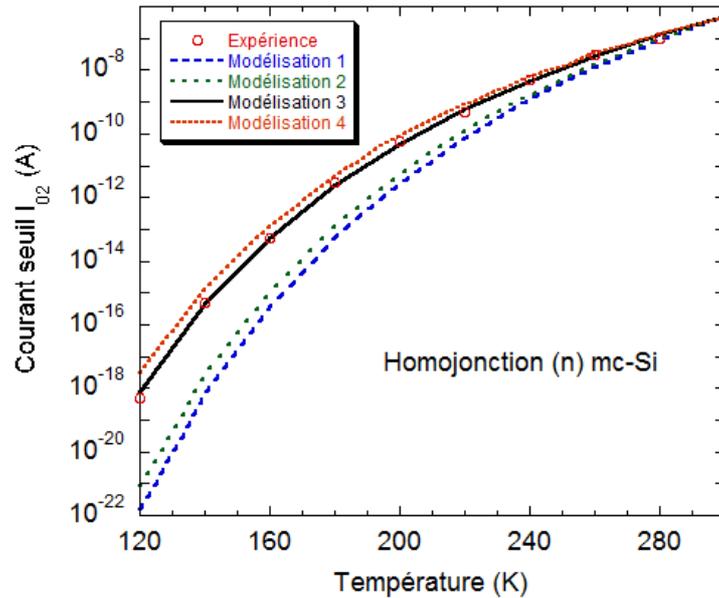


FIGURE 2.16 – Évolution du courant seuil  $I_{02}$  avec la température, comparée aux différentes modélisations introduites dans le texte.

La figure 2.16 montre que ces deux modèles ne permettent pas de reproduire correctement l'évolution du paramètre  $I_{02}$  avec la température. En essayant plusieurs expressions, on trouve que la meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux est obtenue en diminuant la dépendance d'un facteur  $e^{-\frac{E_g}{8kT}}$  comme indiqué sur cette figure avec les modèles 3 et 4 :

3. Variation en  $n_i(T) \times e^{-\frac{E_g(T)}{8kT}}$ ,
4. Variation en  $n_i(T) \times e^{-\frac{E_g}{8kT}}$ ,  $E_g=1,124$  eV.

	Préfacteur
Modèle 1	11,67
Modèle 2	11,52
Modèle 3	$4,99 \times 10^{-2}$
Modèle 4	$4,91 \times 10^{-2}$

Tableau 2.4 – Résultats des régressions linéaires effectuées d’après les quatre modèles décrits dans le texte. Le préfacteur correspond au rapport  $\frac{W_0}{2\tau_{recomb,0}}$ , terme invariant avec la température.

Ces résultats indiquent que le courant seuil  $I_{02}$  dépend moins de la température que prévu par le modèle simple. Dans cette modélisation nous n’avons pas pris en compte la variation de la largeur de la zone de charge d’espace et du terme de durée de vie avec la température. Toutefois, l’allure des caractéristiques courant-tension obtenues à basse température suggère un transport électronique par effet tunnel bande à bande [44].

### Dépendance du courant inverse $I_r$ avec la température :

Plusieurs modèles ont été développés pour tenter de reproduire le courant inverse d’une jonction p-n germanium ou silicium en fonction de la polarisation inverse. Ces modèles sont pour la plupart inspirés du phénomène observé dans les diodes Zener [45] et introduisent des paramètres tels que la tension avalanche et un exposant dit de Miller, indépendants de la température [46]. Nous étudions la variation de ce paramètre en fonction de la tension et de la température. Le courant inverse est tracé en fonction de la tension inverse appliquée à la cellule et de la température sur la figure 2.17.

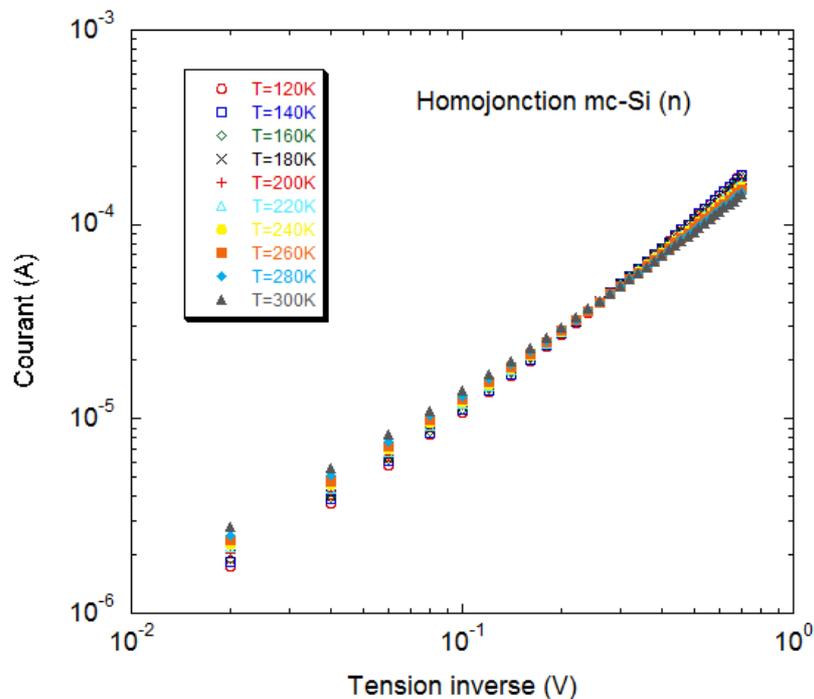


FIGURE 2.17 – Évolution du courant inverse en fonction de la polarisation inverse et de la température.

Une formulation du courant inverse qui permet de reproduire assez fidèlement les résultats expérimentaux est donnée par la formule :

$$I_r(T) = G_{0r}(T) * V_r^{\alpha(T)} \quad (2.43)$$

où  $G_{0r}(T)$  est une conductance et  $\alpha(T)$  un exposant, ces deux paramètres dépendent de la température.

Nous avons déterminé les valeurs de  $G_{0r}$  et  $\alpha$  à chaque température à partir de fits selon l'équation (2.43). Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.5 et tracés en fonction de la température sur les figures 2.18 (a) et (b).

T (K)	$G_{0r}$ (A)	$\alpha$
120	$2,66 \times 10^{-4}$	1,36
140	$2,63 \times 10^{-4}$	1,34
160	$2,58 \times 10^{-4}$	1,33
180	$2,51 \times 10^{-4}$	1,31
200	$2,43 \times 10^{-4}$	1,29
220	$2,34 \times 10^{-4}$	1,26
240	$2,25 \times 10^{-4}$	1,24
260	$2,15 \times 10^{-4}$	1,21
280	$2,07 \times 10^{-4}$	1,18
300	$1,99 \times 10^{-4}$	1,14

Tableau 2.5 – Valeurs pour la conductance  $G_{0r}$  et le coefficient  $\alpha$  extraits d'après l'équation (2.43) à chaque température.

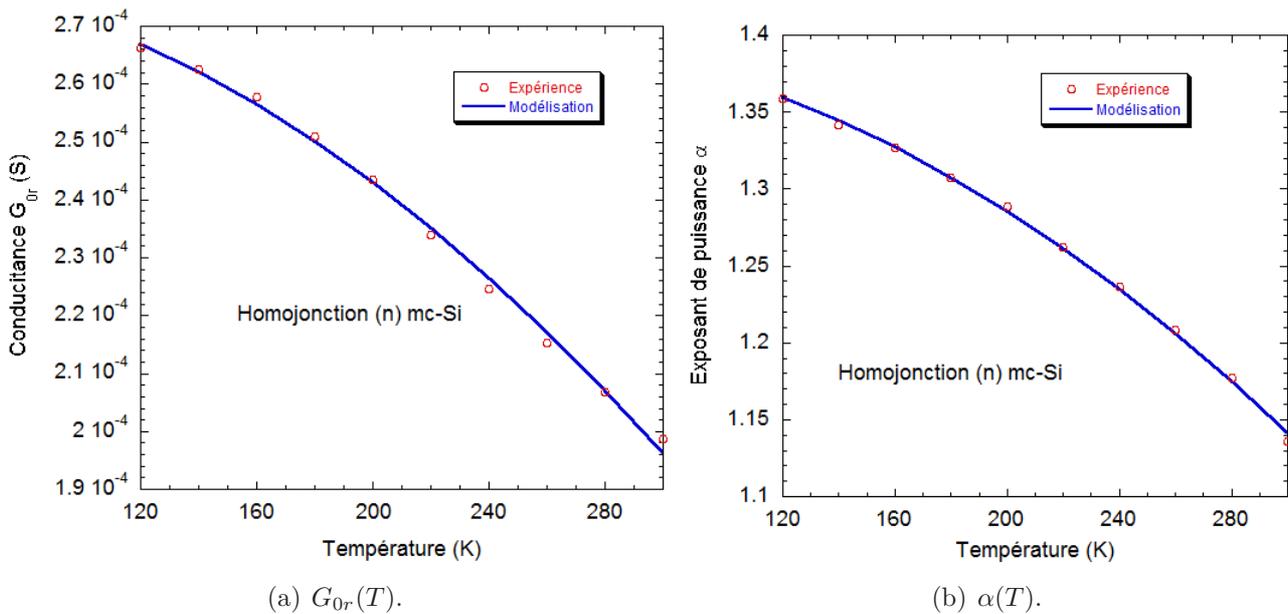


FIGURE 2.18 – Évolution des coefficients  $G_{0r}$  et  $\alpha$  en fonction de la température.

On trouve qu'une relation du type  $A - B \times T^2$  permet de reproduire la dépendance avec la température de  $G_{0r}$  et  $\alpha$ . Les paramètres A et B sont donnés dans le tableau 2.6. En reprenant l'équation (2.32) du modèle à deux diodes à l'obscurité, lorsque la résistance parallèle est élevée, le courant inverse est donné par :

$$I_r(T) \approx I_{01}(T) + I_{02}(T) \quad (2.44)$$

$$= \frac{qS n_i^2}{N_d} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} + \frac{qSW n_i}{2\tau_{recomb}} \quad (2.45)$$

où la largeur de la zone de charge d'espace  $W$  est la seule grandeur liée à la tension appliquée.

Dans le cas d'une jonction abrupte, la zone de charge d'espace dépend de la tension appliquée en  $W \propto V^{1/2}$ . On pouvait donc s'attendre à trouver une valeur proche de 0,5 pour le coefficient  $\alpha$  (ou 1/3 dans le cas d'une jonction diffuse). La valeur déterminée est supérieure à 1 et dépend de la température.

	A	B
$G_{0r}$	$2,80 \times 10^{-4}$	$9,36 \times 10^{-10}$
$\alpha$	1,40	$2,89 \times 10^{-6}$

Tableau 2.6 – Résultats des régressions linéaires pour l'évolution de  $G_{0r}$  et  $\alpha$  avec la température, selon la loi en  $A - B \times T^2$ .

### 2.1.6.2 Mesure des performances

Les performances électriques des cellules sont déterminées par la mesure de leur caractéristique courant-tension dans les conditions de température et d'éclairement AM1.5 comme indiqué dans le chapitre précédent (cf. p.25). Pour réaliser ce type de mesures, nous disposons d'un banc électrique régulé en température par effet Peltier sous un simulateur solaire (voir figure 2.19). Afin de s'affranchir de résistances séries parasites, nous effectuons cette opération à l'aide de 4 contacts : 2 contacts sont pris à chaque extrémité du bus barre en face avant avec des pointes, 2 autres à l'arrière par des plaques de cuivre polies et isolées électriquement.

Pour mesurer le plus finement possible la caractéristique courant-tension dans la gamme de tension où la cellule photovoltaïque est générateur, nous pouvons la contrôler en courant ou en tension. La figure 2.20 montre la caractéristique courant-tension obtenue pour la cellule à homojonction de silicium multicristallin de type n dont nous avons étudié la caractéristique à l'obscurité dans la partie précédente. Nous avons superposé les résultats obtenus avec le modèle à deux diodes (équation (2.32)) avec les paramètres déterminés à l'obscurité à 300K (voir tableau 2.2,  $R_p=6000 \Omega$ ), en prenant  $R_s=1,5 \times 10^{-2} \Omega$  (modélisation 1), et  $R_s=0 \Omega$  (modélisation 2). Dans le premier cas, l'ajustement est fidèle aux mesures expérimentales jusqu'à la tension proche du point de puissance maximal alors que le second cas reproduit bien les points de tensions les plus élevés.

Pour cette cellule à homojonction de silicium multicristallin, les performances obtenues sont les suivantes : tension de circuit ouvert  $V_{co}=576,8 \text{ mV}$ , densité de courant  $J_{cc}=32,68 \text{ mA.cm}^{-2}$ , facteur de forme  $FF=78,40 \%$  et rendement global  $\eta=14,78 \%$ .

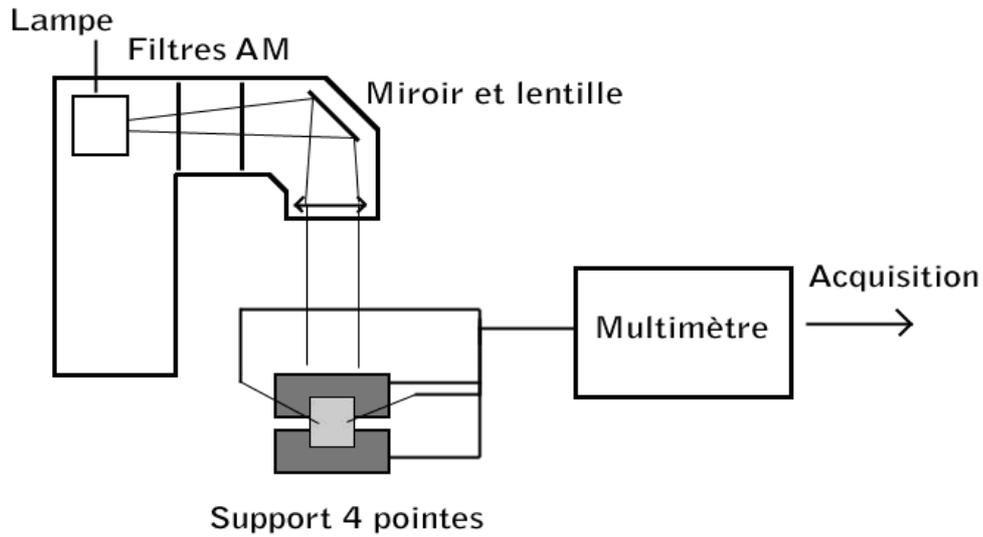


FIGURE 2.19 – Schéma simplifié du banc expérimental de mesure de caractéristique courant-tension sous simulateur solaire.

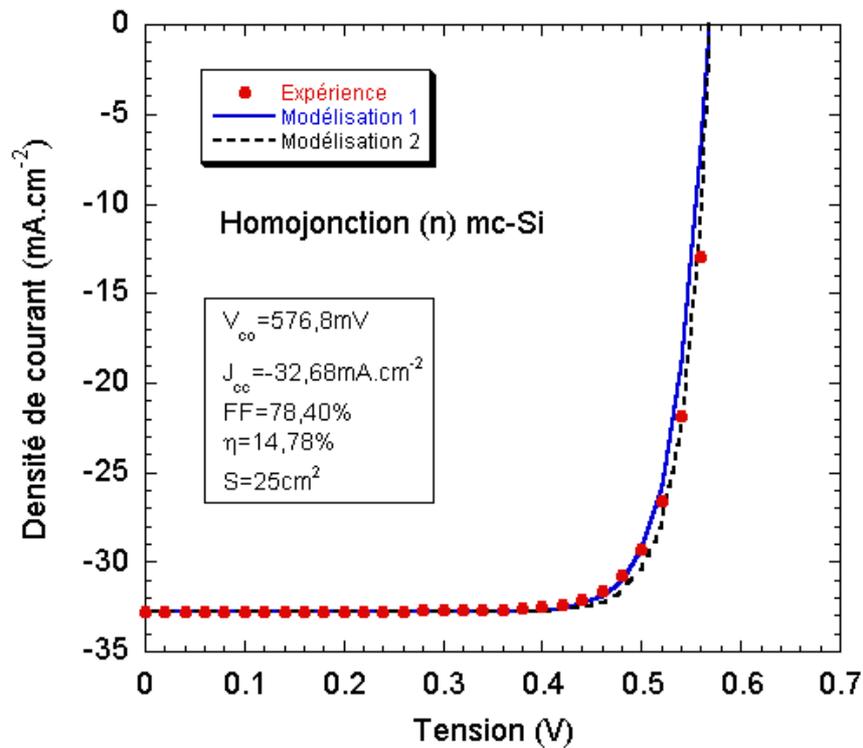


FIGURE 2.20 – Caractéristique courant-tension dans les conditions d’éclairement AM1.5 pour une cellule à homojonction de silicium multicristallin de type n. Les résultats expérimentaux sont comparés au modèle à deux diodes pour deux valeurs de la résistance série :  $R_{s1}=1,5\times 10^{-2}\ \Omega$  et  $R_{s2}=0\ \Omega$ , et les valeurs pour  $I_{01}$  et  $I_{02}$  déterminés à l’obscurité à 300 K, et  $R_p=6000\ \Omega$ .

### 2.1.6.3 Mesure de réponse spectrale

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque indique la quantité de porteurs photogénérés et collectés à ses bornes en fonction de l'énergie lumineuse incidente. Il s'agit donc d'éclairer le composant à l'aide de sources monochromatiques calibrées, et de mesurer le courant de court-circuit qu'il délivre. On détermine de cette façon la sensibilité de la cellule :

$$S(\lambda) = \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{incidente}(\lambda)} \quad (2.46)$$

Normalisée par rapport à l'énergie des photons incidents et la charge élémentaire, cette grandeur donne le rendement quantique du composant, c'est-à-dire la proportion de paires électron-trou générées et collectées par rapport à la quantité de photons disponibles. On distingue le rendement quantique externe (RSE ou EQE pour "External Quantum Efficiency") du rendement quantique interne (RSI ou IQE pour "Internal Quantum Efficiency") dans lequel on tient compte du coefficient de réflexion de la cellule :

$$RSE(\lambda) = \frac{hc S(\lambda)}{\lambda q} = \frac{I_{cc}(\lambda)}{q\phi(\lambda)} \quad (2.47)$$

$$RSI(\lambda) = \frac{hc S(\lambda)}{\lambda q(1 - R(\lambda))} = \frac{RSE(\lambda)}{(1 - R(\lambda))} \quad (2.48)$$

Le banc développé au LGEP permet de mesurer la réponse spectrale externe d'une cellule photovoltaïque dans la gamme de longueurs d'onde 400 à 1100 nm. Il est constitué d'une source lumineuse polychromatique placée devant un monochromateur à la sortie duquel le faisceau est séparé en deux parties égales : l'une dirigée sur la cellule, la seconde sur un capteur étalon. Il est alors possible de connaître en temps réel la puissance lumineuse incidente atteignant l'échantillon. Afin de s'affranchir du bruit lumineux ambiant, nous opérons en régime modulé : un chopper est placé entre la source et le monochromateur, et les courants mesurés aux bornes de la cellule et du capteur étalon sont mesurés via des détections synchrones (voir figure 2.21). Un atout de ce banc est la présence de platines de translation sous le porte-échantillon qui, combinées avec un faisceau incident de petite surface sur l'échantillon, permettent de réaliser des cartographies afin de contrôler l'homogénéité des cellules.

La figure 2.22 montre les rendements quantiques externe et interne mesurés pour la cellule à homojonction de silicium multicristallin de type n étudiée dans les paragraphes précédents, à la température ambiante, sur la gamme spectrale  $\lambda \in [400 \text{ nm}; 1100 \text{ nm}]$ , tous les 10 nm. Le faisceau lumineux est assez fin pour éclairer une zone située entre les doigts de la grille métalliques en face avant, on s'affranchit ainsi des réflexions parasites. Le coefficient de réflexion du matériau est moyenné sur plusieurs cristaux de cette cellule est aussi indiqué sur cette figure. Il a été mesuré avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer (en prenant soin de ne pas avoir de contribution des doigts métalliques), afin de calculer le rendement quantique interne.

D'après ces courbes la conversion photon/paire électron-trou est proche de 0,9 sur une large gamme spectrale (550 nm à 800 nm). On constate un affaissement du rendement quantique externe aux faibles longueurs d'ondes ( $\lambda < 500 \text{ nm}$ ) dû aux réflexions de la lumière à l'entrée de la cellule (sur la courbe de RSI, on trouve plutôt une légère augmentation). D'autre part, les deux réponses diminuent pour  $\lambda > 800 \text{ nm}$  alors que l'énergie de gap se situe à  $\lambda_g = 1130 \text{ nm}$ . Nous avons vu précédemment qu'il est nécessaire d'avoir un matériau épais ou de bonnes propriétés de réflexion de la lumière en face arrière de la structure pour absorber les photons de faible énergie. Dans cet exemple, la cellule n'est

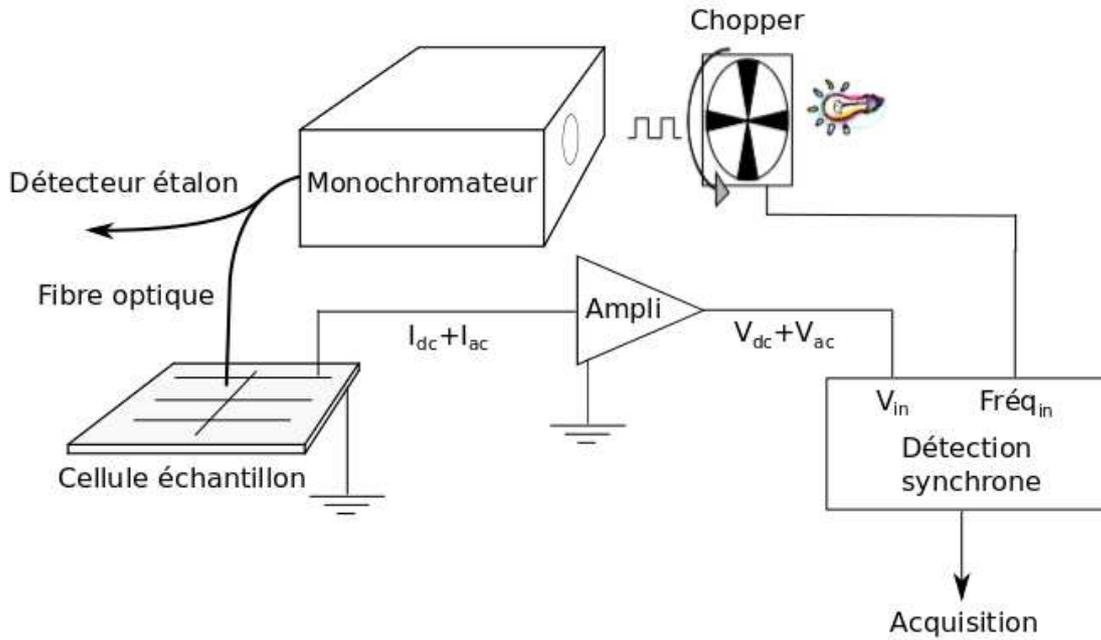


FIGURE 2.21 – Schéma simplifié du banc expérimental de mesure de la réponse spectrale externe. L'échantillon est placé sur des platines de translation.

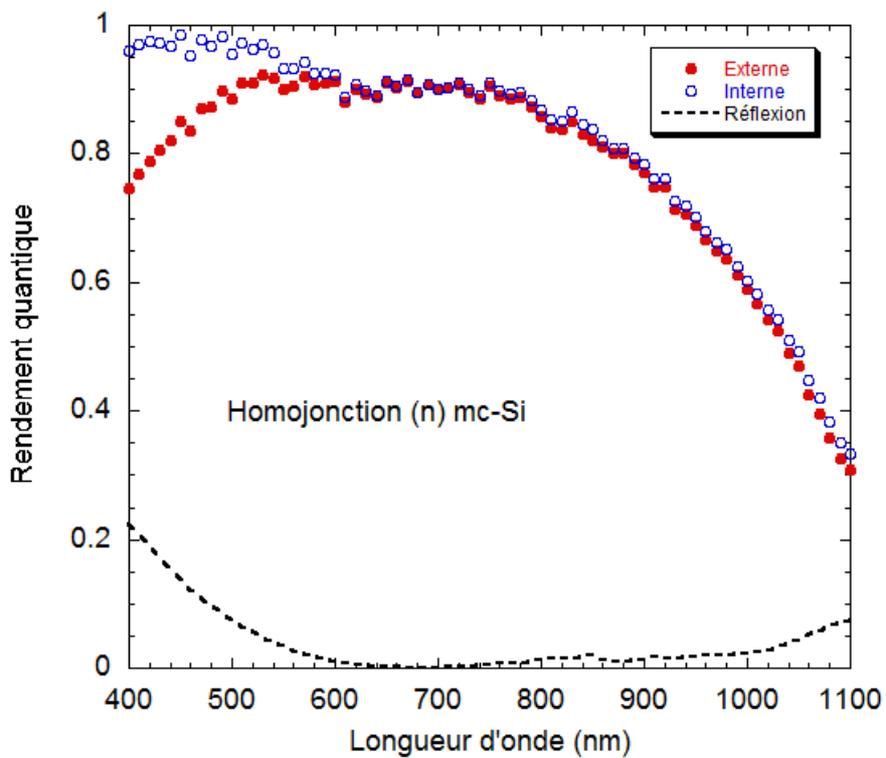


FIGURE 2.22 – Courbes de rendement quantique externe et interne expérimentales pour une cellule à homojonction (n) mc-Si. Le coefficient de réflexion mesuré sur la gamme spectrale étudiée ici est aussi indiqué.

pas entièrement métallisée en face arrière mais est couverte par une grille similaire à celle de la face avant. La réflexion en face arrière n'est donc pas optimisée sur cette structure, favorisant plutôt les contributions lumineuses indirectes comme les cellules bifaciales.

La densité de courant de court-circuit attendue sous incidence lumineuse solaire est calculée par :

$$J_{cc} = \int_{400nm}^{1100nm} RSI(\lambda) \times \frac{S - S_{ombr}}{S} \times \phi_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad (2.49)$$

avec  $S$  et  $S_{ombr}$  la surface de la cellule et la surface ombragée par les métallisations,  $\phi_{AM1.5}(\lambda)$  le flux de photons solaires.

En intégrant la densité de courant sur la gamme spectrale AM1.5 comprise entre 400 nm et 1100 nm, et en tenant compte d'un taux d'ombrage de 10 % de la face avant par la couverture des doigts métalliques (le faisceau lumineux du banc de mesure de la réponse spectrale est assez fin pour exciter une zone entre deux doigts métalliques, tandis que le simulateur solaire éclaire la cellule entièrement), on calcule  $J_{cc, RSE} = 29,94 \text{ mA.cm}^{-2}$  contre  $32,68 \text{ mA.cm}^{-2}$  mesurés sous le simulateur solaire, soit une erreur de 9,1 %. En répétant ce calcul pour le rendement quantique interne, nous trouvons une densité de courant de court-circuit  $J_{cc, RSI} = 31,00 \text{ mA.cm}^{-2}$  soit une erreur de 5,4 % avec la valeur obtenue sous simulateur solaire.

#### 2.1.6.4 Mesure de capacité

La mesure de la capacité de jonction est un outil très puissant pour l'étude des propriétés d'une jonction pn. Nous allons appliquer cette technique à l'homojonction de silicium multicristallin des paragraphes précédents afin de continuer à déterminer les paramètres de cette structure. Pour commencer, nous faisons l'hypothèse d'une jonction abrupte de silicium et reprenons les équations de la tension de diffusion et de la capacité de jonction introduites précédemment (voir schéma et équations p.21-22) :

$$V_d = V_n - V_p = \frac{qN_d W_n^2}{2\epsilon} + \frac{qN_a W_p^2}{2\epsilon} - 2\frac{kT}{q} \quad (2.50)$$

$$C = \frac{\epsilon S}{W_n + W_p} \quad (2.51)$$

avec  $W_n$  et  $W_p$  les largeurs de la zone de charge d'espace dans chacune des régions dopées,  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_s$  la constante diélectrique du matériau ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{s, c-Si} = 11,9$ ) et  $S$  la surface du composant.

Dans le cas où l'on applique un potentiel à la jonction, on a  $V_n - V_p = V_d + V_{app}$ . Ainsi, en utilisant l'expression (1.10) et la condition de neutralité électrique ( $N_d W_n = N_a W_p$ ), on peut exprimer la capacité de transition en fonction du dopage, de la tension de diffusion et de la tension appliquée (polarisation inverse) :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon S^2} \frac{N_d + N_a}{N_d N_a} (V_d - V_{app} - 2\frac{kT}{q}) \quad (2.52)$$

On remarque dès lors qu'il est possible de déterminer la valeur de dopage de la région la moins dopée (jonction dissymétrique  $N_a \gg N_d$  par exemple) et la tension de diffusion respectivement à partir de la pente de la variation de la capacité avec la tension appliquée et de son extrapolation sur l'axe des tensions ( $\frac{1}{C^2} = 0$ ) :

$$N_d = -\frac{2}{q\epsilon S^2 \left( \frac{d(\frac{1}{C^2})}{dV} \right)} \quad (2.53)$$

Les mesures de capacité sont effectuées à l'aide d'un capacimètre qui travaille en régime de petits signaux, à amplitude et fréquence variables. Les échantillons sont placés dans une enceinte sous atmosphère d'azote dont la température peut varier de 100 K à 320 K. Durant l'expérience, il faut évidemment prendre soin de se placer à l'obscurité afin de s'affranchir des effets liés à la photogénération de porteurs. La figure 2.23 montre l'évolution de la capacité en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule à homojonction de silicium multicristallin dopé n. La mesure a été effectuée pour plusieurs valeurs de fréquence du signal alternatif  $V_{ac} = 20mV$ , à deux températures  $T=120$  K et  $T=300$  K. En polarisation directe, on remarque un changement de régime (visible à  $V_{app} \approx 0.3V$  pour la mesure à 300 K, repoussé à plus forte tension  $V_{app}$  lorsque la température diminue) à partir duquel des porteurs sont injectés en grande quantité. On mesure alors des effets liés à la capacité de diffusion.

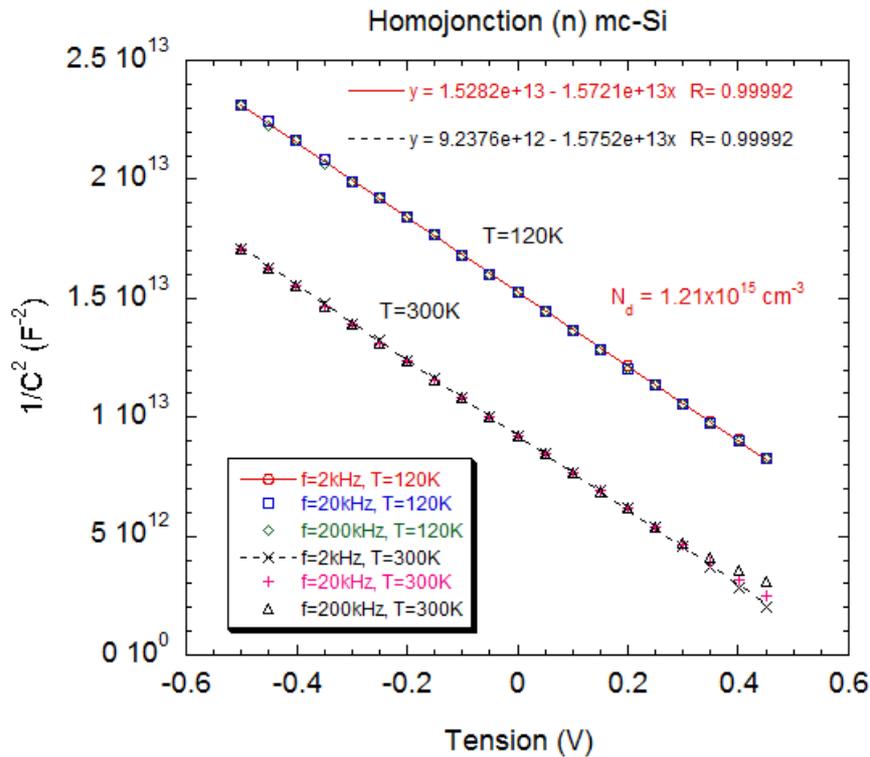


FIGURE 2.23 – Courbes caractéristiques  $\frac{1}{C^2} = f(V_{app})$  pour plusieurs fréquences, obtenues à  $T=120$  K et 300 K. On en extrait la valeur du dopage  $N_d = 1,21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et la tension  $V_d$ .

On remarque que la fréquence n'a pas d'effet sur ces mesures dans le régime de tension où  $\frac{1}{C^2}$  est linéaire et que la pente est indépendante de la température. Celle-ci affecte uniquement l'amplitude de la courbe, et donc modifie la valeur de l'intersection avec l'axe des tensions appliquées. Dans le tableau 2.7, nous donnons les valeurs de dopage  $N_d$  et de  $V_d$  extraites des courbes expérimentales, et les valeurs théoriques de  $n_i^2$  (calculées d'après l'équation (2.10)) et de  $V_d$  (calculé avec l'équation (1.7) en prenant  $N_a = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , valeur mesurée par SIMS après fabrication de la jonction), pour  $T=120$  K et  $T=300$  K.

La valeur de tension de diffusion déterminée à 120 K n'est pas très différente de celle calculée à partir de l'expression théorique, tandis qu'à 300 K les valeurs expérimentale et théorique sont très différentes. Pour en trouver la raison, il faut regarder le diagramme des bandes de la structure.

	T=120K	T=300K
$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$1,21 \times 10^{15}$	$1,21 \times 10^{15}$
$V_d$ (V)	1,034	0,638
$n_i^2$ (cm <sup>-6</sup> )	$6,66 \times 10^{-12}$	$1,14 \times 10^{20}$
$V_{d,\text{théorique}}$ (V)	1,057	0,783

Tableau 2.7 – Valeurs du dopage  $N_d$  et de la tension de diffusion  $V_d$  extraites des caractéristiques de la courbe  $\frac{1}{C^2} = f(V_{app})$  à  $T=120$  K et  $T=300$  K. Les grandeurs  $n_i^2$  et  $V_d$  théoriques calculées à ces températures, en prenant  $N_d = 1,21 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> et  $N_a = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> sont aussi indiquées.

En effet, dans notre cas l'émetteur est très fortement dopé ( $N_a = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) comparé à la base ( $N_d = 1,21 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>) ce qui génère une zone d'inversion dans le cristallin de type n (cf figure 2.11). La présence de la forte concentration de trous du côté n n'est pas prise en compte dans la théorie de base présentée dans [7] (reprise ci-dessus). Ainsi, il faut plutôt se référer à Gummel et al [47] qui donnent une formulation générale de la capacité de transition, à partir de laquelle on retrouve bien l'équation (2.52) dans le cas où le rapport  $N_a/N_d$  n'est pas suffisant pour induire une région inversée. Les auteurs montrent que la tension  $V_x$  (appelée tension d'offset) lue à l'extrapolation de la courbe  $\frac{1}{C^2}$  sur l'axe des tensions devient presque indépendante du rapport  $N_a/N_d$  lorsque cette valeur est grande, mais dépend de la tension appliquée. D'autre part, la détermination du dopage le plus faible à partir de la formule (2.53) reste valide, avec une erreur de l'ordre de 2%. La tension  $V_x$  et la capacité alors obtenues sont données par les expressions :

$$V_x = \frac{N_d}{N_a} V_{app} + \frac{N_a + N_d}{N_a} \left[ V_d - \frac{kT}{q} (\Delta + 1) \right] \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon S^2} \frac{N_d + N_a}{N_d N_a} (V_{app} + V_x) \quad (2.55)$$

avec

$$\Delta = \begin{cases} 1 + \frac{N_d}{N_a + N_d} \frac{q}{kT} (V_d + V_{app}) & , \text{ pour } N_a/N_d < 10^2 \\ \ln \left( \frac{N_a}{N_d \frac{q}{kT} (V_d + V_{app})} \right) & , \text{ pour } N_a/N_d > 10^3 \end{cases} \quad (2.56)$$

La dépendance de  $V_x$  avec le dopage est représentée sur la figure 2.24, pour différentes valeurs de tensions appliquées à 300 K, en ayant fixé le dopage de la base  $N_d = 1,21 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Ces courbes montrent qu'il serait possible de mesurer  $V_d$  en appliquant de fortes tensions inverses.

Nous avons paramétré cette équation générale pour la capacité en fonction de la température afin de comparer avec nos résultats expérimentaux. Dans l'équation (2.24), la température intervient explicitement mais aussi implicitement dans la tension  $V_d$  (la densité de porteurs intrinsèque  $n_i$  dépend de la température d'après l'équation (2.10)). Nous n'avons pas d'informations sur une quelconque dépendance du paramètre  $\epsilon$  avec la température et le fixons à  $\epsilon = 11,9 \times \epsilon_0$ . Le dopage de l'émetteur est fixé à  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Le résultat est indiqué sur la figure 2.25, superposé aux résultats expérimentaux pour plusieurs valeurs de tension appliquée et pour 3 fréquences de mesures. Cette modélisation semble en accord avec nos résultats sur une large gamme de températures. Les courbes divergent en polarisation directe  $V_{app}=0,45$  V à partir de 240 K à cause du changement de régime de la capacité lors de l'injection de porteurs en trop grande quantité. Changer le dopage de l'émetteur d'un facteur 10 n'influe pas sur ce résultat, plus sensible à la tension appliquée.

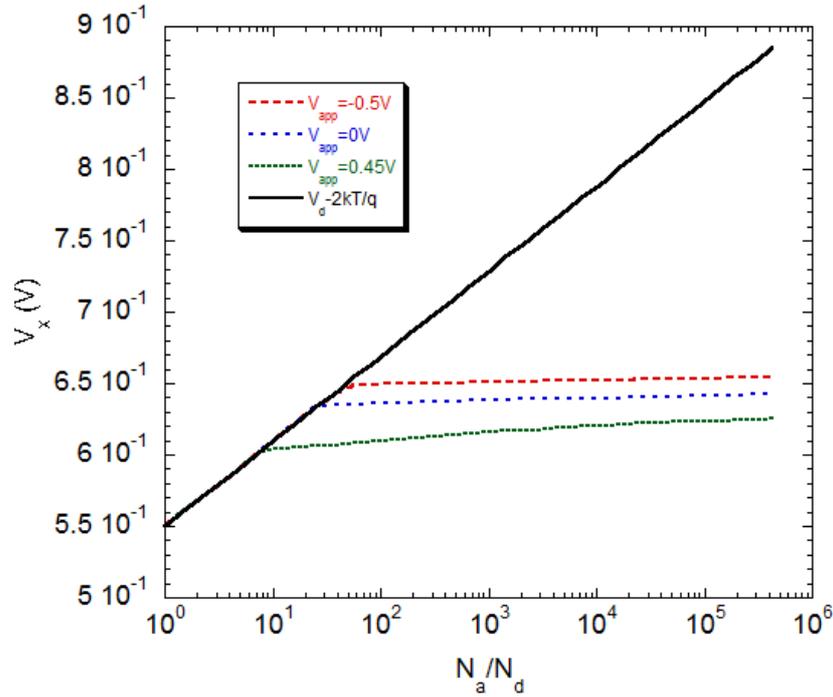


FIGURE 2.24 – Évolution de la tension d’offset déterminée par extrapolation de la pente  $\frac{d(\frac{1}{C^2})}{dV}$  sur l’axe des tensions appliquées, en fonction du rapport des dopages. La saturation empêche de déterminer la tension  $V_d$  par la méthode traditionnelle.

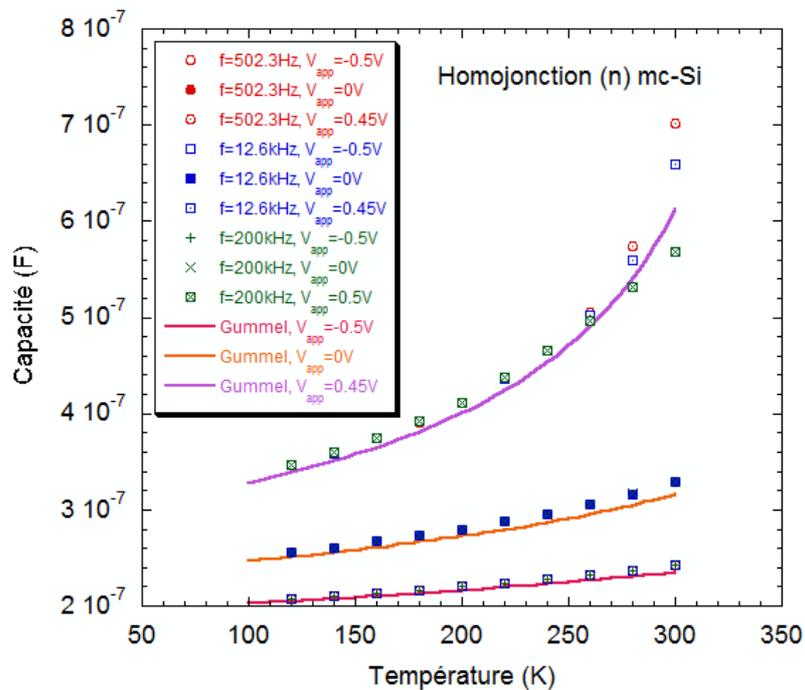


FIGURE 2.25 – Évolution de la capacité de jonction avec la température. Les mesures expérimentales sont indiquées pour les fréquences  $f=[502,3 \text{ Hz}; 12,6 \text{ kHz}; 200 \text{ kHz}]$  et les tensions appliquées  $V_{app}=[-0,5 \text{ V}; 0 \text{ V}; 0,45 \text{ V}]$  et comparées avec le modèle théorique de Gummel et al [47].

Dans la suite, nous allons tenter de reproduire certains résultats expérimentaux à l'aide d'outils de simulation numérique des cellules à homojonction de silicium.

## 2.1.7 Modélisations numériques

### 2.1.7.1 Présentation des logiciels

Dans l'étude des cellules photovoltaïques de la filière silicium avec wafer cristallin (homojonctions et hétérojonctions), il est souvent indispensable de s'appuyer sur des outils de simulation numérique. Parmi eux, le logiciel gratuit AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETero structures) est particulièrement adapté aux simulations 1D [48], [49]. Le code source est développé au Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie HZB (ancien Hahn-Meitner-Instituts, HMI), laboratoire avec lequel l'équipe SCM entretient des liens étroits depuis de nombreuses années. Une interface graphique intuitive permet de définir aisément des structures (assemblage de couches) dont on peut contrôler la plupart des paramètres physiques (affinité électronique, énergie de gap, mobilité, dopage, etc.).

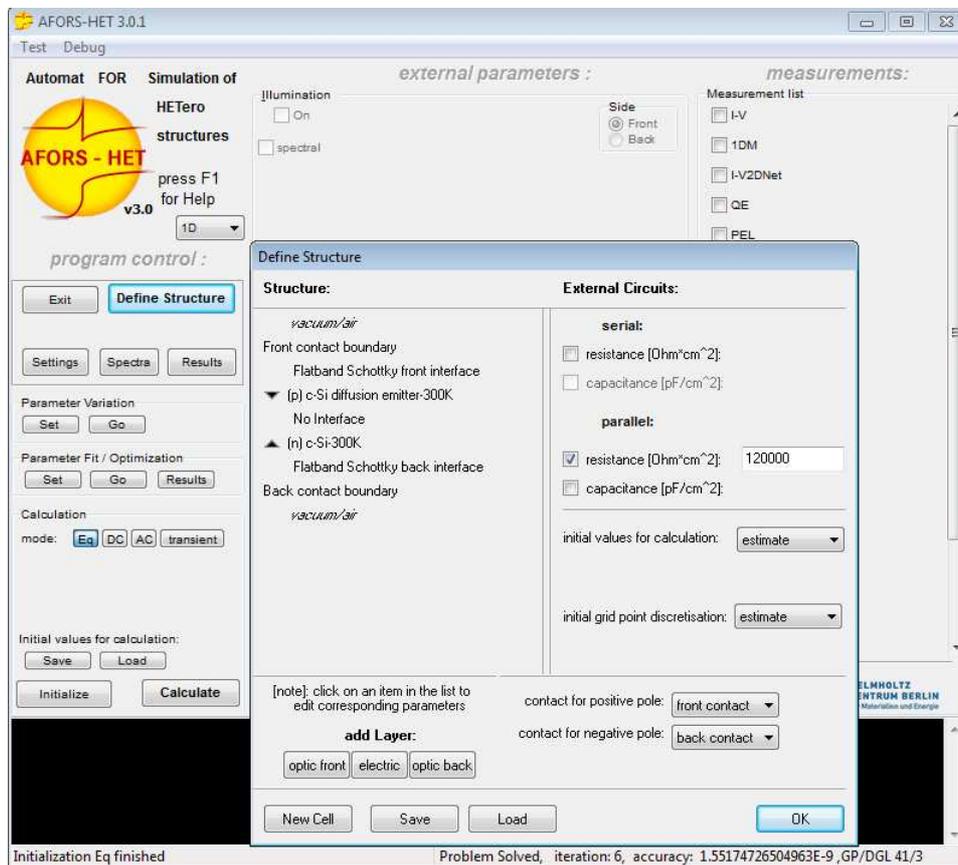


FIGURE 2.26 – Interface graphique du logiciel de simulation 1D AFORS-HET. On y trouve les commandes pour la définition de la structure, des conditions d'excitation et des calculs numériques.

Lorsque la structure est enregistrée, le calcul des conditions d'équilibre thermodynamique est effectué. Il est ensuite possible d'ajouter une excitation via une polarisation (DC ou AC) et/ou de la lumière (monochromatique ou polychromatique) (DC uniquement). On pourra donc reproduire de nombreuses techniques de caractérisation expérimentales (I-V, réponse spectrale, spectre de photoluminescence, C-V, etc.), en fonction de la température comme nous allons le voir dans la suite.

Certaines structures d'échantillons et de cellules nécessitent cependant une modélisation à deux dimensions. Pour celles-ci, le code ATLAS de Silvaco (beaucoup moins convivial qu'AFORS-HET, mais puissant) est utilisé au sein de l'équipe, avec lequel il est possible de définir des couches semiconductrices avec les propriétés du silicium monocristallin. De nombreux modèles de variation des paramètres physiques y sont implémentés (notamment pour la dépendance avec le dopage et la température), ce qui demande d'ailleurs une grande prudence à l'utilisateur quant à la lecture des résultats. Djicknoum Diouf a beaucoup utilisé ce logiciel dans le cadre de sa thèse portant sur l'études des structures photovoltaïques à contacts arrières [50].

Pour plus de détails sur les méthodes de calculs implémentées dans ces deux logiciels de simulation numérique, je conseille le lecteur de se référer entre autres aux manuels d'utilisation. Nous allons plutôt nous intéresser à la mise en œuvre de simulations avec le logiciel AFORS-HET. Dans cette partie, nous allons en effet utiliser ce logiciel pour tenter de retrouver les résultats expérimentaux obtenus pour la cellule à homojonction de silicium multicristallin à partir de simulations numériques. Cette approche va nous permettre de déterminer des paramètres de la cellule auxquels nous n'avons pas directement accès à partir de l'expérience, puis de valider, d'infirmer ou de nuancer les modélisations des paragraphes précédents.

### 2.1.7.2 Paramètres de la structure

Pour commencer, il s'agit de définir la structure de cellule que nous simulerons. La mesure de capacité en fonction de la tension nous a permis de déterminer le dopage de la base à  $N_d=1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , mais pas celle de l'émetteur. Nous savons que celui-ci est très dopé, ce qui génère une zone d'inversion assez forte dans l'absorbeur au niveau de la jonction (voir figure 2.11). Nos partenaires du CEA-INES, où ce composant a été élaboré, nous ont toutefois indiqué la valeur de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le dopage de l'émetteur. Enfin, nous prendrons pour hypothèse que le silicium multicristallin se comporte comme le silicium monocristallin pour lequel nous avons défini, en début de chapitre, les principales grandeurs physiques intervenant dans le transport électronique, et nous utiliserons leur dépendance avec le dopage et la température. Afin de démarquer le silicium multicristallin de qualité électronique par rapport au monocristal, nous allons néanmoins définir une valeur plus faible pour la durée de vie des porteurs dans le volume. La valeur choisie est  $\tau_{Bulk}=250 \mu\text{s}$ , afin d'être en accord avec les résultats de durée de vie obtenus pour cette série de wafers (voir les passivations par couches minces de silicium amorphe hydrogéné p.135).

La durée de vie dans le volume est fixée par la présence de défauts recombinants. Le silicium multicristallin étant composé de cristaux entre lesquels se trouvent des joints de grains, la description de la distribution de ces défauts en énergie n'est pas très bien connue. Nous choisissons de nous limiter à la description généralement utilisée dans l'équipe pour modéliser le silicium monocristallin de qualité électronique, en plaçant un défaut ponctuel au milieu de gap (ce type de défaut est très recombinant, voir p.122). La densité de défauts et leur section efficace de capture pour les électrons et pour les trous sont fixées dans l'absorbeur telles que  $\tau_p = \tau_n=250 \mu\text{s}$ . Ne connaissant pas la durée de vie des porteurs dans l'émetteur, nous choisissons de ne pas y définir de défauts.

Une couche plus dopée que l'absorbeur mais de même type est généralement placée en face arrière du composant afin d'y diminuer les recombinaisons, en générant un champ arrière (BSF). Nous pouvons supposer que cette cellule à homojonction qui atteint près de 15 % de rendement en est pourvue. Nous intégrerons dans le logiciel une couche BSF aux propriétés très proches de celles de l'émetteur ( $N_d=10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), sans recombinaisons dans le volume.

Enfin, n'ayant pas défini de recombinaisons dans l'émetteur ni dans la couche BSF, nous ajoutons des couches très fines ( $d_{interface}=1$  nm) de part et d'autre de l'absorbeur, ayant les mêmes propriétés électriques que celui-ci mais fortement recombinantes. Dans ces couches, nous définissons des densités de défauts continues sur toute la largeur du gap : des défauts de type donneur entre la bande de valence et le milieu du gap, et de type accepteur sur l'autre partie du gap. Les sections efficaces de capture de ces défauts sont prises égales, et leur densité sera fixée afin de reproduire correctement les résultats expérimentaux. Ces couches sont généralement utilisées pour les simulations des structures à hétérojonctions de silicium cristallin/silicium amorphe hydrogéné afin de représenter les défauts présents à la surface du substrat cristallin qui n'auraient pas été correctement passivés. Pour une structure à homojonction de silicium conventionnelle, il n'y a pas d'interfaces physiques entre les différentes couches dopées car celles-ci sont créées directement dans le wafer de silicium, par diffusion de dopants. Des défauts de surface de ce type peuvent néanmoins se trouver à la surface de l'émetteur et du BSF. Une autre possibilité aurait été de ne pas définir ce type de couches d'interfaces mais de définir des défauts recombinants au sein de l'émetteur et du BSF.

La structure initiale définie dans AFORS-HET est donc constituée des couches suivantes (classées de l'avant à l'arrière de la cellule) :

1. L'émetteur avec un dopage de type p tel que  $N_a=10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, d'épaisseur  $d_{émetteur}=500$  nm,
2. Une couche d'interface défectueuse avec  $N_d=1,2 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> et  $d_{interface}=1$  nm,
3. L'absorbeur de type n tel que  $N_d=1,2 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, avec une épaisseur  $d_{base}=300$  μm et une durée de vie de volume  $\tau_p = \tau_n=250$  μs,
4. Une couche d'interface défectueuse avec  $N_d=1,2 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> et  $d_{interface}=1$  nm,
5. La couche BSF avec un dopage de type n tel que  $N_d=10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, d'épaisseur  $d_{BSF}=150$  nm.

Cette structure étant définie dans le logiciel de simulation, nous ajustons les valeurs pour les densités de défauts d'interface de façon à reproduire correctement les résultats expérimentaux obtenus à 300 K pour les caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous simulateur solaire. Nous trouvons ainsi une valeur de densité de défauts d'interface ( $N_{ss}$ ) égale à  $3 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> (avec une section efficace de capture  $\sigma_p = \sigma_n=10^{-14}$  cm<sup>-2</sup>).

Par ailleurs, la caractéristique courant-tension à l'obscurité de la cellule à homojonction nous a indiqué la présence d'une résistance parallèle telle que  $R_p=6$  kΩ. Il est tout à fait possible d'ajouter des paramètres externes (résistances série, parallèle, capacités) dans AFORS-HET, ce qui nous permet de définir la valeur  $R_p=150$  kΩ.cm<sup>2</sup><sup>3</sup>. Pour la caractéristique courant-tension sous AM1.5, nous n'avons pas pu utiliser le module de calcul du logiciel prenant en compte les réflexions multiples de la lumière dans le composant et nous sommes limités au module Beer-Lambert (un seul passage de la lumière dans le composant) avec un coefficient de réflexion constant en fonction de la longueur d'onde incidente tel que  $R_{FAV}=0,05$ . Les valeurs expérimentales et simulées pour les performances de la cellule à 300 K sont données dans le tableau 2.8.

Dans ce tableau, les différentes grandeurs sont en bon accord. La tension de circuit-ouvert simulée est légèrement plus faible que celle déterminée sous simulateur solaire. Celle-ci est très sensible à la température et dépend de l'éclairement, dont les valeurs ne sont pas finement contrôlées sur le banc du simulateur solaire. Une différence de 10 mV n'est donc pas très significative. Le courant

---

3. Les valeurs de ces composants externes doivent être multipliées par la surface de la structure car tous les calculs sont ensuite normalisés par la surface.

	Expérience	Simulation
$V_{co}$ (mV)	576,8	566,8
$J_{cc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	32,68	31,18
FF (%)	78,40	81,38
$\eta$ (%)	14,78	14,38

Tableau 2.8 – Comparaison des résultats obtenus expérimentalement et par simulation à 300 K pour la structure définie dans le texte.

de court-circuit calculé est inférieur à la valeur mesurée, ce qui peut venir d'une légère erreur de description du coefficient de réflexion optique en face avant, mais surtout de la non prise en compte des réflexions multiples dans le composant lors du calcul. Enfin, une différence de 3 points sur le facteur de forme est négligeable à notre niveau.

Dans la suite, nous allons modifier la température de la cellule afin de tenter de reproduire l'évolution des différentes grandeurs. Il est important de signaler que le logiciel AFORS-HET prend la température comme paramètre de simulation, mais celle-ci n'a aucune influence sur les valeurs des propriétés électroniques des différentes couches. Il est donc indispensable de calculer et de varier manuellement les valeurs de ces propriétés en fonction de la température et de les modifier dans chaque couche avant de débiter les simulations. Nous utilisons donc les formules (2.8), (2.5), (2.4) et (2.16) pour calculer respectivement la valeur du gap du silicium  $E_g$ , des densités d'états aux bords des bandes de valence  $N_v$  et de conduction  $N_c$ , et des mobilités des électrons  $\mu_n$  et des trous  $\mu_p$ <sup>4</sup>. D'autre part, nous rappelons que les modèles utilisés pour le calcul des mobilités sont donnés sur une plage restreinte de températures mais nous les extrapolons tout de même aux températures hors de cette gamme pouvant être atteintes par l'expérience et la simulation.

### 2.1.7.3 Simulations des caractéristiques I(V,T)

La figure 2.27 montre les résultats obtenus expérimentalement et par simulations pour la caractéristique courant-tension à l'obscurité en fonction de la température sur la gamme 120 K- 300 K (les valeurs simulées ont été multipliées par la surface de la cellule  $S=25$  cm<sup>2</sup>). Le courant inverse et le courant direct à très faible injection ( $V < 0,2$  V à 300 K et  $V < 0,6$  V à 120 K<sup>5</sup>) sont gouvernés par la résistance parallèle  $R_p=6000$   $\Omega$ . Dans les simulations, nous n'avons pas tenté de reproduire l'évolution de cette résistance parallèle en fonction de la température ce qui explique que toutes les valeurs simulées se superposent.

Les densités de défauts introduites dans les couches d'interface déterminent en grande partie la valeur du courant seuil  $I_{01}$  (coefficient d'idéalité  $n=1$ ), qui prédomine dans l'expression du courant total de la cellule à forte injection ( $V > 0,4$  V à 300 K et  $V > 0,85$  V à 120 K). Les valeurs simulées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ici aussi. C'est au niveau des moyennes injections que nous trouvons une forte différence. En effet, toutes les courbes issues des simulations numériques se situent sous les courbes expérimentales entre les régimes de basse et de forte injection : le courant simulé est plus faible que le courant mesuré. Dans cette région, nous devrions trouver la composante du courant total due aux générations/recombinaisons dans la zone de charge d'espace (coefficient d'idéalité  $n=2$ ), ce qui n'est pas le cas dans les simulations même à température ambiante.

4. On utilise aussi la formule (2.16) pour calculer les mobilités électroniques en fonction du dopage.

5. Ici, nous donnons les valeurs pour les courbes expérimentales.

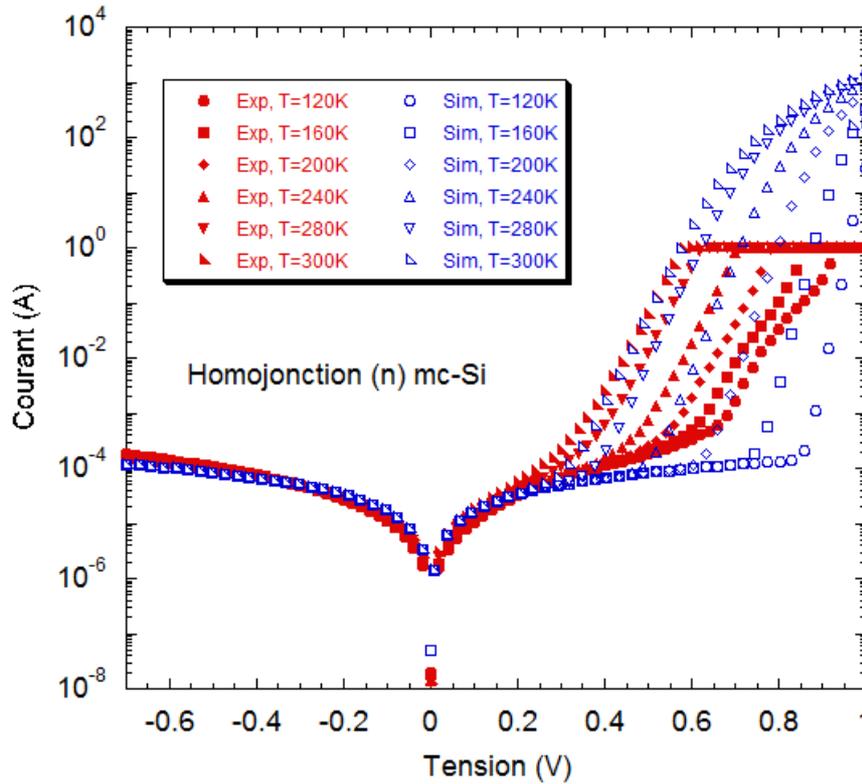


FIGURE 2.27 – Comparaison des caractéristiques courant-tension obtenues par l’expérience et la simulation en fonction de la température pour la cellule à homojonction de silicium multicristallin de type *n*.

Nous avons pu voir p.57 que la modélisation du courant seuil  $I_{02}$  à partir des équations théoriques simples ne permet pas de reproduire correctement les résultats expérimentaux à basse température, mais fonctionne très bien à 300 K. Cette différence peut donc provenir d’un paramètre mal défini dans la structure ( $\tau_{recomb}$  trop élevé ou une largeur de zone de charge d’espace dans la base  $W_{base}$  trop étroite (voir équation (2.42)), ou alors de la non prise en compte de cette composante dans le logiciel<sup>6</sup>. D’autre part, nous avons suggéré la présence d’effet tunnel lorsque nous avons tenté d’expliquer l’écart entre les résultats expérimentaux et les modélisations du courant seuil  $I_{02}$  avec la température. Ce phénomène de transport n’est pas implémenté dans le logiciel AFORS-HET, et si celui-ci domine le transport électronique même à température ambiante dans la cellule, cela pourrait expliquer pourquoi elle n’est pas visible à 300 K.

#### 2.1.7.4 Simulations des caractéristiques C(V,T)

Le logiciel AFORS-HET permet également de simuler les effets capacitifs du composant. Pour cela, il suffit de définir une fréquence de fonctionnement et l’amplitude de la composante alternative de l’excitation dans les paramètres de simulation. Nous utilisons le module C-V dans la même gamme de températures que pour les caractéristiques courant-tension. La figure 2.28 montre les résultats expérimentaux et les simulations de la capacité (les valeurs simulées ont là encore été multipliées par la surface de la cellule) de jonction en fonction de la tension, pour les fréquences 2 kHz, 20 kHz et 200 kHz respectivement à  $T=120$  K et  $T=300$  K.

6. Cette dernière hypothèse est peu vraisemblable car le calcul du courant est effectué à partir des concentrations de porteurs définies en chaque point du maillage d’après les équations de continuité, et non à partir des équations du modèle à 1 ou 2 diodes.

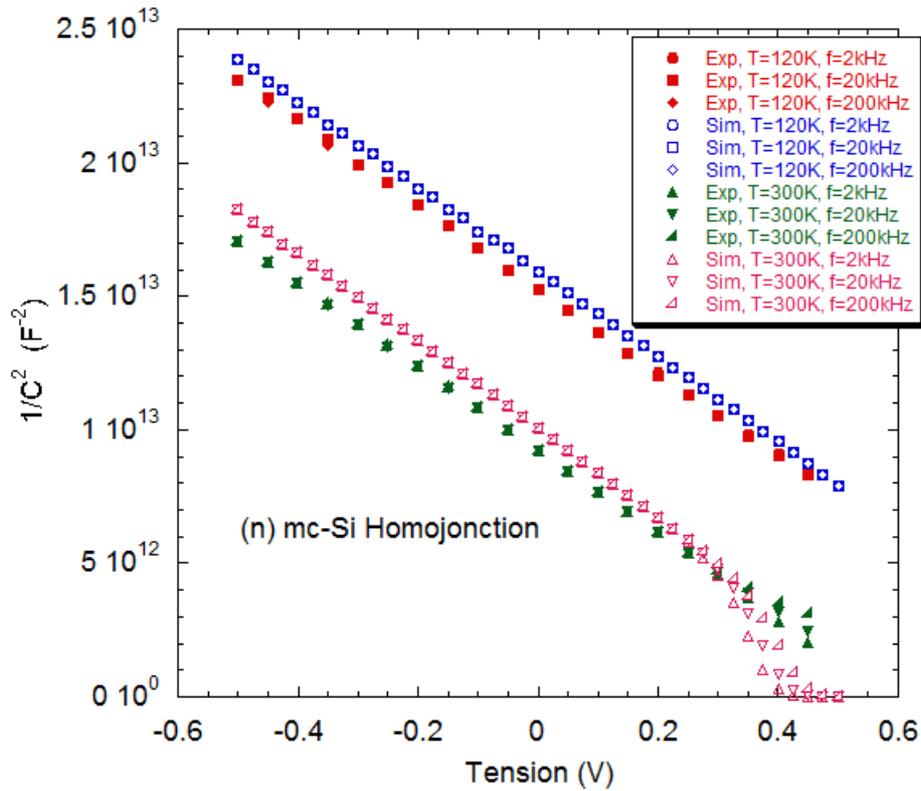


FIGURE 2.28 – Caractéristiques  $\frac{1}{C^2}$  obtenues expérimentalement et par simulation numérique en fonction de la tension et pour trois valeurs de fréquences pour les températures  $T=120$  K et  $T=300$  K.

Les pentes de ces caractéristiques sont identiques car elles sont déterminées par le dopage de la base<sup>7</sup>. Au niveau de l'amplitude, les simulations surestiment légèrement les données expérimentales. Cette différence d'à peine 3 % à 120 K atteint 7 % à 300 K et peut provenir d'un effet de dilatation de la surface du composant avec la température ( $\frac{1}{C^2}$  dépend du carré de la surface, une dilatation de 500  $\mu\text{m}$  de la longueur de la cellule (5 cm) entre 120 K et 300 K pourrait expliquer cette variation<sup>8</sup>. En ce qui concerne les points en polarisation directe, le régime d'injection apparaît à des valeurs un peu plus faibles pour les simulations à  $T=300$  K que pour l'expérience. Ce phénomène n'est pas étranger à la différence de 10 mV observée pour la tension de circuit-ouvert entre la simulation et les résultats expérimentaux (en ajustant un peu ce paramètre, il devrait être possible de trouver le régime d'injection de porteurs à partir de la même valeur de tension appliquée).

Enfin, nous comparons l'évolution de la capacité de jonction de cette cellule avec la température pour les résultats expérimentaux, la modélisation selon le modèle de Gummel (voir p.66) et les simulations numériques sur la figure 2.29. Les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux et le modèle proposé par Gummel et al. [47]. Les simulations numériques et le modèle analytique se superposent parfaitement sur toute la gamme de températures. Les points de simulation pour la polarisation directe à 0,45 V pour les températures supérieures à 240 K ne sont toutefois pas indiqués sur la figure, ces points prenant des valeurs de l'ordre de quelques microfarads à cause du passage en régime d'injection de porteurs dans la jonction.

7. Des simulations sans le BSF montrent que celui-ci n'a pas d'effet sur l'amplitude ni sur la pente de ces courbes.

8. La valeur de 500  $\mu\text{m}$  est cependant près de 20 fois supérieure à celle attendue sur silicium monocristallin.

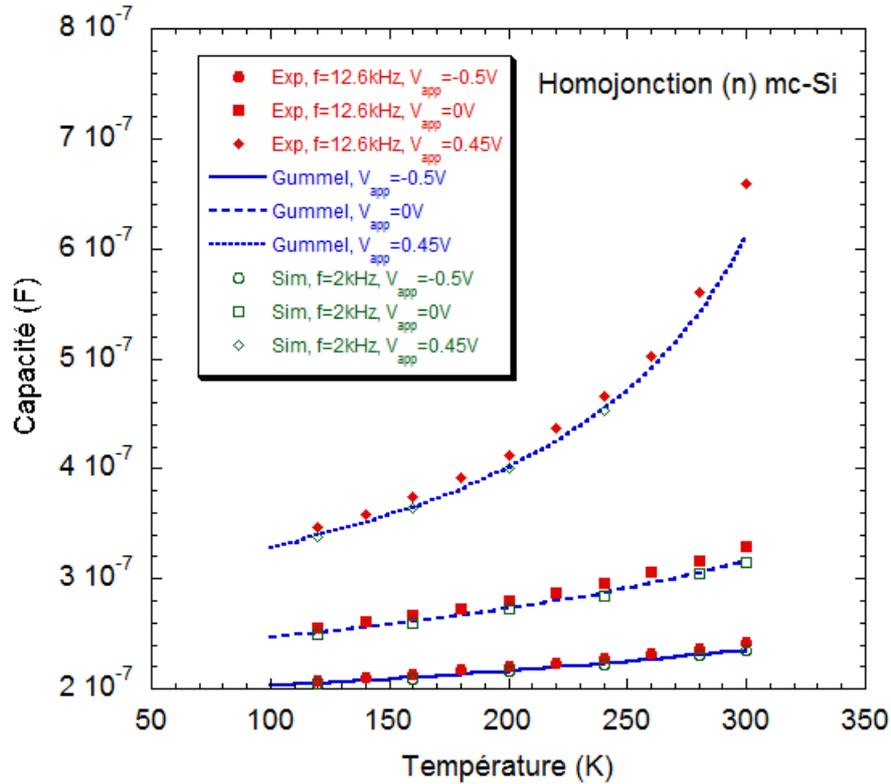


FIGURE 2.29 – Évolution de la capacité de jonction de la cellule à homojonction de silicium multicristallin en fonction de la température. Les valeurs expérimentales sont comparées à la modélisation selon le modèle général de Gummel et aux simulations numériques avec AFORS-HET.

### 2.1.8 Conclusions

Dans cette première partie de chapitre, nous avons défini les grandeurs régissant les principaux phénomènes de transport électronique et de conversion optique à l'œuvre dans le silicium monocristallin. Ces grandeurs dépendent de la température, ce qui permet de les étudier à travers des expériences où celle-ci est régulée et finement contrôlée sur de grandes gammes.

Plusieurs techniques de caractérisation optiques et électriques ont été présentées et appliquées à une cellule photovoltaïque à homojonction de silicium multicristallin de type n. D'autre part, la mise en place et l'automatisation d'un nouveau banc de mesures électriques sous atmosphère d'azote dans lequel il est possible de placer des échantillons de surface allant jusqu'à 25 cm<sup>2</sup>, et dont la température peut être fixée entre 100 K et 320 K nous a permis de réaliser les mesures de caractéristique courant-tension et de capacité de jonction présentées pour cette cellule.

Des modélisations avancées, tenant compte de la variation des paramètres électroniques du silicium cristallin avec la température ont été appliquées à l'étude de la caractéristique courant-tension et de la capacité de jonction en fonction de la température. Nous avons ainsi pu voir que la présence d'une région inversée dans le cristallin à l'interface avec l'émetteur est à l'origine de comportements qui ne sont pas décrits par la théorie simple. En utilisant des modèles plus complets, ces comportements ont été reproduits et semblent mettre en évidence la présence de phénomènes de transport de charge comme l'effet tunnel.

Enfin, nous avons utilisé l'outil de simulation numérique AFORS-HET pour définir une structure typique d'homojonction de silicium avec absorbeur multicristallin de type n et couche BSF. Dans le cadre de ces simulations, nous avons fait l'hypothèse que le silicium multicristallin se comporte de la même manière (électriquement) que le silicium monocristallin avec la température et le dopage, et qu'une durée de vie plus faible des porteurs de charge dans le volume multicristallin suffit à dégrader les propriétés de transport et reproduire son comportement (les effets des joints de grains sont intégrés dans cette faible durée de vie). Nous avons ainsi été capables de reproduire les résultats obtenus expérimentalement pour les caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous éclairage et de la capacité de jonction avec la cellule du même type. Et cela sur une gamme de températures aussi étendue que lors de l'expérience. Nous avons aussi pu trouver un bon accord avec les modélisations analytiques, notamment pour la capacité de jonction. La reproduction de la caractéristique courant-tension à l'obscurité pour les moyennes injections n'a pas été possible avec les simulations numériques, le courant mesuré pour l'expérience étant toujours plus élevé. Cela pourrait venir de phénomènes de transport non implémentés dans le logiciel de simulation, et pourrait conforter la présence d'effet tunnel, même à température ambiante. D'autre part, l'extrapolation des formules pour le calcul des différentes grandeurs physiques (notamment les mobilités des porteurs) sur une gamme de températures plus large que celles indiquées dans la bibliographie semble valide avec les résultats expérimentaux sur la gamme 120 K-300 K.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous allons suivre le même schéma, mais pour l'étude des phénomènes de transport électronique dans les couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Ces couches sont utilisées pour la fabrication des cellules à hétérojonctions de silicium car elles permettent de passiver les défauts de surface du silicium cristallin et jouent le rôle d'émetteur et de BSF.

## 2.2 Silicium amorphe hydrogéné

### 2.2.1 Description du matériau

Comme son nom l'indique, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) est composé d'atomes de silicium qui sont en configuration désordonnée (loin de la géométrie cristalline décrite précédemment), et d'atomes d'hydrogène en concentration comprise entre quelques pourcents à plus de 40% [51, 52]. Les propriétés de telles couches sont contrôlées par les conditions de fabrication et ne sont pas toujours adaptées à l'absorption de la lumière ou au transport électronique. Dans ce matériau, un atome de silicium peut être lié à d'autres atomes de silicium (1 à 4) et/ou à des atomes d'hydrogène (1 à 3) sans pour autant que toutes ses liaisons soient respectées (présence de liaisons pendantes ou "dangling bonds"). Un exemple de configuration de a-Si :H est donné sur la figure 2.30. Le silicium amorphe hydrogéné a été fabriqué pour la première fois en 1879[53] mais ce n'est qu'à partir de 1969 qu'il a connu un regain d'intérêt. Contrairement au silicium amorphe non hydrogéné, il s'est avéré photoconducteur car beaucoup moins défectueux [54]. De plus, il a été démontré qu'introduire de l'hydrogène dans le matériau permet d'y intégrer efficacement des atomes dopants, indispensables pour les applications photovoltaïques [55].

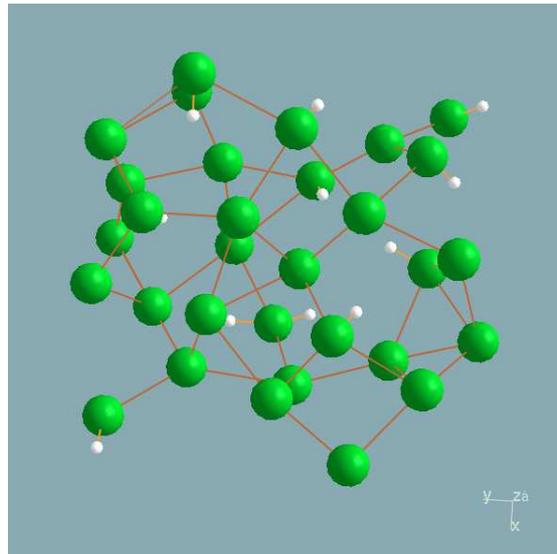


FIGURE 2.30 – Représentation tridimensionnelle d'un assemblage amorphe d'atomes de silicium et d'hydrogène construite avec le logiciel *v\_Sim*. Ce type de structure est typique des couches minces de silicium amorphe hydrogéné pouvant être obtenues par dépôt en réacteur plasma.

#### 2.2.1.1 Paramètres du gap et densités d'états

La description énergétique du silicium amorphe hydrogéné est plus compliquée à déterminer que celle du cristallin. En effet, la structure désordonnée implique la non périodicité du potentiel  $V(\mathbf{r})$  dans l'équation de Schrödinger induisant des changements de phase rapides pour la fonction d'onde et donc la non conservation du moment  $k$ . De là résulte une représentation du gap à l'aide d'une densité d'états (Density Of States, ou DOS)  $N(E)$ , la perte de distinction entre gap direct et indirect au cours des transitions optiques, les faibles mobilités des porteurs libres et la présence d'états localisés dans le gap près des bandes de valence et de conduction (présence de queues de bandes) et près du niveau de Fermi (états profonds) [51].

La définition la plus utilisée pour la densité d'états correspond au modèle introduit par Davis et Mott [56]. Dans ce modèle, la DOS est constituée de deux distributions exponentielles respectivement pour les queues de bandes de conduction (QBC) et de valence (QBV), et de distributions gaussiennes (2 à 4) pour les états profonds. Les premières sont liées au désordre dans le matériau (angles et longueurs des liaisons interatomiques) tandis que les secondes dépendent de la coordination (liaisons pendantes notamment). En se limitant à deux gaussiennes d'états profonds en plus des deux queues de bandes, elle peut s'écrire :

$$N(E) = N_c e^{-\frac{E_c - E}{kT_c}} + N_{m1} e^{-\frac{(E_{m1} - E)^2}{2\sigma_1^2}} + N_{m2} e^{-\frac{(E_{m2} - E)^2}{2\sigma_2^2}} + N_v e^{-\frac{E - E_v}{kT_v}} \quad (2.57)$$

où  $N_c$  ( $N_v$ ) est la densité d'états au bord de la bande de conduction (valence),  $T_c$  ( $T_v$ ) la température caractéristique de la QBC (QBV),  $N_{m1}$  et  $N_{m2}$  les densités d'états aux sommets des gaussiennes,  $E_{m1}$  et  $E_{m2}$  leurs positions dans le gap par rapport à  $E_c$  et  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  leur écart-type.

Un exemple de densité d'états constituée de deux distributions de types donneurs (QBV et GaussDonn) et deux autres de types accepteurs (QBC et GaussAcc) modélisée d'après l'équation (2.57) est donnée sur la figure 2.31. Lorsque les états localisés sont considérés comme états monovalents, on distingue les états donneurs des états accepteurs, qui peuvent prendre respectivement la charge  $+q/0$  et  $-q/0$  selon qu'ils sont libres ou occupés par un électron. Ou on peut les définir comme des états amphotères ou corrélés, où dans ce cas ils peuvent tous prendre la charge  $+q/0/-q$  quand ils sont libres ou occupés par 1 ou par 2 électrons. Le modèle du Defect Pool de Powell et Deane [57] considère une distribution d'états corrélés qui évolue avec l'introduction de dopants et avec le vieillissement du a-Si :H avec la lumière.

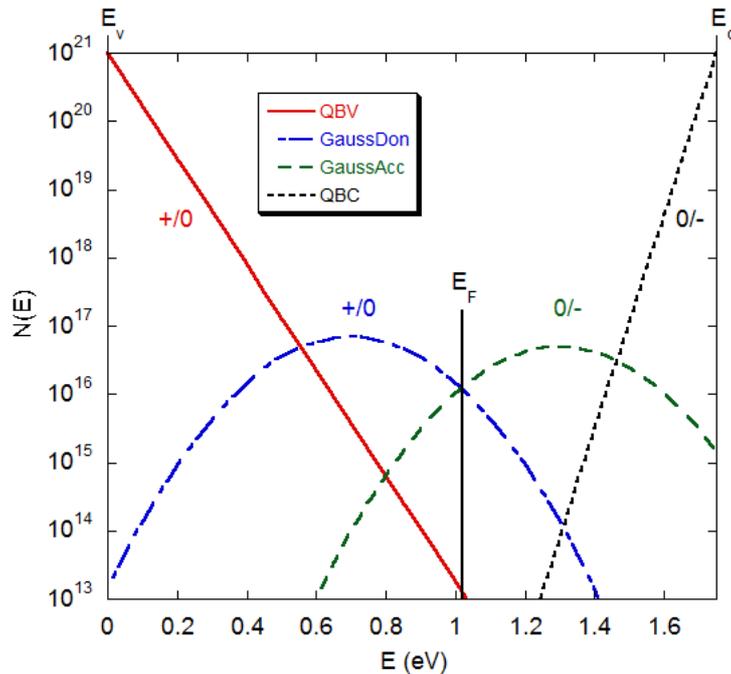


FIGURE 2.31 – Exemple de densité d'états  $N(E)$  dans le gap d'une couche de silicium amorphe hydrogéné non dopée.  $N(E)$  est constituée de deux queues de bandes exponentielles (QBV et QBC) et deux gaussiennes pour les états profonds selon le modèle introduit par Davis et Mott [56]. On distingue les états donneurs et accepteurs (voir la définition dans le texte). Le niveau de Fermi est aussi indiqué sur la figure.

L'énergie de gap du silicium amorphe hydrogéné dépend de la composition atomique et structurale du matériau et peut varier de 1,55 à 2,10 eV [2], la valeur standard étant proche de 1,75 eV à 300 K. Comme pour le silicium cristallin, une variation de son énergie avec la température selon le modèle de Varshni a été proposée par Freeman [9, 58]. On distingue le gap de mobilité  $E_\mu$  défini comme l'écart d'énergie entre les bandes de conduction et de valence (états étendus) tel que  $E_\mu = E_c - E_v$ , du gap optique ( $E_{04}$ ,  $E_{g,Tauc}$ ) qui dépend de l'absorption de la lumière dans le matériau et lié aux queues de bandes (états localisés). Le gap de mobilité du silicium amorphe est légèrement plus grand que le gap optique, de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV. L'exploitation du coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  permet de déterminer le gap optique  $E_{04}$ , qui correspond à l'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption vaut  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , et le gap de Tauc défini par [59] :

$$\alpha(h\nu) = A \frac{(h\nu - E_{g,Tauc})^2}{h\nu} \quad (2.58)$$

avec A une constante, h la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence des photons,

Dans la suite de la thèse, lorsque nous parlerons du gap de couches minces de silicium amorphe hydrogéné, nous ferons référence au gap de mobilité ou précisons s'il s'agit d'un gap optique.

### 2.2.1.2 Propriétés optiques et photogénération

Comme nous venons de le voir, le coefficient d'absorption du silicium amorphe hydrogéné est lié aux distributions exponentielles des états localisés. On peut donc s'attendre à des variations pour ce coefficient selon la couche étudiée. Le coefficient d'absorption d'une couche de silicium amorphe standard à 300 K (le gap de cette couche standard étant de 1.7eV) est comparé à celui du silicium cristallin sur la figure 2.32.

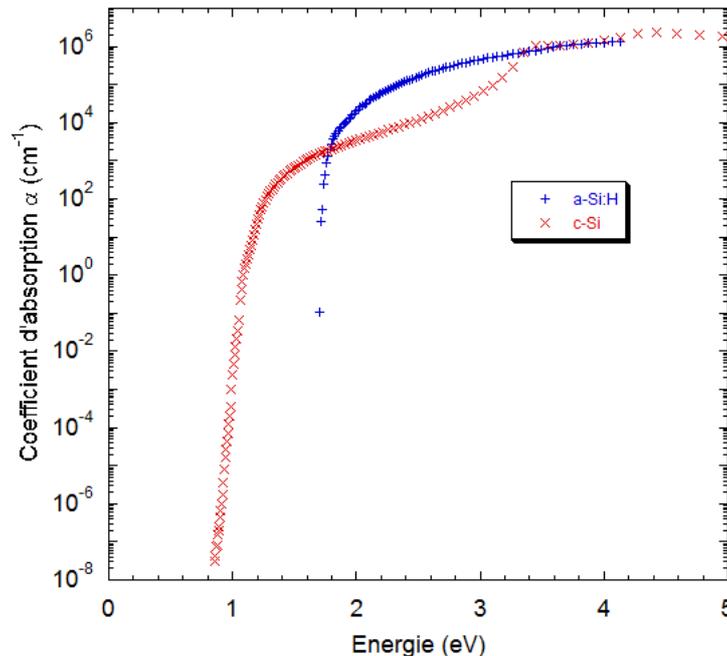


FIGURE 2.32 – Coefficients d'absorption du silicium amorphe et du silicium cristallin en fonction de l'énergie.

Nous remarquons que la valeur du coefficient d'absorption du a-Si :H est plus élevée que celle du c-Si entre 1,8 eV et 2,4 eV, ce qui permet d'envisager l'utilisation de couches amorphes de plus faible épaisseur pour les applications photovoltaïques. Néanmoins le spectre solaire "utile" est réduit par rapport au cristallin.

On retrouve très bien ce résultat sur la figure 2.33 où le profil de pénétration du flux lumineux ( $\phi_0=2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) dans cette couche est donné pour trois longueurs d'onde incidentes ( $\lambda=500 \text{ nm}$ ,  $600 \text{ nm}$  et  $700 \text{ nm}$ ), en considérant une valeur pour le coefficient de réflexion telle que  $R=0,3$ . Contrairement au silicium cristallin où plusieurs dizaines de microns sont nécessaires pour absorber la majorité des composantes du flux incident ayant une énergie supérieure à 2 eV, quelques centaines de nanomètres d'a-Si :H suffisent.

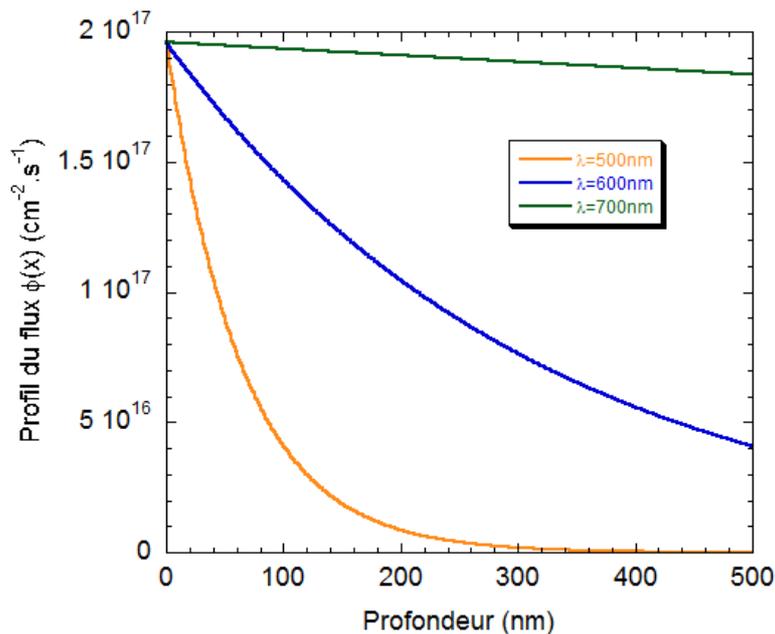


FIGURE 2.33 – Profil de flux à différentes longueurs d'ondes en considérant un flux équivalent à 1 soleil, et un coefficient de réflexion constant  $R=0,3$ .

La densité de courant photogénéré calculée en fonction de l'épaisseur de la couche à partir de l'équation (2.31) est donnée sur la figure 2.34 pour différentes valeurs des coefficients de réflexion en face avant (FAV) et en face arrière (FAR). La densité de photocourant maximale vaut  $J_{ph,limite}=22,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  (intégrée sur la gamme de longueurs d'onde comprise entre 300 nm et 730 nm). Dans le meilleur des cas, où le coefficient de réflexion en face avant est nul et la réflexion est totale en face arrière, des couches d'épaisseur  $d=100 \text{ nm}$ ,  $300 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ nm}$  et  $1 \mu\text{m}$  permettent d'obtenir respectivement 56,7 %, 71,7 %, 77,3 % et 83,5 % de la valeur maximale théorique.

En considérant un flux incident identique et en prenant la même valeur pour le coefficient de réflexion, alors qu'il faut une épaisseur de silicium cristallin de  $50 \mu\text{m}$  pour absorber près de 87 % de la lumière solaire, une couche de moins de  $2 \mu\text{m}$  de silicium amorphe hydrogéné suffit. Nous entrons alors dans le domaine des cellules photovoltaïques en films minces. De nouvelles approches basées sur la maîtrise du confinement optique de la lumière incidente sont actuellement très étudiées car celles-ci

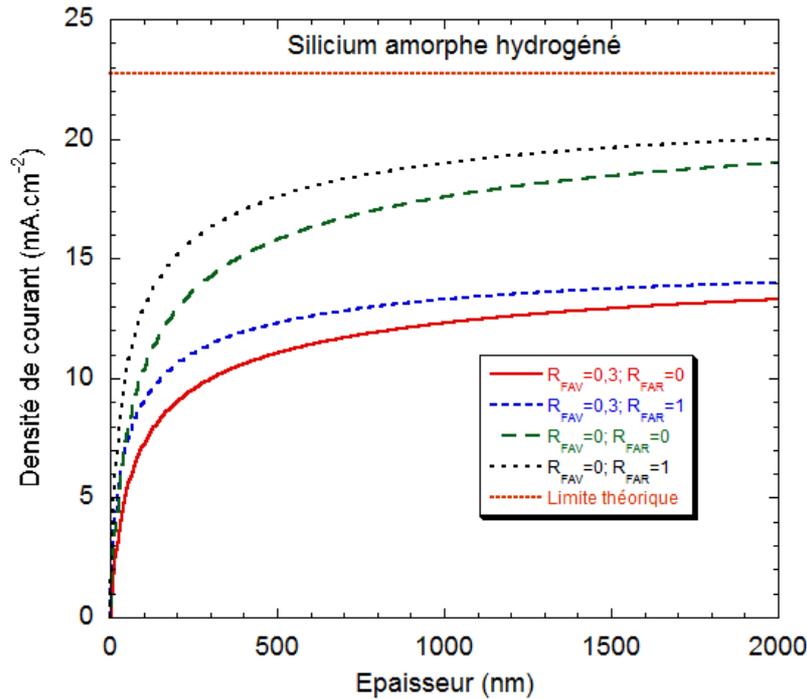


FIGURE 2.34 – Densité de courant maximum intégrée sur l'épaisseur, pour différentes valeurs des coefficients de réflexion avant et arrière, et de l'épaisseur d'une couche de silicium amorphe standard.

(connues entre autres sous le nom de plasmonique et nanophotonique) promettent des rendements de conversion équivalents pour des épaisseurs encore plus faibles.

### 2.2.1.3 Activation des dopants et métastabilité du a-Si :H

Quelques aspects particuliers du a-Si :H sont la possibilité d'activer des dopants avec la température, sa métastabilité sous éclairage, et la possibilité de réaliser des "trempe". Dans le premier cas, apporter de l'énergie au matériau sous forme de chaleur peut aider à sa réorganisation structurale vers un état minimisant l'énergie du système. Par exemple, des dopants peuvent être présents dans le matériau (car incorporés au cours de la fabrication) sans pour autant apporter de supplément de charges (règle de l'octet non respectée) : on considère alors qu'ils sont inactifs. En chauffant le matériau, on favorise la réorganisation de liaisons, pouvant conduire à l'activation des dopants (de paire avec l'augmentation de la densité d'états profonds). Cet effet se traduit par une augmentation irréversible de la conductivité et est particulièrement prononcé pour les couches minces déposées à basse température [60].

Le cas de la métastabilité du silicium amorphe hydrogéné sous éclairage (ou "Light Soaking"), plus connu sous le nom de l'effet Staebler-Wronski [61] est lié à l'augmentation d'états profonds dans le gap sous l'apport d'énergie lumineuse (liaisons faibles brisées). On verra par la suite qu'il est possible de revenir à des propriétés proches de l'état initial (sans systématiquement toutes les récupérer vraiment) en faisant recuire la couche.

Enfin, les couches de a-Si :H refroidies suffisamment rapidement peuvent se figer dans un état particulier, selon la vitesse de refroidissement. On définit ainsi la température de verre  $T_{verre}$ , au dessus de laquelle la vitesse de refroidissement n'a plus d'effet [62].

## 2.2.2 Procédés de fabrication

Les premiers films minces de silicium amorphe (alors non hydrogéné) étaient fabriqués par pulvérisation cathodique (ou Sputtering) ou par évaporation thermique. L'intégration d'hydrogène dans ces films n'était étudiée, et il a fallu attendre le développement de techniques de dépôt basées sur des décharges plasma pour obtenir les premières couches de a-Si :H. De nos jours, les techniques de dépôt par réaction plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition ou PECVD) sont largement répandues car elles ont l'avantage d'être très flexibles, permettent de travailler à basse température et sur de grandes surfaces<sup>9</sup>.

Le principe du dépôt par PECVD (simplifié) est le suivant : des gaz sont introduits dans une chambre où un substrat est porté à la température de dépôt  $T_{dep}$  désirée. Un fort champ électrique oscillant (la fréquence classique est  $f=13,56$  MHz) est généré entre deux électrodes pour dissocier les atomes constituant le mélange gazeux. Ces atomes ionisés vont ensuite quitter le plasma pour se déposer sur le substrat et s'empiler pour former un film mince. Les paramètres de dépôt ( $T_{dep}$ , ratio des gaz, puissance et fréquence du plasma, distance inter-électrodes, type de substrat) peuvent modifier considérablement les propriétés de ces couches minces (dopage, densité d'états, cristallinité) et la vitesse de croissance [51, 3]. Il est en effet possible de fabriquer, selon les conditions de dépôt, des matériaux amorphes, polymorphes ou microcristallins [63].

De très nombreux modèles de réacteurs plasma existent, avec des configurations d'électrodes variées [64, 65]. Les gaz introduits dans la chambre pour la synthèse d'a-Si :H sont très souvent le silane ( $SiH_4$ ), en dilution de dihydrogène ( $H_2$ ). Le dopage au bore peut être effectué avec du triméthylbore (TMB,  $B(CH_3)_3$ ) ou du diborane ( $B_2H_6$ ), le dopage au phosphore avec de la phosphine ( $PH_3$ ). On peut aussi utiliser le procédé Hot Wire Chemical Vapour Deposition (HWCVD) pour déposer des films minces de silicium amorphe hydrogéné. Dans ce cas, un fil tungstène est porté à très haute température ( $T \approx 1600$  °C) pour dissocier les molécules de silane [66].

Dans tous ces procédés, des atomes sont aussi déposés sur les parois de l'enceinte, et pas uniquement sur le substrat, ce qui peut constituer une source de contamination pour les dépôts suivants [67]. La méthode la plus simple pour les éviter consiste à utiliser des chambres dédiées à chaque type de dopage, ce qui peut constituer de lourds investissements. Des astuces plus économiques comme la gravure des parois du réacteur entre les dépôts peuvent être employées à cet effet.

Les couches minces sur verre étudiées durant cette thèse ont été déposées en réacteur plasma au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) ou à l'Institut National de l'Energie Solaire (CEA-INES).

## 2.2.3 Outils de caractérisation

Les techniques mises en œuvre pour caractériser les couches minces de silicium amorphe hydrogéné et ses dérivés sont nombreuses. Les propriétés structurales et optiques de ces films peuvent être déterminées à partir de mesures d'ellipsométrie [68] lorsqu'un modèle pour ces couches existe, tandis que les propriétés liées au transport des charges et à la photogénération sont extraites de mesures électriques (voir la thèse de Moussa Soro pour plus de détails sur ces techniques [69]). Nous proposons

---

9. L'avènement des écrans plats de grande taille ont favorisé le développement de systèmes industriels de grandes dimensions.

d'extraire certains des paramètres électroniques de couches de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques et dopées p ou n grâce à deux techniques de caractérisation développées au LGEP comme la mesure de la conductivité à l'obscurité et sous lumière et la mesure du photocourant modulé à hautes fréquences. Les phénomènes de vieillissement accéléré sous lumière et de recuit haute température seront aussi abordés.

Pour l'ensemble des techniques de caractérisation citées ci-dessus, nous avons utilisé des échantillons en configuration coplanaire : les couches minces sont déposées sur un isolant (substrat de verre généralement) et des électrodes métalliques en aluminium (contacts ohmiques) sont ensuite ajoutées à la surface par évaporation comme représenté sur la figure 2.35. Le courant circule dans la section définie par la hauteur  $h$  des électrodes et l'épaisseur  $d$  de la couche. Pour les mesures sous lumière, la totalité de la zone inter-électrodes est éclairée de façon homogène.

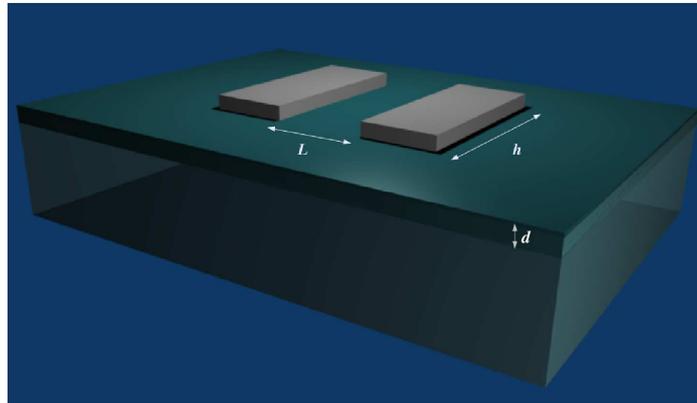


FIGURE 2.35 – Structure coplanaire des échantillons pour la majorité des techniques de caractérisation des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. La couche mince (dizaine de nanomètres à quelques microns) est déposée sur un substrat de verre. Des électrodes métalliques en configuration planaire permettent la prise de contacts. Par la suite l'espace inter-électrodes, l'épaisseur de la couche et la hauteur des électrodes seront notées respectivement  $L$ ,  $d$  et  $h$ .

### 2.2.3.1 Mesures de conductivité

Parmi les caractérisations électriques, la mesure de conductivité électrique d'une couche mince est une technique de base simple à réaliser. Dans le cas de l'étude des couches semiconductrices comme le silicium amorphe, il est intéressant de la pratiquer à l'obscurité et sous éclairage afin de mettre en évidence les propriétés photoconductrices du matériau. D'autre part, effectuer ces mesures en fonction de la température permet de déterminer une énergie d'activation liée à la position du niveau de Fermi dans le gap. La conductivité d'obscurité et la photoconductivité sont notées respectivement  $\sigma_{obs}$  et  $\sigma_{ph}$ .

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la conductivité d'une couche semiconductrice dépend du dopage et de la mobilité des porteurs selon l'équation (2.17) :  $\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p)$ . Pour les couches très dopées soumises à un éclairage, la contribution de photoconductivité au courant total est négligeable car la densité de porteurs photogénérés est faible comparée à la densité de porteurs libres déjà présents à l'équilibre.

En appliquant un champ électrique entre les électrodes à la surface de l'échantillon (voir figure 2.35), les porteurs sont accélérés dans la couche mince et circulent dans la section  $S$ =hauteur des électrodes  $\times$  épaisseur de la couche. La densité de courant  $J$  est reliée à la conductivité et au champ appliqué  $\xi$  par la formule :

$$J = \sigma \xi \quad (2.59)$$

$$= q(\mu_n n + \mu_p p) \xi \quad (2.60)$$

Il est alors possible de calculer la conductivité de la couche à partir de la mesure du courant  $I$  :

$$\sigma = \frac{IL}{hdV} \quad (2.61)$$

où  $V$  est la tension de polarisation.

Les mécanismes de transport de charges dans un semiconducteur dans lequel se trouve une densité d'états importante dans le gap sont généralement de deux types : (1) transport des charges dans les états étendus (électrons dans la bande de conduction, respectivement trous dans la bande de valence) avec des phénomènes multiples de piégeage/dépiégeage et (2) transport dans les états localisés (assisté par les défauts, connu sous le terme de *hopping*). Dans le premier cas, le transport d'un électron dans la bande de conduction (états étendus) est interrompu par sa capture par un état du gap proche de la bande. Si la température le lui permet, le porteur de charge peut avoir assez d'énergie pour sortir de ce piège et regagner la bande de conduction. Quand les trous sont les porteurs majoritaires, le transport est similaire mais dans la bande de valence. Ce phénomène peut se répéter plusieurs fois lors du déplacement. Dans le cas du hopping, le déplacement se fait dans le gap de mobilité du matériau (états localisés) souvent avec l'assistance de phonons : le porteur de charge va "sauter" d'un état du gap à un autre (d'où le terme de hopping). Ces deux mécanismes évoluent différemment selon l'énergie thermique apportée aux charges et n'ont pas la même importance. En effet, la conduction par hopping est généralement plus faible et ne se détecte qu'à de très faibles valeurs de température [70].

En fonction de la température, le comportement de  $\sigma_{obs}$  (sans hopping) suit la loi d'Arrhénius. Dans le cas où les électrons sont les porteurs majoritaires, son évolution est donnée par l'équation suivante [71] :

$$\sigma_{dark}(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (2.62)$$

avec  $\sigma_0 = eN(E_C)\mu_e kT$ ,  $E_C - E_F = E_A - \gamma T$  ( $E_C - E_F = E_A$  pour  $T=0$  K),  $E_A$  l'énergie d'activation de la conductivité,  $k$  la constante de Boltzmann. Le coefficient  $\gamma$  peut être déterminé par des mesures optiques ou de puissance thermoélectrique ; dans le silicium amorphe hydrogéné, les valeurs sont de l'ordre de  $2-4 \times 10^{-4}$  eV.K<sup>-1</sup>.

On peut donc réécrire (2.62) sous la forme :

$$\sigma_{dark}(T) = \sigma_{00} e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (2.63)$$

où la constante préexponentielle  $\sigma_{00} = eN(E_C)\mu_e kT e^{\frac{\gamma}{k}}$  est peu dépendante de la température ( $\mu_e \propto 1/T$ ).

L'énergie d'activation de la conductivité que nous déterminons par cette méthode ne nous donne pas exactement la distance entre le niveau de Fermi et la bande de mobilité à la température ambiante (pour cela il faudrait connaître  $\gamma$ ) mais nous donne sa position à  $T=0$  K. Compte tenu de la faible valeur répertoriée pour  $\gamma$ , la position du niveau de Fermi déterminée à 300 K avec cette formule sera différente de celle à 0 K à 0,09 eV près.

Si le transport dans le gap est le mécanisme principal, l'évolution avec la température peut être exprimée par la loi de Mott, en faisant l'hypothèse d'une densité d'états constante autour du niveau de Fermi  $N(E_F)$  [71] :

$$\sigma_{dark}(T) = \sigma_0 e^{-\frac{2.1a^3}{kN(E_F)}T^{-\frac{1}{4}}} \quad (2.64)$$

avec  $a^{-1}$  la distance de parcours moyen entre deux pièges.

Jusqu'à présent, nous avons décrit la mesure de conductivité en fonction de la température à l'obscurité, attachons nous maintenant à introduire cette même mesure en ajoutant l'influence d'un flux d'excitation lumineuse monochromatique. Sous cet éclairage, le taux de génération de charges  $G$  à la profondeur  $x$  du matériau est donné en fonction du flux de photons incidents  $\phi_0$  et du coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$G(x) = \alpha\phi_0 e^{-\alpha x} \quad (2.65)$$

À l'équilibre, la densité de porteurs photogénérés est égale au taux de recombinaison  $R$ , on a donc  $G(x) = R(x)$ . Dans l'exemple où les électrons sont les porteurs de charge majoritaires,  $R(x)$  s'écrit :

$$R(x) = \frac{\Delta n(x)}{\tau_n} \quad (2.66)$$

avec  $\Delta n(x) = n(x) - n_0$  l'excès d'électrons de charge générés par l'excitation lumineuse et  $\tau_n$  leur durée de vie.

D'où (on obtient la même expression pour les trous avec  $\Delta p(x)$  et  $\tau_p$  lorsque ceux-ci sont majoritaires) :

$$\Delta n(x) = G(x)\tau_n \quad (2.67)$$

À partir de (2.60) ( $\mu_p p \ll \mu_n n$ ) et des équations précédentes, le courant moyen qui circule sous éclairage dans la section  $h \times d$  (voir figure 2.35) de la couche située entre les électrodes vaut :

$$I_{ph} - I_{obs} = \frac{\int_0^d h d q \mu_n \Delta n(x) \xi dx}{d} \quad (2.68)$$

$$= h q \mu_n \tau_n \xi \int_0^d \alpha \phi_0 e^{-\alpha x} dx \quad (2.69)$$

On en déduit le produit mobilité  $\times$  durée de vie ( $\mu \times \tau$ ) des porteurs majoritaires (exemple des électrons) :

$$\mu_n \tau_n = \frac{I_{ph} - I_{obs}}{\xi q h \phi_0 (1 - e^{-\alpha d})} \quad (2.70)$$

Durant l'expérience, l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide ( $P=10^{-5}$  mbars), et constamment polarisé. Dans un premier temps, la température est maintenue à 450 K pendant 30 minutes afin de désorber les impuretés pouvant être présentes à la surface de l'échantillon, puis on la fait varier de 450 K à 110 K. À chaque palier de température, le courant est mesuré avec un multimètre Keithley 617, à l'obscurité puis sous éclairage après deux minutes d'excitation lumineuse. La figure 2.36 donne le diagramme d'Arrhénius de la conductivité et de la photoconductivité d'un échantillon de silicium amorphe hydrogéné non dopé, sur la gamme de température 110 K-450 K (pour un champ appliqué  $\xi=500$  V.cm $^{-1}$  et un flux lumineux  $\phi_0 = 10^{14}$  cm $^{-2}$ .s $^{-1}$  de longueur d'onde  $\lambda= 660$  nm). En utilisant les résultats précédents, on extrait directement de la pente de la conductivité à l'obscurité la valeur  $E_a=0,62$  eV. Le produit  $\mu_n \times \tau_n=3,20 \times 10^{-6}$  cm $^2$ .V $^{-1}$  est déduit de la valeur de la photoconductivité à 300K. On en déduit que l'échantillon est légèrement dopé (dopage n d'après le CEA-INES) et photoconducteur.

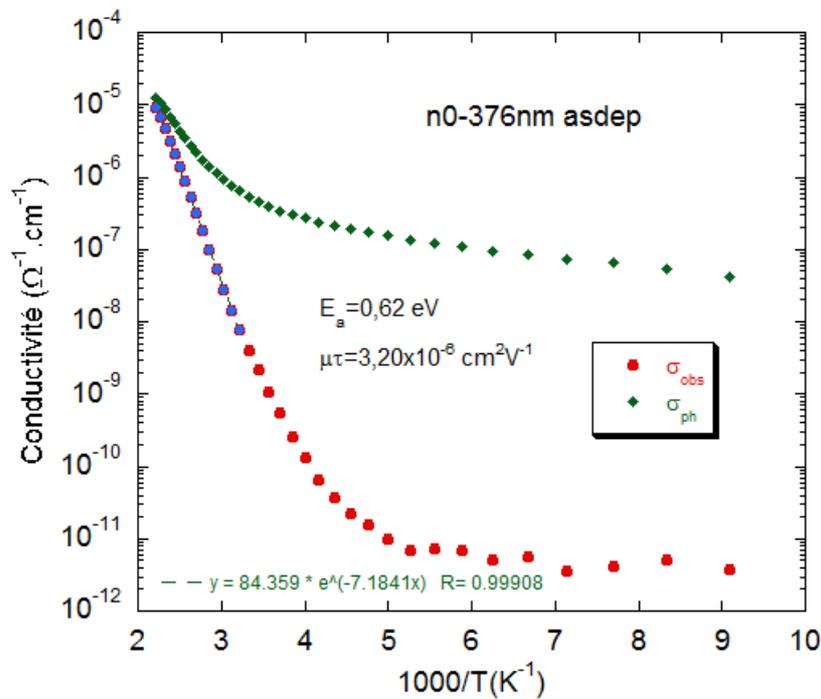


FIGURE 2.36 – Diagramme d'Arrhénius de la conductivité et de la photoconductivité d'une couche mince d'a-Si:H (légèrement dopée n) après dépôt. On détermine l'énergie d'activation  $E_a=0,62$  eV et le produit  $\mu_n \times \tau_n=3,20 \times 10^{-6}$  cm $^2$ .V $^{-1}$  à 300 K.

Ensuite, afin de mettre en évidence l'effet du dopage sur l'activation de la conductivité et les propriétés photoconductrices de ces couches minces, nous avons étudié deux séries de couches de silicium amorphe hydrogéné déposées sur verre par PECVD dans la même chambre d'un réacteur. La température de fabrication se situe autour de 200 °C. La première série consiste en 5 échantillons dopés n avec du phosphore (PH $_3$ ) allant du dopage 0cc (ou sccm), c'est-à-dire sans gaz dopants introduits durant la fabrication, à plus de 50cc (très fortement dopé). La deuxième série est composée de 3 échantillons dopés avec du bore (B $_2$ H $_6$ ) de 0cc à 50cc. L'épaisseur moyenne des échantillons est de 275 nm, mesurée par ellipsométrie après dépôt.

Les figures 2.37 (a) et (b) montrent les résultats obtenus pour la descente en température. On remarque que pour des débits de gaz dopants équivalents, les conductivités mesurées pour les couches dopées n sont plus élevées que pour celles dopées p (près d'un facteur 300 pour les couches 50cc). Deux raisons sont à l'origine de cette différence : (1) la valeur de mobilité plus élevée pour les électrons que pour les trous (généralement on trouve dans le silicium amorphe hydrogéné  $\frac{\mu_n}{\mu_p}=10$ ), (2) l'efficacité de dopage n est plus grande que le dopage p.

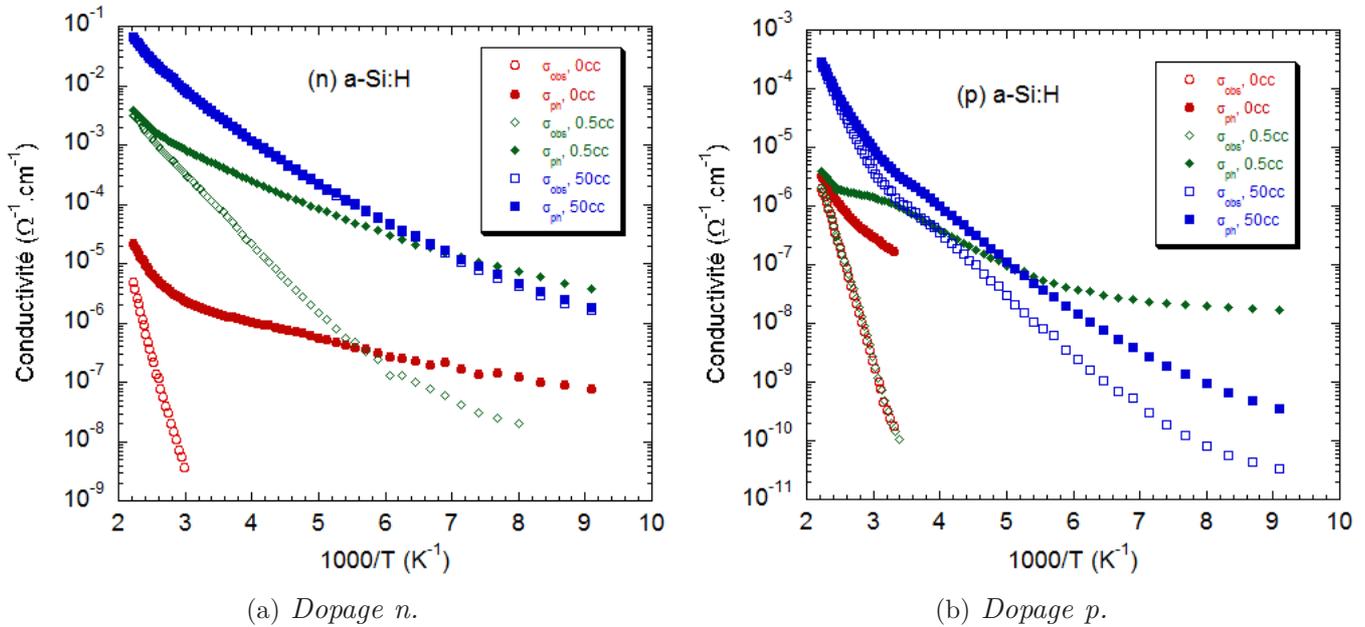


FIGURE 2.37 – Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité et de la photoconductivité obtenus pour des couches de silicium amorphe hydrogéné dopées n et p.

L'énergie d'activation de la conductivité pour la couche intrinsèque de la série des dopages n est un peu plus élevée que celle obtenue pour la série des dopages p (0.82 eV contre 0.77 eV) tandis que la conductivité mesurée est plus grande de près d'un facteur 2 pour la première. Il est probable que la valeur des produits *densité d'états en bord de bande*  $\times$  *mobilité* (voir équation 2.62) soient à l'origine de ce résultat.

La photoconductivité est élevée pour les couches les moins dopées. Celle-ci n'ayant pas le même comportement avec la température que la conductivité d'obscurité, sa valeur peut être très élevée à basse température en comparaison. De plus, il est intéressant de constater que malgré une activation identique de  $\sigma_{obs}$  pour les couches p 0cc et 0.5cc, l'évolution de la photoconductivité  $\sigma_{ph}$  avec la température est différente, la couche à 0.5cc étant beaucoup plus photoconductrice. Nous verrons par la suite qu'étudier l'activation de la photoconductivité permet de déterminer avec une assez bonne précision la densité d'états du gap. Nous allons pour l'instant nous attacher à étudier les phénomènes de transport électronique dans ces couches à l'obscurité.

Les résultats de la conductivité  $\sigma_{obs}$  sont présentés sur les figures 2.38 (a) et (b). Ils mettent en évidence la présence de plusieurs chemins de conduction possibles pour les porteurs majoritaires comme cela a déjà été observé pour des couches dopées [72, 73, 74] à la différence que les couches les plus dopées (plus fortement dopées que dans les références indiquées) semblent laisser apparaître

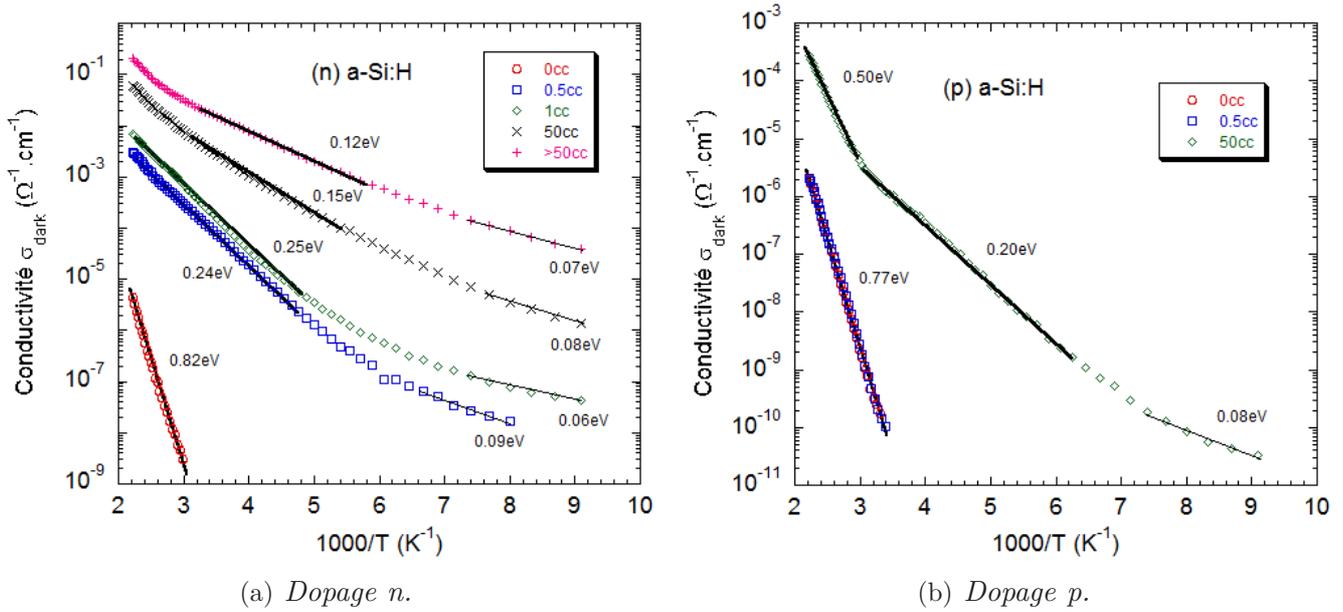


FIGURE 2.38 – Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité obtenus pour des couches de silicium amorphe hydrogéné dopées n et p. On observe différents régimes de conduction, témoignant de processus de conduction dans les états étendus et dans les états localisés par hopping selon la gamme de température étudiée.

Échantillon	$\sigma_{01}$	$E_{a1}$	$\sigma_{02}$	$E_{a2}$	$\sigma_{03}$	$E_{a3}$
N 0cc	$5,01 \times 10^3$	0,82				
N 0.5cc	1,14	0,24	$5,66 \times 10^{-5}$	0,09		
N 1cc	3,88	0,25	$2,34 \times 10^{-5}$	0,06		
N 50cc	0,80	0,15	$6,04 \times 10^{-3}$	0,08	$3,09 \times 10^1$	0,26
N >50cc	1,78	0,12	$4,00 \times 10^{-2}$	0,07	$1,61 \times 10^2$	0,26
P 0cc	$9,00 \times 10^2$	0,77				
P 0.5cc	$6,59 \times 10^2$	0,76				
P 50cc	$3,10 \times 10^{-3}$	0,20	$1,46 \times 10^{-7}$	0,08	$9,00 \times 10$	0,50

Tableau 2.9 – Paramètres utilisés pour reproduire l'activation de la conductivité des couches dopées n et p avec le modèle à 1, 2 et 3 chemins de conduction.

un troisième régime de conduction sur le tracé d'Arrhénius dans la gamme des températures les plus élevées.

Pour les couches intrinsèques, une seule activation est visible, mais cela ne permet pas de conclure à une faible densité d'états dans le gap de ces échantillons car la sensibilité des appareils de mesure du courant réduit la gamme de températures pouvant être explorées. Pour les films dopés 0.5 et 1cc, deux énergies d'activation de la conductivité sont extraites : (1) sur la gamme 450 K à 230 K, (2) sur la gamme 150 K à 110 K. Entre ces deux régions, les deux phénomènes sont en compétition et contribuent à niveau équivalent à la conduction des porteurs majoritaires. Enfin, pour les couches les plus dopées ( $\geq 50cc$ ), une troisième contribution semble apparaître pour les températures les plus hautes (supérieures à 350 K). Les paramètres d'activation sont indiqués dans le tableau 2.9 pour chacune de ces couches.

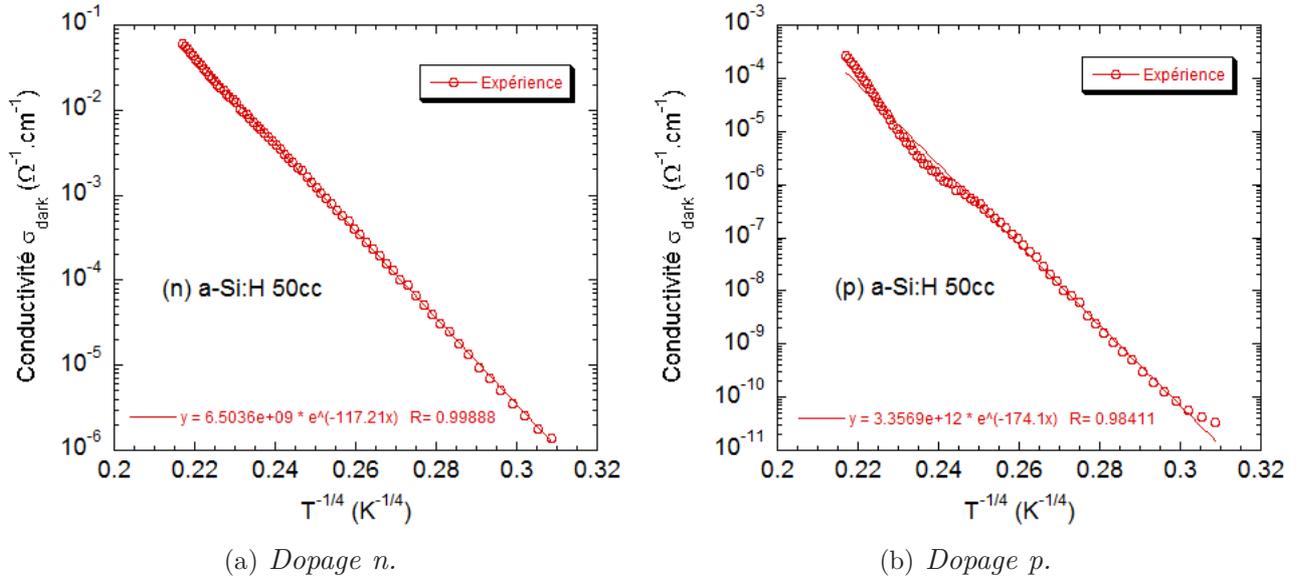


FIGURE 2.39 – Activation de la conductivité selon l'équation (2.64), témoignant du transport dominé par les états localisés.

Alors que le premier régime de transport (températures élevées) se fait dans les états étendus et que le second a lieu dans les états localisés, le troisième régime observé est un artéfact et signifie que la représentation classique du diagramme d'Arrhénius ne permet pas de tenir compte correctement des phénomènes de transport. Il faut alors considérer le transport par hopping selon l'équation (2.64) comme régime dominant sur toute la gamme des températures. La densité d'états des couches les plus dopées serait donc tellement élevée qu'elle écranterait la contribution à la conductivité du transport dans les états étendus. Les figures 2.39 (a) et (b) montrent un assez bon accord avec cette explication. On notera tout de même une légère déviation pour la couche p 50cc, celle-ci n'étant probablement pas aussi défectueuse que les couches n avec débit de phosphine équivalent et supérieur.

Dans les couches très dopées étudiées dans ce paragraphe, il n'est pas possible d'extraire une énergie d'activation liée au transport dans les états étendus, même pour les plus hautes températures ( $T=450$  K). Nous avons montré que la loi proposée par Mott en  $T^{-1/4}$  pour la conduction par hopping semble reproduire correctement les résultats expérimentaux sur toute la gamme de températures. Néanmoins, il est important de signaler que cette loi est très controversée. On peut citer notamment les travaux de Marshall et Main qui proposent une nouvelle approche pour reproduire le transport dans les états localisés, basée sur des simulations numériques de couches minces désordonnées et indiquent les limites de la loi de Mott [75].

Nous allons maintenant poursuivre l'étude de ces matériaux en introduisant un outil puissant pour la détermination de la densité d'états : la technique du photocourant modulé.

### 2.2.3.2 Mesures de photocourant modulé

Plusieurs techniques ont été élaborées pour sonder la distribution énergétique des défauts dans le gap du silicium amorphe. Généralement, elles se basent sur la mesure du temps de relaxation des porteurs de charge par les défauts [51] :

$$\tau_R = \omega_0^{-1} e^{-\frac{E_c - E_R}{kT}} \quad (2.71)$$

avec  $\omega_0$  la fréquence d'échappement du piège et  $E_c - E_R$  sa position énergétique dans le gap par rapport à  $E_c$ .

Au lieu de travailler dans le domaine temporel, la technique de photocourant modulé à haute fréquence (ou MPC-HF pour "High Frequency Modulated PhotoCurrent") s'effectue dans le domaine fréquentiel. Elle permet de déterminer la densité relative d'états dans le gap, en faisant varier la fréquence du signal d'excitation et la température de l'échantillon.

Pour réaliser une telle mesure, nous plaçons un échantillon de a-Si :H déposé sur du verre avec une configuration d'électrodes planaires dans une enceinte. L'échantillon est polarisé (champ électrique  $\xi$  appliqué entre deux électrodes) et éclairé par une source de lumière monochromatique composée d'un flux continu ( $\Phi_{dc}$ ) et d'un flux alternatif ( $\Phi_{ac}$ ) de petite amplitude pour travailler en régime de petits signaux, de sorte que :  $\Phi_{tot} = \Phi_{dc} + \Phi_{ac}e^{i\omega t}$ . La couche doit être assez mince pour que l'excitation lumineuse génère des porteurs de manière homogène sur toute son épaisseur, et assez épaisse pour avoir un rapport signal sur bruit raisonnable à haute fréquence et éviter de sonder une couche dont les propriétés sont affectées par le substrat de verre. Le principe de la technique consiste à réaliser une spectroscopie en température et en fréquence du module du courant alternatif  $|I_{ac}|$  et de son déphasage  $\phi$  par rapport à l'excitation. Les mesures de  $|I_{ac}|$  et  $\phi$  sont effectuées à l'aide d'une détection synchrone sur une gamme de fréquences comprises entre 12 Hz et 40 kHz et pour des températures comprises entre 110 K et 450 K (par pas de 20 K). Longeaud et Kleider ont montré que ces mesures permettent de remonter à une grandeur proportionnelle à la DOS  $N(E)$  dans la région du gap du matériau située entre la bande de mobilité et les quasi-niveaux de Fermi des porteurs piégés, à savoir le rapport  $\frac{N(E)c}{\mu}$  (Les calculs sont détaillés dans l'Annexe A) [76]. Dans le cas où le photocourant est donné par un seul type de porteurs ces équations se simplifient et on retrouve les expressions données par [77] :

*Matériau avec électrons majoritaires :*

$$\frac{c_n N(E_{\omega n})}{\mu_n} = \frac{2}{\pi} \frac{Sq\xi G_{ac} \sin(\phi)}{kT |I_{ac}|} \quad (2.72)$$

$$E_c - E_{\omega n} = kT \ln\left(\frac{\nu_n}{\omega}\right) \quad (2.73)$$

*Matériau avec trous majoritaires :*

$$\frac{c_p N(E_{\omega p})}{\mu_p} = \frac{2}{\pi} \frac{Sq\xi G_{ac} \sin(\phi)}{kT |I_{ac}|} \quad (2.74)$$

$$E_{\omega p} - E_v = kT \ln\left(\frac{\nu_p}{\omega}\right) \quad (2.75)$$

avec  $c_n$  ( $c_p$ ) le coefficient de capture des électrons (trous) par le type de défaut considéré,  $\mu_n$  ( $\mu_p$ ) la mobilité des électrons (trous) dans la bande de conduction (valence),  $E_{\omega n}$  ( $E_{\omega p}$ ) l'énergie pour laquelle le taux d'émission d'un électron (trou) vers la bande de conduction (valence) est égale à la pulsation de modulation  $\omega$ ,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $S$  la section dans laquelle circule le courant,  $G_{ac}$  la composante alternative du taux de génération,  $\nu_n$  ( $\nu_p$ ) la fréquence d'échappement d'un électron (trou).

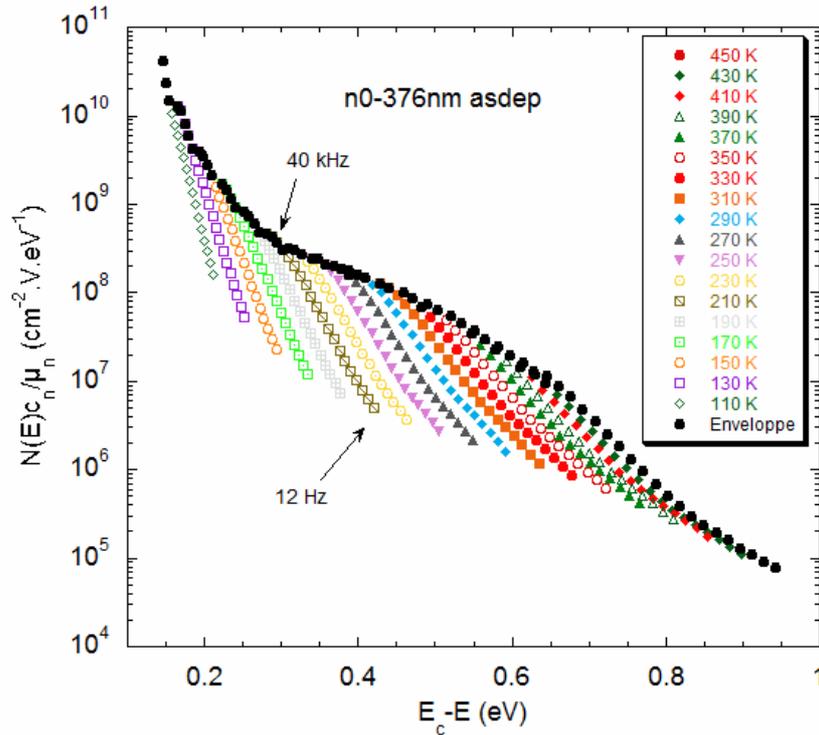


FIGURE 2.40 – Tracé  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$  pour l'échantillon n0 376nm après fabrication. Pour chaque température, une spectroscopie en fréquence est réalisée entre 12 Hz et 40 kHz. L'allure de la densité d'états est donnée par l'enveloppe de l'ensemble des courbes calculées pour les différentes températures, ce qui correspond aux points mesurés aux plus hautes fréquences (régime de piégeage/dépiégeage).

À partir de l'enveloppe supérieure du tracé  $\frac{N(E)c}{\mu}$  et des mesures de conductivité d'une couche mince il est alors possible de déterminer une distribution d'états compatible avec les résultats expérimentaux. On pourra pour cela utiliser l'expression (2.57) pour déconvoluer la partie visible de la densité d'états et s'appuyer sur des simulations numériques pour tenter de reconstruire le reste comme nous le verrons par la suite. La figure 2.40 présente la reconstruction de la densité d'états à partir des données de MPC. Pour construire l'axe des énergies du tracé  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$  il est nécessaire de fixer une valeur pour le coefficient de capture des électrons et de la densité d'états en bord de bande de conduction (voir p.90). Nous prendrons généralement les valeurs typiques pour le silicium amorphe hydrogéné intrinsèque  $c_{n,asdep} = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  <sup>10</sup> et  $N_c = 3,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

D'autre part, la reconstruction de la densité d'états peut être affinée en tenant compte de l'évolution des paramètres avec la température. En effet, la fréquence de saut des porteurs qui est indispensable pour construire l'échelle des énergies est donnée en fonction de la température par :

$$\nu_n(T) = c_n N_c(T) \approx c_n N_c(300K) \left( \frac{T}{300} \right)^{1.5} \quad (2.76)$$

Un autre raffinement possible est la variation de l'énergie de gap avec la température, pouvant être à l'origine de mauvaises interprétations dans certains matériaux [78]. Pour le traitement des résultats

<sup>10</sup>. Cette valeur correspond à une section efficace de capture  $\sigma_n = 4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  pour la vitesse thermique  $v_{th} = 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , rappelons que  $c_n = \sigma_n \times v_{th}$ .

de MPC-HF présentés dans cette thèse, nous nous limiterons à la variation de la fréquence de saut des porteurs, et choisirons  $G_{ac} = \alpha\phi_{ac}$  avec  $\alpha = 13000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2.4 Vieillessement sous lumière et recuit

Le vieillissement des couches minces de silicium amorphe hydrogéné sous l'effet de la lumière ("Light Soaking" en anglais, ou effet Staebler-Wronski) est un phénomène bien connu qui peut dégrader rapidement les propriétés de transport électronique de ces couches. En effet, l'énergie apportée par la lumière à une couche mince de silicium amorphe hydrogéné peut non seulement générer des paires électron-trou, mais aussi favoriser les modifications structurales menant à l'augmentation de la densité de défauts profonds. Plusieurs modèles ont été développés en ce sens [79, 80, 81]. Dans celui développé par Longeaud, les liaisons pendantes seraient plus nombreuses suite à la formation de molécules d'hydrogène interstitielles dans les cavités et agrégats de la couche. Les effets se traduisent du point de vue macroscopique par une forte augmentation de la densité d'états profonds et des coefficients de capture électronique après le vieillissement [82]. Ces modifications sont néfastes pour la durée de vie des porteurs et réduisent considérablement la photoconduction de la couche : l'absorption de la lumière y est identique mais les photoporteurs se recombinent plus fortement dans les états profonds, et ne sont donc plus collectés [83].

La dégradation des couches de silicium amorphe hydrogéné par l'effet Staebler-Wronski est bien connue et son effet sur la densité d'états a déjà été modélisé [84]. De nombreux travaux ont été menés afin d'améliorer la stabilité du silicium amorphe. Par exemple, le silicium polymorphe hydrogéné présente une meilleure stabilité que le a-Si :H standard [85]. Mais la diminution des qualités photoconductrices de ces couches n'est pas totalement irréversible. En effet, porter de telles couches minces vieilles à des températures proches de la température de fabrication permet de rétablir une partie des propriétés initiales [86]. Lors de ce recuit, l'énergie est apportée de manière continue et répartie dans la totalité de la couche. En se basant toujours sur le modèle des cavités dans le matériau [82], on peut supposer que les molécules de dihydrogène piégées peuvent à nouveau se libérer et réparer des liaisons pendantes si l'énergie fournie au système est suffisante.

Pour illustrer ces phénomènes de métastabilité, nous montrons les résultats obtenus pour le vieillissement et le recuit haute température de la couche de silicium amorphe hydrogéné non dopée appelée n0 introduite dans les paragraphes précédents. Pour commencer, celle-ci a été placée dans un banc dédié au vieillissement accéléré sous lumière. Durant le temps de l'expérience, l'échantillon est exposé à une puissance lumineuse équivalente à 3 soleils ( $300 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) fournie par une lampe Xénon de 100 W. La lumière incidente est filtrée par une couche de a-Si :H et une colonne d'eau de plusieurs centimètres de haut afin de filtrer respectivement les courtes et les grandes longueurs d'onde, et de ne transmettre qu'une lumière rouge qui sera absorbée de manière homogène par l'échantillon. La cinétique du vieillissement est accélérée en portant l'échantillon à  $80^\circ\text{C}$  et contrôlée en mesurant l'évolution du courant au cours du temps. Lorsque celui-ci sature, le matériau est considéré comme vieilli. Pour cet échantillon, le temps d'exposition a été de 73h. Sa conductivité à l'obscurité et dans différentes conditions d'éclairement et de températures est donnée sur la figure 2.41.

Nous observons une diminution de la conductivité au cours du temps, mettant en évidence l'effet Staebler-Wronski dans cette couche. Même si cette diminution est relativement faible pour cet échantillon, elle peut être beaucoup plus marquée pour certaines couches de silicium amorphe hydrogéné [51] et des équations composées d'exponentielles étirées sont généralement utilisées pour reproduire la cinétique de la conductivité durant le vieillissement accéléré [87, 82].

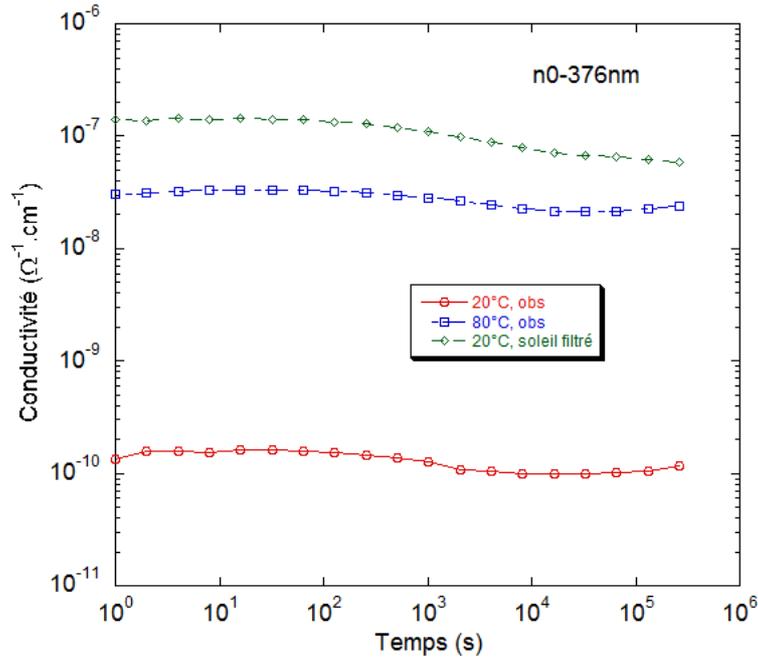


FIGURE 2.41 – Cinétique de la conductivité de la couche  $n0$  sous l'effet du vieillissement lumineux.

Après cette étape, nous avons effectué à nouveau les mesures d'activation de la conductivité et de photocourant modulé hautes fréquences, mais en limitant cette fois-ci la température maximale à 380 K pour éviter de modifier les propriétés de la couche par recuit (le graphique qui compile ces mesures sera montré plus loin dans cette partie).

Ensuite, nous avons suivi l'évolution temporelle de la conductivité et de la photoconductivité de l'échantillon tandis qu'il était porté à la température  $T_{recuit}=450$  K durant 12h. La figure 2.42 montre la cinétique de la conductivité et de la photoconductivité pendant le recuit.

Les évolutions de la conductivité à l'obscurité et sous lumière durant le recuit à 450 K sont très similaires et mettent en évidence la présence de deux phénomènes en compétition : (1) un régime au cours duquel ces deux grandeurs augmentent rapidement, (2) un régime au cours duquel elles diminuent lentement vers une valeur d'équilibre. Les études menées sur le sujet ne font intervenir que le premier régime, qui peut être reproduit à l'aide d'une exponentielle étirée [88]. Dans notre cas, nous proposons de reproduire ce processus en deux temps à l'aide de deux exponentielles. Des lois légèrement différentes sont utilisées pour reproduire le régime lent de la conductivité sous obscurité et de celle sous lumière. Nous écrivons une formule générale :

$$\frac{1}{\sigma(t)} = \frac{1}{\sigma_1(t)} + \frac{1}{\sigma_2(t)} \quad (2.77)$$

avec  $\sigma_1(t)$  pour le régime de croissance rapide et  $\sigma_2(t)$  le régime de lente décroissance.

Le régime rapide étant donné par :

$$\sigma_1(t) = \sigma_{01} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{01}}} \right) \quad (2.78)$$

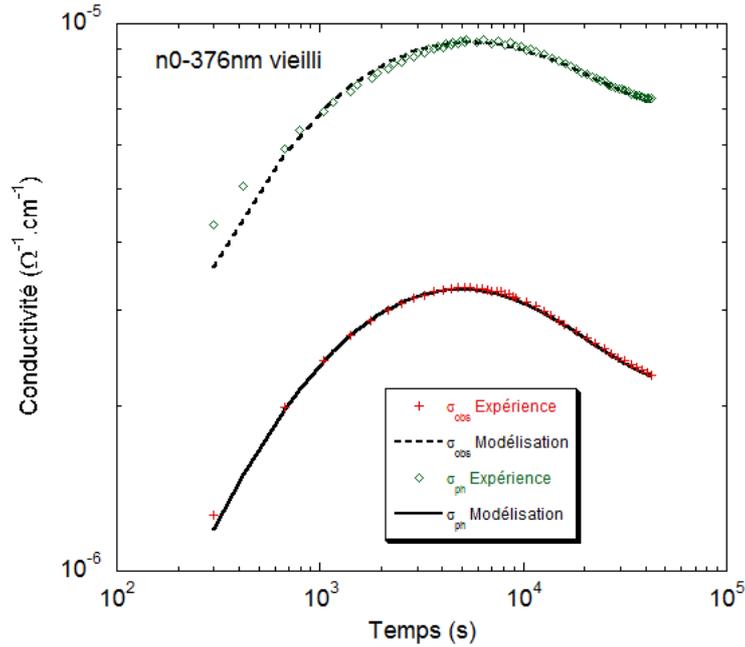


FIGURE 2.42 – Cinétique de la conductivité lors du recuit à 450 K de la couche n0 vieillie.

où  $\sigma_{01}$  est la conductivité pour  $t=+\infty$  et  $\tau_{01}$  le temps caractéristique pour le processus rapide (on ajoutera respectivement “obs” et “ph” à l’indice pour différencier la valeur à l’obscurité de celle sous éclairage, on notera par exemple  $\tau_{01}=\tau_{obs,01}$  pour le temps caractéristique mesuré à l’obscurité et  $\tau_{01}=\tau_{ph,01}$  sous éclairage).

Le régime de décroissance lente est donné respectivement pour la conductivité et la photoconductivité par :

$$\sigma_{obs,2}(t) = \sigma_{obs,02} \left( 1 + e^{-\frac{t}{\tau_{obs,02}}} \right) \quad (2.79)$$

et

$$\sigma_{ph,2}(t) = \sigma_{ph,02} \left( 1,5 + e^{-\frac{t}{\tau_{ph,02}}} \right) \quad (2.80)$$

où  $\sigma_{obs,02}$  et  $\sigma_{ph,02}$  sont les conductivités pour  $t=+\infty$  et  $\tau_{obs,02}$  et  $\tau_{ph,02}$  les temps caractéristiques pour le processus lent.

Il est important de signaler que nous fixons l’origine temporelle égale au temps nécessaire pour porter l’échantillon à  $T=450$  K ( $t \approx 15$  minutes), et que toutes les mesures montrées sont effectuées à cette température. Les valeurs obtenues pour les différents paramètres pour l’échantillon étudié sont données dans le tableau 2.10. On trouve des temps caractéristiques très proches pour les mesures avec et sans lumière :  $\tau_{01} \approx 7000$  s et  $\tau_{02} \approx 16000$  s.

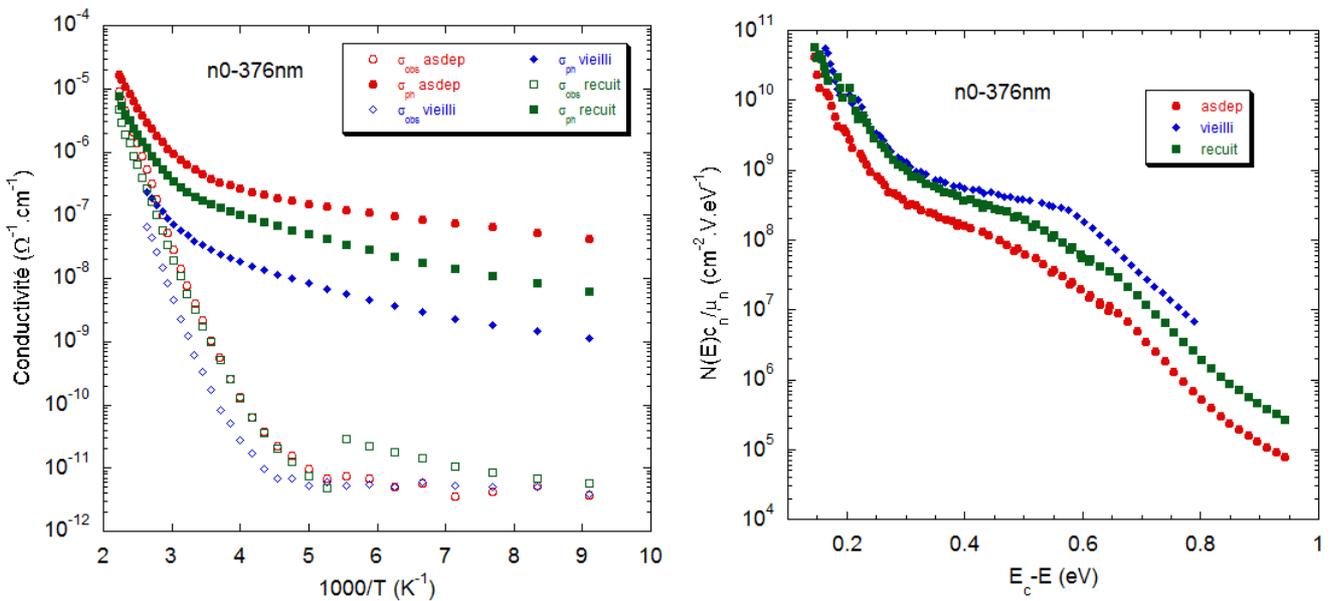
Le premier processus améliore la conductivité, ce qui laisse penser à une “réparation” des propriétés initiales de l’échantillon, notamment à travers la reconstruction de liaisons cassées lors du vieillissement accéléré de la couche. En ce qui concerne le deuxième phénomène, il est plus délicat de se prononcer sur son origine d’autant plus que la température de recuit est inférieure à celle de fabrication de cet échantillon ( $T_{dépôt} \approx 473$  K). La fuite d’hydrogène passivant les liaisons (fragilisées par le vieillissement) ou encore une réorganisation structurale, pourraient expliquer ce phénomène,

mais il serait plus prudent d'effectuer cette expérience sur une couche similaire non vieillie et d'accompagner les mesures de conductivité par des mesures quantifiant l'hydrogène dans la couche (XPS par exemple). Néanmoins, ces deux phénomènes rappellent étrangement ceux observés par Longeaud où il indiquait la mise en évidence de régimes en deux temps durant le recuit de couches vieilles, où le phénomène rapide était lié à la diminution de la densité d'états profonds, et le phénomène plus long à la diminution de la DOS au niveau de la queue de bande de conduction [86].

	Obscurité, obs	Lumière, ph
$\sigma_{01}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$3,98 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
$\tau_{01}$ (s)	7218,5	6867,3
$\sigma_{02}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$2,28 \times 10^{-6}$	$4,83 \times 10^{-6}$
$\tau_{02}$ (s)	14837	16932

Tableau 2.10 – Valeurs des paramètres extraits des fits de l'évolution temporelle de la conductivité et de la photoconductivité durant le recuit de la couche n0 vieillie.

Enfin, les mesures de l'activation de la conductivité et de MPC-HF ont été effectuées une nouvelle fois dans toute la gamme de températures (110 K-450 K). Les figures 2.43 (a) et (b) montrent respectivement le plot d'Arrhénius de la conductivité et de la photoconductivité, et le tracé  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$  obtenu par la mesure de MPC-HF pour la couche n0 dans les trois états successifs : (1) initial, (2) vieilli, et (3) après recuit.



(a) Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité à l'obscurité et sous éclaircissement.

(b) Enveloppes des tracés  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$ .

FIGURE 2.43 – Résultats des mesures de conductivité et de photocourant modulé hautes fréquences obtenus pour une couche mince d'a-Si :H intrinsèque après dépôt (as dep), après vieillissement de 73 h sous simulateur solaire, puis après recuit à 450 K pendant 12 h.

Nous observons une diminution de la conduction à l'obscurité et sous éclairage suite au vieillissement accéléré sous lumière (l'effet semble plus prononcé sur le plot d'Arrhénius que ce que laissait présager la cinétique de vieillissement présentée précédemment). Ce résultat est en accord avec l'augmentation significative de l'amplitude du rapport  $\frac{N(E)c}{\mu}$  au niveau de Fermi mis en évidence sur la figure 2.43 (b). En effet, cette deuxième figure indique que la densité d'états et/ou le coefficient de capture des électrons ont augmenté (on considère généralement que la mobilité des porteurs dans la couche n'est pas affectée par les effets Staebler-Wronski et de recuit), ce qui implique une diminution du transport électronique. Après le recuit de l'échantillon pendant 12h à 450 K, les propriétés de transport se sont améliorées (régénération de la couche mince), mais ne se sont pas totalement rétablies : la conductivité, la photoconductivité et l'amplitude du rapport  $\frac{N(E)c}{\mu}$  se situent entre l'état initial et l'état vieilli. Les valeurs de la conductivité  $\sigma_{obs}$ , de la photoconductivité  $\sigma_{ph}$ , du produit  $\mu_n \times \tau_n$  à 300 K et de l'énergie d'activation  $E_a$  mesurées pour chaque état de l'échantillon n0 sont indiquées dans le tableau 2.11.

	État initial	État vieilli	État recuit
$\sigma_{obs}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$3,95 \times 10^{-9}$	$6,22 \times 10^{-10}$	$3,30 \times 10^{-9}$
$\sigma_{ph}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$5,31 \times 10^{-7}$	$3,97 \times 10^{-8}$	$1,99 \times 10^{-7}$
$\mu_n \times \tau_n$ ( $cm^2.V^{-1}$ )	$3,20 \times 10^{-6}$	$2,37 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-6}$
$E_a$ (eV)	0,62	0,55	0,56

Tableau 2.11 – Valeurs de la conductivité  $\sigma_{obs}$ , de la photoconductivité  $\sigma_{ph}$ , du produit  $\mu_n \times \tau_n$  à 300 K et de l'énergie d'activation déterminées pour la couche n0 dans les états (1) initial, (2) vieilli et (3) après recuit.

Nous allons maintenant utiliser un outil de simulations numériques développé au LGEP pour tenter de reconstruire la densité d'états  $N(E)$  de l'échantillon n0 et son évolution après vieillissement, qui seraient compatibles avec les résultats expérimentaux.

## 2.2.5 Modélisations numériques

### 2.2.5.1 Présentation du logiciel DEOST

Le logiciel DE(nsity) O(f) ST(ates) (DEOST) développé au LGEP par C. Longeaud [89] permet de simuler de nombreuses techniques de caractérisation pour l'étude des couches minces comme les mesures de conductivité et de son énergie d'activation, la photoconductivité, la technique du photocourant modulé, du photocourant constant, du steady-state photocarrier grating, et bien d'autres. Grâce à une interface graphique simple d'utilisation, il est facile d'introduire des distributions d'états exponentielles et gaussiennes dans le gap et d'en régler les différents paramètres. La figure 2.44 montre un exemple de densité d'états introduite dans DEOST.

Le modèle du Defect-Pool est aussi implémenté et peut être utilisé pour les simulations avancées. D'autre part, l'utilisateur peut définir le gap du matériau, la mobilité des porteurs et les grandeurs extérieures comme le flux lumineux continu ( $\phi_{dc}$ ) pour l'excitation, et la gamme de température dans laquelle seront effectuées les simulations. Le champ appliqué est fixé par défaut à  $\xi=100$  V.cm<sup>-1</sup>, l'amplitude du flux alternatif vaut  $\phi_{ac} = \frac{\phi_{dc}}{100}$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$  vaut 13000 cm<sup>-1</sup> et l'épaisseur de la couche est fixée telle que  $d = 1/\alpha$  cm. Les grandeurs simulées par DEOST dépendent toutes de la densité d'états introduite et des valeurs données aux paramètres de capture électronique, mais



FIGURE 2.44 – Exemple de densité d'états d'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque décrite dans le logiciel DEOST. Avec  $E_g=1,75$  eV, cette configuration donne une énergie d'activation égale à 0,74 eV.

à des niveaux différents. Ainsi, plus on s'impose de contraintes sur les simulations (nombre de paramètres fidèlement reproduits, activation avec la température, etc.) et plus on est censé s'approcher de la "vraie" densité d'états<sup>11</sup>.

Nous allons maintenant tenter de reproduire les résultats expérimentaux obtenus pour la couche mince n0 à l'aide de simulations numériques effectuées avec le logiciel DEOST, dans le but de déterminer une densité d'états compatible avec ces résultats. Nous nous intéresserons à l'état initial de la couche (après dépôt) et à son état après vieillissement accéléré sous lumière.

### 2.2.5.2 Simulations des résultats expérimentaux après dépôt

Pour reconstruire la densité d'états de la couche n0, nous allons faire l'hypothèse (pour commencer) que ces états sont monovalents avec des coefficients de capture identiques pour les électrons et pour les trous. D'autre part, nous considérons le modèle introduit par Davis et Mott dans le cas de deux types de distributions pour les états accepteurs (queue de bande de conduction QBC et une gaussienne Acc1) et leur équivalent en états donneurs (queue de bande de valence QBV et une gaussienne Donn1). Enfin, nous fixons la mobilité pour les électrons et pour les trous respectivement à  $\mu_n=10$   $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $\mu_p=2$   $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , et l'énergie de gap de la couche à  $E_g=1,75$  eV. Ces dernières valeurs sont typiques de couches de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque à 300 K.

Dans un premier temps, nous utilisons les résultats de la technique MPC-HF, avec les valeurs typiques pour  $c_n$  ( $c_{n,asdep} = 4 \times 10^{-8}$   $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) et  $\mu_n$ . L'hypothèse des états monovalents et la valeur de mobilité permettent de calculer directement l'enveloppe de la DOS  $N(E)$  sur tout le spectre d'énergie à partir du rapport  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$ . Nous utilisons l'expression (2.57) réduite à une seule queue de bande et une gaussienne pour déconvoluer cette enveloppe. Les paramètres  $T_c$ ,  $N_{m1}$ ,  $E_{m1}$  et  $\sigma_1$  déterminés

11. Il faut faire attention à ce que "vraie" densité d'états signifie ici. Tout dépend du modèle considéré : états monovalents, defect pool, etc.

avec cette méthode sont ensuite entrés dans DEOST. De cette manière, nous avons reconstruit la première partie de la DOS, constituée des états accepteurs. Pour déterminer la distribution des états donneurs, nous avons une marge de manœuvre assez grande car nous n'avons pas utilisé de technique expérimentale permettant de la connaître directement. Nous utilisons le résultat de l'activation de la conductivité à l'obscurité  $E_a = E_c - E_F = 0,62$  eV (voir p.85) pour définir une seconde gaussienne et la queue de bande de valence avec des paramètres raisonnables pour du silicium amorphe hydrogéné intrinsèque. Nous fixons notamment la densité d'états au bord de la queue de bande de valence égale à celle du bord de queue de bande de conduction ( $N_{ext}$ ) et nous choisissons  $T_v = 650$  K et  $\sigma_1 = \sigma_2$ . Ainsi, nous avons reconstruit une DOS possible pour les états donneurs, que nous allons confronter aux simulations numériques.

Avant de débiter les simulations sous DEOST, il nous faut encore injecter deux derniers paramètres : les valeurs  $N(E_c)$  et  $N(E_v)$  telles que  $N_c = N(E_c)(kT)^{3/2} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_v = N(E_v)(kT)^{3/2} \text{ cm}^{-3}$ . Ces grandeurs interviennent dans le calcul de la concentration de porteurs libres dans le matériau et sont donc indispensables pour tous les calculs de courant. Nous les déterminons à partir de la mesure de la conductivité à l'obscurité, de façon à obtenir une amplitude égale à la valeur expérimentale sur toute la gamme des températures (les autres paramètres intervenant dans ce calcul étant l'énergie d'activation  $E_a$  et la mobilité des porteurs, grandeurs fixées auparavant). Nous trouvons  $N(E_c) = N(E_v) = 9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-3/2}$  (ce qui donne  $N_c = N_v = 3,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , très proche des valeurs typiques pour le silicium cristallin). La suite de ce travail consiste à affiner les paramètres de la DOS afin de reproduire le plus fidèlement possible les résultats expérimentaux pour l'activation de la photoconductivité et du photocourant modulé haute fréquence. Cela peut s'avérer long et fastidieux et il s'agit de rester dans une gamme de paramètres cohérents avec la physique des couches minces d'a-Si :H. D'autant plus que les contraintes que nous nous imposons sont assez fortes : reproduire l'activation de la photoconductivité sur la gamme de températures 450 K- 110 K. Nous trouvons d'ailleurs que cette mesure est très sensible aux différents paramètres de la densité d'états (coefficients de capture électronique et amplitude et largeur des gaussiennes) et promet donc d'aider à déterminer une DOS robuste. Le tableau 2.12 résume les paramètres finaux introduits dans DEOST pour reproduire les résultats expérimentaux. Les simulations sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus pour chacune des techniques de mesure sur les figures 2.45 (a) et (b).

La dépendance en température de la conductivité est assez bien reproduite par les simulations dans la gamme des moyennes et hautes températures pour la conductivité d'obscurité, et pour une gamme de températures un peu plus étendue encore pour la photoconductivité. Il est important de signaler que le modèle que nous avons introduit dans le logiciel de simulation est assez simple et ne tient pas compte des phénomènes de transport qui apparaissent aux basses températures comme le hopping (qui tendrait à augmenter la valeur du courant à basse température). D'autre part, la divergence observée à basse température pour la conductivité à l'obscurité est due à la sensibilité des instruments de mesure, de l'ordre du picoampère ( $10^{-12} \text{ A}$ ) (ce qui limite la conductivité à  $10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour cette couche, dans les conditions expérimentales choisies).

Sur la figure 2.45 (b), nous indiquons (1) la densité d'états obtenue à partir du résultat expérimental de MPC-HF multiplié par le rapport  $\frac{\mu_n}{c_n}$  (points pleins), (2) celle définie dans DEOST pour reproduire le mieux les résultats expérimentaux (valeurs du tableau 2.12), sous forme d'une queue de bande de conduction et d'une gaussienne et leur enveloppe (traits), (3) la densité d'états obtenue à partir des résultats de simulation numérique (points creux). Les paramètres déterminés au cours de la première déconvolution de la mesure expérimentale ne sont pas indiqués pour éviter de surcharger ce graphique. Les résultats de simulation numérique sont encore ici en très bon accord avec l'expérience.

Paramètres externes				
$E_g$ (eV)	$\mu_n$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$\mu_p$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$N(E_c)$ ( $cm^{-3}.eV^{-3/2}$ )	$N(E_v)$ ( $cm^{-3}.eV^{-3/2}$ )
1.75	10	2	$9 \times 10^{21}$	$9 \times 10^{21}$
Paramètres de la DOS				
	QBC	Acc1	Donn1	QBV
$N_{ext}$ ( $cm^{-3}.eV^{-1}$ )	$1 \times 10^{21}$			$1 \times 10^{21}$
$T_c$ (K)	300			
$T_v$ (K)				650
$E_{coup}$ (eV)	1,65			0,1
$c_n$ ( $cm^3.s^{-1}$ )	$4 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-9}$
$c_p$ ( $cm^3.s^{-1}$ )	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-9}$
$N_{max}$ ( $cm^{-3}.eV^{-1}$ )		$5 \times 10^{16}$	$8 \times 10^{16}$	
$E_{max}$ (eV)		1.48	0.75	
$\sigma$ (eV)		0.15	0.15	

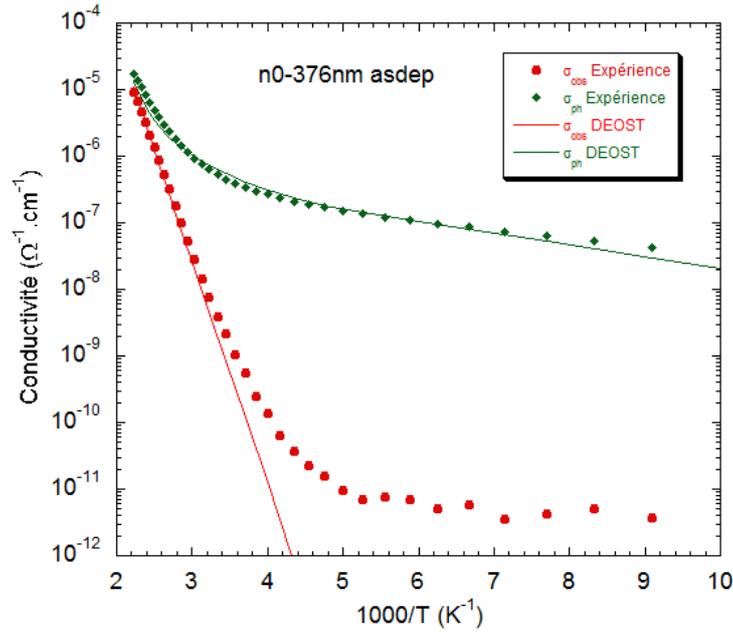
Tableau 2.12 – Paramètres introduits dans le logiciel de simulation DEOST afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus pour la couche n0 dans l'état initial.

Les différents paramètres déduits de ces simulations pour la couche n0 nous indiquent que la densité d'états est typique d'une couche d'a-Si :H intrinsèque standard. Le maximum trouvé pour la gaussienne Donn1 est un peu plus élevé que celui déterminé pour Acc1, ce qui est cohérent avec un léger dopage n de cette couche. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de ces grandeurs après vieillissement accéléré sous lumière.

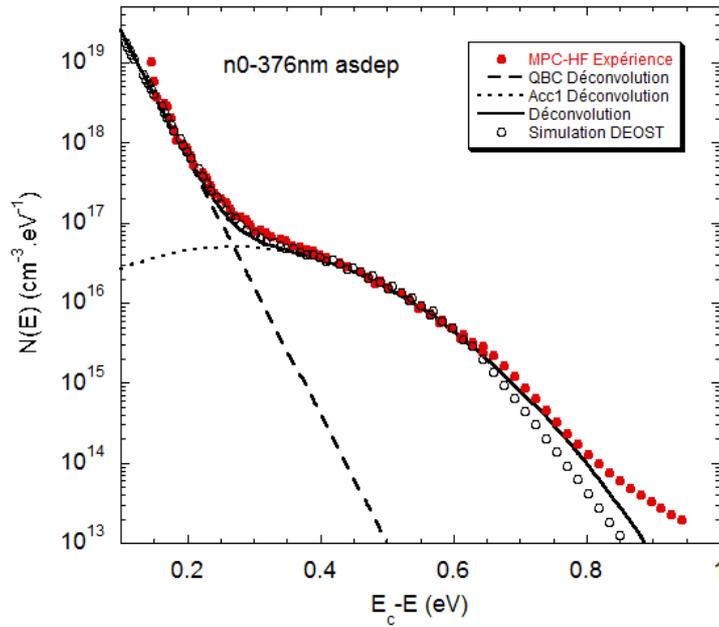
### 2.2.5.3 Simulations des résultats expérimentaux après vieillissement accéléré

Nous suivons la même procédure que celle présentée dans le paragraphe précédent pour la détermination des paramètres qui seront injectés initialement dans le logiciel DEOST, à partir des mesures réalisées après vieillissement. Par rapport au cas initial, la gamme de températures explorées est légèrement plus petite (380 K-110 K au lieu de 450 K-110 K), mais largement suffisante pour effectuer le travail de reconstruction de la DOS.

Il nous faut cependant considérer certaines hypothèses sur l'évolution des paramètres de mobilité et du gap notamment. Après vieillissement accéléré d'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque, les travaux déjà menés au LGEP et dans d'autres instituts vont très souvent dans le sens d'une dégradation des propriétés de transport électronique, se traduisant soit par une augmentation de la densité d'états profonds (maximum et largeur des gaussiennes Acc1 et Donn1 principalement) et/ou par une augmentation des coefficients de capture électronique  $c_n$  et  $c_p$ . Une augmentation de la densité d'états au niveau de la queue de bande de conduction a aussi été soulignée pour les échantillons d'a-Si :H fabriqués sans dilution hélium (He), comme c'est le cas pour l'échantillon n0 [86]. Par ailleurs, il n'est pas fait mention d'augmentation de la densité d'états au niveau de la queue de bande de valence. D'autre part, le produit  $\mu_n \times \tau_n$  diminue bien avec le vieillissement accéléré sous lumière et augmente après le recuit des échantillons [90], mais ces évolutions sont généralement attribuées à la durée de vie des porteurs et la mobilité est considérée constante. Nous allons donc suivre ces exemples et conserver les mêmes valeurs pour les mobilités  $\mu_n$  et  $\mu_p$ . La valeur de l'énergie de gap est aussi gardée fixe à 1,75 eV.



(a) Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité à l'obscurité et sous éclaircissement. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales et les traits pleins aux simulations.



(b) Densité d'états  $N(E)$ . Les symboles pleins correspondent les données expérimentales, les symboles creux au calcul du photocourant modulé avec DEOST en introduisant une densité d'états au dessus du niveau de Fermi (trait plein) constituée d'une queue de bande de conduction (QBC) et d'une gaussienne d'états accepteurs (Acc1).

FIGURE 2.45 – Comparaison des résultats expérimentaux et des simulations numériques avec le logiciel DEOST pour l'activation de la conductivité et de la photoconductivité et du photocourant modulé haute fréquence pour la couche n0 dans l'état initial.

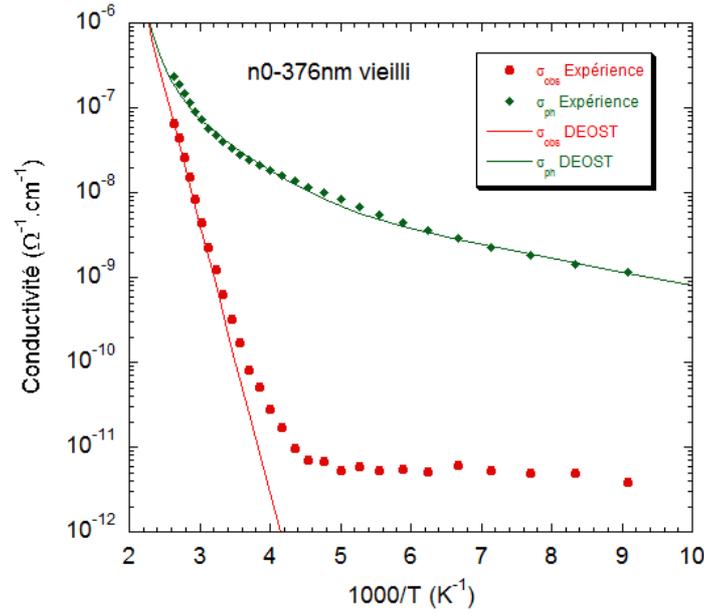
Dans l'état vieilli, nous avons trouvé une énergie d'activation très proche de l'état initial  $E_a=0,59$  eV qui ne permet pas d'expliquer à elle seule la chute d'un facteur 9 observée pour la conductivité d'obscurité. Ayant fixé la mobilité, nous trouvons une nouvelle valeur plus faible que précédemment pour la densité d'états en bord de bande de conduction :  $N(E_c)=5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ . La valeur  $N(E_v)$  n'ayant que très peu d'impact sur la valeur de la conductivité, nous la conservons constante.

La déconvolution de l'enveloppe du tracé  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$  est réalisée en prenant  $c_{n,vieilli} = 8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (valeur choisie deux fois plus élevée que pour l'état initial, pour témoigner de l'augmentation des coefficients de capture après vieillissement) et  $\mu_n = 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , avec le même type de distributions d'états accepteurs. Nous trouvons que l'enveloppe est bien reproduite en considérant (1) un élargissement de la gaussienne ( $\sigma_1$ ) et une augmentation de la valeur de son maximum ( $N_{m1}$ ), (2) une diminution de la densité d'états pour la queue de bande de conduction ( $N_{ext}$ ) accompagnée d'une augmentation de sa température caractéristique ( $T_c$ ). Si nous avons conservé la même valeur pour le coefficient de capture  $c_n$ , les amplitudes de la DOS auraient été deux fois plus élevées. Ce choix, en plus d'être motivé par des résultats couramment trouvés dans la littérature, permet également de rendre compte de la diminution du paramètre  $N(E_c)$ , mais aussi de l'augmentation probable de la densité d'états de la queue de bande de conduction lors du recuit (retour à sa valeur d'origine). Ceci pourrait expliquer la diminution de la conductivité observée à l'obscurité et sous éclairage pour le phénomène lent décrit p.93. Nous implémentons les valeurs ainsi déterminées dans le logiciel DEOST.

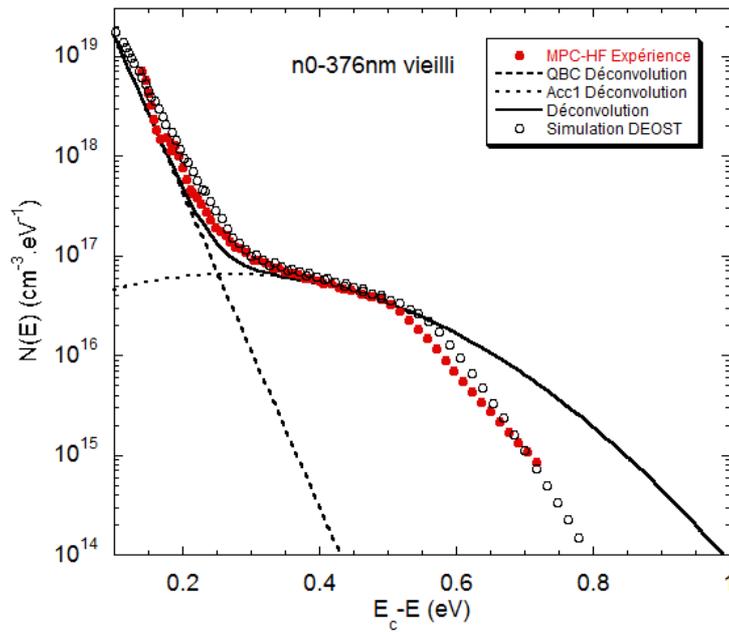
La distribution des états donneurs est encore assez libre dans ce cas. Nous décidons de conserver les mêmes paramètres pour la queue de bande de valence, et prenons encore une fois des largeurs identiques pour les gaussiennes  $\sigma_1 = \sigma_2$ . Le maximum  $N_{m2}$  est défini de manière à fixer le niveau de Fermi à  $E_c - E_F = E_a = 0,59$  eV. Enfin, nous ajustons ces paramètres et les coefficients de capture de façon à reproduire correctement les résultats expérimentaux par simulation. Ceux-ci sont indiqués dans le tableau 2.13 et sur les figures 2.46 (a) et (b).

Paramètres externes				
$E_g$ (eV)	$\mu_n$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\mu_p$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$N(E_c)$ ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-3/2}$ )	$N(E_v)$ ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-3/2}$ )
1.75	10	2	$5 \times 10^{20}$	$9 \times 10^{21}$
Paramètres de la DOS				
	QBC	Acc1	Donn1	QBV
$N_{ext}$ ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ )	$6 \times 10^{20}$			$1 \times 10^{21}$
$T_c$ (K)	320			
$T_v$ (K)				650
$E_{coup}$ (eV)	1,65			0,1
$c_n$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8 \times 10^{-8}$	$8 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-8}$
$c_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$6 \times 10^{-9}$	$6 \times 10^{-9}$	$6 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-8}$
$N_{max}$ ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ )		$6,5 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{17}$	
$E_{max}$ (eV)		1.48	0.75	
$\sigma$ (eV)		0.20	0.20	

Tableau 2.13 – Paramètres introduits dans le logiciel de simulation DEOST afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus pour la couche n0 dans l'état vieilli.



(a) Diagrammes d'Arrhénius de la conductivité à l'obscurité et sous éclairage. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales et les traits pleins aux simulations.



(b) Densité d'états  $N(E)$ . Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales, les symboles creux au calcul du photocourant modulé avec DEOST en introduisant une densité d'états au dessus du niveau de Fermi (trait plein) constituée d'une queue de bande de conduction (QBC) et d'une gaussienne d'états accepteurs (Acc1).

FIGURE 2.46 – Comparaison des résultats expérimentaux et des simulations numériques pour l'activation de la conductivité et de la photoconductivité et du photocourant modulé HF pour la couche n0 dans l'état vieilli.

L'activation de la conductivité à l'obscurité et sous éclaircissement sont très bien reproduites par la simulation, et cela sur toute la gamme de températures accessibles par notre instrumentation. En ce qui concerne la densité d'états extraite du rapport  $\frac{N(E)c_n}{\mu_n}$ , les résultats sont également en bon accord.

Avec cette étude, nous avons donc mis en évidence les effets de métastabilité au sein d'une couche mince de silicium amorphe hydrogéné standard. Nous avons utilisé un modèle largement appliqué pour décrire ce matériau, à savoir le modèle introduit par Davis et Mott, en considérant deux distributions exponentielles et deux gaussiennes pour représenter les états profonds. La détermination d'une DOS compatible avec les résultats expérimentaux n'aurait pas été possible sans l'appui des simulations numériques effectuées à l'aide du logiciel DEOST. Des hypothèses fondées sur la littérature et l'expertise de l'équipe ont été prises afin de réduire le nombre des paramètres inconnus (et leur évolution) intervenant dans les simulations.

Ce travail est très délicat car plusieurs configurations de densité d'états peuvent très bien mener à un résultat compatible avec l'une des deux mesures expérimentales. Trouver une configuration convenant aux deux types de mesures à la fois est plus difficile mais en fait immédiatement une définition plus robuste. D'autre part, nous avons réalisé des simulations numériques reproduisant fidèlement l'évolution de la conductivité à l'obscurité et sous éclaircissement en fonction de la température ce qui n'était jusqu'à présent pas fait (d'autres types d'expériences étaient reproduites par simulation, l'énergie d'activation n'étant utilisée que pour fixer le niveau de Fermi dans le gap).

### 2.2.6 Cellules photovoltaïques à homojonctions de silicium amorphe

Dans cette dernière partie, nous nous limitons à quelques notions sur les cellules à homojonctions de silicium en couches minces, n'ayant pas eu l'occasion de travailler sur de telles structures durant cette thèse.

Contrairement aux cellules à homojonctions de silicium cristallin, une région intrinsèque est indispensable pour le bon fonctionnement d'une cellule à homojonctions de silicium amorphe hydrogéné, on parle de structure P-I-N. En effet, nous avons vu que les couches intrinsèques de ce matériau contiennent une densité d'états dans le gap plus faible que les couches dopées, permettant le transport des porteurs de charge sur des distances de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres contre quelques nanomètres pour les couches dopées. Ces dernières sont toutefois indispensables pour créer une zone de charge d'espace dans la structure mais leur épaisseur est réduite au minimum afin de ne pas détériorer la collecte des porteurs [51]. Comme pour les couches simples étudiées dans les paragraphes précédents, une cellule P-I-N en silicium amorphe hydrogéné souffre des effets de vieillissement par la lumière (effet Staebler-Wronski) lorsqu'elle est exposée aux conditions extérieures. Des cellules conçues à partir de couches de silicium polymorphe ou microcristallin sont moins sensibles à cet effet.

L'atout majeur de cette filière est de disposer de procédés de fabrication à basse température, qui peuvent être appliqués à de grandes surfaces. Les méthodes de fabrication de toutes ces structures en couches minces utilisent majoritairement les procédés de dissociation de gaz précurseurs décrits p.81. Le substrat est en verre traité optiquement par l'application d'un oxyde transparent conducteur, qui servira également d'électrode de face avant [91]. La croissance de couches épaisses et peu défectueuses peut néanmoins durer plusieurs dizaines de minutes<sup>12</sup> (les vitesses standards sont de

12. Le temps de fabrication d'une cellule P-I-N amorphe reste très faible en comparaison de celui nécessaire pour les homojonctions de silicium cristallin.

l'ordre de quelques  $\text{angstr\AA}ms.s^{-1}$ ), des travaux sont menés pour tenter de réduire encore ce temps de fabrication, en jouant sur la vitesse de croissance [69, 92] ou sur la réduction des épaisseurs. Dans ce deuxième cas, nous avons pu voir que la conversion du flux lumineux incident en paires électron/trou chute drastiquement pour des épaisseurs de couches inférieures à 300 nm. Il devient donc important d'intégrer des dispositifs optiques de confinement de la lumière pour maintenir, voire augmenter, le facteur de conversion.

Enfin, des structures combinant plusieurs types de matériaux en couches minces ayant des énergies de gap différentes sont facilement réalisées à partir des procédés de fabrication des couches minces. Celles-ci sont capables d'absorber un spectre lumineux plus large et existent à l'étape industrielle, connues sous le nom de cellules tandem ou multijonctions [93]. D'autre part, des matériaux composites de silicium amorphe alliant des atomes de carbone ont montré de très bons résultats de cellules à hétérojonctions en couches minces [94].

### 2.2.7 Conclusions

Dans cette deuxième partie de chapitre nous avons décrit et étudié l'évolution de paramètres fondamentaux des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Nous avons détaillé des techniques de caractérisation couramment employées pour l'étude et l'amélioration de ces couches, pour l'élaboration de cellules photovoltaïques P-I-N ou à hétérojonctions de silicium. Ces techniques basées sur des mesures électriques et optiques, à température ambiante ou dans des gammes très larges de température ont été mise en œuvre sur des échantillons représentatifs de la filière couches minces en silicium amorphe hydrogéné.

Les résultats de conductivité des couches dopées mettent en évidence une forte augmentation de la conduction à l'obscurité, couplée à une chute de la photoconductivité. Nous avons aussi mis en évidence la modification des propriétés électroniques d'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque sous l'effet du vieillissement par la lumière. Nous nous sommes appuyés sur des simulations numériques de l'activation de la conductivité d'obscurité et sous éclairage et du photocourant modulé avec le logiciel DEOST pour tenter de retrouver des distributions d'états compatibles avec l'expérience. D'après nos résultats, le vieillissement a provoqué l'augmentation de la densité d'états profonds et des coefficients de capture électronique, ainsi qu'un léger changement de pente de la queue de bande de conduction. Cela indiquerait donc des modifications structurales et de coordination des atomes au sein de la couche (augmentation du nombre de liaisons pendantes et du désordre) suite au vieillissement accéléré. De plus, il nous a fallu diminuer la densité d'états au bord de la bande de conduction afin de reproduire correctement l'activation de la conductivité pour la couche dans l'état vieilli. À l'issue de ces simulation numériques, nous trouvons une densité d'états et des coefficients de capture pour la couche  $n_0$  plus élevés après vieillissement qu'à l'état initial : le transport électronique dans cette couche est considérablement dégradé sous l'effet de la lumière reçue en très grande quantité. Cette dégradation se produit jusqu'à une valeur critique, au-delà de laquelle le courant se stabilise. Pour les applications photovoltaïques, ce phénomène implique que les valeurs de rendement obtenues en sortie de fabrication diminuent après un certain temps d'exposition en extérieur. Pour cette raison, les producteurs de panneaux solaires de la filière couche mince de silicium amorphe indiquent les rendements stabilisés<sup>13</sup>.

---

13. Les rendements stabilisés sont aussi donnés pour la filière cristallin massif à cause de la diminution de rendement après création de paires Bore-Oxygène, très recombinaisons, présentes dans le matériau de type p.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à la structure des cellules à hétérojonctions de silicium, qui combine le silicium cristallin et des couches minces de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques et dopées et permet d'atteindre les rendements élevés de la filière silicium massif classique sur de grandes dimensions.

---

## Bibliographie

---

- [1] C. J. ALLÈGRE, J.-P. POIRIER, E. HUMLER et A. W. HOFMANN, « The chemical composition of the earth », *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 134, p. 515–526, 1995.
- [2] K. FUKUTANI, M. KANBE, W. FUTAKO, B. KAPLAN, T. KAMIYA, C. FORTMANN et I. SHIMIZU, « Band gap tuning of a-Si :H from 1.55 eV to 2.10 eV by intentionally promoting structural relaxation », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, p. 63–67, 1998.
- [3] W. FUTAKO, K. YOSHINO, C. M. FORTMANN et I. SHIMIZU, « Wide band gap amorphous silicon thin films prepared by chemical annealing », *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 812–818, 1999.
- [4] H. MATHIEU et H. FANET, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod, 2009.
- [5] H. SCHLANGENOTTO, H. MAEDER et W. GERLACH, « Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon », *Physica Status Solidi*, vol. 21a, p. 357–367, 1974.
- [6] M. A. GREEN, « Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 67, p. 2944, 1990.
- [7] S. SZE, *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 1981.
- [8] R. VANKEMEL, W. SCHOENMAKER et K. D. MEYER, « A unified wide temperature range model for the energy gap, the effective carrier mass and intrinsic concentration in silicon », *Solid-State Electronics*, vol. 36, p. 1379–1384, 1993.
- [9] Y. VARSHNI, « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », *Physica*, vol. 34, p. 149–154, 1967.
- [10] C. THURMOND, « The standard thermodynamic function of the formation of electrons and holes in ge, si, gaas and gap », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 122, p. 1133, 1975.
- [11] V. ALEX, S. FINKBEINER et J. WEBER, « Temperature dependence of the indirect energy gap in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, p. 6943, 1996.
- [12] A. SPROUL et M. GREEN, « Improved value for the silicon from 275 to 375 K », *Journal of Applied Physics*, vol. 70, p. 846–854, 1991.
- [13] W. SHOCKLEY, *Electrons and holes in semiconductors*. Princeton, 1950.
- [14] P. NORTON, T. BRAGGINS et H. LEVINSTEIN *Physical Review*, vol. B8, p. 5632, 1973.
- [15] C. CANALI, C. JACOBONI, G. OTIAVIANI et A. A. QUARANTA *Applied Physics Letters*, vol. 27, p. 278, 1975.
- [16] S. R. MULLER et T. I. KAMINS, *Device Electronics for Integrated Circuits*. Wiley, 2003.
- [17] C. JACOBONI, C. CANALI, G. OTIAVIANI et A. A. QUARANTA, « A review of some charge transport properties of silicon », *Solid-State Electronics*, vol. 20, p. 77–89, 1977.
- [18] S. LI et W. THURBER, « The dopant density and temperature dependence of electron mobility and resistivity in n-type silicon », *Solid-State Electronics*, vol. 20, p. 609–616, 1977.

- [19] G. D. MASETTI, M. SEVERI et S. SOLMI *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-30, p. 764, 1983.
- [20] D. B. M. KLAASSEN, « A unified mobility model for device simulation - i. model equations and concentration dependence », *Solid-State Electronics*, vol. 35, p. 953–959, 1992.
- [21] D. B. M. KLAASSEN, « A unified mobility model for device simulation - ii. temperature dependence of carrier mobility and lifetime », *Solid-State Electronics*, vol. 35, p. 961–967, 1992.
- [22] M. GREEN et M. KEEVERS, « Optical properties of intrinsic silicon at 300K », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 3, p. 189–192, 1995.
- [23] P. J. McMARR, K. VEDAM et J. NARAYAN, « Spectroscopic ellipsometry : A new tool for nondestructive depth profiling and characterization of interfaces », *Journal of Applied Physics*, vol. 59, p. 694–701, 1986.
- [24] M. A. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA et E. D. DUNLOP, « Solar cell efficiency tables (version 38) », *Progress in Photovoltaic : Research and Applications*, vol. 19, p. 565–572, 2011.
- [25] M. KERR, *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. Thèse doctorat, Australian National University, 2002.
- [26] R. CARIOU, M. LABRUNE et P. ROCA I CABARROCAS, « Thin crystalline silicon solar cells based on epitaxial films grown at 165°C by RF PECVD », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, p. 2260–2263, 2011.
- [27] M. LABRUNE, *Silicon surface passivation and epitaxial growth on c-Si by low temperature plasma processes for high efficiency solar cells*. Thèse doctorat, École Polytechnique, 2011.
- [28] D. CHAPIN, C. FULLER et G. PEARSON, « A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power », *Journal of Applied Physics*, vol. 25, p. 676, 1954.
- [29] K. SMITH, H. GUMMEL, J. BODE, D. CUTTRISS, R. NIELSEN et W. ROSENZWEIG, « The solar cells and their mounting », *The Bell System Technical Journal*, vol. 42, p. 1765–1816, 1963.
- [30] J. ZHAO, A. WANG et M. A. GREEN, « Performance degradation in cz(b) cells and improved stability high efficiency pert and perl silicon cells on a variety of seh mcz(b), fz(b) and cz(ga) substrates », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 8, p. 438–447, 2000.
- [31] T. SAITOH, H. HASHIGAMI, S. REIN et S. GLUNZ, « Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 8, p. 537–547, 2000.
- [32] J. COTTER, J. GUO, P. COUSINS, M. ABBOTT, F. CHEN et K. FISHER, « P-type versus n-type silicon wafers : prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells », *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 53, p. 1893–1901, 2006.
- [33] D. MACDONALD, *Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells*. Thèse doctorat, Australian National University, 2001.
- [34] G. P. WILLEKE, « The crystalline silicon solar cell - history, achievements and perspectives », in *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings*, 2004.
- [35] M. A. GREEN, *Crystalline silicon solar cells*. 2001.
- [36] T. SCHUTZ-KUCHLY, Y. VESCHETTI, R. CABAL, V. SANZONE et D. HESLINGA, « High efficiency on inversed emitter n-type silicon solar cell adapted to a wide range of resistivity », in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings*, 2009.
- [37] <http://www.sunpowercorp.fr/residential/products-services/>.

- [38] S. DUBOIS, O. PALAIS, M. PASQUINELLI, S. MARTINUZZI, C. JAUSSAUD et N. RONDEL, « Influence of iron contamination on the performances of single-crystalline silicon solar cells : Computed and experimental results », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 024510, 2006.
- [39] A. JÄGER-WALDAU, « PV Status Report 2010 :Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics », *JRC Scientific and Technique Reports, Joint Research Center, European Commission*, 2010.
- [40] I. GORDON, S. VALLON, A. MAYOLET, G. BEAUCARNE et J. POORTMANS, « Thin-film monocrystalline-silicon solar cells made by a seed layer approach on glass-ceramic substrates », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, p. 381–385, 2010.
- [41] A. ADIKAARI, N. MUDUGAMUWA et S. SILVA, « Nanocrystalline silicon solar cells from excimer laser crystallization of amorphous silicon », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, p. 634–638, 2010.
- [42] Z. SAID-BACAR, Y. LEROY, F. ANTONI, A. SLAOUI et E. FOGARASSY, « Modeling of cw laser diode irradiation of amorphous silicon films », *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 5127–5131, 2011.
- [43] J. MOLL, « The evolution of the theory for the voltage-current characteristic of p-n junctions », *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 46, p. 1076–1082, 1958.
- [44] G. A. M. HURKX, D. B. M. KLAASSEN et M. P. G. KNUVERS, « A new recombination model for device simulation including tunneling », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 39, p. 331–338, 1992.
- [45] K. B. MCAFEE, E. J. RYDER, W. SHOCKLEY et M. SPARKS, « Observations of Zener current in germanium p-n junctions », *Physical Review*, vol. 83, p. 650–651, 1951.
- [46] M. ALONSO-GARCÍA et J. RUÍZ, « Analysis and modelling the reverse characteristic of photovoltaic cells », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, p. 1105–1120, 2006.
- [47] H. GUMMEL et D. SCHARFETTER, « Depletion-layer capacitance of p+n step junctions », *Journal of Applied Physics*, vol. 38, p. 2148–2153, 1967.
- [48] R. STANGL, M. KRIEGEL et M. SCHMIDT *Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, p. 1350, 2006.
- [49] [http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/si-pv/projekte/asicsi/afors-het/index\\_en.html](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/si-pv/projekte/asicsi/afors-het/index_en.html).
- [50] D. DIOUF, *Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière*. Thèse doctorat, Université Paris Sud XI, 2010.
- [51] R. A. STREET, *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge Solid State Science Series, 1991.
- [52] H. FUJIWARA, Y. TOYOSHIMA, M. KONDO et A. MATSUDA, « Interface-layer formation mechanism in a-Si:H thin-film growth studied by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy », *Physical Review B*, vol. 60, p. 13598, 1999.
- [53] J. OGIER, « Sur la formation thermique de l'hydrogène silicié », *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, p. 116–118, 1879.
- [54] R. C. CHITTICK, J. H. ALEXANDER et H. F. STERLING *Journal of Electrochemical Society*, vol. 116, p. 77, 1969.
- [55] W. SPEAR et P. LECOMBER *Solid State Communications*, vol. 17, p. 1193, 1975.
- [56] E. A. DAVIS et N. F. MOTT *Philosophical Magazine B*, vol. 22, p. 903, 1970.
- [57] M. POWELL et S. DEANE, « Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon », *Physical review B*, vol. 48, p. 10815–10827, 1993.

- [58] E. C. FREEMAN et W. PAUL, « Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si », *Physical Review B*, vol. 20, p. 716–728, 1979.
- [59] J. TAUC, *Optical properties of solids*. F. Abelès, 1970.
- [60] O. PANWAR, C. MUKHERJEE et R. BHATTACHARYYA, « Effect of annealing on the electrical, optical and structural properties of hydrogenated amorphous silicon films deposited in an asymmetric R.F. plasma CVD system at room temperature », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 57, p. 373–391, 1999.
- [61] D. L. STAEBLER et C. R. WRONSKI *Applied Physic Letter*, vol. 31, p. 292, 1977.
- [62] R. STREET, J. KAKALIOS, C. TSAI et T. HAYES, « Thermal-equilibrium processes in amorphous silicon », *Physical review B*, vol. 35, p. 1316–1333, 1987.
- [63] P. ROCA I CABARROCAS, A. FONTCUBERTA I MORRAL et Y. POISSANT, « Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films », *Thin Solid Films*, vol. 403-404, p. 39–46, 2002.
- [64] L. KROELY, *Process and material challenges in the high rate deposition of microcrystalline silicon thin films and solar cells by Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance plasma*. Thèse doctorat, École Polytechnique, 2010.
- [65] J. BALLUTAUD, *Study of radio-frequency plasma deposition of amorphous silicon for the improvement of solar cell production*. Thèse doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [66] H. WIESMANN, A. K. GHOSH, T. MCMAHON et M. STRONGIN, « a-Si :H produced by high-temperature thermal decomposition of silane », *Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 3752–3754, 1979.
- [67] P. ROCA I CABARROCAS, S. KUMAR et B. DREVILLON, « In situ study of the thermal decomposition of b<sub>2</sub>h<sub>6</sub> by combining spectroscopic ellipsometry and kelvin probe measurements », *Journal of Applied Physics*, vol. 66, p. 3286–3292, 1989.
- [68] F. BERNOUX, « Ellipsométrie », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. R 6490, 2003.
- [69] Y. M. SORO, *Caractérisation électronique de couches minces de silicium polymorphe (pm-Si :H) déposées à grande vitesse pour le photovoltaïque*. Thèse doctorat, Université Paris Sud XI, 2010.
- [70] C. GODET, « Variable range hopping revisited : the case of an exponential distribution of localized states », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 299-302, p. 333–338, 2002.
- [71] S. R. ELLIOTT, *Physics of amorphous materials*. Longman, 1984.
- [72] D. I. JONES, P. G. L. COMBER et W. E. SPEAR, « Thermoelectric power in phosphorous doped amorphous silicon », *Philosophical Magazine*, vol. 36, p. 541–551, 1977.
- [73] F. GHIASSY, D. I. JONES et A. D. STEWART, « The transport properties of boron-doped amorphous silicon and their interpretation », *Philosophical Magazine Part B*, vol. 52, p. 139–152, 1985.
- [74] O. S. PANWAR, P. N. DIXIT, A. TYAGI, T. SETH, B. S. SATYANARAYAN, R. BHATTACHARYYA et V. V. SHAH, « Electrical properties of boron-doped hydrogenated amorphous silicon films prepared by glow discharge decomposition in dilute silane », *Thin Solid Films*, vol. 176, p. 79–90, 1989.
- [75] J. M. MARSHALL et C. MAIN, « A new procedure for calculating the density and energy distribution of localized hopping sites in disordered semiconductors, using low-temperature electrical conductivity data », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, p. 285210, 2008.
- [76] C. LONGEAUD et J.-P. KLEIDER, « General analysis of the modulated-photocurrent experiment including the contributions of holes and electrons », *Physical Review B*, vol. 45, p. 11672, 1992.

- [77] R. BRÜGGEMANN, C. MAIN, J. BERKIN et S. REYNOLDS, « An evaluation of phase-shift analysis of modulated photocurrents », *Philosophical Magazine B*, vol. 62, p. 29, 1990.
- [78] J. LUCKAS, S. KREMERS, D. KREBS, M. SALINGA, M. WUTTIG et C. LONGEAUD, « The influence of a temperature dependent band gap on the energy scale of modulated photo current experiments », *En cours de publication dans Journal of Applied Physics*, 2011.
- [79] M. STUTZMANN, W. B. JACKSON et C. C. TSAI, « Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon : A systematic study », *Physical Review B*, vol. 32, p. 23–47, 1985.
- [80] H. M. BRANZ, « Quantitative description of metastability in amorphous silicon », *Physical Review B*, vol. 59, p. 5498–5512, 1999.
- [81] O. SAADANE, *Etude du silicium polymorphe hydrogéné en couches minces pour applications photovoltaïques*. Thèse doctorat, Université Paris Sud XI, 2003.
- [82] C. LONGEAUD, D. ROY et O. SAADANE, « Role of interstitial hydrogen and voids in light-induced metastable defect formation in hydrogenated amorphous silicon : A model », *Physical Review B*, vol. 65, p. 085206, 2002.
- [83] M. MEAUDRE et R. MEAUDRE, « Determination of the capture cross sections of electrons in undoped hydrogenated amorphous silicon from the photoconductivity of and space-charge relaxation in n<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> structures ; the role of light exposure and annealing », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, p. 5663–5673, 2001.
- [84] C. LONGEAUD et J.-P. KLEIDER, « Density of states and capture cross-sections in annealed and light-soaked hydrogenated amorphous silicon layers », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 198-200, p. 355–358, 1996.
- [85] C. LONGEAUD, J. KLEIDER, P. ROCA I CABARROCAS, S. HAMMA, R. M. C et M. MEAUDRE, « Properties of a new a-Si :H-like material : hydrogenated polymorphous silicon », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, p. 96–99, 1998.
- [86] C. LONGEAUD, D. ROY et Z. T. HANGOUAN, « Evolution with light soaking of the conduction band tail of amorphous-silicon-like materials », *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 3604–3606, 2000.
- [87] R. BUTTÉ, R. MEAUDRE, M. MEAUDRE, S. VIGNOLI, C. LONGEAUD, J. P. KLEIDER et P. R. I CABARROCAS, « Some electronic and metastability properties of a new nanostructured material : Hydrogenated polymorphous silicon », *Philosophical Magazine Part B*, vol. 79 :7, p. 1079–1095, 1999.
- [88] A. ABRAMOV, A. KOSAREV et P. ROCA I CABARROCAS, « Kinetics of defects and electron, hole diffusion lengths during light soaking and consequent annealing », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 266-269, p. 419–422, 2000.
- [89] <http://www.lgep.supelec.fr/index.php?page=scm-logiciels>.
- [90] N. WYRSCH et A. SHAH, « Drift mobility and Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon », *Solid State Communications*, vol. 80, p. 807–809, 1991.
- [91] <http://www.solems.com/SAVOIR-FAIRE>.
- [92] M. Y. SORO, M. E. GUEUNIER-FARRET et J.-P. KLEIDER, « Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rate », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 023713, 2011.
- [93] <http://www.uni-solar.com>.
- [94] Y. TAWADA, M. KONDO, H. OKAMOTO et Y. HAMAKAWA, « Hydrogenated amorphous silicon carbide as a window material for high efficiency a-Si solar cells », *Solar Energy Materials*, vol. 6, p. 219–315, 1982.



---

## 3 - Interfaces a-Si :H/c-Si et hétérojonctions

---



Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les propriétés électroniques de volume du silicium cristallin et de couches standard de silicium amorphe hydrogéné. Pour la réalisation d'une cellule à hétérojonctions de silicium combinant ces deux semiconducteurs, il est primordial de contrôler les états d'interface entre les deux matériaux afin d'assurer le passage des porteurs de charge à la jonction. Dans ce chapitre, nous allons introduire les notions importantes relatives aux hétérojonctions de silicium. Nous aborderons les causes pouvant être à l'origine des limitations du transport électronique à l'interface, à travers la mise en oeuvre de techniques de caractérisations dites de "routine" et d'autres techniques développées au LGEP.

## 3.1 Description physique

### 3.1.1 Diagramme des bandes et courant d'obscurité

L'hétérojonction de silicium a-Si :H/c-Si résulte de la mise en contact des deux matériaux, par dépôt de silicium amorphe hydrogéné sur le substrat cristallin. Un modèle très répandu pour représenter le diagramme des bandes d'une hétérojonction de silicium est celui d'Anderson (règle de l'affinité électronique) [1]. D'après ce modèle, la différence d'énergie de gap entre les matériaux ( $E_{g,c-Si}=1,12$  eV,  $E_{g,a-Si:H}=1,75$  eV, à 300 K) implique la présence de désaccords des bandes de conduction et de valence à la jonction, contrairement aux homojonctions. Les diagrammes des bandes des hétérostructures avec silicium cristallin de type n et de type p sont indiqués respectivement sur les figures 3.1 (a) et (b). La présence de discontinuités à l'interface va jouer un rôle important dans les phénomènes de transport des charges. En effet, les porteurs minoritaires du silicium cristallin sont dans chaque cas (cristallin de type p comme de type n) confrontés à une barrière à l'interface, favorisant leur accumulation et pouvant être à l'origine de recombinaisons. D'autre part, les porteurs majoritaires du cristallin sont eux aussi face à une barrière, qui tend à les éloigner du matériau amorphe et améliorer leur collecte en face arrière. Enfin, on constate la présence d'une région d'inversion forte du cristallin à l'interface, pouvant favoriser le transport latéral (ce transport sera utilisé dans le cadre des études de conductance planaire, voir p.164). La hauteur de ces barrières peut donc favoriser autant les recombinaisons des porteurs que leur collecte, ce qui implique de développer une ingénierie des bandes afin de contrôler ces processus.

Aux grandeurs définies dans le chapitre précédent pour la construction du diagramme des bandes d'une homojonction (voir p.50), il convient de tenir compte des paramètres de chacun des matériaux (énergies de gap, affinités électroniques, dopage) et d'ajouter respectivement les discontinuités de bande de conduction  $\Delta E_c$  et de valence  $\Delta E_v$ . À partir de ces considérations et des représentations du diagramme des bandes, il est facile de calculer les valeurs de ces discontinuités en utilisant les paramètres des matériaux :

$$E_{g1} - E_{g2} = \Delta E_c + \Delta E_v, \quad (3.1)$$

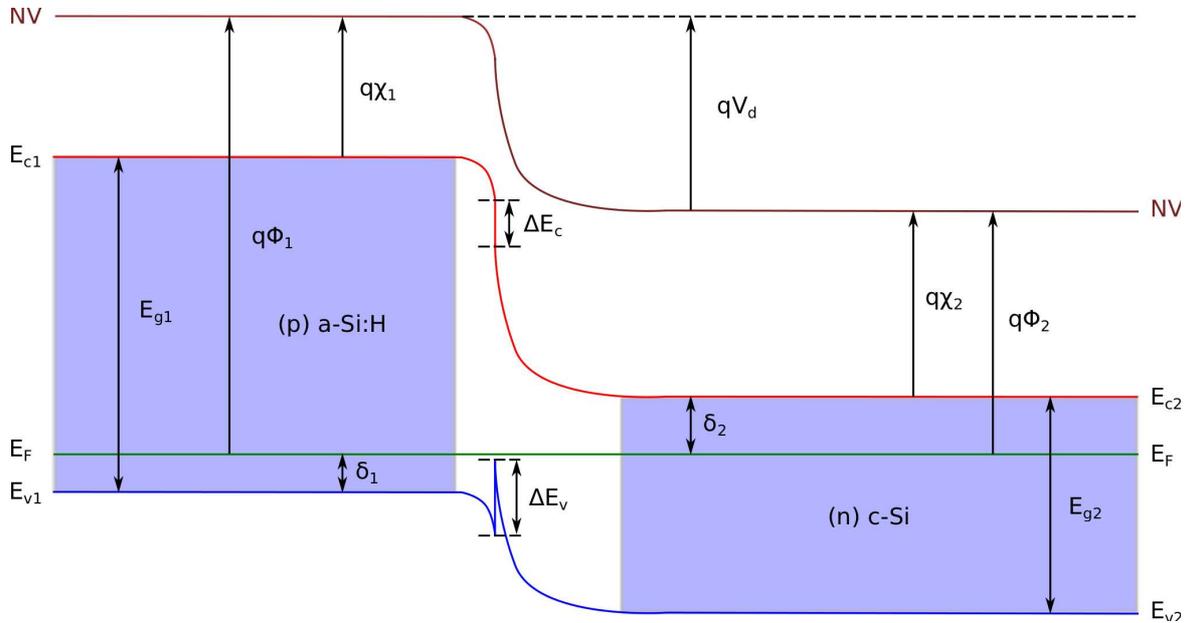
$$\Delta E_c = q(\chi_2 - \chi_1), \quad (3.2)$$

avec

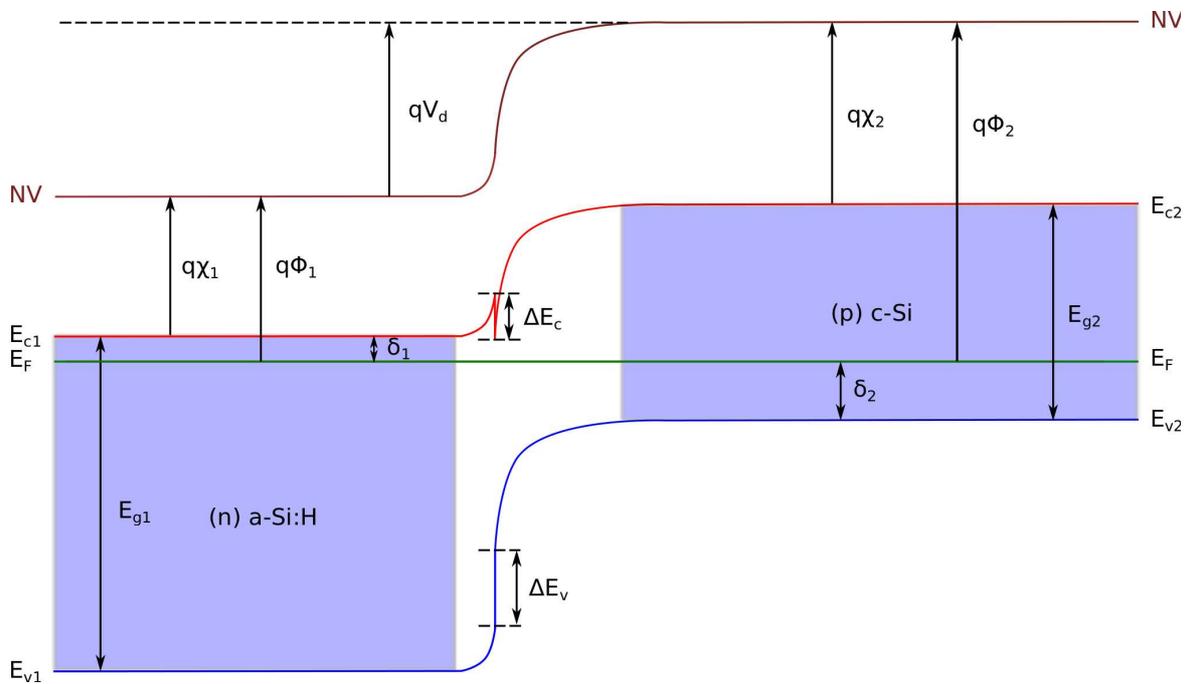
$$\left. \begin{aligned} -\Delta E_v &= E_{g2} - (\delta_1 + \delta_2) - qV_d \\ qV_d &= q(\phi_1 - \phi_2) \\ \delta_1 &= E_F - E_{v1} \\ \delta_2 &= q(\phi_2 - \chi_2) = E_{c2} - E_F = kT \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \end{aligned} \right\}, \text{ pour le cristallin de type n.} \quad (3.3)$$

et

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_v &= E_{g1} - (\delta_1 + \delta_2) - qV_d \\ qV_d &= q(\phi_2 - \phi_1) \\ \delta_1 &= q(\phi_1 - \chi_1) = E_{c1} - E_F \\ \delta_2 &= E_F - E_{v2} = kT \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right) \end{aligned} \right\}, \text{ pour le cristallin de type p,} \quad (3.4)$$



(a) *Silicium amorphe hydrogéné de type p et cristallin de type n.*



(b) *Silicium amorphe hydrogéné de type n et cristallin de type p.*

FIGURE 3.1 – Diagrammes des bandes pour des hétérojonctions de silicium (p) a-Si :H/(n) c-Si et (n) a-Si :H/(p) c-Si. La zone de charge d’espace (régions non grisées sur les schémas) s’étend dans chacun des matériaux. Les grandeurs indiquées sur le schéma sont décrites dans le texte.

Nous nous intéresserons aux structures à hétérojonctions avec silicium cristallin de type n car outre une longueur de diffusion des porteurs majoritaires plus élevée dans ce matériau, il a été montré que celui-ci permet en théorie d'obtenir de meilleurs résultats que pour la structure inverse, cela grâce à la valeur de  $\Delta E_v$  supérieure à celle de  $\Delta E_c$  [2].

Le courant seuil total d'une homojonction de silicium cristallin a été défini précédemment dans le cadre du modèle à 2 diodes (voir p.52). Prenons l'exemple d'une hétérojonction avec silicium cristallin de type n à l'équilibre thermodynamique ( $n_{i1}^2 = n_{01}p_{01}$ ,  $n_{i2}^2 = n_{02}p_{02}$ ), on peut écrire respectivement le courant seuil  $I_{01}$  pour la diffusion et  $I_{02}$  pour les générations/recombinaisons dans la zone de charge d'espace :

$$I_{01} = qSn_{01}\sqrt{\frac{D_n}{\tau_{n,eff}}} + qSp_{02}\sqrt{\frac{D_p}{\tau_{p,eff}}} \quad (3.5)$$

avec  $q$  la charge élémentaire,  $S$  la surface,  $D_n$  et  $D_p$  les coefficients de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium amorphe et le cristallin,  $\tau_{n,eff}$  et  $\tau_{p,eff}$  leurs durées de vie effectives, et

$$I_{02} = \frac{qSn_{i1}W_1}{2\tau_{recomb1}} + \frac{qSn_{i2}W_2}{2\tau_{recomb2}}, \quad (3.6)$$

avec  $W_1$  et  $W_2$  les largeurs de zone de charge d'espace respectivement dans le silicium amorphe et le silicium cristallin,  $\tau_{recomb1}$  et  $\tau_{recomb2}$  les durées de vie attribuées aux recombinaisons assistées par les défauts dans la zone de charge d'espace.

Pour une hétérojonction de silicium, les densités de porteurs intrinsèques  $n_{i1}$  et  $n_{i2}$  sont différentes, tandis que dans le cas d'une homojonction, ces expressions se simplifient tel que nous retrouvons les équations (2.33) et (2.34). De plus, il est important de faire remarquer que pour les deux types de structures le premier terme du courant  $I_{01}$  (lié à l'émetteur fortement dopé) est plusieurs ordres de grandeur inférieur au terme lié à l'absorbeur en raison du dopage (cas de l'homojonction) ou de l'énergie de gap (cas de l'hétérojonction) élevés de l'émetteur. D'autre part, on peut s'attendre à observer une composante  $I_{02}$  plus élevée pour l'émetteur amorphe que pour l'émetteur cristallin car les paramètres de transport du premier sont considérablement plus petits [3, 4, 5].

Enfin, la tension de circuit-ouvert peut être déterminée à partir de la valeur du photocourant,  $I_{ph}$ , et du courant  $I_{01}$  en utilisant la formule :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_{01}} + 1\right) \quad (3.7)$$

Pour une valeur de photocourant donnée, le  $V_{co}$  ne dépend donc que de la composante  $I_{01}$  du courant d'obscurité. Nous venons d'indiquer que cette valeur n'est liée qu'aux paramètres de la base dans les deux types de structures. On pourrait donc s'attendre à observer la même tension de circuit-ouvert pour une homojonction et une hétérojonction de silicium conçues à partir de wafers identiques. Et pourtant ce n'est pas le cas, les tensions de circuit-ouvert obtenues pour les meilleures structures à hétérojonctions sont souvent plus élevés (de plusieurs dizaines de millivolts) que celles obtenues pour les meilleures homojonctions de silicium [6]. Cette différence ne provient pas d'un effet des propriétés de volume de la base cristalline, mais des propriétés de transport dans la zone de charge d'espace. Les très bonnes passivations de surface réalisées pour le silicium cristallin par les couches minces de silicium amorphe hydrogéné sont à l'origine de ce résultat. En utilisant cette démarche, T. Schulze a d'ailleurs montré que les vitesses de recombinaison à la surface en face avant et en face arrière du silicium cristallin de la structure HIT de Sanyo sont inférieures à  $4 \text{ cm.s}^{-1}$  [7].

Nous avons donc mis en évidence deux points critiques pour la réalisation de cellules à hétérojonctions de silicium à haut rendement qui doivent être étudiés et maîtrisés : (1) les états de surface en face avant et en face arrière de la base, (2) l'interface entre l'émetteur amorphe et la base cristalline. Nous allons donc étudier ces deux points cruciaux dans ce chapitre.

### 3.1.2 Propriétés optiques et photocourant

Les propriétés optiques du silicium cristallin et d'une couche standard de silicium amorphe hydrogéné ont été introduites dans le chapitre précédent (voir p.45 et p.80). Nous allons appliquer ces résultats aux hétérojonctions de silicium a-SiH/c-Si.

La lumière incidente qui pénètre dans cette hétérostructure interagit d'abord avec la couche amorphe, puis avec le silicium cristallin. Nous considérons la composante du photocourant susceptible d'être générée dans le premier matériau ( $J_{ph,a-Si:H}$ ) et celle dans le second ( $J_{ph,c-Si}$ ). L'influence de l'épaisseur de l'émetteur amorphe sur ces deux composantes est représentée sur la figure 3.2, pour plusieurs valeurs d'épaisseur du silicium cristallin ( $100 \mu m$ ,  $200 \mu m$  et  $300 \mu m$ ). Le modèle utilisé pour le calcul est identique à celui du chapitre précédent, en supposant une transmission parfaite du flux lumineux à l'interface a-Si:H/c-Si, sans réflexions en face avant de la structure  $R_{FAV}=0$ , et en considérant une réflexion totale en face arrière  $R_{FAR}=1$ .

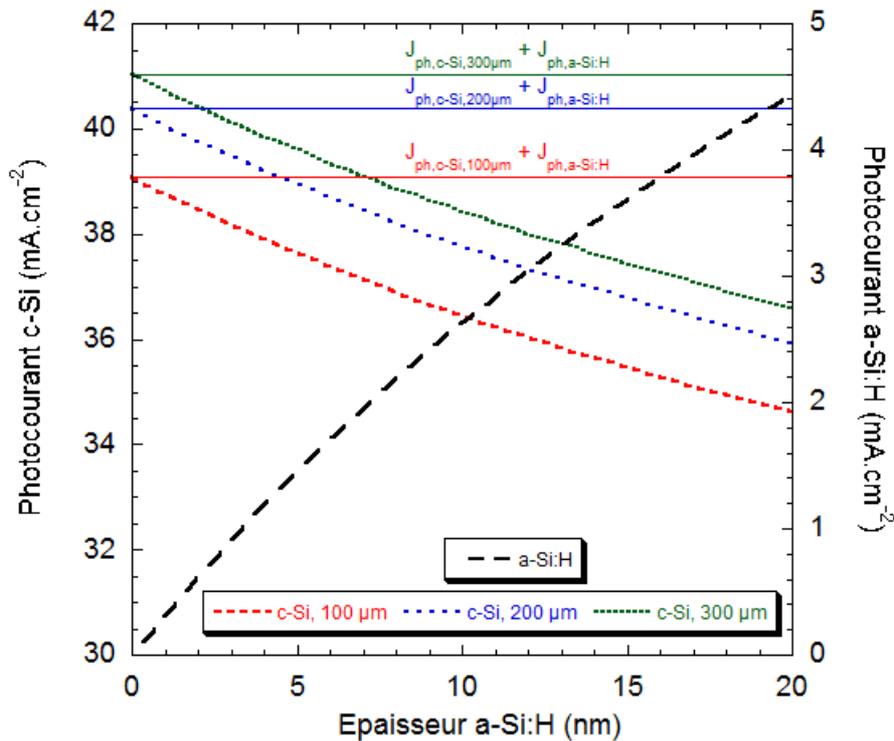


FIGURE 3.2 – Calcul des composantes du photocourant générées respectivement dans le silicium amorphe ( $J_{ph,a-Si:H}$ ) et dans le silicium cristallin ( $J_{ph,c-Si}$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche amorphe. Le calcul est effectué pour une simple hétérojonction sous l'éclairage AM1.5, avec  $R_{FAV}=0$ ,  $R_{FAR}=1$ , et une transmission idéale à l'interface des deux matériaux.

Le photocourant maximal pouvant être généré dans le silicium cristallin diminue fortement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche amorphe. On calcule des diminutions de 3,5 %, 6,4 %, et

8,8 % et 9,7 % du courant photogénéré dans un wafer de silicium cristallin épais de 300  $\mu m$ , pour des épaisseurs respectives de 5 nm, 10 nm, 15 nm et 20 nm de silicium amorphe en face avant. Ces pertes dans le cristallin sont couplées avec des augmentations des composantes obtenues dans la couche de silicium amorphe hydrogéné. Néanmoins, les propriétés de transport électronique du silicium amorphe hydrogéné dopé sont très mauvaises pour les porteurs minoritaires. Ainsi, dans le cas de couches minces dans lesquelles la densité d'états dans le gap est très élevée, les porteurs minoritaires photogénérés risquent de se recombiner et de disparaître en totalité avant d'être collectés. Pour une hétérojonction de silicium réalisée avec du silicium cristallin de qualité électronique où les recombinaisons d'interface sont nulles, le courant de court-circuit susceptible d'être mesuré à ses bornes est donc compris entre la valeur de photocourant total ( $J_{ph,a-Si:H} + J_{ph,c-Si}$ ) et la composante du silicium cristallin seule. Cette valeur est pondérée par les propriétés de transport de la couche amorphe. D'après les résultats expérimentaux, on note bien une diminution de  $J_{ph}$  lorsqu'on augmente l'épaisseur de a-Si :H. Ceci semble indiquer qu'on ne récupère pas (ou très mal) les porteurs photogénérés dans le a-Si :H, et que  $J_{ph,totale}$  est très proche de  $J_{ph,c-Si}$  [8].

Enfin, il est important de rappeler que les propriétés optiques du silicium amorphe peuvent varier en fonction des conditions de fabrication. Nous avons considéré les propriétés optiques d'une couche de silicium amorphe hydrogéné standard. Une autre voie étudiée pour limiter les pertes optiques entraînées par ces couches amorphes hydrogénées est de diminuer leur coefficient d'absorption en augmentant leur gap par exemple. Des résultats prometteurs sont obtenus en insérant de l'oxygène ou du carbone dans les couches [9, 10, 11, 12].

Parmi les paramètres importants qui peuvent limiter les performances d'une cellule photovoltaïque, on distingue la durée de vie effective des porteurs minoritaires photogénérés. Cette grandeur dépend des phénomènes de recombinaison ayant lieu dans le matériau, aux interfaces entre les différents matériaux et aux surfaces comme nous allons le voir dans cette partie.

### 3.1.3 Notions de durées de vie

Dans l'étude des matériaux semiconducteurs pour le photovoltaïque, le taux de recombinaison des porteurs minoritaires est un paramètre primordial qui doit être minimisé pour assurer leur collecte à la surface du composant. Ici nous prendrons l'exemple d'un matériau dopé n. Le taux de recombinaison correspond à la quantité de porteurs minoritaires en excès (les trous dans le cas proposé,  $\Delta p$ ) qui se recombinent par unité de temps et de volume. Il est défini par :

$$U = \frac{\Delta p}{\tau}, \quad (3.8)$$

où le terme  $\tau$  est couramment appelé durée de vie. Les différents phénomènes de recombinaison concurrents (radiatif, Auger ou Shockley-Read-Hall (SRH)) pouvant avoir lieu sont décrits dans la suite.

#### 3.1.3.1 Durée de vie radiative

Une recombinaison radiative bande à bande correspond à la transition d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence avec émission d'un photon comme représenté sur la figure 3.3. Le taux de recombinaison radiative est proportionnel aux concentrations de porteurs dans leurs bandes respectives :

$$U_{Rad} = Bnp, \quad (3.9)$$

où  $B$  est une constante qui dépend du matériau.

Le gap du silicium cristallin est indirect, ce qui implique la présence d'une troisième particule (le phonon) pour respecter la conservation du moment. Les recombinaisons radiatives y sont donc moins courantes que dans les matériaux à gap direct (dont on pourra utiliser cette propriété pour la fabrication de diodes électroluminescente ou LEDs). En effet, le coefficient de recombinaison radiative mesuré pour le silicium cristallin vaut  $9,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [13] alors qu'il vaut  $7,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le GaAs [14]. De plus, il a été montré que sa valeur diminue assez fortement lorsque le niveau d'injection ou le dopage ont des valeurs supérieures à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K (sa valeur est divisée par 2 lorsque  $N_{dopage}$  ou  $\Delta p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , et diminue à niveau d'injection et de dopage plus faibles à plus basse température) [15]. Dans notre cas, nous nous situons généralement au-dessous de ces valeurs et pouvons donc conserver la valeur de B constante.

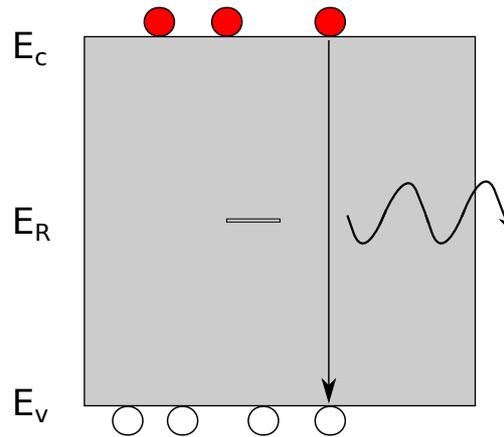


FIGURE 3.3 – Représentation simplifiée de la recombinaison radiative. Un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence se recombinent, émettant un photon d'énergie égale à  $E_g$ . Le silicium ayant un gap indirect, ce type de recombinaison nécessite la présence d'un phonon pour satisfaire la conservation du moment.

Sous éclaircissement, les concentrations d'électrons et de trous s'écrivent respectivement  $n = n_0 + \Delta n$ ,  $p = p_0 + \Delta p$ , avec  $n_0$  et  $p_0$  les concentrations à l'équilibre, et  $\Delta n$  et  $\Delta p$  les excès de porteurs générés par la lumière. Le matériau considéré étant de type n, on a donc  $n_0 = N_d$  et  $p_0 = n_i^2/N_d \ll \Delta p$ . D'autre part, en supposant un niveau d'injection tel que  $\Delta p = \Delta n$ , le taux de recombinaison radiative se réécrit :

$$U_{Rad} = B(N_d + \Delta p)\Delta p. \quad (3.10)$$

En substituant ce taux de recombinaison dans l'équation (3.8), on écrit la durée de vie radiative dans notre cas :

$$\tau_{Rad} = \frac{\Delta p}{B\Delta p(N_d + \Delta p)}, \quad (3.11)$$

$$= \frac{1}{B(N_d + \Delta p)}. \quad (3.12)$$

Selon la concentration de porteurs photogénérés dans le volume (faible injection notée fi :  $\Delta p \ll N_d$ , haute injection notée hi :  $\Delta p \gg N_d$ ), l'expression (3.12) se simplifie :

$$\tau_{Rad,fi} = \frac{1}{BN_d}, \quad (3.13)$$

et

$$\tau_{Rad,hi} = \frac{1}{B\Delta p}. \quad (3.14)$$

À faible niveau d'injection de porteurs dans le matériau, la durée de vie radiative ne dépend pas de la concentration de porteurs mais uniquement du dopage  $N_d$ , tandis qu'à forte injection le terme devient indépendant du dopage et décroît en  $\Delta p^{-1}$  (la valeur de B dépend aussi de  $\Delta p$  mais cette dépendance n'apparaît qu'à des niveaux d'injection supérieurs à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [15]. Il est donc raisonnable de conserver cette valeur constante dans notre cas.). Pour un wafer de silicium cristallin dopé n tel que  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , on calcule la saturation de la durée de vie radiative  $\tau_{Rad,fi} = 105,2 \text{ ms}$ .

### 3.1.3.2 Durée de vie Auger

La recombinaison Auger intervient lorsqu'une paire électron-trou se recombine en transférant son énergie cinétique à une autre charge libre (électron ou trou). La figure 3.4 donne un exemple de ce type de transition bande à bande pour le cas d'un transfert d'énergie à un électron libre. Le taux de recombinaison Auger étant un mécanisme impliquant trois particules, il est donc proportionnel aux produits des concentrations  $n^2p$  (transition pour les électrons,  $U_{eeh}$ ) et  $np^2$  (transition pour les trous,  $U_{ehh}$ ) pondérés par les coefficients Auger :

$$U_{Aug} = U_{eeh} + U_{ehh} = C_n n^2 p + C_p n p^2, \quad (3.15)$$

où  $C_n$  et  $C_p$  sont respectivement les coefficients Auger pour les électrons et les trous et sont donnés à  $C_n \in [1,7;2,8] \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C_p \in [0,99;1,2] \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  [16], et les indices  $eeh$  et  $ehh$  correspondent respectivement au transfert d'énergie de la paire électron-trou recombinante à un électron libre et à un trou libre.

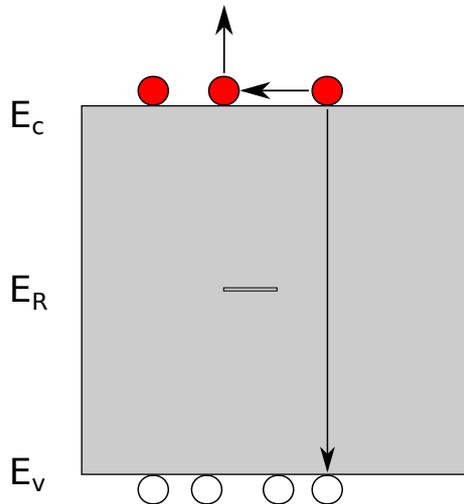


FIGURE 3.4 – Représentation simplifiée de recombinaison Auger faisant intervenir deux électrons de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. Dans cet exemple, un des électrons transfère son énergie au deuxième sous forme d'énergie cinétique et se recombine avec le trou sans émission de photon.

On extrait la durée de vie Auger à partir des équations (3.8) et (3.15). Dans notre cas, celle-ci se développe comme suit :

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta p}{C_n n^2 p + C_p n p^2}, \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\Delta p}{C_n (N_d + \Delta n)^2 (p_0 + \Delta p) + C_p (N_d + \Delta n) (p_0 + \Delta p)^2}, \\ &= \frac{\Delta p}{C_n (N_d + \Delta n)^2 \Delta p + C_p (N_d + \Delta n) \Delta p^2}, \quad , (p_0 \ll \Delta p), \\ &= \frac{1}{C_n (N_d + \Delta p)^2 + C_p (N_d + \Delta p) \Delta p}, \quad , (\Delta p = \Delta n). \end{aligned} \quad (3.17)$$

De cette dernière expression on trouve les valeurs pour les régimes de faible et haute injection [17, 18] :

$$\tau_{Aug,fi} = \frac{1}{C_n N_d^2}, \quad (3.18)$$

et

$$\tau_{Aug,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta p^2}, \quad (3.19)$$

$$= \frac{1}{C_a \Delta p^2}, \quad (3.20)$$

où  $C_a = C_n + C_p$  est le coefficient Auger ambipolaire.

Comme pour la durée de vie radiative, on constate une valeur maximale de la durée de vie Auger à basse injection, qui est donnée par le dopage et un des coefficients Auger ( $C_n$  pour du silicium cristallin de type n). Pour un wafer dopé n avec  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , on trouve  $\tau_{Aug,fi} = 3,57 \text{ s}$ . D'après ce résultat, la durée de vie Auger serait encore plus élevée que la durée de vie radiative à basse injection. Néanmoins, cette valeur doit être prise avec beaucoup de précaution car la détermination des paramètres Auger a été faite pour des dopages supérieurs à  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ceci nous amène à des travaux plus récents ayant permis une nouvelle formulation du taux de recombinaison Auger.

Les coefficients Auger ont été mesurés par Dzierwicz et Schmid pour le silicium cristallin pour des densités de dopage supérieures à  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [16], les auteurs indiquant que ces paramètres dépendent très peu de la température dans le domaine de validité. Par la suite, Altermatt et al. ont élargi la gamme de validité de ces coefficients aux densités de dopage supérieures à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Un point important de cette nouvelle paramétrisation est l'introduction de termes attribués aux effets coulombiens (la concentration de trous est supérieure à la moyenne dans une région où se situe un électron, par exemple) qui dépendent de la concentration de porteurs et de la température [19]. Les auteurs ont introduit des coefficients Auger modifiés en conséquence :

$$C_n^* = C_n g_{eeh}, \quad (3.21)$$

$$= C_n \left[ 1 + (235548 \times T^{-1,5013} - 1) \times (1 - th[(\frac{n}{5 \times 10^{16}})^{0,341}]) \right], \quad (3.22)$$

$$C_p^* = C_p g_{ehh}, \quad (3.23)$$

$$= C_p \left[ 1 + (564812 \times T^{-1,6546} - 1) \times (1 - th[(\frac{p}{5 \times 10^{16}})^{0,291}]) \right]. \quad (3.24)$$

Plus récemment encore, une paramétrisation du taux de recombinaison Auger à 300 K a été proposée par Kerr et Cuevas [20]. Cette expression, valide pour une large gamme de concentration de dopants (types n et p) et tenant compte des interactions coulombiennes entre les charges s'écrit :

$$U_{Aug,Kerr} = np \left( 1,8 \times 10^{-24} n_0^{0,65} + 6 \times 10^{-25} p_0^{0,65} + 3 \times 10^{-27} \Delta p^{0,8} \right). \quad (3.25)$$

Combinée avec l'équation (3.8), on en déduit la durée de vie Auger :

$$\tau_{Aug,Kerr} = \frac{1}{(N_d + \Delta p) \left( 1,8 \times 10^{-24} n_0^{0,65} + 6 \times 10^{-25} p_0^{0,65} + 3 \times 10^{-27} \Delta p^{0,8} \right)}. \quad (3.26)$$

On peut réduire cette nouvelle expression, dans les régimes de faible et de forte injection à :

$$\tau_{Aug,Kerr,fi} = \frac{1}{1,24 \times 10^{-24} N_d^{1,65}}, \quad (3.27)$$

et

$$\tau_{Aug,Kerr,hi} = \frac{1}{3 \times 10^{-27} \Delta p^{1,8}}. \quad (3.28)$$

On calcule la valeur limite  $\tau_{Aug,Kerr,fi} = 98,8$  ms dans le cas du wafer avec  $N_d = 10^{15} \text{cm}^{-3}$  (valeur très inférieure à la première estimation  $\tau_{Aug,fi} = 3,57$  s). Enfin, Kerr et Cuevas indiquent qu'ils ont utilisé le coefficient de recombinaison radiatif,  $B = 9,5 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour affiner leur paramétrisation, et qu'il est préférable d'intégrer la recombinaison radiative dans leur expression, et d'introduire une durée de vie intrinsèque  $\tau_{intr,Kerr}$  :

$$\frac{1}{\tau_{intr,Kerr}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug,Kerr}}, \quad (3.29)$$

$$\tau_{intr,Kerr} = \frac{1}{(N_d + \Delta p) \left( 1,8 \times 10^{-24} n_0^{0,65} + 6 \times 10^{-25} p_0^{0,65} + 3 \times 10^{-27} \Delta p^{0,8} + 9,5 \times 10^{-15} \right)}. \quad (3.30)$$

### 3.1.3.3 Durée de vie Shockley-Read-Hall

Les défauts présents dans le volume (atomes dopant, impuretés métalliques, etc.) peuvent jouer le rôle de centres recombinants pour les charges libres comme le montre la figure 3.5. Selon le niveau énergétique introduit par le défaut et les paramètres de section efficace de capture, un type de porteur peut être plus facilement capturé qu'un autre. Le taux de recombinaison via des défauts dans le gap plus connu sous le nom Shockley-Read-Hall (ou SRH) décrit ces phénomènes.

Les densités de centres recombinants occupés et vides s'écrivent respectivement  $N_{RO} = N_R f_R$  et  $N_{RV} = N_R (1 - f_R)$  avec  $f_R$  la fonction d'occupation d'un centre recombinant, c'est-à-dire la probabilité que le défaut situé à l'énergie  $E_R$  soit occupé par un électron. En négligeant les problèmes de dégénérescence,  $f_R$  est donnée par [14] :

$$f_R = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_R - E_F}{kT}}} \quad (3.31)$$

où  $E_R$  est le niveau d'énergie du centre recombinant et  $E_F$  le niveau de Fermi.

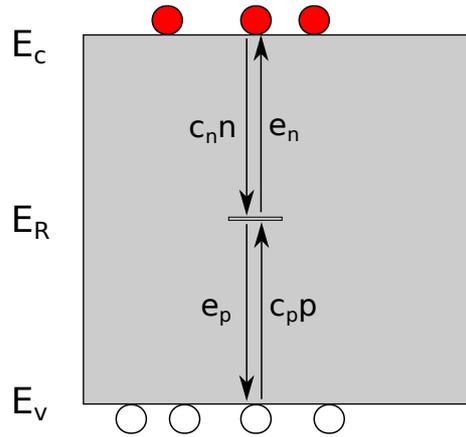


FIGURE 3.5 – Représentation simplifiée des échanges entre porteurs libres et un défaut à l'énergie  $E_R$ , dans le cadre de la théorie de Shockley-Read-Hall.

Les taux de recombinaison pour les électrons ( $r_n$ ) et les trous ( $r_p$ ) s'écrivent :

$$\begin{aligned} r_n &= c_n n N_{RV} - e_n N_{RO}, \\ &= N_R [c_n n (1 - f_R) - e_n f_R], \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} r_p &= c_p p N_{RO} - e_p N_{RV}, \\ &= N_R [c_p p f_R - e_p (1 - f_R)], \end{aligned} \quad (3.33)$$

avec  $c_n = v_{th} \sigma_n$  et  $c_p = v_{th} \sigma_p$  les coefficients de capture des électrons et des trous respectivement (voir les représentations sur la figure 3.5),  $v_{th} \approx 10^7$  cm.s<sup>-1</sup> (à 300 K) la vitesse thermique des porteurs prise identique pour les électrons et les trous et  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  les sections efficaces de capture des électrons et des trous.

À l'équilibre  $n = n_0 = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}$ ,  $p = p_0 = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}$ ,  $r_n = r_p = 0$ , on trouve alors les taux d'émission :

$$\begin{aligned} e_n &= c_n n_0 \frac{1 - f_R}{f_R}, \\ &= c_n N_c e^{-\frac{E_c - E_R}{kT}}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} e_p &= c_p p_0 \frac{f_R}{1 - f_R}, \\ &= c_p N_v e^{-\frac{E_R - E_v}{kT}}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Les expressions pour les taux de recombinaison deviennent :

$$r_n = N_R c_n [n (1 - f_R) - N_c e^{-\frac{E_c - E_R}{kT}} f_R], \quad (3.36)$$

$$r_p = N_R c_p [p f_R - N_v e^{-\frac{E_R - E_v}{kT}} (1 - f_R)]. \quad (3.37)$$

Pour recombiner une paire électron-trou, il faut que les taux de recombinaison des électrons et des trous soit identiques  $r = r_n = r_p$ . En égalisant les équations (3.36) et (3.37), la fonction d'occupation du centre de recombinaison devient :

$$f_R = \frac{nc_n + c_p N_v e^{-\frac{E_R - E_v}{kT}}}{c_n(n + N_c e^{-\frac{E_c - E_R}{kT}}) + c_p(p + N_v e^{-\frac{E_R - E_v}{kT}})}. \quad (3.38)$$

Enfin, en explicitant (3.38) dans les expressions des taux de recombinaison, on trouve le taux de recombinaison Shockley-Read-Hall :

$$U_{SRH} = c_n c_p N_R \frac{np - n_i^2}{c_n(n + N_c e^{-\frac{E_c - E_R}{kT}}) + c_p(p + N_v e^{-\frac{E_R - E_v}{kT}})}, \quad (3.39)$$

$$= v_{th} N_R \frac{(np - n_i^2)}{\frac{n+n_1}{\sigma_p} + \frac{p+p_1}{\sigma_n}}, \quad (3.40)$$

où  $n_1 = N_c e^{-\frac{E_c - E_R}{kT}}$  et  $p_1 = N_v e^{-\frac{E_R - E_v}{kT}}$ .

En introduisant l'équation (3.40) dans (3.8), on détermine l'expression pour la durée de vie SRH :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta p}{v_{th} N_R (np - n_i^2)} \times \left( \frac{n + n_1}{\sigma_p} + \frac{p + p_1}{\sigma_n} \right) \quad (3.41)$$

$$= \frac{\Delta p}{v_{th} N_R [(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_0 p_0]} \times \left( \frac{n_0 + \Delta n + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_0 + \Delta p + p_1}{\sigma_n} \right), \quad (3.42)$$

Soit en prenant  $\Delta n = \Delta p$ ,

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{v_{th} N_R [N_d + p_0 + \Delta p]} \times \left( \frac{N_d + \Delta p + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_0 + \Delta p + p_1}{\sigma_n} \right). \quad (3.43)$$

En posant  $\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_R}$  et  $\tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_R}$ , on peut réécrire l'équation (3.42) :

$$\tau_{SRH} = \tau_{p0} \left( \frac{N_d + \Delta p + n_1}{N_d + p_0 + \Delta p} \right) + \tau_{n0} \left( \frac{p_0 + \Delta p + p_1}{N_d + p_0 + \Delta p} \right). \quad (3.44)$$

Enfin, l'expression de la durée de vie SRH se simplifie aux faibles (fi) et hauts (hi) niveaux d'injections :

$$\tau_{SRH,fi} = \tau_{p0} \left( 1 + \frac{n_1}{N_d} \right) + \tau_{n0} \left( \frac{p_1}{N_d} \right), \quad (3.45)$$

et

$$\tau_{SRH,hi} = \tau_{p0} + \tau_{n0}. \quad (3.46)$$

Pour les wafers de silicium cristallin de très bonne qualité, on considère très souvent que les défauts introduisent des niveaux d'énergie près du milieu du gap, on trouve alors  $n_1 = 1,04 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  et  $p_1 = 1,13 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K, valeurs très faibles par rapport à la densité d'atomes dopants généralement introduite. Ainsi, la durée de vie SRH est égale à  $\tau_{p0}$  à faible injection de porteurs dans le matériau. On pourra trouver une étude détaillée sur cette composante dans [21].

### 3.1.3.4 Durée de vie en volume

Le taux de recombinaison global dans le volume,  $U_{Bulk}$ , est donné par la somme des taux de recombinaisons décrits ci-dessus, c'est-à-dire :

$$U_{Bulk} = U_{Rad} + U_{Aug} + U_{SRH}, \quad (3.47)$$

et la durée de vie de volume résultante,  $\tau_{Bulk}$ , est déduite des équations (3.47) et (3.8) :

$$\frac{1}{\tau_{Bulk}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}. \quad (3.48)$$

La durée de vie de volume  $\tau_{Bulk}$  et chacune de ses composantes ( $\tau_{Aug} = \tau_{Aug,Kerr}$  dans cet exemple) sont indiquées à la température ambiante pour un wafer dopé n en fonction du niveau d'injection (pour  $N_d=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) et en fonction du dopage (pour  $\Delta p=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) respectivement sur les figures 3.6 (a) et (b). Pour la durée de vie SRH, nous avons considéré un seul type de défauts placé au milieu du gap et des paramètres de recombinaison tels que  $\tau_{n0}=20 \text{ ms}$  et  $\tau_{p0}=1 \text{ ms}$  ( $N_R=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\sigma_p=10^{-14}$  et  $\frac{\sigma_p}{\sigma_n}=20$ ). Nous retrouvons les dépendances indiquées précédemment pour chaque terme de durée de vie, la durée de vie de volume étant limitée par le terme le plus petit. Ainsi, celle-ci est égale à la durée de vie SRH à faible niveau d'injection (avec les valeurs prises dans cet exemple), et par le terme de durée de vie associé aux recombinaisons Auger à fort niveau d'injection de porteurs. D'autre part, la durée de vie de volume est plus élevée pour des wafers faiblement dopés, car moins défectueux.

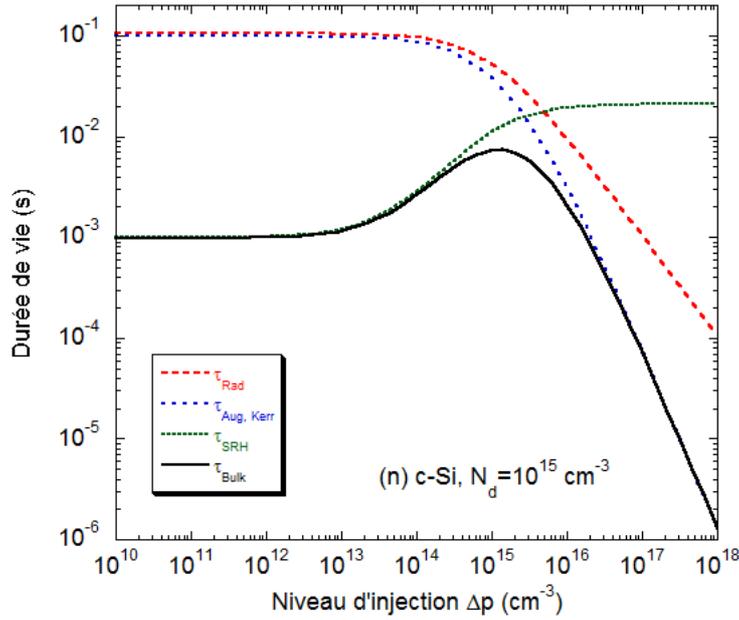
Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux interactions des porteurs dans le volume du silicium cristallin pour décrire leur durée de vie. Or, il convient d'ajouter un dernier terme pour définir la durée de vie effective : le terme lié aux recombinaisons aux surfaces, qui peut s'avérer très limitant lorsque les surfaces ne sont pas correctement traitées.

### 3.1.3.5 Limitations aux surfaces

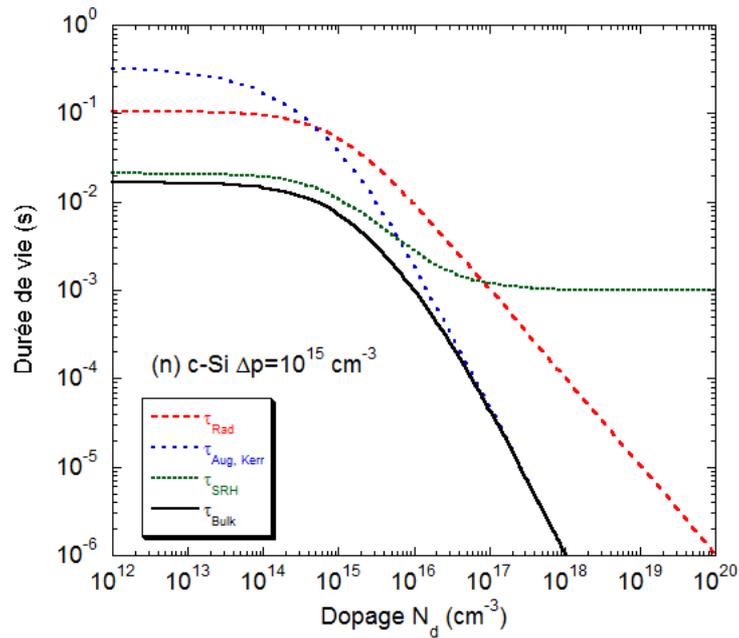
Les principales sources de recombinaisons à la surface d'un wafer de silicium cristallin non traité sont de deux types : (1) liaisons pendantes des atomes de surface, (2) impuretés métalliques laissées lors de la découpe du wafer. Il est donc essentiel de savoir traiter correctement ces défauts (les passiver) avant de constituer la jonction car ceux-ci peuvent s'avérer très recombinants. Ces recombinaisons assistées par les défauts sont définies de la même manière que les défauts de volume considérés pour les recombinaisons de type Shockley-Read-Hall. On définit ainsi le taux de recombinaison à la surface, avec une expression équivalente à l'équation (3.40) :

$$U_{Surf} = \frac{(n_S p_S - n_i^2)}{\frac{n_S + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_S + p_1}{S_{n0}}}, \quad (3.49)$$

où  $S_{n0} = v_{th} N_{SR} \sigma_n$  et  $S_{p0} = v_{th} N_{SR} \sigma_p$  sont les vitesses de recombinaison de surface fondamentales des électrons et des trous,  $N_{SR}$  la densité surfacique de défauts et  $n_S$  et  $p_S$  les densités surfaciques d'électrons et de trous.



(a) Paramétrisation des différentes composantes de la durée de vie en volume dans un wafer de silicium cristallin de type n ( $N_d=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction de la concentration de porteurs minoritaires.



(b) Évolution des différentes composantes de la durée de vie en volume dans un wafer de silicium cristallin de type n en fonction de la concentration en atomes dopants, pour un niveau d'injection de porteurs minoritaires  $\Delta p=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , et des durées de vie SRH pour les électrons et les trous  $\tau_{n0}=20 \text{ ms}$  et  $\tau_{p0}=1 \text{ ms}$  avec un défaut au milieu du gap.

FIGURE 3.6 – Calculs de l'évolution de la durée de vie en fonction (1) de la densité de porteurs minoritaires injectés dans le matériau, (2) de la densité de dopants introduits.

Pour un matériau cristallin dopé n tel que  $n_0 = N_d \gg p_0$  et  $p_1 \gg p_0$ , l'équation (3.49) peut se simplifier à basse injection de porteurs ( $n_S = n_0 + \Delta n_S$ ,  $p_S = p_0 + \Delta p_S$  et  $\Delta n_S = \Delta p_S$ ) :

$$U_{Surf,fi} = \frac{N_d \Delta p_S}{\frac{N_d + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_1}{S_{n0}}}, \quad (3.50)$$

$$= \frac{S_{p0}}{1 + \frac{1}{N_d}(n_1 + \frac{S_{p0}}{S_{n0}}p_1)} \Delta p_S. \quad (3.51)$$

À forte injection, on trouve :

$$U_{Surf,hi} = \frac{S_{n0} S_{p0}}{S_{n0} + S_{p0}} \Delta p_S. \quad (3.52)$$

De manière analogue à l'équation (3.8), on peut définir le taux de recombinaison à la surface en introduisant la vitesse de recombinaison à la surface  $S$  :

$$U_{Surf} = S \Delta p_S. \quad (3.53)$$

En analysant ces expressions, on remarque que le taux de recombinaison à la surface dépend donc des vitesses de recombinaison de surface de chaque type de porteur mais aussi de leurs densités à cet endroit. Une technique permettant de diminuer ce type de recombinaisons est d'appliquer une charge fixe à la surface visant à diminuer ces densités de porteurs. Elle est connue sous le nom de passivation par effet de champ [22]. Les couches de silicium amorphe dopées peuvent induire de telles charges à la surface provoquant une inversion ou une accumulation de charges dans le silicium cristallin (voir p.114).

En réalité, les défauts de surface introduisent des niveaux d'énergie distribués dans tout le gap du cristallin (analogie possible avec la densité d'états du silicium amorphe), la densité d'états surfaciques définie ci-dessus est donc une valeur intégrée sur toute la distribution énergétique des défauts  $D_{it}(E)$  :  $N_{SR} = \int_{E_v}^{E_c} D_{it}(E) dE$ . Il en est de même pour les sections efficaces de capture des électrons et des trous, qui peuvent aussi dépendre de l'énergie. Néanmoins, nous considérerons le plus souvent ces grandeurs indépendantes de l'énergie.

### 3.1.3.6 Durée de vie effective

Le taux de recombinaison effectif des porteurs tient compte de toutes les contributions définies dans les paragraphes précédents. Il est égal à la somme des taux de recombinaison de volume et sur chacune des deux faces du wafer de silicium :

$$U_{Eff} = \frac{1}{d_{c-Si}} \left( \int_{-d_{c-Si}/2}^{d_{c-Si}/2} U_{Bulk}(x) dx + U_{Surf,FAV} + U_{Surf,FAR} \right), \quad (3.54)$$

où  $d_{c-Si}$  est l'épaisseur du wafer et  $U_{Surf,FAV}$  et  $U_{Surf,FAR}$  sont respectivement les taux de recombinaison en face avant et en face arrière.

Ce taux de recombinaison effectif est donc une valeur moyennée sur l'épaisseur  $d_{c-Si}$ , telle que  $U_{Eff} = \frac{\Delta p_{av}}{\tau_{Eff}}$  et où  $\Delta p_{av}$  est la concentration moyenne de trous en excès dans le volume. L'équation (3.54) peut être réécrite en remplaçant les différentes grandeurs :

$$\frac{\Delta p_{av}}{\tau_{Eff}} = \frac{1}{d_{c-Si}} \left( \int_{-d_{c-Si}/2}^{d_{c-Si}/2} \frac{\Delta p(x)}{\tau_{Bulk}(\Delta p)} dx + S_{FAV} \Delta p(-d_{c-Si}/2) + S_{FAR} \Delta p(d_{c-Si}/2) \right). \quad (3.55)$$

On trouve enfin que dans le cas particulier où  $\tau_{Bulk}$  est indépendant du niveau d'injection d'une part (ce qui est vrai pour les faibles et moyennes injections lorsque le matériau est très peu défectueux), et  $S_{FAV} = S_{FAR}$  tandis que  $\Delta p_{av} = \frac{\Delta p(-d_{c-Si}/2) + \Delta p(d_{c-Si}/2)}{2}$  d'autre part, alors l'équation (3.55) peut se simplifier sous la forme [23] :

$$\frac{1}{\tau_{Eff}} = \frac{1}{\tau_{Bulk}} + \frac{2S}{d_{c-Si}}. \quad (3.56)$$

Cette approche est très qualitative. En réalité, il est plus correct de résoudre les équations de continuité dans un semiconducteur excité, en tenant compte des conditions aux limites à la surface. Ce développement mène à une expression générale pour la durée de vie effective des porteurs minoritaires [24, 25] :

$$\frac{1}{\tau_{Eff}} = \frac{1}{\tau_{Bulk}} + \alpha_0^2 D, \quad (3.57)$$

où  $\alpha_0$  est l'inverse d'une longueur caractéristique, solution de :

$$\tan(\alpha_0 d_{c-Si}) = \frac{S_{FAV} + S_{FAR}}{\alpha_0 D - \frac{S_{FAV} S_{FAR}}{\alpha_0 D}}, \quad (3.58)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires (qui devient le coefficient ambipolaire en régime de forte injection).

L'équation (3.57) se met sous la forme de l'expression (3.56) (avec une erreur de 4 % par rapport à la solution générale) si  $S_{FAV} = S_{FAR} = S$  et  $S d_{c-Si}/D < 0,25$ <sup>1</sup>. Dans le cas où la valeur de  $S$  est très grande, le terme de durée de vie de surface devient indépendant de  $S$  et tend vers  $\frac{1}{D} \left(\frac{d_{c-Si}}{\pi}\right)^2$ <sup>2</sup>. Finalement, il est possible de définir un terme de durée de vie lié aux recombinaisons de surface, et en retenir les expressions approchées (cela introduit une erreur de 5 % par rapport à la solution générale) [25] :

$$\begin{aligned} \tau_S &= \frac{d_{c-Si}}{2S} + \frac{1}{D} \left(\frac{d_{c-Si}}{\pi}\right)^2 & \text{si } S_{FAV} = S_{FAR}, \\ \tau_S &= \frac{d_{c-Si}}{S} + \frac{4}{D} \left(\frac{d_{c-Si}}{\pi}\right)^2 & \text{si } S_{FAV} = 0 \text{ ou } S_{FAR} = 0. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Dans le paragraphe précédent, nous avons évoqué très brièvement la passivation de la surface des wafers de silicium par effet de champ. Il est important de signaler que plusieurs modèles ont été développés pour tenter de déterminer la charge présente à la surface à partir de la durée de vie effective mesurée pour des wafers de silicium dont chaque face a été passivée de la même manière (structure symétrique) [22, 18, 26, 27, 28]. Le calcul de cette charge (et des vitesses de recombinaison de surface fondamentales des électrons et des trous  $S_{n0}$  et  $S_{p0}$ ) est effectué à l'aide d'outils numériques.

Les différentes contributions à la durée de vie effective des porteurs minoritaires ayant été introduites dans les paragraphes précédents, nous décrivons maintenant diverses techniques de caractérisation de ce paramètre. Dans un premier temps, nous aborderons les techniques largement utilisées pour déterminer la durée de vie effective pour les wafers de silicium cristallin et dites "techniques de routine". Ensuite, nous détaillerons les bancs de mesures développés en grande partie au cours de cette thèse, pour la détermination de la durée de vie effective à partir de mesures optiques et/ou

1. Pour  $D=10 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $d_{c-Si}=250 \text{ }\mu\text{m}$ , on calcule  $S < 100 \text{ cm}.\text{s}^{-1}$ . Les vitesses de recombinaisons à la surface atteintes avec les passivations par couches minces de silicium amorphe hydrogéné sont très souvent inférieures à cette valeur.

2. On le trouve égal à  $6,3 \text{ }\mu\text{s}$  en gardant les mêmes valeurs pour  $D$  et  $d_{c-Si}$ .

électriques, le plus souvent en régime alternatif. Enfin, nous comparerons ces différentes techniques à travers des mesures effectuées sur les mêmes échantillons.

## 3.2 Mesures de la durée de vie effective : techniques de routine

Les techniques de routine présentées dans cette partie sont bien établies et très utilisées dans les laboratoires de recherche comme en industrie pour caractériser la qualité des passivations lorsque la durée de vie en volume est très grande ou étudier la durée de vie en volume si cette dernière limite la durée de vie effective (cas du silicium multicristallin).

### 3.2.1 Quasi Steady-State PhotoConductance et régime transitoire

Le Lifetime Tester WCT-120 de Sinton Consulting [29] est un outil simple et rapide d'utilisation pour la détermination de la durée de vie des porteurs minoritaires générés par une excitation lumineuse [30, 31], et cela sans contacts. Ce système, représenté sur la figure 3.7, est constitué d'un plateau sur lequel on place l'échantillon (et sous lequel se trouve le dispositif de mesure), d'une lampe flash éclairant l'échantillon durant un temps assez court et d'une photodiode de référence qui mesure le flux lumineux produit par le flash. La technique est basée sur des mesures de la variation de la conductance d'un échantillon (optimisé pour les wafers de silicium) sous l'effet d'une excitation lumineuse. Il est livré avec une feuille de calcul qui donne la concentration de porteurs photogénérés dans le matériau et leur durée de vie effective à partir de la mesure. Nous détaillons ici son fonctionnement et les principales équations et hypothèses utilisées lors des calculs.

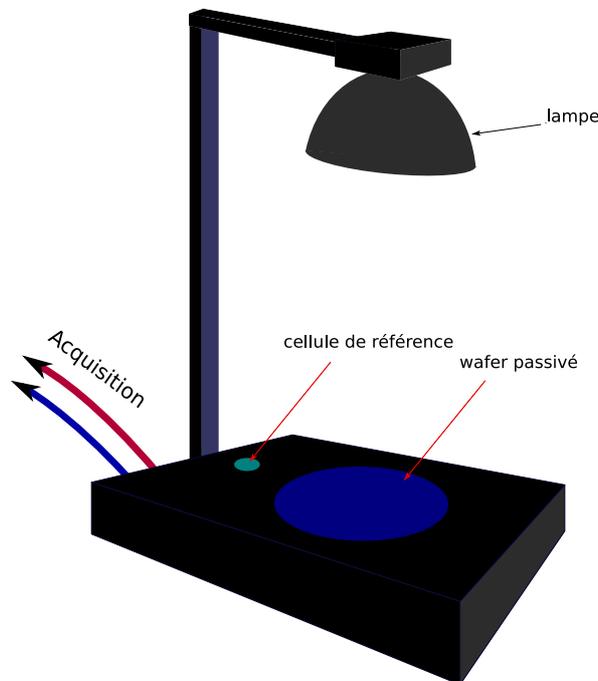


FIGURE 3.7 – Représentation du WCT-120.

Comme indiqué sur le schéma simplifié du dispositif de la figure 3.8, celui-ci est doté d'une bobine située sous le plateau de mesure parcourue par un courant. Des courants de Foucault sont alors générés dans les matériaux conducteurs placés à proximité, ce qui a pour effet de modifier l'impédance de la bobine. Cette impédance est proportionnelle à une tension délivrée en sortie de l'appareil, que nous noterons  $V_{out}$ , tension elle-même liée à la conductance carrée (*conductivité*  $\times$  *épaisseur*) de l'objet placé aux abords de la bobine par la relation :

$$\Delta\sigma_{\square}(t) = a (V_{out}(t) - V_{offset})^2 + b (V_{out}(t) - V_{offset}) \quad (3.60)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes de l'appareil<sup>3</sup> et  $V_{offset}$  la tension délivrée par la bobine à vide (loin de toute perturbation).

Au cours de la mesure, un circuit électronique rapide permet de lire simultanément la tension  $V_{out}$  et la tension délivrée aux bornes de la cellule de référence ( $V_{ref}$  sur le schéma), et cela à intervalles de temps très courts pendant toute la durée du flash lumineux.

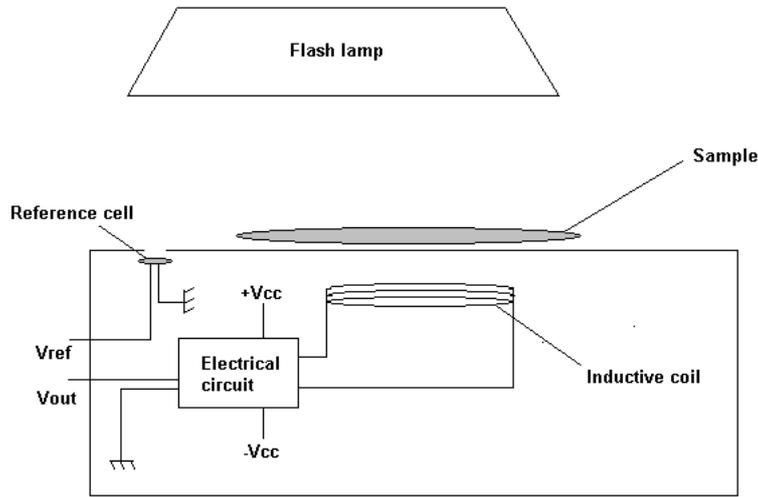


FIGURE 3.8 – Schéma simplifié du dispositif WCT-120.

Les procédés de mesure par courants de Foucault sont très répandus pour le contrôle non destructif (CND) d'objets conducteurs et permettent de détecter les défauts mécaniques dans ces objets (bulles, cassures, etc.) sans contacts. On se sert ici de ce procédé pour mesurer les variations de la conductivité du silicium, elle-même reliée au terme de durée de vie effective. En effet, on peut relier la photoconductance de l'échantillon à la densité de porteurs générés par l'éclairement. On parle ici de conductance et non de conductivité car on considère la concentration moyenne de porteurs photogénérés dans le volume  $\Delta p_{av}$  (définie dans la partie précédente) que l'on multiplie par l'épaisseur du wafer  $d_{c-Si}$ . L'excès de conductance est reliée aux concentrations de porteurs minoritaires en excès :

$$\Delta\sigma_{\square}(t) = q(\mu_n \Delta n(x, t) + \mu_p \Delta p(x, t)) d_{c-Si}, \quad (3.61)$$

$$\simeq q \Delta p_{av}(t) (\mu_n + \mu_p) d_{c-Si}, \quad (3.62)$$

3. Les valeurs de ces coefficients sont entrées dans la feuille de calcul lors de la calibration de l'appareil en sortie d'usine, et dépendent de paramètres comme les dimensions de la bobine et la distance entre la bobine et l'échantillon.

où  $\Delta\sigma_{\square}(t)$  est la variation de l'excès de photoconductance par rapport à la valeur d'équilibre,  $q$  la charge élémentaire,  $\Delta p_{av}(t)$  l'excès de porteurs minoritaires moyenné sur l'épaisseur de l'échantillon, et  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous, respectivement.

Lorsque le champ extérieur est nul et le profil de charges est constant dans l'épaisseur, l'équation de continuité ne dépend que des termes de génération  $G(x, t)$  et de recombinaison  $R(x, t)$  :

$$\frac{dp(x, t)}{dt} = G(x, t) - R(x, t) \quad , \quad (3.63)$$

$$\frac{d\Delta p(x, t)}{dt} = G(x, t) - \frac{\Delta p(x, t)}{\tau_{Eff}} \quad , \quad (p_0 \ll \Delta p) \quad (3.64)$$

$$\frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt} = G_{av}(t) - \frac{\Delta p_{av}(t)}{\tau_{Eff}} \quad (3.65)$$

avec  $\tau_{Eff}$  la durée de vie effective des trous et  $G_{av}(t)$  le taux de génération moyen dans le wafer tel que

$$G_{av}(t) = \frac{Sun s_{ref}(t) \times J_{ph, AM1.5} \times K_{opt}}{q d_{c-Si}} \quad (3.66)$$

où  $Sun s_{ref}(t)$  est le flux incident mesuré par la photodiode de référence normalisé par le flux AM1.5,  $J_{ph, AM1.5}$  est le photocourant généré dans un wafer de silicium ( $J_{ph, AM1.5} = 38 \text{ mA.cm}^{-2}$  par défaut) sous ce même flux lumineux et  $K_{opt}$  une constante optique égale au coefficient de transmission effective en face avant (sa valeur par défaut est fixée à 0,7 et doit être modifiée si des couches anti-reflet ont été appliquées en face avant). Pour obtenir un taux de génération constant dans le volume, nous avons vu dans la partie 2.1.1.4 qu'il est nécessaire d'exciter le silicium cristallin avec des photons de longueur d'onde élevée. Dans ce but, un filtre infra-rouge qui doit être placé devant la lampe flash est fourni avec le WCT-120. On pourra trouver des détails supplémentaires sur les considérations optiques et les erreurs relatives à cette formule simplifiée du taux de génération moyen des porteurs dans [32].

Enfin, en combinant les équations (3.62) et (3.65), on peut donc écrire la durée de vie effective des trous en fonction de l'excès de conductance [33] :

$$\tau_{Eff} = \frac{\Delta p_{av}(t)}{G_{av}(t) - \frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt}} \quad (3.67)$$

$$= \frac{\Delta\sigma_{\square}(t)}{q(\mu_n + \mu_p)d_{c-Si}G_{av}(t) - \frac{d\Delta\sigma_{\square}(t)}{dt}} \quad (3.68)$$

Cette équation est une formule générale qui peut se simplifier en fonction de la durée du flash. En effet, pour un flash long, on se place dans le régime quasi-statique, où les taux de génération et de recombinaison des porteurs minoritaires se compensent :  $\frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt} = 0$ . L'expression (3.68) devient alors :

$$\tau_{Eff, qss} = \frac{\Delta\sigma_{\square}(t)}{q(\mu_n + \mu_p)d_{c-Si}G_{av}(t)} \quad (3.69)$$

Pour un flash court, on se place dans le régime transitoire, où le taux de génération est faible devant le taux de recombinaison. Dans ce cas, l'expression (3.68) prend plutôt la forme :

$$\tau_{Eff, trans} = -\frac{\Delta\sigma_{\square}(t)}{\frac{d\Delta\sigma_{\square}(t)}{dt}} \quad (3.70)$$

Le taux de génération n'est pas nécessaire pour calculer la durée de vie lorsque le flash est court. D'autant plus que le flash court est trop rapide pour être mesuré précisément par la cellule de référence. On trouve néanmoins dans la feuille de calcul une expression pour le flux incident, déterminé à partir de la décroissance de la densité de porteurs minoritaires :

$$Suns_{Eff}(t) = \frac{Suns_{ref}(t)}{G_{av}(t)} \left( G_{av}(t) - \frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt} \right) \quad (3.71)$$

Lorsque le flash est long ( $\frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt} = 0$ ), le “nombre de Soleils” calculé est uniquement déterminé par la photodiode :

$$Suns_{Eff,qss}(t) = Suns_{ref}(t) \quad (3.72)$$

Quand on se place dans le régime transitoire, le flux équivalent en “nombre de Soleils” est donné par le rapport entre la quantité de porteurs photogénérés mesurée et le taux de génération attendu sous un flux équivalent à AM1.5 :

$$\begin{aligned} Suns_{Eff,trans}(t) &= -\frac{Suns_{ref}(t)}{G_{av}(t)} \frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt}, \\ &= -\frac{qd_{c-Si}}{J_{ph,AM1.5} \times K_{opt}} \frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Il est donc toujours possible d'associer la durée de vie mesurée à un flux équivalent effectif donné en “nombre de Soleils”, ou encore à une quantité de porteurs minoritaires injectés. Dans les articles, on trouvera des durées de vie déterminées à flux constant (généralement à un Soleil), ou alors à une densité de porteurs constante (très souvent  $\Delta p = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ).

On peut enfin signaler qu'une valeur de tension de circuit ouvert ( $V_{co,impl}$ ) est calculée à partir de la densité de porteurs en excès mesurée par le système à partir de l'expression (1.15), en prenant  $n = N_d + \Delta n$ ,  $p = p_0 + \Delta p$ ,  $p_0 \ll \Delta p$  et  $\Delta n = \Delta p$  :

$$V_{co,impl} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{(N_d + \Delta p)\Delta p}{n_i^2} \right), \quad (3.74)$$

où  $\frac{kT}{q} = 25,69 \text{ mV}$  et  $n_i^2 = 7,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-6}$  sont des constantes ( $T = 298 \text{ K}$ ) dans la feuille de calcul et  $N_d$  la densité de dopants calculée à partir de la résistivité<sup>4</sup> indiquée par l'utilisateur.

Le protocole expérimental est le suivant. Avant de débiter une mesure, il est nécessaire de réactualiser la tension d'offset utilisée pour les calculs (en appuyant sur le bouton “calibrate coil”). Cette tension correspond simplement à la tension délivrée par le système de mesure (bobine + circuit électronique) à vide. Celle-ci varie avec la température, raison pour laquelle il est conseillé d'allumer le WCT-120 plusieurs minutes avant de réactualiser cette tension, afin de lui laisser le temps de se stabiliser. Ensuite, les principales étapes de la mesure sont les suivantes :

1. L'échantillon est placé sur le plateau de mesure, au dessus de la bobine,
2. L'utilisateur démarre l'acquisition,

---

4. La formule utilisée est une paramétrisation de la densité de dopants (une pour chaque type de dopage) en fonction de la résistivité qui donne des résultats très proches de ceux obtenus par le calcul présenté dans cette thèse avec la variation de mobilité selon Masetti (voir p.40).

3. Le flash est déclenché, le système enregistre le temps, la tension aux bornes de l'ensemble bobine + circuit électronique, et la tension aux bornes de la cellule de référence,
4. Les calculs sont effectués automatiquement et affichés pour l'utilisateur.

À titre d'exemple, nous donnons les résultats obtenus avec le WCT-120 pour un wafer de silicium de qualité électronique de type n ( $d=300 \mu m$ ) sur chaque face duquel des couches minces de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques et dopées n ont été déposées successivement, à basse température ( $T_{dépôt}=125 \text{ °C}$ ), suivi d'un recuit de 30 minutes à  $200 \text{ °C}$ . L'évolution du signal mesuré par le dispositif pour cet échantillon (811057-n4) est indiquée en fonction du temps pour les deux régimes de fonctionnement (flash long et flash court) sur les figures 3.9 (a) et (b). Les échelles de temps sont différentes afin de visualiser correctement la composante de l'éclairement. Le flash court est en moyenne 64 fois plus bref que le flash long. Dans chacun des cas, on observe une décroissance de type exponentielle pour la tension proportionnelle à la variation de conductance (photovoltage). Lorsque l'éclairement est le plus long, l'expression (3.68) se simplifie au régime quasi-statique (3.69), et pour le flash court la simplification (3.70) est justifiée.

À partir de ces acquisitions, la feuille de calcul génère automatiquement les courbes de la durée de vie effective en fonction de la concentration de porteurs minoritaires injectés dans le volume (nous avons choisi d'utiliser l'équation générale pour les calculs). Ces résultats sont indiqués sur la figure 3.10, pour les deux durées de flash. Les valeurs obtenues sont très proches sur la plage de concentrations de porteurs minoritaires  $\Delta p \in [4 \times 10^{14}; 10^{16}] \text{ cm}^{-3}$ . Les durées de vie calculées à la concentration de porteurs  $\Delta p = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  sont égales respectivement à  $\tau_{Eff,qss}=1,30 \times 10^{-3} \text{ s}$  et  $\tau_{Eff,trans}=1,28 \times 10^{-3} \text{ s}$ .

Pour cet échantillon, la passivation est très bonne grâce à la présence d'une couche intrinsèque peu défectueuse (en comparaison des couches dopées) et à l'effet de champ généré par la couche dopée n, ce qui se traduit par une durée de vie effective élevée et rapidement gouvernée par le terme Auger. On remarquera que le régime quasi-statique permet dans cet exemple d'atteindre des niveaux d'injection plus élevés que le régime transitoire, et que les points de mesure sont assez dispersés à faible injection et semblent indiquer une décroissance de la durée de vie à faible concentration de porteurs. Nous avons ajouté sur cette figure les paramétrisations de la durée de vie effective présentées précédemment, pour les trois modèles proposées respectivement par Dzierwior, Altermatt et Kerr (seule la composante Auger varie dans ces modèles). Nous avons considéré un dopage n du wafer de silicium tel que  $N_d=10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (la gamme de résistivité donnée pour ces wafers est  $\rho=1-5 \Omega.cm$ ), et une durée de vie de volume très élevée (défauts profonds ponctuels situés au milieu du gap, avec des durées de vie SRH  $\tau_{n0} = \tau_{p0}=37 \text{ ms}$ ), celui-ci étant de qualité électronique. Dans ces conditions, la durée de vie effective peut se ramener à l'expression (3.56), à partir de laquelle il est facile de déterminer les vitesses de recombinaison à la surface ( $S_{FAV} = S_{FAR} = S$ ). Les courbes expérimentales et modélisées correspondent bien pour une valeur de  $S=10 \text{ cm.s}^{-1}$ . La chute de la durée de vie à faible injection peut provenir d'effets de champ, dont on ne tient pas compte dans ces modèles. Cette chute aurait aussi pu être obtenue dans le cas de wafers de moindre qualité, en considérant des valeurs de durée de vie de volume SRH plus faible comme dans l'exemple de la figure 3.6. Nous avons exclu cette dernière possibilité car des durées de vie supérieures à 3 ms ont déjà été obtenues sur ces wafers.

Dans le cas de wafers de qualité solaire, pour lesquels on trouve des impuretés en fortes concentrations, il n'est pas rare d'observer une brusque augmentation de la durée de vie des porteurs à faible niveau d'injection. Cet effet est lié à la capture de porteurs minoritaires libres par des défauts

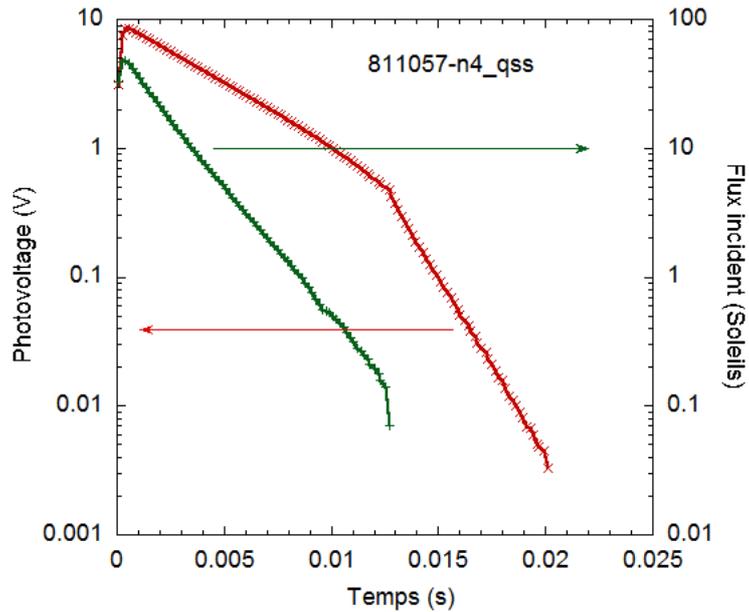
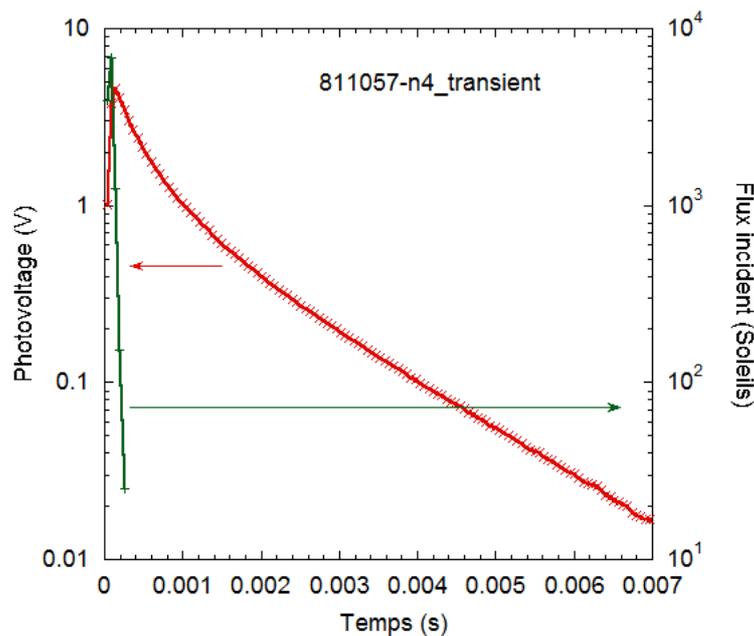
(a) *Flash long, mode quasi-statique.*(b) *Flash court, mode transitoire.*

FIGURE 3.9 – Évolution de l'éclairement et de la tension aux bornes du système (photovoltage) en fonction du temps pour les deux modes de fonctionnement de l'appareil. L'échantillon 811057-n4 est un wafer de silicium de type n passivé symétriquement par des couches minces d'a-Si :H i+n déposées à 125 °C, recuit une demi-heure à 200 °C.

très peu recombinants (“trapping effect”), ce qui tend à diminuer leur concentration et augmenter la conductance apparente. Macdonald et Cuevas ont montré qu'il était alors possible de déterminer avec une assez bonne précision les concentrations de ce type de défauts, leur fréquence de capture et leur position énergétique dans le gap [34]. Un autre phénomène appelé Modulation de la Zone de Déplétion (Depletion Region Modulation ou DRM effect en anglais) peut être à l'origine d'une telle remontée brusque à faible niveau d'injection pour des wafers dont la durée de vie de volume est de

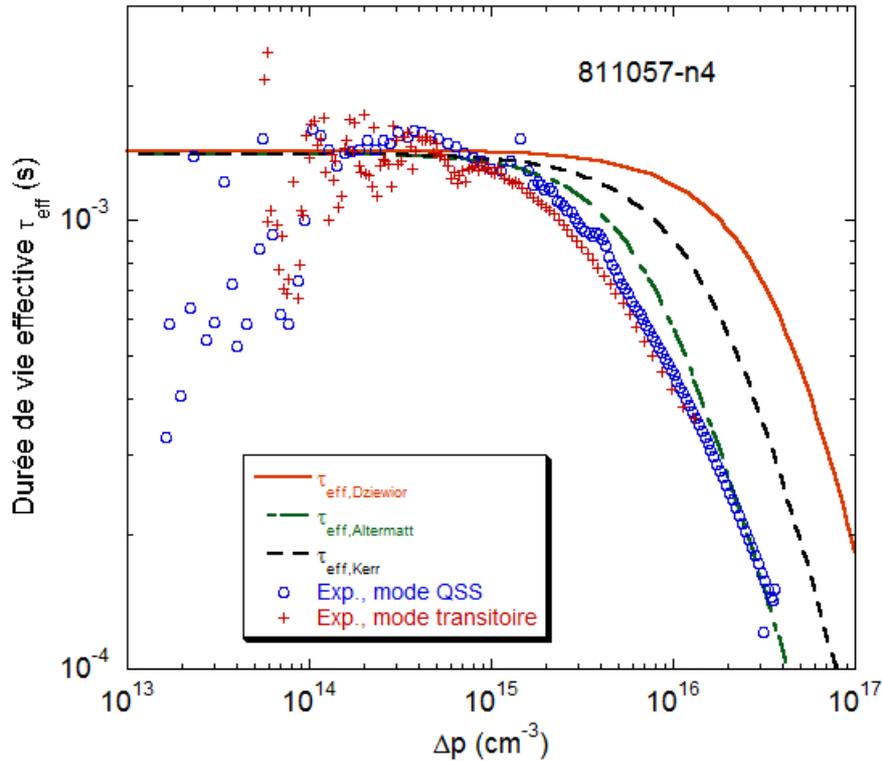


FIGURE 3.10 – Mesures expérimentales effectuées pour l'échantillon 811057-n4 dans les modes quasi-statique et transitoire. Les résultats sont comparés avec les paramétrisations de la durée de vie effective proposées par Dziewior, Altermatt et Kerr.

l'ordre de la microseconde, et à la surface desquels se trouve une zone d'inversion<sup>5</sup>. Sous éclairage, l'injection de porteurs diminue la largeur de cette zone de charge d'espace induite qui va compenser cette perte de charge en stockant des porteurs libres à la surface telle une capacité [35, 36].

Finalement, une acquisition de durée de vie avec le WCT-120 est très rapide (de l'ordre de la minute, en comptant toutes les étapes ci-dessus) ce qui en fait un outil relativement puissant pour la caractérisation des passivations de wafers de silicium cristallin. Il se décline aussi en versions compatibles avec des mesures à la chaîne (pour l'industrie), ou encore pour la caractérisation des lingots avant la découpe [37]. D'autre part, dans le cadre du projet européen HETSI nous avons comparé les résultats obtenus sur plusieurs systèmes WCT (WCT-100 ou 120 disponibles dans les différents instituts impliqués dans le projet) pour plusieurs échantillons identiques. Les valeurs de durées de vie mesurées sont très proches, et il est donc possible de comparer facilement les résultats de passivation. Néanmoins, les calculs étant tous basés sur la détermination de la variation de conductance à partir de la tension  $V_{out}$  délivrée par la bobine selon l'équation (3.60), il est indispensable de respecter les limites de résistivité indiquées dans le manuel d'utilisation pour les wafers de silicium<sup>6</sup> et de travailler avec des épaisseurs standard pour ces wafers (cette version de l'appareil n'est pas adaptée à la caractérisation des lingots). De plus, il faut poser l'échantillon directement sur le plateau de mesure. Sans cela, l'appareil peut saturer ou encore sortir de la gamme de validité pour les coefficients  $a$

5. Nous avons vu précédemment qu'une telle inversion de la surface est possible lorsqu'un matériau induisant une charge fixe est déposé à sa surface du silicium cristallin.

6. L'ajout de couches anti-reflets très conductrices comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide ou ITO) empêchent la mesure car la forte conductivité de l'ITO écrante celle du c-Si.

et  $b$  de l'équation (3.60). Il est toutefois possible de recalibrer le dispositif ou d'appliquer certaines transformations à la tension mesurée afin d'élargir sa plage de fonctionnement (voir l'annexe B). Enfin, la résolution spatiale de cet instrument est de l'ordre de  $4 \text{ cm}^2$  (dimensions de la bobine), ce qui ne permet pas de déterminer finement l'homogénéité de la passivation.

### 3.2.2 SunsVoc

Un autre outil répandu pour déterminer la durée de vie effective est basé sur la mesure de la tension de circuit ouvert d'un échantillon (du wafer à la cellule) pour différentes valeurs de flux incident : le SunsVoc [38, 39]. L'instrument de mesure est construit sur le même modèle que le WCT-120 (et proposé par le même constructeur [29]), constitué d'une lampe flash, d'une cellule de référence qui mesure le flux lumineux incident, et d'un plateau pour les échantillon. Ce plateau est pourvu d'une plaque de cuivre servant de contact arrière pour l'échantillon. Sur le système disponible au LGEP, le contact avant est pris à l'aide d'une pointe métallique tenue par l'utilisateur. Nous détaillons ci-dessous le principe de cette mesure électrique.

On utilise cette fois encore l'équation de continuité (3.63) dépourvue du terme de courant de diffusion (champ extérieur nul et profil de porteurs constant) :

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = G(x,t) - R(x,t). \quad (3.75)$$

En faisant l'hypothèse d'un taux de génération moyen dans l'échantillon, cette expression devient :

$$\frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt} = G_{av}(t) - \frac{\Delta p_{av}(t)}{\tau_{Eff}}, \quad (3.76)$$

où  $G_{av}(t) = \frac{\Phi(t)}{d_{c-Si}}$  avec  $\Phi(t)$  le flux incident et  $d_{c-Si}$  l'épaisseur de l'échantillon.

On retrouve ainsi la durée de vie effective des trous de l'expression (3.68) :

$$\tau_{Eff} = \frac{\Delta p_{av}(t)}{\frac{\Phi(t)}{d_{c-Si}} - \frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt}}. \quad (3.77)$$

Le photocourant peut s'exprimer en fonction du flux lumineux incident, ou encore du courant de court-circuit (sous AM1.5) modulé par l'éclairement incident (si les résistances séries sont négligées) :

$$J_{ph}(t) = q\Phi(t), \quad (3.78)$$

$$= J_{cc} \times \text{Suns}_{ref}(t), \quad (3.79)$$

où  $\text{Suns}_{ref}(t)$  est le flux incident mesuré par la cellule de référence et normalisé par le flux solaire AM1.5.

Finalement, l'équation (3.77) devient :

$$\tau_{Eff} = \frac{\Delta p(t)}{\frac{J_{cc} \times \text{Suns}_{ref}(t)}{qd_{c-Si}} - \frac{dp(t)}{dt}}. \quad (3.80)$$

Lorsque le temps de flash est long, on se trouve dans le cas quasi-stationnaire où le second terme du dénominateur  $\frac{dp_{av}(t)}{dt}$  est négligeable devant le premier terme. D'autre part, cette équation n'est résolue que si l'excès de porteurs minoritaires et sa dérivée sont connus. Pour cela, on utilise la relation entre les densités de porteurs et la tension de circuit-ouvert (équation (1.15)) :

$$n(t)p(t) = n_i^2 e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}}, \quad (3.81)$$

$$\begin{aligned} [N_d + \Delta n(t)][p_0 + \Delta p(t)] &= n_i^2 e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}}, \\ \Delta p(t)^2 + \Delta p(t)N_d - n_i^2 \left( e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}} - 1 \right) &= 0. \quad (\Delta n(t) = \Delta p(t), p_0 \ll N_d) \end{aligned} \quad (3.82)$$

On conserve la solution positive de cette équation :

$$\Delta p(t) = \frac{\sqrt{N_d^2 + 4n_i^2 \left( e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}} - 1 \right)} - N_d}{2}, \quad (3.83)$$

et sa dérivée :

$$\frac{d\Delta p(t)}{dt} = \frac{q}{kT} \frac{n_i^2 e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}}}{\sqrt{N_d^2 + 4n_i^2 \left( e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}} - 1 \right)}} \frac{dV_{co}(t)}{dt}. \quad (3.84)$$

Dans la feuille de calcul fournie avec le système SunsVoc, la tension de circuit-ouvert est considérée assez élevée pour que le terme exponentiel domine :  $e^{\frac{qV_{co}(t)}{kT}} \gg 1$ , et les calculs sont effectués avec les équations simplifiées<sup>7</sup>.

La figure 3.11 montre l'évolution temporelle du flux d'excitation et de la tension de circuit-ouvert mesurée aux bornes d'une cellule à hétérojonction de silicium (structure HIT) ayant un absorbeur en silicium multicristallin de type n de qualité électronique. La durée d'excitation lumineuse est la plus longue pouvant être obtenue avec le flash<sup>8</sup>. On retrouve la décroissance du flash déjà présentée dans le paragraphe précédent, de type exponentielle avec un coefficient d'amortissement constant jusqu'à  $t \approx 12$  ms, suivie d'une chute rapide. La tension de circuit-ouvert varie faiblement lorsque le flash est allumé, puis chute brusquement à son tour ce qui se traduira par une forte variation de la durée de vie effective à faible injection de porteurs minoritaires après traitement des données.

La durée de vie effective calculée à partir de cette mesure est indiquée sur la figure 3.12 (courbe hétérojonction HIT). On trouve bien une forte variation de la durée de vie effective à faible niveau d'injection. Celle-ci n'est pas la durée de vie réelle mais une durée de vie apparente, dont la valeur peut être fortement modifiée par des effets capacitifs de même type que l'effet DRM<sup>9</sup> [38, 40]. Nous nous intéresserons plutôt aux valeurs calculées aux moyennes et hautes injections de porteurs, où la durée de vie apparente n'est pas affectée par ce type d'effets et est égale à la durée de vie effective.

7. Cette approximation est toujours vérifiée pour  $V_{co} > 0,1$  V à  $T=300$  K.

8. Le flash livré avec le dispositif est identique à celui du WCT-120, la durée d'éclairement est la même que dans le mode quasi-statique.

9. Contrairement à la technique de mesure de la durée de vie à partir de la photoconductance, le SunsVoc n'est pas sensible aux effets de piégeage/dépiégeage.

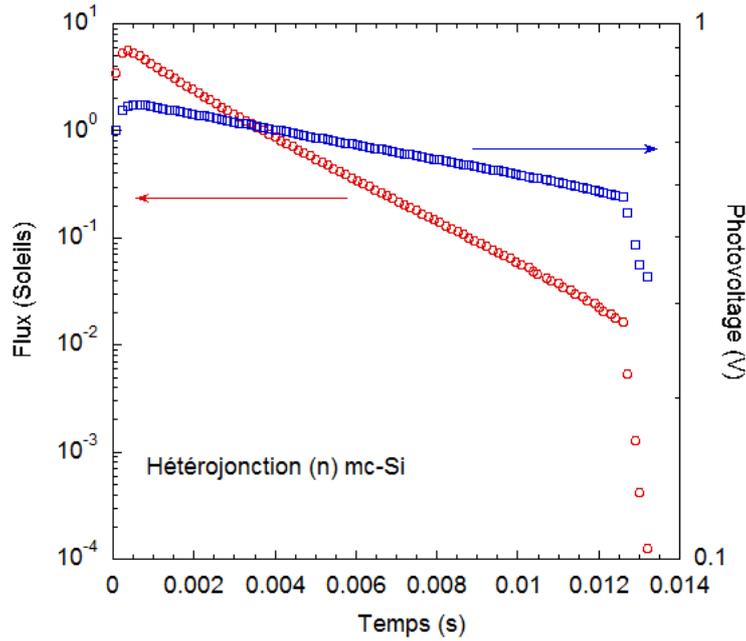


FIGURE 3.11 – Évolution du flux lumineux et de la tension de circuit-ouvert mesurés en fonction du temps par le dispositif SunsVoc.

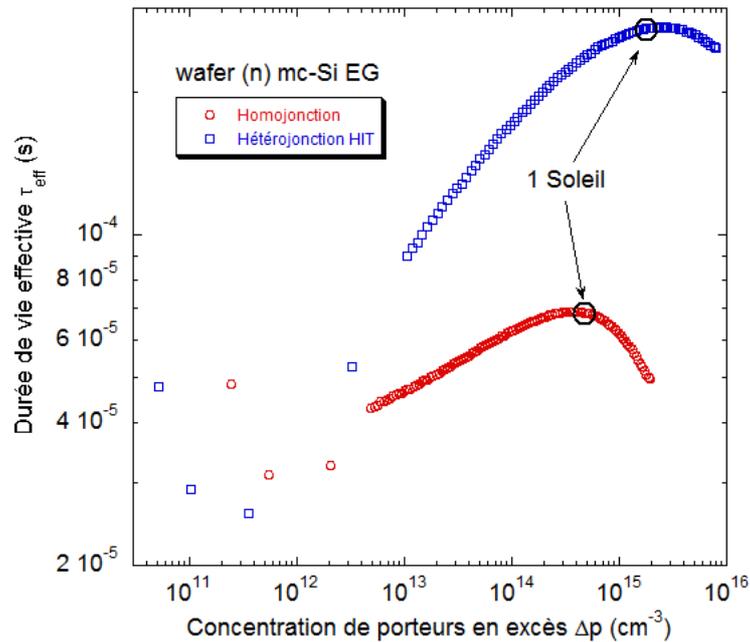


FIGURE 3.12 – Résultats de mesure de la durée de vie effective par la technique du SunsVoc pour une homojonction de silicium conventionnelle et une structure HIT, toutes deux réalisées à partir du même type de substrat multicristallin de type n de qualité électronique.

Sur cette même figure, nous indiquons la durée de vie effective obtenue en fonction du niveau d’injection pour une cellule à homojonction de silicium ayant été réalisée par les procédés classiques au CEA-INES à partir du même type de substrat multicristallin. On remarque immédiatement les résultats prometteurs pour les hétérojonctions comparés à ceux de la structure à homojonction,

d'autant plus que les couches de silicium amorphe hydrogéné ne sont pas encore optimisées pour ce type de substrats. Les valeurs pour les durées de vie effectives à un éclairage équivalent à 1 Soleil sont respectivement  $\tau_{Eff,Homojonction}=68 \mu s$  ( $\Delta p=4,75 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) et  $\tau_{Eff,Hétérojonction}=272 \mu s$  ( $\Delta p=1,79 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). La valeur obtenue pour l'homojonction est très proche de celle déterminée à 300 K à partir de l'étude de la caractéristique courant-tension à l'obscurité (voir p.56).

Enfin, cette technique avec contacts métalliques a l'avantage d'être aussi rapide que la QSSPC, avec une résolution spatiale qui dépend de la taille des échantillons (la durée de vie effective calculée est une valeur moyennée à tout l'échantillon). Un autre atout de cet outil est de pouvoir reproduire la mesure I(V) uniquement à partir de la variation de la tension et de l'éclairage, évitant ainsi les pertes sur le facteur de forme dues aux résistances séries<sup>10</sup> [38, 41, 42]. Pour les hétérojonctions de silicium, le WCT-120 sera un outil de contrôle de la passivation du substrat cristallin par les couches minces de silicium amorphe hydrogéné, qui pourra être appliqué directement après dépôt, tandis que le SunsVoc sera mis en œuvre en fin de fabrication, afin de contrôler la qualité de la couche anti-reflet et des métallisations.

### 3.2.3 Microwave PhotoConductance Decay et durée de vie effective différentielle

La dernière technique de mesure de durée de vie effective que nous présentons parmi les techniques usuelles est celle de Microwave PhotoConductance Decay ( $\mu W$ -PCD). Cette technique repose, tout comme le WCT-120, sur une mesure de la variation de la conductivité d'un échantillon soumis à une excitation lumineuse. Son avantage par rapport à l'autre instrument est sa grande résolution spatiale, pouvant atteindre moins de  $500 \times 500 \mu m^2$ , selon les bancs de mesure utilisés. Ceux-ci sont aussi disponibles dans le commerce et on pourra citer notamment le Semilab WT2000 [43], que nous avons eu l'occasion d'utiliser dans les installations du CEA-INES.

Deb et Nag ont été les premiers à utiliser la technique de  $\mu W$ -PCD dans sa version sans contacts et n'ayant pas de contraintes sur la surface des échantillons [44]. Mada a par la suite proposé des modifications permettant d'améliorer la résolution de l'appareil<sup>11</sup> [45]. Dans cette technique, l'échantillon est excité par des pulses de faisceau laser concentré ( $\lambda=904 \text{ nm}$ , une taille de faisceau proche d' $1 \text{ mm}^2$ ) tandis qu'une antenne émet des micro-ondes en direction de l'échantillon et détecte la composante réfléchie de ces ondes. À la fin de chaque pulse lumineux, les concentrations de porteurs libres dans l'échantillon diminuent sous l'effet des recombinaisons, modifiant ainsi sa conductivité. De plus, une excitation continue et permanente est utilisée (lumière blanche dont le flux est équivalent à 1/3 de Soleil) pour maintenir un niveau d'injection de référence [46]. Kunst et Beck ont montré que si l'excitation transitoire modifie la conductivité de moins de 3 % par rapport à la valeur d'équilibre, alors la composante réfléchie des micro-ondes est directement proportionnelle à la densité de porteurs minoritaires dans un wafer de silicium [47]. La mesure intervenant lors de la décroissance de la conductivité (après le pulse lumineux), le taux de génération des porteurs est nul et on retrouve une expression pour la durée de vie analogue à l'équation (3.70) utilisée pour le WCT-120 en régime transitoire :

$$\tau_{Eff} = -\frac{\Delta p_{av}(t)}{\frac{d\Delta p_{av}(t)}{dt}}. \quad (3.85)$$

10. Le facteur de forme déduit de cette mesure est couramment appelé pseudo Fill Factor ou pFF

11. Dans ce nouveau montage, une seule antenne suffit pour émettre et recevoir les micro-ondes)

Le logiciel fourni avec le WT2000 se base sur ce principe et détermine la durée de vie à partir de la décroissance de la conductivité en fonction du temps [48] : la valeur donnée est égale à l'inverse du coefficient d'amortissement temporel de la conductivité (décroissance de type exponentielle). Lorsque la durée de vie dépend faiblement du niveau d'injection sa valeur est extraite avec une bonne précision, autrement il est plus judicieux de tracer son évolution en fonction de la concentration de porteurs minoritaires. Dans ce deuxième cas, la valeur absolue de la concentration de porteurs n'étant pas connue<sup>12</sup>, il est nécessaire de calibrer le résultat avec une mesure absolue comme la QSSPC [49, 50]. De plus, il n'est pas possible de mesurer la durée de vie effective dans des échantillons à la surface desquels ont été déposées des couches très conductrices (métallisations, TCO) car les micro-ondes ne pénètrent plus le volume.

Avec le WT2000, nous avons effectué des cartographies de la durée de vie sur des wafers entiers. La durée d'acquisition dépend du moyennage de la mesure choisi pour chaque point (nombre de pulses laser) et de la résolution spatiale demandée. Un exemple de cartographie est donné sur la figure 3.13, avec une résolution spatiale de  $500 \times 500 \mu m^2$ . L'échantillon est un wafer de silicium monocristallin FZ de type n passivé symétriquement par des couches minces de silicium amorphe hydrogéné dopées p à 200°C (échantillon wafer-P1). Le procédé standard utilisé au CEA-INES permet de réaliser des dépôts homogènes sur de larges surfaces, et il n'y a donc pas un grand intérêt d'effectuer de cartographies aussi précises. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus par cette technique et celle de photoluminescence (voir le paragraphe suivant), des régions ont été volontairement dégradées en grattant la surface (la couche passivante y est détruite). Ces régions sont reconnaissables à la durée de vie qui y est très faible en comparaison du reste du wafer. La gamme de durée de vie s'étend de 20  $\mu s$  pour les régions dégradées à 200  $\mu s$  pour les régions où la passivation est préservée.

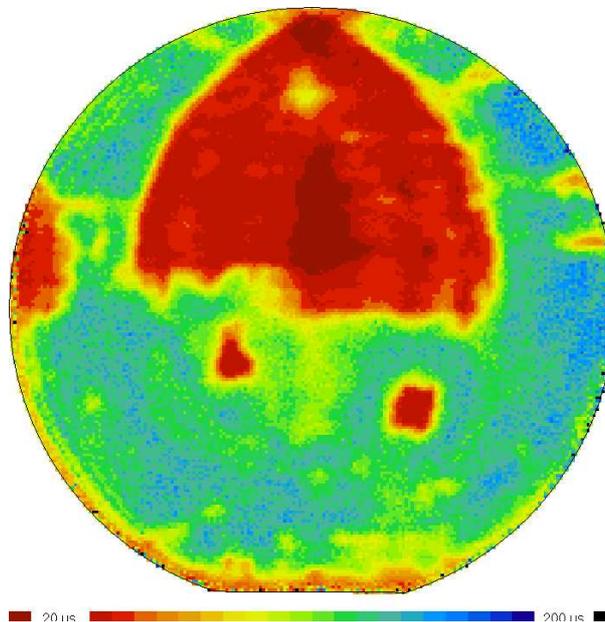


FIGURE 3.13 – Cartographie de la durée de vie mesurée par  $\mu W$ -PCD avec le WT2000 de Semilab pour un wafer passivé symétriquement par des couches minces d'a-Si :H dopées p. Certaines régions ont ensuite été dégradées en rayant volontairement la surface de l'échantillon. L'échelle de durée de vie indiquée sous l'image s'étend de 20  $\mu s$  à 200  $\mu s$ .

12. Le système se base sur une relation de proportionnalité entre la composante réfléchie des micro-ondes et de la concentration de porteurs.

Il faut toutefois remarquer que la durée de vie est déterminée ici durant la décroissance de la conductivité après une excitation transitoire de faible intensité, ajoutée à l'excitation continue fournie par la lumière blanche. Dans ce cas, la valeur de la durée de vie n'est pas la grandeur effective, mais sa dérivée [51, 52, 53, 54] telle que :

$$\frac{1}{\tau_{Eff}} = \frac{U}{\Delta p} = \frac{1}{\Delta p} \int_0^{\Delta p} \frac{dp}{\tau_{Eff,d}(p)}. \quad (3.86)$$

À faible niveau d'injection, lorsque les différents types de recombinaisons des porteurs minoritaires sont constants, les deux valeurs sont égales. Pour les niveaux d'injection où cela n'est pas le cas, il est possible d'observer une forte différence entre ces deux grandeurs. Par exemple, dans le cas où le terme de recombinaison Auger devient dominant, on calcule un rapport 3 entre ces valeurs [54] :

$$\tau_{Eff} = \frac{1}{C_a \Delta p^2}, \quad (3.87)$$

et

$$\tau_{Eff,d} = \frac{1}{3C_a \Delta p^2}. \quad (3.88)$$

Une approche simplifiée et non itérative<sup>13</sup> pour calculer la durée de vie effective à partir de sa dérivée consiste à considérer que sous éclairage constant le taux de génération est égal au taux de recombinaison :  $\tau_{Eff} = \frac{\Delta p}{G}$ , et que le taux de génération est proportionnel au flux lumineux incident :  $G = cF$  ( $c$  une constante). Ainsi, la durée de vie différentielle s'écrit [52] :

$$\tau_{Eff,d} = \frac{\partial \Delta p}{\partial G} = \frac{\partial \Delta p}{c \partial F}, \quad (3.89)$$

et la durée de vie effective est donnée par l'intégrale :

$$\tau_{Eff} = \frac{1}{F} \int_0^F \tau_{Eff,d}(f) df. \quad (3.90)$$

Enfin, d'autres approches de cette technique consistent à remplacer la source d'excitation transitoire par une excitation modulée autour du régime continu avec des résultats similaires [55]. On peut citer la technique du Phase Shift développée à l'IM2NP qui permet de déterminer directement le couple durée de vie en volume et vitesse de recombinaison en surface [56].

### 3.3 Mesures de la durée de vie effective : nouvelles techniques développées

Dans cette partie, nous décrivons les techniques de caractérisation alternatives développées au LGEP pour déterminer la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans différents types d'échantillons. Parmi elles, une technique basée sur la mesure de photoluminescence en régimes continu et modulé (PL et MPL) permet d'effectuer des cartographies de durée de vie effective sans contacts, du wafer passivé à la cellule finie. Nous aborderons aussi la technique d'électroluminescence dans ces deux régimes (EL et MEL) et discuterons ses limites.

13. Dans l'équation 3.86, le calcul de  $\Delta p$  nécessite de connaître la durée de vie effective et donc seule une méthode itérative permet de résoudre cette équation.

### 3.3.1 Photoluminescence en régime continu

Les techniques de luminescence sont très employées dans l'étude des semiconducteurs pour l'optoélectronique, ce principe étant même à la base du fonctionnement des diodes électroluminescentes (LED). Nous avons introduit les différents phénomènes de recombinaison pouvant avoir lieu dans un semiconducteur (voir p.117). Parmi ceux-ci, la recombinaison radiative engendre l'émission d'un photon dont le rendement est lié au paramètre  $B$ , qui dépend des propriétés du gap dans l'espace des  $k$ . La quantité de photons provenant d'un semiconducteur dépend de sa concentration en porteurs libres dans le volume (équation (3.9)). Si les autres phénomènes de recombinaison dominent, il peut devenir très difficile de détecter la luminescence.

La technique de photoluminescence consiste à générer des porteurs dans un échantillon à l'aide d'un faisceau lumineux. Cette mesure est complètement optique et peut donc être entièrement mise en œuvre sans contacts. Elle a connu un regain d'intérêt pour l'étude des semiconducteurs pour les applications photovoltaïques car elle permet de déterminer de nombreux paramètres des matériaux comme le coefficient d'absorption [57], la largeur du gap et son évolution en fonction de la température [58], la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [59, 60] et leur durée de vie effective [61, 62, 63]. Des systèmes ont été spécialement développés pour l'industrie et permettent de réaliser des cartographies rapides, où la durée de vie effective est déterminée à partir d'une calibration via un autre système (QSSPC,  $\mu$ W-PCD) [64, 65].

#### 3.3.1.1 Équations

Considérons un éclairage qui génère des porteurs dans un semiconducteur selon son épaisseur  $z$  (profils  $n(z)$  et  $p(z)$  décrits par la statistique du quasi niveau de Fermi). Il est possible de calculer théoriquement la quantité de photons émis à la surface de ce semiconducteur dans une demi-sphère, dans l'intervalle énergétique  $d(\hbar\omega)$  à partir de la loi généralisée de Planck/Kirchhoff [57].

Le taux d'émission spontanée de photons  $dr_{em}$  d'énergie comprise entre  $\hbar\omega$  et  $\hbar\omega + d(\hbar\omega)$  dans l'angle solide  $\Omega$  est donné par le coefficient d'absorption  $\alpha$  à cette énergie et par le potentiel électrochimique  $\mu_\gamma$  :

$$dr_{em} = \alpha(\hbar\omega) \frac{c_\gamma D_\gamma \Omega}{e^{\frac{\hbar\omega - \mu_\gamma}{kT}} - 1} d(\hbar\omega), \quad (3.91)$$

avec  $c_\gamma = \frac{c_0}{n}$  la vitesse des photons dans le milieu d'émission d'indice de réfraction  $n$  et  $D_\gamma = \frac{n^3(\hbar\omega)^2}{4\pi^3 \hbar^3 c_0^3}$  la densité d'états par unité d'angle solide pour les photons dans le milieu. Le potentiel électrochimique  $\mu_\gamma$  est égal à la différence entre les quasi-niveaux de Fermi,  $E_{F,n} - E_{F,p}$ , ceux-ci décrivant les niveaux d'occupation de la bande de conduction et de valence.

Le taux d'émission n'étant pas directement observable, on s'intéresse plutôt au flux de photons sortant par la face avant du semiconducteur. Pour cela, on tient compte des réflexions multiples en face avant et en face arrière de la lumière générée dans le matériau, et on l'intègre sur toute l'épaisseur  $d$  de l'échantillon pour obtenir le flux de photons émis  $dj_E$  dans une demi-sphère :

$$dj_E = \int_0^d dr_{em} \frac{(1 - R_{FAV} e^{-\alpha d})}{1 - e^{-2\alpha d} R_{FAV} R_{FAR}} (e^{\alpha z} + R_{FAR} e^{-\alpha z}) dz \quad (3.92)$$

$$= M(\hbar\omega) \frac{c_0}{n^3} \pi D_\gamma(\hbar\omega) \alpha(\hbar\omega) e^{-\alpha(\hbar\omega)d} d(\hbar\omega) \times \int_0^d \frac{e^{\alpha(\hbar\omega)z} + R_{FAR}(\hbar\omega) e^{-\alpha(\hbar\omega)z}}{e^{\frac{\hbar\omega - (E_{F,n}(z) - E_{F,p}(z))}{kT}} - 1} dz, \quad (3.93)$$

où

$$M(\hbar\omega) = \frac{1 - R_{FAV}(\hbar\omega)}{1 - R_{FAV}(\hbar\omega)R_{FAR}(\hbar\omega)e^{-2\alpha(\hbar\omega)d}}, \quad (3.94)$$

où  $R_{FAV}(\hbar\omega)$  et  $R_{FAR}(\hbar\omega)$  sont respectivement les coefficients de réflexion en face avant et en face arrière de l'échantillon et  $\alpha(\hbar\omega)$  le coefficient d'absorption (nous utiliserons les valeurs tirées de la table proposée par Green et al. pour du silicium cristallin à 300 K [66]).

Cette équation générale tient compte des réflexions multiples dans le matériau, en prenant des coefficients de réflexion distincts en face avant et en face arrière de l'échantillon. Elle comprend aussi l'effet des réabsorptions de photons émis, et de l'inhomogénéité de la distribution des électrons et des trous. Pour des concentrations d'électrons  $n$  et de trous  $p$  non dégénérées, on peut écrire  $E_{F,n}(z) - E_{F,p}(z) = kT \ln(\frac{n(z)p(z)}{n_i^2})$  (voir équation (1.15)). Pour de faibles vitesses de recombinaison à la surface (ce qui est vrai pour les passivations de wafers cristallins obtenues dans certaines conditions par PECVD,  $S_{FAV}$  et  $S_{FAR} \ll 1000 \text{ cm.s}^{-1}$ ), on peut supposer que les concentrations de porteurs dans l'échantillon sont constantes selon  $z$ , et réécrire (3.93) :

$$dj_E = A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 \hbar^3 c_0^2} \times \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega - (E_{F,n} - E_{F,p})}{kT}} - 1} d(\hbar\omega), \quad (3.95)$$

avec  $A$  l'absorbance du matériau :

$$A(\hbar\omega) = \frac{[1 - R_{FAV}(\hbar\omega)][1 + R_{FAR}(\hbar\omega)e^{-\alpha(\hbar\omega)d}][1 - e^{-\alpha(\hbar\omega)d}]}{1 - R_{FAV}(\hbar\omega)R_{FAR}(\hbar\omega)e^{-2\alpha(\hbar\omega)d}}. \quad (3.96)$$

Il est ainsi possible de déterminer la différence des quasi-niveaux de Fermi  $E_{F,n} - E_{F,p}$  à partir de la mesure quantitative de photoluminescence [63, 67]. Avant d'aller plus loin, il convient de s'attarder sur l'expression de l'absorbance, qui dépend de l'énergie et peut entraîner des variations non négligeables sur le spectre de photoluminescence du silicium cristallin. Tout d'abord, on distingue les cas à basse et haute énergie. Dans le premier cas ( $\hbar\omega < 1,1 \text{ eV}$ ), le coefficient d'absorption est très faible ou nul, ce qui permet d'écrire (développement limité des exponentielles) :

$$A(\hbar\omega) \approx \frac{[1 - R_{FAV}(\hbar\omega)][1 + R_{FAR}(\hbar\omega)](\alpha(\hbar\omega)d)}{1 - R_{FAV}(\hbar\omega)R_{FAR}(\hbar\omega)}. \quad (3.97)$$

Dans ce cas, si  $R_{FAV} = R_{FAR}$  (dépôt de couche mince de silicium amorphe symétrique) ou si  $R_{FAR} = 1$  (réflexion totale en face arrière), alors cette expression se simplifie et l'absorbance ne dépend que du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de l'échantillon :

$$\begin{aligned} A(\hbar\omega) &= \alpha(\hbar\omega)d \quad , \text{ si } R_{FAV} = R_{FAR} \\ A(\hbar\omega) &= 2\alpha(\hbar\omega)d \quad , \text{ si } R_{FAR} = 1. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Si au contraire il n'y a pas de réflexions en face avant ou en face arrière, l'absorbance dépend du coefficient de réflexion de la face non traitée optiquement :

$$\begin{aligned} A(\hbar\omega) &= (1 - R_{FAV})\alpha(\hbar\omega)d \quad , \text{ si } R_{FAR} = 0 \\ A(\hbar\omega) &= \frac{(1 + R_{FAR})\alpha(\hbar\omega)d}{1 - R_{FAR}} \quad , \text{ si } R_{FAV} = 0. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Enfin, pour le cas des énergies élevées (typiquement  $\hbar\omega > 1,3 \text{ eV}$ ), il n'y a qu'une expression pour l'absorbance qui ne dépend que du coefficient de réflexion en face avant :

$$A(\hbar\omega) \approx (1 - R_{FAV}(\hbar\omega)). \quad (3.100)$$

Pour illustrer ces propos, l'absorbance est tracée sur la figure 3.14 pour différentes valeurs de coefficients de réflexion en face avant et arrière d'un wafer de silicium. Nous avons choisi le cas où  $R=0,3$  (interface air/silicium), et les cas extrêmes  $R=0$  (pas de réflexions),  $R=1$  (réflexions totales). Pour un wafer de silicium passivé symétriquement par des couches de silicium amorphe hydrogéné, la valeur pour le coefficient de réflexion est identique sur chaque face et vaut  $R=0,3$  alors qu'elle peut être inférieure à 0,1 (sur une large gamme d'énergie) en présence d'une couche d'oxyde transparent conducteur de type ITO à la surface. Enfin, si la face arrière est métallisée, le coefficient de réflexion peut atteindre plus de 0,9 (selon le type de métal et son épaisseur).

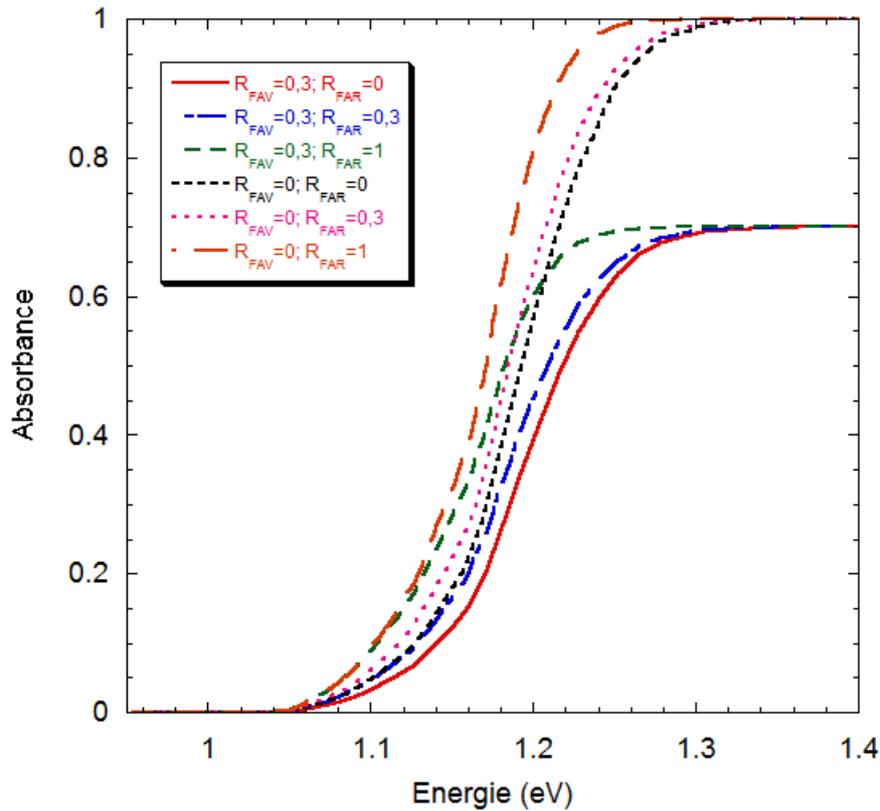


FIGURE 3.14 – Absorbance d'un wafer de silicium cristallin d'épaisseur  $d=0,03$  cm. Le calcul est effectué à partir de l'expression (3.96) pour différentes valeurs des coefficients de réflexion en face avant et en face arrière.

L'absorbance est nulle à basse énergie (le coefficient d'absorption est très faible ou nul dans l'expression (3.97)), ce qui se traduit par le fait que le silicium (pur ou de qualité électronique) n'y absorbe pas de photons, et n'en émet pas non plus. À haute énergie par contre, toute l'absorption s'effectuant en face avant, on retrouve le résultat de l'équation (3.100). Sur le reste de la gamme, la valeur du coefficient de réflexion en face arrière du composant peut influencer fortement l'absorbance au niveau des énergies moyennes ( $1.1 \text{ eV} < \hbar\omega < 1.3 \text{ eV}$ ). Afin de comparer des mesures de photoluminescence obtenues sur divers échantillons, il est donc indispensable de connaître les coefficients de réflexion de chacune des faces avec précision, ou de les conserver constants (ce qui ne sera pas le cas si on étudie le signal de photoluminescence à chaque étape de fabrication d'une cellule). La figure 3.15 montre l'effet de la variation de l'absorbance sur le spectre de photoluminescence, pour une valeur d'excitation constante ( $E_{F,n} - E_{F,p} = 0,7 \text{ eV}$ ).

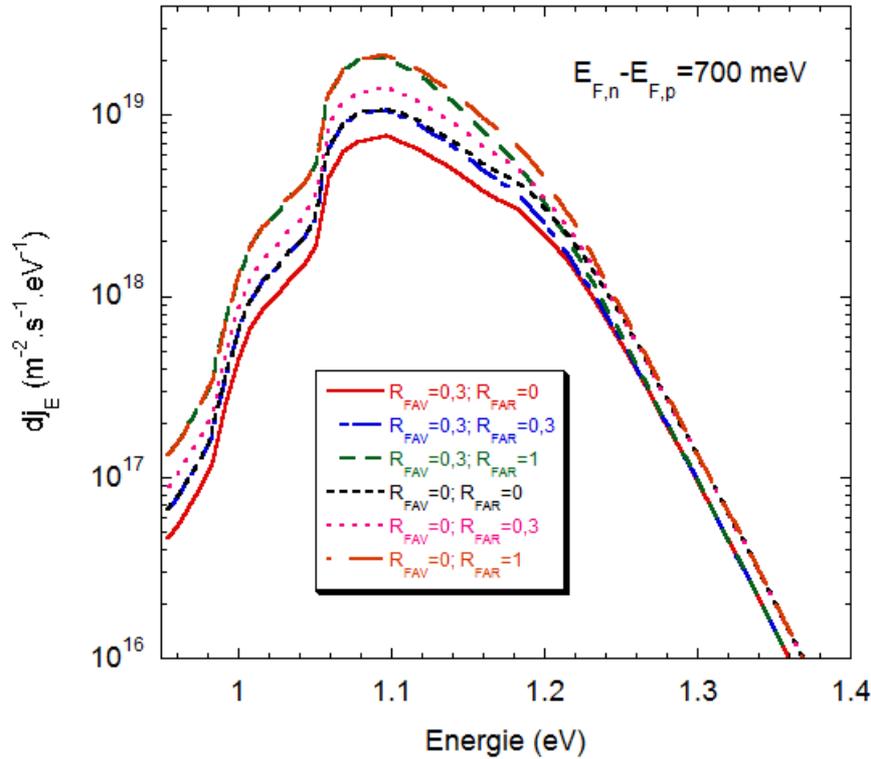


FIGURE 3.15 – Spectres de photoluminescence d'un wafer de silicium cristallin d'épaisseur  $d=0,03$  cm excité tel que  $E_{F,n} - E_{F,p}=0,7$  eV. Le calcul est effectué à partir de l'expression (3.95) pour différentes valeurs des coefficients de réflexion en face avant et en face arrière.

La différence des quasi-niveaux de Fermi étant identique dans chacun des cas, on trouve les mêmes résultats que pour l'absorbance. La quantité de photons émis par le wafer de silicium est la plus faible pour le couple de coefficients optiques  $R_{FAV}=0,3; R_{FAR}=0$  : les photons sont moins bien transmis en face avant que pour  $R_{FAV}<0,3$  et ne sont pas réfléchis en face arrière (on s'intéresse à l'émission des photons par la face avant du wafer). Le spectre le plus intense est obtenu pour le couple  $R_{FAV}=0; R_{FAR}=1$ . À haute énergie, l'intensité de tous les spectres ne dépend que de la réflexion en face avant. Cet exemple met en évidence la sensibilité de la mesure de photoluminescence aux paramètres optiques des échantillons. On distingue la zone à haute énergie qui ne dépend que du coefficient de réflexion en face avant de l'échantillon. C'est dans celle-ci qu'il sera plus judicieux de déterminer la différence entre les quasi-niveaux de Fermi, la détermination dans les autres régions du spectre pouvant engendrer une erreur plus élevée.

L'amplitude du spectre de photoluminescence varie de façon exponentielle avec la différence  $E_{F,n} - E_{F,p}$ , ce qui implique qu'elle augmente avec les concentrations de porteurs dans le volume. Pour un wafer de silicium cristallin de qualité électronique, le signal de photoluminescence s'intensifie lorsqu'on augmente l'éclairement dans les gammes de faibles et moyennes injections, pour  $\Delta p = \Delta n$  (à plus forte injection les recombinaisons Auger deviennent très élevées et l'échantillon émet moins de lumière), mais augmente aussi avec la durée de vie effective des porteurs. La mesure quantitative de photoluminescence est donc un moyen efficace de contrôler la qualité des passivations pour ces wafers. La figure 3.16 montre l'évolution attendue pour l'amplitude du spectre de photoluminescence avec la photogénération dans le même wafer de silicium, tel que  $R_{FAV} = R_{FAR}=0,3$ . Cet exemple est représentatif d'un échantillon dont les faces sont passivées symétriquement par une couche de silicium

amorphe hydrogéné. Si d'autre part, on considère que la photogénération est proportionnelle au flux lumineux incident, ce graphique prédit l'évolution de l'intensité de photoluminescence avec l'excitation lumineuse. Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé la relation  $E_{F,n} - E_{F,p} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0}\right)$ , en définissant un éclairement de référence  $I_{ph1}$  et un éclairement plus élevé nommé  $I_{ph2}$  (nous indiquons le rapport de ces éclairements sur la figure).

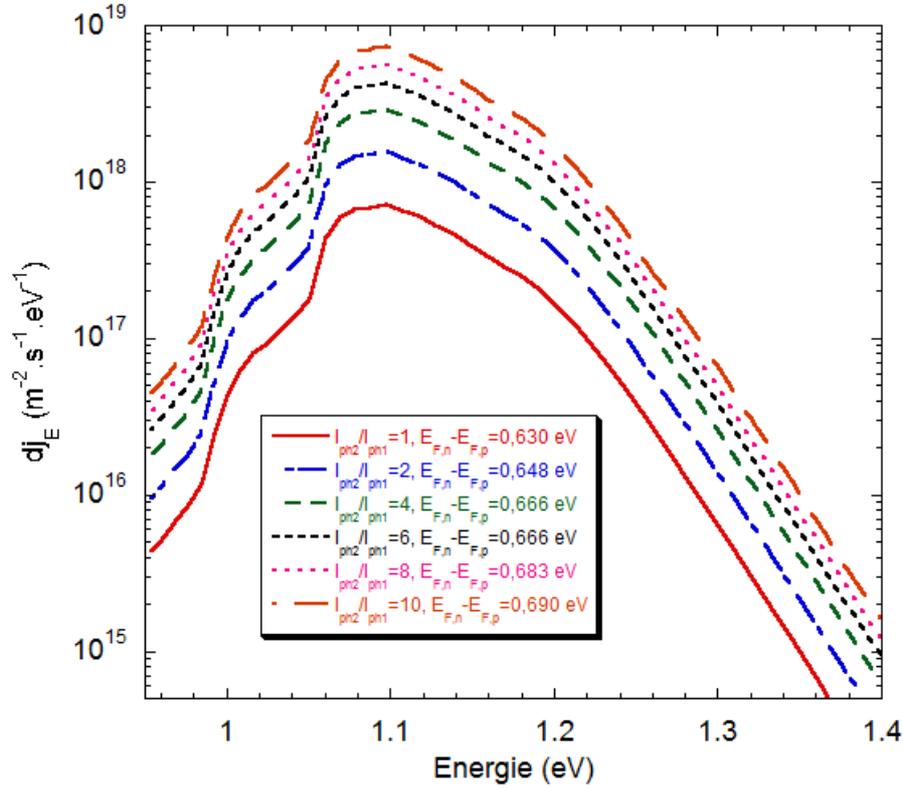


FIGURE 3.16 – Spectres de photoluminescence d'un wafer de silicium cristallin d'épaisseur  $d=0,03$  cm obtenus pour différentes valeurs de photogénération. Le calcul est effectué à partir de l'expression (3.95).

Enfin, lorsque la différence  $E_{F,n} - E_{F,p}$  est connue, l'équation de continuité (3.65) appliquée au cas stationnaire permet de calculer la durée de vie effective des porteurs en régime statique :

$$\tau_{Eff,PL} = \frac{\Delta p}{G_{av}}, \quad (3.101)$$

avec

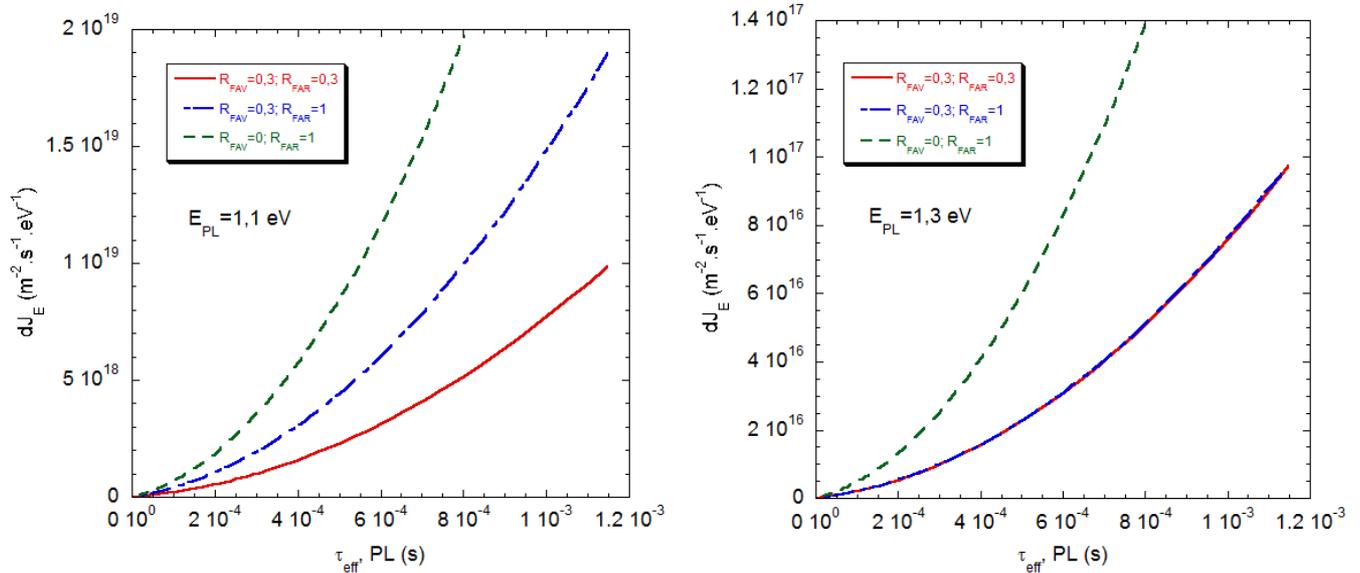
$$G_{av} = \frac{(1 - R_{FAV}) \Phi_0 (1 - e^{-\alpha_{exc,laser}d})}{d}, \quad (3.102)$$

donné d'après l'équation (2.28), sans considérer les réflexions en face arrière (la majorité de l'absorption se déroule dans les 10 premiers microns pour une excitation laser à 785 nm).

$\Delta p$  est donné par l'équation (3.83) :

$$\Delta p = \frac{\sqrt{N_d^2 + 4n_i^2 \left( e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{kT}} - 1 \right)} - N_d}{2}. \quad (3.103)$$

L'amplitude du signal de photoluminescence est donc un indicateur de la qualité de la passivation des wafers de silicium cristallin, lorsque les substrats utilisés sont de qualité électronique et n'ont donc que très peu de défauts profonds. La figure 3.17 montre la modélisation de la dépendance du signal de photoluminescence en fonction de la durée de vie  $\tau_{Eff,PL}$  à flux d'excitation constant :  $\Phi_0=2,77 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (flux équivalent à 1 Soleil), pour deux énergies du spectre d'émission :  $E_{PL}=1,1 \text{ eV}$  et  $1,3 \text{ eV}$ . Dans ces calculs, le taux de génération est déduit de l'équation (3.102) avec  $d=0,03 \text{ cm}$ ,  $\alpha(785 \text{ nm})=969 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta p$  est obtenu à partir de l'équation (3.103) où  $n_i=1,08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , le dopage du cristallin vaut  $N_d=1,56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Enfin,  $dJ_E$  est calculé d'après équation (3.95) avec  $\alpha(1,1 \text{ eV})=1,5 \text{ cm}^{-1}$  ou  $\alpha(1,3 \text{ eV})=157 \text{ cm}^{-1}$ . Ces grandeurs sont paramétrées en fonction de la différence  $E_{F,n} - E_{F,p}$ , qui varie de 0,5 à 0,7 eV, et pour 3 couples de coefficients de réflexion en face avant et en face arrière.



(a) Flux de photons émis par un wafer monocristallin à  $E_{PL}=1,1 \text{ eV}$ . (b) Flux de photons émis par un wafer monocristallin à  $E_{PL}=1,3 \text{ eV}$ .

FIGURE 3.17 – Évolutions du flux de photoluminescence en fonction de la durée de vie effective des porteurs minoritaires, à éclairement constant pour deux énergies du spectre et différentes valeurs pour les coefficients de réflexion.

Sur chacune de ces figures on trouve que pour un échantillon donné, où les coefficients optiques sont homogènes, le flux de photons émis par l'échantillon est relié à la durée de vie effective par une expression parabolique. On retrouve bien le fait que l'intensité de la photoluminescence ne dépend pas du coefficient de réflexion en face arrière à haute énergie, tandis qu'à faible énergie le signal de photoluminescence reste sensible aux réflexions en face avant. Le résultat montré sur la figure 3.15 (avec  $E_{F,n} - E_{F,p}=700 \text{ meV}$ ) est trompeur car en réalité, la différence des quasi-niveaux de Fermi étant reliée aux concentrations de porteurs photogénérés, celle-ci dépend du coefficient de réflexion en face avant (le taux de génération est plus élevé lorsque les réflexions sont faibles), à durée de vie effective constante. Enfin, il est important de noter que l'échelle des ordonnées sur ces deux figures est différente de plus d'un facteur 100, et que le signal de photoluminescence est beaucoup plus faible à  $1,3 \text{ eV}$  qu'à  $1,1 \text{ eV}$ .

La mesure du signal de photoluminescence en différentes régions d'un échantillon et la connaissance de la loi parabolique devrait donc permettre de déterminer la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans ces régions sans la nécessité de déterminer la différence des quasi-niveaux de Fermi à partir des spectres en énergie. Pour réaliser des cartographies de durée de vie, il faudra donc choisir un compromis entre l'amplitude du signal détecté et la sensibilité aux coefficients optiques en face arrière. En ce qui concerne les mesures effectuées sur des échantillons avec une durée de vie homogène mais des valeurs différentes pour les coefficients de réflexion (cas typique des échantillons de silicium multicristallin), il faudra se montrer prudent vis-à-vis de cette méthode. On pourra par exemple se limiter à un seul cristal à la fois, ou alors connaître le coefficient de réflexion en face avant de chaque cristal avec précision.

### 3.3.1.2 Description du banc

Le banc de photoluminescence du LGEP est un banc "de fabrication maison" qui a été modifié à plusieurs reprises afin de répondre aux besoins de l'équipe. L'excitation lumineuse est fournie par une diode laser de longueur d'onde  $\lambda_{laser}=785$  nm dont l'alimentation accepte une entrée alternative pour moduler le signal émis autour d'une valeur continue (le flux reçu par l'échantillon est proportionnel au courant délivré à la diode laser noté  $I_{LD}$ ). Une fibre optique transmet la lumière monochromatique jusqu'à la face avant de l'échantillon, en incidence proche de la normale, telle que la largeur de la tâche lumineuse est proche de 7 mm de diamètre. Un système optique constitué d'un miroir parabolique hors-axe focalisé sur l'échantillon et d'une lentille convergente est placé du même côté que l'excitation lumineuse. Celui-ci collecte et focalise le signal de luminescence sur le réseau d'un monochromateur, à la sortie duquel un détecteur InGaAs (non refroidi, de surface  $S=3,1$  mm<sup>2</sup>) délivre un courant proportionnel au signal reçu. Ce courant est enfin amplifié et converti en une tension lue sur un multimètre. Enfin, le banc se trouve dans un caisson qui l'isole de la lumière ambiante. Le schéma simplifié du montage est indiqué sur la figure 3.18.

Parmi les points forts de ce banc de caractérisation, on notera que :

1. L'excitation et la détection du signal de luminescence sont du même côté de l'échantillon, ce qui permet d'effectuer des mesures autant sur des wafers de silicium passivés avec des couches minces symétriques que sur cellules finies (les métallisations en face arrière réfléchissant le signal de luminescence),
2. Le monochromateur permet de réaliser des mesures de spectre de luminescence en énergie,
3. L'échantillon est placé sur des platines de translation X/Y, permettant l'acquisition de cartographies du signal sur des wafers jusqu'à 10 cm de diamètre<sup>14</sup>.
4. Tout le système est automatisé, contrôlé à distance et optimisé pour réaliser des cartographies à la volée.

D'autre part, pour des raisons de contraintes liées à l'absorbance du silicium et à la détection du signal de photoluminescence (filtre passe-haut  $\lambda_{filtre}=870$  nm à l'entrée du monochromateur, pour supprimer les réflexions laser, sensibilité de la photodiode InGaAs), nous limitons la gamme d'acquisition du spectre lumineux à  $\lambda \in [850 \text{ nm}; 1300 \text{ nm}]$  ( $\hbar\omega \in [0,96 \text{ eV}; 1,46 \text{ eV}]$ ). Cette gamme est particulièrement optimisée pour le silicium cristallin.

14. Dans le cas d'une cartographie, on réalise des images à énergie du signal de luminescence fixe.

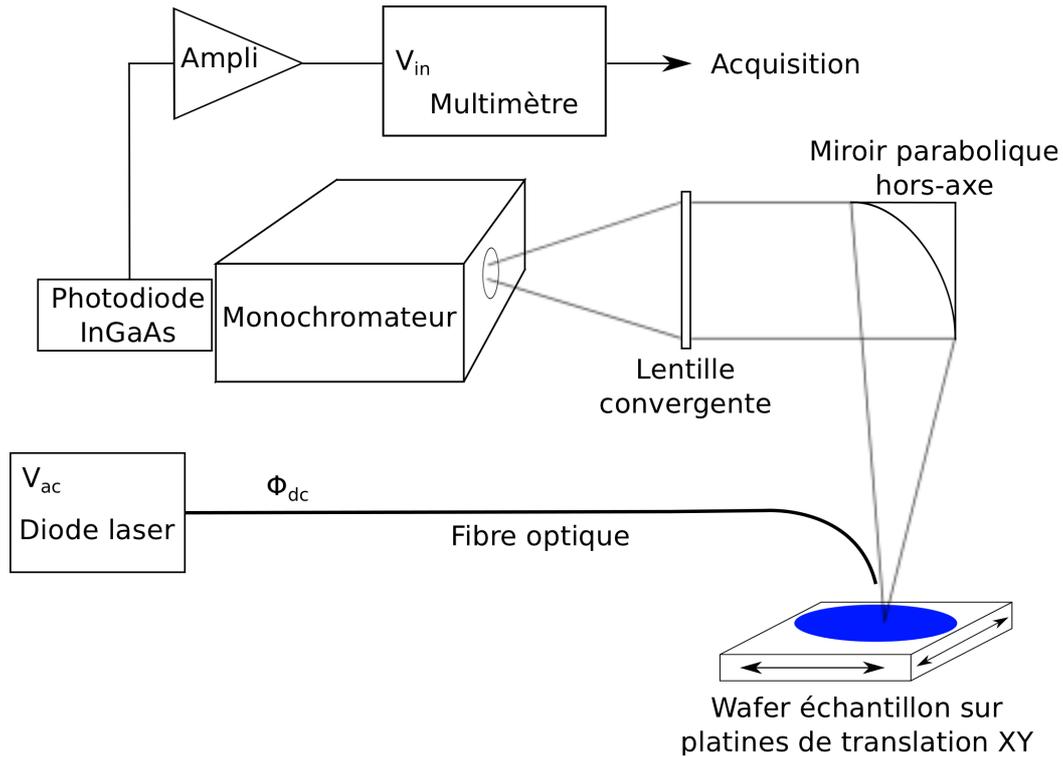


FIGURE 3.18 – Schéma simplifié du banc de caractérisation de photoluminescence en régime permanent. L'échantillon placé sur des platines de translation est excité par une diode laser de longueur d'onde  $\lambda_{laser}=785\text{ nm}$ . La tension mesurée en sortie du système est proportionnelle au signal de photoluminescence. Un filtre passe-haut qui coupe efficacement les photons de longueur d'onde inférieure à  $\lambda_{filtre}=870\text{ nm}$  se trouve à l'entrée du monochromateur, ce qui permet d'éviter les réflexions du laser.

### 3.3.1.3 Résultats de mesures

Pour déterminer le spectre quantitatif de photoluminescence, il est nécessaire de connaître avec précision la quantité de photons réellement émise par l'échantillon à partir de la fraction mesurée par le système de détection, et cela pour chaque énergie du spectre. La méthode de calibration généralement employée consiste à placer une source lumineuse connue à la place de l'échantillon et à mesurer son spectre avec le système de détection du banc [63]. Cela n'a pas été possible sur le banc du LGEP pour des raisons d'accès à l'emplacement de l'échantillon, les sources disponibles étant trop volumineuses. Néanmoins, le système optique décrit ci-dessus, combiné avec le faible angle d'émission du silicium (l'indice de réfraction du silicium étant  $n_{c-Si}=3,5$ , seuls les photons ayant un angle plus petit que  $\theta=16,6^\circ$  avec la normale de la surface sont transmis hors de l'échantillon) permettent de collecter la majorité des photons émis. Nous allons montrer que cette affirmation est raisonnable à travers un exemple concret.

La figure 3.19 montre l'évolution du signal de photoluminescence en fonction de l'intensité lumineuse (pour plus de clarté sur le graphique, nous indiquons la valeur du courant aux bornes de la diode laser  $I_{LD}$ , proportionnelle au flux émis) obtenue pour un wafer de silicium FZ 1-5  $\Omega\cdot\text{cm}$  passivé en face avant par une couche de (p) a-Si :H et par un BSF en face arrière (échantillon PBer-1a, fourni par le HZB). Une couche métallique a aussi été déposée en face arrière, mais pas de couche antireflets en face avant. On considère les coefficients de réflexion  $R_{FAV}=0,3$  et  $R_{FAR}=0,7$  (la valeur en face arrière importe peu pour la détermination de la différence des quasi-niveaux de Fermi à haute énergie).

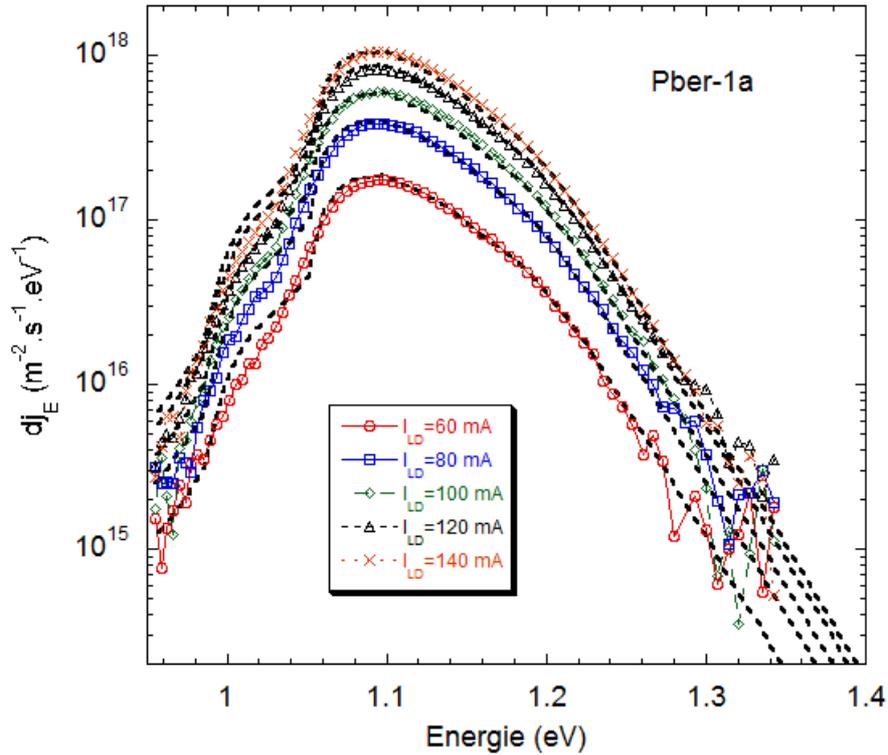


FIGURE 3.19 – Spectres de photoluminescence expérimentaux obtenus pour l'hétérojonction de silicium décrite dans de texte, pour différentes valeurs de flux incident. Les modélisations calculées pour chaque courbe sont indiquées en pointillés.

Les pointillés sont les résultats des fits réalisés au niveau des hautes énergies à partir de l'équation (3.95), où le seul paramètre inconnu est la différence entre les deux quasi-niveaux de Fermi. La modélisation reproduit correctement les résultats expérimentaux sur la majeure partie du spectre. On ne retrouve pas un épaulement aussi prononcé que celui attendu dans la gamme des énergies comprises entre 1,02 et 1,06 eV. Cette différence peut provenir d'un problème d'étalonnage de la photodiode InGaAs ou d'absorptions intervenant dans le système optique. Néanmoins, il est possible de reproduire fidèlement la gamme des hautes énergies et de déterminer la différence des quasi-niveaux de Fermi. Les valeurs ainsi déduites pour  $E_{F,n} - E_{F,p}$  sont données dans le tableau 3.1. Sur ce même échantillon, une mesure de QSSPC a été effectuée avant le dépôt de la métallisation en face arrière. Les valeurs de la tension de circuit-ouvert  $V_{co,impl}$  calculée au cours de cette mesure (voir équation (3.74)) sont aussi indiquées en fonction du flux incident dans le tableau.

Les valeurs de  $E_{F,n} - E_{F,p}$  et  $V_{co,impl}$  sont en bon accord dans l'ensemble, avec une légère surestimation constante de près de 15 meV pour la valeur déterminée par photoluminescence. Celle-ci peut provenir d'une intégration du signal lumineux par la photodiode sur plusieurs longueurs d'onde (mauvaise sélectivité du monochromateur) ou d'hypothèses sur les conditions de mesures légèrement différentes. Par exemple, la feuille de calcul pour la QSSPC considère par défaut la température  $T=298$  K pour le calcul de  $V_{co,impl}$  (la mesure ayant été réalisée au HZB, nous n'avons pas la possibilité de connaître la température réelle lorsqu'elle a été effectuée), et  $T$  intervient à deux reprises dans le calcul (en préfacteur du logarithme et dans  $n_i^2$ , voir équation (3.74)). De notre côté, la température de la salle où se situe le banc de photoluminescence est régulée à  $T=296$  K par une climatisation et nous avons déterminé les valeurs pour  $E_{F,n} - E_{F,p}$  à cette température. Il est par ailleurs important

$I_{LD}$ (mA)	Flux (Soleils)	$E_{F,n} - E_{F,p}$ (meV)	$\tau_{Eff,PL}$ ( $\mu s$ )	$V_{co,impl}$ (mV)	$\tau_{Eff,QSSPC}$ ( $\mu s$ )
60	0,14	595	397		
80	0,29	615	360		
100	0,44	625	318	611,3	269
120	0,59	635	314	618,8	250
140	0,74	640	287	624,5	230
150	0,82	645	295	626,8	225

Tableau 3.1 – Valeurs des différences entre les quasi-niveaux de Fermi et de la durée de vie effective des porteurs obtenues par photoluminescence à  $T=296$  K pour l'échantillon PBer-1a en fonction de l'excitation lumineuse (spectres de la figure 3.19), tel que 1 Soleil  $\Leftrightarrow 2,77 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les résultats sont comparés aux tensions de circuit-ouvert  $V_{co,impl}$  et aux durées de vie effectives déterminées pour le même échantillon par la mesure de QSSPC, tel que  $T=298$  K.

de signaler que l'estimation de  $E_{F,n} - E_{F,p}$  à partir du fit de la courbe expérimentale de photoluminescence à 1,3 eV est précis à 2 meV. Pour une valeur de flux incident  $\phi_0=0,82$  Soleil, l'erreur d'estimation sur la durée de vie est de 20  $\mu s$ . Dans ces conditions, l'erreur finale sur la détermination de  $E_{F,n} - E_{F,p} = qV_{co}$  est inférieure à 5 % pour les deux grandeurs. D'autre part, les durées de vie effectives obtenues par les deux techniques évoluent bien de la même manière mais avec un écart relatif de près de 20 % est observé.

Le banc de photoluminescence permet également de réaliser des cartographies du signal émis par un échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de  $500 \times 500 \mu m$ . Pour cela, l'échantillon est excité par la diode laser à un flux fixe, une longueur d'onde du spectre de photoluminescence est choisie et les platines de translation déplacent l'échantillon sous le système d'excitation et de détection. L'acquisition est faite à la volée, c'est-à-dire en même temps que le déplacement des platines ( $v_{platine}=3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), tous les points de mesure pris à la même vitesse ce qui permet une intégration de signal de luminescence identique pour chaque point. La figure 3.20 montre la cartographie du signal de photoluminescence de l'échantillon wafer-P1 mesuré à 1,1 eV (ce qui correspond à la longueur d'onde  $\lambda = 1130 \text{ nm}$ ), dont la cartographie de durée de vie a déjà été effectuée par la technique de  $\mu W$ -PCD (voir p.139).

Sur cette cartographie, nous indiquons la tension mesurée par le système (proportionnelle à la photoluminescence) sur une échelle qui s'étend de 0,3 mV à 10 mV. On retrouve bien les mêmes formes pour les zones de la surface du wafer ayant été dégradées que lors de la précédente observation obtenue avec la technique de  $\mu W$ -PCD (figure 3.13), pour une résolution spatiale similaire.

À ce stade, notre outil est donc capable de réaliser des cartographies du signal de photoluminescence avec une assez bonne résolution, ce qui permet de détecter facilement des inhomogénéités de surface et de volume dans un échantillon. L'avantage de cette technique de cartographie comparée à celle de  $\mu W$ -PCD est qu'elle peut être mise en œuvre à chaque étape du procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque, du wafer passivé à la cellule finale avec couche anti-reflet et métallisations. De plus, nous avons montré qu'il était possible de déterminer la durée de vie effective des porteurs à partir du fit du spectre de photoluminescence. Il serait envisageable d'effectuer les cartographies en se fixant à une énergie assez élevée pour que l'absorbance ne soit affectée que par le coefficient de réflexion en face avant, de façon à ce que le spectre de photoluminescence ne dépende que de la différence des quasi-niveaux de Fermi. En établissant l'équivalence entre la tension mesurée et la

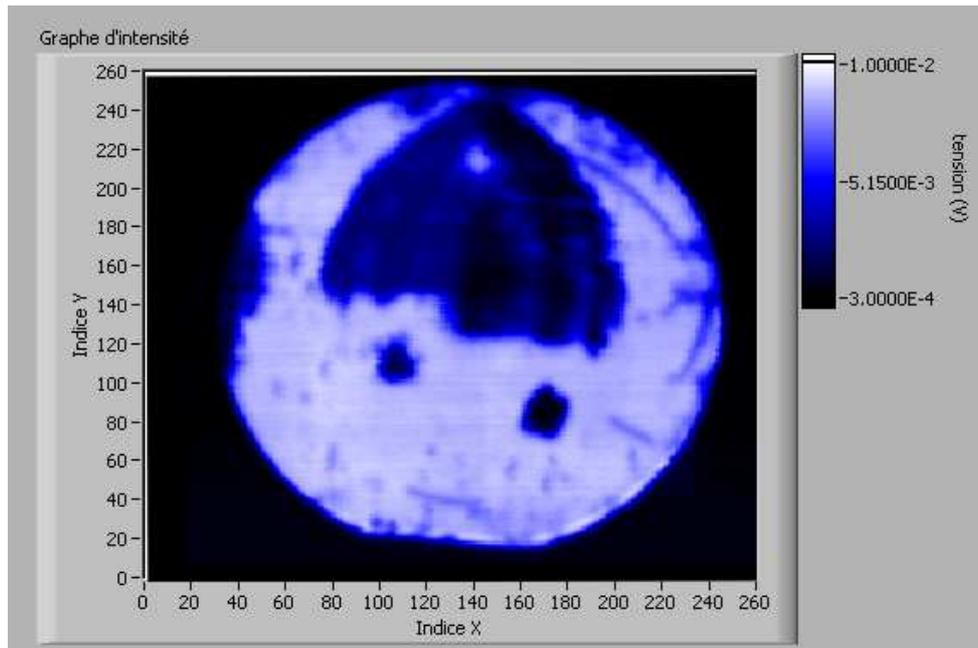


FIGURE 3.20 – Cartographie du signal de photoluminescence détecté à 1,1 eV ( $\lambda=1130$  nm) pour l'échantillon wafer-P1 avec une excitation constante  $\Phi_{incident} \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $I_{LD}=140$  mA).

différence  $E_{F,n} - E_{F,p}$  pour un point de mesure, parcourir l'échantillon à flux constant doit permettre de réaliser des cartographies de durée de vie en régime permanent sans nécessiter d'étalonner le banc à l'aide d'un second système tel la QSSPC. Il serait encore plus judicieux de coupler notre système à une caméra CCD afin de réaliser une cartographie instantanée de la surface, sans plus avoir à déplacer l'échantillon<sup>15</sup>. Il faudra alors éclairer l'échantillon de manière homogène sur toute sa surface mais on peut dans ce dernier cas envisager une acquisition de la cartographie de la durée de vie effective en quelques secondes (il faudra au préalable établir une correspondance entre la tension mesurée avec la photodiode InGaAs et l'intensité lumineuse d'un pixel de l'image de cartographie pour une même région de l'échantillon).

Durant la thèse, nous n'avons pas essayé de mettre à exécution cette solution. Nous avons plutôt utilisé une autre méthode pour déterminer la durée de vie, à partir de mesures du signal de photoluminescence en régime modulé.

### 3.3.2 Photoluminescence en régime modulé

La technique de photoluminescence en régime alternatif consiste à exciter un échantillon en régime de petits signaux sinusoïdaux autour d'une valeur moyenne. Le taux de génération étant modulé, les concentrations  $n$  et  $p$  et donc le signal de photoluminescence varient de la même manière dans le temps. Le module du signal détecté et son déphasage avec l'excitation permettent de déterminer la durée de vie effective des porteurs minoritaires. Cette technique a été proposée par R. Brüggemann et utilisée à plusieurs reprises pour la caractérisation des passivations de wafers de silicium [68, 69, 70, 71]. La durée de vie déterminée par cette technique comme toutes les techniques faisant intervenir

15. Cela est déjà le cas pour certains systèmes commercialisés, mais ceux-ci dépendent généralement d'autres bancs pour la calibration de la valeur absolue de la durée de vie effective, car ils ne permettent pas de réaliser de mesure quantitative de la photoluminescence.

des régimes de petits-signaux autour d'une valeur continue n'est pas la durée de vie effective mais sa dérivée (voir équation (3.86)).

### 3.3.2.1 Équations

L'excitation lumineuse est modulée autour d'une valeur constante, on peut écrire le taux de génération en fonction du temps :

$$G(t) = G_0 + G_1 e^{i\omega t}, \quad (3.104)$$

avec  $G_0$  le terme constant du taux de génération, et  $G_1$  sa composante alternative où  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation de la modulation.

La densité de porteurs minoritaires injectés dans le volume du matériau varie de la même manière :

$$\Delta p(t) = \Delta p_0 + \Delta p_1 e^{i\omega t}. \quad (3.105)$$

En reprenant l'équation de continuité sans champ électrique extérieur, avec une répartition uniforme des porteurs photogénérés (équation (3.63)), on trouve dans le cas du régime modulé :

$$\frac{\Delta p(t)}{dt} = G(t) - R(t), \quad (3.106)$$

$$\frac{\Delta p_0 + \Delta p_1 e^{i\omega t}}{dt} = G_0 + G_1 e^{i\omega t} - \frac{\Delta p_0 + \Delta p_1 e^{i\omega t}}{\tau_p}. \quad (3.107)$$

On sépare les composantes continues des termes variant dans le temps. On retrouve pour le régime permanent  $G_0 = \Delta p_0 \tau_p$ , tandis que pour les composantes alternatives nous avons :

$$\frac{\Delta p_1 e^{i\omega t}}{dt} = G_1 e^{i\omega t} - \frac{\Delta p_1 e^{i\omega t}}{\tau_p}, \quad (3.108)$$

$$i\omega \Delta p_1 = G_1 - \frac{\Delta p_1}{\tau_p}, \quad (3.109)$$

$$\Delta p_1 = \frac{G_1 \tau_p}{1 + i\omega \tau_p}. \quad (3.110)$$

Enfin, le module et le déphasage de la composante alternative  $\Delta p_1$  sont respectivement :

$$|\Delta p_1| = \frac{\tau_p G_1}{\sqrt{1 + (\omega \tau_p)^2}}, \quad (3.111)$$

et

$$\phi = -\arctan(\omega \tau_p). \quad (3.112)$$

Il semble donc possible de déterminer la durée de vie effective  $\tau_p$  des porteurs minoritaires simplement à partir de la mesure en fréquence de l'amplitude de la composante alternative de la concentration de porteurs minoritaires en excès ou de son déphasage par rapport à la composante variable de l'excitation. Nous avons indiqué précédemment que les techniques de mesures de la durée de vie basées sur des excitations en petits signaux ne permettent pas de déterminer directement la durée de vie effective, mais donnent sa dérivée. Et pourtant ici, nous trouvons bien le terme de durée de vie effective. Ce résultat n'est possible que parce que nous avons supposé que ce terme ne dépend

pas du niveau d'injection  $\Delta p$ . En réalité, lorsque la durée de vie dépend de  $\Delta p$  un terme de durée de vie différentielle apparaît dans ces équations et il est alors nécessaire d'utiliser l'expression (3.86) [54]. Il est facile de montrer que le signal de photoluminescence mesuré dépend de la même manière de cette durée de vie en fonction de la fréquence. Le flux de photons émis par photoluminescence est donné par l'équation (3.95), qui peut se réécrire sous la forme :

$$dj_E = A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 \hbar^3 c_0^2} \times \frac{e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{kT}}} d(\hbar\omega), \quad (3.113)$$

$$\approx A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 \hbar^3 c_0^2} \times \frac{e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}} d(\hbar\omega), \quad (3.114)$$

$$= A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 \hbar^3 c_0^2} \times \frac{np}{n_i^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}} d(\hbar\omega). \quad (3.115)$$

Finalement on trouve :  $dj_E \propto np$ . Cette approximation est valable lorsque  $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \gg e^{\frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{kT}}$ , c'est-à-dire pour les énergies élevées et est généralement vérifiée pour les mesures effectuées sur des wafers de silicium avec notre banc<sup>16</sup>. D'autre part, on peut remarquer que ce résultat était attendu, le signal de photoluminescence étant lié au taux de recombinaison radiatif :  $U_{Rad} = Bnp$ . Le coefficient B est donné par le préfacteur de l'équation (3.115) intégré sur toute la gamme spectrale [15].

En introduisant maintenant une excitation variant de façon sinusoïdale dans le temps (la concentration de porteur varie de la même manière) dans cette équation on a :

$$\begin{aligned} dj_E &\propto n(t)p(t) \\ &= [n_0 + \Delta n_0 + \Delta n_1(t)] [p_0 + \Delta p_0 + \Delta p_1(t)] \\ &= [n_0 + \Delta n_0] [p_0 + \Delta p_0] + p_0 \Delta n_1(t) + \Delta p_0 \Delta n_1(t) + n_0 \Delta p_1(t) + \Delta n_0 \Delta p_1(t) + \Delta n_1(t) \Delta p_1(t) \\ &= dj_{E,0} + dj_{E,1}(t) + dj_{E,2}(t). \end{aligned} \quad (3.116)$$

Finalement, la composante continue du signal de photoluminescence ne dépend que de la composante continue de l'excitation, et pour la composante alternative d'ordre 1 on trouve une grandeur proportionnelle  $\Delta p_1(t)$  pour  $\Delta n = \Delta p$  (on négligera la composante de second ordre) :

$$dj_{E,1}(t) = (p_0 + n_0 + 2\Delta p_0) \Delta p_1(t) \quad (3.117)$$

La mesure en fréquence du signal alternatif de photoluminescence permet donc de déterminer la durée de vie effective des porteurs minoritaires, en utilisant les expressions (3.111) et (3.112). On remarquera que même si les aspects optiques (coefficients d'absorption et de réflexion) interviennent dans l'expression du module à travers le coefficient  $G_1$ , ils n'empêchent cependant pas de déterminer la valeur de  $\tau_p$ . Cette technique ne nécessite donc pas de connaître le flux exact de photoluminescence produit par l'échantillon.

### 3.3.2.2 Description du banc

Nous utilisons le banc de photoluminescence décrit précédemment pour effectuer les mesures de photoluminescence en régime modulé. Les systèmes d'excitation (diode laser et fibre optique) et de

16. Même en supposant un  $V_{co} = \frac{E_{F,n} - E_{F,p}}{q}$  très élevé tel que  $V_{co}=0,8$  V, la première exponentielle est près de 500 fois plus grande que la seconde pour la plus petite énergie de la gamme  $\hbar\omega=0,96$  eV.

détection sont identiques. C'est au niveau de l'alimentation en courant de la diode laser et pour l'amplification du signal de photoluminescence que le banc est modifié. Le multimètre est remplacé par une détection synchrone qui fournit la tension alternative (d'amplitude et fréquence variables) à l'alimentation de la diode laser (qui la transforme en courant alternatif de même fréquence et l'applique à ses bornes) pour la modulation de l'excitation. La détection synchrone extrait la composante alternative de la tension proportionnelle au signal de photoluminescence à la même fréquence que l'excitation. La figure 3.21 montre un schéma simplifié de ce nouveau montage.

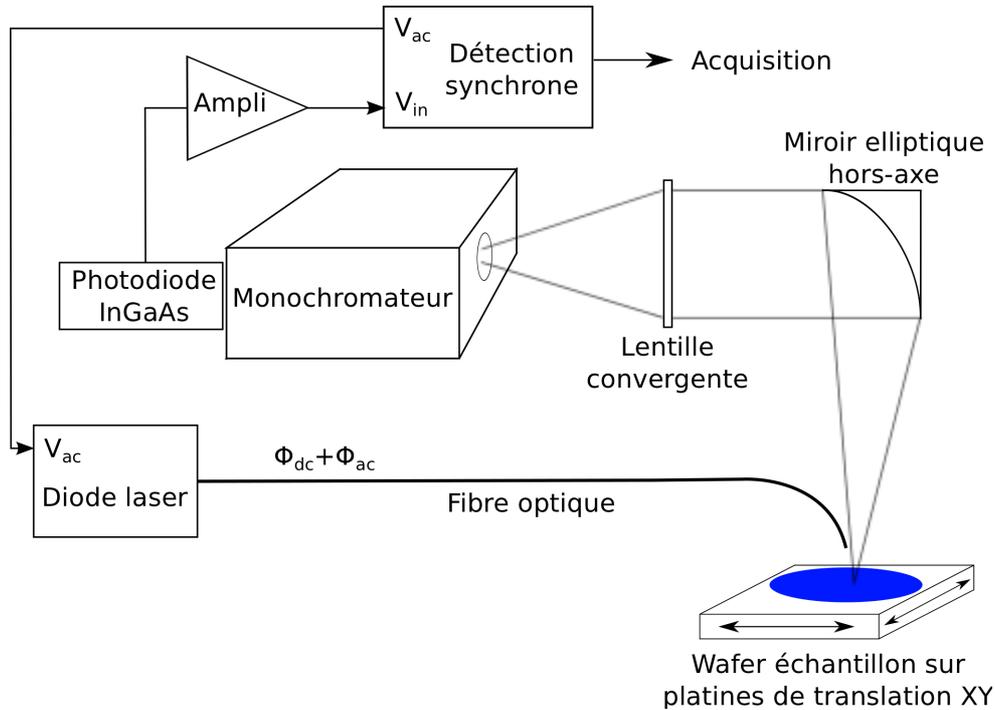


FIGURE 3.21 – Schéma simplifié du banc de caractérisation de photoluminescence en régime modulé. Une tension de contrôle alternative d'amplitude et de fréquence choisies par l'utilisateur est fournie à la diode laser (puis convertie en courant aux bornes de la diode) par une détection synchrone. Un signal de photoluminescence modulé est émis par l'échantillon dont le module et la phase sont mesurés avec la détection synchrone.

Lorsque nous effectuons une mesure en régime modulé, la longueur d'onde du monochromateur est gardée constante, généralement fixée sur le maximum du spectre de photoluminescence et nous travaillons en régimes de petits signaux (la composante alternative est petite devant la valeur continue). Comme pour la mesure en régime continu, l'acquisition des résultats a été automatisée et il est aussi possible de réaliser des cartographies de la durée de vie. Toutefois, ces dernières nécessitent un temps d'acquisition plus long (plusieurs fréquences d'excitation peuvent être requises en un même point de l'échantillon pour augmenter la précision de la mesure de la durée de vie). D'autre part, il est indispensable de connaître le déphasage induit sur le signal de photoluminescence par les instruments de mesure. Ce déphasage a été mesuré et est soustrait aux résultats expérimentaux.

### 3.3.2.3 Résultats de mesures

Les figures 3.22 (a) et (b) montrent respectivement les courbes d'évolution du module et du déphasage en fonction de la fréquence de modulation, obtenues pour l'échantillon PBer-1a, présenté

dans le paragraphe précédent. Le courant  $I_{LD}$  vaut 100 mA ( $\Phi=0,44$  Soleils) et le rapport entre les composantes continue et alternative du flux est supérieur à 8 (régime petits signaux). Les mesures sont effectuées pour des points de fréquence compris entre 10 Hz et 10 kHz, et les ajustements avec les expressions théoriques sont également indiqués sur chaque graphique, accompagnés de la valeur pour la durée de vie ( $\tau_{MPL}$ ) ainsi calculée.

Les courbes expérimentales du module et de la phase en fonction de la fréquence de modulation sont en très bon accord avec les équations (3.111) et (3.112) sur une large gamme de fréquences et permettent de déterminer les valeurs pour la durée de vie MPL, respectivement égales à 86,9  $\mu s$  et 77,5  $\mu s$  pour les fréquences présentées (soit une différence de l'ordre de 10 % entre les deux valeurs). L'ajustement du module de la composante alternative est correct sur toute la gamme de fréquences explorée et on distingue uniquement de légères variations pour les basses fréquences. Celui du déphasage est lui très bon pour les fréquences telles que le déphasage est inférieur à 35°. Au-delà de cet angle, on trouve un désaccord qui tend à diminuer légèrement la valeur de la durée de vie extraite par l'ajustement ce qui pourrait être lié à un problème de calibration<sup>17</sup>.

Deux méthodes indépendantes peuvent donc être mises en place pour déterminer la durée de vie MPL :

1. À partir de la mesure du module, qui ne nécessite pas de calibration préalable de l'instrumentation mais implique de parcourir une gamme de fréquences assez large de manière à contenir des points à faibles fréquences et au moins jusqu'à  $\frac{1}{\tau_{MPL}}$ <sup>18</sup>,
2. À partir de la mesure de la phase, qui peut être modifiée par les instruments électriques du banc (ce qui est corrigé après étalonnage du banc en fréquence), et pour laquelle un seul point de mesure en fréquence est suffisant (à condition que la fréquence choisie entraîne un déphasage de la composante alternative du signal émis avec l'excitation compris entre 5° et 35°).

La durée de vie déterminée avec la technique de MPL n'est pas la durée de vie effective des porteurs minoritaires mais sa dérivée [54, 52]. Nous avons donc utilisé la formule (3.90) pour déterminer la valeur effective à partir des mesures de MPL à certaines valeurs d'excitation. La figure 3.23 montre les durées de vie dérivées et effectives déterminées par la technique de MPL pour deux échantillons. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour la durée de vie effective mesurée par QSSPC.

Il est important de préciser que pour calculer la durée de vie effective MPL avec une bonne précision, il est nécessaire de connaître la valeur de la dérivée pour le plus grand nombre de points d'excitation, à partir de l'obscurité. La mesure du signal alternatif de photoluminescence à faible signal d'excitation n'est cependant pas possible avec notre système de détection ce qui peut expliquer la déviation entre la valeur calculée à faible injection et celle mesurée par QSSPC.

Nous avons effectué des mesures de photoluminescence en régime modulé sur des échantillons très variés, des wafers de silicium monocristallins et multicristallins de qualités électroniques passivés par des couches minces de silicium amorphe hydrogéné symétriques, ou encore sur des cellules à homojonction et hétérojonctions de silicium. Cette mesure ne peut pas être mise en œuvre lorsque la composante modulée du signal de photoluminescence est perdue dans le bruit de fond (limite de détection), ce qui arrive fréquemment pour des échantillons où la durée de vie effective est très faible,

17. Des calibrations du banc ont été réalisées à plusieurs reprises et cet écart est toujours présent à haute fréquence.

18.  $\tau_{MPL}$  étant l'inconnue, un opérateur doit déterminer cette valeur manuellement.

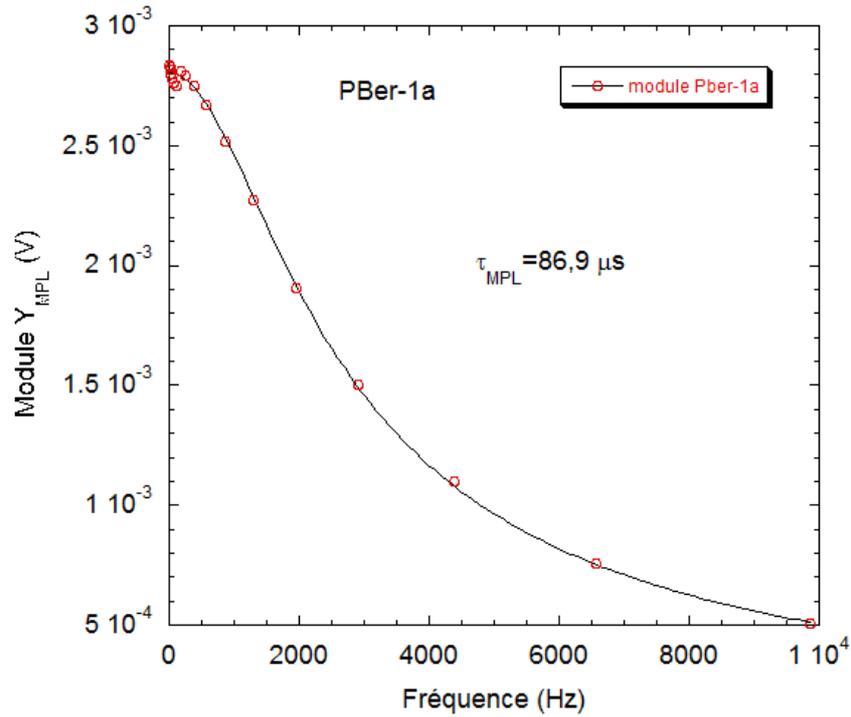
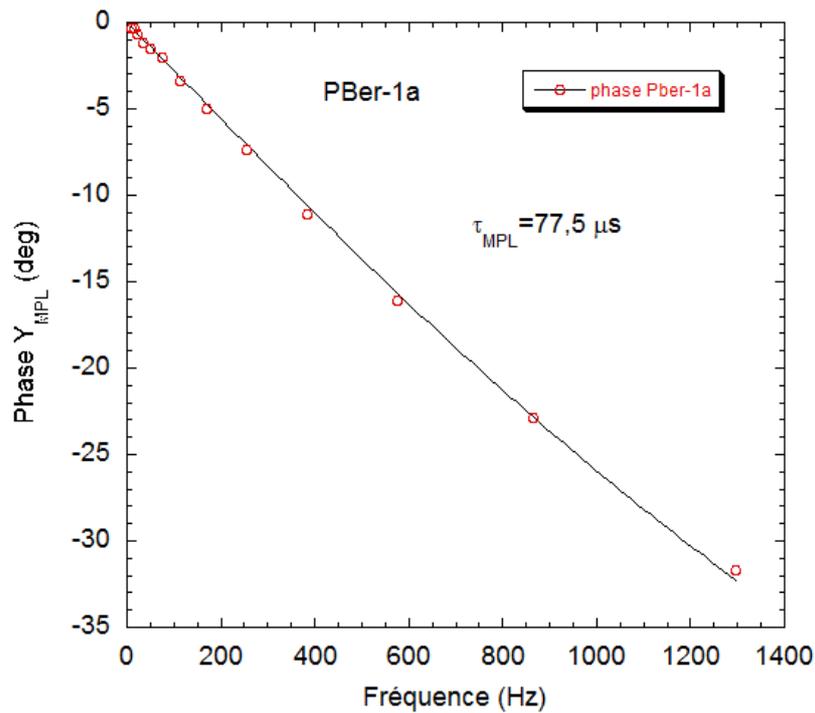
(a) *Module.*(b) *Phase.*

FIGURE 3.22 – Évolutions du module et de la phase de la composante alternative du signal de photoluminescence en fonction de la fréquence de modulation de l'excitation pour l'échantillon PBer-1a.

ou à très faible excitation. On pourra aussi noter la possibilité d'effectuer des mesures similaires via une excitation électrique des échantillons, on parle alors d'électroluminescence (voir Annexe C).

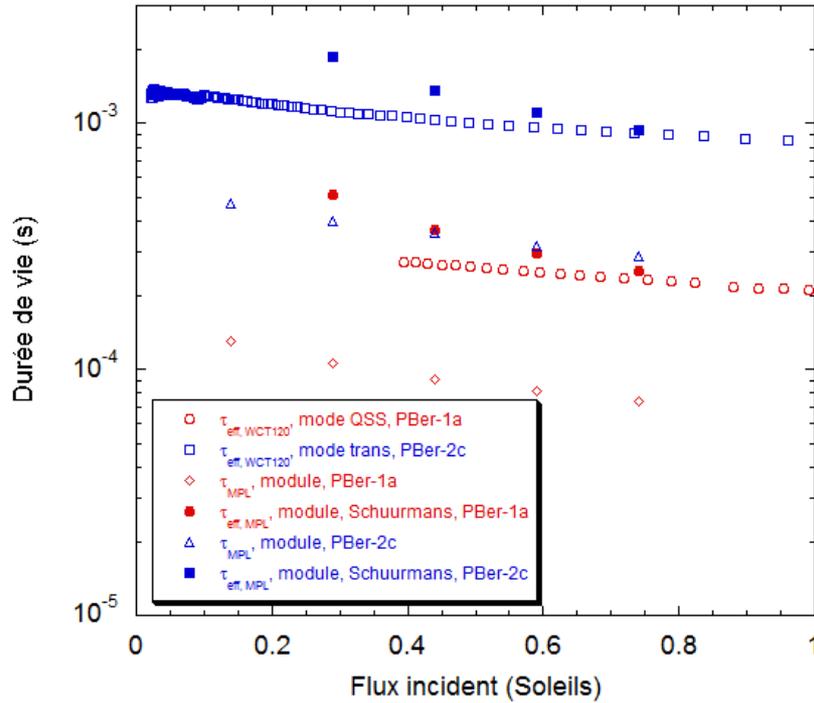


FIGURE 3.23 – Comparaison des durées de vie effectives obtenues pour deux échantillons par la technique de QSSPC (mode généralisé avec flash long et flash court,  $\tau_{eff,WCT120}$ ), et de photoluminescence en régime modulé ( $\tau_{eff,MPL}$ ) à partir du calcul proposé par Schuurmans [52]. Les valeurs différentielles extraites de l'ajustement du module ( $\tau_{MPL}$ ) sont aussi indiquées sur la figure.

Réaliser des cartographies de la durée de vie MPL est tout à fait possible avec notre système, mais cela implique d'effectuer des mesures point par point pour pouvoir déterminer l'évolution des composantes avec la fréquence (ou au moins d'attendre un temps assez long pour que la détection synchrone puisse extraire un signal stable). Nous avons donc utilisé une astuce afin d'obtenir de telles cartographies, comme nous allons le présenter dans la suite.

### 3.3.3 Cartographie de durée de vie par photoluminescence

Nous avons indiqué précédemment que les acquisitions de cartographies de la durée de vie par photoluminescence en régime modulé peuvent s'avérer longues en comparaison de celles obtenues à la volée dans le cas d'une mesure en régime permanent, en particulier si l'on désire une résolution spatiale identique et une très bonne précision sur le résultat. En effet, nous avons montré que la détermination de la durée de vie MPL à partir de l'évolution du module ne nécessite pas de corrections mais demande d'explorer une large gamme fréquentielle. La détermination de la durée de vie en un point peut alors prendre plusieurs minutes et il est impensable de réaliser des cartographies par pas de  $500 \mu\text{m}$  sur des wafers de silicium complets. Nous avons donc mis au point une méthode basée sur la relation entre le signal de photoluminescence en régime continu et la durée de vie MPL déterminée en plusieurs points d'un échantillon. Lorsque cette relation est connue, nous l'extrapolons à chaque point de la cartographie du signal de photoluminescence en régime permanent. La cartographie ainsi obtenue devrait alors être très proche de celle réalisée par  $\mu\text{W-PCD}$ .

Pour commencer, nous montrons sur la figure 3.24 la relation entre le signal de photoluminescence à  $\lambda_{PL}=1130 \text{ nm}$  et la durée de vie MPL déterminée à cette longueur d'onde pour des wafers de

silicium cristallin et multicristallin de qualité électronique passivés par des couches minces d'a-Si :H symétriques. Dans le cas des wafers en silicium multicristallin nous n'avons pas pris de précautions particulières au sujet de l'orientation des différents cristaux.

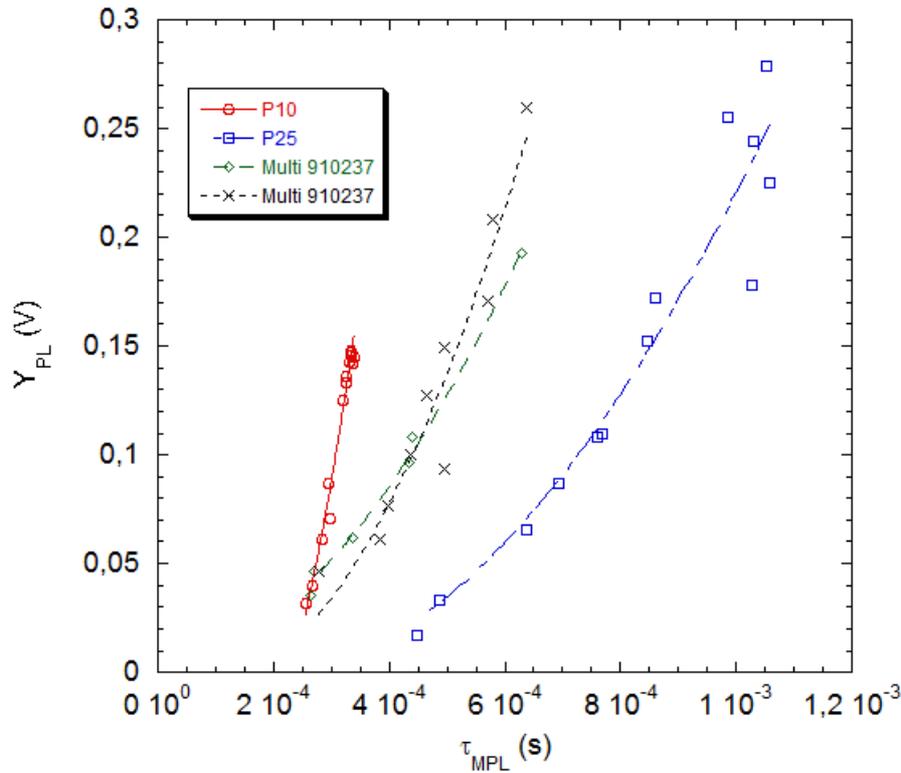
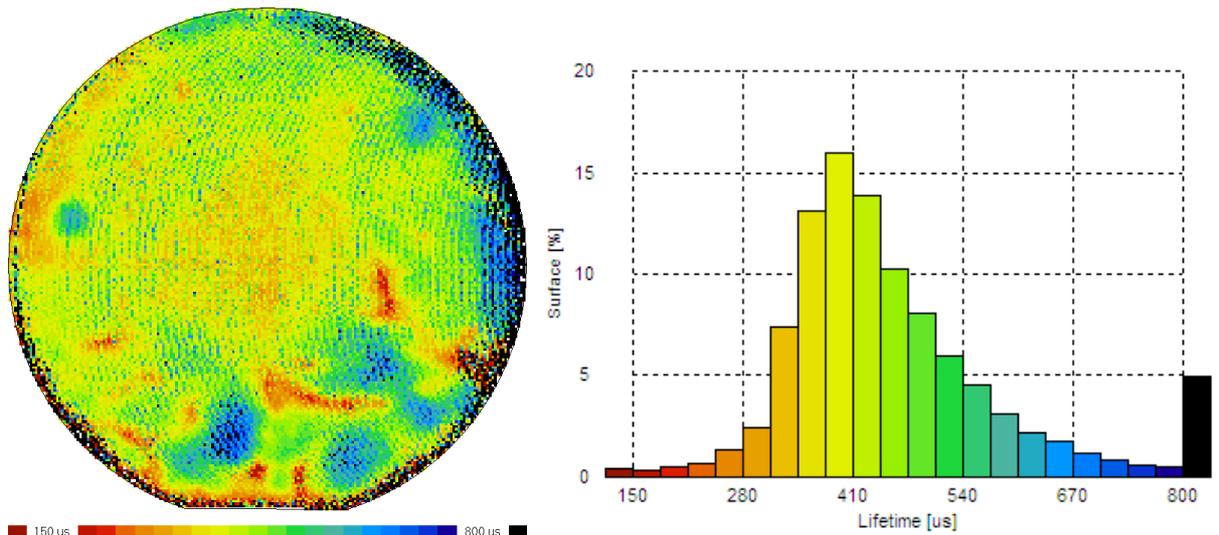


FIGURE 3.24 – Évolutions du signal  $Y_{PL}$  (proportionnel à la photoluminescence en régime continu) en fonction de la durée de vie MPL, pour des wafers de silicium monocristallin (P10 et P25) et de silicium multicristallin (910237 et 910238) passivés symétriquement par des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Pour un échantillon donné,  $Y_{PL}$  et  $\tau_{MPL}$  sont déterminés en un même point. La mesure est répétée en différentes régions de l'échantillon, à flux incident gardé constant.

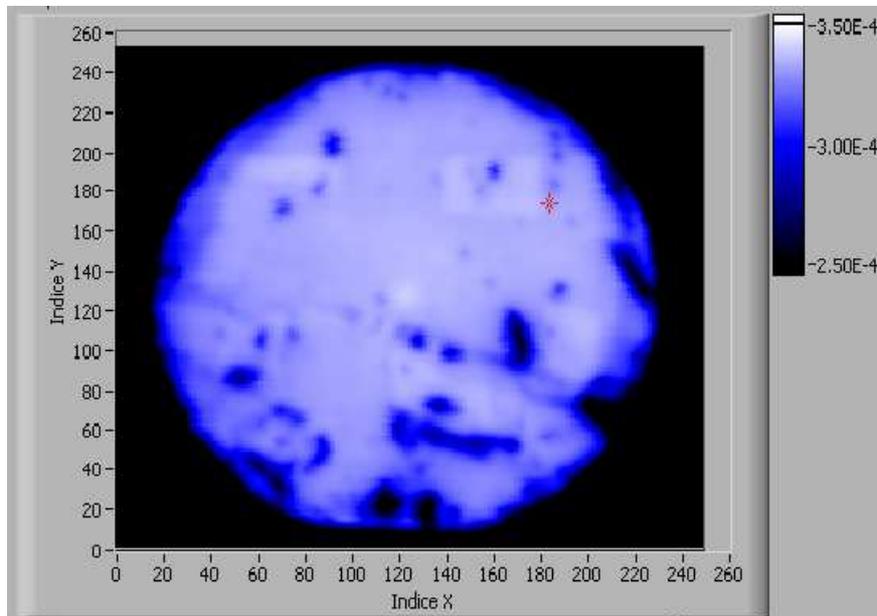
Nous trouvons des relations différentes pour chaque échantillon. Celles-ci sont en effet sensibles aux propriétés de passivation et à l'évolution de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection (sa dérivée étant affectée différemment selon les cas). Les propriétés optiques des différents cristaux pour les échantillons avec substrat multicristallin ne semblent pas affecter très fortement ces mesures, et il semble donc possible de procéder de la même manière pour tous les types d'échantillons.

Pour aller plus loin, prenons l'exemple de l'échantillon wafer-P10 (fourni par le CEA-INES), un wafer de silicium cristallin dopé n de qualité électronique qui a été passivé symétriquement par des couches d'a-Si :H intrinsèques et dopées p dans les conditions de dépôt typiques pour la fabrication des cellules HIT. Contrairement au wafer-P1 présenté précédemment, la surface n'a pas été dégradée et celle-ci est recouverte uniformément par les couches de passivation. Nous avons extrapolé la relation trouvée entre la durée de vie MPL et le signal constant à toute la cartographie de photoluminescence. La figure 3.25 montre le résultat de la cartographie de la durée de vie MPL ainsi calculée et celle obtenue avec le Semilab WT2000 par la technique de  $\mu$ W-PCD.



(a) Cartographie  $\mu W$ -PCD de la durée de vie des porteurs de charge.

(b) Répartition de la durée de vie (% de surface pour chaque gamme indiquée).



(c) Cartographie de la durée de vie des porteurs de charge réalisée par photoluminescence. L'échelle est indiquée et s'étend de 250 à 350  $\mu s$ .

FIGURE 3.25 – Cartographies de la durée de vie obtenue pour l'échantillon wafer-P10 par  $\mu W$ -PCD (avec une résolution spatiale de  $500 \times 500 \mu m$  et un moyennage sur 4 points de mesure, le temps d'acquisition est un peu plus élevé qu'une heure) et par photoluminescence.

Les images sont semblables pour les deux techniques et nous avons indiqué l'échelle des durées de vie des porteurs minoritaires pour chacune d'entre elles. La durée de vie déterminée par  $\mu W$ -PCD s'étend sur une gamme allant de moins de 150  $\mu s$  à plus de 800  $\mu s$ , avec une majorité de points situés entre 280  $\mu s$  à 670  $\mu s$ <sup>19</sup> (le pic étant proche de 400  $\mu s$ ). Sur la cartographie de la durée de vie MPL, la gamme indiquée sur l'échelle s'étend de 250  $\mu s$  à 350  $\mu s$  (nous avons choisi cette gamme manuellement pour des raisons de lisibilité de l'image), avec une majorité de points indiquant près

19. Les points affichant plus de 800  $\mu s$  sont concentrés sur les bords de l'échantillon et sont probablement un artefact de mesure.

de 350  $\mu\text{s}$ . Cette méthode combinant la cartographie en régime permanent et la mesure en régime modulé donne donc des résultats en accord avec la technique de  $\mu\text{W-PCD}$  [72]. Enfin, une mesure de durée de vie effective par QSSPC a aussi été effectuée sur cet échantillon et donne  $\tau_{eff}=669 \mu\text{s}$  (avec  $\Delta p=3,88 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) pour un éclairage équivalent à un Soleil.

## 3.4 Traitements de la surface du silicium cristallin

Nous avons vu précédemment que le traitement de la surface du silicium cristallin est un point critique pour l'élaboration de cellules photovoltaïques à homojonctions et hétérojonctions de silicium à haut rendement. Le dépôt de couches de nitrures et d'oxydes de silicium (resp.  $\text{SiN}$  et  $\text{SiO}_2$ ), de silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-Si:H}$ ) et plus récemment d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par Atomic Layer Deposition (ALD) ont démontré la possibilité d'atteindre de très faibles vitesses de recombinaison à la surface de wafers de silicium cristallin [73, 74].

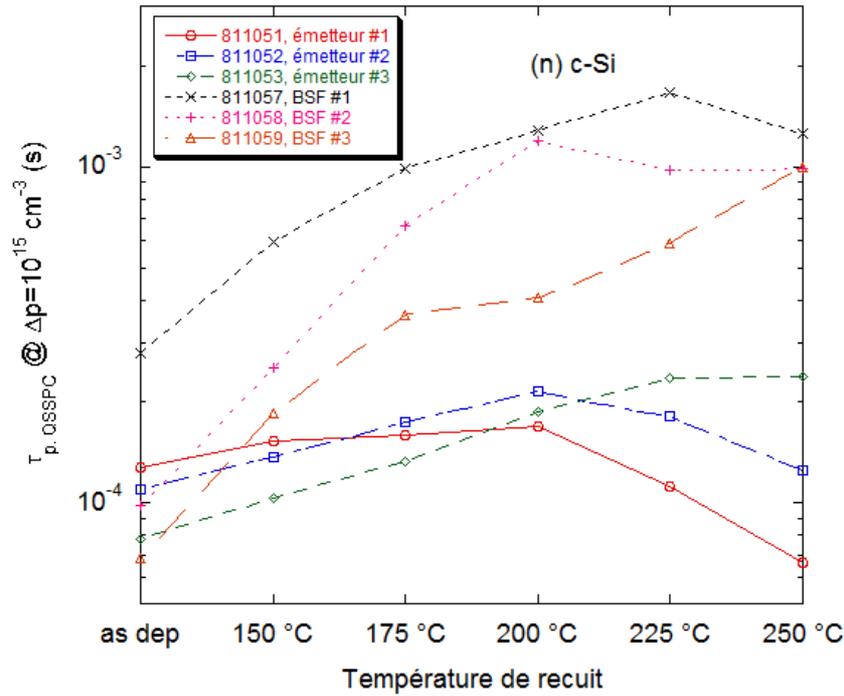
Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux passivations de la surface de wafers cristallin par des couches de  $\text{a-Si:H}$  dopées avec et sans couche tampon intrinsèque de différentes épaisseurs. Le but n'est pas ici d'effectuer de nombreux tests de passivation car nous n'avons pas les outils de fabrication de ces couches minces au LGEP, mais plutôt d'observer les tendances à l'aide des techniques de caractérisation décrites précédemment.

### 3.4.1 Passivations symétriques par $\text{a-Si:H}$ avec couche tampon

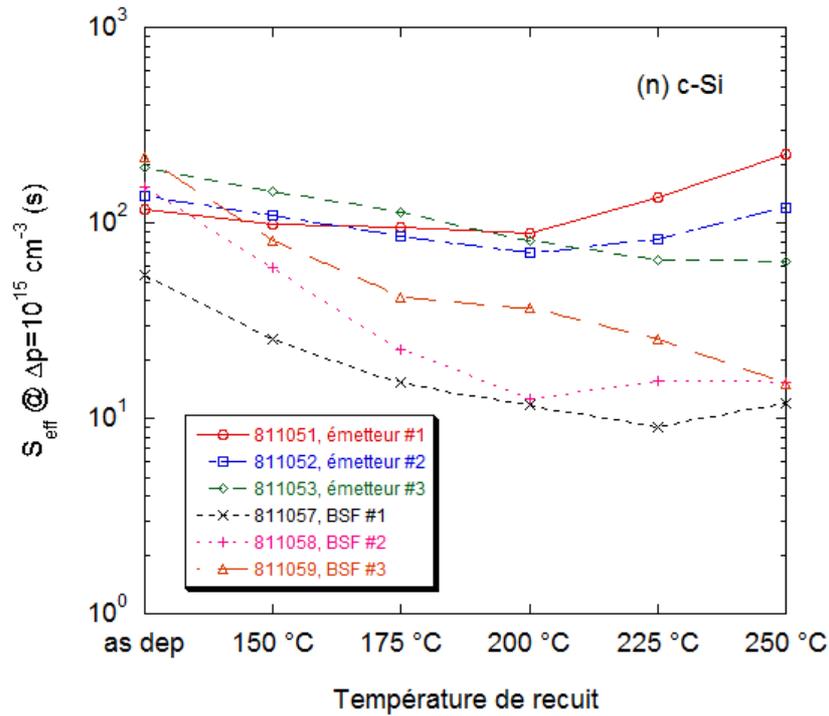
Le dépôt de couches minces de silicium amorphe hydrogéné à la surface du silicium cristallin permet d'atteindre des vitesses de recombinaison inférieures à  $5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  [75]. Pour obtenir de tels résultats, il a été montré que les conditions d'épitaxie devaient être évitées lors des dépôts de la couche de silicium amorphe, de manière à avoir une interface abrupte [76, 77]. D'autre part, l'introduction de couches non dopées dites "couches tampons" entre le substrat cristallin et les couches de  $\text{a-Si:H}$  dopées favorise l'obtention de cellules à hétérojonction de silicium à haut rendement [78].

Ces couches intrinsèques sont, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, peu défectueuses en comparaison aux couches dopées, raison pour laquelle elles permettent d'obtenir de très bonnes passivations de surface. Il a par ailleurs été montré que la durée de vie effective mesurée pour des passivations par de telles couches, épaisses de plusieurs dizaines de nanomètres et déposées à basse température s'améliore avec le recuit des échantillons [79]. Toutefois, même si les couches épaisses de silicium amorphe hydrogéné permettent d'atteindre de très bons résultats de passivation, de telles épaisseurs ne sont pas envisageables pour la réalisation de cellules à haut rendement car elles sont très résistives et réduisent fortement le facteur de forme [8, 80].

Des couches minces de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques et dopées n (BSF) et p (émetteur) symétriques ont été déposées au LPICM sur des wafers de silicium cristallin de type n de qualité électronique dans le but d'optimiser les passivations pour la fabrication de cellules à hétérojonctions de silicium. Les dépôts ont été réalisés à basse température ( $T_{dépôt}=125 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et le temps de dépôt de la couche tampon intrinsèque varié de 40 secondes à deux minutes. Les couches BSF et émetteur sont toutes identiques. Les échantillons ont ensuite été portés à des températures de recuit comprises entre  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Le tableau 3.2 donne les caractéristiques des différents échantillons. La figure 3.26 montre l'évolution de (a) la durée de vie effective mesurée par QSSPC et (b) la vitesse de recombinaison  $\text{Seff}$  en fonction de la température de recuit.



(a) Durées de vie effectives.



(b) Vitesses de recombinaison de surface.

FIGURE 3.26 – Durées de vie effective mesurées par la technique de QSSPC pour différentes passivations de wafers de silicium cristallin de type n de qualité électronique réalisées à basse température ( $T_{dépôt} = 125 \text{ °C}$ ) avec des couches minces de silicium amorphe. Les vitesses de recombinaison de surface sont calculées à partir de la formule 3.56. Nous étudions l'effet du recuit sur ces passivations.

Échantillon	Couches i+p (nm)	Couches i+n (nm)
811051	13	
811052	14	
811051	17	
811057		18
811058		20
811059		21

Tableau 3.2 – Épaisseurs mesurées par ellipsométrie pour des couches symétriques de type émetteur (811051-3) et BSF (811057-9) déposées par PECVD à  $T_{\text{dépôt}}=125$  °C sur des wafers monocristallins de type n de qualité électronique.

La valeur de  $\tau_{\text{Eff}}$  est donnée à la densité de porteurs minoritaires telle que  $\Delta p=10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, et  $S_{\text{Eff}}$  est calculée à partir de la formule 3.56 en considérant une durée de vie de volume infinie et des vitesses de recombinaisons identiques en face avant et en face arrière des échantillons. Nous observons que les résultats obtenus directement après dépôt sont très similaires pour tous les échantillons, les vitesses de recombinaison étant de l'ordre de 100 cm.s<sup>-1</sup>. Seul l'échantillon avec BSF peu épais se démarque distinctement des autres avec  $S_{\text{Eff}}=50$  cm.s<sup>-1</sup>. On remarquera par ailleurs que les échantillons avec les couches les plus épaisses ont les moins bons résultats. Nous trouvons que les recuits permettent d'améliorer la passivation jusqu'à la valeur  $T_{\text{recuit}}=200$  °C pour les couches les plus minces, au delà de laquelle on remarque une tendance inverse. Pour les couches les plus épaisses par contre, l'amélioration est continue jusqu'à  $T_{\text{recuit}}=250$  °C. On pourra noter que la vitesse de recombinaison de surface la plus faible est calculée pour la structure BSF symétrique avec couche tampon mince après un recuit à 225 °C :  $S_{\text{Eff}} < 10$  cm.s<sup>-1</sup>.

Avec cette étude, nous trouvons que les échantillons avec les couches de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques les plus épaisses passivent moins bien le silicium cristallin dans l'état initial. Deux phénomènes en concurrence peuvent expliquer ce résultat :

1. La courbure des bandes dans le silicium cristallin est moindre lorsqu'une couche intrinsèque est déposée à sa surface, celle-ci faisant d'autant plus écran à la couche dopée qu'elle est épaisse, l'effet de champ est réduit,
2. La densité d'états des couches minces de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques déposées à  $T_{\text{dépôt}}=125$  °C est élevée, la température minimisant ces défauts étant proche de 225 °C [81].

Il serait intéressant d'effectuer des mesures de la densité d'états par la technique de MPC-HF pour de telles couches déposées sur substrat de verre dans l'état initial et après recuit et déterminer si une corrélation est possible entre la densité d'états dans le gap et l'amélioration de la passivation induite par le recuit de ces couches déposées sur silicium cristallin. On remarquera d'autre part que les structures de type BSF symétriques affichent de meilleurs résultats de passivation que les structures avec émetteur symétrique.

### 3.4.2 Étude de structures cellules avec et sans couche tampon

La différence des quasi-niveaux de Fermi déterminée par la technique de photoluminescence quantitative est liée à la durée de vie des porteurs minoritaires, et donc à la qualité de la passivation pour des wafers de qualité électronique (voir partie 3.3.1.3). Dans le but d'aller encore un peu plus loin dans l'étude des passivation de wafers de silicium cristallin de type n par des couches minces

de silicium amorphe hydrogéné, nous avons déterminé la valeur de la différence des quasi-niveaux de Fermi en fonction de l'excitation lumineuse pour différentes structures. Le détail de ces structures réalisées au HZB est donné dans le tableau 3.3 (on retrouvera les échantillons PBer-1a et 2c dont certains résultats ont déjà été présentés précédemment).

Échantillon	Face avant	Face arrière
PBer-1a	(p) a-Si :H (15 nm)	30 nm n+
PBer-1b	(p) a-Si :H (15 nm)	(p) a-Si :H (15 nm)
PBer-1c	(p) a-Si :H (40 nm)	30 nm n+
PBer-1d	(p) a-Si :H (40 nm)	(p) a-Si :H (40 nm)
PBer-2a	(p) a-Si :H (10 nm)/ (i) a-Si :H (5 nm)	30 nm n+
PBer-2b	(p) a-Si :H (10 nm)/ (i) a-Si :H (5 nm)	(p) a-Si :H (10 nm)/ (i) a-Si :H (5 nm)
PBer-2c	(p) a-Si :H (35 nm)/ (i) a-Si :H (5 nm)	30 nm n+
PBer-2d	(p) a-Si :H (35 nm)/ (i) a-Si :H (5 nm)	(p) a-Si :H (35 nm)/ (i) a-Si :H (5 nm)

Tableau 3.3 – Caractéristiques des échantillons fabriqués au HZB. L'épaisseur de l'émetteur ( $p$  ou  $i+p$ ) est donnée à 15 nm ou 40nm, avec structure symétrique ou structure cellule.

Ces échantillons se divisent en 2 catégories : (1) les structures avec dépôt d'émetteurs symétriques, (2) les structures cellules avec émetteur sur une face et BSF sur l'autre face. Parmi ces échantillons, on distinguera ceux avec et sans couche intrinsèque. Nous avons mesuré le spectre de photoluminescence pour chacun des échantillons du tableau et extrait la valeur pour la différence des quasi-niveaux de Fermi à partir du fit à haute énergie en utilisant l'expression analytique, pour des valeurs d'éclairement. Les résultats sont indiqués sur la figure 3.27.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour les échantillons avec couche intrinsèque en face avant et BSF en face arrière (PBer-2a et 2c). Les moins bons sont pour les émetteurs symétriques sans couche intrinsèque (PBer-1b et 1d). On remarquera par ailleurs que les valeurs de la différence des quasi-niveaux de Fermi déterminées pour les échantillons avec couches dopées p épaisses (40 et 35 nm) sont plus élevées que pour les mêmes structures avec couche plus fine (15 et 10 nm). Le signal de photoluminescence mesuré pour ces échantillons est donc plus élevé. Les arguments sur les aspects optiques (coefficient de réflexion en face avant différent, photoluminescence induite) ne sont pas à l'origine de ce phénomène car la variation d'épaisseur est très faible et les matériaux utilisés sont identiques. On peut plutôt supposer que les couches de silicium amorphe plus épaisses en face avant sont de meilleure qualité. Il est en effet probable que pour ces dépôts plus longs (couches plus épaisses), le wafer est maintenu à la température de dépôt (ici  $T_{\text{dépôt}} \approx 200$  °C pendant une durée plus longue ce qui favorise la diminution des défauts (c'est le même effet que celui présenté dans la partie précédente). Une autre explication, toujours liée à la qualité de la couche émetteur amorphe est que les propriétés de la couche amorphe dopée p plus épaisses sont meilleures pour la passivation, et cela même sans l'effet du recuit.

Jusqu'à présent, nous avons étudié les passivations du silicium cristallin par des couches minces de silicium amorphe hydrogéné et mis en évidence les principaux résultats, notamment que l'insertion d'une couche tampon permet d'améliorer significativement les états de surface, et que les vitesses de recombinaisons obtenues par le dépôt de couches dopées p sont plus élevées que celles obtenues avec des couches BSF. Nous allons maintenant nous consacrer à l'étude du diagramme des bandes de la structure à hétérojonction de silicium avec cristallin de type n.

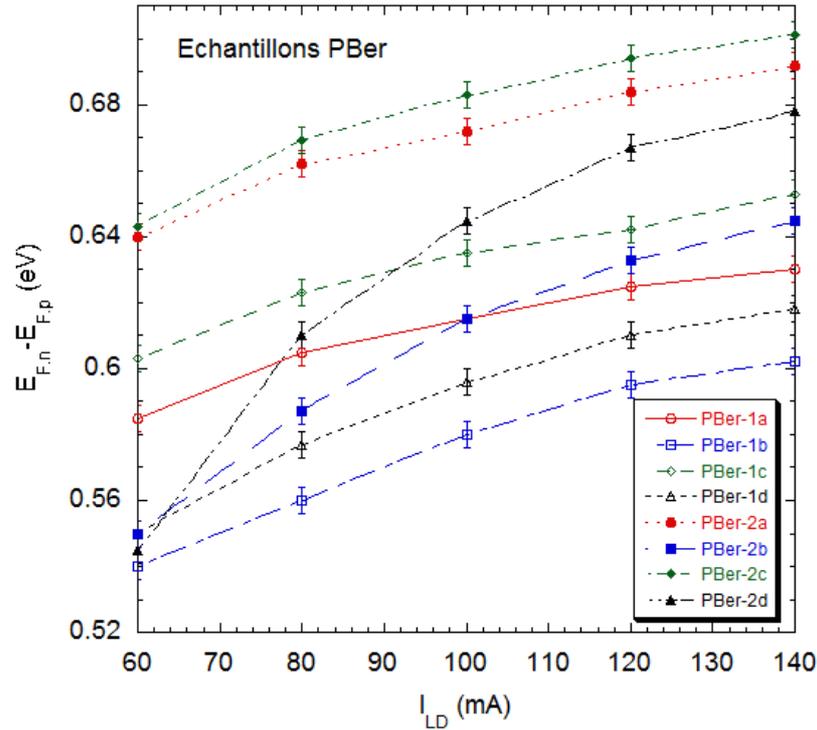


FIGURE 3.27 – Évolution de la différence entre les quasi-niveaux de Fermi  $E_{F,n} - E_{F,p}$  en fonction de l'éclairement et des couches utilisées pour la passivation d'un wafer de silicium cristallin de qualité électronique. Les valeurs ont été déterminées par la technique quantitative de photoluminescence présentée dans le paragraphe 3.3.1.

## 3.5 Caractérisations de l'interface a-Si :H/c-Si

Précédemment, nous avons décrit et mis en œuvre des techniques de caractérisation de la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans les hétérojonctions de silicium. Ces techniques sont très pratiques pour le contrôle et le développement de nouveaux traitements de surface. Néanmoins, dans l'étude des hétérojonctions de silicium, la compréhension et la détermination des paramètres du diagramme des bandes sont essentielles. Il est donc indispensable de mettre en place des outils de caractérisation de ces paramètres. Des travaux menés ces dernières années au LGEP ont mis en évidence la présence d'une couche d'inversion forte d'électrons dans le silicium cristallin à l'interface de la structure (n) a-Si :H/(p) c-Si<sup>20</sup>. L'étude de cette couche inversée, appuyée sur des simulations numériques effectuées avec le logiciel AFORS-HET notamment, a permis de déterminer avec précision la discontinuité de la bande de conduction  $\Delta E_c = 0,15 \pm 0,04$  eV [82, 83]. Dans cette partie, nous allons décrire plusieurs approches ayant mené à la détermination des paramètres du diagramme de bandes pour les hétérojonctions avec silicium cristallin de type n.

### 3.5.1 Mesures de conductance planaire

Les propriétés des couches de silicium amorphe hydrogéné, et plus particulièrement les états d'interface avec le silicium cristallin, influencent la courbure des bandes énergétiques dans cette région.

20. Ceci nous rappellera le phénomène d'inversion du cristallin mis en évidence dans le chapitre 2 dans le cas de l'homojonction de silicium (n) mc-Si, voir p.50.

Une technique originale mise au point au LGEP et basée sur la mesure de courant pour des structures à hétérojonction en configuration planaire permet de déterminer assez finement la valeur de la discontinuité de bande des porteurs majoritaires. Nous décrivons ici le principe de cette approche et les résultats obtenus pour des échantillons provenant de divers instituts.

### 3.5.1.1 Principe

Le diagramme des bandes des structures à hétérojonctions de silicium (p) a-Si :H/(n) c-Si de la figure 3.1 rend compte de la présence de désaccords de bandes pour la bande de conduction et la bande de valence, respectivement  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$ . Au niveau de la jonction, la courbure des bandes du cristallin peut être telle que le niveau de Fermi se trouve plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction, générant une zone de forte inversion dans le cristallin. Cette inversion sera d'autant plus forte que la valeur de la discontinuité  $\Delta E_v$  est élevée (à énergie de gap de la couche a-Si :H constante). Le principe de la mesure de conductance planaire est donc de mesurer le courant de porteurs dans la région inversée, et de s'appuyer sur des outils de simulation semi-analytiques ou numériques pour déterminer ensuite la valeur de la discontinuité de la bande de valence. Ces mesures sont effectuées sur une large gamme de températures afin d'augmenter la précision sur sa détermination.

La figure 3.28 représente la structure d'un échantillon typique utilisé pour ces études. Il s'agit d'un wafer cristallin de qualité électronique sur lequel une couche mince de silicium amorphe hydrogéné a été déposée. Des électrodes métalliques sont ensuite ajoutées en face avant en configuration coplanaire, entre lesquelles sera mesuré le courant. Le schéma équivalent de la structure et son diagramme des bandes à l'équilibre sont aussi indiqués sur la figure. On retrouve bien une région inversée dans le silicium cristallin, proche de l'interface. Le schéma équivalent met en évidence les chemins possibles pour le courant au cours d'une telle mesure :

1. Le courant circule dans la couche amorphe, à la surface de l'échantillon sans traverser la jonction,
2. Le courant traverse la couche amorphe et la jonction représentée par une diode (traverse donc la zone inversée) dirigée vers le bas de la structure, puis circule dans le cristallin de type n pour ensuite remonter vers la seconde électrode. Ce chemin suppose que le courant traverse la seconde diode (elle aussi dirigée vers le bas de la structure) en inverse, puis la couche amorphe,
3. Le courant rejoint la zone d'inversion du cristallin et circule dans cette région à l'interface des deux matériaux pour enfin rejoindre la seconde électrode. Dans ce cas, les porteurs sont confinés dans des matériaux ou zone de type p, et ne traversent pas la jonction.

Nous allons montrer dans la suite que seul le chemin de conduction n°3 permet d'expliquer les résultats expérimentaux.

Le protocole expérimental d'une telle mesure est très proche de celui utilisé pour la caractérisation de la conductivité d'obscurité des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. L'échantillon est maintenu sous un vide dynamique de  $10^{-5}$  mbars, et sa température est réglée sur la gamme désirée par l'utilisateur. Généralement, une première mesure est effectuée, où l'échantillon est porté à 373 K, refroidi jusqu'à 123 K puis régulé à 303 K, par pas de 10 K. À chaque palier, la caractéristique courant-tension est relevée à l'obscurité sur une plage de tensions définie de manière à éviter la saturation du multimètre (la gamme -5 V ; 5 V convient à la plupart de ces échantillons). Un aller/retour en tension permet de remarquer la présence potentielle d'hystérésis sur la mesure du courant. Ce premier cycle de température sera appelé "asdep" car aucun recuit à température supérieure à la température de dépôt de la couche mince émetteur n'est effectué. Pour étudier la stabilité de certaines couches,

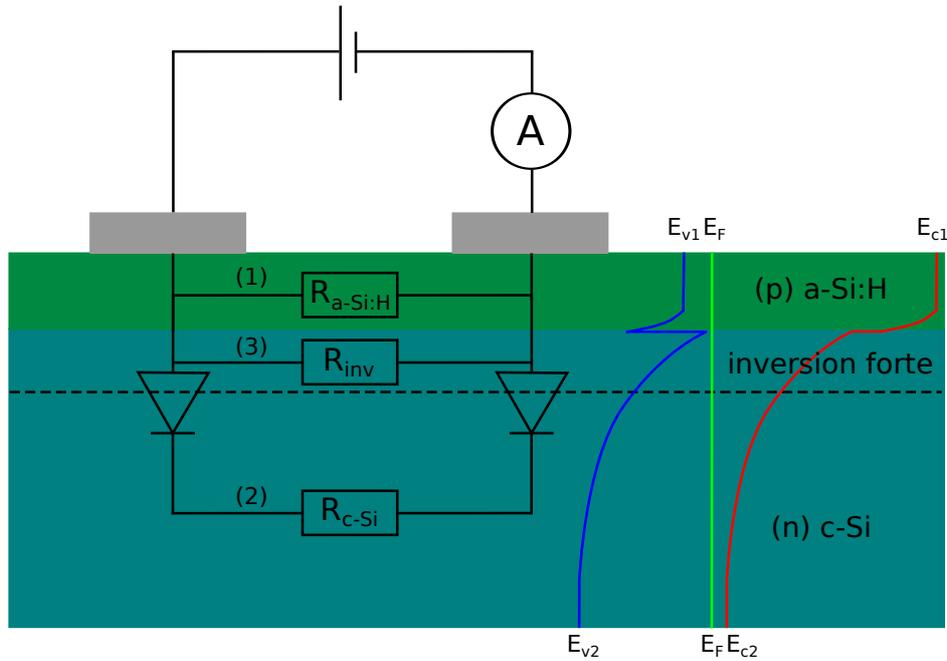


FIGURE 3.28 – Schéma électronique équivalent d'un échantillon avec silicium cristallin de type n. Le diagramme des bandes de la structure est indiqué sur la droite. Les différents chemins de conduction possibles sont : (1) la conduction dans le silicium amorphe hydrogéné dopé p, (2) le chemin à travers les deux diodes (l'une étant bloquante), (3) le chemin à l'interface, dans le cristallin inversé.

nous avons aussi pratiqué des cycles de recuit. Durant ce type de cycle, l'échantillon est porté à la température de recuit (au lieu des 373 K indiqués pour le cycle "asdep") pendant 30 minutes, le reste est similaire. Les mesures  $I(V)$  sont effectuées là encore tous les 10 K sur toute la plage de température.

Pour les couches minces déposées sur du verre, il est possible de calculer la conductivité en connaissant la géométrie de l'échantillon à partir de la formule (2.61). Dans le cas des échantillons avec substrat de silicium cristallin nous ne pouvons pas définir l'épaisseur de l'échantillon sur laquelle circule le courant, et c'est donc pour cette raison que nous parlerons de conductance et non de conductivité.

Sur la figure 3.29 nous présentons le résultat d'une mesure de la conductance planaire obtenu pour une couche mince de a-Si :H dopée p déposée au LPICM à la température  $T_{dépôt} = 473$  K sur du verre, et sur un wafer de silicium cristallin de type n de qualité électronique et de résistivité proche de  $3 \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>21</sup>. Par ailleurs, plusieurs cycles de température ont été effectués pour l'échantillon à hétérojonction, avec des températures de recuit allant jusqu'à 523 K. Nous observons immédiatement que la conductance mesurée pour le dépôt sur verre est près de 6 ordres de grandeur inférieure à celle obtenue sur substrat cristallin. Ce résultat permet d'invalider le premier chemin de conduction dont nous avons fait l'hypothèse ci-dessus. En effet, si le courant circulait uniquement dans la couche mince, nous devrions mesurer la même valeur de conductance pour les deux échantillons. D'autre part, nous pouvons remarquer que l'amplitude et l'activation de la conductance de l'hétérojonction est similaire pour chacun des cycles en température pour  $T > 250$  K. Enfin, nous trouvons un changement d'activation de la conductance pour les basses températures lorsque la température de recuit est

21. Les deux substrats ont été insérés en même temps dans la chambre du réacteur plasma, et ont donc vu le même plasma.

inférieure à 523 K.

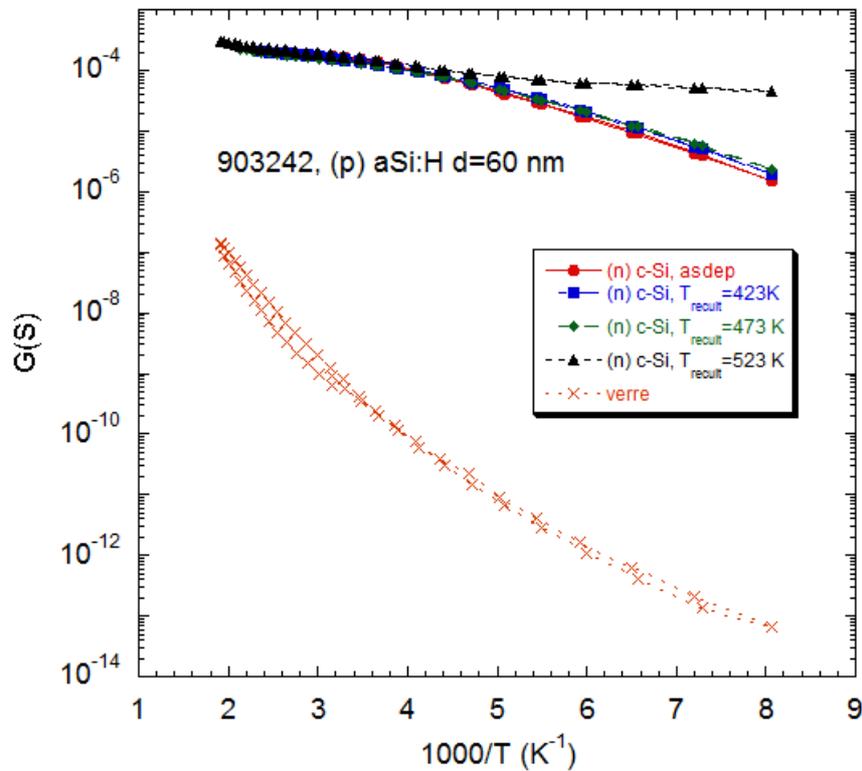


FIGURE 3.29 – Diagramme d'Arrhénius de la conductance planeaire pour une couche de silicium amorphe hydrogéné dopée p et d'épaisseur  $d=60$  nm déposée à 473 K sur substrat de silicium cristallin de type n, et sur verre. Des recuits à différentes températures ont été effectués pour l'hétérojonction.

Afin de trancher entre les deux derniers chemins de conduction possibles, nous avons réalisé une gravure plasma de la couche de a-Si :H dopée située entre les électrodes métalliques. De cette manière, la région inversée du cristallin située entre ces électrodes est détruite et la conductance devrait s'en trouver affectée. Sinon, ce sera parce que le courant emprunte le chemin à travers les diodes tête-bêche. Pour cela, un échantillon donnant des résultats de conductance planeaire équivalents à ceux présentés sur la figure précédente avant gravure a été placé dans un réacteur plasma. Un mélange gazeux de  $SF_6/O_2$  a été introduit, et a attaqué la couche de silicium sur toute la surface, sans dégrader les électrodes en aluminium. Le temps de gravure a été assez long de manière à éliminer complètement la couche mince de silicium amorphe dopée. À la fin de cette étape, il ne reste que la partie de la couche mince située sous les électrodes métalliques (l'attaque par gravure plasma est verticale, les contacts d'aluminium font écran au mélange gazeux). Les deux diodes tête-bêche sont donc conservées, et la couche d'inversion est détruite. Il faut toutefois rester prudent car la surface nue du silicium cristallin réagit facilement avec l'environnement extérieur (oxydation, adsorption de molécules d'eau présentes dans l'air, etc.) ce qui pourrait avoir un effet important sur la stabilité de la conduction inter-électrodes.

Les mesures de conductance avant et après gravure plasma sont indiquées sur la figure 3.30. La couche mince de a-Si :H de l'échantillon considéré (9012904, LPICM) a été déposée à basse température  $T_{dépôt}=413$  K et son épaisseur est de 60 nm. La conductance mesurée avant gravure (le

cycle montré sur la figure est celui du recuit à 523 K) se comporte de façon similaire à celle présentée sur la figure précédente. Après gravure, ce n'est plus le cas. Une description un peu plus précise des mesures effectuées sur l'échantillon gravé est nécessaire pour bien comprendre ce graphique.

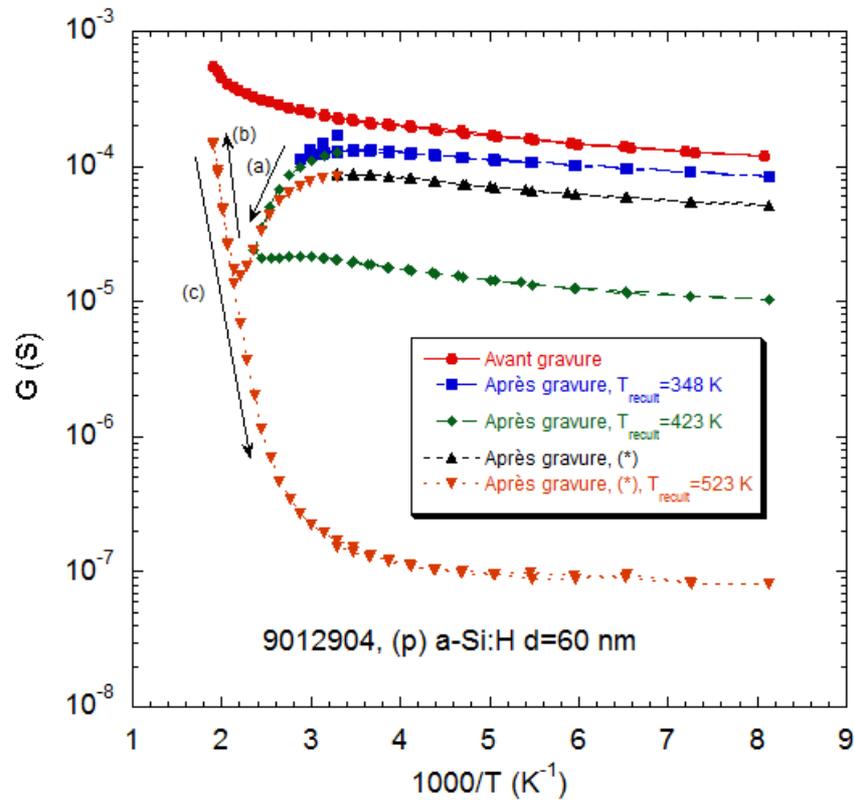


FIGURE 3.30 – Comparaison du diagramme d'Arrhénius de la conductance planaire pour une hétérojonction avant et après gravure de la couche mince de silicium amorphe hydrogéné dopée p. Des molécules présentes à la surface du silicium cristallin après gravure modifient les résultats obtenus jusqu'à leur désorption complète. Le symbole (\*) est indiqué dans la légende pour les mesures effectuées deux semaines après le cycle de recuit à  $T_{\text{recuit}}=423$  K.

L'échantillon gravé n'a pas pu être placé dans le banc immédiatement après gravure car d'autres expériences étaient en cours à ce moment là. Ainsi, lorsque nous avons démarré les premières mesures de la conductance planaire sur cet échantillon gravé, celle-ci indiquait une valeur très proche de celle obtenue avant gravure<sup>22</sup>. Le premier cycle en température pour l'échantillon gravé est un recuit à 348 K (symboles carrés bleus sur le graphique). Durant la montée en température, nous observons une diminution de la conductance. Cette valeur plus faible qu'au début de la mesure est conservée lors de la descente en température à 123 K et sur la fin de ce cycle. Un second recuit a ensuite été effectué à 423 K (symboles losanges verts). Le même phénomène de chute de la conductance est encore observé, qui atteint cette fois-ci une valeur située un ordre de grandeur en dessous de la valeur en début de cycle. Cette valeur est là encore conservée durant tout le reste du cycle. Le banc expérimental a ensuite été arrêté durant près de deux semaines, l'échantillon laissé sous un mauvais vide statique. Lorsque nous avons pu reprendre les expériences, le niveau de courant avait à nouveau

22. Une mesure à la température ambiante est généralement effectuée afin de vérifier le bon fonctionnement du dispositif expérimental, et des contacts électriques. C'est à ce moment que nous avons constaté une valeur similaire pour la conductance avant et après gravure.

augmenté (cycle sans recuit, symboles triangles noirs). Un dernier cycle de recuit, à  $T_{recuit}=523$  K a enfin été exécuté sur cet échantillon gravé. Des flèches ont été ajoutées sur le graphique indiquant (a) la chute de la conductance avec l'élévation de la température jusqu'à  $T=465$  K, (b) l'augmentation brusque de la conductance pour  $T>465$  K, et (c) la diminution forte de la conductance lors de la descente en température.

Ce dernier résultat met en évidence un changement de comportement de la conductance, dont l'amplitude à température ambiante se situe 3 ordres de grandeurs sous la valeur mesurée avant gravure, et est très fortement activée avec la température. Le chemin de conduction qui gouverne la mesure de conductance planaire sur les échantillons non gravés a bien été supprimé. L'hypothèse d'un chemin de conduction dans la région inversée du silicium cristallin est donc justifiée, et nous pouvons éliminer la conduction à travers les diodes tête-bêche. L'évolution de la conductance mesurée au cours des différents cycles de recuit pour l'échantillon gravé pourrait indiquer la présence de molécules présentes à la surface du silicium cristallin, créant un chemin de conduction. D'autre part, nous constatons un changement brusque de comportement de la conductance planaire à  $T=465$  K, ce qui pourrait marquer la désorption complète des impuretés situées à la surface du cristallin. Mais il n'est pas possible, uniquement à partir de ces résultats, d'indiquer si le courant circule à travers ces états de surface, ou si ceux-ci font apparaître une charge fixe à la surface du cristallin, modifiant la courbure des bandes jusqu'à générer une nouvelle région d'inversion dans le silicium cristallin.

Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons à la méthode mise en œuvre pour déterminer une valeur pour le désaccord de bande de valence à partir de ces mesures.

### 3.5.1.2 Détermination du désaccord de la bande de valence $\Delta E_v$

Maintenant que nous avons démontré le lien entre la conductance planaire élevée et le chemin de conduction à travers la région inversée du cristallin, nous pouvons relier la conductance mesurée à la densité de trous dans la région inversée du cristallin de type n à partir de l'équation :

$$G_{int} = \frac{q\mu_p P_s h}{L} \quad (3.118)$$

avec  $q$  la charge élémentaire,  $\mu_p$  la mobilité des trous dans la zone d'inversion,  $h$  et  $L$  respectivement la hauteur des électrodes et la distance qui les sépare, et  $P_s$  la densité surfacique de trous telle que :

$$P_s = \int_0^{d_{c-si}} p(x) dx \quad (3.119)$$

La valeur de  $P_s$  dépend de la courbure des bandes dans le silicium cristallin. Un cristallin très fortement inversé à l'interface comprend une densité de trous élevée en comparaison à un matériau peu inversé. Cette grandeur étant directement proportionnelle à la conductance planaire, on s'attend donc à trouver des valeurs élevées pour celle-ci dans le cas d'une inversion forte. Pour aller plus loin dans cette étude, une approche "simple" consiste à définir une telle structure dans le logiciel de simulation AFORS-HET (voir la présentation du logiciel p.68) et de calculer  $P_s$  en variant la valeur des différents paramètres régissant la courbure des bandes (et l'inversion) dans le silicium cristallin. Les paramètres du silicium amorphe hydrogéné dopé p sont déterminés à partir des mesures de conductivité sur verre (énergie d'activation  $E_a = E_F - E_v$ ) et d'ellipsométrie (énergie de gap  $E_g$ ), ce qui permet de diminuer le nombre d'inconnues. La courbure des bandes dans le cristallin dépend de l'énergie de gap du silicium cristallin, de son dopage, mais aussi des états de surface. Par simulation numérique, il est assez simple de s'affranchir de ce dernier paramètre et de fixer directement la valeur pour  $\Delta E_v$ . C'est que nous avons fait dans un premier temps.

La figure 3.31 montre l'évolution de la densité de trous dans la couche d'inversion en fonction de la température pour différentes valeurs de  $\Delta E_v$ . Les résultats expérimentaux obtenus pour deux échantillons sont indiqués sur cette figure, l'échantillon 903242 ayant déjà été présenté précédemment, le 9012903 étant une hétérojonction avec une couche de a-Si :H dopée p de 15 nm d'épaisseur (dimension typique pour une structure cellule). Pour ces échantillons la valeur de  $P_s$  a été calculée à partir de la conductance planaire et de la formule (3.118), en prenant deux valeurs limites pour la mobilité des trous dans la couche d'inversion, celle-ci n'étant pas très bien connue. Ces valeurs limites ont été prises dans la littérature, la borne inférieure choisie indépendante de la température telle que  $\mu_p=160 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  correspondant à une valeur limitée par des mécanismes de diffusion à l'interface et la borne supérieure variant avec la température selon la formule (2.16), en prenant  $\mu_{p,max}=480 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  et  $\theta_p=2,2$ , ce qui correspond au comportement de la mobilité en volume pour du c-Si faiblement dopé. Nous définissons ainsi des bornes inférieures et supérieures pour la valeur de  $P_s$  et son activation avec la température. De cette façon, nous déterminons une valeur inférieure la discontinuité de bande de valence :  $\Delta E_v > 0,28 \text{ eV}$  [84].

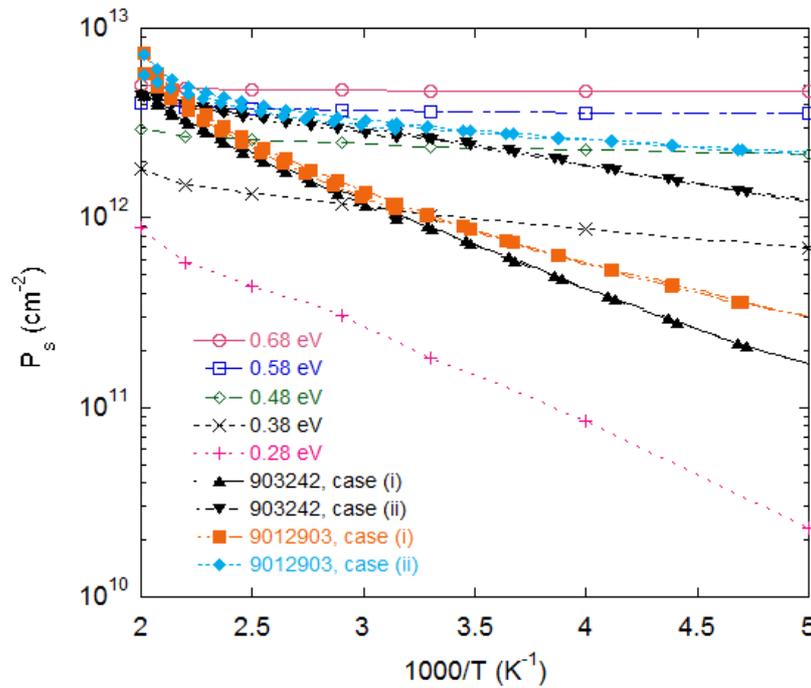


FIGURE 3.31 – Diagramme d'Arrhénius des densités de trous dans la région inversée du silicium cristallin calculées à partir de simulations numériques pour  $0,28 \text{ eV} < \Delta E_v < 0,68 \text{ eV}$ . Les valeurs de  $P_s$  calculées à partir des mesures expérimentales de la conductance planaire et de l'équation (3.118) sont indiquées pour deux hétérojonctions avec cristallin de type n, en prenant (i)  $\mu_p=160 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ , (ii)  $\mu_p=480 \times (\frac{T}{300})^{-2,2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

Au cours de l'étude du comportement de la conductance planaire en fonction de la température, nous avons effectué de nombreux cycles de mesures pour des échantillons variés. Nous avons souvent remarqué que le changement d'activation de la conductance observé pour les basses températures tend à disparaître lorsque l'échantillon est recuit à des températures assez élevées (nous avons vu sur la figure 3.29 que ce phénomène s'atténue avec les recuits). Ce phénomène n'étant pas reproduit dans les simulations numériques, deux raisons peuvent l'expliquer : (1) les paramètres injectés dans la simulation ne reproduisent pas les phénomènes à basse température, (2) le changement de pente

provient d'une cause extérieure à la région inversée du silicium cristallin et ne peut par définition pas être reproduite par ces simulations. Pour trancher, nous avons effectué les cycles "habituels" sur un des échantillons qui a montré ce changement d'activation à basse température, et ayant disparu après le dernier cycle de recuit à 523 K. Nous avons ensuite déposé de nouvelles électrodes métalliques sur la même face, à côté des premières et effectué un cycle de températures sans recuit en prenant les contacts sur ces électrodes. Le changement d'activation a été à nouveau remarqué à basse température, malgré les précédents cycles de recuit pour cet échantillon. Dans cette expérience, seules les métallisations ont changé, les paramètres de la couche de a-Si :H et de l'interface avec le (n) c-Si stabilisés par les recuits précédents. Nous avons ainsi pu attribuer cet effet observé à basse température aux contacts avec les électrodes métalliques. Pour s'affranchir de cet effet, nous pouvons effectuer des recuits à  $T=523$  K, ou simplement nous limiter aux températures moyennes de la gamme  $250 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ , toutes les courbes d'activation de la conductance planaire y étant confondues.

La procédure d'ajustement a été récemment améliorée et se base maintenant sur une modélisation semi-analytique de la structure (p) a-Si :H/(n) c-Si (la structure inverse peut également être modélisée de cette façon). Cette nouvelle approche fait appel à la détermination de la courbure des bandes dans le silicium cristallin en fixant une charge à sa surface, cette charge étant générée par la densité d'états dans l'émetteur amorphe et par les défauts d'interface. Ces travaux récents ont été effectués en grande partie par Renaud Varache, doctorant au LGEP, et seront publiés prochainement [85]. Dans ce programme, tous les paramètres susceptibles de varier avec la température varient selon les modèles trouvés dans la littérature (notamment le gap des matériaux était maintenu constant dans les simulations numériques avec AFORS-HET présentées ci-dessus). Nous pouvons d'ores et déjà annoncer que ce modèle confirme la borne inférieure de  $\Delta E_v > 0,28 \text{ eV}$  et permet même d'avancer la valeur  $\Delta E_v = 0,36 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  pour la structure avec cristallin de type n et la valeur  $\Delta E_c = 0,18 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  pour la structure avec cristallin de type p. Ces valeurs sont en très bon accord avec des résultats déterminés à partir de caractérisations optiques dans d'autres instituts [86, 87]. Les effets des paramètres de la couche de silicium amorphe hydrogéné sur la conductance planaire seront aussi traités dans cette future publication.

### 3.5.2 Mesures de la résistance sur la tranche par AFM avec pointe conductrice

Une autre technique employée au LGEP (en partenariat avec l'institut IOFFE de St Pétersbourg) pour étudier la présence de la couche d'inversion du silicium cristallin à l'interface avec le silicium amorphe hydrogéné dopé se base sur des mesures de microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy) avec pointe conductrice (CP-AFM). Nous avons vu précédemment que cette région peut être très conductrice dans le cas d'une inversion forte. Cette approche originale consiste à parcourir une hétérojonction de silicium sur la tranche avec la pointe AFM et à mesurer la résistance de chaque région de l'échantillon. Un protocole de préparation des échantillons très strict a été mis en place car il s'agit de les cliver de manière à avoir la tranche la plus plate possible, et éviter son oxydation. Avant l'introduction de l'échantillon dans le système de mesure CP-AFM sous atmosphère d'azote, une trempe HF est réalisée afin d'enlever l'oxyde formé à la surface. Des échantillons symétriques ITO/(p) a-Si :H/(n) c-Si/(p) a-Si :H/ITO et ITO/(n) a-Si :H/(p) c-Si/(n) a-Si :H/ITO avec différentes épaisseurs pour les couches de silicium amorphe ont été fabriqués au LPICM spécialement pour cette étude.

Sur la figure 3.32 nous présentons une image réalisée avec cette technique pour la tranche d'un échantillon avec silicium cristallin de type p près de l'interface avec une couche de a-Si :H dopée

n d'épaisseur 300 nm. La topographie et la cartographie de la résistance locale sont effectuées sur une région de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de la tranche. L'image topographique indique que le clivage est réussi et que la surface est au même niveau, la région de la couche a-Si :H (en haut de l'image) étant un peu plus rugueuse que le cristallin. Sur la cartographie de la résistance locale, l'échelle des couleurs fait apparaître en couleur claire les régions très résistives, et en couleur foncée les zones plus conductrices. La couche de a-Si :H dopée n apparaît bien plus résistive que le silicium cristallin. Et surtout, nous observons une région très conductrice à l'interface, dans le silicium cristallin (il n'y a pas de rugosité sur l'image de topographie à cet endroit). On pourra aussi remarquer que la résistance locale du silicium cristallin est plus élevée au niveau de l'interface que plus loin dans le volume (léger dégradé de couleur claire vers une couleur plus sombre en bas de l'image), ce qui est en accord avec la présence d'une zone de charge d'espace dans le cristallin.

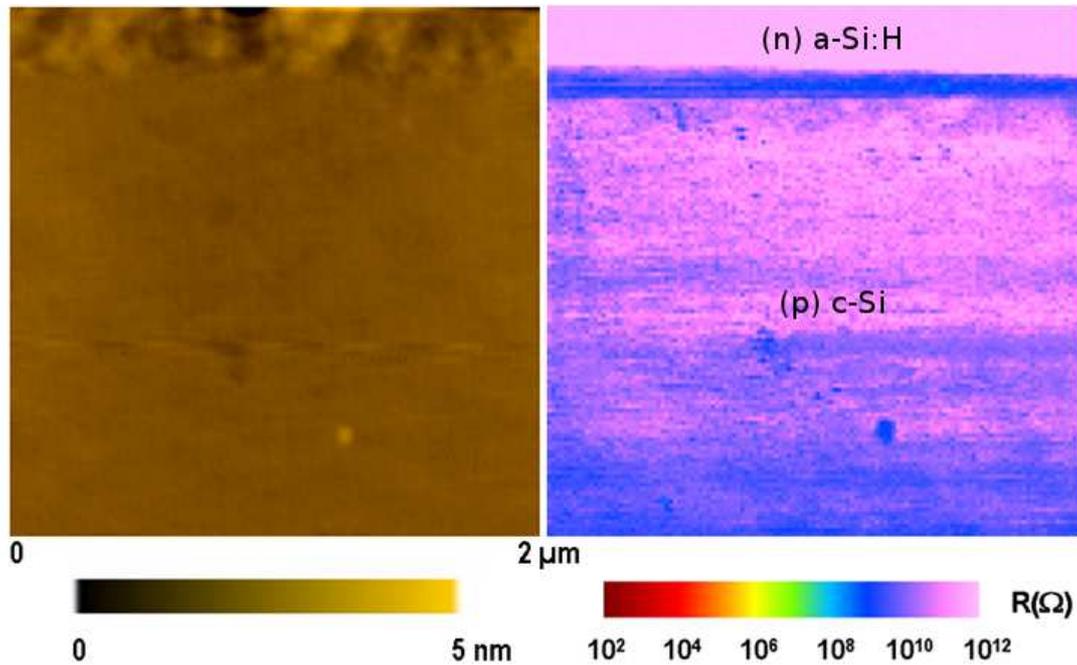


FIGURE 3.32 – (Gauche) Topographie d'une surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  de la tranche d'une hétérojonction (n) a-Si :H (300 nm)/ (p) c-Si au niveau de l'interface des deux matériaux. (Droite) Résistance locale mesurée dans la même région. Ces images réalisées avec la technique de CP-AFM mettent en évidence la présence d'une région très conductrice dans le silicium cristallin à l'interface.

L'étude quantitative du profil de la résistance locale sur la tranche d'échantillons avec silicium cristallin de type n, appuyée sur des simulations numériques avec AFORS-HET nous a permis de déterminer une valeur inférieure pour la discontinuité des bandes de valence  $\Delta E_v > 0,25$  eV, valeur en accord avec le résultat obtenu par les mesures de conductance planaire [88].

### 3.6 Cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium a-Si :H/c-Si

La première hétérojonction entre silicium cristallin et silicium amorphe hydrogéné a été proposée en 1974 par Fuhs et al. [89], qui ont montré que cette structure pouvait générer un photocourant.

Une cellule photovoltaïque réalisée à partir de ces matériaux avec un rendement de 12,4 % a été fabriquée en 1983 par Okuda [90]. Par la suite, les chercheurs de l'entreprise japonaise Sanyo se sont intéressés à cette structure, et ont continué à l'améliorer, notamment en ajoutant une très fine couche de silicium amorphe intrinsèque à l'interface des matériaux dopés [78]. Cette configuration, connue sous le nom de cellule HIT (pour Heterojunction with Intrinsic Thin layer) a démontré sa capacité à rivaliser avec les hauts rendements des meilleures cellules à homojonctions de silicium, avec un atout majeur : la surface. En effet, un rendement de 23 % a été obtenu par le laboratoire de recherche de Sanyo pour une cellule de structure HIT de 100 cm<sup>2</sup> et d'épaisseur conventionnelle ( $d_{c-Si} \approx 250 \mu m$ ), et 22,8 % sur substrat cristallin mince ( $d_{c-Si} \approx 90 \mu m$ ) [91]. Des études ont montré qu'il était possible d'obtenir des rendements supérieurs à 17 % en utilisant du silicium cristallin de type p, et supérieurs à 17,5 % sur type n, et cela sans couche intrinsèque [92]. D'autre part, certains groupes ont montré qu'il était possible d'utiliser des couches polymorphes hydrogénées (pm-Si :H) non dopées ou des couches de silicium amorphe hydrogénées contenant de l'oxygène (a-Si :OH) à la place de la couche amorphe hydrogénée intrinsèque standard [93, 10, 11].

Les structures pour les cellules à hétérojonctions de silicium sont aussi variées que pour les homojonctions. En effet, on trouve de nombreux travaux sur la structure HIT typique, sur des structures avec émetteur inversé (dont la face avant est traitée avec un FSF peu absorbant) [94], ou encore sur des structures à contacts arrières [95, 96].

### 3.6.1 Description de la structure et procédés de fabrication

La structure d'une cellule à hétérojonctions de silicium conventionnelle de type HIT est représentée sur la figure 3.33. Le wafer de silicium cristallin de type n est recouvert en face avant par une couche mince de silicium amorphe hydrogéné non dopée puis d'une couche dopée p formant l'émetteur. En face arrière, nous retrouvons un empilement similaire ou la couche dopée est de type n+ afin de former le champ arrière BSF. Les couches supplémentaires sont l'ITO pour améliorer l'absorption des photons dans la structure, et des métallisations.

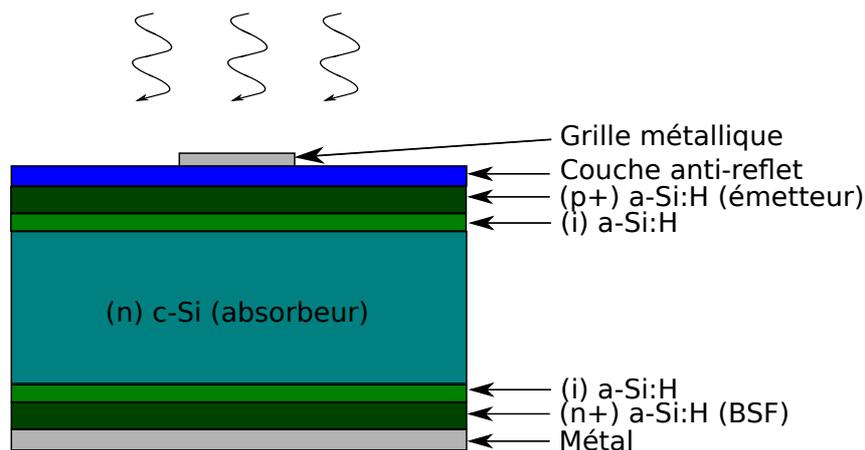


FIGURE 3.33 – Représentation simplifiée d'une cellule photovoltaïque à hétérojonctions de silicium cristallin avec absorbeur de type n. Les couches minces de silicium amorphe hydrogéné non dopées à l'interface typique de la structure HIT permettent de diminuer considérablement les états de surface.

L'avantage d'une telle cellule est de pouvoir bénéficier de procédés de fabrications de la jonction avec un budget thermique plus bas que pour les homojonctions de silicium classiques. Le wafer est

identique dans les deux filières et n'amène donc pas de gain sur ce budget. Par contre, les couches de silicium amorphe hydrogéné sont fabriquées par les techniques de dépôt des couches minces décrites dans la partie 2.2.2. En supposant une vitesse de croissance des couches proche de  $2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , l'émetteur et le BSF sont chacun réalisés en un près de deux minutes (sans compter la mise sous vide et la séquence de retournement des wafers, le plasma étant généralement situé au-dessus). Ce temps est petit en comparaison à la vingtaine de minutes nécessaires pour la création de l'émetteur par la technique classique de diffusion [97].

### 3.6.2 Simulations de l'hétérojonction (p) a-Si :H/(n) c-Si/(n) a-Si :H

Dans cette dernière partie, nous allons utiliser les différents résultats présentés dans la thèse pour construire une hétérojonction de silicium avec cristallin de type n "numérique" avec le logiciel AFORS-HET. Nous pourrions ainsi étudier l'évolution de ses performances à 300 K en fonction des paramètres de la durée de vie de volume du cristallin et de la densité d'états à la surface notamment.

Le silicium cristallin est choisi avec un dopage identique à celui déterminé expérimentalement pour le wafer multicristallin de type n de l'homojonction présentée dans la partie 2.1.7.1, tel que  $N_d = 1,21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $d_{c-Si} = 300 \text{ } \mu\text{m}$ . Les paramètres de mobilité des électrons et des trous sont calculés à partir de la formule 2.16 pour cette valeur de dopage à 300 K. Nous définissons un défaut ponctuel au milieu de gap afin qu'il soit très efficace. Nous varierons la densité de ce type de défaut afin de fixer la durée de vie de volume de cette couche.

Nous devons ensuite définir des paramètres "rationnels" pour les couches minces de silicium amorphe hydrogéné dopées, et pour cela nous allons nous aider des résultats présentés précédemment dans cette thèse. Nous avons vu dans la partie 2.2.1.1 que le gap de ce matériau peut varier entre 1,55 eV et 2,10 eV mais que la valeur standard à 300 K est  $E_{g,a-Si:H} = 1,75 \text{ eV}$ . La mobilité des électrons a été prise à  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et celles des trous à  $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le chapitre 2 de la thèse, mais ces grandeurs sont assez mal connues et il n'est pas rare de trouver des valeurs un peu différentes dans la littérature. Dans la thèse de Djicknoum Diouf par exemple, les valeurs considérées pour la mobilité des électrons et des trous sont respectivement  $\mu_n = 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\mu_p = 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Nous choisissons de prendre ces valeurs afin de s'accorder avec son travail [96]. Pour les couches de a-Si :H, le dopage ne contrôle pas à lui seul la position du niveau de Fermi dans le gap, la densité d'états (DOS) peut aussi la contrôler fortement, notamment dans les couches très dopées qui sont utilisées comme couches émetteur et BSF. Nous utiliserons donc les résultats de mesure de l'énergie d'activation de ces couches dopées, en fixant  $E_F - E_v = 0,3 \text{ eV}$  pour la couche dopée p et  $E_c - E_F = 0,2 \text{ eV}$  pour la couche dopée n. Deux densités d'états de types donneurs (queue de bande de valence et une gaussienne d'états profonds) et deux densités de types accepteurs (queue de bande de conduction et une gaussienne d'états profonds) sont définies, et les densités d'états en bords de bande de conduction et de valence sont prises égales à celles du silicium cristallin telles que  $N_c = 2,86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_v = 3,10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Enfin, les propriétés de gap, d'affinité électronique et de mobilité du BSF sont prises égales à celles de l'émetteur, les valeurs pour les désaccords de bande en face arrière n'étant pas connues. L'épaisseur de l'émetteur est prise égale à 10 nm et celle de la couche BSF égale à 20 nm.

D'autre part, nous devons tenir compte des valeurs de désaccords de bandes de conduction et de valence  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  à l'interface (p) a-Si : H/(n) c-Si que nous avons pu déterminer grâce aux mesures de conductance planaire présentées dans la partie 3.5.1. Pour la structure avec silicium cristallin de type n, nous avons trouvé  $\Delta E_v = 0,36 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ , et pour celle avec cristallin de

type p  $\Delta E_c=0,18 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ . Cependant, cette dernière valeur n'est pas forcément celle de la structure avec silicium cristallin de type n. En utilisant la relation  $E_{g,aSi:H} - E_{g,c-Si} = \Delta E_c + \Delta E_v$  avec  $E_{g,a-Si:H}=1,75 \text{ eV}$ ,  $E_{g,c-Si}=1,124 \text{ eV}$  et  $\Delta E_v = 0,36 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ , nous calculons d'ailleurs  $\Delta E_c=0,27 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  à 300 K.

Nous avons vu dans la partie 3.4.2 que l'insertion d'une couche tampon intrinsèque permet de diminuer la densité d'états de surface  $N_{SR}$  (diminution de la vitesse de recombinaison en surface). De plus, une couche BSF symétrique avec couche intrinsèque passive mieux la surface du silicium cristallin de type n que l'émetteur symétrique avec cette même couche intrinsèque, ce qui va dans le sens d'une plus faible valeur pour  $N_{SR}$  en face arrière qu'en face avant. Nous étudierons donc le cas de valeurs de  $N_{SR}$  égales de part et d'autre de la couche de silicium cristallin, et celui sans états d'interface en face arrière de la structure.

Les résultats de performances de cette structure à hétérojonctions de silicium sont donnés sous l'éclairage AM1.5 à 300 K en fonction de la durée de vie de volume et pour les conditions d'interface entre l'émetteur et la base, et la base et le BSF telles que :  $N_{SR} = 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ,  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  avec  $N_{SR,FAV} = N_{SR,FAR}$  d'une part et  $N_{SR,FAR} = 0$  d'autre part. Les considérations optiques sont choisies identiques à celles de la structure de la partie 2.1.7.1 (loi de Beer-Lambert et  $R_{FAV}=0,05$ ).

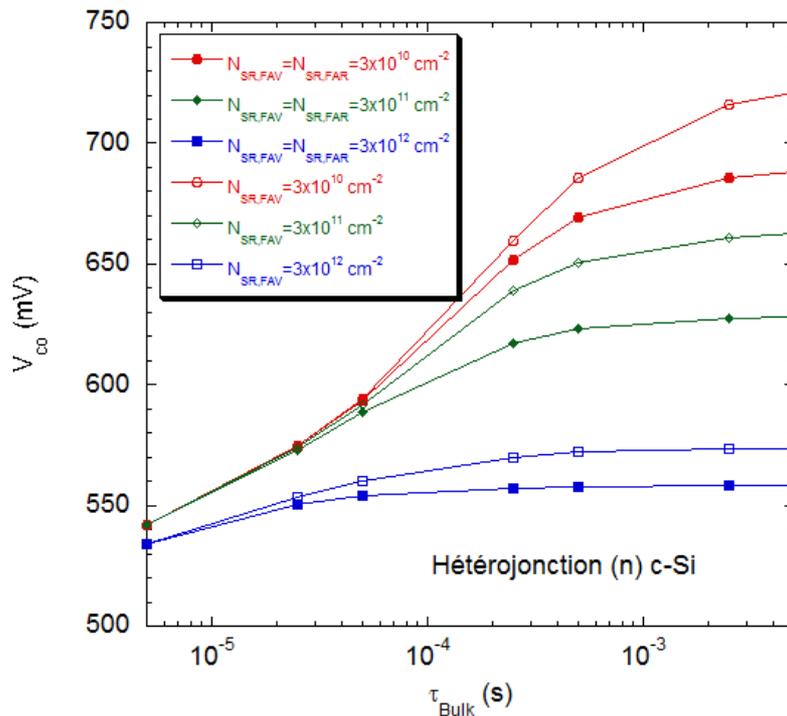


FIGURE 3.34 – Simulations de la tension de circuit-ouvert d'une hétérojonction avec silicium cristallin de type n en fonction de la durée de vie de volume du cristallin et de la densité d'états à la surface.

La tension de circuit-ouvert de l'hétérojonction augmente avec la durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume de la base puis sature. La valeur de cette saturation est contrôlée par la densité d'états à la surface du cristallin. Ce résultat s'explique simplement par le fait que la durée de vie effective est limitée par les recombinaisons à la surface lorsque la valeur de  $N_{SR}$  est élevée, et

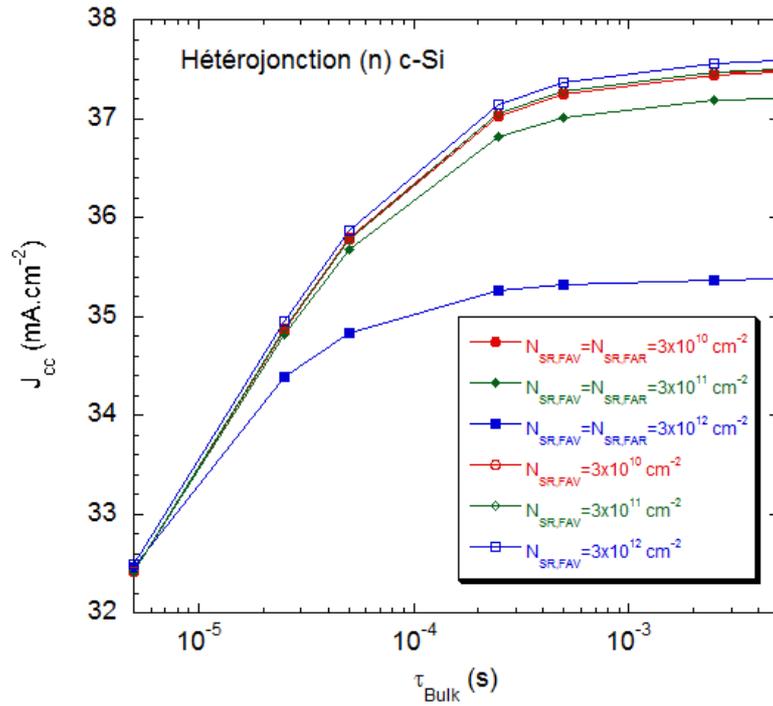


FIGURE 3.35 – Simulations de la densité de courant de court-circuit d’une hétérojonction avec silicium cristallin de type n en fonction de la durée de vie de volume du cristallin et de la densité d’états à la surface.

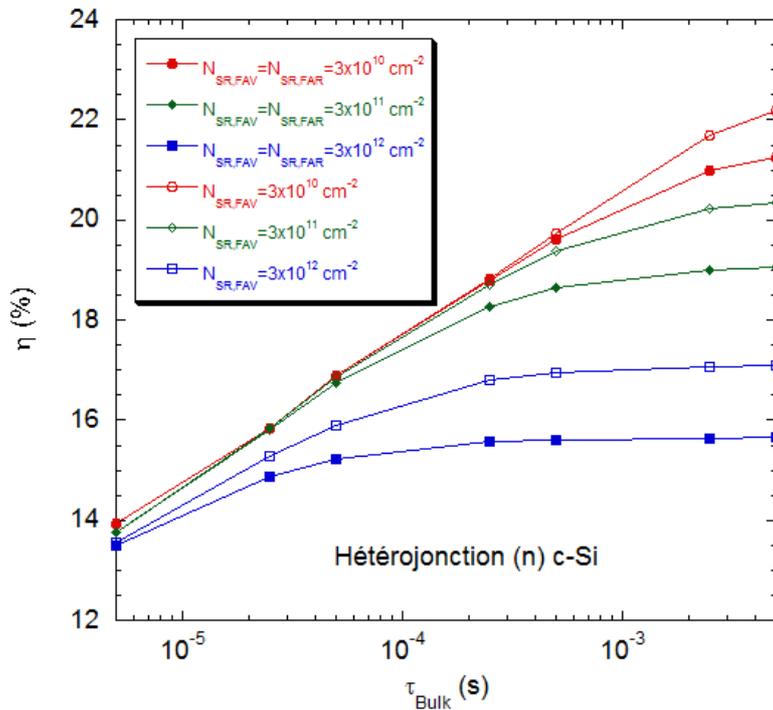


FIGURE 3.36 – Simulations du rendement d’une hétérojonction avec silicium cristallin de type n en fonction de la durée de vie de volume du cristallin et de la densité d’états à la surface.

donc que le courant d’obscurité  $I_{01}$  (voir équation (3.7)) est grand. Ce phénomène est encore plus

visible lorsque la durée de vie de volume est élevée : pour une durée de vie de volume égale à 5 ms, la tension de circuit-ouvert augmente de plus de 150 mV lorsqu'on diminue la valeur de la densité d'états d'interface de  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , tandis que le gain n'est que de 10 mV pour une durée de vie de volume des porteurs égale à 5  $\mu\text{s}$ .

Enfin, le rendement des cellules ayant de faibles valeurs pour les densités d'états en surface de la couche de silicium cristallin augmente de près de 14 % à plus de 22 % lorsque la durée de vie de volume augmente de 5  $\mu\text{s}$  à 5 ms. Les résultats obtenus pour la meilleure structure à hétérojonctions de silicium simulée ici sont :  $V_{co} = 721 \text{ mV}$ ,  $J_{cc} = 37,49 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 82,14 \%$  et  $\eta = 22,2 \%$ . Ces résultats sont légèrement inférieurs à ceux de la cellule HIT record de Sanyo et ses 23 % de rendement tel que :  $V_{co}=729 \text{ mV}$ ,  $J_{cc}=39,6 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $\text{FF}=80,0 \%$ . Le courant maximal obtenu pour notre structure est plus faible car nous avons utilisé un modèle optique simple qui ne tient pas compte des réflexions multiples de la lumière dans la structure, et choisi un coefficient de réflexion en face avant constant à  $R_{FAV}=0,05$ . D'autre part, on peut remarquer que la tension de circuit-ouvert de la figure 3.34 (et donc le rendement) n'atteint pas le régime de saturation pour la durée de vie de volume dans le silicium cristallin égale à 5 ms avec la valeur de  $N_{SR}$  la plus faible considérée dans cette étude. En prenant une valeur plus élevée pour  $\tau_{Bulk}$ , il devrait être possible d'augmenter encore les performances de notre structure numérique. Une autre voie permettant d'augmenter le rendement est de réduire les recombinaisons à la surface du silicium cristallin. En effet, diminuer encore la valeur de  $N_{SR}$  permet d'atteindre des tensions de circuit-ouvert plus élevées. Nous constatons une légère baisse du facteur de forme dans ce cas, qui ne suffit pas à faire chuter le rendement de la cellule.

### 3.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit plusieurs techniques dont le but est le même : caractériser la passivation des wafers de silicium cristallin à travers la mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires. La majorité de ces techniques est basée sur l'injection de porteurs suite à une excitation lumineuse. Les principales différences se situent au niveau du régime de fonctionnement des appareils (quasi-stationnaire, transitoire ou modulé), de la grandeur mesurée pour calculer la durée de vie effective (conductivité, tension de circuit-ouvert, luminescence) et de la résolution spatiale. De plus, certains des instruments présentés ont l'avantage de fonctionner sans contacts et peuvent être mis en œuvre à chaque étape de fabrication. Les hypothèses utilisées pour extraire la durée de vie effective à partir de ces grandeurs ont été détaillées et nous avons comparé les résultats obtenus par plusieurs de ces techniques pour un échantillon donné. Nous avons montré que le banc de photoluminescence développé au LGEP permet de déterminer la différence des quasi-niveaux de Fermi avec une bonne précision et de réaliser des cartographies de durée de vie des porteurs sur des wafers de silicium conventionnels (4 pouces de diamètre). De plus, cet outil a l'avantage majeur de fonctionner à toutes les étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque, même après l'ajout de couches anti-reflets conductrices tel l'ITO. Nous avons utilisé ces techniques pour étudier notamment les passivations symétriques de substrats de silicium cristallin de type n par des couches minces de silicium amorphe hydrogéné et des structures cellules réalisées à basse température ( $T \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) avec la technique de dépôt par PECVD. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les meilleures passivations obtenues avec des couches dopées n, et l'insertion de couches tampons non dopées entre l'émetteur et le BSF.

Nous avons étudié l'interface (p) a-Si :H/(n) c-Si à travers des techniques électriques originales. La première basée sur la mesure de la conductance planaire dans la couche d'inversion forte du silicium cristallin près de la surface a permis de déterminer, à l'aide d'un modèle semi-analytique, une valeur

pour la discontinuité des bandes de valence avec une très bonne précision telle que  $\Delta E_v = 0,36 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ . Des études similaires menées sur la structure inverse donnent  $\Delta E_v = 0,18 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ . D'autre part, il a été possible de "visualiser" directement la couche d'inversion dans le silicium cristallin avec la technique de CP-AFM, en parcourant la tranche d'hétérojonctions de silicium avec une pointe conductrice.

Enfin, nous avons intégré tous les résultats obtenus dans cette thèse, d'une part sur les couches minces de silicium amorphe dopée étudiée dans le chapitre 2, et d'autre part sur les études de passivations et de l'interface (p) a-Si :H/(n) c-Si, dans le logiciel de simulation AFORS-HET. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'impact de la durée de vie de volume du substrat cristallin sur les performances des cellules à hétérojonctions de silicium, et celui de la passivation du cristallin à travers la modification des densités d'états d'interface  $N_{SR}$ .

---

# Bibliographie

---

- [1] R. L. ANDERSON, « Experiments on Ge-GaAs heterojunctions », *Solid-State Electronics*, vol. 5, p. 341–351, 1962.
- [2] K. v. MAYDELL, M. SCHMIDT, L. KORTE, A. LAADES, E. CONRAD, R. STANGL, M. SCHERFF et W. FUHS, « Basic electronic properties and optimization of TCO/a-Si :H(n)/c-Si(p) hetero solar cells », in *Photovoltaic Specialists Conference*, p. 1225–1228, 2005.
- [3] D. MACDONALD, *Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells*. Thèse doctorat, Australian National University, 2001.
- [4] G. SCHUMM, C.-D. ABEL et G. BAUER, « Photoconductivity and  $\mu \times \tau$  products in a-Si :H - compatibility with various defect models », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 137 & 138, p. 351–354, 1991.
- [5] N. WYRSCH et A. SHAH, « Drift mobility and Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon », *Solid State Communications*, vol. 80, p. 807–809, 1991.
- [6] M. A. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA et E. D. DUNLOP, « Solar cell efficiency tables (version 38) », *Progress in Photovoltaic : Research and Applications*, vol. 19, p. 565–572, 2011.
- [7] T. F. SCHULZE, L. KORTE, E. CONRAD, M. SCHMIDT et B. RECH, « Electrical transport mechanisms in a-Si :H /c-Si heterojunction solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 023711, 2010.
- [8] H. FUJIWARA et M. KONDO, « Effects of a-Si :H layer thicknesses on the performance of a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 054516, 2007.
- [9] Y. TAWADA, M. KONDO, H. OKAMOTO et Y. HAMAKAWA, « Hydrogenated amorphous silicon carbide as a window material for high efficiency a-Si solar cells », *Solar Energy Materials*, vol. 6, p. 219–315, 1982.
- [10] T. MUELLER, S. SCHWERTHEIM, Y. HUANG, M. SCHERFF et W. R. FAHRNER, « Surface passivation of heterojunction solar cells using PECV-Deposited hydrogenated amorphous silicon oxide layers », in *17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules : Materials and Processes*, p. 237–242, 2007.
- [11] H. FUJIWARA, T. KANEKO et M. KONDO, « Optimization of interface structures in crystalline silicon heterojunction solar cells », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, p. 725–728, 2009.
- [12] D. PYSCH, J. ZIEGLER, J.-P. BECKER, D. SUWITO, S. JANZ, S. W. GLUNZ et M. HERMLE, « Stretched-exponential increase in the open-circuit voltage induced by thermal annealing of amorphous silicon-carbide heterojunction solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 093510, 2009.
- [13] H. SCHLANGENOTTO, H. MAEDER et W. GERLACH, « Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon », *Physica Status Solidi*, vol. 21a, p. 357–367, 1974.

- [14] H. MATHIEU et H. FANET, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod, 2009.
- [15] P. P. ALTERMATT, F. GEELHAAR, T. TRUPKE, X. DAI, A. NEISSER et E. DAUB, « Injection dependence of spontaneous radiative recombination in crystalline silicon : Experimental verification and theoretical analysis », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 261901, 2006.
- [16] J. DZIEWIOR et W. SCHMID, « Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon », *Applied Physics Letters*, vol. 31, p. 346–348, 1977.
- [17] M. KERR, *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. Thèse doctorat, Australian National University, 2002.
- [18] I. MARTIN, *Silicon surface passivation by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited amorphous silicon carbide films*. Thèse doctorat, Université Polytechnique de Catalogne, 2002.
- [19] P. P. ALTERMATT, J. SCHMIDT, G. HEISER et A. G. ABERLE, « Assessment and parameterisation of coulomb-enhanced auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 4938–4944, 1997.
- [20] M. J. KERR et A. CUEVAS, « General parameterization of auger recombination in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. vol 91, p. 2473–2480, 2002.
- [21] S. REIN, T. REHRL, W. WARTA et S. W. GLUNZ, « Lifetime spectroscopy for defect characterization : Systematic analysis of the possibilities and restrictions », *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 2059–2070, 2002.
- [22] S. W. GLUNZ, D. BIRO, S. REIN et W. WARTA, « Field-effect passivation of the SiO<sub>2</sub> -Si interface », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 683–691, 1999.
- [23] J. BRODY, A. ROHATGI et A. RISTOW, « Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 77, p. 293–301, 2003.
- [24] K. L. LUKE et L.-J. CHENG, « Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer : Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity », *Journal of Applied Physics*, vol. 61, p. 2282–2293, 1987.
- [25] A. B. SPROUL, « Dimensionless recombination solution of the equation describing on carrier decay in semiconductors the effect of surface », *Journal of Applied Physics*, vol. 76, p. 2851–2854, 1994.
- [26] M. GARÍN, U. RAU, , W. BRENDLE, I. MARTÍN et R. ALCUBILLA, « Characterization of a-Si :H/c-Si interfaces by effective-lifetime measurements », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 093711, 2005.
- [27] S. OLIBET, E. VALLAT-SAUVAIN et C. BALLIF, « Model for a-si :h/c-si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds », *Physical Review B*, vol. 76, p. 035326, 2007.
- [28] C. LEENDERTZ, N. MINGIRULLI, T. F. SCHULZE, J.-P. KLEIDER, B. RECH et L. KORTE, « Discerning passivation mechanisms at a-si : H / c-si interfaces by means of photoconductance measurements », *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 202108, 2011.
- [29] <http://www.sintoninstruments.com/>.
- [30] R. A. SINTON et A. CUEVAS, « Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data », *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 2510, 1996.

- [31] A. CUEVAS, R. SINTON et M. STUCKINGS, « Determination of recombination parameters in semiconductors from photoconductance measurements », in *Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices Proceedings*, 1996.
- [32] J. BRODY, A. ROHATGI et A. RISTOW, « Guidelines for more accurate determination and interpretation of effective lifetime from measured quasi-steady-state photoconductance », in *Proceedings of 11th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, 2001.
- [33] H. NAGEL, C. BERGE et A. ABERLE, « Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 6218–6221, 1999.
- [34] D. MACDONALD et A. CUEVAS, « Trapping of minority carriers in multicrystalline silicon », *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 1710–1712, 1999.
- [35] M. BAIL, M. SCHULZ et R. BRENDEL, « Space-charge region-dominated steady-state photoconductance in low-lifetime si wafers », *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 757–759, 2003.
- [36] P. J. COUSINS, D. H. NEUHAUS et J. E. COTTER, « Experimental verification of the effect of depletion-region modulation on photoconductance lifetime measurements », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 1854–1858, 2004.
- [37] S. BOWDEN et R. A. SINTON, « Determining lifetime in silicon blocks and wafers with accurate expressions for carrier density », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 124501, 2007.
- [38] R. SINTON et A. CUEVAS, « A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterisation », in *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK*, 2000.
- [39] M. KERR et A. CUEVAS, « Generalized analysis of the illumination intensity vs. open-circuit voltage of solar cells », *Solar Energy*, vol. 76, p. 263–267, 2004.
- [40] A. CUEVAS et F. RECARTE, « Capacitive effects in quasi-steady-state voltage and lifetime measurements of silicon devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 074507, 2005.
- [41] A. CUEVAS et R. A. SINTON, « Detailed modelling of silicon solar cells », in *23rd EPVSEC Proceedings*, 2008.
- [42] A. CUEVAS et J. TAN, « Analytical and computer modelling of suns-voc silicon solar cell characteristics », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, p. 258–260, 2009.
- [43] <http://www.semilab.com/>.
- [44] S. DEB et B. R. NAG, « Measurement of lifetime of carriers in semiconductors through microwave reflection », *Journal of Applied Physics*, vol. 3, p. 1604, 1962.
- [45] Y. MADA, « A nondestructive method for measuring the spatial distribution of minority carrier lifetime in silicon wafers », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, p. 2171–2172, 1979.
- [46] K. RAMSPECK, K. BOTHE, J. SCHMIDT et R. BRENDEL, « Correlation between spatially resolved solar cell efficiency and carrier lifetime of multicrystalline silicon », *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 19, p. S4–S8, 2008.
- [47] M. KUNST et G. BECK, « The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements », *Journal of Applied Physics*, vol. 60, p. 3558–3566, 1986.
- [48] SEMILAB, « The theory of  $\mu$ w-PCD for measuring lifetime », *TECHNICAL NOTE 200*.
- [49] K. LAUER, A. LAADES, H. ÜBENSEE, A. LAWERENZ et H. METZNER, « Evaluation of the microwave detected photoconductance decay in multicrystalline silicon », in *Proceedings of 22nd EPVSEC, Milan*, p. 1344–1347, 2007.

- [50] K. LAUER, A. LAADES, H. UBENSEE, H. METZNER et A. LAWERENZ, « Detailed analysis of the microwave-detected photoconductance decay in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 104503, 2008.
- [51] R. BRENDEL, « Note on the interpretation of injection-level-dependent surface recombination velocities », *Applied Materials Physics : Materials Science & Processing*, vol. 60, p. 523–524, 1995.
- [52] F. M. SCHUURMANS, A. SCHONECKER, A. R. BURGERS et W. C. SINKE, « Simplified evaluation method for light-biased effective lifetime measurements », *Applied Physics Letters*, vol. 71, p. 1795–1797, 2004.
- [53] O. HAHNEISER et M. KUNST, « Theoretical and experimental study of charge carrier kinetics in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 7741–7754, 1999.
- [54] J. SCHMIDT, « Measurement of differential and actual recombination parameters on crystalline silicon wafers », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 46, p. 2018–2025, 1999.
- [55] G. CITARELLA, S. von AICHBERGER et M. KUNST, « Microwave photoconductivity techniques for the characterization of semiconductors », *Materials Science and Engineering B*, vol. 91–92, p. 224–228, 2002.
- [56] O. PALAIS et A. ARCARI, « Contactless measurement of bulk lifetime and surface recombination velocity in silicon wafers », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, p. 4686–4690, 2003.
- [57] E. DAUB et P. WÜRFEL, « Ultralow value of the absorption coefficient of Si obtained from luminescence », *Physical Review Letter*, vol. 74, p. 1020–1023, 1995.
- [58] V. ALEX, S. FINKBEINER et J. WEBER, « Temperature dependence of the indirect energy gap in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, p. 6943, 1996.
- [59] P. WÜRFEL, T. TRUPKE, T. PUZZER, E. SCHÄFFER, W. WARTA et S. W. GLUNZ, « Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 123110, 2007.
- [60] Y. SAYAD, D. BLANC, A. KAMINSKI, G. BREMOND et M. LEMITI, « Diffusion length determination in solar grade silicon by room temperature photoluminescence measurements », *Physica Status Solidi C*, vol. 8, p. 808–811, 2011.
- [61] T. TRUPKE, R. BARDOS, F. HUDERT, P. WÜRFEL, J. ZHAO, A. WANG et M. GREEN, « Effective excess carrier lifetimes exceeding 100 milliseconds in float zone silicon determined from photoluminescence », in *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France*, 2004.
- [62] S. TARDON, M. RÖSCH, R. BRÜGGEMANN, T. UNOLD et G. BAUER, « Photoluminescence studies of a-Si:H/c-Si-heterojunction solar cells », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338–340, p. 444–447, 2004.
- [63] S. TARDON, *Quantitative Photoluminescence*. Thèse doctorat, Université d’Oldenbourg, 2005.
- [64] T. TRUPKE, R. A. BARDOS, M. SCHUBERT et W. WARTA, « Photoluminescence imaging of silicon wafers », *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 044107, 2006.
- [65] S. HERLUFSEN, J. SCHMIDT, K. BOTHE et R. BRENDEL, « Photoconductance-calibrated photoluminescence lifetime imaging of crystalline silicon », *Physic Status Solidi*, 2008.
- [66] M. GREEN et M. KEEVERS, « Optical properties of intrinsic silicon at 300K », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 3, p. 189–192, 1995.
- [67] S. TARDON et R. BRÜGGEMANN, « Characterisation of the interface properties in a-Si:H/c-Si heterostructures by photoluminescence », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 115102–115109, 2010.

- [68] R. BRÜGGEMANN et S. REYNOLDS, « Modulated photoluminescence studies for lifetime determination in amorphous-silicon passivated crystalline-silicon wafers », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 1888–1891, 2006.
- [69] R. CHOUFFOT, A. BREZARD-LOUDOT, J.-P. KLEIDER, R. BRÜGGEMANN, M. LABRUNE, P. ROCA I CABARROCAS et P.-J. RIBEYRON, « Modulated photoluminescence as an effective lifetime measurement method : Application to a-Si :H/c-Si heterojunction solar cells », *Materials Science and Engineering B*, 2008.
- [70] R. CHOUFFOT, S. IBRAHIM, R. BRUGGEMANN, A. GUDOVSKIKH, J. KLEIDER, M. SCHERFF, W. FAHRNER, P. ROCA I CABARROCAS, D. EON et P.-J. RIBEYRON, « Comparison of photoluminescence and capacitance spectroscopies as efficient tools for interface characterisation of heterojunction solar cells », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 2416–2420, 2008.
- [71] R. BRÜGGEMANN, « Characterisation and optimisation of amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. vol 11 no. 9, p. 1072–1078, 2009.
- [72] W. FAVRE, J.-P. KLEIDER, D. MUÑOZ, S. M. de NICOLÁS et P.-J. RIBEYRON, « Spatially resolved lifetime measurements of silicon heterojunctions from the modulated photoluminescence technique », *Physica Status Solidi C*, vol. 8, p. 775–778, 2011.
- [73] S. DAUWE, J. SCHMIDT et R. HEZEL, « Very low surface recombination velocities on p- and n-type silicon wafers passivated with hydrogenated amorphous silicon films », in *Photovoltaic Specialists Conference*, p. 1246–1249, 2002.
- [74] J. SCHMIDT, A. MERKLE, R. BOCK, P. P. ALTERMATT, A. CUEVAS, N.-P. HARDER, B. HOEX, R. VAN DE SANDEN, E. KESSELS et R. BRENDDEL, « Progress in the surface passivation of silicon solar cells », in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings*, 2008.
- [75] S. OLIBET, *Properties of interfaces in amorphous / crystalline silicon heterojunctions*. Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, 2009.
- [76] S. DE WOLF et G. BEAUCARNE, « Surface passivation properties of boron-doped plasma-enhanced chemical vapor deposited hydrogenated amorphous silicon films on p-type crystalline Si substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 022104, 2006.
- [77] S. DE WOLF et M. KONDO, « Abruptness of a-Si :H/c-Si interface revealed by carrier lifetime measurements », *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 042111, 2007.
- [78] M. TANAKA, M. TAGUCHI, T. MATSUYAMA, T. SAWADA, S. TSUDA, S. NAKANO, H. HANAFUSA et Y. KUWANO, « Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells : ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, p. 3518–3522, 1992.
- [79] S. DE WOLF, S. OLIBERT et C. BALLIF, « Stretched-exponential hydrogenated amorphous silicon crystalline silicon interface recombination decay », *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 1, 2008.
- [80] M. PAGE, E. IWANICZKO, Y.-Q. XU, L. ROYBAL, F. HASOON, Q. WANG et R. CRANDALL, « Amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells with varying i-layer thickness », *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 4527–4530, 2011.
- [81] R. A. STREET, *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge Solid State Science Series, 1991.
- [82] J.-P. KLEIDER, Y. SORO, R. CHOUFFOT, A. GUDOVSKIKH, P. ROCA I CABARROCAS, J. DAMON-LACOSTE, D. EON et P.-J. RIBEYRON, « High interfacial conductivity at amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 2641–2645, 2008.

- [83] J.-P. KLEIDER, A. S. GUDOVSKIKH et P. ROCA I CABARROCAS, « Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements », *Applied Physics Letter*, vol. 92, p. 162101, 2008.
- [84] W. FAVRE, M. LABRUNE, F. DADOUCHE, A. S. GUDOVSKIKH, P. ROCA I CABARROCAS et J.-P. KLEIDER, « Study of the interfacial properties of amorphous silicon/n-type crystalline silicon heterojunction through static planar conductance measurements », *Physica Status Solidi C*, vol. 7, p. 1037–1040, 2010.
- [85] R. VARACHE, W. FAVRE et J.-P. KLEIDER *Physical Review B*, Soumis en 2011.
- [86] T. F. SCHULZE, L. KORTE, F. RUSKE et B. RECH, « Band lineup in amorphous/crystalline silicon heterojunctions and the impact of hydrogen microstructure and topological disorder », *Physical Review B*, vol. 83, p. 165314, 2011.
- [87] L. KORTE et M. SCHMIDT, « Doping type and thickness dependence of band offsets at the amorphous/crystalline silicon heterojunction », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 063714, 2011.
- [88] O. A. MASLOVA, J. ALVAREZ, E. V. GUSHINA, W. FAVRE, M. E. GUEUNIER-FARRET, A. S. GUDOVSKIKH, A. V. ANKUDINOV, E. I. TERUKOV et J.-P. KLEIDER, « Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions », *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 252110, 2010.
- [89] W. FUHS, K. NIEMANN et J. STUKE, « Heterojunctions of amorphous silicon and crystalline single crystals », in *Tetrahedrally bonded amorphous semiconductors*, p. 345–350, 1974.
- [90] K. OJUDA, H. OKAMOTO et Y. HAMAKAWA, « Amorphous Si/polycrystalline Si stacked solar cells having more than 12% conversion efficiency », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 22, p. L605–L607, 1983.
- [91] T. MISHIMA, M. TAGUCHI, H. SAKATA et E. MARUYAMA, « Development status of high-efficiency HIT solar cells », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, p. 18–21, 2011.
- [92] K. v. MAYDELL, E. CONRAD et M. SCHMIDT, « Efficient silicon heterojunction solar cells based on p- and n-type substrates processed at temperatures <220°C », *Progress in Photovoltaics : Research and applications*, vol. 14, p. 289–295, 2006.
- [93] M. LABRUNE, P. ROCA I CABARROCAS, R. CHOUFFOT, A. BREZARD-LOUDOT, J.-P. KLEIDER, P.-J. RIBEYRON, A. VANDENEYNDÉ et R. BRÜGGEMANN, « Polymorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells : optimization on monocrystalline silicon », in *23rd EPVSEC Proceedings*, 2008.
- [94] M. BIVOUR, C. MEINHARDT, D. PYSCH, C. REICHEL, K.-U. RITZAU, M. HERMLE et S. W. GLUNZ, « N-type silicon solar cells with amorphous/crystalline silicon heterojunction rear emitter », in *Proceedings of 35<sup>th</sup> PVSC*, 2010.
- [95] T. DESRUES, *Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière*. Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [96] D. DIOUF, *Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière*. Thèse doctorat, Université Paris Sud XI, 2010.
- [97] J. BULTMAN, I. CESAR, B. GEERLIGS, Y. KOMATSU et W. SINKE, « Methods of emitter formation for crystalline silicon solar cells », *Photovoltaics International*, vol. 8, p. 69–80, 2010.

---

# Conclusions et perspectives

---

Cette thèse cofinancée par l'ADEME et le projet MULTIXEN de l'Agence Nationale de la Recherche s'inscrit dans un contexte de forte croissance de l'énergie issue de la conversion photovoltaïque. Nous avons vu que la filière des cellules à hétérojonctions de silicium permet d'envisager des rendements de cellules supérieurs à 23 % sur de grandes surfaces avec l'avantage de bénéficier de procédés de fabrication des jonctions à basse température par rapport aux procédés classiques par diffusion gazeuse. Des rendements potentiellement élevés et des procédés de fabrication "allégés" rendent ces hétérostructures de silicium attrayantes aux yeux des laboratoires de recherche et de l'industrie, et font ainsi l'objet d'études avancées. On peut notamment citer le projet européen HETSI dans lequel le LGEP était impliqué. Au cours de ce projet, qui a rassemblé de grands acteurs publics et privés, des rendements supérieurs à 20 % ont pu être atteints sur des cellules de grande surface (125 cm<sup>2</sup>).

Dans le chapitre 2 de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux matériaux constituant des cellules à hétérojonctions de silicium, c'est-à-dire le silicium cristallin (monocristallin, multicristallin, etc.) et les couches minces de silicium amorphe hydrogéné "intrinsèques" et dopées. Les principales techniques usuelles de caractérisation pour l'étude des cellules photovoltaïques ont été notamment appliquées à une homojonction de silicium multicristallin avec base de type n afin de mettre en évidence les phénomènes de transport électronique à l'oeuvre dans cette structure. Il est vrai que le choix d'un exemple multicristallin n'est pas toujours le plus simple à étudier car des phénomènes de transport complexes peuvent avoir lieu au niveau des joints de grains. Néanmoins, nous avons trouvé des résultats très proches de ceux attendus pour une homojonction de silicium de référence, probablement grâce à l'utilisation d'un matériau multicristallin de qualité électronique. L'étude de la caractéristique courant-tension à l'obscurité sur une large gamme de température semble indiquer la présence d'effet tunnel, et cela même à température ambiante. Ce phénomène pourrait prendre son origine dans les joints de grains du matériau, au sein desquels il est tout à fait possible d'envisager des procédés de capture et d'émission des charges dans les défauts. Nous avons d'autre part montré que le comportement de la capacité de jonction de cette cellule en fonction de la température ne pouvait s'expliquer qu'en tenant compte de la présence d'une région fortement inversée à la surface du cristallin de type n. Des simulations numériques effectuées avec le logiciel AFORS-HET ont permis de reproduire correctement le courant d'obscurité en régime de forte injection de porteurs et les résultats expérimentaux de capacité de jonction.

L'équipe "Semiconducteurs en Couches Minces" du LGEP est spécialiste de la caractérisation des couches minces de silicium amorphe hydrogéné. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons utilisé les bancs de mesure dédiés à l'étude de ces matériaux afin d'en déterminer les propriétés électroniques. Nous avons ainsi pu observer l'impact du dopage n et p de ces couches sur la conductivité et la photoconductivité. Par ailleurs, les phénomènes de métastabilité au cours du vieillissement accéléré par la lumière (effet Staebler-Wronski) et d'un recuit à haute température ont été étudiés pour une couche mince non dopée. Pour cela, nous avons effectué des mesures de conductivité et de

photocourant modulé à haute fréquence, cette dernière technique permettant de "sonder" la densité d'états dans le gap des couches minces non dopées. L'utilisation du logiciel de simulation numérique DEOST nous a par ailleurs permis de déterminer des densités d'états compatibles avec les résultats expérimentaux pour la couche mince dans son état initial et dans l'état vieilli par la lumière.

Les deux composantes principales du chapitre 3 de la thèse concernent l'étude de techniques de caractérisations permettant d'une part de déterminer la qualité des traitements de surface du silicium cristallin, notamment à travers la mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires, et d'autre part de déterminer les paramètres d'interface entre l'émetteur amorphe et l'absorbeur cristallin.

Dans la première partie, nous avons détaillé les différents phénomènes de recombinaison pouvant avoir lieu dans le silicium cristallin et à sa surface. Nous avons montré qu'il est possible d'étudier la passivation du silicium cristallin par des couches minces de silicium amorphe, mais également de suivre toutes les étapes de fabrication d'une cellule à hétérojonction de silicium à partir de mesures de photoluminescence réalisées sur le banc développé au LGEP. Les autres bancs présentés dans cette partie, basés sur des mesures de variation de la conductance des wafers sous lumière, ne peuvent par exemple pas être utilisés pour le contrôle des échantillons après la croissance de couches anti-reflets conductrices comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain. Des cartographies de la durée de vie des porteurs minoritaires à partir de la mesure en régime d'excitation modulé ont été réalisées avec une résolution spatiale de  $500 \times 500 \mu m^2$  sur ce banc, et sont en bon accord avec celles obtenues par la technique de  $\mu W$ -PCD pour les mêmes échantillons. Nous avons d'autre part étudié les passivations obtenues avec des couches minces de silicium amorphe intrinsèques et dopées déposées à très basse température ( $T=125 \text{ }^\circ\text{C}$ ) par PECVD de part et d'autre de wafers de silicium cristallin de type n et de qualité électronique. Les couches déposées à cette température ne passivent pas efficacement le substrat cristallin, mais des recuits permettent de diminuer considérablement les états de surface. L'étude de l'évolution des quasi-niveaux de Fermi avec la technique de photoluminescence pour des structures avec émetteurs symétriques ou cellules avec BSF avec et sans couche tampon intrinsèque<sup>23</sup> met en évidence l'impact positif de l'insertion de la couche tampon sur la passivation. De plus, les échantillons avec BSF donnent de meilleurs résultats que les échantillons avec émetteurs symétriques, et cela avec ou sans présence d'une couche tampon. Les couches minces de silicium amorphe dopées n permettent donc d'obtenir de meilleurs états de surface pour le cristallin de type n que les couches dopées p.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons utilisé des outils de caractérisation originaux pour étudier l'interface entre l'émetteur de silicium amorphe hydrogéné et l'absorbeur cristallin. Ces techniques de mesures électriques, appuyées sur des modélisations numériques ou semi-analytiques permettent de déterminer les valeurs des désaccords de bandes entre les deux matériaux avec une bonne précision. Ce résultat est très important car la courbure des bandes à l'interface émetteur/base des hétérojonctions de silicium, liée aux états d'interface et aux propriétés du silicium amorphe hydrogéné, détermine en partie les performances des cellules. Il est donc indispensable de se munir d'outils de caractérisation simples à mettre en œuvre<sup>24</sup> et précis pour étudier cette interface et trouver des voies d'amélioration de la structure à hétérojonctions de silicium.

Enfin, nous avons utilisé l'outil de simulation numérique AFORS-HET pour définir une structure de cellule qui tienne compte des résultats obtenus au cours de cette thèse. Nous avons ainsi pu montrer l'importance d'atteindre de faibles densités d'états en surface de part et d'autre de l'absorbeur cristallin pour augmenter la tension de circuit-ouvert et le rendement. Lorsque la densité d'états est

23. Ces échantillons ont été réalisés dans les conditions de fabrication des meilleures cellules HIT, à une température proche de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

24. C'est le cas des mesures de conductance planaire, mais pas des mesures par CP-AFM pour lesquelles de grandes précautions doivent être prises pour pouvoir étudier la jonction sur la tranche.

élevée, on observe une saturation des performances des cellules qui ne dépendent alors plus de la qualité du matériau cristallin. Cet effet est lié au fait qu'il faut considérer la durée de vie effective des porteurs minoritaires (dépendant des vitesses de recombinaison à la surface, voir p.126) et non uniquement celle des porteurs dans le volume cristallin. En augmentant la durée de vie effective des porteurs minoritaires, il est possible de diminuer la composante de diffusion dans l'expression du courant d'obscurité et donc d'atteindre des valeurs plus élevées de tension de circuit-ouvert (voir équations (3.5) et (3.7)). Ce résultat est aussi vrai pour les homojonctions de silicium mais, contrairement aux hétérojonctions où l'augmentation de la durée de vie effective des porteurs s'effectue par la réalisation de meilleures passivations de surface, il est nécessaire de diminuer les recombinaisons dans l'émetteur de ces structures pour espérer atteindre des résultats équivalents. L'approche utilisée pour la structure PERL à 25 % de rendement ( $V_{co} = 706$  mV), par exemple, consiste à diminuer les zones fortement dopées (et recombinantes) en face arrière [1]. L'utilisation d'une couche mince de silicium amorphe en guise d'émetteur pourrait probablement aider à augmenter la tension de circuit-ouvert de la structure, mais diminuerait le courant de court-circuit en absorbant une partie de la lumière incidente [2].

Pour revenir à la structure à hétérojonctions de silicium et à l'importance d'une bonne connaissance du diagramme des bandes, des simulations montrant les effets de la variation des désaccords de bande de valence en face avant  $\Delta E_{v,FAV}$  (interface émetteur / base) et de la bande de conduction en face arrière  $\Delta E_{c,FAR}$  (interface base / BSF) ont été traitées dans la thèse de Djicknoum Diouf [3]. Il a en effet montré que l'augmentation de  $\Delta E_{v,FAV}$  entraîne une augmentation de la tension de circuit-ouvert qui ne suffit pas à compenser la chute du facteur de forme, et donc diminue fortement le rendement de la structure. L'augmentation de  $\Delta E_{c,FAR}$  empêche d'assurer une bonne collecte des électrons en face arrière de la structure et dégrade les performances (diminutions du  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$  et FF). En modifiant les paramètres de la couche émetteur dans notre structure utilisée pour les simulations, l'influence de la variation de la discontinuité des bandes de conduction en face avant  $\Delta E_{c,FAV}$  est nulle lorsque nous prenons des valeurs égales respectivement à 0,17 eV et 0,32 eV (les propriétés de la couche BSF sont gardées constantes). Cela met en évidence le contrôle majeur des performances de la structure par  $\Delta E_{v,FAV}$  et les densités de défauts à la surface du silicium cristallin et donc l'importance d'étudier la région d'inversion forte du cristallin. D'autre part, il est important de préciser que dans ces travaux nous n'avons pas considéré l'influence de la couche d'ITO en face avant de la structure. Un effet tunnel important à l'interface de cette couche avec l'émetteur amorphe pourrait s'avérer indispensable au bon fonctionnement des cellules à hétérojonctions de silicium [4]. L'intégration de l'effet tunnel dans le logiciel de simulation AFORS-HET est actuellement en cours et devrait permettre d'étudier les phénomènes de transport avec plus de précision.

---

## Bibliographie

---

- [1] M. A. GREEN, *Crystalline silicon solar cells*. 2001.
- [2] M. TAGUCHI, E. MARUYAMA et M. TANAKA, « Temperature dependence of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 814–818, 2008.
- [3] D. DIOUF, *Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière*. Thèse doctorat, Université Paris Sud XI, 2010.
- [4] A. KANEVCE et W. K. METZGER, « The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (hit) solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 094507, 2009.

---

## Communications de l'auteur

---

### Articles dans des revues avec comité de lecture

1. *Study of the interfacial properties of amorphous Silicon/n-type crystalline Silicon heterojunction through static planar conductance measurements*, W. Favre, M. Labrune, F. Dadouche, A. S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas and J.-P. Kleider, *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 7/3-4/2010, pages 1037-1040,
2. *Spatially resolved lifetime measurements of silicon heterojunctions from the modulated photoluminescence technique*, W. Favre, J.-P. Kleider, D. Muñoz, S. Martin-de-Nicolás, P.-J. Ribeyron, *Physica Status Solidi (c)*, Volume 8, Issue 3, March 2011, Pages : 775-778,
3. *Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions*, O. A. Maslova, J. Alvarez, E. V. Gushina, W. Favre, M. E. Gueunier-Farret, A. S. Gudovskikh, A. V. Ankudinov, E. I. Terukov, and J. P. Kleider, *Applied Physics Letters* 97, 252110 (2010)
4. *Characterization of silicon heterojunctions for solar cells*, J.-P. Kleider, J. Alvarez, A. V Ankudinov, A. S Gudovskikh, E. V Gushchina, M. Labrune, O. A Maslova, W. Favre, M.-E. Gueunier-Farret, P. Roca i Cabarrocas and E. I Terukov, *Nanoscale Research Letters* 2011, 6 :152,
5. *Investigation of the metastability behavior of CIGS based solar cells with ZnMgO-Zn(S,O,OH) window-buffer layers*, J. Serhan, Z. Djebbour, W. Favre, A. Migan-Dubois, A. Darga, D. Men-caraglia, N. Naghavi, G. Renou, J.-F. Guillemoles and D. Lincot, *Thin Solid Films*, in press (doi :10.1016/j.tsf.2010.12.148).

### Actes de conférences internationales

1. *Study of the interfacial properties of amorphous Silicon/n-type crystalline Silicon heterojunction through static planar conductance measurements*, W. Favre, M. Labrune, F. Dadouche, A. S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas and J.-P. Kleider, 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS), Utrecht, Pays-Bas, 2009,
2. *Spatially resolved lifetime measurements of silicon heterojunctions from the modulated photoluminescence technique*, W. Favre, J.-P. Kleider, D. Muñoz, S. Martin-de-Nicolás, P.-J. Ribeyron, European Material Research Society (E-MRS), Strasbourg, 2010,
3. *Optical and electrical characterization of silicon heterojunction with n-type multicrystalline substrate : towards a low cost solar cell*, W. Favre, J.-P. Kleider, M. Labrune, P. Roca i Cabarrocas, T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Espagne, 2010.



---

A - Théorie du photocourant modulé haute  
fréquence (MPC-HF)

---



Le courant qui circule dans la section  $S$  entre les deux électrodes planaires polarisées par le champ  $\xi$  est donné par la loi d'Ohm ( $J = \sigma\xi$ ). Si de plus on éclaire le film semiconducteur entre ces deux électrodes avec un signal lumineux  $F = F_{dc} + F_{ac}e^{i\omega t}$ , alors le photocourant mesuré aux bornes des électrodes sera du type :

$$I = qS\xi(\mu_n n + \mu_p p) \quad (\text{A.1})$$

$$= |I_{dc}| + |I_{ac}|e^{-i\phi} \quad (\text{A.2})$$

Avec  $q$  la charge élémentaire,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous dans les états étendus,  $n$  et  $p$  leurs concentrations,  $I_{dc}$  et  $I_{ac}$  les composantes continue et alternative du courant,  $\omega = 2\pi f$  la fréquence de modulation et  $\phi$  le déphasage avec l'excitation.

On se propose de relier les grandeurs mesurées par la détection synchrone ( $|I_{ac}|$  et  $\phi$ ) lors d'une acquisition de la technique de photocourant modulé à la distribution énergétique des défauts dans le gap d'une couche mince de silicium amorphe hydrogéné. Pour cela, il est nécessaire de connaître les concentrations  $n$  et  $p$  de porteurs libres dans le matériau.

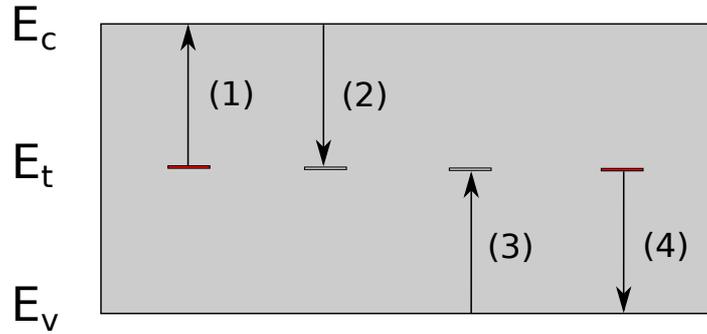


FIGURE A.1 – Echanges de charges possibles entre les bandes de valence et de conduction et un défaut situé dans le gap à l'énergie  $E_t$ . (1) Emission d'un électron  $e_n$ , (2) Capture d'un électron  $c_n n$ , (3) Capture d'un trou  $c_p p$ , (4) Emission d'un trou  $e_p$ .

La fonction d'occupation  $f(E, t)$  donnée par la statistique de Shockley-Read [1] décrit la probabilité qu'un électron occupe un état d'énergie  $E$  dans le gap. Dans cette description, elle dépend du bilan des échanges de charges possibles entre un centre de piégeage monovalent situé à une énergie  $E$  et les bandes de valence et de conduction (voir figure A.1) :

$$\begin{aligned} \frac{df(E)}{dt} &= c_n n (1 - f(E)) + e_p(E) (1 - f(E)) - c_p p f(E) - e_n(E) f(E) \\ &= c_n n + e_p(E) - f(E) [c_n n + c_p p + e_n(E) + e_p(E)] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Avec  $e_n(E) = \nu_n e^{-\frac{E_c - E}{kT}}$  et  $e_p(E) = \nu_p e^{-\frac{E - E_v}{kT}}$  les fréquences d'émission thermique des électrons et des trous vers leurs bandes respectives,  $n$  et  $p$  les densités d'électrons et de trous. Et où  $c_n = \sigma_n \nu_n$  et  $c_p = \sigma_p \nu_p$  sont les coefficients de capture des électrons et des trous (pris indépendants de l'énergie dans cette description) définis par le produit *section efficace de capture*  $\times$  *vitesse thermique* du porteur considéré et  $\nu_n = c_n N_c$  et  $\nu_p = c_p N_v$  les fréquences de saut des électrons et des trous. Enfin, on peut définir  $\bar{n} = c_n n$  et  $\bar{p} = c_p p$  les fréquences de capture des électrons et des trous.

Hors équilibre thermodynamique, on définit les quasi-niveaux de Fermi des porteurs libres  $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$  tels que  $e_n(E_{Fn}) = \bar{n}$  et  $e_p(E_{Fp}) = \bar{p}$ , et les quasi-niveaux de Fermi des porteurs piégés  $E_{tn}$  et  $E_{tp}$  tels que  $e_n(E_{tn}) = e_p(E_{tp}) = \bar{n} + \bar{p}$ . Pour les énergies comprises entre  $E_{tp}$  et  $E_{tn}$ , la probabilité de réémission vers les bandes est plus faible que la probabilité de recombinaison, ce qui correspond aux inégalités  $e_n(E) \ll \bar{n} + \bar{p}$  et  $e_p(E) \ll \bar{n} + \bar{p}$ . Ces inégalités permettront de définir deux gammes de fonctionnement pour la technique de photocourant modulé : le régime des hautes fréquences où le photocourant est gouverné par les phénomènes de piégeage-dépiégeage multiples ( $\omega \gg \bar{n} + \bar{p}$ ) et le régime basses fréquences où ce sont les phénomènes de recombinaison qui dominent ( $\omega \ll \bar{n} + \bar{p}$ ). La position des niveaux d'énergie sondés  $E_{\omega n}$  et  $E_{\omega p}$  tels que  $e_n(E_{\omega n}) = e_p(E_{\omega p}) = \omega$  par rapport aux quasi-niveaux de Fermi des porteurs piégés délimitera ces gammes (voir figure A.2).

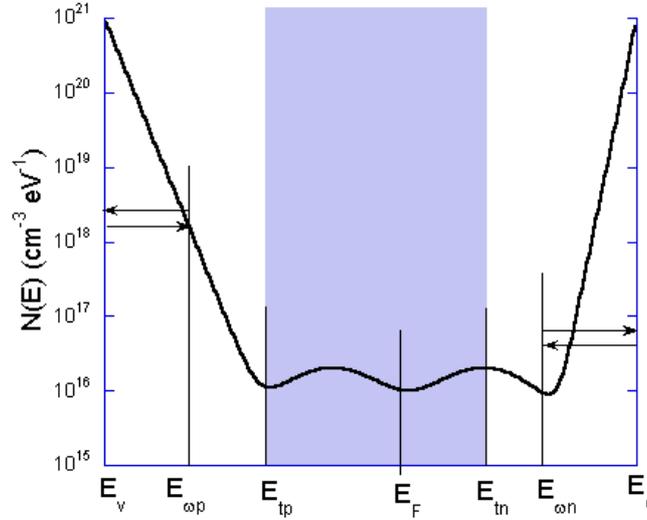


FIGURE A.2 – Exemple de position à une température  $T$  fixée des quasi-niveaux de Fermi des porteurs piégés  $E_{tn}$  et  $E_{tp}$  délimitant la zone de recombinaison. La zone de recombinaison apparaît en gris.

Les densités d'électrons et de trous dans la couche mince en fonction du temps dépendent du taux de génération, de leur taux de capture et d'émission respectifs par les pièges. On suppose que les états localisés dans le gap ont une densité  $N(E)$  et les mêmes valeurs pour les coefficients de capture  $c_n$  et  $c_p$  : il y a un seul type de pièges. On peut alors écrire les équations de continuité des électrons et des trous :

$$\frac{dn}{dt} = G - \int_{E_v}^{E_c} c_n n N(E) (1 - f(E)) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_n(E) N(E) f(E) dE \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{dp}{dt} = G - \int_{E_v}^{E_c} c_p p N(E) f(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_p(E) N(E) (1 - f(E)) dE \quad (\text{A.5})$$

Pour déterminer  $n$ ,  $p$  et  $f$  il faut donc résoudre les équations A.3, A.4 et A.5. L'excitation lumineuse étant périodique, on distingue les termes permanents des termes variant dans le temps :

$$G = G_{dc} + G_{ac}e^{i\omega t} \quad (\text{A.6})$$

$$f = f_{dc} + \tilde{f}_{ac}e^{i\omega t} \quad (\text{A.7})$$

$$n = n_{dc} + \tilde{n}_{ac}e^{i\omega t} \quad (\text{A.8})$$

$$p = p_{dc} + \tilde{p}_{ac}e^{i\omega t} \quad (\text{A.9})$$

Où  $\tilde{f}_{ac}$ ,  $\tilde{n}_{ac}$  et  $\tilde{p}_{ac}$  sont des complexes.

On peut alors introduire ces termes dans l'équation A.3 et regrouper ceux du même ordre ( $(e^{i\omega t})^l$  avec  $l=0,1$  les termes dc et ac). Les termes d'ordre 2 sont négligés. On trouve alors :

$$f_{dc} = \frac{c_n n_{dc} + e_p(E)}{c_n n_{dc} + c_p p_{dc} + e_n(E) + e_p(E)} \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{f}_{ac} = \frac{\tilde{n}_{ac} c_n (1 - f_{dc}(E)) - f_{dc}(E) \tilde{p}_{ac} c_p}{n_{dc} c_n + p_{dc} c_p + e_n(E) + e_p(E) + i\omega} \quad (\text{A.11})$$

On posera  $\frac{1}{\tau(E)} = n_{dc} c_n + p_{dc} c_p + e_n(E) + e_p(E)$ , et on remarquera que  $\frac{1}{\tau(E) + i\omega} = \frac{\frac{1}{\tau(E)} - i\omega}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2}$

#### Concentration des électrons :

On répète l'opération pour l'équation A.4.

$$\begin{aligned} i\omega \tilde{n}_{ac} e^{i\omega t} = G_{dc} + G_{ac} e^{i\omega t} \\ - \int_{E_v}^{E_c} c_n n_{dc} N(E) (1 - f_{dc}(E)) + c_n \tilde{n}_{ac} e^{i\omega t} (1 - f_{dc}(E)) N(E) - c_n n_{dc} \tilde{f}_{ac}(E) e^{i\omega t} N(E) - \tilde{n}_{ac} \tilde{f}_{ac}(E) e^{2i\omega t} dE \\ + \int_{E_v}^{E_c} e_n(E) N(E) (f_{dc}(E) + \tilde{f}_{ac}(E) e^{i\omega t}) dE \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

On regroupe les termes de même ordre :

$$\text{Ordre } 0 : 0 = G_{dc} - \int_{E_v}^{E_c} c_n n_{dc} N(E) (1 - f_{dc}(E)) + e_n(E) N(E) f_{dc}(E) dE \quad (\text{A.13})$$

$$\text{Ordre } 1 : \tilde{n}_{ac} i\omega = G_{ac} - \int_{E_v}^{E_c} c_n \tilde{n}_{ac} N(E) (1 - f_{dc}(E)) - c_n n_{dc} N(E) \tilde{f}_{ac} - e_n(E) N(E) \tilde{f}_{ac}(E) dE \quad (\text{A.14})$$

On pose  $\tilde{n}_{ac} = n_r + in_i$  et on remplace  $\tilde{f}_{ac}$  dans l'expression A.14 :

$$\begin{aligned} i\omega n_r - \omega n_i = G_{ac} - \int_{E_v}^{E_c} c_n (n_r + in_i) (1 - f_{dc}(E)) N(E) dE \\ + \int_{E_v}^{E_c} N(E) (c_n n_{dc} + e_n(E)) \frac{(n_r + in_i) (1 - f_{dc}(E)) c_n - f_{dc}(E) (p_r + ip_i) c_p}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2} \left( \frac{1}{\tau(E)} - i\omega \right) dE \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

On regroupe les termes réels d'une part et les termes imaginaires d'autre part et on obtient :

$$\text{La partie imaginaire : } A_n n_i + A_p p_i + B_n n_r - B_p p_r = 0 \quad (\text{A.16})$$

$$\text{La partie réelle : } B_n n_i - B_p p_i - A_n n_r - A_p p_r = -G_{ac} \quad (\text{A.17})$$

Avec les coefficients :

$$A_n = c_n \int_{E_v}^{E_c} N(E)(1 - f_{dc}(E)) \left( 1 - \frac{c_n n_{dc} + e_n(E)}{\frac{1}{\tau(E)} + \tau(E)\omega^2} \right) dE \quad (\text{A.18})$$

$$A_p = c_p \int_{E_v}^{E_c} N(E)f_{dc}(E) \left( \frac{c_n n_{dc} + e_n(E)}{\frac{1}{\tau(E)} + \tau\omega^2} \right) dE \quad (\text{A.19})$$

$$B_n = c_n \int_{E_v}^{E_c} N(E)(1 - f_{dc}(E)) \left( \frac{c_n n_{dc} + e_n(E)}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2} \right) \omega dE + \omega \quad (\text{A.20})$$

$$B_p = c_p \int_{E_v}^{E_c} N(E)f_{dc}(E) \left( \frac{c_n n_{dc} + e_n(E)}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2} \right) \omega dE \quad (\text{A.21})$$

### Concentration des trous :

On répète le même processus pour l'équation A.5.

$$\begin{aligned} i\omega \tilde{p}_{ac} e^{i\omega t} &= G_{dc} + G_{ac} e^{i\omega t} \\ &- \int_{E_v}^{E_c} c_p p_{dc} N(E) f_{dc}(E) + c_p \tilde{p}_{ac} e^{i\omega t} f_{dc}(E) N(E) + c_p p_{dc} \tilde{f}_{ac}(E) e^{i\omega t} N(E) + \tilde{p}_{ac} \tilde{f}_{ac}(E) e^{2i\omega t} dE \\ &+ \int_{E_v}^{E_c} e_p(E) N(E) \{1 - (f_{dc}(E) + \tilde{f}_{ac}(E) e^{i\omega t})\} dE \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

On regroupe les termes de même ordre :

$$\text{Ordre } 0 : 0 = G_{dc} - \int_{E_v}^{E_c} c_p p_{dc} N(E) f_{dc}(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_p(E) N(E) (1 - f_{dc}(E)) dE \quad (\text{A.23})$$

$$\text{Ordre } 1 : \tilde{p}_{ac} i\omega = G_{ac} - \int_{E_v}^{E_c} c_p p_{dc} N(E) f_{ac}(E) - c_p \tilde{p}_{ac} N(E) \tilde{f}_{dc} - e_p(E) N(E) \tilde{f}_{ac}(E) dE \quad (\text{A.24})$$

On pose  $\tilde{p}_{ac} = p_r + ip_i$  et on remplace  $\tilde{f}_{ac}$  dans l'expression A.24 :

$$\begin{aligned} i\omega p_r - \omega p_i &= G_{ac} - \int_{E_v}^{E_c} c_p (p_r + ip_i) f_{dc}(E) N(E) dE \\ &- \int_{E_v}^{E_c} N(E) (c_p p_{dc} + e_p(E)) \frac{(n_r + in_i)(1 - f_{dc}(E))c_n - f_{dc}(E)(p_r + ip_i)c_p}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2} \left( \frac{1}{\tau(E)} - i\omega \right) dE \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

On regroupe les termes réels d'une part et les termes imaginaires d'autre part et on obtient :

$$\text{La partie imaginaire : } A_n^* n_i + A_p^* p_i - B_n^* n_r + B_p^* p_r = 0 \quad (\text{A.26})$$

$$\text{La partie réelle : } B_n^* n_i - B_p^* p_i + A_n^* n_r + A_p^* p_r = G_{ac} \quad (\text{A.27})$$

Avec les coefficients :

$$A_n^* = c_n \int_{E_v}^{E_c} N(E)(1 - f_{dc}(E)) \left( \frac{c_p p_{dc} + e_p(E)}{\frac{1}{\tau(E)} + \tau(E)\omega^2} \right) dE \quad (\text{A.28})$$

$$A_p^* = c_p \int_{E_v}^{E_c} N(E)f_{dc}(E) \left( 1 - \frac{c_p p_{dc} + e_p(E)}{\frac{1}{\tau(E)} + \tau\omega^2} \right) dE \quad (\text{A.29})$$

$$B_n^* = c_n \int_{E_v}^{E_c} N(E)(1 - f_{dc}(E)) \left( \frac{c_p p_{dc} + e_p(E)}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2} \right) \omega dE \quad (\text{A.30})$$

$$B_p^* = c_p \int_{E_v}^{E_c} N(E)f_{dc}(E) \left( \frac{c_p p_{dc} + e_p(E)}{\frac{1}{\tau(E)^2} + \omega^2} \right) \omega dE + \omega \quad (\text{A.31})$$

Finalement, il suffit de résoudre le système à quatre équations :

$$A_n n_i + A_p p_i + B_n n_r - B_p p_r = 0 \quad (\text{A.32})$$

$$B_n n_i - B_p p_i - A_n n_r - A_p p_r = -G_{ac} \quad (\text{A.33})$$

$$A_n^* n_i + A_p^* p_i - B_n^* n_r + B_p^* p_r = 0 \quad (\text{A.34})$$

$$B_n^* n_i - B_p^* p_i + A_n^* n_r + A_p^* p_r = G_{ac} \quad (\text{A.35})$$

Les coefficients  $A_n$ ,  $A_n^*$ ,  $A_p$ ,  $A_p^*$ ,  $B_n$ ,  $B_n^*$ ,  $B_p$  et  $B_p^*$  peuvent être calculés pour une densité d'état  $N(E)$  donnée, des sections efficaces et des mobilités dans les états étendus connus.

D'après l'équation 10, la composante alternative du photocourant s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{ac} &= qS\xi[\mu_n n_r + \mu_p p_r + i(\mu_n n_i + \mu_p p_i)] \\ &= |I_{ac}|e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Le déphasage entre le photocourant modulé et l'excitation lumineuse est alors :

$$\tan \phi = -\frac{\mu_n n_i + \mu_p p_i}{\mu_n n_r + \mu_p p_r} \quad (\text{A.37})$$

Et son module :

$$|I_{ac}| = qS\xi \sqrt{(\mu_n n_r + \mu_p p_r)^2 + (\mu_n n_i + \mu_p p_i)^2} \quad (\text{A.38})$$

Si l'on se place plutôt dans le régime des basses ( $\omega \ll c_n n_{dc} + c_p p_{dc}$ ) ou des hautes fréquences ( $\omega \gg c_n n_{dc} + c_p p_{dc}$ ), des comportements différents sont mis en évidence.

Cas 1 : Le photocourant est dominé par les phénomènes de recombinaison : ( $\omega \ll c_n n_{dc} + c_p p_{dc}$ )

$$\phi = 0 \text{ et } |I_{ac}| = G_{ac} q S \xi (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p)$$

Il est impossible de sonder cette zone du gap en utilisant les équations développées ici. Il faudra alors se référer à [2], [3].

Cas 2 : Le photocourant est dominé par les phénomènes de piégeages multiples et on distingue cinq régions du gap : ( $\omega \gg c_n n_{dc} + c_p p_{dc}$ )

	$\chi$	$\chi^*$	$\chi\tau$	$\chi^*\tau$	$f_{dc}$
$E_v \leq E \leq E_{\omega p}$	0	$\frac{e_p}{e_p^2 + \omega^2}$	0	1	1
$E_{\omega p} \leq E \leq E_{tp}$	0	$\frac{e_p}{e_p^2 + \omega^2}$	0	0	1
$E_{tp} \leq E \leq E_{tn}$	0	0	0	0	$\frac{c_n n_{dc}}{c_n n_{dc} + c_p p_{dc}}$
$E_{tn} \leq E \leq E_{\omega n}$	$\frac{e_n}{e_n^2 + \omega^2}$	0	0	0	0
$E_{\omega n} \leq E \leq E_c$	$\frac{e_n}{e_n^2 + \omega^2}$	0	1	0	0

(A.39)

Où  $\chi = \frac{c_n n_{dc} + e_n(E)}{\frac{1}{\tau(E)} + \tau(E)\omega^2}$  et  $\chi^* = \frac{c_p p_{dc} + e_p(E)}{\frac{1}{\tau(E)} + \tau(E)\omega^2}$  sont les termes qui apparaissent dans les coefficients  $A_n$ ,  $A_n^*$ ,  $A_p$ ,  $A_p^*$ ,  $B_n$ ,  $B_n^*$ ,  $B_p$  et  $B_p^*$ . D'après le tableau ci-dessous on peut donc simplifier ces coefficients :

$$A_n = c_n \frac{c_p p_{dc}}{c_n n_{dc} + c_p p_{dc}} \int_{E_{tp}}^{E_{tn}} N(E) dE + c_n \int_{E_{tn}}^{E_{\omega n}} N(E) dE \quad (\text{A.40})$$

$$B_n = c_n \int_{E_{tn}}^{E_c} N(E) \frac{\omega e_n(E)}{e_n(E)^2 + \omega^2} dE + \omega \quad (\text{A.41})$$

$$A_p^* = c_p \frac{c_n n_{dc}}{c_n n_{dc} + c_p p_{dc}} \int_{E_{tp}}^{E_{tn}} N(E) dE + c_p \int_{E_{tp}}^{E_{\omega p}} N(E) dE \quad (\text{A.42})$$

$$B_p^* = c_p \int_{E_v}^{E_{tp}} N(E) \frac{\omega e_p(E)}{e_p(E)^2 + \omega^2} dE + \omega \quad (\text{A.43})$$

Et  $A_n^* = A_p = B_n^* = B_p = 0$ .

Le système d'équations devient enfin :

$$A_n n_i + B_n n_r = 0 \quad (\text{A.44})$$

$$B_n n_i - A_n n_r = -G_{ac} \quad (\text{A.45})$$

$$A_p^* p_i + B_p^* p_r = 0 \quad (\text{A.46})$$

$$-B_p^* p_i + A_p^* p_r = G_{ac} \quad (\text{A.47})$$

On remarquera dans ce système que les deux types de charges sont découplées, les équations A.44 et A.45 n'impliquant que la population d'électrons et A.46 et A.47 uniquement la population de trous. Cela provient du fait que chaque type de porteur en excès est dans un état de piégeage-dépiégeage entre un niveau du gap et la bande de mobilité correspondant à ce type porteur. Pour résoudre ce système, on peut poser :

$$N_n = \frac{B_n \mu_n}{A_n^2 + B_n^2} \quad (\text{A.48})$$

$$D_n = \frac{A_n \mu_n}{A_n^2 + B_n^2} \quad (\text{A.49})$$

$$N_p = \frac{B_p^* \mu_p}{A_p^{*2} + B_p^{*2}} \quad (\text{A.50})$$

$$D_p = \frac{A_p^* \mu_p}{A_p^{*2} + B_p^{*2}} \quad (\text{A.51})$$

$$(\text{A.52})$$

Le déphasage et le module du photocourant sont donnés par les équations générales (tiennent compte des deux types de porteurs) :

$$\tan \phi = \frac{N_n + N_p}{D_n + D_p} \quad (\text{A.53})$$

Et

$$|I_{ac}| = G_{ac} q S \xi \sqrt{(N_n + N_p)^2 + (D_n + D_p)^2} \quad (\text{A.54})$$

Si les porteurs majoritaires sont les électrons (type n) on a  $N_n \gg N_p$  et  $D_n \gg D_p$  :

$$\tan \phi \approx \frac{B_n}{A_n} \quad (\text{A.55})$$

Et

$$|I_{ac}| \approx \frac{G_{ac} q S \xi \mu_n}{\sqrt{A_n^2 + B_n^2}} \quad (\text{A.56})$$

Oheda [4] et Bruggemann [5] ont montré que l'expression qui intervient dans  $B_n$  peut être approximée à un Dirac

$$G_n(E) = \frac{\omega e_n(E)}{e_n(E)^2 + \omega^2} \quad (\text{A.57})$$

$$\approx \frac{\pi}{2} kT \delta(E - E_{\omega n}) \quad (\text{A.58})$$

On peut donc réécrire :

$$B_n = \frac{\pi}{2} c_n kT N(E_{\omega n}) + \omega \quad (\text{A.59})$$

Enfin en utilisant introduisant  $\sin(\phi) = \frac{B_n}{\sqrt{A_n^2 + B_n^2}}$  et A.59 dans l'équation A.56 on écrit la densité d'états :

$$N(E) = \frac{2}{\pi c_n kT} \left( \frac{G_{ac} q S \xi \mu_n \sin(\phi)}{|I_{ac}|} - \omega \right) \quad (\text{A.60})$$

Avec

$$E_c - E_{\omega n} = kT \ln\left(\frac{\nu_n}{\omega}\right) \quad (\text{A.61})$$

En suivant la même procédure dans le cas où on a  $N_p \gg N_n$  et  $D_p \gg D_n$  (les trous sont majoritaires), on écrira :

$$\frac{c_p N(E_{\omega p})}{\mu_p} = \frac{2}{\pi kT} S q E G_{ac} \frac{\sin(\phi)}{|I_{ac}|} \quad (\text{A.62})$$

$$E_{\omega p} - E_v = kT \ln\left(\frac{\nu_p}{\omega}\right) \quad (\text{A.63})$$

---

## Bibliographie

---

- [1] W. SHOCKLEY et W. READ, « Statistics of the recombinations of holes and electrons », *Physical Review*, vol. 87, p. 835, 1952.
- [2] R. KOROPECKI, J. SCHMIDT et R. ARCE *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 8965, 2002.
- [3] M. E. GUEUNIER-FARRET, *Alliages Silicium-Germanium polymorphes en couches minces pour applications photovoltaïques*. Thèse doctorat, Laboratoire de Génie Electrique de Paris, 2002.
- [4] H. OHEDA, « Phase-shift analysis of modulated photocurrent : Its application to the determination of the energetic distribution of gap states », *Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 6693, 1981.
- [5] R. BRÜGGEMANN, C. MAIN, J. BERKIN et S. REYNOLDS, « An evaluation of phase-shift analysis of modulated photocurrents », *Philosophical Magazine B*, vol. 62, p. 29, 1990.



---

B - Durée de vie effective mesurée par le  
WCT-120 : effets du lift-off

---



Dans le chapitre 3 de la thèse, nous avons vu que les traitements de la surface du silicium cristallin sont indispensables pour pouvoir espérer fabriquer des cellules photovoltaïques à homojonctions et hétérojonctions de silicium à haut rendement. Parmi les techniques de caractérisation de la passivation, notamment à travers la mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires, l'outil développé par Sinton Consulting s'est imposé sur le marché. Le WCT-120 permet en effet l'acquisition de la durée de vie effective des porteurs minoritaire en fonction de leur concentration en seulement quelques secondes lorsque le système est allumé. Dans la partie 3.2.1, nous avons détaillé le principe de fonctionnement de ce dispositif, basé sur des mesures de la variation de la conductance carrée des échantillons au cours d'une stimulation lumineuse, à l'aide d'une inductance située sous la surface du plateau de mesure. La résolution spatiale de cette mesure, de  $4 \text{ cm}^2$ , ne permet toutefois pas d'effectuer des cartographies très fines de la durée de vie effective [1, 2, 3, 4, 5].

Dans le cadre d'études de la passivation de wafers de silicium cristallin par voie humide, nous avons procédé à des acquisitions de la durée de vie effective tandis que l'échantillon n'était pas posé directement sur le plateau de mesure, mais placé dans un récipient contenant la solution de passivation. Avant de débiter cette étude, nous avons vérifié que la présence du récipient n'affecte pas la tension d'équilibre mesurée aux bornes du système, ce qui est bien le cas. Néanmoins, une mesure de durée de vie effective pour un échantillon situé sur le plateau indique un résultat plus élevé que lorsqu'on l'en éloigne comme le montre la figure B.1. Nous détaillons ici le travail réalisé pour déterminer la transformation à appliquer pour modifier la durée de vie effective lorsque l'échantillon n'est pas à la distance de mesure optimale.

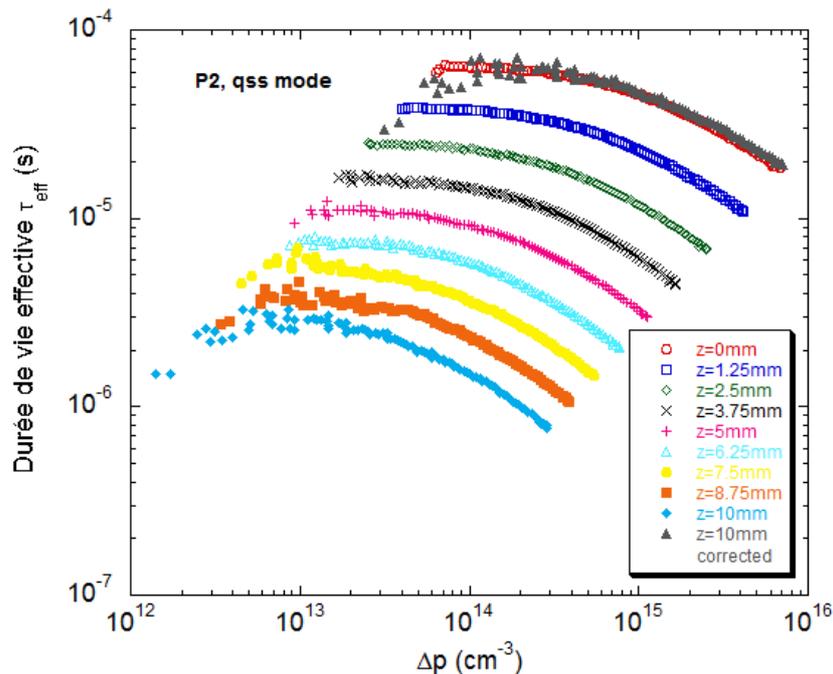


FIGURE B.1 – Évolution de la durée de vie effective mesurée par le WCT-120 en fonction de la distance entre l'échantillon et le plateau de mesure.

Le manuel d'utilisation du WCT-120 indique que la tension de sortie du dispositif est liée à la conductance carrée des échantillons mesurés par la formule (3.60) :

$$\Delta\sigma_{\square}(t) = a (V_{out}(t) - V_{offset})^2 + b (V_{out}(t) - V_{offset}) \quad (\text{B.1})$$

où les coefficients  $a$  et  $b$  sont des constantes spécifiques à chaque appareil déterminées à l'usine, et valant respectivement  $1,5 \times 10^{-4} \text{ S.V}^{-2}$  et  $2,8 \times 10^{-2} \text{ S.V}^{-1}$  au LGEP, la tension  $V_{out}$  mesurée au cours de l'acquisition et la tension  $V_{offset}$  déterminée au cours de l'étalonnage de l'instrument avant de débiter les mesures. Les coefficients  $a$  et  $b$  doivent être recalibrés si des modifications sont apportées au système, ou si les mesures ne sont pas effectuées directement sur le plateau de mesure [6, 7]. D'autre part, la gamme de résistivité pour les wafers permettant de négliger le premier terme de l'équation est comprise entre 0,001 et 0,3 Siemens.

Au lieu de modifier ces coefficients, nous avons plutôt étudié le comportement de la tension de sortie ( $V_{out}$ ) du système en fonction de la distance de l'échantillon au plateau (on utilisera le terme "lift-off" et le symbole  $z$  dans la suite pour cette distance en référence à l'appellation couramment employée dans le domaine des contrôles non destructifs par courant de Foucault), et pour différentes valeurs de résistivité. La figure B.2 montre l'évolution de la différence entre la tension  $V_{out}$  et la tension mesurée sans échantillon ( $V_{offset}$ ) en fonction du lift-off, à l'obscurité. Les échantillons 14343L à M sont des wafers de silicium monocristallin de type n homogènes avec oxyde natif, dont les caractéristiques sont données dans le tableau B.1. Les échantillons P2 et P4 sont des wafers de type n de résistivité  $3 \Omega.\text{cm}$  et d'épaisseur  $d_{c-Si} = 300 \mu\text{m}$  passivés par des couches de silicium amorphe hydrogéné de type émetteur symétriques et BSF symétriques (ces échantillons ont été conçus au CEA-INES). Les résultats obtenus pour la durée de vie effective mesurée pour ces échantillons sur le plateau sont donnés dans le tableau B.2.

Échantillon	Épaisseur (cm)	Résistivité ( $\Omega.\text{cm}$ )
14343K	0,055	4,744
14343L	0,0425	0,473
14343M	0,0525	0,050
14343N	0,0525	0,012

Tableau B.1 – *Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'étude de la tension  $V_{out}$  mesurée aux bornes du WCT-120 à l'obscurité en fonction du lift-off. Les épaisseurs sont indiquées par le fabricant et les résistivités par la technique de mesure 4 pointes.*

Échantillon	Dépôt FAV/FAR	$\tau_{eff}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Delta p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$V_{oc, impl}$ (V)
P2	(p) a-Si :H (10 nm)	94,6	$5,24 \times 10^{14}$	0,6053
P4	(n) a-Si :H (10 nm)	991,4	$5,83 \times 10^{15}$	0,6971

Tableau B.2 – *Description des échantillons avec couches de passivation symétriques et résultats de la mesure de durée de vie effective obtenus avec le WCT-120 sous un flux lumineux incident équivalent à un Soleil.*

On remarque immédiatement que la différence  $V_{out} - V_{offset}$  décroît de façon exponentielle en fonction du lift-off dans la gamme de lift-off étudiée (0 à 10 mm), et la pente est indépendante des propriétés de l'échantillon. Pour les deux échantillons les plus conducteurs (14343M et 14343N) dont les caractéristiques les situent hors de la gamme de validité de la mesure (resp. 1,05 et 4,38 Siemens), l'appareil sature à faible distance. Ces points n'ont pas été représentés sur la figure. On pourra également noter pour ces deux échantillons que la décroissance avec la distance est légèrement différente de celle obtenue avec les autres wafers. Enfin, l'amplitude des tensions mesurées pour les wafers passivés est identique, et est très proche de celle de l'échantillon 14343K, de conductance carrée du même ordre de grandeur.

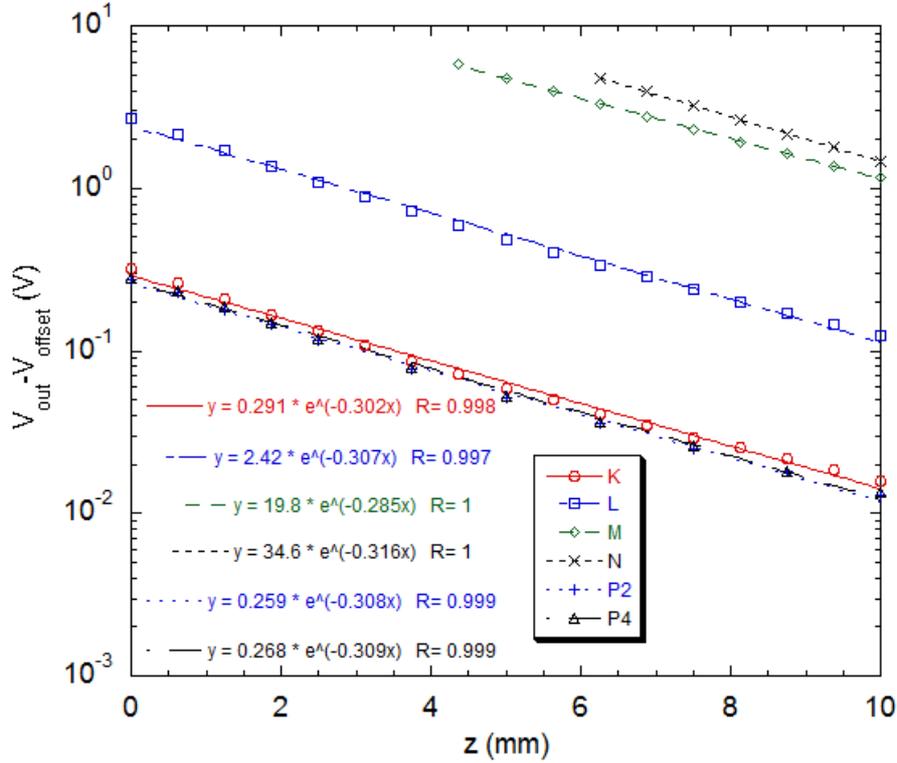


FIGURE B.2 – Évolution de la tension  $V_{out} - V_{offset}$  en fonction du lift-off. Les mesures effectuées à l'obscurité font apparaître une loi de type exponentielle dont seule l'amplitude semble affectée par les caractéristiques des échantillons.

Pour les échantillons dont la conductance carrée se situe dans la gamme de validité des mesures, le premier terme de l'expression (3.60) peut être négligé et l'on peut écrire :

$$\Delta\sigma_{\square}(t) \approx b (V_{out}(t) - V_{offset}) \quad (\text{B.2})$$

En tenant compte des résultats expérimentaux, la conductance carrée s'écrit en fonction de la distance  $z$  au plateau de mesure :

$$\Delta\sigma_{\square}(t, z) = b(z) (V_{out}(t) - V_{offset}), \quad (\text{B.3})$$

avec

$$b(z) = b_0 e^{-\alpha z}, \quad (\text{B.4})$$

et où  $b_0$  est la valeur de  $b$  en  $z=0$  (c'est-à-dire la valeur déterminée à l'usine) et  $\alpha$  est l'inverse d'une longueur caractéristique et vaut près de  $3,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons vu dans la partie 3.2.1 que la durée de vie effective déterminée au cours d'un flash long (mode QSS) et d'un flash court (mode trans) est reliée à la conductance carrée respectivement par les formules (3.69) et (3.70). En tenant compte de la variation du signal mesuré avec le lift-off, on peut écrire :

$$\tau_{Eff,qss}(z) = \frac{\Delta\sigma_{\square}(t, z)}{q(\mu_n + \mu_p)d_{c-Si}G_{av}(t)}, \quad (\text{B.5})$$

$$= \frac{\Delta\sigma_{\square}(t, z=0)e^{-\alpha z}}{q(\mu_n + \mu_p)d_{c-Si}G_{av}(t)}, \quad (\text{B.6})$$

et

$$\tau_{Eff,trans} = -\frac{\Delta\sigma_{\square}(t)}{\frac{d\Delta\sigma_{\square}(t)}{dt}}. \quad (B.7)$$

La durée de vie  $\tau_{Eff,qss}$  déterminée à partir de la première expression doit varier de la même manière en fonction de  $z$  que la tension de sortie mesurée aux bornes du WCT-120, tandis que  $\tau_{Eff,trans}$  ne dépend pas de  $z$ . La figure B.3 montre l'évolution de la durée de vie effective en fonction de  $z$  à une valeur de flux équivalente à un Soleil. On retrouve bien la même loi exponentielle pour la durée de vie calculée en mode QSS que celle de la tension  $V_{out}$ , avec une valeur similaire pour  $\alpha$ . Par contre, la seconde n'est pas indépendante de la distance  $z$ . La différence avec le mode QSS est qu'en cas d'utilisation d'un flash de courte durée, le niveau d'éclairement n'est pas mesuré par la photodiode de référence située à la surface du plateau de mesure mais est calculé à partir de la formule (3.73) dans laquelle apparaît la conductance carrée :

$$Suns_{Eff,trans}(t, z) = -\frac{qd_{c-si}}{J_{ph,AM1.5} \times K_{opt}} \frac{d\Delta p_{av}(t, z)}{dt}, \quad (B.8)$$

$$= -\frac{Suns_{ref}(t) d\sigma_{\square}(t, z)}{q(\mu_p + \mu_n) dt}. \quad (B.9)$$

Ce terme est donc lié à la distance entre le plateau et l'échantillon, mais également à la décroissance du flash lumineux ce qui explique la différence avec les mesures en régime QSS.

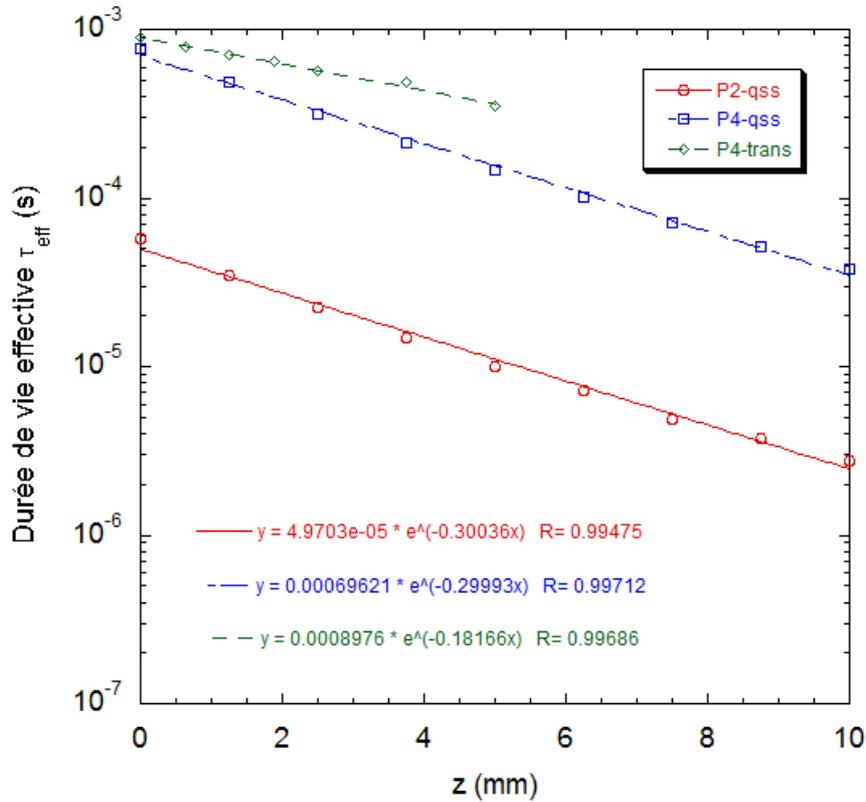


FIGURE B.3 – Évolution de la durée de vie effective mesurée par le WCT-120 en fonction de la distance entre l'échantillon et le plateau de mesure.

En tenant compte de ces résultats, et à partir de la mesure de la durée de vie effective à un flux équivalent à un Soleil pour un échantillon situé à une distance  $z$  du plateau de mesure comprise entre 0 et 10mm, nous pouvons recalculer la valeur attendue directement sur le plateau, sans recalibrer tout le dispositif, et cela pour chacun des modes de mesures. Les durées de vie recalculées avec cette méthode sont indiquées en fonction de la distance sur la figure B.4. On trouve bien que la valeur de la durée de vie effective des porteurs minoritaires pour les échantillons P2 et P4 est indépendante de la distance au plateau de mesure après rectification.

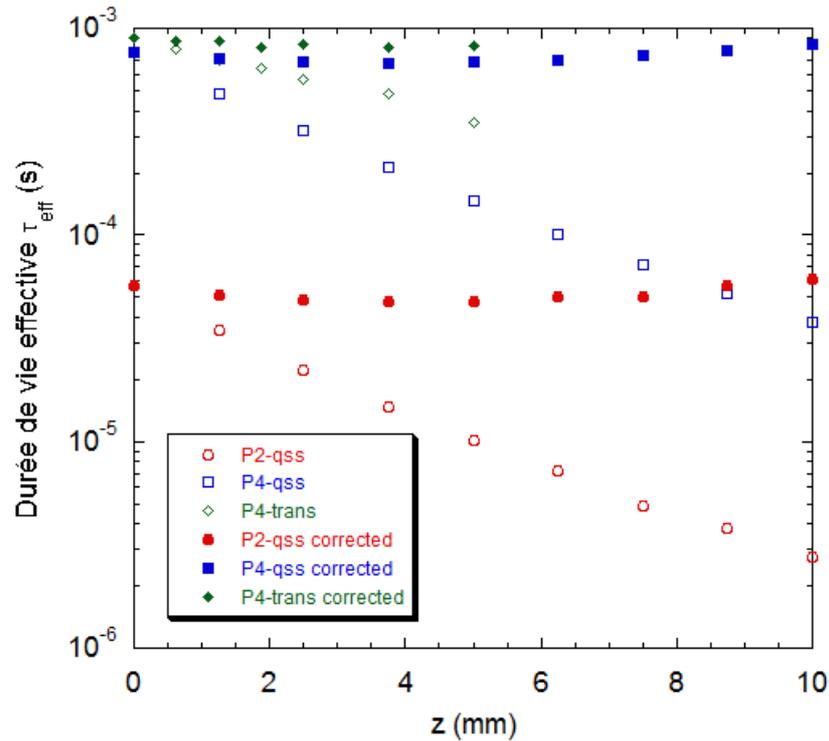


FIGURE B.4 – Durées de vie effectives en fonction du lift-off, avant et après utilisation des expressions (B.6) et (B.9).

Un article à ce sujet est en cours de rédaction en collaboration avec l'équipe COCODI du LGEP, dont un des thèmes de recherche est la modélisation des courants de Foucault pour le Contrôle Non Destructif. La partie expérimentale détaillée dans cette annexe sera accompagnée de calculs semi-analytiques pour modéliser la réponse d'une inductance ayant des caractéristiques proches de celle du WCT-120, en fonction d'un lift-off.

---

## Bibliographie

---

- [1] <http://www.sintoninstruments.com/>.
- [2] R. A. SINTON et A. CUEVAS, « Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data », *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 2510, 1996.
- [3] A. CUEVAS, R. SINTON et M. STUCKINGS, « Determination of recombination parameters in semiconductors from photoconductance measurements », in *Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices Proceedings*, 1996.
- [4] K. R. MCINTOSH, J.-H. GUO, M. D. ABBOTT et R. A. BARDOS, « Calibration of the WCT-100 photoconductance instrument at low conductance », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 16, p. 279–287, 2008.
- [5] K. R. MCINTOSH, M. D. ABBOTT, R. A. BARDOS, P. I. WIDENBORG et A. G. ABERLE, « Photoconductance measurements on thin-film crystalline silicon p-n diodes », in *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2010.
- [6] R. LAGO-AURREKOETXEA, I. TOBIAS, C. del CAÑIZO et A. LUQUE, « Lifetime measurements by photoconductance techniques in wafers immersed in passivating liquid », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, p. G200–G206, 2001.
- [7] B. CHHABRA, S. BOWDEN, R. L. OPILA et C. B. HONSBURG, « High effective minority carrier lifetime on silicon substrates using quinhydrone-methanol passivation », *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 063502, 2010.

---

C - Électroluminescence en régimes continu et  
modulé

---



La technique d'électroluminescence (EL) est basée sur le même principe que celle de photoluminescence (PL) si ce n'est que l'échantillon est soumis à une excitation électrique et non lumineuse, et nécessite donc une prise de contacts. Le signal de luminescence mesuré dépend des mêmes équations que celles présentées précédemment. Dans ce cas, la cellule n'est toutefois plus dans les conditions de circuit-ouvert, mais polarisée par une tension  $V_{app}$ . Si les pertes séries sont négligeables, il est possible d'écrire  $E_{F,n} - E_{F,p} = qV_{app}$ . L'expression (3.95) s'écrit alors [1, 2] :

$$dj_E = A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2 \hbar^3 c_0^2} \times \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega - (qV_{app})}{kT}} - 1} d(\hbar\omega) \quad (C.1)$$

On pourra noter par ailleurs que des rendements d'électroluminescence de plus de 1 % ont été obtenus pour des homojonctions de silicium cristallin [3] et de l'ordre de 0,3 % pour des hétérojonctions de silicium [4, 5]. Nous montrons dans cette annexe qu'en utilisant le banc de mesure de photoluminescence de l'équipe, il est possible d'effectuer des mesures d'électroluminescence, en régimes continu et modulé. Le spectre de photoluminescence d'une cellule à hétérojonction avec silicium cristallin de type p (réalisée à l'IMT de Neuchâtel) est comparé avec celui d'électroluminescence, pour deux valeurs de tension appliquée sur la figure C.1.

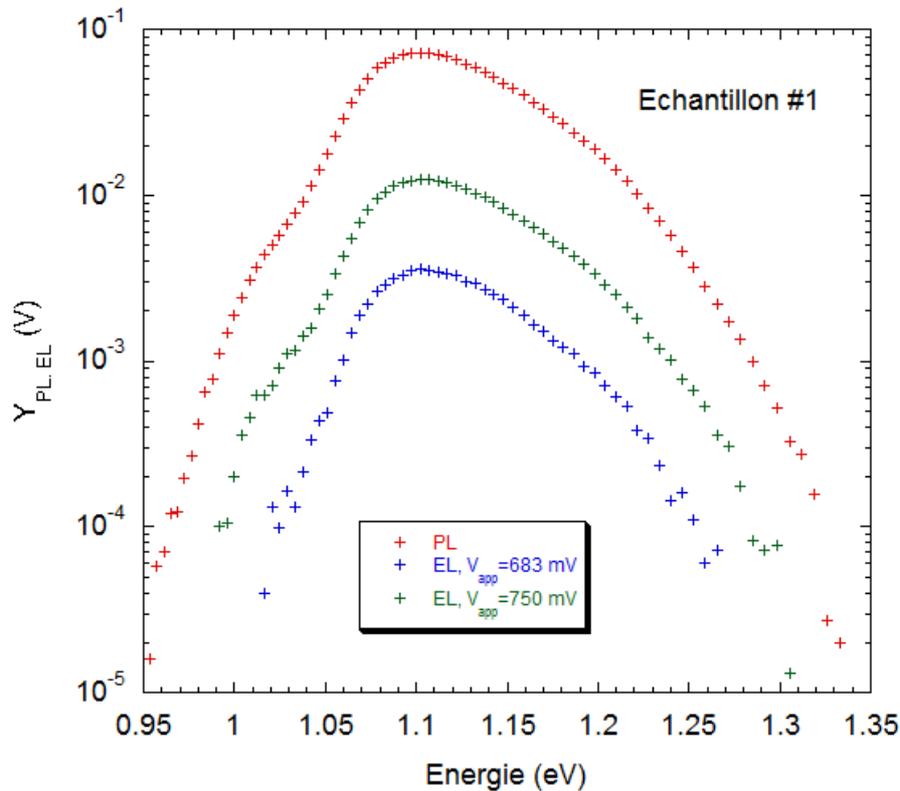


FIGURE C.1 – Spectres de luminescence obtenus avec une excitation lumineuse (PL) et une excitation électrique (EL) pour une hétérojonction de silicium avec silicium cristallin de type p.

Les spectres obtenus par les deux types d'excitation sont similaires. On détecte toutefois moins de signal d'électroluminescence que de photoluminescence. La présence d'une résistance série pourrait expliquer ce résultat. Dans la suite, nous allons ajouter une composante alternative à l'excitation

électrique afin de pratiquer de l'électroluminescence en régime modulé. Pour cela, nous avons développé un système de contrôle de la cellule en courant ce qui, contrairement aux autres systèmes où le composant est contrôlé en tension, permet de contrôler l'excitation plus finement aux fortes injections. À partir de l'équation du modèle à 1 diode pour lequel on ne considère que le courant de diffusion des porteurs, on peut réécrire 3.95 [6] :

$$dj_E(\hbar\omega) = \frac{I_d}{I_0} \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2\hbar^3c_0^2} A(\hbar\omega) e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d(\hbar\omega) \quad (\text{C.2})$$

Le signal d'électroluminescence est directement proportionnel au courant d'obscurité, et donc à l'excitation électrique. En modulant cette excitation, il est à nouveau possible de moduler le signal de luminescence. Nous trouvons par ailleurs que l'ajustement du module et du déphasage à partir des équations développées pour la technique de photoluminescence en régime modulé (3.111) et (3.112) permet de déterminer des valeurs similaires pour la durée de vie des porteurs. À titre d'exemple, nous comparons l'évolution du module et de la phase en fonction de la fréquence pour chaque type d'excitation sur la figure C.2. Les durées de vie extraites des ajustements indiquées dans le tableau C.1 sont très proches.

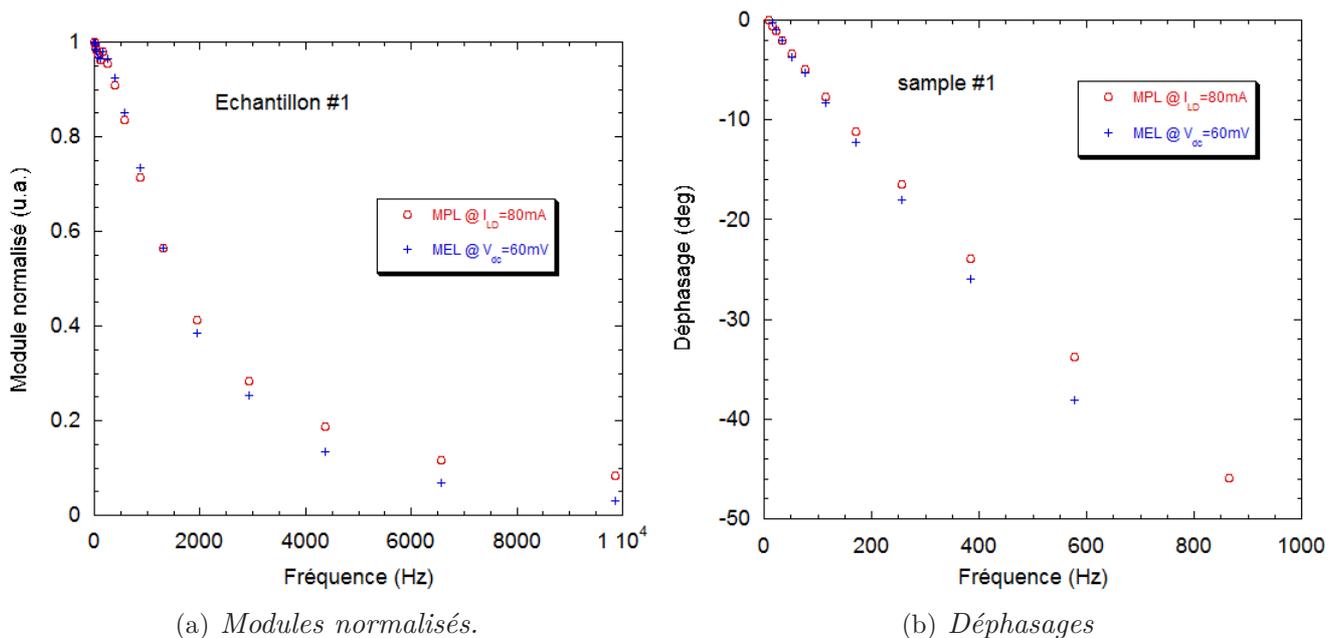


FIGURE C.2 – Évolutions du module et de la phase des signaux de luminescence (EL et PL) modulés, en fonction de la fréquence d'excitation.

Excitation	$\tau_{Module}$ ( $\mu s$ )	$\tau_{Phase}$ ( $\mu s$ )
Lumineuse	179	188
Électrique	186	207

Tableau C.1 – Durées de vie des porteurs minoritaires déterminées à partir de l'ajustement des modules et des phases du signal de luminescence pour chaque type d'excitation avec les équations (3.111) et (3.112).

En utilisant les équations de continuité prises dans le cas d'un contact ohmique en face arrière, il est possible de retrouver une dépendance fréquentielle similaire à celle de la photoluminescence pour le module et la phase du signal d'électroluminescence. Toutefois, un développement plus général de ces équations sera effectué prochainement afin de déterminer s'il est possible d'extraire plus d'informations à partir de l'électroluminescence en régime modulé. D'un point de vue pratique, la technique de photoluminescence garde l'avantage de pouvoir être mise en œuvre à chaque étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque, tandis que celle d'électroluminescence nécessite la prise de contacts et ne s'appliquera souvent qu'en fin de procédé.

---

## Bibliographie

---

- [1] P. WÜRFEL, « The chemical potential of radiation », *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 15, p. 3967–3985, 1982.
- [2] K. SCHICK, E. DAUB, S. FINKBEINER et P. WÜRFEL, « Verification of a generalized planck law for luminescence radiation from silicon solar cells », *Applied Physics A : Solids and Surfaces*, vol. 54, p. 109–114, 1992.
- [3] M. A. GREEN, J. ZHAO, A. WANG, P. J. REECE et M. GAL, « Efficient silicon light-emitting diodes », *Nature*, vol. 492, p. 805–808, 2001.
- [4] M. BRESLER, O. GUSEV, E. TERUKOV, W. FUHS, A. FROITZHEIM, A. GUDOVSKIKH, J.-P. KLEIDER et G. WEISER, « Electroluminescence from amorphous-crystalline silicon heterostructures », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338-340, p. 440–443, 2004.
- [5] W. FUHS, L. KORTE et M. SCHMIDT, « Heterojunctions of hydrogenated amorphous silicon and monocrystalline silicon », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, p. 1989–1995, 2006.
- [6] R. BRÜGGEMANN et S. OLIBET, « Analysis of electroluminescence from silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. 2, p. 19–26, 2010.