

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Des sciences

DEPARTEMENT : Physique

N° :



DOMAINE : Sciences de la Matière

FILIERE : Physique

OPTION : Énergie Solaire

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: RABIA Ahmed Yassine

Intitulé

**Propriétés Optiques et Électriques du Silicium
Amorphe Hydrogéné**

Soutenu le 06 / 06 /2017 devant le jury composé de:

Pr. BAAZIZ Hakim	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Président
Dr. SALMI Mohamed	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Rapporteur
Dr. BOURSAS Abdelhakim	Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

DÉDICACE

*Je commence mon dédicace pour remercier ALLAH, Parce qu'il m'a guidé dans ma
carrière étudiante et m'a donné une forte volonté pour terminer l'étude.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect A : Mon Père
et Ma mère Parce qu'ils m'ont donné la confiance, le courage et toutes les
possibilités pour terminer mes études universitaires.*

A mes Chers frères, qui m'ont toujours favorisés

A Ma Cher Sœur qui étaient mon premier soutien.

A tous mes amis et j'espère que je n'ai oublié personne

A Tous mes voisins.

A Mes oncles et mes tantes et toute la famille chacun par son nom.

Et à tous ceux qui me connaissent

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord à notre Dieu pour la santé et le courage qu'il m'a donnés pour terminer ce modeste travail.

Je remercie mes très chères parents qui ont donné beaucoup de peine dans la vie pour la réussite de leurs enfants, je souhaite d'Allah les protéger et leur donner santé et vigueur.

*Mes remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Mohamed SALMI**, maître de conférences à l'Université de M'sila, qui a dirigé mon travail avec beaucoup de patience et amitié malgré ses nombreuses préoccupations. Je le remercie également pour son aide et ses conseils durant ces années.*

*Je remercie vivement **Prof. BAAZIZ Hakim** et **Dr. BOURSAS Abdelhakim**, maître de conférences à l'Université de M'sila, d'avoir accepté de participer au jury de soutenance de ce mémoire.*

Je remercie du fond de mon cœur, tous les enseignants au sein de la faculté de science de la matière et spécialement les enseignants de département du physique de M'sila qui ont contribué à ma formation.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Silicium amorphe hydrogéné (α-Si:H)	2
I.1- Silicium	3
I.1.1- Rôle de l'hydrogène	7
I.2 - Méthodes d'élaboration des couches de silicium amorphe	7
I.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	8
I.2.1.1- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression	8
I.2.1.1.1- Dépôt de silicium par CVD et les mécanismes	10
réactionnels en jeu	
I.2.1.2 - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	11
I.2 - Pulvérisation Cathodique	12
I.2.1 - Procédure expérimentale	13
I.2.2 - Effets de la pression des gaz	13
I.2.3 - Effet de la puissance RF	14
I.2.4 - Effet de la température de dépôt	15
I.3- Cinétique de dépôt	16
I.3.1- Choix de gaz de dilution	17
I.3.2- Influence de la température sur la vitesse de dépôt	18
Chapitre II : Propriétés optiques et électriques du (α-Si)	20
II-1. Propriétés optique du (α-Si:H)	21
II.1.1 Coefficient d'absorption	21
II.1.1.A - Absorption bande-à-bande	21
II.1.1.B - Génération optique des porteurs	23

II.1.2 Propriétés optiques du silicium amorphe.....	24
II.1.3 Spectroscopie de déflexion photothermiques.....	25
II.2. Propriétés électriques du(α-Si:H)	27
II.2.1 Bandes d'énergie.....	28
II.2.2- Conductivité électrique.....	31
II.2.3- Technique de mesure de la conductivité.....	32
Chapitre II Applications du silicium amorphe	34
III.1- Conversion photovoltaïque	35
III.1.1 - Effet photovoltaïque.....	35
III.1.2 - Cellules solaires.....	35
III.1.1.A - Cellules amorphes	36
III.1.3 - Structure de la cellule photovoltaïque	36
III.2 - Principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque.....	37
III.3 - Principes physiques.....	38
III.4 - Paramètres importants.....	39
III.5 - Rendement d'une cellule photovoltaïque.....	40
Concision	43
Bibliographe.....	44

Introduction

Introduction

Actuellement on distingue plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont: l'hydroélectrique, la géothermique, l'éolienne et enfin l'énergie photovoltaïque. Toutes ces ressources proviennent presque directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera. La technique la plus connue est la technique de conversion photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité effectuée à l'aide des semi-conducteurs tel que le silicium le germanium ou l'arséniure de gallium. Ces types de semi-conducteurs sont coûteux et demandent une haute technologie lors de leur fabrication. De plus le silicium émet dans une zone d'énergie peu intéressante aux environs de 1,12 eV. Les diodes électroluminescentes émettant dans le visible requièrent des énergies supérieures à 1,6 eV et les applications en optoélectronique nécessitent de plus faibles énergies autour de 0,8 eV (1,3-1,5 μm).

C'est pour toutes ces raisons qu'un effort important est produit par les scientifiques depuis plusieurs années pour essayer de trouver un nouveau composé à base de silicium permettrait d'avoir suffisamment d'électroluminescence pour être utilisé dans la fabrication d'une diode. Ce matériau permettrait l'intégration de tous les composants électroniques et optoélectroniques.

La cellule solaire est l'élément de base d'un panneau photovoltaïque. C'est elle qui convertit directement l'énergie lumineuse en énergie électrique par effet photoélectrique.

Ce mémoire présente en général une étude bibliographique sur le silicium amorphe hydrogéné et à ses propriétés pour des applications photovoltaïques, il est organisé de la façon suivante:

Dans le premier chapitre, nous présenterons un aperçu général des différentes structures du silicium amorphe en introduisant les différentes techniques de dépôts des silicium en couches minces, est consacré à l'élaboration de couches minces de silicium amorphe hydrogéné.

Dans un premier temps, nous avons exposés les conditions de dépôt de couches minces de silicium amorphe hydrogéné (pulvérisateur RF et PECVD).

Dans le second chapitre nous avons présenté les propriétés optiques et électriques des couches silicium amorphe.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons quelques applications photovoltaïques. Nous expliquerons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi que son rendement.

Enfin on termine par une conclusion, où les principaux résultats obtenus sont mentionnés.

Chapitre I

Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

I.1- Silicium

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de **90%** [1] sur l'utilisation du silicium comme matériau de base. Ce semi-conducteur présente en effet, différents avantages: il est abondant sur la surface du globe car il est facilement extrait à partir du sable ; il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs (III-V) ; il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). Son seul véritable inconvénient est son gap indirect à 1,1 eV. Ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct. Pour absorber 90% du spectre solaire, il faudra utiliser une épaisseur de 100 μm pour le silicium, alors que seulement 1 μm de GaAs suffisent. De plus, la largeur de bande interdite du silicium fait qu'il n'est pas le mieux adapté pour capter la part optimale du spectre solaire (entre 1 et 1,7 eV) : le GaAs, avec une largeur de bande interdite de 1,38 eV, permet d'accéder à des rendements théoriques plus élevés.

Le silicium reste cependant le matériau le plus utilisé dans le photovoltaïque. Outre les avantages précités, il bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique. Celle-ci utilise du silicium monocristallin de très haute pureté, obtenu par des méthodes telles que le tirage CZ (Czochralski) [2]. Ce type de matériau, qui présente d'excellentes qualités électroniques, est très coûteux. La part du silicium monocristallin y est plus importante, puisque les modules produits selon cette technologie ont un rendement plus élevé que ceux en silicium multicristallin. Le silicium multicristallin est quant à lui fabriqué à partir de sources de matériau moins raffinées, mais convient aux processus de l'industrie photovoltaïque : il constitue 56,4% des modules fabriqués en 2000 [3].

Le silicium est caractérisé par la présence de quatre électrons sur sa couche externe. Dans le silicium, chaque atome est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche externe participent aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome ayant 5 électrons dans la couche externe (phosphore par exemple), un électron ne participe pas aux liaisons, il peut donc se déplacer dans le réseau. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur est dit dopé N. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome ayant 3 électrons dans la couche externe (Bore par exemple), il manque un électron pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut venir occuper ce manque. On dit alors qu'il y a conduction par un trou et le semi-conducteur est dit dopé de type P (Fig. 1.1).

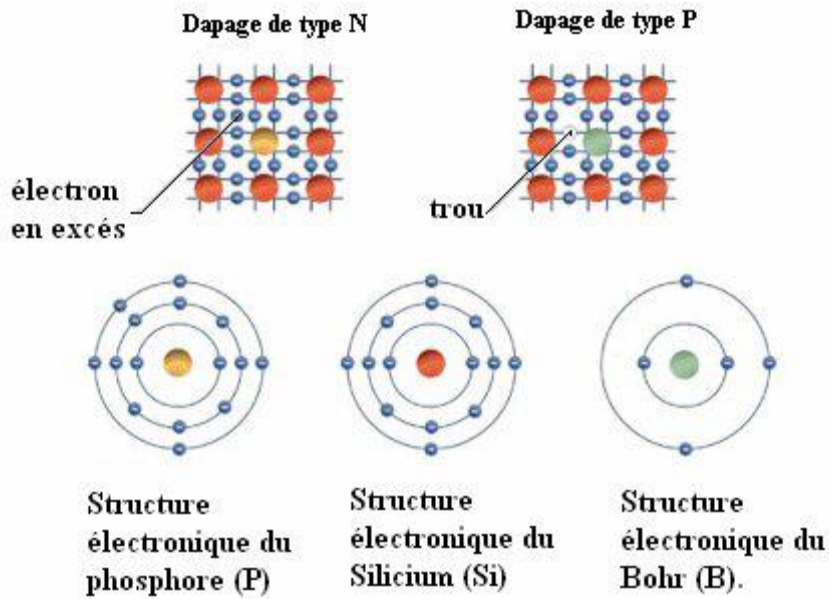


Figure 1.1 : Les atomes des dopants du silicium

Selon les atomes des matériaux utilisés pour le dopage, on distingue deux types de dopage:

- **Type N**, où l'on ajoute un matériau dont les atomes ont pratiquement tous un électron excédentaire, celui-ci pouvant alors se propager librement dans le cristal. Le Phosphore, notamment, fait parti de ces matériaux "impurs" ayant des électrons excédentaires.
- **Type P**, où l'on ajoute un matériau dont les atomes ont pratiquement tous une charge positive excédentaire. On utilise généralement le silicium avec le Bore. La présence simultanée d'ions fixes positifs et d'ions fixes négatifs, crée alors un champ électrique et les charges électriques générées par l'absorption du rayonnement pourront alors contribuer au courant de la cellule photovoltaïque.

Ils ont distingué deux grandes familles de matériaux à base de silicium présentant de la luminescence: les nanostructures de silicium et le silicium amorphe hydrogéné noté (a-Si:H).

Le silicium amorphe présente de faibles distorsions des longueurs et d'angle de liaison, qui ont pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques (Au-delà du deuxième proche voisin, l'arrangement des atomes dans le silicium amorphe (a-Si) n'est plus régulier). De plus, le réseau amorphe contient aussi des défauts qui se présentent sous forme d'atomes de silicium n'étant liés que par 3 liaisons covalentes à leurs plus proches voisins (certaines liaisons Si-Si du matériau sont rompues tel qu'indiqué sur la Fig. 1.2) la quatrième liaison non satisfaisante constituée d'un électron célibataire est dénommée « liaison pendante ».

En effet, ces liaisons pendantes sont des défauts qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. La concentration de liaisons pendantes dans le silicium amorphe non hydrogéné est de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} , et les angles entre les liaisons ne sont pas identiques.

En d'autre terme, le silicium amorphe (a-Si) ne présente pas d'ordre à longue portée comme le silicium cristallin, bien que sa structure soit localement semblable [4]. Les atomes de silicium sont toujours liés à quatre de leurs voisins, mais les liaisons n'ont pas une longueur homogène, et les angles entre les liaisons ne sont pas identiques.

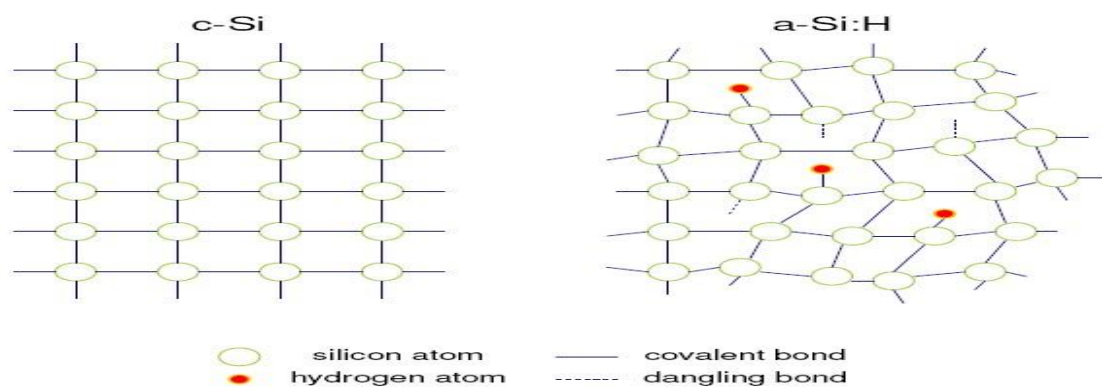


Figure 1. 2 : a : Structure du réseau du **b :** Structure du silicium amorphe
Cristallin avec des liaisons Si-Si et Si-H

Le caractère amorphe confère au silicium un désordre structural et une organisation en tétraèdres légèrement déformés reliés entre eux de façon continue mais aléatoire [5]. Cet état désordonné des atomes modifie les propriétés électroniques et donc optiques du matériau en créant des états localisés avec des énergies se situant dans la bande interdite. Plusieurs mesures montrent que le gap optique du (a-Si:H) se situe entre 1,6 eV et 1,8 eV, avec un pic de photoluminescence à température ambiante centré vers 1,3 eV- 1,4 eV.

L'implication de l'hydrogène n'est pas négligeable ; sans lui le rendement radiatif se trouve fortement diminué. En effet, son rôle est de saturer les liaisons pendantes dans le silicium bien connues pour être des défauts non radiatifs. Avec ce type de structures il n'est pas trivial de moduler les propriétés physiques. Toutefois il est possible de fabriquer des multicouches a-Si:H avec un isolant (SiO_2 ou Si_3N_4) pour augmenter la valeur de la bande interdite [6].

Cependant, contrairement au silicium cristallin, le silicium amorphe (a-Si) ne dispose pas de propriétés électroniques lui permettant d'être utilisable là où l'est le silicium cristallin.

Le désordre dans ce type de matériau engendre des queues de bandes de conduction et de valence dans la densité d'états du matériau (Figure 1.3). Ces défauts créent des états dans le milieu du gap qui rendent le dopage inefficace et donc ce matériau inutilisable pour des applications en microélectronique.

Heureusement, ces liaisons pendantes peuvent être passivées par l'hydrogène atomique ce qui permet de réduire la densité de défauts à $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et de redonner au matériau ses propriétés semi-conductrices. C'est pourquoi on nomme ce matériau silicium amorphe hydrogéné a-Si: H.

Les figures 1.3 et 1.4 [7] montrent la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie pour c-Si, a-Si et a-Si:H et les niveaux d'énergies du silicium amorphe a-Si: H, respectivement. Dans le cas du c-Si, nous retrouvons l'allure typique d'un semi-conducteur, à savoir que les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction sont délimités par le gap.

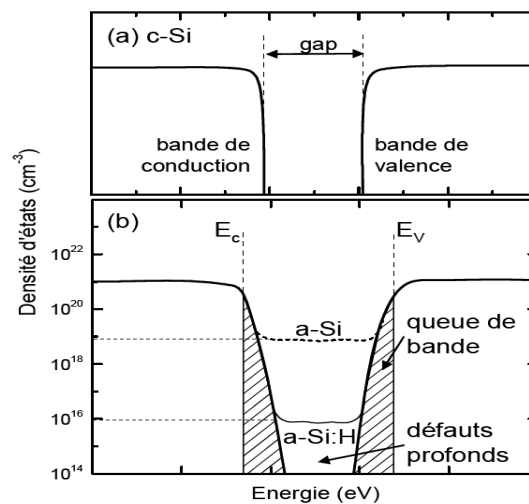


Figure 1.3 : Profil de densité d'états du silicium amorphe hydrogéné

Pour le silicium amorphe a-Si, les bandes de valence et de conduction s'étendent à l'intérieur du gap optique (on parle alors de pseudo-gap), en suivant un profil exponentiel.

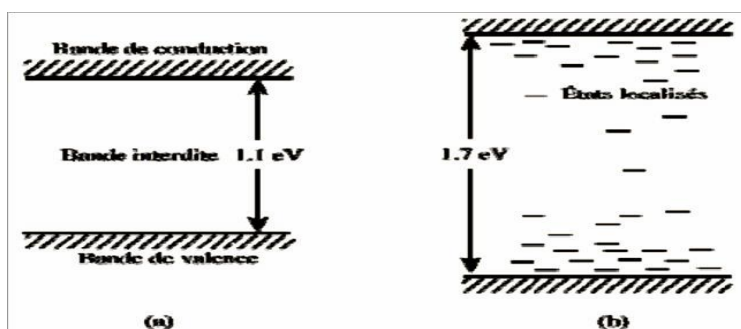


Figure 1.4 : bande et d'états dans a-Si: H

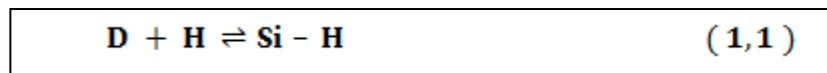
Ces "queues de bande" sont dues aux légères perturbations de l'ordre local [8], à savoir les distorsions dans les angles et les longueurs de liaisons.

Au milieu du pseudo-gap, on trouve les défauts localisés et profonds liés aux liaisons pendantes. Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), les distorsions d'angle et de longueurs de liaisons subsistent, mais une grande partie des défauts profonds liés aux liaisons pendantes a été saturée par l'hydrogène. L'ordre de grandeur du gap est de 1,70 à 1,90 eV pour le silicium amorphe hydrogéné.

La présence des états d'énergie localisés définit un gap de mobilité supérieure au gap optique. Dans la pratique, la différence entre les gaps est faible, divergeant de 0.1 maximum. Les défauts profonds correspondent aux liaisons pendantes non passivées et représentent aussi bien de états donneurs qu'accepteurs [9]. En termes d'applications photovoltaïques, le (a-Si:H) a une capacité d'absorption de la lumière bien supérieure à celle du c-Si, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la couche absorbante, et donc d'économiser de la matière.

I.1.1- Rôle de l'hydrogène

L'Hydrogène incorporé passive une grande partie des liaisons pendantes, via l'équilibre suivant :



D est le symbole introduit pour désigner la liaison pendante portée par un atome de Silicium en coordination 3 (Si(3)). Un (a-Si:H) non dopé en possède en général moins de 10^{16}cm^{-3} [10]. L'hydrogène contribue également à réduire le désordre et à diminuer la largeur des queues de bandes. Cependant, pour certaines conditions de dépôt, l'hydrogène peut aussi casser des liaisons. En réalité, il existe un équilibre de rupture des liaisons faibles Si-Si et de formation de liaisons pendantes assisté par l'Hydrogène : c'est la base du modèle de réservoir de défauts [11].

I.2 - Méthodes d'élaboration des couches de silicium amorphe

De nombreuses techniques de dépôt sont employées pour synthétiser le silicium sous forme de couches minces. Les plus utilisées sont celles en phase vapeur qu'on peut classer dans deux grandes familles : les méthodes physiques dites PVD (Physical Vapor Deposition) et les méthodes chimiques dites CVD (Chemical Vapor Deposition).

Nous présenterons d'abord quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique radio fréquence réactive, technique qui a été choisie pour ce travail.

Tous les procédés de dépôt des couches minces contiennent parfois quatre étapes successives, La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un

solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide, son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation, ce qui peut être réalisé par: évaporation thermique, canon à électron, ablation laser ou par pulvérisation. L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition). La source solide est occasionnellement transformée en vapeur. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent comme matériau de base les gaz, les liquides évaporés ou les solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD (Chemical Vapor Deposition) [12].

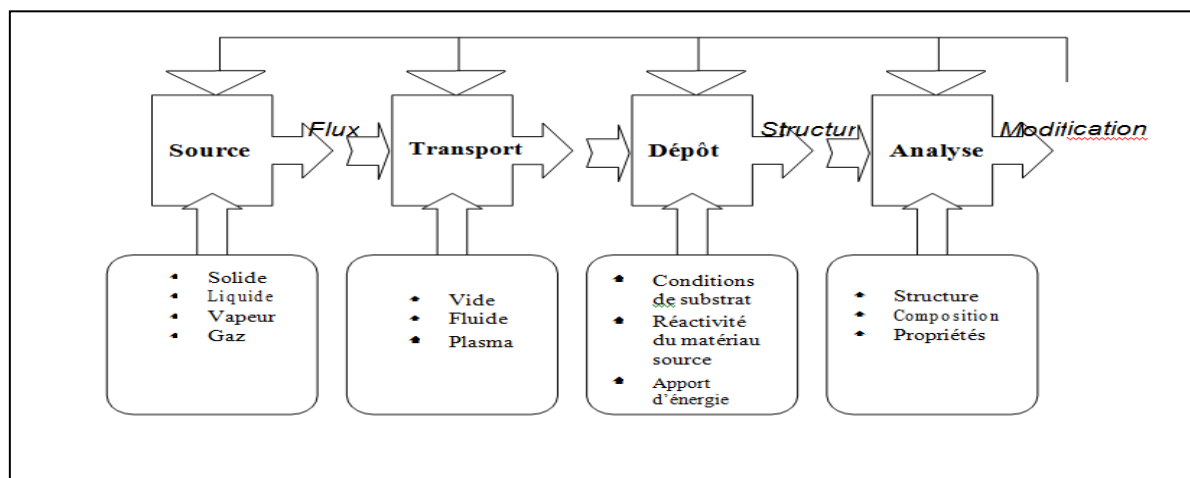


Figure.1. 5: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces

I.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Dans ce paragraphe, nous présentons les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces contenant du a-Si. Pour les deux procédés d'élaboration du a-Si dans des matrices amorphes la technique de base reste la même : le dépôt chimique en phase vapeur. Dans les procédés CVD, le matériau est formé à partir des réactions chimiques contrairement aux procédés de dépôt dits « physiques » (PVD pour Physical Vapor Deposition). Parmi les procédés CVD, on peut distinguer le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) qui fonctionnent à partir de mécanismes réactionnels en phase gaz activés différemment. Ils ont choisi ces deux méthodes de dépôt car elles sont compatibles avec la technologie microélectronique et largement répandues au niveau industriel.

I.2.1.1- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé qui consiste à synthétiser un film solide par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse [13]. En pratique, on introduit un mélange gazeux composé de gaz précurseurs dans une enceinte où se trouve un substrat chauffé à plusieurs centaines de degrés Celsius. La chaleur transmise au contact du substrat va apporter

l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition des gaz en précurseurs du dépôt et provoquer une ou plusieurs réactions chimiques. Le résultat de ces réactions est le dépôt d'une phase solide sur le substrat et la création d'espèces gazeuses qui seront évacuées du système. Les différentes étapes qui interviennent lors d'un dépôt CVD (schématisées sur la Figure 1.6) sont :

- Le transport des espèces réactives gazeuses jusqu'à proximité du substrat.
- La dissociation des gaz et réactions chimiques par apport d'énergie conduisant à la formation des précurseurs du dépôt.
- L'adsorption des précurseurs à la surface du substrat.
- Le transport des précurseurs en surface et la croissance du film.

La désorption des résidus en surface et le transport vers l'extraction du réacteur.

Dans les procédés CVD, la température du substrat et la pression sont deux paramètres cruciaux pour l'élaboration et le contrôle des couches minces. Ces paramètres ont une influence importante sur la vitesse de croissance et la structure des couches déposées. Pour une pression donnée, Hitchman a séparé la croissance en trois domaines selon la température [13]. A basse température, la vitesse de croissance est limitée par la cinétique des réactions chimiques à la surface du substrat et suit une loi d'Arrhenius. Dans le régime intermédiaire, la vitesse de croissance dépend peu de la température du substrat car toutes les espèces réactives sont consommées en arrivant à la surface du substrat. La cinétique du dépôt est alors limitée par la diffusion des espèces dans le mélange gazeux. Enfin à haute température, on peut observer une diminution de la vitesse de croissance due à la formation de particules solides qui appauvrissent le mélange gazeux.

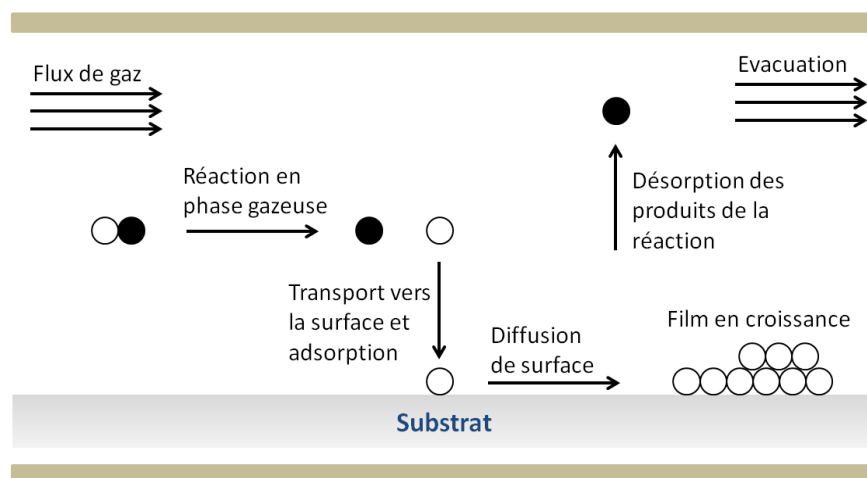
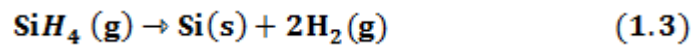


Figure.1 .6: Représentation schématique des mécanismes de croissance d'un dépôt CVD.

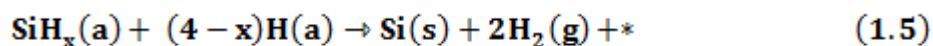
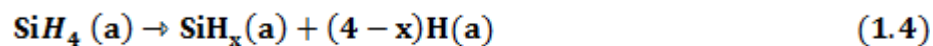
I.2.1.1.1- Dépôt de silicium par CVD et les mécanismes réactionnels en jeu

Le dépôt de silicium par CVD est un procédé très largement utilisé dans l'industrie micro- électronique et notamment utilisé pour la fabrication de l'électrode grille dans les transistors MOS (Metal Oxyde Semiconducteur) ou de la grille flottante dans les mémoires non volatiles.

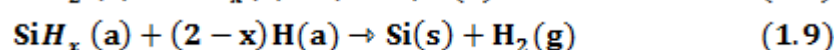
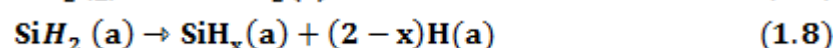
Le dépôt de silicium a généralement lieu dans des bâtis CVD à basse pression à partir de silane (SiH_4) pur ou dilué dans de l'azote ou de l'hydrogène. L'hydrogène a pour effet supplémentaire de graver en partie la couche pendant la croissance, ce qui diminue les vitesses du dépôt. Il est aussi possible de doper les couches de silicium lors du dépôt en incorporant des gaz dopants tels que la phosphine ou le diborane dans la chambre de réaction. Ils ont décrit ici les mécanismes réactionnels qui peuvent rentrer en jeu lors du dépôt de silicium à partir de silane. La réaction de pyrolyse du silane à l'origine de la croissance des films de silicium est la suivante :



Une littérature exhaustive de la cinétique de cette équation existe [14,15] et les mécanismes réactionnels qu'elle implique ont été abondamment étudiés. Toutefois, les théories et les résultats divergent selon les chemins réactionnels pris en compte et une large gamme d'énergie d'activation peut être répertoriée [14,16]. Parmi ces théories, deux chemins réactionnels possibles pour la formation des couches de silicium à partir du silane se distinguent. Le premier mécanisme implique une adsorption directe des molécules de silane sur la surface du substrat sans réaction dans la phase gaz. Après adsorption, la molécule de silane perd peu à peu ses atomes d'hydrogène :



À haute pression, le sylilène SiH_2 qui est un sous-produit très réactif et très instable provenant de la pyrolyse du silane, joue un rôle plus important du fait des dissociations en phase gazeuse. Dans ce cas, le mécanisme proposé est le suivant



On observe que dans les deux cas des sites d'adsorption sont nécessaires à l'incorporation des molécules gazeuses. A la surface du silicium, les sites d'adsorption sont des liaisons pendantes générées par la désorption d'hydrogène lors du dépôt à haute température. Dans le cas d'une couche de SiO₂, Mazen a montré que les groupements silanol (Si-OH) sont des sites de nucléation préférentielle pour les nc-Si [17].

I.2.1.2 - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 600°C. Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56 MHz (cas général).

Turban [18] a étudié en détail les mécanismes de dissociation du silane dans un tel plasma:



Les produits de cette réaction sont des ions d'hydrures de silicium qui vont venir réagir sur la surface d'un substrat porté à une température d'environ 250 °C pour éviter de briser les liaisons Si:H. Du fait du faible température de la surface du dépôt, l'hydrogène n'exodiffuse pas et par conséquent le matériau obtenu est hydrogéné. La teneur en hydrogène des couches déposées varie selon des conditions expérimentales et est typiquement de l'ordre de 10% ou bien 20% dans notre cas. D'autre part, toujours à cause de la relative basse température du substrat, les conditions généralement utilisées aboutissent à un dépôt amorphe.

Le rôle du plasma est de mettre en jeu des espèces chimiquement plus actives ce qui permet d'abaisser la température du substrat nécessaire pour induire la réaction chimique. Ces espèces sont produites :

- *) soit par des collisions entre les molécules de gaz et les électrons énergétiques présents dans le plasma.
- *) soit à la surface du solide lors de l'impact ions-électrons ou de photons issus du plasma.

Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont très complexes car ils impliquent l'interaction des particules de types différents dans le plasma et sur la surface du substrat et les produits de réaction sont formés de différentes façons (cassures de liaisons existantes, création de nouvelles liaisons, ...).

Beaucoup de métaux, de semi-conducteurs et isolants peuvent cependant être élaborés en

couches minces par ces techniques. De plus, elles sont économiques et permettent de traiter un grand nombre de tranches simultanément avec une bonne uniformité de composition et d'épaisseur. L'inconvénient du procédé CVD est que les connaissances thermodynamiques sont parfois insuffisantes, des températures souvent élevées, les gaz utilisés en CVD et les produits des réactions souvent toxiques, explosifs ou corrosifs avec dans certains cas un temps de réaction long. La figure 1.7 [24] donne un aperçu de la configuration du système de dépôt VHF-GD-PECVD.

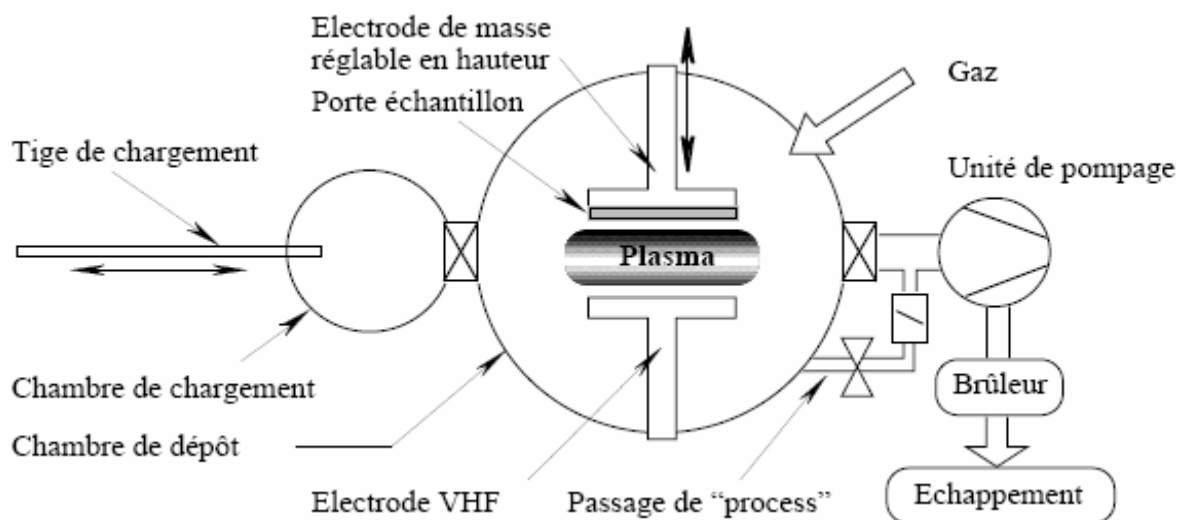


Figure 1.7: Schéma du système de dépôt par VHF CD-PECVD

I.2 - Pulvérisation Cathodique

Les travaux de recherche sur le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) connaissent un essor croissant tant pour l'étude fondamentale de ses propriétés physiques que pour ses nombreuses applications potentielles aussi bien en microélectronique qu'en photovoltaïque. L'intérêt manifesté pour ce matériau est essentiellement dû à son mode de préparation relativement simple et à ses propriétés optiques particulièrement importantes. En effet, il se caractérise par un gap optique se situant dans le domaine requis pour un rendement photovoltaïque optimal [20]. Il présente aussi une forte absorption dans la région du maximum du spectre solaire, ce qui fait qu'une grande fraction de ce rayonnement est absorbée sur une faible épaisseur du matériau permettant ainsi la fabrication de structures en couches minces. Toutes ces particularités sont d'une grande importance pour l'élaboration de photopiles performantes et pas chères. Cependant, les propriétés optiques dont le (a-Si:H) jouit dépendent étroitement de la technique de fabrication mise en œuvre, des conditions expérimentales de sa préparation et, surtout, de sa teneur en hydrogène. Ils ont préparé des couches minces du a-Si:H

par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence. Ensuite, ils étudié dans quelles mesures les propriétés optiques de ces couches changent avec la pression du gaz hydrogène lors du dépôt ou avec la température d'un recuit thermique post-dépôt.

I.2.1 - Procédure expérimentale

A partir d'une cible polycristalline de silicium, et sous les ions réactifs d'un plasma de gaz argon et hydrogène, des couches minces du a-Si:H d'environ 0.5 μm d'épaisseur et 1 cm^2 de surface sont déposées par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence (sputtering) [26]. Le dispositif expérimental utilisé est un système de type Alcatel SCM 451 entièrement automatisé. Il se compose d'une enceinte de pulvérisation permettant de réaliser des dépôts à différentes températures, d'un groupe de pompage permettant d'atteindre un vide limite d'environ 10^{-7} mbar, et d'un générateur radiofréquence dont la puissance peut varier entre 0 et 500 W.

Les substrats utilisés sont en verre corning transparent. Ils subissent, avant chaque dépôt, une série de traitements de nettoyage et de décontamination : Un lavage au savon, un dégraissage dans l'acétone et un rinçage avec de l'eau distillée. Avant tout dépôt, la cible (silicium polycristallin de 6 cm de diamètre) subit un décapage ionique pendant environ 15 mn.

Les dépôts des couches minces du (a-Si:H) ont été réalisées sous une pression totale dans l'enceinte maintenue à 2.10^{-2} mbar et une puissance radiofréquence de l'ordre de 250 W. La température du substrat est de l'ordre de 25 °C. La pression partielle du gaz hydrogène introduit dans l'enceinte étant le paramètre dont on veut déterminer l'influence, nous l'avons alors réglé à des valeurs comprises entre 0 et 75% de la pression totale.

Les propriétés optiques des couches déposées ont été déterminées à partir de mesures spectroscopiques de transmission. Le système utilisé est un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-3101 PC, fonctionnant à double faisceau, dans une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les mesures de transmission ont été effectuées par la méthode différentielle qui consiste à relever la transmission de la couche sur son substrat par rapport à un autre substrat vierge identique servant de référence. Dans ces conditions, l'influence du substrat sur l'intensité transmise est complètement négligeable [27]. Évidemment, la couche déposée et le substrat sont supposés homogènes et d'épaisseur uniforme.

I.2.2 - Effets de la pression des gaz

La figure 1.8 montre en superposition les différents spectres de transmission obtenus pour l'ensemble des échantillons du (a-Si:H) préparés sous différentes pressions partielles d'hydrogène P_H . Les spectres sont normalisés par rapport au substrat. Ils présentent tous deux régions nettement distinctes [28]. La première, où apparaissent des franges d'interférence

(oscillations), est communément appelée zone de transparence ou de faible absorption. La seconde, où le signal est fortement atténué, est connue sous le nom de zone de forte d'absorption.

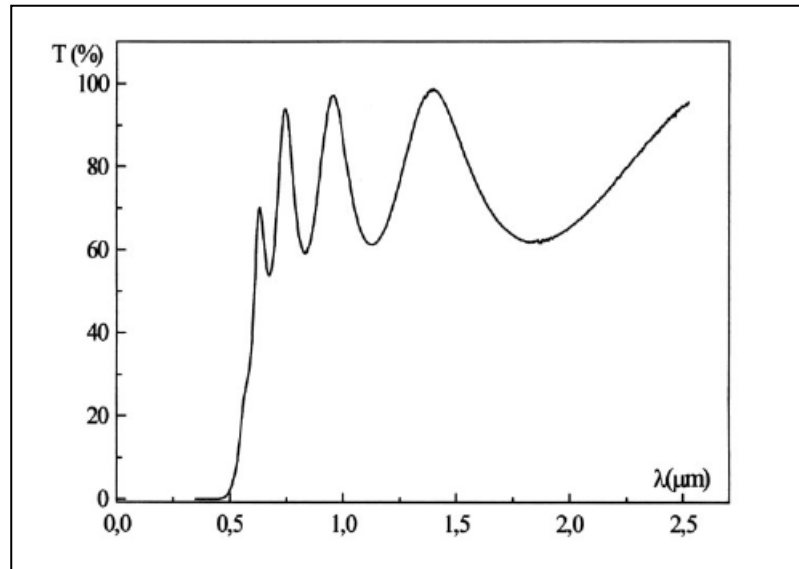


Figure 1.8: Superposition des différents spectres de transmission

A partir de ces différents spectres, et en utilisant les expressions mathématiques reproduites dans la référence [24], ils ont déterminé les principales propriétés optiques de nos échantillons: l'épaisseur des couches, la rugosité des surfaces, l'indice de réfraction, le gap optique (E_g) [25]. Rappelons que cette dernière renseigne sur la densité des états d'énergie localisés dans la queue de la bande de valence et qui sont généralement attribués au désordre cristallin dans le matériau [26].

1.2.3 - Effet de la puissance RF

Ils ont polarisé la cathode par un signal alternatif radiofréquence à 13.56 MHz. Au cours de l'alternance négative. Les ions sont attirés par la cible (situation semblable à DC). Pendant l'alternance positive. Ce sont les électrons qui vont être attirés par la cible et neutralisent ainsi la charge positive qui est apparue lors de l'alternance précédente. Vu leur grande inertie, les ions ne sentiront pas la fréquence contrairement aux électrons. Ainsi la cible sera en permanence bombardée par des électrons qui vont la charger négativement (auto polarisation). Cette tension d'auto polarisation joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser la cible. Les puissances RF utilisées sont généralement supérieures à 100 W. Cependant dans la méthode du dépôt par décharge lumineuse elles ne dépassent guère 70W. Ceci résulte de l'énergie de dissociation du silane qui est plus faible de celle de l'ionisation de l'Argon [27].

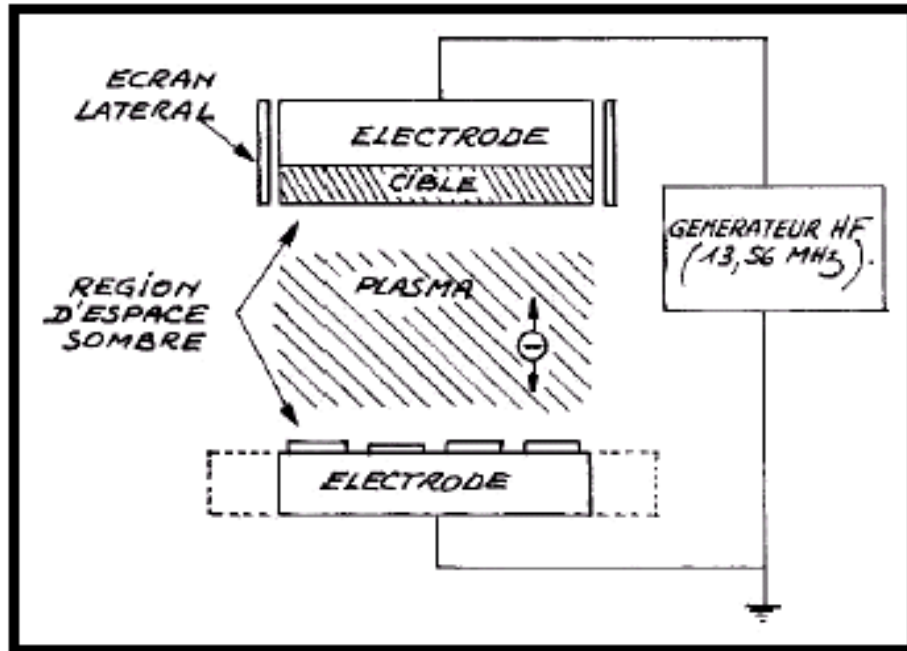


Figure 1.9: Principe de fonctionnement de la pulvérisation RF

I.2.4 - Effet de la température de dépôt

Après avoir examiné les effets de la pression partielle du gaz hydrogène sur les propriétés optiques de nos échantillons, ils sont intéressés aux changements qui affecteraient ces propriétés suite à un traitement thermique de recuit. Rappelons que la stabilité des dispositifs photovoltaïques et photothermiques à base du (a-Si:H) dépend énormément de leur température de fonctionnement normal et des sollicitations thermiques auxquelles ils sont parfois contraints d'être soumis. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études portent sur cet aspect très important du problème [28, 29].

Pour réaliser cette phase de l'étude, nous avons trois échantillons du (a-Si:H) dans des conditions expérimentales identiques à celles précitées en choisissant une valeur de P_H égale à $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Un des trois échantillons est alors conservé tel qu'il est pour nous servir de référence. Les deux autres ont chacun subi un traitement thermique de recuit, dans un four conventionnel, sous un vide de 10^{-6} mbar, pendant une durée fixée à 45 mn. La température de recuit (T_r) a été choisie comme étant le paramètre variable dont on veut déterminer l'effet. Elle a été réglée à 350 °C pour le premier traitement de recuit, puis à 600 °C pour le deuxième.

La figure 1-10 montre la dispersion spectrale de l'indice de réfraction n pour chacune des trois échantillons considérés. On voit que les traitements de recuit induisent une nette augmentation de n dans tout le domaine spectral exploré. Cette augmentation est certes légère pour T_R égale à 350 °C; mais lorsque T_R passe à 600 °C, elle devient tellement importante qu'on peut même trouver pour les grandes λ des valeurs de n proches de celles généralement mesurées sur les cristaux de silicium [30]. D'après ce résultat, on peut déjà dire que le traitement de recuit effectué à 600 °C permet une cristallisation partielle de la couche déposée. Ainsi, ils ont rejoint les résultats de la littérature qui montrent que le silicium amorphe cristallise à une température critique comprise entre 550 °C et 700 °C lors d'un recuit thermique classique [29].

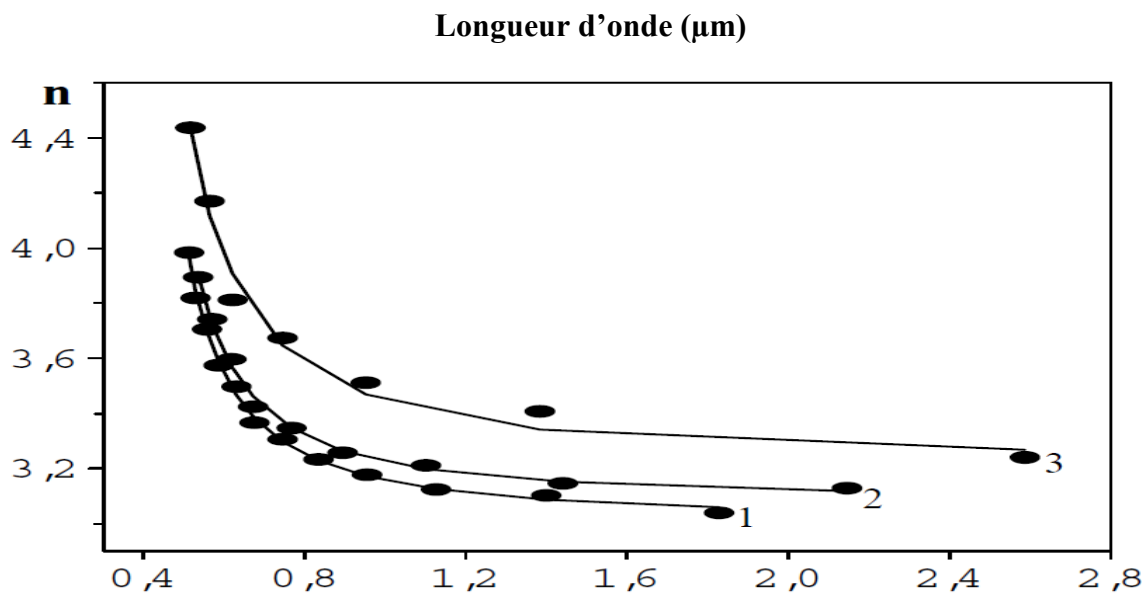


Figure.1.10 : Dispersion spectrale de l'indice de réfraction (n) et son évolution avec la température de recuit thermique classique.

1 : $T_R = 25^\circ\text{C}$, 2 : $T_R = 350^\circ\text{C}$, 3 : $T_R = 600^\circ\text{C}$.

I.3 - Cinétique de dépôt

La vitesse de dépôt est déterminée à partir de l'épaisseur d maximale de la couche et du temps de dépôt t . Les mesures d'épaisseur sont effectuées avec le « TALYSTEP ». En divisant d par t , on obtient la vitesse V_d . Ceci sous-entend que la vitesse de croissance est constante durant tout le dépôt, ce qui a été vérifié par une série de dépôts de durées différentes. Un temps d'incubation est observé seulement pour des dépôts à très basses pressions de type UHVCVD [31].

I.3.1 - Choix de gaz de dilution

Durant les premiers essais avec ce nouveau réacteur, l'hydrogène a été utilisé comme gaz de dilution injecté dans la partie basse du réacteur. Les vitesses de dépôt se situaient autour de $6 \mu\text{m}/\text{h}$ pour une pression totale de 100 mbar et une température de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ du substrat sur la plaque en inox. Après l'installation de la nouvelle plaque chauffante en graphite (figure 1.10). L'équation 1.12 n'est pas applicable dans notre cas d'une manière exacte, en raison du grand nombre d'inconnues. Comme le mélange des gaz se fait dans le réacteur, les pressions partielles des deux gaz peuvent être très différent selon les endroits dans l'enceinte, de plus on ne connaît pas précisément les gradients de température. Néanmoins elle montre, que la concentration de H_2 diminue la vitesse de croissance, ce qui est aussi rapporté par d'autres auteurs [32, 33].

Cette influence peut être décrite par la loi classique de LANGMUIR-HINSHELWOOD

$$V_d = \frac{k_r K_1 K_2 P_{\text{SiH}_4}}{K_1 + P_{\text{H}_2} + K_1 K_2 P_{\text{SiH}_4}} \quad (1.12)$$

où k_r , K_1 et K_2 sont des constantes de réaction et d'équilibre [34]. P_{SiH_4} et P_{H_2} sont les pressions partielles de SiH_4 et H_2 respectivement. Puisque H_2 est un produit de la pyrolyse de silane, une pression partielle plus élevée ralentit la décomposition en phase gazeuse. L'augmentation de la vitesse par le changement de gaz diluant est illustrée dans la figure 1.10.

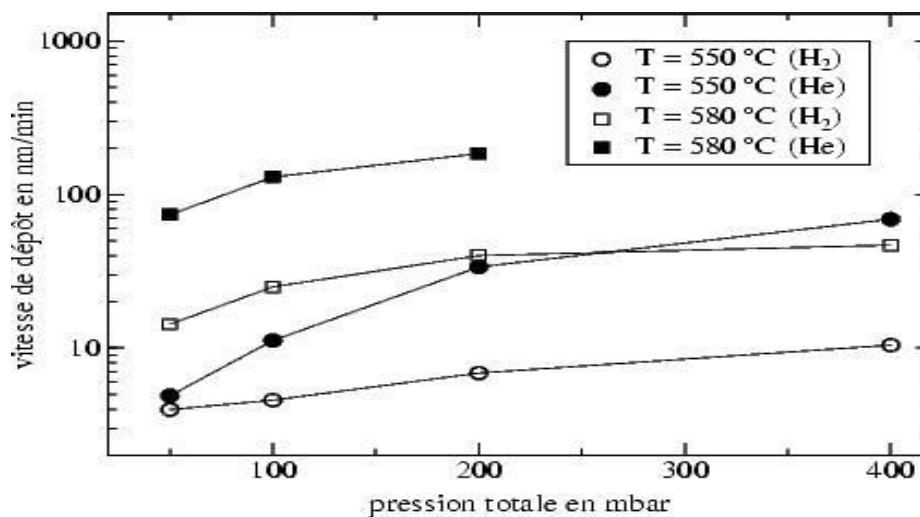


Figure 1.10 : Vitesses de dépôt en nm/min pour plusieurs pressions totales

Ils ont remarqué, que la vitesse est exaltée surtout aux pressions élevées. Ceci est probablement dû à un effet supplémentaire, liant la vitesse de dépôt avec la pression de H_2 : à des basses températures, la désorption de H_2 peut devenir le facteur, qui limite la vitesse de croissance [35, 33], plus la pression est haute, plus cette désorption est empêchée.

I.3.2 - Influence de la température sur la vitesse de dépôt

A fin d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de dépôt. À des températures plus élevées la probabilité de rupture des résistances chauffantes devient trop importante, à plus basse température les vitesses de dépôt s'approchent de celles déjà atteintes par la technique LPCVD.

Les vitesses de dépôt V_d sont tracées en échelle logarithmique dans la figure 1.11

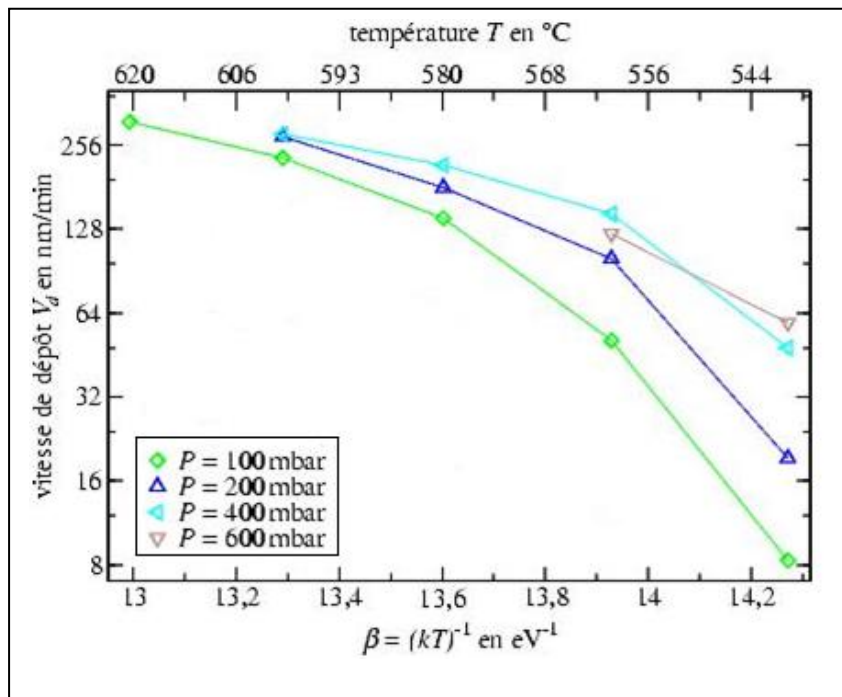


Figure 1.11 : Vitesses de dépôt à plusieurs pressions totales P en fonction de la température du substrat.

en fonction de $\beta = 1/kT$ avec la constante de BOLTZMANN $k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ et la température absolue T. Avec des techniques CVD basées sur la décomposition thermique dans un réacteur à paroi chaude, par exemple la LPCVD du laboratoire GMV, où la température est homogène, la vitesse de dépôt V_d suit souvent une loi exponentielle

$$V_d = V_{d0} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1.13)$$

en fonction de la température absolue T. La valeur de l'énergie d'activation E_a est apparente et on parle d'une réaction thermiquement activée.

Comme on peut le remarquer sur la figure 1.11, cette loi n'est pas respectée dans notre réacteur sur toute la gamme de température. Ceci peut s'expliquer par le fait, que la température n'est pas répartie d'une façon homogène. Notamment, la température notée T est celle du substrat ; la phase

gazeuse, dont les réactions peuvent limiter la vitesse de dépôt, est plus froide. D'ailleurs, il existe une complexité de mécanismes qui sont intégrés avec leurs propres cinétiques dans la croissance de la couche :

- la cinétique des réactions dans la phase gazeuse, qui est dépendante des pressions partielles des réactants et de la température locale ;
- le transport de masse vers la surface de substrat, qui est contrôlé par les flux de gaz et surtout les longueurs de diffusion ;
- le transport de chaleur, puisque les gaz rentrent dans la chambre à température ambiante ;
- les réactions en surface, qui sont accélérées par une augmentation de température ;
- la désorption des produits de réaction, dans notre cas l'hydrogène, à la surface.

Chapitre II

Propriétés optiques et électriques du (a-Si)

II-1. Propriétés optiques du (a-Si:H)

II.1.1- Coefficient d'absorption

Dans cette partie, ils ont présenté les divers processus d'absorption optiques intervenant dans les semi-conducteurs (absorption fondamentale ou bande à bande direct et indirecte, absorption excitonique, par transitions bande-niveau d'impureté ou accepteur-donneur, intrabande, par les porteurs libres, par le réseau,...) [38]. Dans le silicium à température ambiante, les principaux processus d'absorption sont l'absorption fondamentale bande-à-bande et par les porteurs libres.

II.1.1.A - Absorption bande-à-bande

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur l'interaction entre un photon et un électron du semi-conducteur : un photon d'énergie suffisante peut induire le saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. Cette transition est régie par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, donc du vecteur d'onde. Dans le domaine optique, le vecteur d'onde d'un photon, $k = 2\pi/\lambda$, est de l'ordre de 10^{-3} \AA^{-1} . Pour les électrons, k varie de 0 à $2/\lambda = \pi/a$, a étant le paramètre de maille du réseau cristallin ; k est donc de l'ordre de 10^8 \AA^{-1} . Le vecteur d'onde du photon est ainsi négligeable devant celui de l'électron, excepté aux valeurs proches de 0. Lors de l'interaction photon/électron, ceci entraîne que la transition de l'électron entre les bandes de valence et de conduction se fait sans changement de vecteur d'onde. Les transitions radiatives sont verticales dans l'espace des k [38]. L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou gap, représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. La figure 2.1 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des vecteurs d'onde k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter-bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (figure 2.1 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron [38]. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit simultanément absorbé (ou émis), afin que le vecteur d'onde de l'électron soit conservé (figure 2.1(b)). Notons que la valeur du gap du silicium est de 1,12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm) mais que celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).

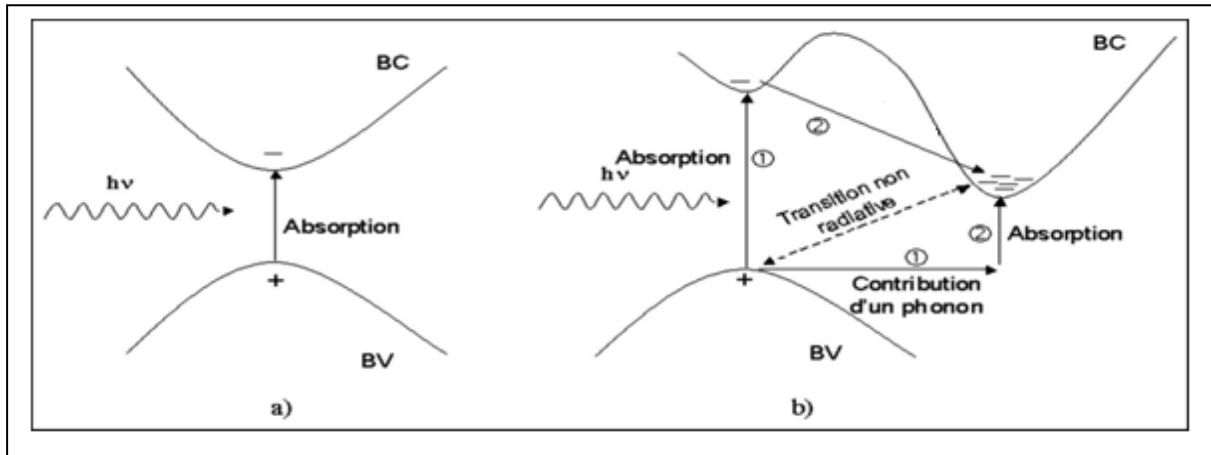


Figure 2.1 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur.

L'interaction entre les photons et les électrons se traduit par le coefficient d'absorption. Il est relié au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur de matériau en fonction de la longueur d'onde. L'intensité de l'onde électromagnétique traversant le semi-conducteur est donnée par [38]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad 2.1$$

Où : α est le coefficient d'absorption du semi-conducteur, I_0 l'intensité du faisceau incident et z la profondeur. On parle souvent de la profondeur de pénétration (I/α) dans un semi-conducteur d'un rayonnement monochromatique comme étant la distance au bout de laquelle l'intensité du Faisceau diminue à e^{-1} de sa valeur initiale. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le coefficient d'absorption des photons d'énergie supérieur au gap, $h\nu > E_g$, est donné par [38]:

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad 2.2$$

A^* : est une constante.

Alors que dans les semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium cristallin, où le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des endroits différents de la zone de Brillouin, la conservation du vecteur d'onde (ou le moment cristallin) nécessite l'implication d'un phonon (absorption ou émission).

L'absorption dans le silicium des photons qui ont des énergies comprises entre 1.1 et 4 eV pourrait avoir lieu via un gap direct (E_{gd}), ou via deux gaps indirects ($E_{gi}, i = 1, 2$) par L'absorption ou l'émission de l'un des deux phonons d'énergies ($E_{gj}, j = 1, 2$) ce qui donne un Coefficient d'absorption total [38]:

Ainsi, pour le silicium (figure 2.2) [39], la majorité des photons ayant une énergie supérieure au gap direct de 3,4eV (365nm) est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. Ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus élevées. Il faut alors

qu'un (ou plusieurs) phonon vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction, réduisant ainsi la probabilité de transition. Le coefficient d'absorption diminue donc pour des longueurs d'onde croissantes.

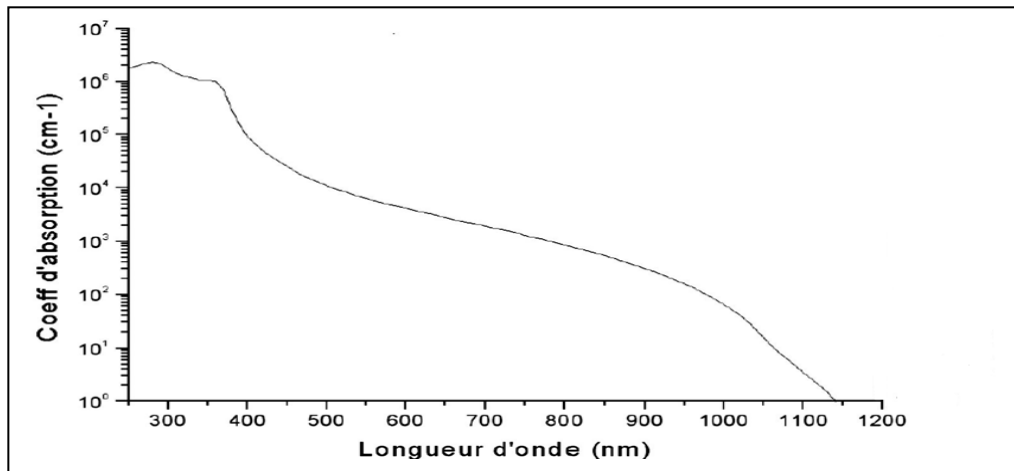


Figure 2.2: Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde.

II.1.1.B - Génération optique des porteurs

Les photons d'énergie supérieure au gap du matériau entrant dans un semi-conducteur génèrent des paires électron-trous (on suppose implicitement la création d'une seule paire par photon). L'expression du taux de génération G ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) dépend de la forme du faisceau et de la surface éclairée, mais son intégrale sur tout le volume de génération donne le nombre total des photons absorbés par seconde.

Pour le silicium, il y a des niveaux profonds proches du milieu de la bande interdite associés à quelques impuretés courantes. L'électron a tendance à revenir à son état initial dans la bande de valence, en passant par ces niveaux (s'ils existent).

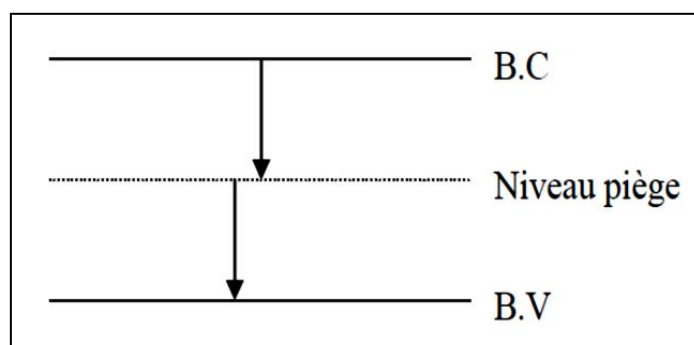


Figure 2.3 : Schéma descriptif du processus de recombinaison par piège [40].

Le modèle physique décrivant les recombinaisons en volume est basé sur le modèle de Read Shokley-Hall à un seul niveau piège.

II.1.2 Propriété optique du silicium amorphe

Les spectres d'absorption optique du silicium amorphe sont très sensibles aux conditions de préparation, comme on peut le voir sur la Figure 2.4 au-dessus de 1.6eV, le coefficient d'absorption α est moins sensible à la méthode de dépôt. On peut alors prévoir le comportement des dépôts en fonction de longueur d'onde lors du recuit laser. Si λ prend la valeur $0.53\mu\text{m}$. Ce qui correspond à 2.34eV . On peut remarquer qu'il n'y a presque pas de différence entre différents types de dépôt. Mais au contraire pour $\lambda = 1.06\text{eV}$, soit 1.17eV , les seuils de recuits doivent nettement différer. La Figure 2.5 montre le coefficient d'absorption, liée à la structure du silicium, pour différentes températures du dépôt. En effet dans la bande interdite tous les défauts de structure agissent sur la densité des états électroniques $N(E)$ et modifient de ce fait le spectre d'absorption. Pour conclure on note, d'après Carlson, que le matériau préparé par CVD, par simple de décomposition thermique présente une adsorption optique deux fois supérieure à celle d'un matériau préparé par décomposition plasma du silane SiH_4 . Ceci est probablement dû à la différence de concentration d'hydrogène dans chaque matériau (Figure 2.4) [41].

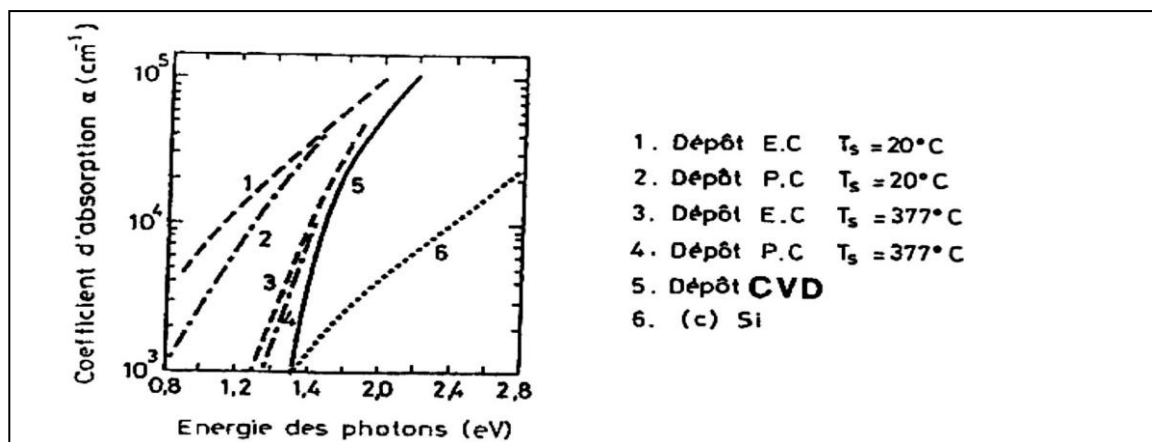


Figure 2.4: Coefficient d'absorption du silicium amorphe pour différentes méthode de dépôt.

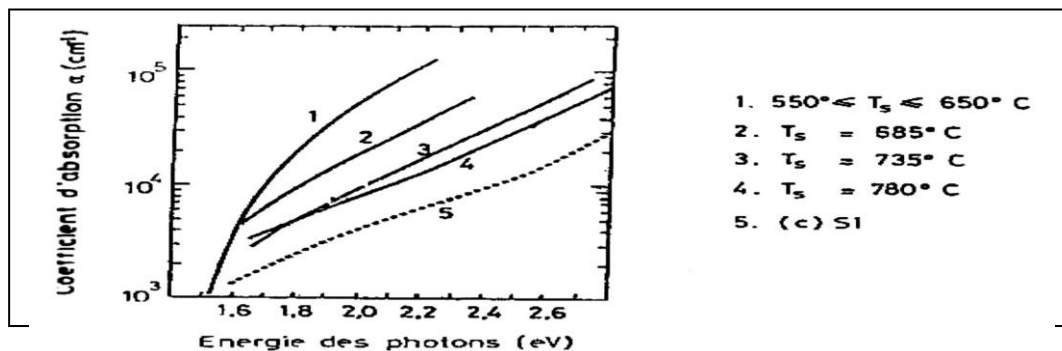


Figure 2.5 : Coefficient d'absorption du silicium.

II.1.2 Spectroscopie de déflexion photothermiques (PDS)

Cette méthode optique mise au point dès 1980 par Boccara et al [42] et étudiée théoriquement et effectuée expérimentalement par Jackson et al [43], permet de déterminer par effet photothermiques l'absorption de l'échantillon plongé dans un liquide dans lequel s'établit un gradient d'indice de réfraction. Ce changement d'indice est causé lors d'une variation de température du milieu ce qui provoque la déflexion d'un faisceau laser qui rasant la surface du matériau étudié. La mesure de la déflexion nous donne des informations sur le nombre de défauts. La figure 2.6 montre schématiquement le montage utilisé pour la technique PDS. Ce montage contient une source lumineuse d'une puissance de 250W éclaire un échantillon sous incidence normale avec un faisceau de lumière monochromatique obtenu l'aide d'un monochromateur et un filtre passe-haut. L'échantillon est placé dans un liquide transparent dans le domaine spectrale considéré, et présentant une très bonne variation d'indice de réfraction avec la température.

L'énergie lumineuse incidente chauffe l'échantillon d'une manière périodique. Celui-ci est le siège d'un gradient de température, et par conséquent un changement d'indice de réfraction du liquide est obtenu. Le faisceau laser rasant la couche de silicium à étudier est dévié également de façon périodique par suite de ce gradient. La déviation est alors détectée par des photodiodes. Après l'équation [44]: le coefficient d'absorption optique est calculé selon

$$\alpha(h\nu) = - (1/d) \ln (1-S(h\nu) / S_{Sat}) \quad 2.3$$

Avec S et S_{Sat} sont le signal mesuré par les photodiodes et le signal de saturation pour de fortes énergies respectivement.

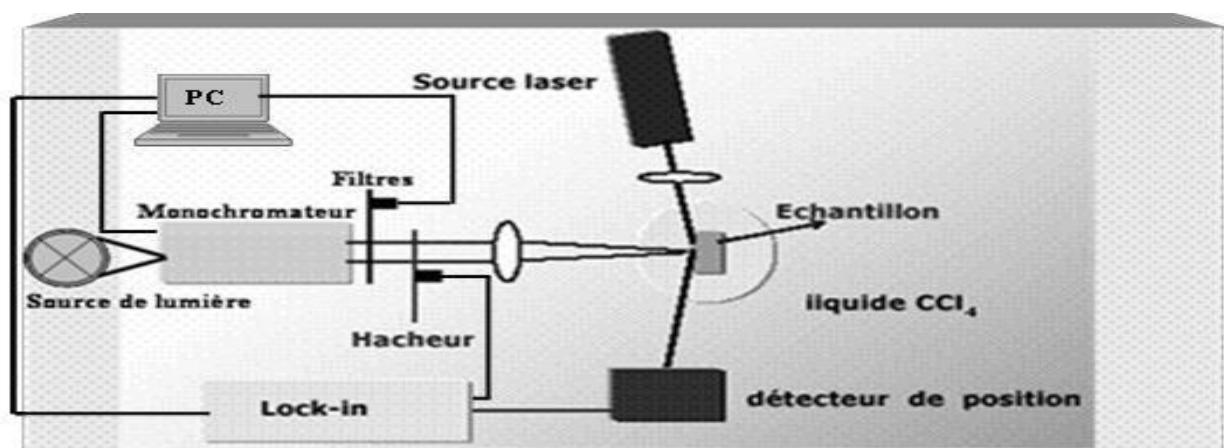


Figure 2.6: Montage de la mesure d'absorption optique

Cette mesure relativement répandue dans le domaine du silicium amorphe, est utilisée pour estimer la densité de défauts en se basant sur la proportionnalité qui existe entre l'absorption

optique et la densité de défauts dans la région où l'absorption est contrôlée par les transitions entre les défauts et les bandes. Ces transitions sont excitées par des photons d'énergie inférieure à la largeur du gap de mobilité. Selon la méthode proposée par Wyrsh [44], on peut déduire la densité de défauts en multipliant l'absorption 1.2eV par un facteur de calibration égal à $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. La figure 2.7 montre un exemple typique de mesure d'absorption optique par la méthode du photo courant constant standard et à transmission [45].

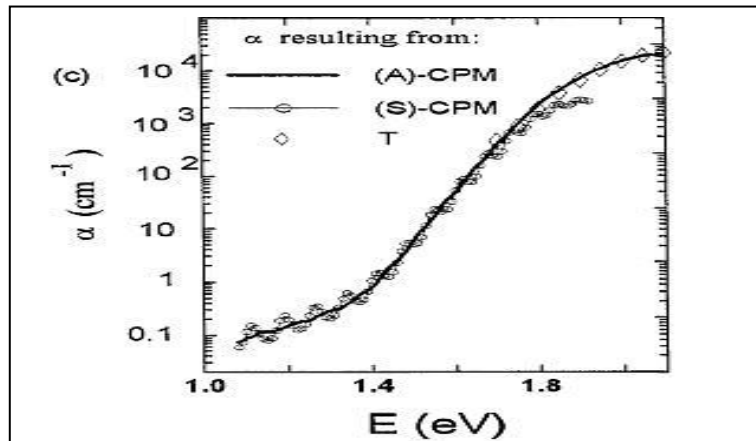


Figure 2.7: Spectre d'absorption optique du (a-Si:H) mesuré par CPM.

Un paramètre optique très important des semi-conducteurs est la distance optique des bandes E_{opt} . Pour le semi-conducteur amorphe, la distance optique des bandes n'est pas facile à déterminer, car la densité d'états aux bords des bandes ne s'annule pas. Ca a pour conséquence que le coefficient d'absorption ne disparaît à l'énergie de la distance des bandes. Pour le silicium amorphe, deux méthodes se sont imposées pour déterminer la distance des bandes optique. C'est d'un côté le plan de τ_{auc} [46] et de l'autre la valeur E_{04} , qui est l'énergie à laquelle le coefficient d'absorption α est égal à 10^4 cm^{-1} .

	$E_g(\tau_{\text{auc}})$ [eV]	E_{04} [eV]
i-a-Si:H	1.75	1.88
i-a-Ge:H	1.07	1.20
n-a-Si:H	1.70	1.86
p-a-Si:H	1.80	1.39
p-a-Si:C:H	1.98	1.95
p-μc-Si:H	2.30	1.95

Tableau 2.1 : Distance des bandes optique pour différentes couches amorphes

II.2. Propriétés électriques du (a-Si:H)

Les composants les plus utilisés en microélectronique sont les transistors à effet de champ MOS-FET et les transistors C-MOS (MOS étant l'abréviation de Métal Oxyde Silicium). Ils résultent de l'association de matériaux dont les caractéristiques électriques sont très différentes. Ils ont distingué trois grandes familles : les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Aujourd'hui, les principaux matériaux utilisés en microélectronique sont le silicium, son oxyde : le SiO₂, l'aluminium et plus récemment le cuivre. Cependant le SiO₂ utilisé est amorphe et il est donc difficile de réaliser des structures SOI (Silicium sur isolant) De ce fait, depuis les années 1980, les scientifiques s'intéressent à un isolant qui s'épitaie sur le Si car il a une faible différence de paramètre de maille (0,6 %) à température ambiante avec ce dernier.

On considère surtout le solide amorphe comme un réseau à trois dimensions où l'ordre à courte distance des atomes est préservé, mais l'ordre à longue distance n'existe pas, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de périodicité de longue trajectoire. C'est pour cette raison qu'il arrive toujours de nouveau que quelques atomes de silicium ne trouvent pas de liaisons dans le réseau. appelle ces liaisons non saturées des liaisons pendantes. Elles créent des états dans le domaine interdit d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Un très haut nombre de ces états conduit à ce que le matériau présente des propriétés semi-conductrices très mauvaises.

A l'aide de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur PEVCD, ils sont arrivés, par l'introduction de l'hydrogène dans les liaisons pendantes, à réduire la densité d'états (qui est le nombre d'états par unité de volume et par intervalle énergétique) de $10^{19} \text{ (eVcm}^3)^{-1}$ à environ $10^{16} \text{ (eVcm}^3)^{-1}$. De cette façon on a réussi à améliorer la qualité du matériau de telle sorte qu'on puisse bien l'utiliser dans des applications semi-conductrices. Les structures du silicium amorphe hydrogéné et du silicium cristallin sont représentées à la figure 2.8.

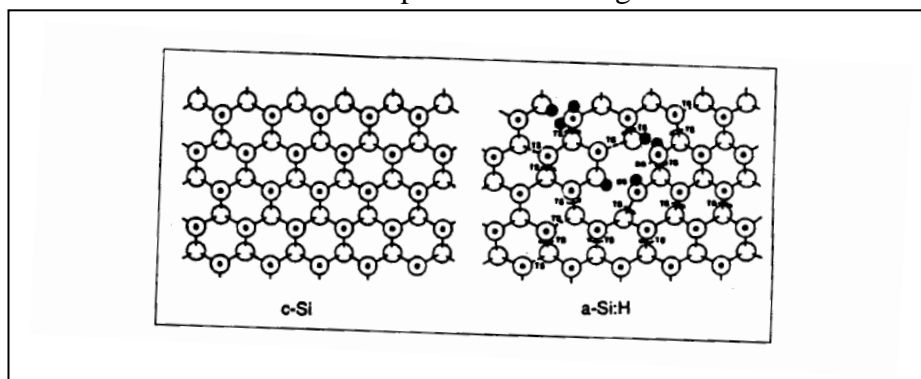


Figure 2.8: Structures du silicium cristallin et du silicium amorphe.

II.1.1 Bandes d'énergie

Dans un atome, l'énergie quantifiée : elle ne peut prendre que des valeurs déterminées appelées niveaux d'énergie. Dans un solide, les niveaux d'énergie relatifs à chacun des atomes qui le constituent, sont proches les uns des autres et forment des bandes d'énergie. A l'intérieur des bandes d'énergie, la différence entre des niveaux successifs est si faible que l'on peut considérer que l'énergie varie de façon continue [36].

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine. En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à $\sim 9\text{eV}$, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K, ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines [37].

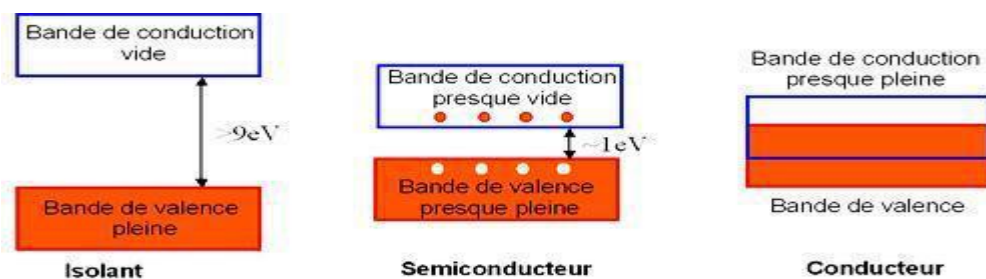


Figure 2.9 : Représentation des bandes d'énergie

La figure 2.10 montre que pour un semi-conducteur intrinsèque (sans impuretés), à chaque électron de la bande de conduction correspond un trou dans la bande de valence. De cette constatation, ils ont déduit que les densités d'électrons et de trous sont identiques pour ce type de semi-conducteur.

$$n = p = n_i \quad 2.4$$

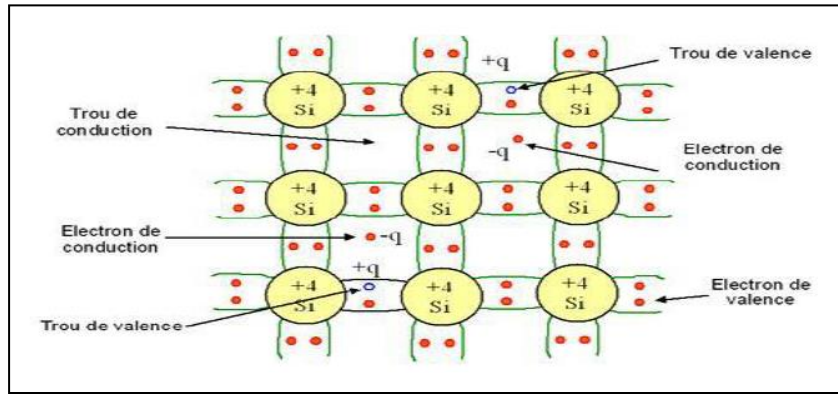


Figure 2.10 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur

En remplaçant les densités de porteurs par leurs expressions respectives, l'égalité précédente ils ont permis de définir le niveau de Fermi pour un semi-conducteur intrinsèque E_F . Sachant qu'à température ambiante kT est très inférieur au gap, ce niveau se trouve très proche du milieu de la bande interdite [37]:

$$E_F = (E_c + E_v / 2) + (KT / 2) \ln (N_v / N_c) = (E_c + E_v) / 2 \quad 2.5$$

La figure 2.11 [36] donne graphiquement le bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque.

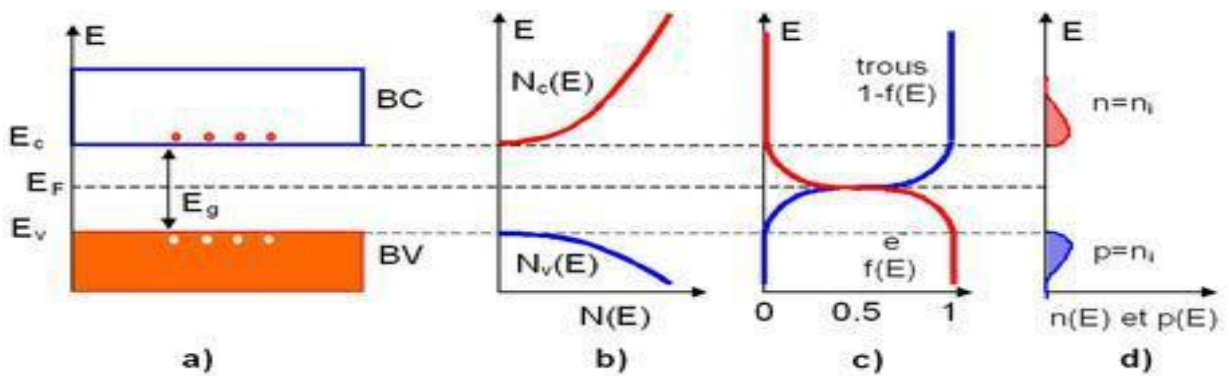


Figure.2.11: Diagramme des bandes d'énergie

A partir du modèle de densité d'états conventionnel pour a-Si:H, on considère seulement une sorte de défauts, c'est-à-dire la liaison pendante, donc une liaison Si non saturée. Les états de liaison pendante ont à cause du désordre dans le réseau amorphe, une distribution énergétique. En plus, l'énergie d'un état de défauts dépend aussi de son état de charge ou de son occupation et est liée à la position de quasi niveau de Fermi.

Ainsi les états de défauts neutres, simplement occupés (D^0) et les états non occupés, positivement chargés (D^+) se trouvent au même niveau d'énergie. A travers une énergie de corrélation positive, les états négativement chargés et doublement occupés (D^-) se trouvent à un niveau d'énergie plus élevé. Ainsi on a les valeurs suivantes si l'on considère que la distance des bandes du silicium amorphe $E_c - E_v = 1.7 \text{ eV}$:

$E_{D^0} - E_v = 0.5 \text{ eV}, (E_c - E_{D^0} = 1.2 \text{ eV})$	2.6
--	------------

$E_{D^-} - E_v = 0.8 \text{ eV}, (E_c - E_{D^-} = 0.9 \text{ eV})$	2.7
--	------------

De l'étude de spectroscopie de sous-bandes à des films dopés, Pierz [47] a constaté, en considérant une bande interdite de 1,7 eV, que les maximum de la distribution de défauts se trouvent à des niveaux énergétiques suivants :

D^0 Dans un a-Si:H non dopé : $E_{D^0} - E_v = 0,8 \text{ eV}$ **2.8**

D^- Dans un a-Si:H de type n : $E_{D^-} - E_v = 0,8 \text{ eV}$ **2.9**

D^+ Dans un a-Si:H de type p : $E_{D^+} - E_v = 1, 2 \text{ eV}$ **2.10**

Il est à remarquer que ces valeurs sont valables pour des films aussi bien dopés avec du Phosphore et du Bor qu'avec du lithium. Ce qui signifie que la densité de défauts est indépendante du processus de dopage.

Les résultats expérimentaux correspondent seulement aux valeurs du modèle de l'état D^- . Pour expliquer les différentes positions énergétiques de D^0 et D^+ , Pierz pensait que c'est parce qu'on a à faire à des films dopés différemment et avec des défauts différents qui se trouvent à des différentes énergies [48].

Pour avoir une idée exacte de la structure de défauts, on a pensé que la distribution de défauts résulte du processus d'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse avait d'abord été proposée par Bar-Jam et Jeannopolis et utilisée par Schumm [49] pour calculer les structures de défauts. Ainsi on a supposé qu'au dessus d'une certaine température T_g , le réseau amorphe se trouve dans un équilibre thermodynamique et la distribution de défauts est définie par le maximum d'énergie libre du solide fermé. Cette température T_g est aux environs de 200°C dans le silicium amorphe non dopé. Cela signifie que l'équilibre ne peut se réaliser seulement qu'à des températures très hautes. Les densités de défauts mesurées à la température ambiante représentent la densité de défauts gelée à la température T_g . Ceci n'est seulement valable que quand on fait refroidir très lentement la couche a-Si:H à la température ambiante. En cas d'un refroidissement rapide, la structure de défauts gèle, Stutzmann avait supposé que ces défauts sont créés par la cassure spontanée des liaisons faibles Si-Si. Cela signifie que les états profonds de queue de la bande de valence se transforment en états de liaison pendante. Cette supposition s'appuie sur la constatation qu'une relation étroite existe entre la pente de la bande de valence et la densité de défauts, indépendamment des paramètres structuraux comme la teneur en hydrogène, la teneur en impuretés et en produits de dopage etc. De ce fait, l'équilibre thermodynamique est un équilibre entre les liaisons faibles et les liaisons pendantes[50].

L'énergie U^0 pour la formation de défauts non chargés D^0 est donnée par la différence entre l'énergie d'états de défauts formés E_D et l'énergie d'états de liaison faible E_{wb}

$$U^0 = E_D - E_{wb} \quad 2-11$$

Pour la formation de défauts positivement chargés, on doit encore considérer le gain énergétique à travers le Transfer de charge par l'émission d'un électron au niveau de Fermi d'un état D^+ . Pour la formation de défauts négativement chargés, on doit considérer le gain énergétique à travers le Transfer de charge par le piégeage d'un électron à partir du niveau de Fermi dans un état D^- .

$$U^+ = U^0 - (E_D - E_F) = E_F - E_{wb} \quad 2.12$$

$$U^- = U^0 - (E_F - E_D) + U_{eff} \quad 2.13$$

U_{eff} est l'énergie de corrélation qui agit sur le déplacement énergétique du niveau de défauts par la double occupation.

Les réactions d'équilibre ne peuvent seulement se produire que quand au moins un des participants à la réaction est mobile. Comme le mouvement d'états de la liaison pendante par réarrangement est très incertain à cause de la structure solide du réseau amorphe et la diffusion de défauts n'a pas été expérimentalement prouvée, on doit tenir compte de l'influence des liaisons Si pendant la réaction [51]. Kakalios, Street et Jackson [52] ont lié l'existence de l'équilibre avec la diffusion de l'hydrogène. Ceci conduit au modèle de verre hydrogéné qui dit que l'hydrogène dans (a-Si:H) a un comportement semblable à celui du verre. Cela signifie qu'à des températures élevées, le processus de réarrangement structurel dû à la diffusion de l'hydrogène se produit très rapidement. En dessous de la température de transition vitreuse, ce genre de processus dure très longtemps si bien qu'un état de non-équilibre arrive à être gelé. La température T_g est donc la température de transition vitreuse.

II.2.1 - Conductivité électrique

La conduction électrique est due au mouvement des porteurs de charges. Dans un matériau homogène, ceux-ci sont contraints, sous l'action d'un champ électrique E , à se déplacer selon les lignes de champ. La densité de courant I traversant le matériau est définie par la loi d'Ohm locale (2.14) qui introduit la notion de conductivité (σ) quantifiant la propension du matériau à conduire le courant :

$$I = \sigma E \quad 2.14$$

La conductivité σ est définie de façon générale par l'équation 2.15, où q est la charge, $m(E)$ est la mobilité d'un porteur à une énergie donnée E . $N(E)$ est la densité de porteurs disponibles pour la

conduction et s'obtient en multipliant la densité d'états $D(E)$ par la fonction probabilité d'occupation électronique décrite par la statistique de Fermi $F(E)$.

$$\sigma = q \int \mu(E)N(E)de \quad 2.15$$

II.2.2 - Technique de mesure de la conductivité

Comme on vient de le voir, les propriétés de transport des couches du (a-Si:H), s'obtiennent à partir de l'analyse des courbes de conductivité en fonction de $1/T$.

La conductivité des couches de silicium amorphe hydrogéné est obtenue à partir de mesures courant-tension $I(V)$ effectuée sur des dispositifs planaires tels que décrits figure 2.13. Une simple couche du (a-Si:H) d'épaisseur $t_{a-Si:H}$ 100 nm est déposée par PECVD sur un substrat de verre. Les contacts sont formés par évaporation d'environ 200nm d'Aluminium à travers un masque pochoir en Nickel dont les dimensions sont reportées figure 2.12. Les électrodes sont des lignes métalliques de largeur $d = 2\text{mm}$ et de longueur $W = 2\text{cm}$ dont le rapport W/d est suffisamment important pour les considérer infiniment longues.

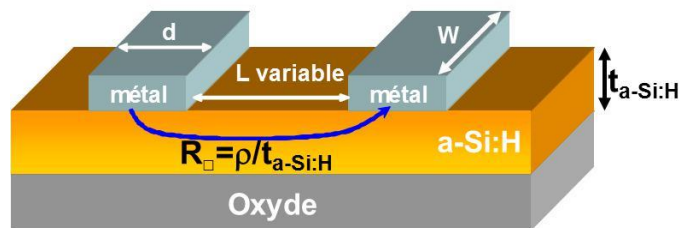


Figure 2.12 : Structure des échantillons réalisés pour mesurer la conductivité des couches d'a-Si:H.

La conductivité s d'un barreau de matériau de longueur en appliquant la loi d'Ohm :

$R = U/I = L/\sigma.S$	2.16
------------------------	-------------

R est la résistance du matériau, qui peut être déterminée en appliquant une différence de potentiel U aux électrodes, et en mesurant le courant I .

Comme représenté figure (2.13), la conduction se fait en 2 dimensions et la conductivité calculée tient non seulement compte des contributions résistives de la couche de silicium amorphe entre les électrodes mais également de celles des contacts métal $t_{a-Si:H}$ et des régions sous les contacts. On regroupe ces deux dernières résistances sous le nom de résistance de contact R_c . Afin d'extraire R_c et d'évaluer l'erreur commise sur la conductivité, la technique de la longueur de transfert (TLM) a été utilisée [53,54]. Cette dernière consiste à tracer la résistance totale mesurée entre les électrodes en fonction de l'écartement L_i de celles-ci comme schématisé figure (2.13). R_c est la

moitié de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. La technique TLM permet aussi d'extraire la résistance spécifique de contact ρ_c dont l'expression est donnée figure 2.14. ρ_c est exprimée en $\Omega \text{ cm}^2$ et sert à évaluer l'ohmicité d'un contact : plus la valeur est faible, meilleur est le contact.

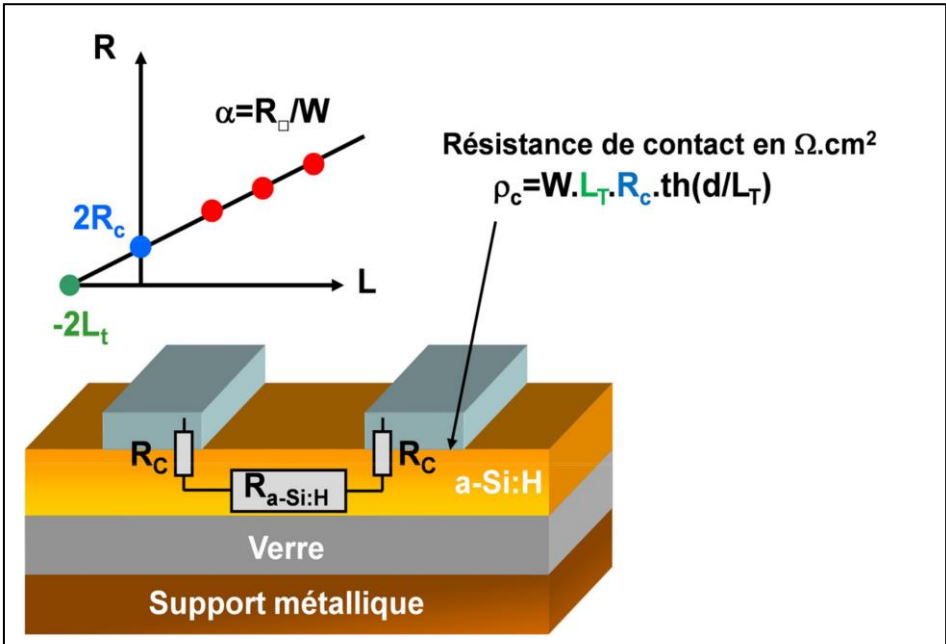


Figure 2.13 : Principe de la technique TLM

Chapitre III

Applications du silicium amorphe

III.1- Conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque utilise le principe de la transformation directe de l'énergie lumineuse en une énergie électrique, les cellules solaires sont capables d'effectuer cette transformation. La première cellule solaire à homojonction en silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell avec un rendement voisin de 4.5% [55]. En 1960, ce rendement a été porté à une valeur supérieure à 10% pour les cellules solaires à base de silicium monocristallin. De nombreux travaux de recherche sur l'amélioration du rendement de conversion ont été publiés [56]. Jusqu'à 1972, les applications des cellules solaires étaient réservées au seul usage spatial à cause de leurs prix très élevés et leurs faibles rendements. Cependant, l'augmentation du rendement a été considérée plus déterminante par rapport à la réduction du coût, car toute amélioration des performances, optimisation des paramètres, s'applique directement sur le prix de l'énergie produite.

III.1.1 - Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par Entoine Becquerel en 1839 : il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912 [57], mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique dans la réalisation d'une cellule PV en silicium. Cet effet permet la conversion d'énergie solaire en énergie électrique.

III.1.2 - Cellules solaires

Les cellules solaires photovoltaïques sont des semi-conducteurs, capables de convertir directement la lumière en électricité.

L'utilisation des cellules solaires débute dans les années quarante dans le domaine spatial. Les recherches ont permis d'améliorer leurs performances et leur taille mais il faudra attendre la crise énergétique des années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres.

L'association de plusieurs cellules PV en série/parallèle donne lieu à un générateur photovoltaïque (GPV)

Aujourd'hui, les laboratoires de recherche et les industries travaillent en collaboration pour développer de nouveaux concepts ou de nouveaux procédés susceptibles d'améliorer les performances électriques et de réduire les coûts des cellules solaires. C'est ainsi que les modules photovoltaïques modernes, composés de cellules interconnectées, ont largement prouvé leur

efficacité et leur haute fiabilité. De plus, leur champ d'application ne cesse de s'élargir, du pompage à l'éclairage, en passant par toutes les applications électroniques de poche.

III.1.2.A - Cellules amorphes

Elles ont un faible rendement (8% - 10% ; 13% en laboratoire), mais ne nécessitent que de très faibles épaisseurs de silicium et ont un coût peu élevé. Elles sont utilisées couramment dans de petits produits de consommation telle que des calculatrices solaires ou encore des montres. Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin.

Une couche mince de 0,3 μm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible. Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane SiH_4 . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée où l'on fait le vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau. L'adjonction des dopants est réalisée par ajout de gaz 3 PH ou 26 BH au silane Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium.

III.1.3 - Structure de la cellule photovoltaïque

La structure d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction a-Si:H/c-Si est décrite par le schéma de la figure 3.1 (b). Le cœur de la cellule de type n est composé d'un substrat cristallin légèrement dopé au Phosphore d'une centaine de microns d'épaisseur : c'est la région utile de photo génération des porteurs. La surface de ce substrat est texturée, par attaque chimique, pour diminuer la réflexion de la cellule (non représentée sur le schéma). On fait ensuite croître de part et d'autre de la cellule des couches intrinsèques de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Ces dernières, déposées à basse température (180-220 C), ont d'excellentes propriétés de passivation de surface : elles permettent de réduire les pertes par recombinaison. Par leur structure de bande différente du silicium cristallin, elles forment également des hétérojonctions. En face avant et en face arrière, on rajoute une dizaine de nanomètres de couches (a-Si:H) dopées respectivement p et n afin de créer des effets de champ propices à la séparation des trous et des électrons photogénés.

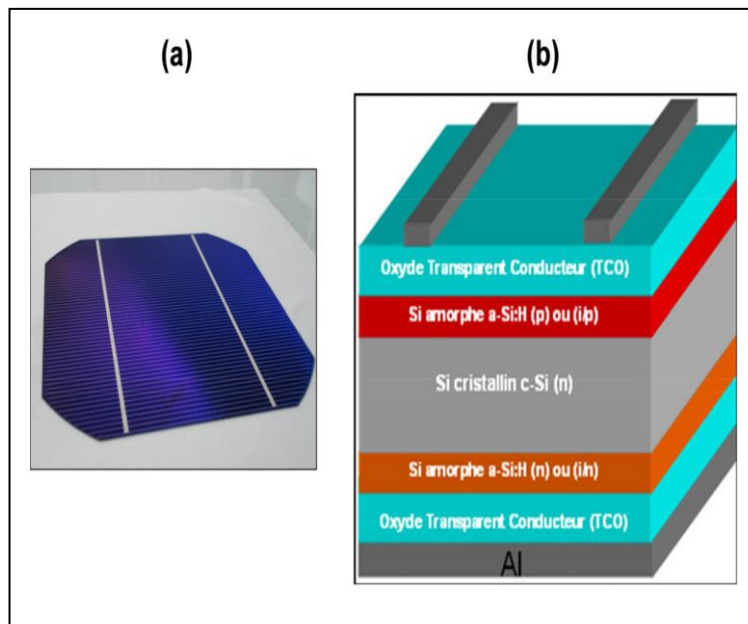


Figure 3.1 : Photographie d'une cellule réelle (a) et schéma 3D

III.2 - Principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque

La cellule est l'élément de base d'un panneau photovoltaïque. C'est elle qui convertit l'énergie lumineuse des photons en énergie électrique par effet photoélectrique.

Le principe général du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est décrit par le schéma de la figure 3.2. Les dispositifs classiques sont généralement constitués d'un matériau semi-conducteur, comme le silicium, qui absorbe les photons de la lumière incidente (absorbeur ou base). Un semi-conducteur est constitué d'une bande de valence et d'une bande de conduction, dans lesquelles circulent les porteurs de charges, respectivement positives (les trous) et négatives (les électrons). On définit alors la bande interdite E_g (ou gap) par la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence E_v et le bas de la bande de conduction E_c . Lorsque l'énergie des photons incidents $h\nu$ est supérieure à la bande interdite E_g du semi-conducteur, un électron de la bande de valence est excité dans la bande de conduction, ce qui crée un trou : on dit qu'il y a photo génération de paires électron-trou. En conséquence, la concentration des porteurs dans les bandes d'énergie augmente. L'énergie absorbée en excès par rapport à E_g est perdue sous forme de chaleur par désexcitation des porteurs : c'est le processus de thermalisation. Ces porteurs photogénérés doivent ensuite se déplacer vers les contacts et être collectés, afin de générer un courant dans le circuit électrique connecté ; vu de l'extérieur de la cellule, les électrons proviennent du pôle négatif (n) et les trous du pôle positif (p). Pour réaliser cette séparation des porteurs, il est nécessaire que la structure du matériau soit dissymétrique. Il faut faire en sorte que

les électrons (respectivement les trous) souhaitant circuler vers le côté p (respectivement le côté n) rencontrent une barrière. Concrètement, c'est un champ électrique au sein du matériau ou des interfaces, orienté de la zone n vers la zone p qui permet d'orienter le mouvement des porteurs.

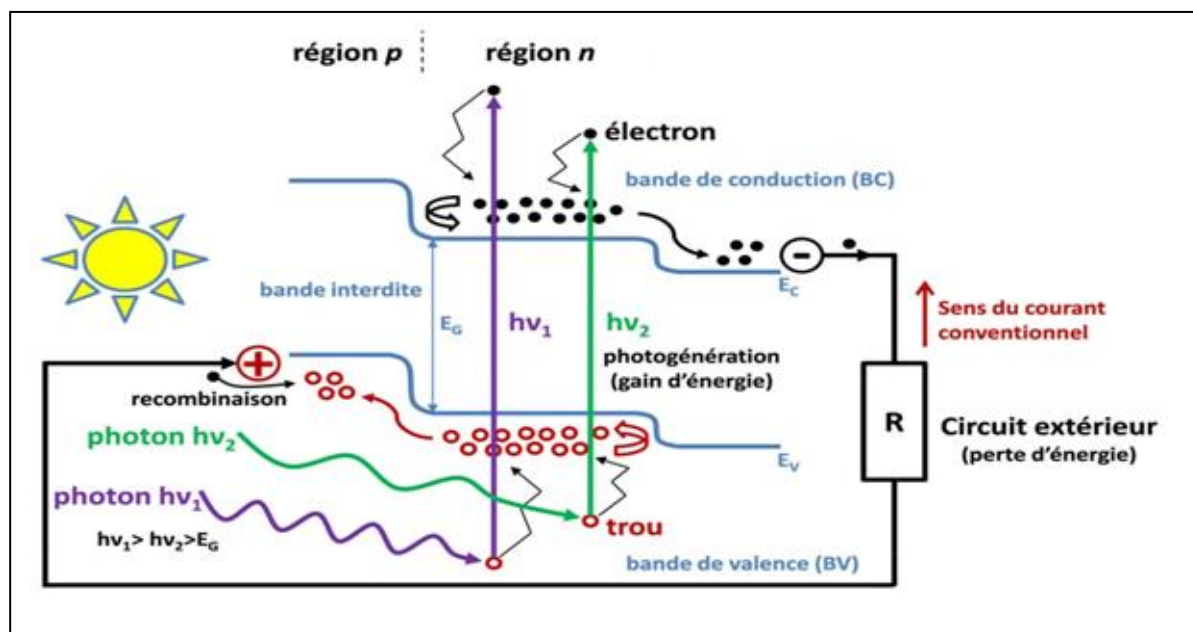


Figure 3.2 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Par exemple, on peut créer un tel champ électrique en réalisant une jonction p/n par dopage de la surface du semi-conducteur, ou en réalisant une hétérojonction en associant deux matériaux de natures et de types différents [58, 59].

III.3 - Principes physiques

L'absorption d'un photon incident par le matériau semi-conducteur permet à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction, laissant derrière lui une charge positive. La paire électron-trou est séparée (le trou migre vers la couche p, et l'électron vers la couche n) sous l'effet d'un champ électrique, et est collectée aux contacts de la cellule [60,61].

La présence d'une impédance de charge de part et d'autre du circuit électrique cause l'accumulation de porteurs aux bornes de la cellule, ce qui génère une tension aux bornes de la cellule. Le produit de cette tension par la photo courant générée représente la puissance électrique fournie par la cellule.

Revenons sur la première étape : l'absorption du photon incident. Pour que le photon soit absorbé, son énergie doit être supérieure ou égale au gap du matériau semi-conducteur. Si l'énergie du photon est inférieure, le photon traverse la cellule sans être absorbé. Au contraire, si elle est

supérieure, l'excédent d'énergie fourni à l'électron est perdu par thermalisation (l'électron percute des atomes du réseau et transmet, au cours de ce processus son excédent d'énergie au réseau). Les pertes par transmission et thermalisation constituent plus de 60% de l'énergie incidente [61]. Une partie de l'énergie incidente est aussi perdue par réflexion de la lumière à la surface de la cellule, par absorption dans les couches inactives et par recombinaison des paires électron-trou, ce qui résulte en un rendement maximum de conversion avoisinant 10% dans les cellules p-i-n ou n-i-p simples à base du(a-Si:H) [61].

III.4 - Paramètres importants

La technique la plus importante pour caractériser une cellule solaire photovoltaïque est sa caractéristique courant-tension sous éclairage $I(V)$. Cette dernière permet de calculer la puissance fournie par la cellule et son rendement de conversion. Le circuit électrique équivalent d'une cellule p-i-n est représenté sur la figure 3.4

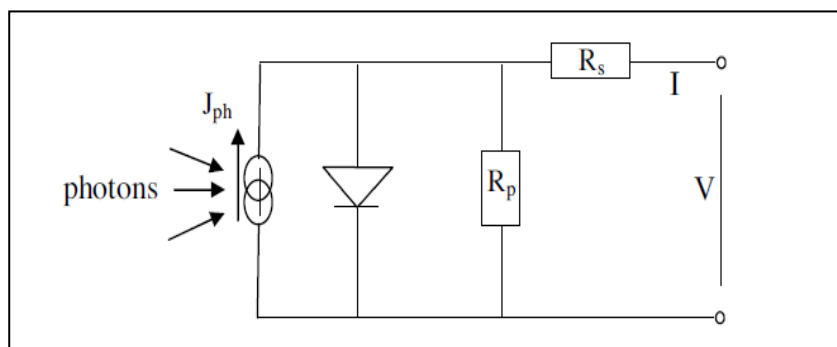


Figure 3.4 : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire.

Il s'agit d'une diode en parallèle avec un générateur délivrant une photo courant I_{ph} auxquels il faut ajouter une résistance parallèle R_p et une résistance série R_s pour tenir compte des pertes dans la cellule. R_s caractérise la résistance des contacts, des interfaces et des couches (sa valeur est habituellement dominée par le contact TCO/p dans les cellules p-i-n); elle doit être la plus faible possible. Quant à R_p , elle représente les courants de fuite, les pertes dues aux impuretés et aux défauts; plus sa valeur est grande meilleure sera la cellule.

La figure 4 montre la caractéristique courant-tension d'une cellule. Elle correspond à celle d'une diode décalée d'une quantité constante correspondant à la photo courant générer dans la cellule. Cette caractéristique est décrite par la densité de courant de court-circuit ($V = 0, I = I_{sc}$) et la tension en circuit ouvert ($V = V_{oc}, I = 0$). Le produit $I \cdot V$ correspond à la densité de puissance fournie par la cellule.

Ce produit atteint un maximum au point (V_{max} , I_{max}) qui correspond à la

$$FF = (I_{max} \cdot V_{max}) / (I_{sc} \cdot V_{oc}) \quad 3.1$$

puissance maximale que l'on peut extraire de la cellule. Le rapport de ce produit sur le produit $I_{sc} \cdot V_{oc}$ est défini comme le facteur de forme (FF) :

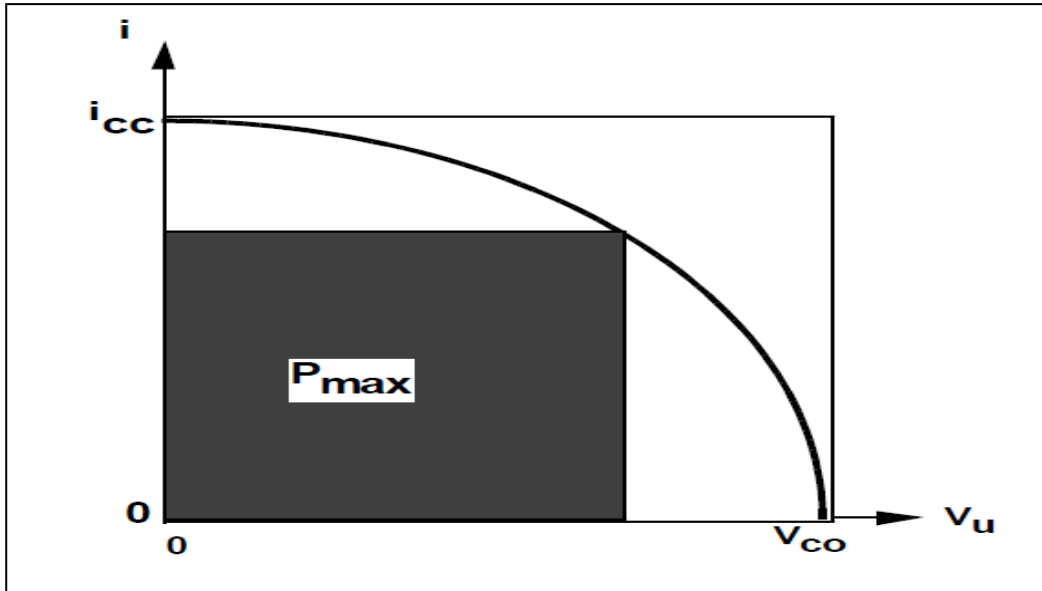


Figure 3.5 : Caractéristique I(V) d'une cellule solaire photovoltaïque

III.5 - Rendement d'une cellule photovoltaïque

On quantifie le rendement d'une cellule par le rapport entre la puissance débitée et la puissance lumineuse incidente. Un certain nombre de pertes, d'origines optiques ou électriques, peuvent limiter la tension délivrée ou le courant débité par la cellule [62]. Il donne un facteur de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

$$\eta = P_m / P_{in} = I_m \cdot V_m / (G \cdot S) \quad 3.2$$

G : éclairement solaire en W/m^2 .

S : surface de la cellule solaire en m^2 .

Les rendements sont alors d'autant plus élevés que :

1. les processus de photo génération sont nombreux et les pertes par thermalisation sont faibles.
2. la séparation et la collecte des porteurs est facilitée.

Le travail des technologues, ingénieurs et chercheurs qui conçoivent et fabriquent les cellules consiste alors à optimiser chacun de ces points. Donnons quelques exemples :

Pour maximiser la photo génération, il est nécessaire de réduire les pertes optiques dues à l'ombrage en optimisant la largeur des contacts métalliques ; il faut également limiter les pertes dues à la réflexion des photons en adaptant les épaisseurs et les indices optiques des matériaux. Pour augmenter les rendements, on peut aussi combiner des matériaux de gaps différents afin d'utiliser au mieux l'ensemble du spectre solaire et ainsi limiter les pertes par thermalisation.

Pour maximiser la collecte des porteurs, il est important de générer un champ électrique suffisant, en optimisant la structure de bandes et le dopage des matériaux ; mais il est également essentiel de réduire les pertes électriques dues aux recombinaisons des électrons avec les trous pendant leur transport. Pour cela, il faut maximiser la durée de vie des porteurs, en optimisant la qualité des matériaux et des interfaces, et ajuster les épaisseurs en conséquence.

Parmi les diverses technologies, les cellules HET sont particulièrement prometteuses. Le record de rendement obtenu en laboratoire pour ces dernières est actuellement de 24.7, détenu par Panasonic [63]. Comme on peut le constater sur la figure 3.4, la technologie HET a rattrapé le record mondial de 25% détenu par l'Université de New South Wales (UNSW) en Australie depuis 1999, avec la technologie homojonction PERL (Pas-sivated Emitter Rear Locally diffused cell) sur substrat silicium monocristallin [64,65]. Cette dernière nécessite néanmoins de nombreuses et complexes étapes de fabrication, ce qui la rend assez coûteuse. La technologie HET permet un meilleur compromis entre le coût de fabrication et les performances grâce à la combinaison des avantages des couches minces et du silicium cristallin ; en outre, elle est compatible avec les procédés industriels. On donne ci-dessous les principaux avantages des HET par rapport aux cellules classiques à homojonction [66] :

- Possibilité d'atteindre de hauts rendements avec des cellules de grande surface (150 cm²).
- Très bons niveaux de passivation, ce qui permet de réduire l'épaisseur des substrats et donc de limiter l'utilisation des matières premières.
- Compatibilité des procédés basse température avec l'utilisation de substrats minces, ce qui limite notamment le taux de casse.
- Utilisation de procédés matures et relativement simples, issus de l'industrie des écrans plats (transistors en couches minces (TFT), écrans à cristaux liquides (LCD)...).
- Structure symétrique qui permet leur utilisation dans des modules bifaces

Il existe plusieurs technologies de cellules, regroupées en filières, qui se distinguent par des matériaux et des procédés de fabrication différents. Les principales filières sont synthétisées

sur la figure 3.6 [67] représentant l'évolution des records de rendements obtenus en laboratoire au cours des 38 dernières années.

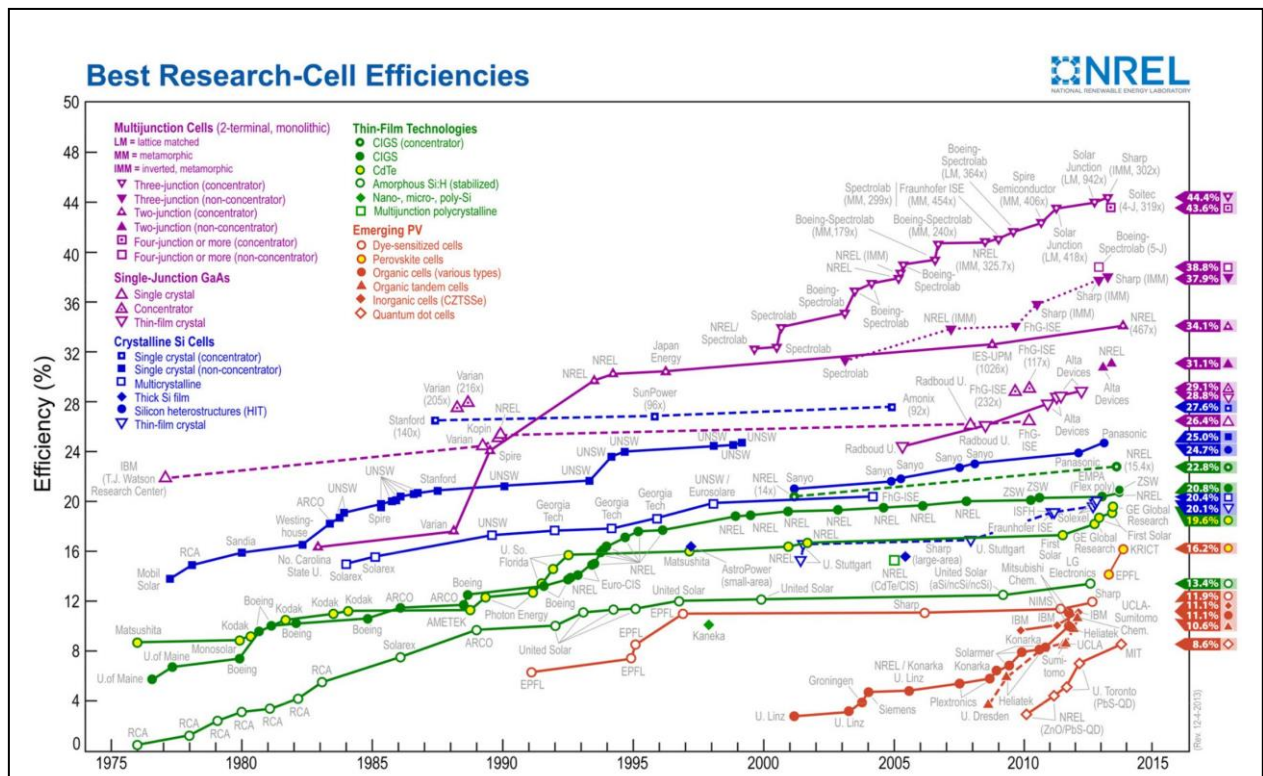


Figure 3.6 – Évolution des meilleurs rendements mondiaux de cellules photovoltaïques

Conclusion

Cette étude s'inscrit dans la problématique actuelle de la recherche dans le domaine photovoltaïque. Ils sont intéressés en particulier, aux propriétés optiques et électriques des couches minces de silicium amorphe hydrogéné et à l'optimisation de ces dernières afin de leur utilisation dans le domaine photovoltaïque.

Les méthodes généralement utilisées pour élaborer des couches minces de silicium sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la pulvérisation cathodique (DC). Cette dernière présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces. Le seuil de la puissance RF est de la valeur 13.56 MHz.

Ils ont étudié les propriétés optiques du (a-Si:H). Le silicium amorphe hydrogéné est caractérisé par des défauts dans le gap, l'énergie de son gap est égale 1.7eV, et il a une forte absorption de la lumière. L'optimisation d'un matériau consistait essentiellement, en l'étude de l'effet de la température et la pression de dépôt. Ils ont étudié l'effet de la pression partielle d'hydrogène P_H et de la température de recuit thermique sur les propriétés optiques des couches du (a-Si:H) préparées par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence.

Pour les faibles valeurs de P_H , l'hydrogène sature une bonne partie des liaisons pendantes existantes dans ces couches, ce qui se traduit par une nette amélioration de grandeurs Eg. Cette amélioration est optimale lorsque P_H est égale à 3.10^{-3} mbar. Pour des valeurs de P_H plus grandes, l'hydrogène commence à créer ses propres défauts.

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est basé sur l'interaction entre un photon et un électron du semi-conducteur. La valeur du gap du silicium à 300 correspond à une longueur d'onde de 1107 nm.

Ils ont étudié les propriétés électriques de silicium amorphe hydrogéné, nous présentons les bandes d'énergie et la conductivité électrique et sa technique de la mesure.

La technique la plus importante pour caractériser une cellule solaire photovoltaïque est sa caractéristique courant-tension sous éclairément I(V).

Le meilleur rendement d'une cellule photovoltaïque de silicium amorphe hydrogéné est de l'ordre de 13%.

Bibliographie

- [1] O. Nichiporuk, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière interdigités. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).
- [2] G. C. Joyce, D. T. J. Hurle, Q. A. E. Vaughan, *Journal of crystal growth* 1, 132 (1993).
- [3] F. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par epitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2007).
- [4] W. Soppe, H. Rieffe, A. Weeber, *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, 13, 2005, pp. 551-569
- [5] Ousseynou. D. « Défauts et diffusion dans le silicium amorphe » Mémoire du grade de (M. SC.), Université de Montréal (2012)
- [6] S. Dauwe, J. Schmidt, R. Hezel, *Proc. 29th IEEE PVSC*, 2002, pp. 1246.
- [7] S. Dauwe, J. Schmidt, R. Hezel, *Proc. 29th IEEE PVSC*, 2002, pp. 1246-
- [8] J. Lee, S.W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 2006, pp. 82-92
- [9] S.W. Glunz et al, *Proc. 20th EPVSEC*, 2005, pp. 572-577
- [10] M.Stutzmann, D . K. Biegelsen et R.A.Street : Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium . *Physic Review B*, 35(11):5666-5701, (1987).
- [11] M .J Powell et S .C .Deane : Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon . *Physical Review B*, 48(15):10815-10827, (1993).
- [12] S. Abdesselam. Thèse doctorat d'état. (USTHB). (2005).
- [13] M.L. Hitchman and K.F Jensen *Chemical vapor deposition, principles and application*, Academic Press (1993).
- [14] S.M. Gates, C.M. Greenlief, S.K. Kulkarni, H.H. Sawin *J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces and Films* 8, 2965 (1990).
- [15] R. Dhanasekaran and P. Ramasamy .*Bull. Mat. Sci.* 7, 411–417 (1985).
- [16] R.J. Buss, P. Ho, W.G. Breiland, and M.E. Coltrin *J. Appl. Phys.* 63, 2808 (1988).
- [17] F.Mazen ,T.Baron ,G.Bremond. *J. Electrochem. Soc.* 150, 243 (2003).
- [18] G. Turban, Thèse d'Etat, Université de Nantes, (1981).
- [19] P. Pascal, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2000).
- [20] J. LOFERSKI, *J. Appl. Phys.*, 27 (1956) 777.
- [21] A. Bennouna, A. Haouni, N. Ghermani et E. L. AMEZIANE, *Sol. Energy. Mater.*, (1991) 83 .
- [22] G. D. Cody, C. R. Wronski, B. Abeles, R. B. Stephens et B. Brooks, *Solar Cells*, 2 (1980) 227.
- [23] S. Guha. Second workshop of science and technology of thin films, Trieste, Italie(1996).
- [24] A. bennouna, Y. Laaziz , M. A. Idrissi, *Thin Solid Films*, 213 (1992) 55.
- [25] F. Urbach .*Phys. Rev. B*, 92 (1953) 1324.

- [26] D. Jousse. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1983, France.
- [27] M. Bendahan. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, (1996).
- [28] L. Chahed, M. L. Theye , B. Bourdon, J. Physique, 44 (1983) 387.
- [29] J. M. BERGER, Thèse de Doctorat d'Etat, Montpellier, 1985, France
- [30] E. D. PALIK, Handbook of optical constant of solids, Academic Press Inc., Orlando USA, 1985.
- [31] H. C. Lin, C. Y. Chang, T.-F. Lei, P. J. Wang et C. Y. Chao . Growth of undoped polycrystalline Si by an ultrahigh vacuum chemical vapor deposition system , Applied Physics Letters 63 (1993. 10, p. 1351–1353.
- [32] W. G. Breiland, M. E. Coltrin « Comparisons between a gas-phase model of silane chemical vapor deposition and laser-diagnostic measurements », Journal of Applied Physics 59 . 9, p. 3267–3273. (1986).
- [33] S. Pejnefors, L. Zhang, H. H. Radamson, J. V. Grahn et M. Östling . Chemical vapor deposition of undoped and in-situ boron- and arsenic-doped epitaxial and polycrystalline silicon films grown using silane at reduced pressure », Journal of Applied Physics 88 . 1655–1663. (2000).
- [34] A. E. T. KUIPER, C. J. H. VAN DEN BREKEL, J. DE GROOT et G. W. VELTKAMP – « Modeling of low-pressure CVD processes », Journal of the Electrochemical Society 129 (1982), no. 10, p. 2288–229
- [35] A. M. Beers et J. Bloem . Temperature dependence of the growth rate of silicon prepared through chemical vapor deposition from silane , Applied Physics Letters 41 (1982), 2, 153–155.
- [36] H. Mathieu. H. Fanet. Physique des semi-conducteurs et des composants Electroniques , Edition Dunode, Paris, 2009.
- [37] L. Francis .Physique et technologie des semi-conducteur, presses Polytechnique et universitaire Romandes (PPUR), Paris, 1994.
- [38] Y. Sayad .Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière,Thèse de Doctorat, l'Université de Mentouri-Constantine,2009J. Physique, 44 (1983) 387.
- [39] C.Honsberg , S. Bowden Photovoltaics, Devices, systems and applications. Univ. of New South Wales, 1998.
- [40] B.N. Benabdallah . Propriétés physiques des semi-conducteurs (Simonocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe , Thèse de Magister, Université de Tlemcen, 2006.
- [41] A.Touil . Étude des Transformation de phase dans le silicium, Thèse de Magister, Université de Constantine, 2007.
- [42] A. C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, Appl. Phys. Lett. 36 (2), 130 (1980).
- [43] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, Applied Optics 20(8) (1981) 1333-1344
- [44] S. D.Akdas, Sub-gap absorption spectroscopies and its applications to amorphous semiconductor matenals”, mémoire de master, Turkey, September 2002
- [45] K. Haenen. Optoelectronic study of phosphorous-doped n-type and hydrogen-doped p- type CVD diamond films”, Ph.D.thesis, Limburgs Universitair Centrum, Belgium, 2002.
- [46] J.Tauc , R. Grigorovici et A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15 (1976).

- [47] K. Pierz, Thèse de doctorat Université de Marburg 199.
- [48] Y. Bar-Yam, D. Adler, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev Lett Vol. 57, No 4 (1986) 467.
- [49] G.Schumm , Thèse de doctorat Université de Stuttgart 1991.
- [50] M. Stutzmann, Phil. Mag. B Vol. 60(1989) 531
- [51] J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson, Phys. Rev. Lett Vol.59No. 9(1987) 1037.
- [52] W.B. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson, Journ. Of Non- Cryst. Solids 114(1989) 396
- [53] G.K.Reeves. H. B.Harrison: Obtaining the specific contact résistance from transmission line model measurements. Electron Device Letters, 3(5):m-ii3.
- [54] D.K. Schroder et D.L. Meier : Solar cell contact résistance : A review. IEEE Transactions on Electron Devices, 31 (5): 637-647,1984. ISSN 0018-9383.
- [55] A. Goetzberger, C. Hebling, Solar En. Mat. & Sol. Cells 62, 19 (2000).
- [56] T. M. Bruton, Solar En. Mat. & Sol. Cells 72, 10 (2002).
- [57] J. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, Solar En. Mat. & Sol. Cells 41/42, 87 (1996).
- [58] S. M. Sze et Kwok K. Ng : Pln/sics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, novembre 2006.
- [59] A. Martin, GREEN : Silicon Solar Cells : Advanced Principles & Practice. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995.
- [60] Alain Ricaud, Photopiles solaires, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [61] Y. Poissant, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2001.
- [62] M. Salmi . Contribution à la quantification de l'irradiation solaire globale en Algérie et applications aux générateurs photovoltaïques .Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012).
- [63] Mikio TAGUCHI, Ayumu YANO, Satoshi TOHODA, Kenta MATSUYAMA, Yuya NAKAMURA, Takeshi NISHIWAKI, Kazunori FUJITA et Eiji MARUYAMA : 24.7% record efficiency HIT solar cell on thin Silicon wafer. IEEE journal of Photovolt aies
- [64] Martin A. GREEN, Keith EMERY, Yoshihiro HISHIKAWA, Wilhelm WARTA et Ewan D. DUNLOP : Solar cell efficiency tables (version 41). Progress in Photovoltaics : Research and Applications, .
- [65] Jianhua Zhao, Aihua Wang et Martin A. GREEN : 24.5% efficiency Silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates. Progress in Photovoltaics : Research and Applications, 7(6)471-474. 1999.
- [66] Wilfried GJHM van Sark, Lars KORTE et Francesco ROCA : Pln/sics and technology of amorphous-crystalline heterostructure Silicon solar cells. Springer, 2011.
- [67] NATIONAL CENTER FOR PHOTOVOLTAICS (NREL) : Best research-cell efficiencies. 2014.

ملخص

في هذا العمل نتناول بشكل أساسي دراسة بعض الخصائص البصرية لشرائح السليسيوم الغير متبلور المهدرج ($a-Si:H$) والتي تم دراستها بتقنية الرش المهبطي ذو التردد اللاسلكي (RF) ذو القيمة 13.56 ميغا هرتز. وقمنا بعرض عصابات الطاقة و درسنا كذلك التوصيل الكهربائي و تقنية قياسه. كما قمنا بشرح مبدأ وظيفة الخلية الشمسية و مردودها، و أحسن مردود للخلية الشمسية للسيلكون الغير متبلور الهيدروجيني يكون بما يقارب 13.4%.

الكلمات المفتاحية: السليسيوم – الهيدروجين – شرائح رقيقة – كهر وضوئي - خلية شمسية .

Résumé

Le présent travail est essentiellement consacré à l'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces de silicium amorphe hydrogéné ($a-Si:H$) préparées par la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence, le seuil de la puissance RF est de la valeur 13.56 MHz.

Nous présentons les bandes d'énergie et la densité d'états. Nous avons aussi étudié la conductivité électrique et sa technique de mesure.

Nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et son rendement. Le meilleur rendement d'une cellule photovoltaïque de silicium amorphe hydrogéné est de l'ordre de 13.4%.

Mots Clés: Silicium – Hydrogène – Couches minces – Opto-électriques – Cellule solaire.

Abstract

The present work is essentially focused on the study of the optical and electrical properties of the hydrogenated amorphous silicon thin films ($a-Si:H$) prepared by radio-frequency cathodic sputtering Technology for the RF power threshold is 13.56 MHz.

We have demonstrated the power differentials and the density state. In addition, we have studied the electrical conductivity and its measurement technique.

We explained the principle of the solar cell function and its produce, and the best produce for the solar cell of the hydrogen amorphous silicon is in 13.4%.

Keywords: silicon - hydrogen - Thin Films – electric- optical - solar cell.