

Dégradation (effet Staebler-Wronski) et caractérisation des cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogène(a-Si:H)

Aboubacar Namoda

▶ **To cite this version:**

Aboubacar Namoda. Dégradation (effet Staebler-Wronski) et caractérisation des cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogène(a-Si:H). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ042S . tel-01775810

HAL Id: tel-01775810

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775810

Submitted on 24 Apr 2018

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

S 162565 SIN2 99/42

Université de Metz

Institut de physique et d'électronique
laboratoire de physique des liquidese t des interfaces

Thèse

Pour l'obtention du grade de
Docteur en physique de l'Université de Metz
Spécialité : Physique des composants électroniques

Par

Aboubacar NAMODA

Dégradation (effet staebler-Wronski) et caractérisation des cecellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

Soutenue publiquement le 4 juin 1999 devant :

M. J.D. Becker	Codirecteur de thèse
M. R. Carin	Rapporteur
M. P. Lechner	Examinateur
M. J.C. Manifacier	Rapporteur
M. F-X. Royer	Examinateur
M. I.Solomon	Rapporteur
M. J. Sukmanovski	Examinateur
M. A. Tosser	Codirecteur de thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 304776 7

Remerciements

Ce travail a été réalisé à la société Phototronics Solartechnik GmbH à Munich et le laboratoire de Physique des liquides et des Interfaces de l'Université de Metz sous la direction du Professeur André Tosser.
Je tiens à exprimer ma très sincère gratitude à Mr. Régis CARIN, Professeur à l'Université de Caen qui m'a professé des conseils pendant tout le déroulement de cette thèse.
Mes remerciements vont également à Mr. Edgar Willems, Mr. Peter Lechner et Dr. Martin Gorn de la société Phototronics Solartechnik à Munich qui ont toujours été à mes côtés durant tout ce travail.
Je tiens également à remercier Dr. Krühler et Dr. Kusian du centre des recherches photovoltaïque de la société Siemens AG à Munich pour tout l'aide qu'ils ont apporté pour réaliser cette thèse.
Je remercie beaucoup Mr. Ionel Solomon, Professeur à l'Ecole Polytechnique de Paris pour tous les conseils scientifiques qu'il n'a jamais manqué à me donner pour avancer dans ce travail.
Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Mr. François-Xavier Royer, Professeur à l'Université de Metz et Mr. Carl Paulick, Professeur associé à l'Université de Metz pour tout ce qu'ils ont fait pour que cette thèse aboutisse.
Je remercie également Mr Jean-Georges Gasser, Directeur de l'Institut de Physique et d'Electronique de Metz pour tous les moyens dont il a mis à ma disposition pour soutenir cette thèse.
Un grand merci au Pr. Stutzmann et au Dr. Shwartz de l'Université technique de Munich pour leur conseil.
Mes remerciements les plus sincères iront aux membres du jury : Pr. J. Becker de l'Université de Bundeswehr de Munich, Pr. Carin de l'Université de Caen, M. P. Lechner directeur de recherche à la société Phototronics de Munich, Pr. Manifacier de l'Université de Montpelier, Pr. Royer de l'Université de Metz, Pr. Solomon de l'école polytechnique de Paris, M. Sukmanowski de la société INBITECH de Berlin, Pr. Tosser de l'Université de Metz.
Un grand remerciement aux différentes personnes de l'institut de physique de Metz notamment Z. Bouhala, Y. Schmitt et Y. Bour.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19991225
Cote S|M3 99/42
Loc Magasin

TABLES DES MATIERES

Indroduction:

1. Le silicium amorphe hydrogéné		1
1.1 Introduction		1
1.2..	Physique des cellules solaires à base da a-Si:H	6
1.2.1.	Densité d'etats dans le silicium amorphe	6
1.2.2.	La densité de charges d'espace	12
1.2.3.	Le champ électrique	13
1.2.4.	Les vitesses de recombinaison	14
1.2.5.	Durées de vie des porteurs	15
1.2.6.	Mobilités de dérive dues au transport dans le champ électrique	16
1.2.7.	Les courbes caractéristiques I (V) d'une photopile	16
1.2.8..	L'orgine des défauts métastables dans a.Si:H	20
1.2.9.	La dégradation thermique	21
1.2.10.	Effet de guérison	22
1.2.11.	Transport des proteurs	24
1.3.	Propriétés électroniques de a-Si:H	26
1.4.	Propriétés optique de a-Si:H	33
1.5.	L'effet Staebler-Wronski	38
1.5.1.	Modèles électroniques de vieillissement	40
1.5.2.	Modèles microscopiques de vieillissement	50
1.5.3	Conclusion	58
2.	Fabrication	59
2.1.	Introduction	59
2.2.	La méthode PEVCD	60
2.3.	Structures des cellules à base de a-Si:H	63
2.4.	Fonctionnement de la cellule solaire à base de a-Si:H	65
3.	Mesures des caractéristiques et méthodes d'évaluation	68
3.1.	Introduction	68

3.2.	La spectroscopie d'absorption optique	68
3.2.1.	Le spectroscopie de photocourant (CPM)	69
3.2.2.	Absorption dans a-Si:H	72
3.2.3.	Classification des défauts	74
3.2.4.	Interférences dans le spectre d'absorption	78
3.2.5.	Evaluation des spectres CPM	80
3.3.	Courant limité par charge d'espace	86
3.3.1.	Théorie simplifiée	87
3.3.2.	Résolutions de cas speciaux	90
3.3.3.	Evaluation des caractéristiques SCLC	94
3.4.	Mesures des caractéristiques	99
3.4.1.	Introduction	99
3.4.2.	Caractéristiques sous lumière	99
3.4.3.	Caractéristiques à l'obscurité	105
3.4.4.	Caractéristiques du photocourant	108
3.4.5.	Conclusion	117
4.	Préparation d'échantillons et dispositif experimental	119
4.1.	Préparation d'échantillons	119
4.2.	Le laboratoire CPM	121
4.2.1.	Dispositif expérimental	121
4.2.2.	Déroulement d'une mesure CPM	124
4.2.3.	Précision des mesures et reproductibilité	125
4.3.	Expérience de vieillissement	128
5.	Resultats des mesures et discussion	130
5.1.	Introduction	130
5.2.	Caractérisation des échantillons	130
5.2.1.	Propriétés optiques du substrat	131
5.2.2.	Propriétés électroniques de trois types des diodes	134
5.2.2.1.	Propriétés des diodes nin et pip	136
5.2.2.2.	Propriétés de la diode pin	145
5.3.	Mesures experimentales CPM à des diodes a-Si:H	148
5.3.1.	Mesures des spectres CPM des diodes nin, pip et pin	151
5.3.2.	Interpretation des spectres	153

Ce travail s´est surtout concentré sur la détermination des densités de défauts, avant et après dégradation, d´abord dans des structures symétriques nin et pip, et ensuite dans des structures pin.

L´étude des structures symétriques nin et pip a été réalisée dans l´idée de séparer l´éffet de paramètres, elle permet de comprendre plus facilement le mécanisme de dégradation des dispositifs pin: c'est en particulier dans la démarche utilisée pour expliquer le phenomène de dégradation que réside l'originalité de ce travail. Les résultats permettent de comprendre le mécanisme de dégradation

Le plan de ma thèse est le suivant:

Dans le premier chapitre, j'ai introduit les concepts scientifiques relatifs à la physique des cellules solaires y compris la théorie de la génération-recombinaison et celle de la dégradation (effet Stabler-Wronski). Les propriétés électroniques et optiques du silicium amorphe hydrogéné ont aussi été bien traitées dans ce chapitre.Et enfin, l'effet Staebler-Wronski a été bien expliqué dans cette partie de la thèse avec l'introduction des modèles électroniques et microscopiques de vieillissement

Le chapitre suivant est consacré à la technologie, fabrication et à la description du processus de production de celules solaires à base de a-si: H. la technique utilisée pour la fabrication des matériaux étudiés dans cette thèse, notamment la méthode PECVD a été précisement décrite dans ce chapitre.

Le troisiéme chapitre traite de la spectroscopie d'absorption optique, la méthode de calculs y compris le modèle de densité d'états permettant l'évaluation des spectres CPM et SCLC des cellules solaires à base de a-Si:H. Dans ce chapitre, les caractéristiques des cellules solaires à base de a-Si:H mesurées à l'obscurité et sous lumière ont été analysées,

matériau représente la plus grande partie du coût de production, on commencait à chercher à produire d'un côté ce matériau beaucoup moins cher et de l'autre à tester d'autres semiconducteurs.

La recherche de nouveaux matériaux se concentre dès le début aux matières avec un très haut dégrès d'absorption. Ces matériaux permettent la production des cellules solaires à couches minces avec une épaisseur de quelques micromètres. La reduction du coût est dûe dans ce cas , à la consommation de très peu de matériau. Alors on testait plusieurs semiconducteurs. De ces matériaux, on développe même aujourd'hui des cellules à base de GaAs et CdTe. Mais ce ne sont pas seulement des semiconducteurs mono et polycristallins qui sont capables de produire des cellules solaires, mais aussi le silicium amorphe hydrogéné. Sa production relativement simple dans un réacteur et la large connaissance qu'on a de silicium cristallin favorisait ce matériau par rapport aux semiconducteurs décrits plus haut. Mais la structure amorphe conduit à une densité de défauts très élevée. Cette densité de défauts rend très difficile la connaissance de ces cellules. C'est d'abord avec des calculs de simulation numérique qu'on a commencé à comprendre le comportement de ce matériau. Mais en général ces modèles sont très compliqués à cause de grand nombre de paramètres.

De nos jours les cellules solaires à base du silicium amorphe hydrogéné sont utilisées pour alimenter des petits consommateurs comme les calculatrices, les montres etc. Ce matériau présente aussi les avantages suivants, qui sont importants pour l'utilisation à grande échelle comme le pompage, l'éclairage des maisons etc:

- la production se fait par dépôt de silane gazeux dans une décharge électrique (par exemple CVD, PECVD).

- il a un très haut coefficient d'absorption dans le domaine visible, ce qui permet de maintenir l'épaisseur de la cellule assez mince.

- La bande interdite d'environ 1,75 eV est bien adaptée au spectre solaire.Tous ces avantages permettent la réduction du coût de production et aussi d'économiser le matériau. Mais il a aussi des inconvénients par rapport au silicium cristallin:

- Comme il est difficile à doper, la distance des bandes ne se transforme pas en une grande tension à circuit ouvert.

- Les liaisons tendues et cassées dans le matériau amorphe émergent des bords des bandes et conduisent à des états à l'intérieur de la bande interdite. Ceci rend mauvaises les propriétés électriques comme la mobilité et la durée de vie des porteurs.

- Sous illumination ou sous injection de courant, le matériau se dégrade. (Effet Staebler-Wronski).

Ces inconvenients ont pour conséquence de provoquer une perte de rendement des cellules lorsqu'elles sont exposées à la lumière.

Beaucoup de groupes de recherche essaient de réduire cette perte de rendement. Pour cela, il est utile de déterminer le nombre des états dans les couches amorphes. Il existe une méthode simple pour déterminer ces états dans les couches amorphes, mais elle n'a jusqu'à présent été utilisée que dans le matériau homogène: c'est la méthode de photocourant constant(CPM).

J'ai surtout opté pour cette méthode, d'abord à cause de la simplicité du dispositif et du déroulement de mesures et ensuite parce qu'elle permet de caractériser les dispositifs complets pin.

Il existe aussi une autre méthode, que j'ai utilisé dans ce travail, mais qui ne présente pas cet avantage: c'est la méthode SCLC (Courant limité par charge d'espace), qui est surtout adaptée pour la caractérisation des couches n et p.

notamment leur comportement en fonction de la tension, de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche intrinsèque.

La préparation d'échantillons et le dispositif experimental sont décrits au quatrième chapitre en donnant des précisions sur le déroulement des mesures.

Les résultats des mesures et les discussions sont représentés au cinquième chapitre. Les spectres des diodes pip, nin et pin mesurés, ont été analysés méthodiquement y compris l'influence des bords de la couche intrinsèque. Ici, j'ai aussi traité les cellules tandem et triples pour souligner l'importance de celles-ci en ce qui concerne l'amélioration des rendements des cellules solaires amorphes hydrogénées.

Le chapitre 5 est également consacré à l'étude supplémentaire de dégradation en fonction de plusieurs paramètres, à savoir l'épaisseur de la couche intrinsèque, la vitesse et la température de dépôt etc.

Et enfin le chapitre 6 constitue la conclusion générale.

1. Le silicium amorphe hydrogéné

1.1 Introduction

La production des matériaux en couches minces, du silicium amorphe en particulier, est connue depuis la fin du siècle dernier. Du point de vue structurel, un semi-conducteur amorphe à la différence d'un semi-conducteur cristallin, se caractérise par l'absence d'ordre à longue distance. Néanmoins l'ordre à courte distance est conservé, une comparaison des fonctions de distribution radiale du silicium monocristallin et du silicium amorphe le fait ressortir nettement. En effet une distorsion des angles ou des distances de la liaison covalente est très couteuse en énergie; en conséquence, les premiers voisins s'arrangent de façon à diminuer cette énergie.

Dans le cas du cristal, la densité d'états se caractérise par l'existence d'une bande de valence entièrement occupée et d'une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite qui contient le niveau de fermi et qui est libre d'états électroniques. A cause de l'inexistence de l'ordre à grande distance, la théorie de Bloch, qui permet de calculer cette structure de bandes dans les matériaux cristallins, n'est pas applicable aux matériaux amorphes. On a donc développé plusieurs modèles électroniques pour expliquer la structure de bande de ces matériaux. Actuellement, le modèle qui décrit le mieux les propriétés électriques des semi-conducteurs amorphes[1,2], préconise l'existence d'une densité d'états non nulle au centre d'une bande interdite, composée d'une bande de donneurs et une bande d'accepteurs, entre lesquelles se situe le niveau de fermi. La bande interdite d'un semi-conducteur amorphe peut donc être décrite par deux types d'états localisés:

- Des états de queue de bande qui résultent des fluctuations du potentiel moyen associées au désordre.

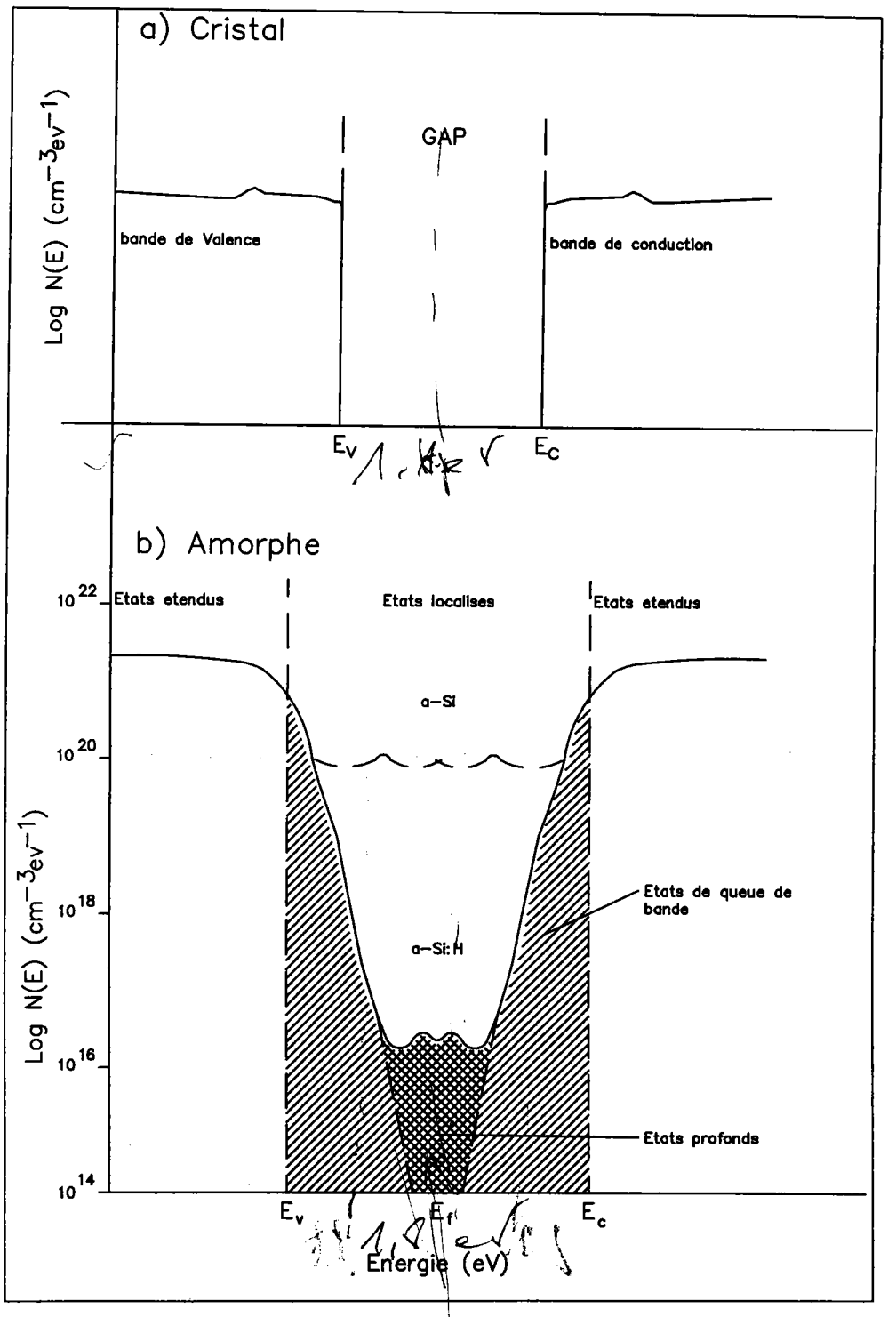


Figure 1-1: Structures des bandes du silicium cristallin et du silicium amorphe.

Contrairement aux mêthodes d'évaporation ou de pulvérisation cathodique qui ne font pas intervenir l'hydrogène, les méthodes du dépôt utilisant un plasma de silane (Si H_4) ont permis d'obtenir un nouveau matériau, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), avec une faible densité d'états. Cette différence a été expliquée par le rôle de l'hydrogène, qui peut saturer les liaisons brisées dans le silicium amorphe non hydrogéné sans introduire des déformations importantes, à cause de sa petite taille. On a ainsi un matériau semi-conducteur amorphe à faible densité d'états, ce qui permet d'envisager son dopage.

Dans un semi-conducteur cristallin, le dopage se réalise par la substitution d'un atome de silicium de la matrice par un atome dopant qui maintient le même nombre de liaisons avec le réseau cristallin. En 1967, Mott[3] introduit la règle des "8-N" qui stipule que dans un réseau amorphe, chaque atome a ses électrons de valence engagés dans une liasion covalente. D'après cette règle, le dopage de silicium amorphe hydrogéné devenait très improbable, le réseau amorphe permettant l'accomodation des atomes dopants dans sa configuration optimale. Malgré cela, en 1969, R.C. Chittick et al[4], étudiant en détail le silicium amorphe hydrogéné obtenu par décharge RF mettent en évidence ses propriétés photoconductrices et la possibilité de son dopage. En 1975, lorsque Spear et le Comber[5] démontrent la possibilité de contrôler le dopage, la recherche sur le silicium amorphe prend des dimensions internationales, le but étant de synthétiser du silicium amorphe avec des bonnes propriétés électriques qui permettent de fabriquer des dispositifs: photopiles, transistors etc.

Mais encore faut-il maîtriser l'obtention d'interfaces abruptes entre les différentes couches du dispositif.

Quand on parle d'un bon matériau, on fait appel à des propriétés mesurées qui indiquent la qualité par rapport à la valeur considérée optimale pour une application donnée (longueur de diffusion des porteurs dans le cas d'une cellule solaire). En général, c'est la densité d'états qui définit la qualité du matériau, celui ayant le minimum de défauts étant considéré le meilleur.

En effet, les propriétés électriques (conductivité, photoconductivité, longueur de diffusion, mobilité, ...) sont directement corrélées à la densité d'états.

Optimiser le silicium amorphe veut dire arriver à obtenir des couches avec des bonnes propriétes électriques . Mais cette optimisation n'est pas facile: beaucoup de paramètres entrent en ligne de compte, depuis le réacteur jusqu'au dépôt, et de surcroît, la détermination des propriétés n'est pas toujours faite sur le même matériau puisque des substrats et des épaisseurs différentes sont nécessaires.

Dans le cas du silicium amorphe un problème supplémentaire s'ajoute à son optimisation: les propriétés du matériau ne sont pas stables. L'effet métastable le plus connu est l'effet Staebler-Wronski, qui se caractérise par une déterioration des propriétés électriques du matériau quand il est exposé à la lumière, un recuit à 150° C restaurant les propriétés initiales. Cet effet a des conséquences néfastes pour les cellules solaires (perte de rendement).

Ce chapitre est un rappel de quelques concepts théoriques concernant le silicium amorphe, notamment la physique, les propriétés électroniques et optiques de ce matériau et la théorie du vieillissement reversible.

Ces concepts sont essentiels pour la compréhension des résultats expérimentaux de ce travail.

1.2. Physique des cellules solaires amorphes à base de a-Si:H

1.2.1. Densité d'états dans le silicium amorphe

Nous considérons que:

$$-\frac{1}{q}\frac{dj_n}{dx} = G(x) - R(x) \quad \text{stationnaires} \tag{1-1}$$

$$\frac{1}{q}\frac{dj_p}{dx} = G(x) - R(x) \quad \text{stationnaires} \tag{1-2}$$

et l'équation de Poisson

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \tag{1-3}$$

où

$$j_n = q\mu_n(n\xi + kT/qdn/dx) \tag{1-4}$$

et

$$j_p = q\mu_p(p\xi - kT/qdp/dx) \tag{1-5}$$

sont des densités de courant de conduction d'électrons et de trous, G est le taux de génération, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, T est la température du dispositif et ε la constante diélectrique du silicium amorphe. Pour trouver la densité de charge d'espace $\rho(x)$ et la vitesse de recombinaison R(x) nous considérons les concentrations d'électrons et de trous n et p aussi bien que la distribution des états localisés, g(E) dans la bande interdite mobile.

Nous considérons que les états localisés dans la bande interdite se composent des états donneurs et accepteurs avec des densités dépendant de l'énergie $g_D(E)$ et $g_A(E)$, tels que

$$g(E) = g_D(E) + g_A(E) \tag{1-6}$$

où $g_D(E)$ et $g_A(E)$ sont estimés comme:

$$g_D(E) = g_{D\min} \exp\left[-(E - E_{mc}) / E_D\right] \tag{1-7}$$

$$g_A(E) = g_{A\min} \exp\left[(E - E_{mc}) / E_A\right] \tag{1-8}$$

E_A et E_D sont les coefficients caractéristiques de l'énergie des distrubutions exponentielles des états localisés d'accepteurs et de donneurs et E_{mc}, la différence énergétique entre le minimum dans la densité d'états et le bord de la bande de conduction. En réalité, le spectre de la densité d'états est plus compliqué qu'indiqué par les équations (1-6) à (1-8). En particulier, il y a une évidence expérimentale de suggérer qu'une bande de défauts associée aux liaisons pendantes existe aux environs de 1 eV en dessous de la bande de conduction[5]. Cependant, dans des couches de haute qualité du silicium amorphe non dopées, la densité des liaisons pendantes est à peu près de 10^{15} cm^{-3} eV^{-1} et par conséquence petite par rapport à la densité d'états totale dans la région de la bande interdite mobile.

Ainsi donc, les équations (1-6) à (1-8) décrivent les états localisés profonds, là où près des bords de bandes il y a des états de queue qui ont des énergies caractéristiques beaucoup plus petites. Cependant, il est connu que pour une diode pin travaillant sous l'illumination globale de 1500 W / m^2 à 300 K les niveaux proches de celui de Fermi n'entrent pas d'une manière significative dans les états de queue et pour ça les équations (1-6)

à (1-8) sont adéquates pour la modélisation de la cellule solaire. Nous choisissons E_{mc} = 0,65 eV, qui résulte de la valeur raisonnable de la conductivité à l'ombre, à la température ambiante (~ $10^{-10}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) et correspond bien aux densités d'états localisés mesurées par différentes techniques. Comme E_{mc} est inferieure à la moitié du gap (E_g = 1,72 eV), le spectre de la densité d'états est asymétrique avec plus d'états dans la moitié inférieure de la bande interdite.
La densité d'états dans la partie inférieure de la bande de conduction et dans la partie superieure de la bande de valence est supposée être la même que pour le silicium cristallin. Ceci conduit à des valeur de E_D = 0,088 eV et E_A = 0,053 eV dans des échantillons non dopés, pour g_{min} = 10^{16} $cm^{-3}\,eV^{-1}$.

Nous considérons

$$\frac{g_{\min}}{2} = g_{A\min} = g_{D\min} \qquad (1\text{-}9)$$

Comme il est connu, des petites quantités de dopants introduisent des nouveaux états dans la bande interdite. Des récents travaux suggèrent que la densité de défauts créée par des dopants est proportionnelle à la racine carrée de la densité de dopants[6, 7] ce qui entraîne:

$$g_{\min}(N) = g_{\min}(N=0) + A\sqrt{N / g_{\min}(N=0)} \qquad (1\text{-}10)$$

où N est la concentration totale de dopants, $g_{min}(N = 0) = 10^{16}$ $cm^{-3}eV^{-1}$, et A est la constante d'adaptation. Une analyse détaillée de la photoconductivité des états stables dans le silicium amorphe suggère que

$A = 3 \cdot 10^{16}\ cm^{-3}\ eV^{-1,5}$ est une valeur appropriée.

La densité de charges d'espace $\rho(x)$ est donnée par:

$$\rho(x) = q[p(x) - n(x)] + \rho_T(x) \qquad (1\text{-}11)$$

où

$$\rho_T(x) = q\left[p_t(x) - n_t(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)\right] \qquad (1\text{-}12)$$

Ici $p_t(x)$ et $n_t(x)$ sont respectivement les concentrations des trous et électrons piégés, $N_D^+(x)$ et $N_A^-(x)$ sont les concentrations des donneurs et accepteurs ionisés de surface.
Les concentrations n_t et p_t sont déterminées par les positions des niveaux aux environs de celui de Fermi de piégeage d'électrons et de trous.[8]

Pour les états accepteurs celles-ci sont données par:

$$E_{tn}^a = E_c + kT\ln(\frac{n+cp}{N_c}) \qquad (1\text{-}13)$$

$$E_{tp}^a = E_v - kT\ln(\frac{p+n/c}{N_v}) \qquad (1\text{-}14)$$

et pour les états donneurs:

$$E_{tn}^d = E_c + kT\ln(\frac{n+p/c}{N_c}) \qquad (1\text{-}15)$$

$$E_{tp}^d = E_v - kT\ln(\frac{nc+p}{N_v}) \qquad (1\text{-}16)$$

où N_C et N_V sont les densités d'états dans la bande de conduction et la bande de valence et E_C et E_V sont les énergies correspondantes aux bords de la bande de conduction et de la bande de valence

$$\text{et } c = \sigma_c / \sigma_n \qquad (1\text{-}17)$$

où σ_C est la section d'un piège chargé et σ_n est la section d'un piège neutre.

Les coefficients caractéristiques de l'énergie de la densité d'états sont plus grands que kT.
Approximativement, la probabilité des niveaux de donneurs piégés occupés par des électrons est donnée par:

$$f = \begin{cases} o & E_{tn}^{d} < E < E_{c} \\ \dfrac{nc}{nc+p} & E_{tp}^{d} < E < E_{tn}^{d} \\ 1 & E_{v} < E < E_{tp}^{d} \end{cases} \qquad \text{(1-18a)}$$

et pour les accepteurs:

$$f = \begin{cases} o & E_{tn}^{a} < E < E_{c} \\ \dfrac{n}{n+cp} & E_{tp}^{a} < E < E_{tn}^{a} \\ 1 & E_{v} < E < E_{tp}^{a} \end{cases} \qquad \text{(1-18b)}$$

Les concentrations des porteurs piégés n_t et p_t sont données par:

$$n_t = \int_{E_v}^{E_{tp}^{a}} g_A(E)dE + \frac{n}{n+cp}\int_{E_{tp}^{n}}^{E_{tn}^{a}} g_A(E)dE \qquad \text{(1-19)}$$

$$P_t = \int_{E_c}^{E_{tn}^{d}} g_D(E)dE + \frac{p}{nc+p}\int_{E_{tp}^{n}}^{E_{tn}^{d}} g_D(E)dE \qquad \text{(1-20)}$$

La vitesse de recombinaison R(x) est donnée par:

$$R(x) = (pn - n_i^2)c\,v\sigma_n \left[\left(\frac{1}{nc+p}\right) \int_{E_{tp}^{a}}^{\cdots} g_A(E)dE + \frac{1}{nc+p}\int_{E_{tp}^{d}}^{\cdots} g_D(E)dE \right] \qquad \text{(1-21)}$$

où n_i est la concentration des porteurs intrinsèques et ν la vitesse thermique. Le terme $np - n_i^2$ se rapporte à la recombinaison et le terme n_i^2 a été ajouté pour la génération thermique des porteurs.

Les premiers termes dans les équations (1-19) et (1-20) sont typiquement beaucoup plus petits que les seconds termes (sous l'illumination de 1000 W/m^2 à 300 K) parceque $g_D(E)$ et $g_A(E)$ varient rapidement avec l'énergie.

Dans le cas le plus simple, quand la reflexion arrière de la lumière est négligée, le taux de générations est donnée par:

$$G = G_o \alpha(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)x) \qquad (1\text{-}22)$$

où G_O est le flux incident de photons de longueur d'onde λ, $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption, x est la distance à partir du sommet de la cellule.

Une formule plus réaliste, en tenant compte de la reflexion arrière dans une cellule solaire à base de a-Si:H est donnée par:

$$G_T(x) = \frac{G_o \alpha(\lambda)}{1 - P}(\exp(-\alpha x) + P\exp(\alpha x)) \qquad (1\text{-}23)$$

où P est un facteur de transmission traversant deux fois la cellule.
La solution des équations (1-1) à (1-23) décrit à la fois les caractéristiques à l'obscurité et sous lumière.

1.2.2. La densité de charges d'espace

Une des différences les plus importantes entre les alliages à base de a-Si: H et le silicium cristallin est la relative haute concentration des états localisés dans la bande interdite du silicium amorphe.
En fait, sous l'illumination globale de 1500 W / m^2 à 300 K, la densité des porteurs piégés dépasse celle des porteurs libres de beaucoup d'ordres de grandeur et par conséquent la distribution de la densité de charge d'espace et du champ électrique est déterminée par des charges piégées et des dopants ionisés, et non par la densité des porteurs libres. La densité de charges d'espace $\rho(x)$ peut être calculée en utilisant les équations (1-11) à (1-20). La charge d'espace est négative dans la couche p^+, à cause de la haute concentration d'accepteurs ionisés et positive dans la couche n^+ à cause de la haute concentration de donneurs ionisés. La couche intrinsèque n'est pas neutre bien que la diode complète p^+-i - n^+ soit virtuellement neutre. Une très petite déviation de la neutralité de la structure totale peut être causée par les conditions de liaisons aux interfaces où nous supposons que $pn = n_i^2$ où n_i est la concentration intrinsèque des porteurs.
Les propriétés qualitatives de la distribution de charge d'espace peuvent être décrites comme suit: près des interfaces p^+-i et n^+-i, les distributions de charge sont déterminées par la diffusion de porteurs, et la distribution de charge près des interfaces est semblable à celle des jonctions respectives p^+-p et n^+-n. La forme de la distribution totale de charge est celle de la structure p^+-p-n-n^+. La densité de charge d'espace dans les couches fortement dopées n^+ et p^+ indépendante de mobilités de bandes des porteurs est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}. Ces densités très élevées de charge d'espace causent des très grands champs électriques aux interfaces. Enfin il est à noter que la plupart de la charge d'espace dans la couche intrinsèque se trouve près des interfaces n^+-i et p^+-i.
A partir des équations (1-13) à (1-16) et des équations (1-19) et (1-20) on peut démontrer que:

$$p_t \approx pn^{(\frac{1}{T_D}-1)} \qquad (1\text{-}24)$$

et

$$n_t = np^{(\frac{1}{T_A}-1)} \qquad (1\text{-}25)$$

où

$$E_A = kT_A \text{ et } E_D = kT_D$$

les deux dernières équations montrent la dépendance de p_t et n_t des concentrations des porteurs libres.

1.2.3. Le champ électrique

Les densités très élevées de charge d'espace dans les couches fortement dopées n^+ et p^+ causent un champ électrique aux interfaces de l'ordre de 10^5 V/cm. Il est connu que pour une illumination à travers la couche n^+ la diffusion arrière des porteurs n'est pas un mécanisme important de pertes dans la cellule solaire p^+-i-n^+.
Une simple formule analytique pour déterminer la perte ΔQ du rendement collectif causée par la diffusion arrière des porteurs peut être obtenue par la résolution des équations de continuité des porteurs:[9]

$$\Delta Q = \frac{kT\alpha}{9\xi_i + kT\alpha} \qquad (1\text{-}26)$$

où α est le coefficient d'absorption de radiation et ξ_i est la force du champ aux interfaces. Pour ξ_i = 10^5 V/cm et α = 2.10^5 cm^{-1}, ΔQ est d'environ 5 % à la température ambiante.
Le champ électrique critique est donnée par:

$$\xi_c = \frac{kT}{qL_p} \tag{1-27}$$

ξ_c peut être considéré comme la valeur minimale du champ électrique causé par l'augmentation de la collecte des porteurs.

$$L_p = \sqrt{\frac{kT}{q}\mu_p \tau_p} \tag{1-28}$$

est la longueur de diffusion des trous, kT/q est la tension thermique, μ_p et τ_p sont respectivement la mobilité et la durée de vie des trous.
Il est important de noter que, dans tous ces calculs, il n'y a pas de dopants ionisés dans la région intrinsèque.

1.2.4. Les vitesses de recombinaison

Comme la diffusion arrière des porteurs n'a pas un effet significatif dans ces dispositifs, la perte principale de collecte de porteurs est causée par la recombinaison en volume. Dans les dispositifs à base de silicium amorphe, le spectre de densité d'états est asymétrique avec plus d'états dans la moitié inférieure de la bande interdite. Ceci résulte de la mobilité des trous qui est beaucoup plus faible que la mobilité des électrons. Comme conséquence de la distribution asymétrique, la cause première de la recombinaison dans un matériau non dopé est l'existence d'électrons aux états chargés donneurs proches du niveau de Fermi de piégeage. En utilisant les équations (1-13) à (1-16) et l'équation (1-21), R(x) peut être approximativement estimée par:

$$R(x) = Bpn^{T/T_d} = Bnp_t \tag{1-29}$$

où B est une constante d'adaptation.

De l'équation (1-29) on peut remarquer que R(x) est plus dépendant de p que de n comme T_d > T. Comme conséquence, la performance du dispositif sous une illumination uniforme est plus dépendante de μ_p que de μ_n.
Pour l'illumination non-uniforme à travers la couche n^+, la plupart des recombinaisons prend place près de l'interface n^+-i comme dans cette région le produit pn, souvent indiqué comme force principale de recombinaison, est maximal. R(x) dépend seulement de μ_p.Pour l'illumination non-uniforme à travers la couche p^+ la plupart de recombinaison se produit près de l'interface p^+-i où le produit pn est maximal. R(x) depend surtout de μ_n.

Il est important de noter que pour une lumière fortement absorbée, la vitesse de recombinaison est maximale soit à l'interface ou près de l'interface d'entrée de la lumière.

Dans le cas d'une illumination à travers la couche n^+ et des conditions réalistes $\mu_n > \mu_p$, pour l'illumination aussi bien uniforme que non-uniforme, la recombinaison se produit près de l'interface n^+-i. Pour l'illumination globale de 1500 W / m^2 à travers la couche p^+, la lumière "bleue" fait que la recombinaison se produit près de l'interface p^+-i, mais pour la lumière uniformement absorbée, celle-ci a lieu près de l'interface n^+-i.

1.2.5. Durées de vie des porteurs

Comme déjà indiqué ci-dessus, la vitesse de recombinaison est une fonction à la fois des concentrations d'électrons et de trous. Par conséquence, les durées de vie des électrons et des trous $\tau_n(x)$ et $\tau_p(x)$ sont définies comme:

$$\tau_n(x) = n(x) / R(x) \qquad (1\text{-}30)$$

et

$$\tau_p(x) = p(x) / R(x) \qquad (1\text{-}31)$$

sont aussi très dépendantes de la position dans l'échantillon.

1.2.6. Mobilités de dérive dues au transport dans le champ électrique

Les mobilités dans le champ électrique d'électrons et de trous μ_{dn} et μ_{dp} sont liées aux mobilités de bandes par les expressions suivantes:

$$\frac{\mu.d_n(x)}{\mu_n} = \frac{n(x)}{n(x) + n_t(x)} \qquad (1\text{-}32a)$$

et

$$\frac{\mu.d_p(x)}{\mu_p} = \frac{p(x)}{p(x) + p_t(x)} \qquad (1\text{-}32b)$$

Il y a deux possibilités pour les charges $n_t(x)$ et $p_t(x)$. Premièrement, la charge est piégée dans les états de queue où la densité de charges piégée est proportionnelle à la densité des porteurs libres[10]. Deuxièmement, la charge est piégée dans des états profonds où il n'y a pas proportionalité simple entre les densités de charges piégées et libres.

1.2.7. Les courbes caractéristiques I(V) d'une photopile

La figure (1-2) est un diagramme de bandes dans une jonction de type pin, modèle d'une photopile en silicium amorphe hydrogéné. Dans une situation idéale (sans défauts dans la bande interdite), le champ électrique est constant dans le dispositif, ce qui assure la collecte de paires électron-trou. Par contre, pour un a-Si:H de mauvaise qualité (un a-Si:H vieilli par

exemple), il y a un effet d'écrantage de potentiel électrostatique, d'où un champ électrique nul dans la partie centrale du dispositif. Or le fonctionnement du dispositif est déterminé par le profil du champ électrique parceque la mobilité dans le a-Si:H est faible. Malheureusement on ne sait pas mesurer correctement le profil de champ électrique dans le dispositif, bien que plusieurs équipes s'y intéressent.

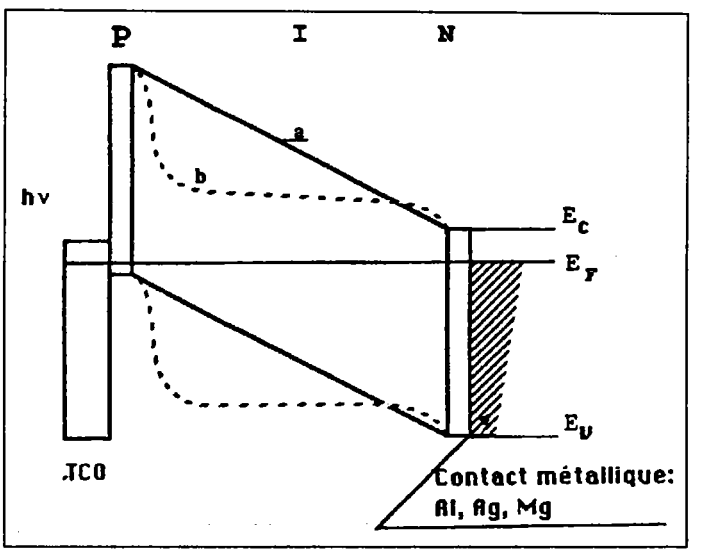


Figure 1-2: Diagramme des bandes dans une structure pin, pour deux qualités du a-Si:H de la couche i:
a) sans défauts dans la bande interdite
b) avec une forte densité d'états dans la bande interdite

Pour caractériser les dispositifs le plus facilement possible, on en mesure les caractéristiques I(V) dans l'obscurité (voire fig. 1-3). Dans le cas d'un modèle très simplifié pour le a-Si:H, le courant inverse I peut s'écrire:

$$I(V) = \lambda I_S (\exp(qV / nkT - 1)) \qquad (1\text{-}33)$$

où n est le facteur de qualité de diode. Pour des bonnes cellules (le rendement $\eta \geq 7$ %), le courant de saturation I_S est compris entre 10^{-12} et

10^{-11} A cm^{-2} et n entre 1,5 et 1,8. Mais la mesure de caractéristique I(V) dans l'obscurité ne fournit pas une caractérisation complète du dispositif. C'est pourquoi nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension sous éclairement pour déterminer les performances des dispositifs (fig. 1-3)

$$I(V) = I_{ph} - \lambda I_s \exp(qV / nkT - 1) \qquad (1\text{-}34)$$

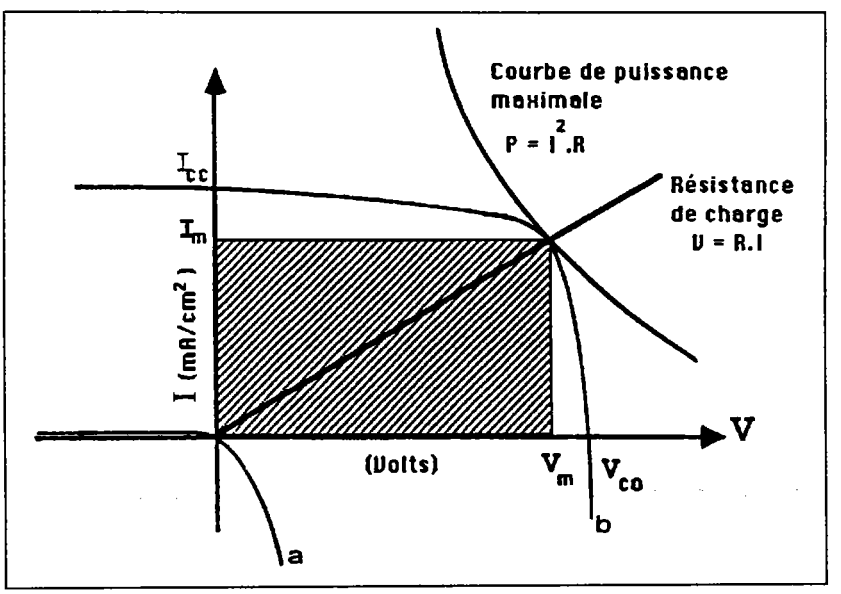


Figure 1-3: Courbes caractéristiques I(V) d'une photopile:
a) dans l'obscurité
b) sous éclairement

A partir de la courbe caractéristique I(V) sous éclairement, on peut déterminer le rendement de conversion du dispositif. En effet,

$$\eta = \frac{I_m V_m}{p_i} = \frac{I_{cc} V_{co} FF}{p_i} \qquad (1\text{-}35)$$

où V_{CO} (en Volts) est la tension de circuit ouvert, I_{CC} (en mA/cm^2) est le courant de court-circuit, FF est le facteur de forme, ou facteur de remplissage, et P_i (en mW/cm^2) la puissance incidente.

Finalement, une mesure très utile pour la caractérisation du dispositif est la réponse spectrale RS, que l'on définit, pour chaque longueur d'onde λ, comme le nombre de paires collectées par photon incident:

$$RS = \frac{I_{ph}(\lambda)}{F(\lambda)} \qquad (1\text{-}36)$$

Nous avons utilisé cette mesure pour distinguer entre la collecte près de l'interface p-i (qualité de cette interface) et celle du reste du dispositif (qualité du matériau intrinsèque). En effet, le nombre de photons absorbés par unité de temps varie en fonction de la distance, suivant l'expression:

$$F = F_o \alpha(1-R)e^{-\alpha x}$$

où R est le coefficient de réflexion en surface et α est le coefficient d'absorption. Comme α dépend de la longueur d'onde, on peut étudier soit la collecte près de l'interface p-i si l'on utilise une lumière très absorbée (λ = 450 nm), soit la collecte de l'ensemble du dispositif, si l'on emploie une longueur d'onde peu absorbée (λ = 650 nm).

Une autre façon d'étudier les photopiles est leur modélisation, qui a été abondamment exploitée avec différents buts: comprendre les processus physiques du fonctionnement d'une cellule solaire, étudier le rendement que l'on peut obtenir d'un dispositif en fonction des propriétés du matériau (densité d'états, bande interdite optique,...) étudier l'effet du vieillissement sur les performances du dispositif. Le principal problème de ces modélisations est l'évaluation de leur validité. En effet, même si l'on peut assez facilement modéliser le fonctionnement des dispositifs, il n'en reste pas moins que la réalisation technique de ces mêmes dispositifs est très délicate et que l'on peut donc rarement vérifier avec certitude les hypothèses établies dans les modèles.

1.2.8. L'origine des défauts métastables dans a-Si:H

Ce qui est remarquable dans le semi-conducteur amorphe, c'est que la bande interdite attendue telle qu'elle est connue dans la structure de bandes des semiconducteurs cristallins, est remplacée par une bande mobile avec des états électroniques localisés. Beaucoup de travaux pour expliquer la repartition énergétique de ces états ont étés faits[11], et à partir de ces experiences, des modèles ont été construits. Les modèles actuels se divisent en deux classes: Les modèles d'équilibre thermiques[12] d'un côté et les modèles conventionnels qui partent de structures désordonnées du solide[13] de l'autre.

Beaucoup de phénomènes métastables différents et réversibles ont été observés dans les propriétés électroniques du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Des exemples sont, l'effet Staebler-Wronski, des défauts causés par accumulation électronique à une interface et par le flux de courant limité par charge d'espace et des changements thermiquement produits dans la densité d'états. Mais tous ces phénoménes ont une origine commune. Dans chaque cas les défauts métastables sont produits par des changements dans la position de l'énergie de Fermi et disparaissent quand on ramène la structure électronique à l'équilibre thermique à des températures élevées. Ces changements structurels dus à la métastabilité ont été rendus possibles par la diffusion de l'hydrogène.

1.2.9. La dégradation Thermique

Récemment, un accroissement de la densité de liaisons pendantes et la chute conséquente de la photoconductivité et de la conductivité à l'obscurité ont été observés en réchauffant des échantillons amorphes autour de la température de dépôt[14]. Un échantillon amorphe par conséquent contient des nombres différents de défauts à chaque température à condition que l'équilibre thermique soit établi. Ici, le temps de relaxation du système croît fortement avec des températures plus basses si bien que même avec des vitesses de refroidissement basses le système "gèle" dans sa configuration à une température caractéristique. Dans a-Si:H, l'équilibre thermique est atteint après environ 1s à 250° C, à 180° C ça prend à peu près 10 mn et à la température ambiante environ 5 ans. Des vitesses de refroidissement rapides ne permettent pas une relaxation du système et la photoconductivité et la conductivité à l'obscurité mesurées reflètent la densité de défauts à la température de recuit initial où le système était en équilibre thermique. La température de "trempe" T_f (f pour freeze-in) est definie comme la température où les courbes de refroidissement lent et rapide se rencontrent. Dans a-si:H, cette température semble être déterminée par la vitesse de diffusion de l'hydrogène car le processus d'équilibre passe par la migration d'hydrogène à travers la structure rigide du silicium. Des bas T_f reflètent une décroissance du temps de relaxation du système.

La température de trempe T_f est de 200°C pour a-Si:H. Elle diminue à la fois avec le dopage et l'alliage et atteint 150°C pour a-SiC:H (18% carbone), 140° C pour aSiGe:H,F, 130°C pour a-Si:H de type n et 80°C pour a-SiGe:H,F(2% germanium) de type p. La décroissance de T_f a été attribuée à la croissance du nombre de défauts, donnant plus de "canaux d'interaction" dans le système desordonné. La densité de défauts qui peuvent être "gélés" croît avec la température si bien que des liaisons faibles peuvent étre cassées à des températures élevées. Si la température de "trempe" est réduite ou si le système est à l'équilibre thermique pendant la fabrication de la cellule solaire, la densité de défauts gelés peut être

réduite. Suivant l'importance de cet effet dans les cellules pin, le refroidissement rapide des cellules recuites à des hautes températures pourrait être utilisé comme un traitement de prévieillissement des cellules solaires.

1.2.10. Effet de guérison

Une conséquence évidente des considérations présentées est la réduction de l'épaisseur de la couche intrinsèque. Des grands champs électriques augmentent l'extraction des porteurs et par conséquent réduisent la recombinaison. La perte d'absorption est mieux compensée par l'empilage des cellules minces en structures tandem ou triplet. Il y a des controverses pour savoir si la dégradation sous des intensités faibles de lumière pendant des temps longs équivaut à la dégradation sous des intensités élevées de la lumière à des temps courts. S'il y a moins de dégradation totale pour une basse intensité prolongée de la lumière, les exigences de la stabilité seraient certainement satisfaites dans des cellules tandem puisque la cellule large dans une structure tandem reçoît toujours moins de lumière que les cellules pin conventionnelles. Un important aspect dans la dégradation des cellules tandem est le rendement de la recombinaison des porteurs à l'intérieur de l'interface n/p. Des porteurs photoexcités qui ne se recombinent pas, affaiblissent le champ électrique et par conséquent augmentent la dégradation. Des couches "bloquantes" ont été suggérées pour surmonter ce problème.

Bien que le rôle des impuretés n'est pas parfaitement compris, des résultats expérimentaux ont montré que la réduction de la concentration d'oxygène dans les couches à 10^{18} cm^{-3} augmente la stabilité[15] (Sanyo). Par contre, un groupe de chercheurs de la société Xero[16] publiait qu'il n'y a pas de changement dans la densité des défauts due à la lumière pour des niveaux d'impurétés entre 10^{18}-10^{20} cm^{-3}. L'hydrogène, d'un côté, joue un rôle très important dans la stabilisation des liaisons faibles brisées (c'est à dire les liaisons pendantes métastables) en changeant sa position et de

l'autre côté il a été constaté que sa concentration est aussi la cause de la dégradation. Il a aussi été prévu d'incorporer des atomes de basse coordination qui ne changent pas de position de liaisons comme la fluorine, la chlorine et le selenium[17].

Dans des couches avec des faibles concentrations d'impurétés d'oxygène ($\approx 10^{18}$ cm^{-3}) la vitesse de dégradation croît avec le nombre de liaisons[18] de SiH_2. Ce genre néfaste de liaison d'hydrogène a été aussi observé à des interfaces SiC/Si[19] riches en hydrogène et la dégradation de la cellule a été principalement attribuée à l'interface. Solarex a aussi étudié la stabilité des interfaces dans des cellules pin à base de a-SiGe:H incluant des interfaces à base de a-SiC:H plus couche tampon à base de a-Si:H à la jonction p/i et une couche de a-Si:H-n au contact i/n. Toutes ces interfaces réunies augmentent la vitesse de dégradation. Cependant, la performance initiale était bien meilleure pour des cellules avec des interfaces de bonne qualité si bien qu'en dépit des vitesses de dégradation très élevées, le rendement à long terme était amélioré. Les meilleures cellules avec un rendement initial de 10,1% se dégradaient pour donner 6,7% après 795 heures d'illumination.

Des suggestions pour un traitement après dépôt comportent un recuit à tension inverse[20] où les cellules pin sont mises en tension inverse entre -8 et -2 V à environ 200° C (30 min). L'amélioration de V_{OC} et FF de plusieurs pourcents a été attribuée à l'augmentation des concentrations des dopants ionisés et du produit mobilité-temps de vie $\mu\tau$. Cependant aucun résultat sur la stabilité de ces améliorations n'a été présenté.

Nevin et al.[21] publiait un traitement sous lumière à impulsion à des températures élevées (160-200° C) qui ne semblaient pas affecter les caractéristiques photovoltaiques des cellules solaires pin mesurées, bien que la photoconductivité des couches simples tombe à 60%, la conductivité à l'obscurité par contre, reste inaffectée.

1.2.11. Transport des porteurs

La haute densité d'états dans la bande interdite a des effets sur le transport des porteurs. Ainsi on fait principalement la différence entre le transport dans des bandes et le transport par sauts sur des états localisés. Les différents types des transport sont représentés dans la figure (1-4)

.

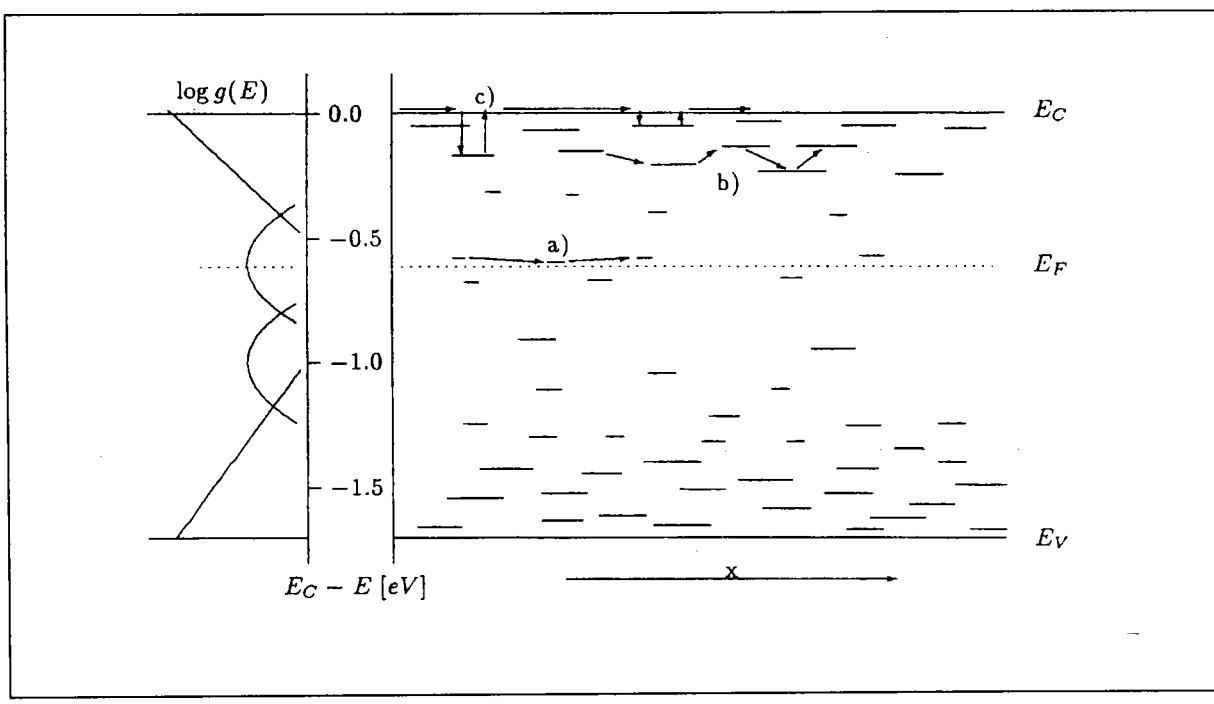


Fig.1-4 Différents régimes de transports dans a-Si:H:
a) Transport par sauts à domaine variable
b) Transport par sauts
c) Transport par piégeage multiple

Dans le cas de transport par sauts, les porteurs se deplacent à travers le processus tunnel entre les états localisés et la bande interdite. Selon la température, des états étendus ou énergétiques seront favorisés en cas des transitions tunnel.

Pour des températures très basses il n'y a pratiquement pas de porteurs libres dans les bandes et le transport des porteurs a lieu par sauts entre des états proches du niveau de Fermi[22]. Ainsi se trouvent l'état initial et l'état final à une distance différente, à énergie semblable (fig. 1-4a). Ce genre de transport est appelé „transport par sauts à domaine variable" et est analogue à la conductivité par les défauts dans les semiconducteurs cristallins.

La conductivité en fonction de la température est donnée par.

$$\sigma_D \propto \exp(\frac{A}{T^{\frac{1}{4}}}) \qquad (1\text{-}37)$$

A est une constante dépendante du matériau.

A des températures moyennes (10k<T<150k) c'est le saut du voisin le plus proche (fig. 1-4b).Ce genre de processus a surtout lieu dans les bords de bandes.Quand la température est supèrieure à 150 k, le transport dans les bandes est analogue à celui des semi-conducteurs cristallins. Mais comme la densité d'états est très élevée, elle a une grande influence sur le transport des porteurs. Ainsi les porteurs sont piégés par des états proches des bords de la bande et après un certain temps réémis (voir fig. 1-4c).
A cause de cela, le mouvement d'un porteur dans la bande est continuellement interrompu. Ce type de transport est appelé „transport par piégeage multiple". Dans ce régime de transport, la conductivité est une fonction qui a la forme suivante:

$$\sigma_D \propto \exp(\frac{E_F - E_Q}{kT}) \qquad (1\text{-}38)$$

Dans le cadre du modèle „transport par piégeage multiple" on peut diviser les états localisés en deux classes. D'une part, les positions de piégeage dans lesquelles la probalitité de réémission est plus grande que celle de la

recombinaison et d'autre part les centres de recombinaison dans lesquels la probabilité de recombinaison est plus grande.

On arrive à résoudre ce problème en introduisant des niveaux limites pour les éléctrons et les trous E_{dn}, E_{dp}, qui séparent les positions de piégeage et les centres de recombnaison[23]. Pour cela on ne considère parmi tous les états entre les bords des bandes et le niveau limite, que ceux qui agissent comme centres de piégeage et les autres comme centres de recombinaison.

La position du niveau limite est alors définie de façon que le temps de réemission,

$$t_r = \nu_0^{-1} \exp(\frac{\Delta E_t}{kT}) \qquad (1\text{-}39)$$

soit égal à la durée de vie de recombinaison τ. Dans l'équation (1-39), ν_0 est la fréquence du piège et ΔE_t est la profondeur énergétique des pièges dans la bande interdite.

1.3. Propriétés électroniques de a-Si:H

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. On 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, on est arrivé, 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} ($eVcm^3$)$^{-1}$ à environ $10^{16}(eVcm^3)^{-1}$. De cette façon on a réussi a améliorer la qualité du matériau de telle sorte qu'on puisse bien l'utiliser dans des applications semiconductrices. Les structures du silicium amorphe hydrogéné et du silicium cristallin sont représentées à la figure 1-5.

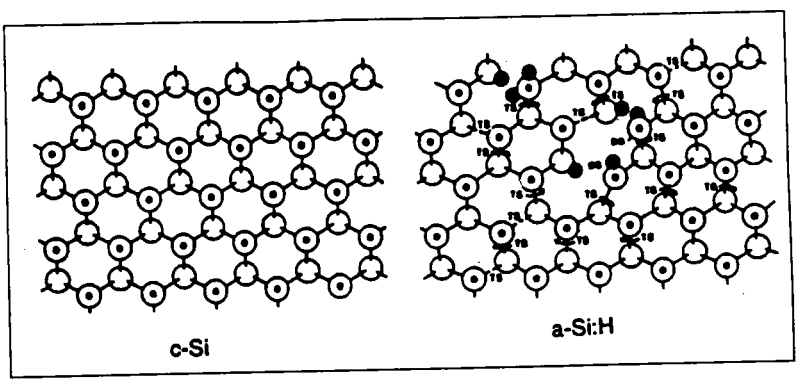


Fig. 1- 5: Structures du silicium cristallin et du silicium amorphe

Les états électroniques qui se trouvent entre la bande de valence et la bande de conduction sont, à l'opposé des états de bandes, localisés, c'est-à-dire que les porteurs dans ces états ne contribuent pas à la conductivité.

La structure exacte de la densité de défauts dans la bande interdite de mobilité a été dès le début l'objet d'intenses travaux de recherche. Pour l'étudier on a d'abord utiliser des méthodes de mesures électriques comme les mesures d'effet de champ[24,25,26], les mesures de capacité[27,28] et aussi les mesures de transport limité par charge d'espace (SCLC)[29]. Ces méthodes que nous avons aussi utilisées, ont l'avantage de pouvoir détecter la densité de défauts sur un grand domaine énergétique, mais pour étudier cette densité on a toujours besoin des structures des composants. Plus tard des méthodes de mesures optiques se sont avérées

plus performantes. Ce sont surtout les méthodes spectroscopiques de subbande qui se sont imposées, comme la méthode CPM (méthode du photocourant constant)[30] et la méthode PDS (spectroscopie de déflection photothermale) [31], comme ces méthodes peuvent directement s'appliquer à une couche. Mais malheureusement ces méthodes sont indirectes, car elles permettent seulement de mesurer les coefficients d'absorption de subbande. Par étallonage avec une autre méthode de spectroscopie on peut déduire par corrélation la densité de défauts à l'aide du coefficient d'absorption.

Ces étallonages se font avec la mesure de résonnance paramagnétique (ESR)[32,33] qui a toujours été appliquée depuis le début pour déterminer la densité de défauts dans le a-Si:H. La distribution de défauts dans la bande interdite de mobilité a été présentée à la figure 1. Au milieu de la bande interdite, on trouve d'états qu'on attribue aux défauts dans le réseau amorphe. 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 laison 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 $E_C - E_V = 1,7$ eV:

- $E_D^0 - E_V = 0,5eV$ ($E_C - E_D^0 = 1,2eV$) (1-40)

- $E_D^- - E_V = 0,8eV$ ($E_C - E_D^- = 0,9eV$) (1-41)

De l'étude de spectroscopie de subbandes à des films dopés, Pierz[34] 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 : $E_D^0 - E_V = 0{,}8$ eV (1-42)

- D^- dans un a-Si:H de type n : $E_D^- - E_V = 0{,}8$ eV (1-43)

- D^+ dans un a-SI:H de type p : $E_D^+ - E_V = 1{,}2$ eV (1-44)

Il est à remaquer 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.

Ces 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 parcequ'on a à faire à des films dopés différement et avec des défauts différents qui se trouvent à des différentes énergies.

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[35] et utilisée par Schumm[36] 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 gélée 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[37] 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 téneur en hydrogène, la téneur 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.
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}

$$U^0 = E_D - E_{wb} \qquad (1\text{-}45)$$

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^-.

$$U^+ = U^0 - (E_D - E_F) = E_F - E_{wb} \qquad (1\text{-}46)$$

$$U^- = U^0 - (E_F - E_D) + U_{eff} \qquad (1\text{-}47)$$

U_{eff} est l'énergie de corrélation qui agit sur le deplacement 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[38]. Kakalios, Street et Jackson[39] ont lié l'existense 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.

La position énergétique de défauts intervient dans les évaluations d'énergies de formation. On ne doit pas considérer que les défauts sont produits à une position bien définie dans la bande interdite, mais qu'il y a une répartition de défauts potentiels, appelés réservoir de défauts. En considérant un réservoir de défauts d'après la distribution gaussienne, Schumm[28] a calculé la distribution de défauts dans l'équilibre thermodynamique. Le résultat se trouve à la fig. 1-6 pour un a-Si:H non dopé. Ensuite le réservoir se divise en trois bandes:

- les défauts positivement chargés D^+ à :

$$E_V + 1{,}15\ eV = E_C - 0{,}6\ eV \qquad (1\text{-}48)$$

- les défauts négativement chargés D^- à :

$$E_V + 0{,}85\ eV = E_C - 0{,}9\ eV \qquad (1\text{-}49)$$

- les défauts non chargés D^0 aux environs de :

$$E_V + 0{,}85\ eV = E_C - 0{,}9\ eV \qquad (1\text{-}50)$$

La structure de défauts dans un a-Si:H non dopé est aussi dominée par des défauts chargés. Les défauts non chargés interviennent seulement avec une petite densité. Cette idée de distribution de défauts contredit l'interprétation admise jusqu'à présent qui dit qu'à E_C - 0,6 eV, les états D^- causent une bande de défauts localisés qui ont une corrélation avec les états D^0 en dessous du niveau de Fermi. Mais il y a des études expérimentales[40,41,42] qui indiquent que les états D^- se trouvent, non seulement dans un matériau de type n, mais aussi dans un a-Si:H non dopé, au milieu de la bande interdite. A la fig. 1-6, sont aussi représentés les états de défauts décalés de U_{eff}, qu'on obtient par inversion de charge.

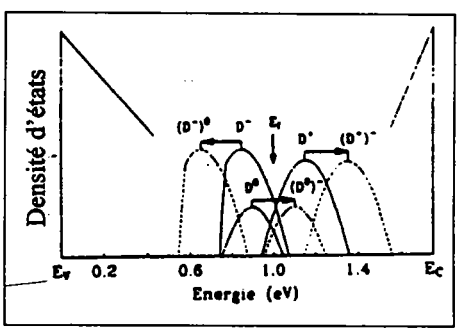


Figure 1-6: Représentation schématique de la densité d'états dans un a-Si:H non dopé d'après Schumm

Si le niveau de Fermi se deplace de la position d'équilibre intrinsèque à cause du dopage, ainsi varient les énergies pour la création de défauts. La structure de défauts devient par conséquent différente de celle du matériau intrinsèque. En deplaçant le niveau de Fermi en direction de la limite de la bande de conduction (type n), l'énergie de formation pour les états D^- diminue. Par conséquent la densité de défauts négativement chargés augmente et les défauts positivement chargés s'éliminent. Il se crée un maximum dans la densité de défauts au milieu de la bande interdite. Dans un matériau de type p, c'est tout à fait le contraire qui se produit. La densité d'états D^+ augmente et les états D^- sont éliminés si bien qu'un maximum de la densité de défauts se crée à E_C - 0,6 eV.

D'après le modèle de Schumm, la structure de défauts du matériau non dopé est une jonction coulante entre le film de type p et le film de type n.

Les positions de défauts chargés ne varient pas à cause de dopage, mais c'est leurs densités qui varient. Dans un matériau intrinsèque elles ont la même grandeur. Ici on n'a donc pas besoin d'expliquer le deplacement de niveau de défauts en cas de transition de matériau non dopé au matériau dopé. Pour des applications photovoltaiques, il est surtout important de considérer que la densité de défauts dépend seulement de la position du niveau de Fermi.

1.4 Propriétés optiques de a-Si:H

A cause de la structure desordonnée du réseau amorphe, les propriétés optiques de a-Si:H sont complètement différentes de celles du silicium cristallin.Ceci est surtout valable pour l'absorption optique. Celle du silicium amorphe est beaucoup plus élevée que celle du silicium cristallin, comme le silicium amorphe agit comme un semiconducteur direct.

Les propriétés optiques qui seront examinées dans ce travail concernent surtout l'absorption optique entre le domaine spectral ultraviolet (λ = 300 nm) et le domaine infrarouge (λ = 1500 nm). Dans ce domaine, l'absorption est determinée par les transitions électroniques d'états étendus dans la bande de valence vers la bande de conduction ou bien d'états de défauts vers la bande de conduction. Le comportement optique du matériau est entièrement décrit par ses constantes optiques. Celles-ci sont l'indice de refraction N et le coefficient d'extinction K, qui forment ensemble l'indice de refraction complexe N. N et K dependent de la longueur d'onde de la lumière incidente. L'indice de refraction N est lié à la vitesse de propagation de l'onde lumineuse et le coefficient K est une unité de mesure pour l'amortissement d'onde. L'indice de refraction complexe est défini comme:

$$\mathrm{N} = N(\lambda) - iK(\lambda) \qquad (1\text{-}51)$$

L'absorption optique est :

$$\alpha = \frac{4\Pi K}{\lambda} \qquad (1\text{-}52)$$

On peut definir optiquement et de manière complète un film si l'on connait l'indice de refraction complexe N et l'épaisseur du film.Les constantes optiques se laissent determiner de différentes manières. Selon le domaine spectral, on utilise l'éllipsométrie[43] ou bien on mesure la reflexion et la transmission totales des couches minces. Ce qui a été fait par nous-mêmes avec d'échantillons que nous avons fabriqués[44]. C'était des films en silicium et germanium amorphes non dopés (i-a-Si:H, i-a-Ge:H), des films en silicium amorphe de type n et de type p avec et sans couche tampon et des films en silicium microcristallin de type p (p-μc-Si:H) qui sont utilisés pour fabriquer des cellules solaires. Les résultats sont représentés à la fig. 1-7, 1-8, 1-9, 1-10. On voit clairement à la fig. 1-7 et1-9 la présence d'un maximun dans la courbe de l'indice de refraction. On appelle la dispersion anormale pour des longueurs d'onde à gauche de ce maximum et normale pour des longueurs d'onde plus grandes. Ce comportement dispersif de l'indice de refraction se laisse comprendre dans le cadre du modèle de mono-oscillateur. La position du maximum determine la fréquence de résonance de l'oscillateur et est une mesure de la polarisation du matériau.De ces résultats, on voit que ni le dopage, ni le degré de la critallinité n'influence la polarisation. Le coefficient d'extinction K est quasi une fonction monotone décroissante de la longueur d'onde (voir fig. 1-8 et 1-10).

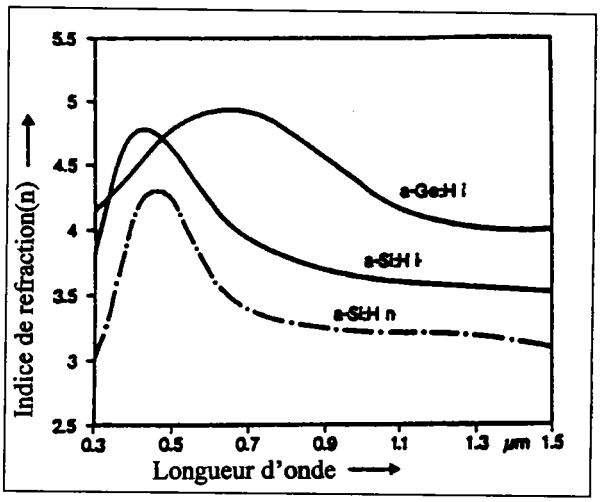


Figure 1-7 : Dispersion de l'indice de refraction de i-a-Si:H, n-a-Si:H et i-a-Ge:H

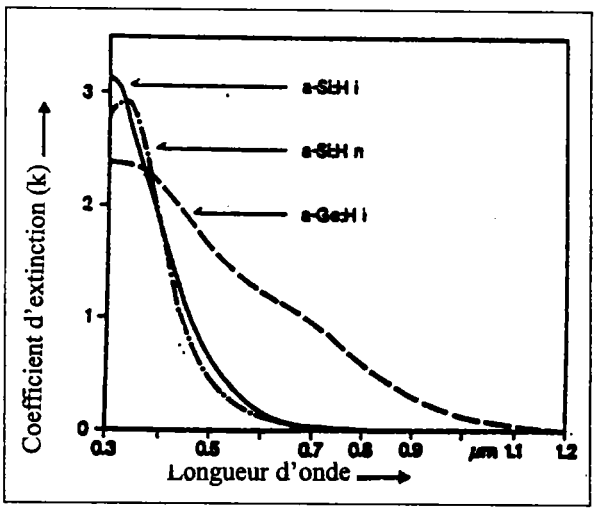


Figure 1-8 : Dispersion du coefficient d'extinction de i-a-Si:H, n-a-Si:H et i-a-Ge:H

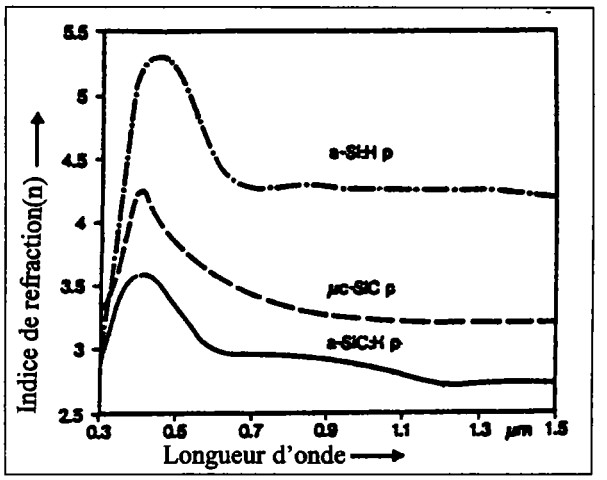


Figure 1-9 : Dispersion de l'indice de refraction de p-a-Si:H, p-a-Si:C:H et p-μc-Si:H

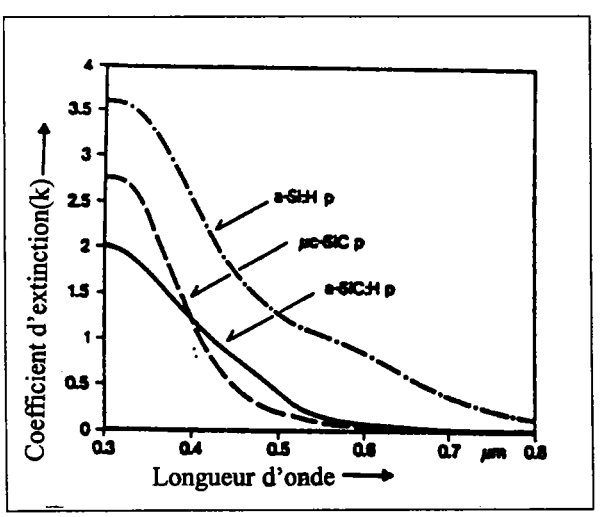


Figure 1-10 : Dispersion du coefficient d'extinction de p-a-Si:H, p-a-Si:C:H et p-μc-Si:H

Un paramètre optique très important des semiconducteurs est la distance optique des bandes E_{opt}. Pour le semiconducteur amorphe, la distance optique des bandes n'est pas facile à determiner, car la densité d'états aux bords des bandes ne s'ennule pas. Ça a pour conséquence que le

coefficient d'absorption ne disparaît pas à l'énergie de la distance des bandes. Pour le silicium amorphe, deux méthodes se sont imposées pour determiner la distance des bandes optique. C'est d'un côté le plan de Tauc[45] 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}. Aux fig. 1-11 et 1-12 est représenté le planc de Tauc pour les couches des Fig. 1-8 et 1-10. Les évaluations des distances des bandes optiques sont recapitulées au tableau 1-1.

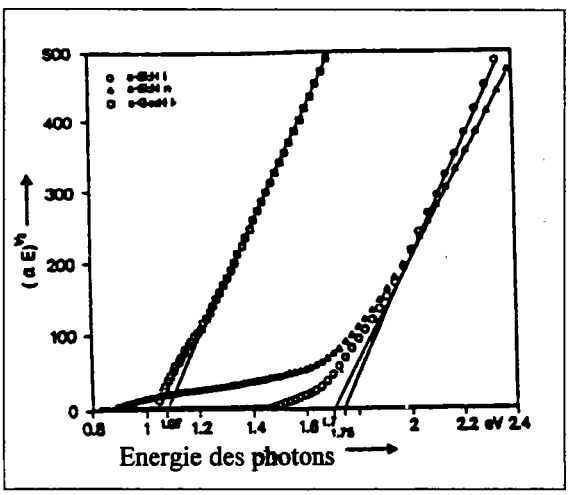


Figure 1-11 : Plan de Tauc des couches i-a-Si:H, n-a-Si:H et i-a-Ge:H

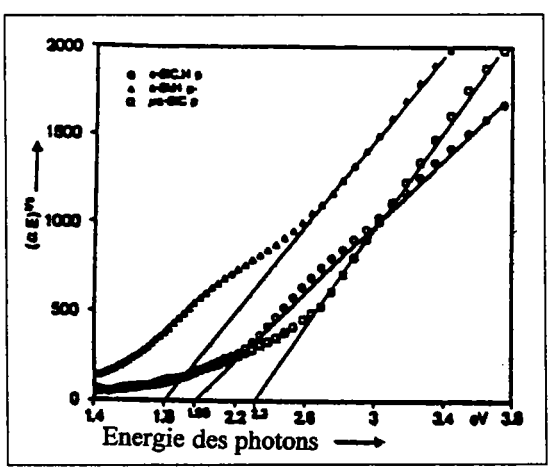


Figure 1-12 : Plan de Tauc des couches p-a-Si:H, p-a-Si:C:H et p-μc-Si:H

	E_g(Tauc) [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 1-1 : Distance des bandes optique calculée d'après le plan de Tauc et par la méthode E_{04} pour différentes couches amorphes.

1.5 L'effet Staebler-Wronski

Cet effet cause beaucoup de problèmes pendant le développement des cellules solaires à base de silicium amorphe. Il a été decouvert en 1977 par Staebler et Wronski[46]. Le phenomène suivant a été décrit par cet effet: si l'on éclaire le silicium anorphe avec de la lumière blanche de 100 mW/cm^2, la photoconductivité et la conductivité à l'obscurité du matériau decroissent considérablement. Les valeurs initiales de la conductivité se laissent se retablir par un processus de trempe à 180°C en 30 mn. Ce phenomène est représenté à la fig. 1-13.

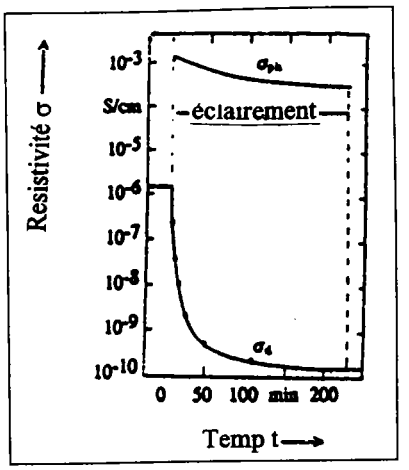


Fig. 1-13 : Représentation de l'effet Staebler-Wronski

Depuis la decouverte de cet effet, plusieurs travaux ont été réalisés relatifs à la dégradation sous lumière. Des résultats suivants ont été obténus :

- L'effet Staebler-Wronski apparaît surtout dans un matériau non dopé. Il n'apparait pas dans des couches dopées si la concentration du dopage est très élevée.

- Les valeurs initiales se laissent de nouveau restaurer par trempe à des températures de plus de 150°C pendant environ une demie heure.

- Le vieillissement agit surtout sur les propriétés électroniques du matériau. Les propriétés optiques ne varient pas.

- La baisse de la conductivité à l'obscurité va de paire avec le deplacement du niveau de Fermi en direction du milieu de la bande interdite.

- Le nombre d'états du centre de la bande interdite augmente considérablement après vieillissement.

- Le vieillissement se produit non seulement sous lumière, mais aussi par injection de courant[47] et par irradiation en keV[48].

• En général la densité de défauts croît toujours quand des paires électron-trou recombinent. Le piégeage de seulement une sorte de porteur ne cause pas de dégradation[49].

Les propriétés électroniques et optiques sont déterminées par les structures de défauts entre la bande de valence et la bande de conduction. C'est pour cela que la croissance de défauts doit être considérée comme l'effet principal du vieillissement. Les autres phénomènes sont à considérer comme conséquences de cette croissance. Les modèles servant à décrire le mécanisme du vieillissement doivent pour cette raison, avoir comme but d'expliquer aussi bien de manière électronique que microscopique les variations dans la structure de défauts. Mais comme il n'existe pas un modèle global, ces modèles se divisent en modèles électroniques et microscopiques. Ces modèles seront décrits et comparés dans les chapitres suivants. Le critère décisif, c'est le résultat expérimental qui prouve que la densité de défauts se sature quand on vieillit le matériau à base de a-Si:H sous lumière[50,51].

1.5.1 Modèles électroniques de vieillissement

a) Modèle de piégeage de Adler

Le premier modèle électronique de dégradation a été décrit par Adler[52]. Ce modèle considère que le matériau à base de a-Si:H est inhomogène et contient des domaines dans lesquels les défauts possèdent une énergie de corrélation effective et négative ($U_{eff} < 0$). C'est pour cela que des défauts chargés et sans spins D^+ et D^- se forment . Les électrons et les trous photocréés sont piégés par ces défauts. Il se crée des états neutres D^0.

$$D^+ + e^- \rightarrow D^0 \qquad (1\text{-}53)$$

$$D^- + h^+ \rightarrow D^0 \qquad (1\text{-}54)$$

Un rearrangement structurel de l'angle de liaison est aussi lié avec ces réactions. Ce rearrangement stabilise la configuration métastable. Le processus de guérison par trempe est une reconfiguration à travers une barrière énergétique. Cette reconfiguration peut être par exemple formée de telle sorte que les atomes voisins soient obligés de coopérer. L'hypothèse qui considère qu'il y a des domaines dans lesquels les défauts possèdent une énergie de corrélation négative a toujours été contestée. Mais ceci n'est pas vraiment le point central du modèle. Ce qui est important c'est l'existence de défauts chargés. Il a été prouvé avec le calcul d'équilibre thermodynamique de la structure de défauts de Schumm[53] que les défauts chargés existent déjà dans un a-Si:H non dopé quand l'énergie de corrélation est partout positive. Branz, Crandall et Silver[54] ont reactualisé le modèle de Adler sur cette base. Ils ont représenté la guérison thermique de telle sorte que les porteurs piégés soient thermiquement excités et que les défauts chargés se forment de nouveau. La saturation de la densité de défauts métastable a, dans ce modèle, deux causes. D'un côté le reservoir de défauts chargés peut s'épuiser, de l'autre la génération de défauts peut s'équilibrer à cause de la guérison thermique. La première cause a surtout lieu à des basses températures , pendant que la seconde a surtout lieu à des hautes températures. Ce modèle ne donne pas beaucoup d'explications sur la cinétique de création de défauts.

b) Le modèle de recombinaison de Stutzmann, Jackson et Tsai (SJT)

Le modèle de vieillissement de Stutzmann, Jackson et Tsai se base sur l'hypothèse que les niveaux de défauts prennent naissance par recombinaison non rayonnante des porteurs photocréés dans les états de queue[55]. Le taux de génération de défauts est par conséquent considéré comme proportionnel au produit d'électrons et de trous photocréés, si bien que l'équation de taux s'écrit

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = C_{SW} A_t n p \qquad (1\text{-}55)$$

A_t est la probabilité avec laquelle une transition de recombinaison se produit entre deux états de queue et C_{SW} est la probabilité avec laquelle une telle transition crée un défaut. Les porteurs photocréés n et p ne sont pas simplément donnés par le taux de génération, mais on doit considérer qu'ils peuvent être piégés par les états dans la bande interdite mobile. Ces transitions sont représentées à la fig. 1-14.

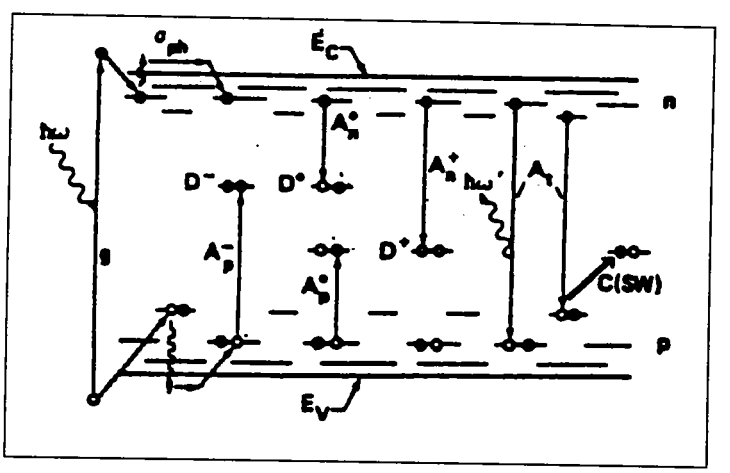


Figure 1.14 :Représentation schématique de génération et recombinaison des porteurs excédentaires (d'après SJT).

Stutzmann, Jackson et Tsai considèrent les transitions de la laison pendante comme les plus dominantes parmi les nombreuses transitions possibles. Ils ont supposé que les transitons d'états de queue dans les états de la liaison pendante se produisent avec les probabilités A_n et A_p pour les électrons et les trous et que ces transitions représentent une transition concurrente pour la transiton queue-queue non rayonnante. Comme la création de défauts augmente la probabilité pour la recombinaison sur la densité de défauts, le processus de création de défauts se limite de ce fait de lui-même[56]. L'équation de taux pour la création de défauts s'écrit donc, d'après Stutzmann, Jackson et Tsai:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = C_{SW} \frac{A_t G^2}{A_n A_p} \frac{1}{N_D^2} \frac{4}{(1+\sqrt{1+4A_t G / A_n A_p N_D^2})^2} \quad (1\text{-}56)$$

Cette équation de taux a deux régimes limites[57]. Pour une faible intensité de lumière pendant le vieillissement (petit G), le terme $S = (4A_tG / A_nA_pN^2_D)$ est très petit et le taux de génération est proportionnel à $1/N^2_D$.

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = C_{SW} \frac{A_t G^2}{A_n A_p} \frac{1}{N_D^2} \quad (1\text{-}57)$$

Dans ce cas, la solution de l'équation de taux devient, en négligeant la densité de défauts initiale N_0 :

$$N_D(t) = (3C_{SW} \frac{A_t}{A_n A_p})^{1/3} G^{2/3} t^{1/3} \quad (1\text{-}58)$$

Pour les hautes intensités de lumière, c'est G qui diminue et S devient très grand. La création de défauts est alors proportionnelle au taux de génération et est indépendante de N_D.

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = C_{SW} G \quad (1\text{-}59)$$

Ceci conduit à une dépendance liniaire de la densité de défauts.

$$N_D(t) = N_0 + C_{SW} G t \quad (1\text{-}60)$$

Jusqu'à présent on a considéré que la génération de défauts.

La guérison thermique de défauts est considérée comme un procédé thermique activé avec une équation de taux :

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = -\nu_0(N_D - N_0)\exp(-\frac{Ea}{kT}) \qquad (1\text{-}61)$$

E_a est l'ènergie d'activation pour la guérison de défauts; N_0 la densté initiale de défauts; ν_0 le préfacteur de fréquence, qui correspond au nombre d'éssais de guérison par unité de temp; T la température et k la constante de boltzmann. Si l'on prend en considération ce terme dans l'équation de taux, ainsi on peut décrire la cinétique de défauts jusqu'à l'équilibre entre la génération et la guérison. Par des solutions numériques, Gorn et al[57] ont démontré que la saturation de la densité de défauts se produit seulement par l'équilibre entre la création de défauts et la guérison thermique. Le taux de saturation dépend de la température, mais la saturation apparaît aussi à la température ambiante. La dépendance de la densité de défauts de saturation de la température avait déjà été prouvée expérimentalement par Jackson et Stutzmann[58]. Mais c'est le seul mécanisme qui cause la saturation. L'idée du processus qui se limite de lui-même, cette idée qui a conduit à la loi de $t^{1/3}$, conduit seulement à la saturation quand la probabilité de transition pour la recombinaison non rayonnante queue-queue devient plus petite. Mais ceci n'est pas explicitement considéré dans ce modèle.

c) La cinétique exponentielle allongée de création de défauts

Les modèles électroniques déjà décrits ont été faits à partir de l'idée bien connue de la création de défauts. Redfield[59] a développé un modèle à partir d'une idée complètement différente. Ici, il a considéré que l'état métastable d'un défaut se trouve à un niveau énergétique plus haut que l'état de base stable et qu'entre ces deux états se trouve une barrière énergétique. Pour décrire cette situation, il a considéré un diagramme de configuration comme indiqué à la fig.1-15.

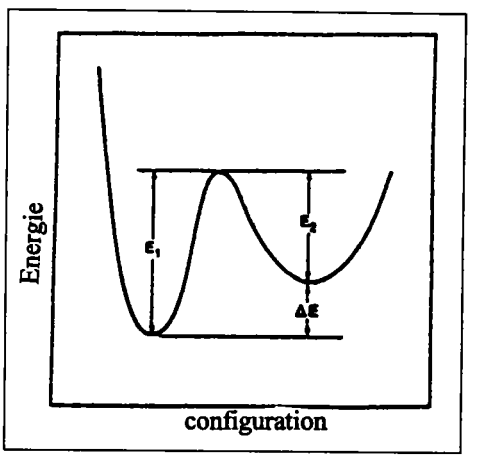


Figure 1-15 : Diagramme de configuration d'un système à deux niveaux

Ce diagramme se compose de deux creux d'une courbe. Les défauts métastables N_D sont à l'occupation 2. A l'état 1 se trouvent des états qui peuvent créer des défauts. Ce sont des états latents N_L. Le système doit être extérieurement fermé si bien que le nombre total de défauts N_T, qui participent au processus de vieillissement, soit constant. $N_T := N_L + N_D$. Il n'est pas à exclure que le nombre total de défauts N_T dépende des conditions de préparation, mais pour un échantillon donné, N_T est une constante. Les transitions entre les états 1 et 2 peuvent être excitées de deux manières: excitation thermique et excitation par l'énergie liberée par piégeage d'électrons ou par recombinaison d'électrons et de trous. Comme ces deux excitations peuvent normalement induire des transitions dans les deux directions de la barrière, l'équation totale du taux pour décrire la cinétique se compose de quatre termes:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = C_1 N_L G - \nu_2 N_D - C_2 N_D G - \nu_1 N_L \qquad (1\text{-}62)$$

ν_1 et ν_2 sont des coefficients thermiques de transition, ils ont la forme suivante:

$$\nu_I = \nu_{i0}\exp(-E_i/kT)\,, \quad (i = 1, 2) \tag{1-63}$$

C_1 et C_2 sont des coefficients de taux pour les transitions induites par recombinaison. G est le taux de génération des porteurs et correspond à l'intensité de la lumière pendant la dégradation. En recapitulant les constantes, l'équation de taux se simplifie de manière suivante:

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = \sigma - \rho N_D \tag{1-64}$$

avec

$$\sigma = (C_1 G + \nu_1) N_T \tag{1-65}$$

$$\rho = (C_1 + C_2) G \nu_1 + \nu_2 \tag{1-66}$$

La solution de l'équation est une simple loi exponentielle

$$N_D(t) = N_0 \exp(-t/\tau) + N_S(1 - \exp(-t/\tau)) \tag{1-67}$$

avec $\tau^{-1} = \rho$ (1-68)

$N_S = \sigma / \rho$ (1-69)

Avec cette solution on peut d'abord analyser la densité de défauts métastable en fonction de la température à l'état stationnaire. Cette fonction est représentée à la fig.1-16

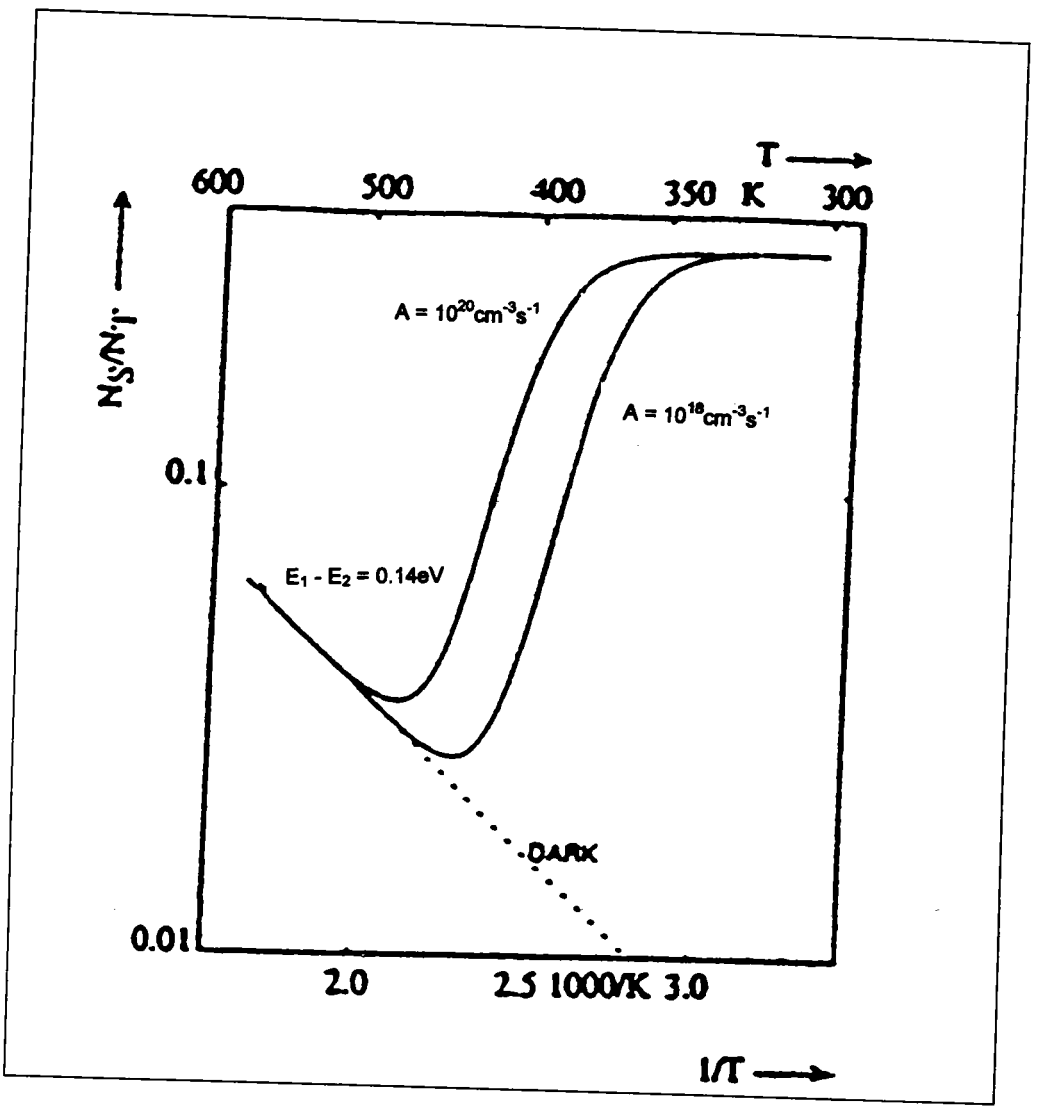


Figure 1-16: Dépendance de la température des défauts métastables à l'état stationnaire

Pour des températures basses, les deux coefficients thermiques ν_1 et ν_2 sont négligeables. Dans ce cas $N_S = N_T C_1 / (C_1 + C_2)$ est par conséquent indépendant de la température. Le taux de saturation est determiné dans les deux directions par l'équilibre de transitions induites de la recombinaison. Quand la température augmente, le processus de transition thermique devient plus fort. Comme $\nu_2 >> \nu_1$, car le mécanisme de guérison thermique est plus fréquent que le processus de génération thermique, la densité de défauts de saturation N_S décroit très rapidement à

cause de la guérison. Pour des très hautes températures, le processus d'excitation thermique domine tandis que les transitions de recombinaison induites sont négligeables. Dans ce cas $N_S \approx N_T \nu_1 / \nu_2$ ce qui conduit de nouveau à l'accroissement de la densité de saturation quand la température augmente. Dans l'obscurité (G = 0), seules les transitions excitées thermiquement ont lieu. Dans ce cas le comportement activé de la densité de saturation, qui a été observé à des hautes températures, est valable dans tous les domaines de températures. Jusqu'à présent on a considéré que les coefficients de taux sont constants. Mais la loi exponentielle ne donne pas correctement la cinétique de dégradation, car l'accroissement de la densité de défauts se produit beaucoup plus lentement. Kakalios et al[60] ont trouvé que la relaxation du silicium amorphe se produit d'un état de non équilibre gélé en état d'équilibre selon la loi exponentielle allongée. Ce comportement exponentiel allongé est dû à la diffusion dispersive de l'hydrogène dans le a-Si:H. D'une manière analogue, on peut considérer aussi la guérison d'états vieillis métastables en états guéris comme relaxation d'états de non équilibre. La constante de temp pour la relaxation d'un état de non équilibre gélé correspond aux environs de six ordres de grandeurs à celle de la guérison d'un état vieilli sous lumière[61]. Le processus de relaxation correspond à la transition excitée thermiquement de l'état 2 en état 1. Comme le modèle de Redfield a été fait de manière symétrique en ce qui concerne les transitions, on peut supposer que la génération et la recombinaison sont décrites par le même facteur dispersif[62]. L'équation de taux devient alors:

$$\frac{\partial N_D}{\partial} = \left(\frac{t}{p}\right)^{\kappa} (\square - G N_D) \qquad (1\text{-}70)$$

p est la période caractéristique liée au processus de dispersion physique et κ est le paramètre caractéristique de la dispersion. L'équation de taux peut être complètement intégrée et livrer la solution:

$$N_D = N_S - (N_S - N_0) \exp(K t^{\beta}) \qquad (1\text{-}71)$$

avec

$$N_S \equiv G' / D' \tag{1-72}$$

$$N_0 \equiv N (t = 0) \tag{1-73}$$

$$\beta \equiv 1 - \kappa \tag{1-74}$$

$$K \equiv D' p^{(1-\beta)} / \beta \tag{1-75}$$

Avec la définition $K \equiv \tau^{-\beta}$ on obtient:

$$N_D(t) = N_S - (N_S - N_0) \exp [- (t / \tau)^{\beta}] \tag{1-76}$$

Cette solution donne de nouveau le comportement exponentiel allongé. Si l'on prend pour β, la même valeur que Kakalios a trouvé dans ses expérimentations de relaxation, ainsi beaucoup d'expériences de vieillissement se laisseraient décrire par cette loi si l'on adapte simplement τ[63,64]. Quelques exemples sont représentés à la fig.1-17.

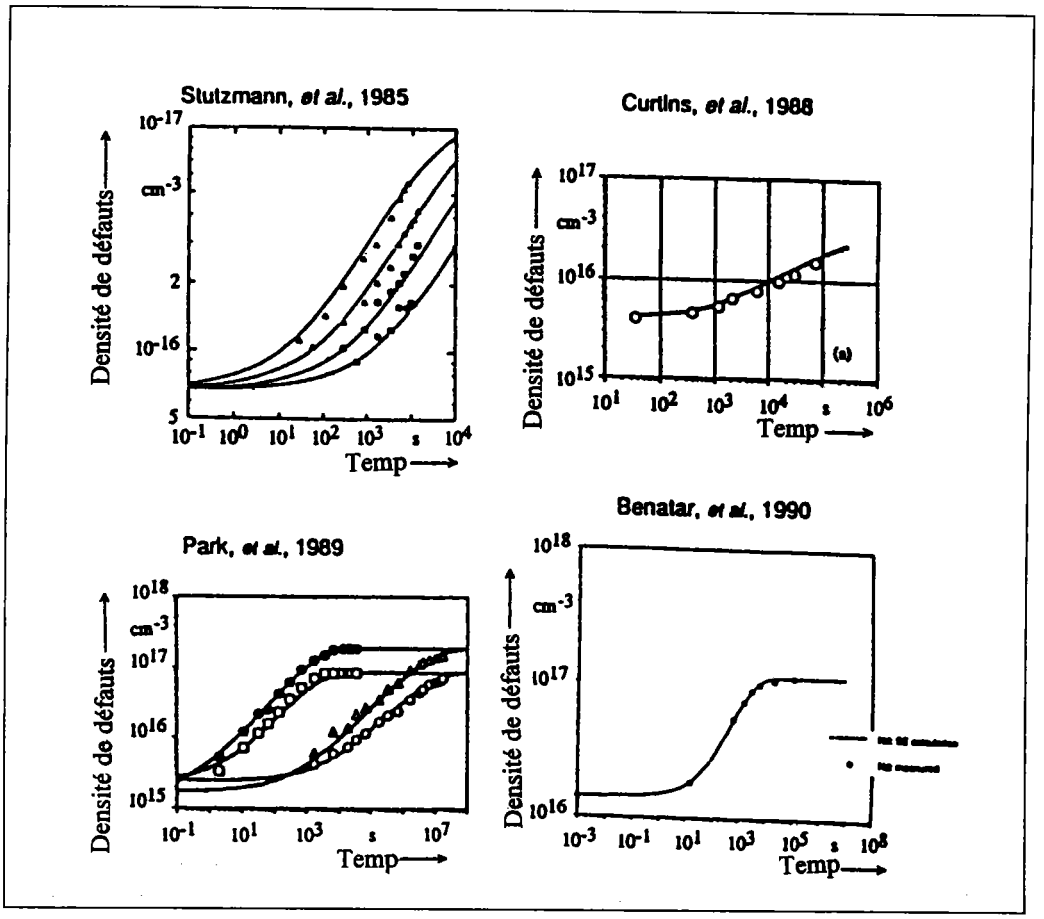


Figure 1-17: Caractéristiques de vieillissement mesurées avec des lois exponentielles allongées correspondantes.

1.5.2 Modèles microscopiques de vieillissement

La nature microscopique de la formation de défauts métastables est très difficile à comprendre. Comme la structure du réseau est très compliquée, il n'est pas facile d'avoir des résultats expérimentaux pour former des modèles microscopiques. Malgré cela, des analogies à d'autres matériaux bien connus ont conduit à resoudre ce problème. Deux classes de modèles se sont établis: les modèles intrinsèques, c'est à dire sans participation d'atomes étrangers et les modèles extrinsèques avec la participation d'atomes étrangers.

a) Transformation des liaisons faibles en défauts

Le modèle, qui a déjà depuis longtemp été discuté comme base pour la formation de défauts métastables considère que les défauts prennent naissance par la cassure de liaisons faibles[65]. Dans ce cas , le vieillissement est un phénomène intrinsèque. A l'opposé des modèles d'équilibre décrits plus haut, la formation de défauts sous lumière se produit en dessous de la température de transition vitreuse. On doit nécessairement fournir de l'énergie pour la formation de ces défauts. La formation de ces défauts a été supposée de la faHon suivante:sous lumière le matériau amorphe produit des électrons et des trous. Ces électrons et trous sont piégés dans la queue de bande de valence et dans celle de bande de conduction. Le piégeage de trous dans la queue de bande de valence signifie qu'un trou se place dans une liaison Si-Si faible. Le piégeage d'électron dans la queue de bande de valence signifie qu'un électron quitte la liaison faible Si-Si et se place dans la bande de valence. Par conséquent la liaison Si-Si devient encore plus faible et se casse. Il se crée une liaison pendante positivement chargée et une liaison pendante neutre qui se trouvent l'une à côté de l'autre. Pendant que Müller[66] pensait que le piégeage de trous photocréés comme suffisant pour la cassure des liaisons faibles Si-Si, Stutzmann et al[67] demontraient par des mesures de resonnance paramagnétique (ESR) que ce processus n'est seulement possible que pour très peu de liaisons faibles. L'énergie nécessaire manquante est fournie par la recombinaison non rayonnante de paires électron-trou.

Ce complexe, composé d'un défaut positif et d'un défaut neutre est instable, car l'état de défaut chargé peut soit libérer un trou ou piéger un électron. Dans les deux cas, deux défauts neutres prennent naissance et ces défauts peuvent de nouveau se recombiner et former une liaison faible. Au total aucun défaut supplémentaire n'est créé.

Considérons maintenant un réseau amorphe de telle sorte que beaucoup d'atomes de silicium, qui se trouvent dans une liaison faible, aient une liaison Si-H dans une autre branche de la liaison. Dans ce cas, l'hydrogène peut se placer entre les deux défauts après la cassure de la liaison Si-Si.

De cette façon le complexe se divise et se stabilise. D'après Stutzmann, ce placement d'hydrogène a lieu par des processus supplémentaires de rearrangement dans le réseau amorphe, alors que d'après Müller, c'est l'énergie libre de la recombinaison non rayonnante de paires électron-trou qui est utilisée pour placer cet hydrogène. Dans les deux cas , l'hydrogène est l'élement central de la formation de défauts. La configuration avant et après la formation de défauts est représentée à la fig.1-18.

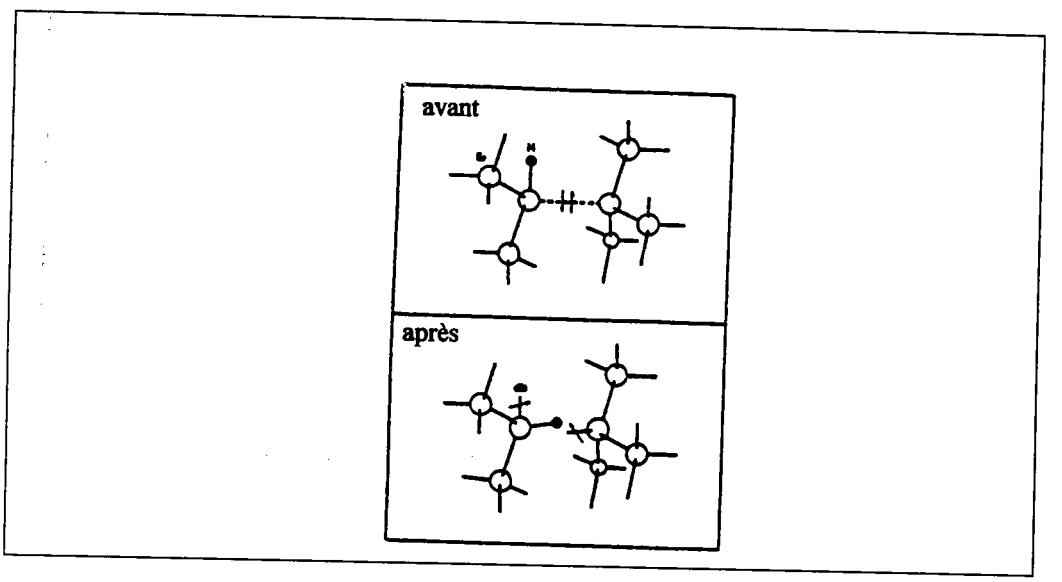


Figure 1-18: Configuration du réseau amorphe avant et après la formation de défauts.

b) Formation de défauts par diffusion d'hydrogène

Le modèle microscopique de défauts proposé par Jackson[68,69], stipule qu'il y a dans le réseau amorphe des configurations dans lesquelles des défauts peuvent se créer, quand un atome d'hydrogène s'approche de ces configurations. De telles configurations peuvent aussi être des liaisons faibles Si-Si. Dans ce cas, le modèle de Jackson représente un élargissement du modèle déjà décrit de Stutzmann.

Le point central de ce modèle, c'est que le taux de formation de défauts est défini par la diffusion d'hydrogène dans le réseau amorphe.

Cette hypothèse a été expérimentalement prouvée par la dégradation qui est décrite par une loi exponentielle allongée. Cette loi utilise le même paramètre d'étirage comme celui qui a été trouvé à la relaxation de a-Si:H d'un état gélé dans l'équilibre par le transport dispersif de l'hydrogène. Un schéma simplifié sur la création de défauts métastables est représenté à la figure 1-19.

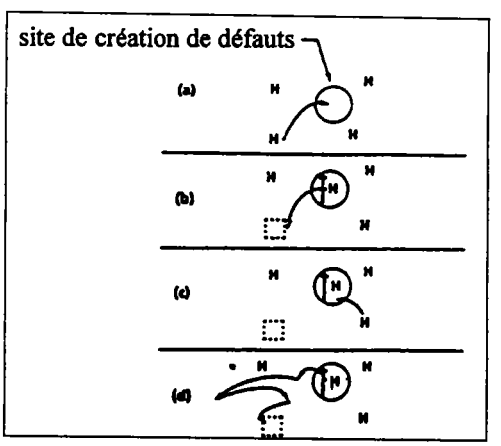


Figure 1-19: Schéma simplifié pour représenter la formation et la guérison des défauts métastables.

La formation de défauts se produit par diffusion d'hydrogène dans une configuration (fig.1-19a). La guérison se fait également par diffusion d'hydrogène. Dans ce cas, trois réactions peuvent se réaliser: d'abord la réaction qui crée le défaut peut se produire à rebours (fig.1-19b), ensuite un autre atome d'hydrogène neutralise un défaut (fig.1-19c) ou bien la diffusion d'hydrogène se neutralise par un défaut à travers un autre canal de diffusion comme à la formation de défauts (fig.1-19d).

Il reste maintenant à savoir le rôle que jouent les porteurs excédentaires dans la formation de défauts. Le premier effet ,c'est que le quasi niveau de Fermi se deplace vers les bords des bandes. Il résulte que l'énergie pour la formation de défauts diminue. En plus la diffusion d'hydrogène se renforce par un accroissement de la densité des porteurs excédentaires. Ceci est prouvé par des expériences de diffusion d'hydrogène dans différents films dopés[70]. Ces deux effets facilitent la formation de défauts métastables par l'accroissement de la densité de porteurs excédentaires d'après le modèle de diffusion d'hydrogène.

Il reste maintenant enfin à expliquer à quoi ressemble les configurations qui produisent des défauts à l'aide de l'hydrogène. La formation de défauts d'une liaison faible est représentée à la fig.1-20.

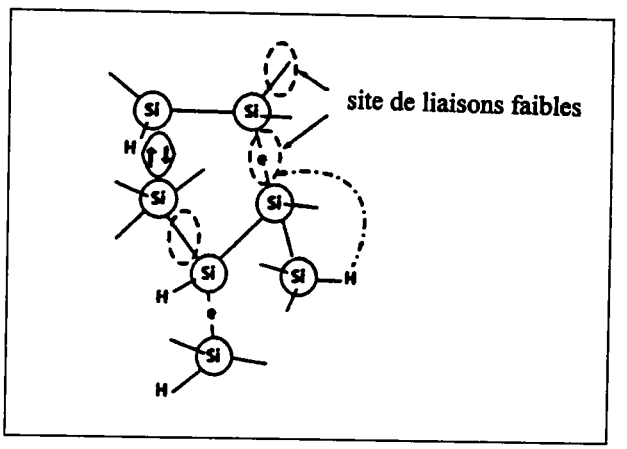


Figure1-20: Configuration possible pour la création de défauts métastables selon le modèle de diffusion d'hydrogène.

L'hydrogène diffusé laisse d'abord à sa place d'origine une liaison pendante et produit à partir de la liaison faible une deuxième liaison pendante. Ceci ne peut se passer que quand un électron est aussi piégé dans l'état de queue de bande appartenant à la liaison faible Si-Si.
Une autre configuration est représentée à la fig.1.21. Cest le complexe H^*_2[71].

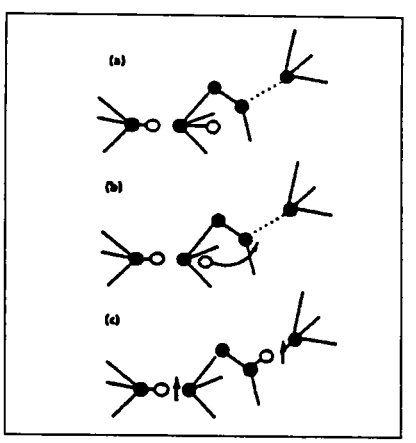


Figure 1-21: Le complexe H^*_2 pour la formation des défauts métastable d'après le modèle de diffusion d'hydrogène.

A cette configuration, un atome d'hydrogène se place sur un site de liaison centrée entre deux atomes de silicium et un atome d'hydrogène dans un tetrahède interstitiel. Ce complexe capte des porteurs et forme des atomes d'hydrogène impairs qui diffusent dans des liaisons paires Si-Si faibles, celles-ci se cassent et produisent des défauts.

c) Le modèle " Deux sites rehybridisés " (DSR)

A l'opposé de deux modèles de vieillissement intrinsèques décrits ci-dessus, Redfield a développé un modèle extrinsèque qui se base sur l'existence d'atomes étrangers dans le réseau amorphe. La première hypothèse de ce modèle supposait que les atomes étrangers pouraient être des défauts latents, que Redfield avait introduit pour réaliser ce modèle. Cette hypothèse a ensuite été utilisée par Chadi et Chang[72], qui ont décrit un centre DX dans AlGaAS. D'après Redfield ce centre DX a beaucoup de points communs avec la liaison pendante dans a-Si:H[73].

A l'aide de ce centre DX, Redfield a introduit l'existence d'un centre DSR dans le silicium amorphe. Ce centre DSR peut par exemple être un atome de dopage.Dans son état initial (fig.1-22a), cet atome est quatre fois coordonné, comme il se place dans une liaison Si. Dans cette configuration, ce centre est chargé et le porteur excédentaire est reémis aux états étendus. Ceci est représenté à la fig.1-22a.

1.5.3 Conclusion

Les modèles décrits dans ce chapitre représentent de nos jours les modèles de vieillissement les plus discutés. De ces modèles on peut affirmer qu'aussi bien l'amorphicité que la présence de l'hydrogène sont responsables de la dégradation sous lumière. La structure amorphe présente des liaisons faibles Si-Si et l'hydrogène agit soit comme stabilisateur de défauts ou bien induit la formation de défauts. D'après ceci, l'effet Staebler-Wronski est intrinsèque. Pour mieux comprendre ce phénomène, les propriétés de l'hydrogène dans le silicium doivent être séparées de celles du silicium amorphe. Ceci est possible quand on essaie d'abord de comprendre le rôle de l'hydrogène dans c-Si, ce qui est aujourd'hui sujet à d'intenses travaux dans beaucoup d'instituts de recherche[76].

Le modèle extrinsèque de Redfield donne beaucoup d'espoir pour réduire ou même faire complètement disparaître l'effet Staebler-Wronski par des procédés de disposition appropriés. Mais malheureusement aussi dans ce modèle, l'hydrogène joue un rôle très important, car des travaux sur le silicium cristallin ont prouvé que c'est surtout l'hydrogène dans des complexes contenant des atomes étrangers qui détermine les propriétés électriques du c-Si. Spécialement avec du carbone comme impureté, l'hydrogène est capable de former un profond donneur qui peut disparaître par inversion de charge[77,78].

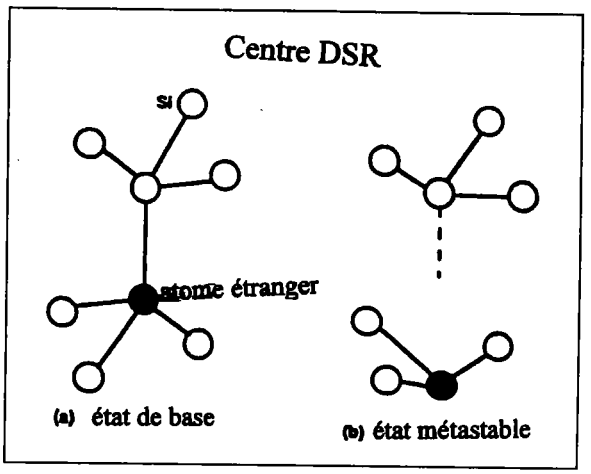


Figure 1-22: (a) Configuration stable et (b) configuration métastable du centre DSR

A l'état métastable (fig.1-22b), une liaison d'atome de dopage est cassée et quelque chose s'est éloigné du partenaire de liaison Si. Dans cette configuration, l'atome de dopage est seulement trois fois coordonné et est devenu neutre par piégeage de porteur. La fonction d'onde est rehybridisée de la configuration sp^3 en une configuration sp^2.

Il est à noter que dans ce modèle la cassure de la liaison se fait par piégeage de porteur. Ici aucune liaison Si-Si ne se casse, mais c'est la liaison entre un atome Si et un atome étranger quatre fois coordonné qui se casse et ce dernier devient ensuite trois fois coordonné.

Pour un a-Si:H légèrement dopé, ces atomes étrangers se laissent identifier avec les atomes de dopage. Surtout le phosphore peut se présenter à la fois trois fois et quatre fois coordonné dans le réseau amorphe et que la variation de la coordination se passe à l'aide de la lumière[74]. Mais il est très difficile de dire dans un a-Si:H non dopé quel atome étranger peut former le centre DSR. Comme il doit être un atome qui peut être à la fois trois fois et quatre fois lié, Redfield favorisait le carbone comme impureté possible[75].

2. Fabrication

2.1. Introduction

La technique employée pour fabriquer les matériaux étudiés dans cette thèse est la méthode de dépôt chimique en phase vapeur PEVCD.

Les échantillons ont été fabriqués au département Production de la société Phototronics Solartechnik GmbH à Munich sous la direction de Peter Lechner.

Le réacteur utilisé pour la production de ces cellules est un réacteur à cinq chambres utilisant la technique de dépôt par plasma RF représenté à la fig.2-1.

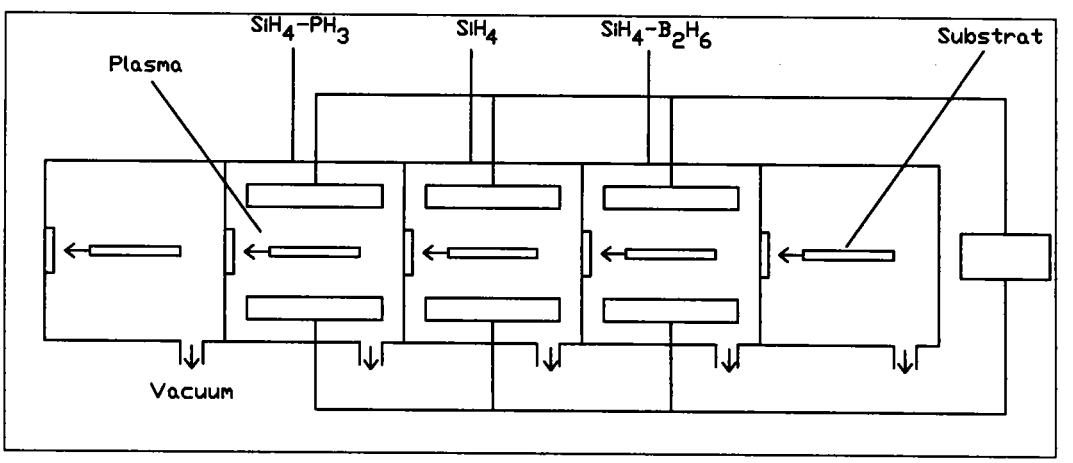


Figure 2-1: Réacteur de décharge à couplage capacitif RF à usage industriel.

Le développement rapide ces dernières années dans la technologie photovoltaïque du silicium amorphe a sucité l'intérêt de

l'industrialisation de la technique de dépôt par procédé plasma RF des photophiles. A la conférence de Grenoble en 1981, Kuwano et Ohnishi de la compagnie Sanyo décrivaient ce qui est probablement devenu le premier réacteur à usage industriel de dépôt du silicium amorphe.

Le système se compose de 5 chambres reliées par des pompes à vide. Des tablettes contenant des substrats sont placées dans la première chambre à droite et ensuite elles passent dans les 3 chambres centrales dans un procédé continuel c'est à dire la couche p, la couche intrisèque et la couche n pour former une jonction photovoltaïque pin. L'avantage le plus important dans la séparation de ces chambres est d'éviter le problème provenant de la contamination de dopants. Cette dernière peut être partiellement éliminée dans un système à une chambre, mais pourrait sérieusement affecter la reproductibilité dans un procédé industriel continu. Un autre point important est que les chambres centrales ne sont pas exposées à l'air, à l'exception de la période de maintenance occasionnelle.

En dépit de son coût élevé et de sa complexité par rapport au système à une chambre, ses avantages sont considérables.

2.2. La méthode PEVCD

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur PEVCD, appellée aussi la méthode à effluve électrique, est aussi utilisée pour la fabrication industrielle des cellules solaires à base de a-Si:H[79]. Dans ce procédé, on utilise un réacteur représenté à la fig.2-1. Deux sortes d'électrodes distantes de 40 mm se trouvent dans un recipient en acier. Les électrodes inférieures (anodes) sont reliées à la terre et servent de supports aux substrats. Les électrodes suppérieures (cathodes) sont reliées à un émetteur haute fréquence, qui émet avec une fréquence de 13,56 MH_z. L'accouplement à l'émetteur peut aussi bien être capacitif qu'inductif. Une pompe à vacuum sert à évacuer les recipients avant le dépôt et à aspirer les gaz usagés pendant le procédé pour maintenir la pression constante. Les gaz entrent dans le réacteur à travers un système qui règle la quantité et la composition des gaz. Pour le silicium amorphe, c'est surtout le silane SiH_4 qui est utilisé. Pour le dépôt, on allume une effluve

électrique entre les électrodes avec l'émetteur haute fréquence. Les molécules du gaz se décomposent dans le plasma et se déposent sur le substrat. En plus des films du silicium amorphe intrinsèque, on fabrique aussi des couches p et n par l'ajout des gaz dopants comme le diboran (B_2H_6) et la phosphine (PH_3) au silane (SiH_4). Ce n'est pas seulement le dopage des films qui se laisse varier, mais aussi la bande interdite optique et par conséquent le comportement d'absorption des matériaux. Ainsi, on fait agrandir la bande interdite en ajoutant le méthane (CH_4) au silane et on racourcit cette bande en ajoutant du germane (GeH_4) au silane.

Avec normalement la fréquence HF (13,56 MH_z) utilisée, on obtient un bon matériau intrinsèque avec des conditions de dépôt qui conduisent à une vitesse de dépôt d'environ 4 à 8nm/mn. Mais cette vitesse est trop lente, car elle conduit à des temps de dépôt supérieurs à 3h par cellule. Les variations des paramètres de dépôt comme par exemple la température, la pression, le flux du gaz ou la puissance HF peuvent accroître la vitesse du dépôt, mais le matériau croît de façon inhomogène et présente des mauvaises propriétés électroniques. En augmentant par contre la fréquence de l'émetteur, ainsi on peut considérablement augmenter la vitesse de dépôt sans détériorer les propriétés électroniques du matériau[80,81,82,83]. Une vitesse de dépôt de plus de 120 nm par minute a été obténue avec une fréquence de 70 MH_z. Ceci conduit à l'augmentation du taux d'ionisation dans le plasma, car beaucoup d'électrons possèdent suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules du silane. Une densité ionique élevée conduit à une haute densité électronique, car le plasma est électriquement neutre. Une haute densité électronique implique aussi un taux de dissociation élevé pour le silane et ceci conduit à des vitesses de dépôt très élevées. Mais pour des fréquences d'excitation très élevées, l'énergie moyenne d'électrons devient de nouveau petite et ceci empêche l'augmentation de la vitesse de dépôt. Pour cette raison, la vitesse de dépôt ne croît plus fortement à des très hautes fréquences et atteint soit une saturation ou un maximum. La position de ce maximum est définie d'une part par la distance d'électrodes et d'autre part par la façon dont la puissance HF est accouplée dans le plasma. La position de ce maximum ne doit pas nécessairement être à 70 MH_z, mais on produit des films de très bonne qualité à cette fréquence.

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses[84]. La plus ancienne est sans doute l'évaporation sous vide du matériau que l'on veut obtenir, mais beaucoup d'autres méthodes sont fréquemment appliquées: la pulvérisation cathodique, la décomposition photo-chimique, la décomposition thermique d'un gaz ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD - chemical vapor deposition), (PECVD: plasma enhanced chemical vapor depositon).

L'intérêt croissant que porte l'industrie en matériaux de couches minces a conduit à une évolution remarquable de l'histoire des machines et de la technologie de dépôt des matériaux en couches minces dans les années soixante, époque où apparaissent les premiers brevets traitant de l'utilisation des plasmas réactifs[85].

Depuis cette époque les types de matériaux produits en couches minces (isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères etc.) ont trouvé des terrains d'aplication dans plusieurs disciplines[86,87,88]: microélectronique, photovoltaïque, optique, chimie, mécanique etc.

Les propriétés du silicium amorphe obtenu par des méthodes de dépôt varient en fonction de la technique de dépôt employée. Il existe donc plusieurs variétés de silicium amorphe dont la qualité varie selon la technique de dépôt utilisée. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre les propriétés mesurées dans différents laboratoires sont considérables, à cause de différences (soit géométriques, soit dans les paramètres de contrôle) entre les reacteurs.

2.3. Structures des cellules solaires à base de a-Si:H

Les cellules solaires transforment l'énergie lumineuse en énergie électrique (effet photovoltaïque). Pour que ce phénomène se réalise d'une manière optimale, la lumière solaire doit être absorbée aussi complètement que possible dans la cellule solaire.Ceci conduit à la création des porteurs qui doivent se rassembler aux contacts de la cellule pour pouvoir servir un circuit électrique externe. Ainsi les propriétés optiques et électriques du matériau utilisé déterminent le rendement maximal possible de la cellule. Le rendement qui peut être réellement atteint dépend de la structure de la cellule solaire. Car on doit aussi ténir compte des propriétés du matériau pendant la fabrication. Spécialement pour le silicium amorphe ce sont l'absorption et le nombre d'états de défauts.
La structure des cellules solaires à base de a-Si:H est représentée à la fig.2-2.

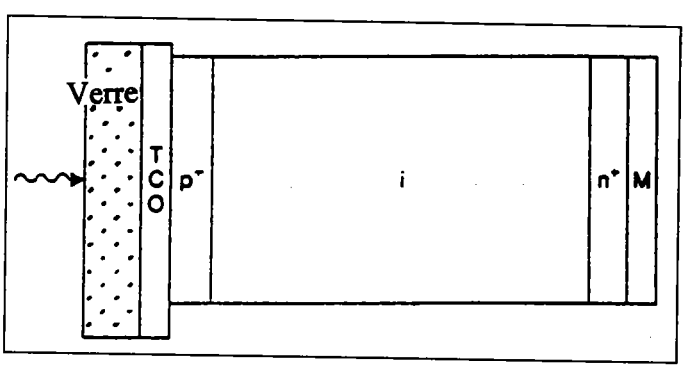


Figure 2-2: Représentation schématique d'une cellule solaire à base de
a-Si:H

Comme substrat on utilise du verre sur lequel on dépose une couche d'oxyde transparent et conducteur (TCO). Cette couche TCO forme l'électrode avant de la cellule. Cette couche est un oxyde métallique dopé. On utilise le plus souvent de l'oxyde d'étain dopé de fluor ou de bor. Sur ce substrat on dépose une structure pin de silicium amorphe. Les structures p et n ont une épaisseur de 10 à 15 nm chacune. La structure absorbante intrinsèque i est par contre de 0,4 à 0,5 µm d'épaisseur. Et enfin on dépose une électrode arrière sur la couche n. Cette électrode peut être soit une couche TCO ou une couche métallique. Dans le cas d'une couche métallique,

l'électrode agît en plus comme un reflecteur pour la lumière rouge. On éclaire la cellule par le substrat. Pour augmenter l'absorption de la lumière dans la couche i, on agrandit la bande interdite de la couche p en déposant du carbone. Afin que le phénomène transitoire des bandes à la jonction pi ne conduise à une forte recombinaison, on dépose le plus souvent entre la couche p et la couche i une couche tampon. Cette couche tampon est très mince (quelques nanomètres) et est faite de silicium amorphe non dopé contenant du carbone[89].

Un grand avantage de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur PEVCD est qu'on peut couvrir des grandes surfaces avec du silicium amorphe. Mais il n'est pas censé de produire des cellules de telle grandeur, car dans ce cas le photocourant généré serait trop élevé. Comme les pertes ohmiques en puissance croissent de manière quadratique avec le courant, le rendement d'une telle cellule serait considérablement réduit. Il serait mieux de produire une tension élevée. Pour cela on doit mettre en serie plusieurs petites cellules. Dans le cas des cellules solaires à base de a-Si:H, cette mise en serie est intégrée quand on divise la surface totale de la cellule en bandes de telle sorte que chaque bande forme une cellule solaire[90].

La mise en serie se fait de la façon suivante (voir fig.2-3): on découpe d'abord la couche TCO en bandes avec du laser. Ensuite on couvre la surface complète avec la structure pin de silicium amorphe. Et enfin on découpe cette couche a-Si:H en bandes avec du laser. Mais cette deuxième coupe est légèrement décalée par rapport à la première. A la fin on dépose l'électrode arrière qui est aussi découpée en bandes avec du laser.La troisième coupe est aussi de nouveau légèrement décalée par rapport à la deuxième. L'électrode arrière est en contact avec l'électrode avant de la cellule voisine par la coupe a-Si:H. De cette façon la couche n d'une cellule est toujours reliée à la couche p de la cellule voisine. Au point de liaison avec la cellule voisine, la couche n est aussi reliée à la couche p de la même cellule. Ceci ne conduit pas à un court-circuit, car la conductivité latérale de la couche p et de la couche n est trop petite.

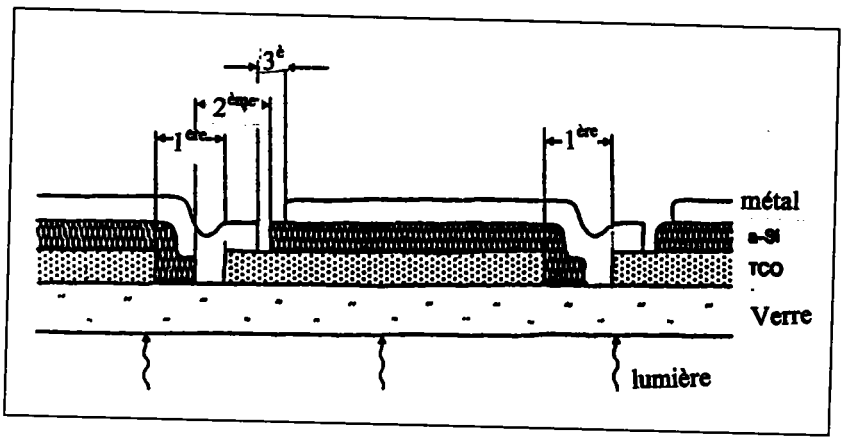


Figure 2-3: Mise en série des cellules solaires à base de a-Si:H pour former un module.

2.4 Fonctionnement de la cellule solaire à base de a-Si:H.

Comme l'absorption de a-Si:H est très grande, la couche absorbante i n'a pas besoin d'être large. Les porteurs créés dans cette couche doivent arriver aux contacts pour pouvoir servir le circuit électrique externe. Comme la longueur de diffusion des porteurs est trop petite due à la densité de défauts relativement élevée dans le silicium amorphe, la collecte des porteurs doit être soutenue par dérive[91]. Le champ électrique nécessaire est produit par des charges d'espace dans les contacts hautement dopés et s'étale sur la totalité de la couche i. Ce champ électrique est représenté à la fig.2.4.

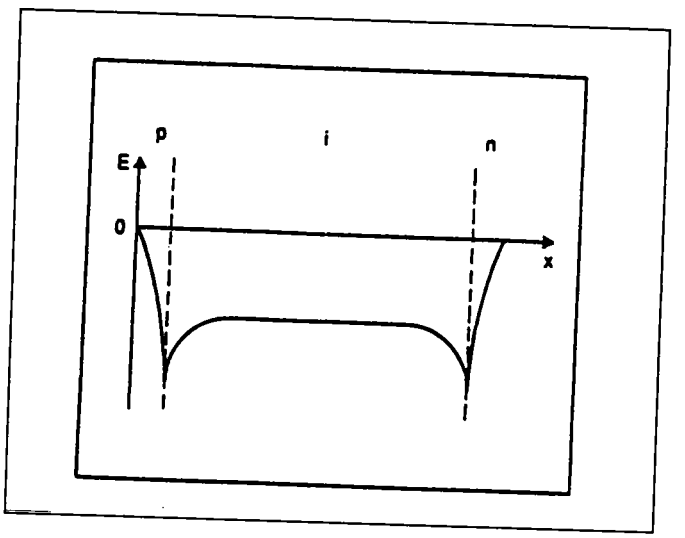


Figure 2.4: Représentation schématique du champ électrique dans une cellule pin à base de a-Si:H.

La longueur de dérive est directement proportionnelle au champ électrique, qui est lui-même indirectement proportionnel à l'épaisseur de la couche i. Pour cette raison, la couche i ne doit pas être très épaisse, car la longueur de dérive doit être plus grande que la couche i pour qu'il y ait une bonne collecte de porteurs. En plus quand le champ électrique est trop élevé (c'est-à-dire quand la couche i est trop mince), la recombinaison doit être aussi réduite. Mais la couche i ne doit pas être trop mince , car il risque de ne plus avoir assez d'absorption de la lumière. Les deux couches hautement dopées p et n doivent être choisies de telle sorte que les zones de dépletion ne puisse pas les atteindre et qu'un champ électrique suffisant puisse être produit. Ces deux couches ne doivent en aucun cas être épaisses, car beaucoup de photons risquent d'être absorbés dans ces couches. Les porteurs générés dans ces deux couches ne peuvent plus conduire à la création de photocourant à cause de leur courte durée de vie si bien que les contacts servent des couches photovoltaiques mortes.
Le fait que la collecte des porteurs soit surtout dûe à la dérive, ceci a des conséquences sur les caractéristiques des cellules solaires amorphes.

Les principales caractéristiques d'une telle cellule sont représentées à la fig.2-5. Ce sont : la caractéristique à l'obscurité J_D (U), la caractéristique

sous lumière J (U) et la caractéristique de photocourant J_P (U). J_P (U) = J (U) - J_D (U).

A la fig.2-5, les courants J et J_P sont mesurés sous éclairage monochromatique faible de longueur d'onde λ = 600 nm. Pour cette longueur d'onde, la cellule est éclairée de manière homogène et le photocourant se laisse facilement mesurer avec une faible intensité sous différentes tensions. On voit ici que le photocourant J_P n'est pas indépendant de la tension, mais croît avec la tension et peut aussi changer de sens. On parle de photocourant primaire pour $J_P < 0$ et secondaire pour $J_P > 0$. La dépendance du photocourant de la tension est dûe à la variation du champ électrique dans la couche intrinsèque.

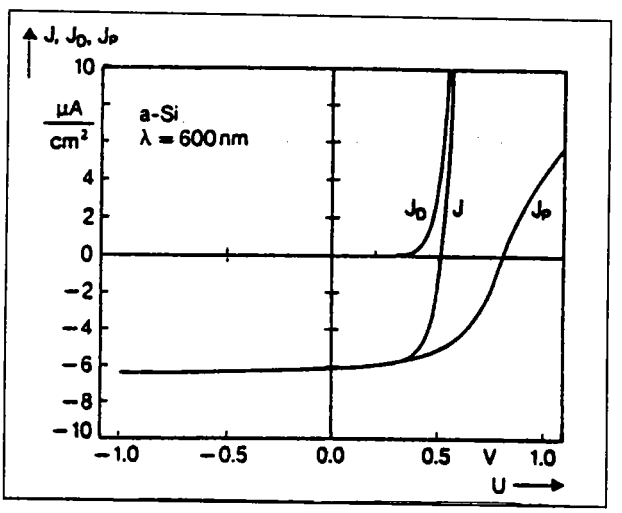


Figure 2-5: Caractéristiques d'une cellule solaire à base de a-Si:H

3.Mesures des caractéristiques et methodes d'évaluation

3.1 Introduction

La structure amorphe de a-Si:H avec une densité de défauts repartie de manière continue dans la bande interdite mobile, rend difficile la compréhension de la physique de la cellule solaire à base de ce matériau. Presque tous les phénomènes physiques importants sont liés à la densité de défauts. Une première conséquence est que la durée de vie des porteurs photocrées devient si petite, que leur collecte efficiente ne peut avoir lieu qu'à l'aide d'un champ électrique. Ceci signifie un agrandissement de la zone du champ sur la totalité du domaine d'absorption de la lumière. Et finalement la cellule se trouve tellement chargée, ainsi le champ s'affaiblit de telle sorte que la diffusion des porteurs devient comparable à la dérive et ceci influe fortement sur le comportement de la cellule.. La forte action reciproque des porteurs entre eux peut de ce fait être bien comprise, si bien qu'on arrive à analyser intensivement toutes les propriétés de la cellule et aussi à assembler toutes les caractéristiques mesurables. Ces particularités caractéristiques sont le domaine de la double injection dans la courbe à l'obscurité, le croisement des caractéristiques sous lumière pour différentes intensités de la lumière et le comportement spectral de petit signal du photocourant en fonction de la tension et de la longueur d'onde. Cet assemblage complet des données expérimentales est la base pour la formation des modèles.

3.2.La spectroscopie d'absorption optique

Pour déterminer la densité de défauts d'une cellule à base de a-si:H, on mesure l'absorption optique de la lumière avec une énergie $h\nu$ en dessous de la bande interdite Eg.

Cette absorption est directement liée à la densité d'états du silicium amorphe. Le problème qui se pose sur le plan de mesures c'est qu'on a des couches très minces (épaisseur d $\approx$ 1mm) et à mesurer des

coefficients d'absorption très petits ($\alpha \approx 1cm^{-1}$). En d'autres termes, on doit pouvoir déterminer l'absorption de 10^{-5} fois la lumière incidente, ce qui est très loin en dessous de la sensibilité d'un spectromètre optique conventionnel qui est à environ 1 %.
De ce fait on doit utiliser des méthodes plus sensibles de mesure d'absorption comme par exemple la spectroscopie de déflexion photothermique (PDS) ou la spectroscopie de photocourant constant (CPM). C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans ce travail.Dans ce chapitre, je présente d'abord le principe des mesures CPM. Ensuite, je développe une représentation théorique de l'absorption de la lumière dans le silicium amorphe et j'explique la relation entre le spectre d'absorption et la densité d'états. Et à la fin je représente le calcul numérique des spectres CPM.

3.2.1. La spectroscopie de photocourant (CPM)

Le schéma de base d'une mesure de photoconductivité est représenté à la fig. (3-1). On met l'échantillon sous tension. En même temps on illumine cet échantillon avec de la lumière à travers un monochromateur à une longueur d'onde souhaitée. La différence entre le courant à l'obscurité I_D et le courant sous lumière I_H est le photocourant I_{ph}.
$I_{pH} = I_H - I_D$

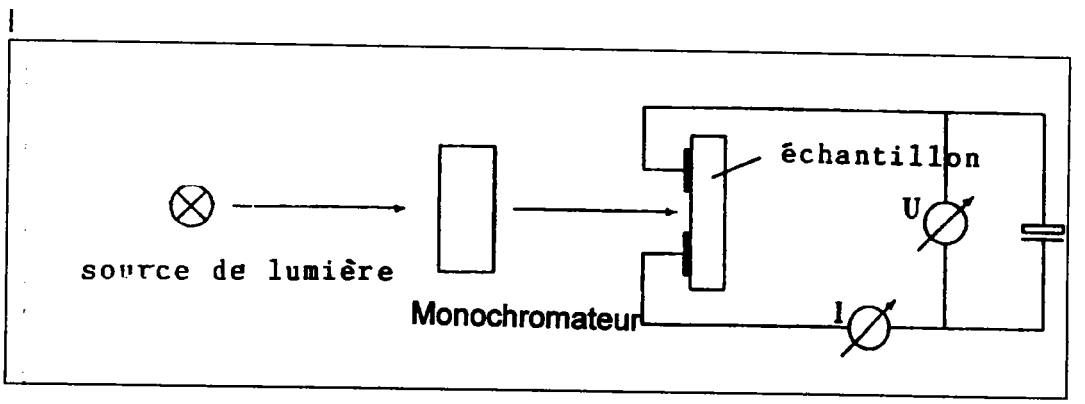


Figure 3-1: Principe du dispositif de mesure de la photoconductivité

Si l'on considère maintenant que le courant et le photocourant se superposent indépendamment l'un de l'autre et si l'on suppose le photocourant unipolaire, la relation entre la photoconductivité σ_{ph} et le coefficient d'absorption α s'écrit ainsi: [92]

$$\sigma_{ph} = \frac{q\eta\mu_D\tau}{d}\Phi(1-R)(1-\exp(-\alpha d)) \qquad (3\text{-}1)$$

avec q, charge élémentaire, η, le rendement quantique; μ_D la mobilité de dérive des porteurs; τ , la durée de vie des porteurs; Φ, le flux des photons; R le degré de réflexion de l'échantillon et d, l'épaisseur de la couche.

Ici le terme $\eta\Phi(1\text{-}R)(1\text{-}e^{-\alpha d})$ représente la vitesse de génération par unité de surface pour les porteurs libres dans l'échantillon. Si on considère que l'absorption est très faible, c'est-à-dire $\alpha d \ll 1$ ainsi la relation se simplifie ainsi:

$$\sigma_{ph} = q\eta\mu_D\tau\Phi(1-R)(h\nu) = q\mu_D\tau G \qquad (3\text{-}2)$$

Pour déterminer l'absorption à partir du spectre de photocourant, on doit considérer en plus la dépendance des paramètres R, μ_D, τ et η avec l'énergie de la lumière $h\nu$. La réflexion R est à la surface de a-Si:H pratiquement constante[93]. La mobilité μ_D est aussi indépendante de $h\nu$, parceque les porteurs qui contribuent à la conductivité sont toujours activés dans le même domaine aux environs des bords des bandes car les mesures sont faites dans des conditions stationnaires.

La durée de vie τ est en général dépendante de la vitesse de génération G; ceci est dû au fait que σ_{ph} est dépendant de manière sublinéaire de la vitesse de génération, donc $\sigma_{ph} \propto G^{\gamma}$ avec $\gamma = 0.5 \ldots 1$[94].

Pour résoudre ce problème, Vanecek et al. ont proposé de mesurer le photocourant constant[95]. Cela signifie qu'on n'éclaire pas l'échantillon

comme d'habitude avec une intensité constante pour mesurer ensuite le photocourant, mais qu'on maintient le photocourant constant avec une intensité de lumière variable.

Comme le photocourant reste constant, σ_{ph} aussi reste constant et comme $\sigma_{ph} = e\mu\Delta n$, la densité des porteurs excédentaires $\Delta n = G\tau$ reste aussi constante. Si on considère que la répartition d'occupation des états électroniques peut être décrite sous lumière par la distribution de Fermi-Dirac avec un quasi niveau de fermi E, cela signifie une densité constante des porteurs excédentaires et une répartition d'occupation non variable d'états dans la bande intérdite qui déterminent la recombinaison. De ce fait la durée de vie τ est aussi indépendante de l'énergie des photons.

Le rendement quantique n'est pas constant dans tout le domaine d'énergie observé. Dans le cas des mesures CPM, un courant unipolaire de porteurs majoritaires circule. De ce fait, les transitions optiques, qui génèrent des minoritaires libres, ne contribuent pas au signal CPM. La représentation exacte de transitions optiques au spectre CPM et leur influence sur la valeur η est expliquée au chapitre 3.2.3.

Si on récapitule la discussion ci-dessus, on obtient la formule suivante

$$\eta\alpha(h\nu) = \frac{\sigma_{ph}\tau}{q\mu_D\tau(1-R)} .1 / \Phi(h\nu) \qquad (3\text{-}3)$$

Dans le cas de mesures CPM, toutes les grandeurs du premier facteur restent constantes, si bien qu'on obtient le spectre d'absorption relative en faisant varier Φ. Par un échelonnement bien adapté avec des valeurs de mesures optiques, on obtient les valeurs convenablement espacées de $\eta\alpha(h\nu)$.

3.2.2. Absorption dans a-Si:H

L'absorption optique est donnée par la partie imaginaire de la constante diélectrique relative ε_2. De la mécanique quantique on déduit la relation suivante[59] :

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{2\pi eh}{\varepsilon_0 mh\nu}\right)^2 \frac{2}{V}\sum_{i,f}\left|\vec{\lambda}\cdot\vec{P}_{i,f}\right|^2 \delta\left(E_f + E_i - h\nu\right) \qquad (3\text{-}4)$$

où m est la masse électronique, V le volume éclairé, λ la polarisation vectorielle de la lumière, ε_0 la constante diélectrique, E_i l'énergie de l'état initial, E_f l'énergie de l'état final, P_{if} l'élément de la matrice d'impulsion donné par P_{if} = (i\p\f)avec i comme état initial et f état final. La simulation se fait à travers tous les états initiaux occupés et les états finaux non occupés. L'absorption α est donnée en négligeant la dépendance énergétique de l'indice de réflexion n_s par[96] :

$$\eta\alpha(h\nu) = \frac{1}{2n_s hc} h\nu\varepsilon_2(h\nu) \qquad (3\text{-}5)$$

Dans un matériau amorphe, donc isotrope, on peut faire la moyenne sur toutes les directions dans l'espace et de ce fait remplacer $|\lambda \cdot P_{i,f}|^2$ par $1/3|P_{i,f}|^2$, $P_{i,f}$ étant l'amplitude de l'élément de matrice d'impulsion.

Si l'on considère l'élément moyen et normé du carré de matrice d'impulsion par l'équation[97] :

$$P^2(h\nu) = \frac{\rho_A V}{2}\frac{\sum_{i,f}\delta\left(E_f - E_i - h\nu\right)\left|P_{i,f}\right|^2}{\sum_{i,f}\delta\left(E_f - E_i - h\nu\right)} \qquad (3\text{-}6)$$

ρ_A étant la densité atomique, ainsi on peut tirer l'élément de matrice dans l'équation (3-4) avant le signe de la somme. P^2 (hν) est maintenant

seulement dépendant de l'énergie de transion hν. En plus on peut écrire le dénominateur dans le deuxième terme de l'équation (3-6) comme suit:

$$J(h\nu) = \sum_{i,f} \delta(E_f - E_i - h\nu) = \frac{4}{\nu^2} \int N_{occ}(\varepsilon) N_{nonocc}(\varepsilon + h\nu) d\varepsilon \qquad (3\text{-}7)$$

N_{occ} et N_{nonocc} sont les densités d'états occupés et non occupées; J(hν) est la densité d'état de pliage. Si on récapitule les équations (3-4) et (3-7), on obtient:

$$\eta\alpha(h\nu) = \frac{2\pi^2 e^2 h^4 p^2(h\nu)}{3n\varepsilon_0 c\rho_A mh\nu} J(h\nu) \qquad (3\text{-}8)$$

Des relations de commutateurs de la mécanique quantique, on peut dériver la relation entre l'élément de la matrice d'impulsion et l'élément de matrice dipolaire $P_{i,f}$ [60] :

$$\vec{\lambda} \cdot \vec{P}_{i,f}{}^2 = \left(\frac{mh\nu}{h^2}\right)^2 \vec{\lambda} \cdot \vec{R}_{i,f}{}^2 \qquad (3\text{-}9)$$

Avec la définition du carré de l'élément moyen de la matrice R^2 (hν) analogue à l'équation (3-6), on obtient une formulation équivalente pour l'équation (3-8) en utilisant R^2 (hν)

$$\eta\alpha(h\nu) = \frac{4\pi^3 e^2}{3n\varepsilon_0 hc\rho_A} h\nu R^2(h\nu) J(h\nu) \qquad (3\text{-}10)$$

La dépendance énergétique de l'élément moyen de matrice P^2(hν) et R^2(hν) a une grande importance pour le traitement supplémentaire de l'absorption optique.

Habituellement on simplifie les choses en considérant qu'un des éléments de matrice est indépendant de hν. Tauc[98] supposait, à partir des considérations théoriques, que P^2 (hν) est constant et utilisait l'équation (3-8).

Jackson et al[99]. ont trouvé, en comparant les données de la spectroscopie de photoemission, d'ellipsométrie, de la spectroscopie de photocourant et des mesures d'absorption que l'élément moyen de la matrice R^2 (hν) pour hν < 3.4 eV est indépendant de hν et a une valeur d'environ 1 nm^2. Comme ce sont les seules valeurs expérimentales obtenues sur l'élément de matrice, j'ai utilisé dans ce travail la relation (3-10) pour évaluer les spectres avec une valeur de R^2 = 1 nm^2.

3.2.3. Classification des défauts

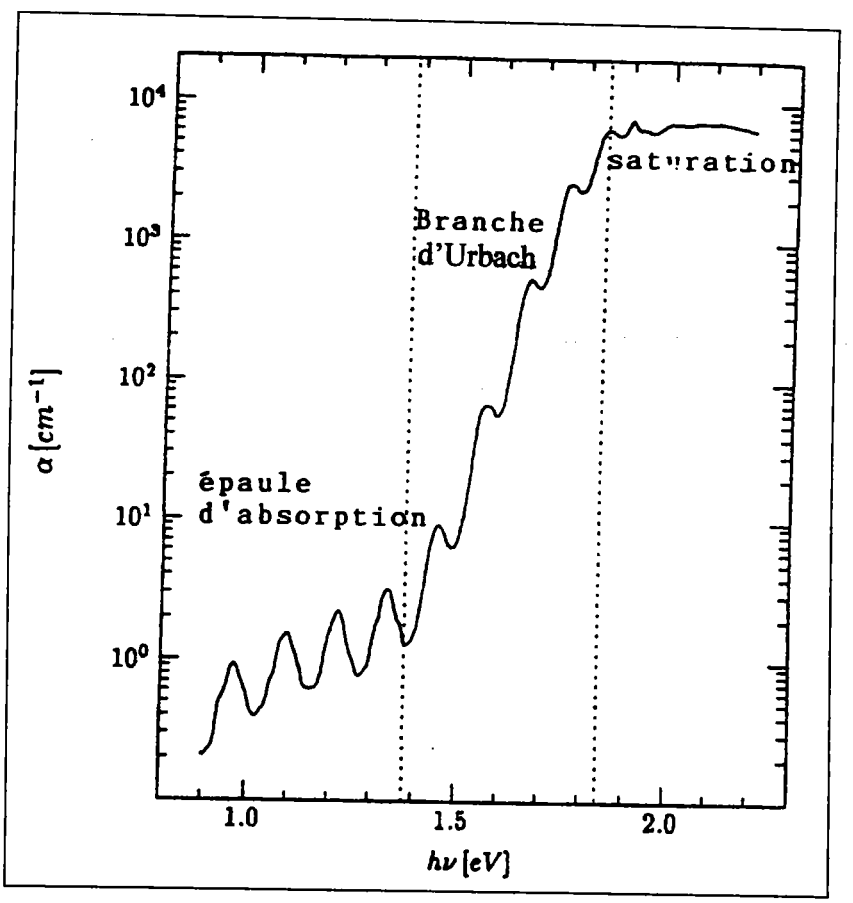


Figure 3-2: Spectre CPM d'un film a-Si:H non dopé

La figure (3-2) montre le spectre typique d'absorption CPM dans une représentation logarithmique.

Ce spectre a été mesuré pour un film a-Si:H non dopé. Il montre les propriétés les plus importantes de l'absorption par lumière de la bande interdite dans un a-Si:H.

Dans le domaine d'énergies basses ($h\nu < 1,4$ eV) apparaît l'épaule d'absorption.

A partir de $h\nu \approx 1,4$ eV, l'absorption s'accroît dans les tracés d'Urbach avec l'énergie caractéristique E_o jusqu'au dessus de la bande interdite optique de a-Si:H ($h\nu > 1,8$ eV) où la pente de $\alpha(h\nu)$ décroît et finalement se transforme en saturation. La chute légère du signal CPM pour $h\nu > 2, 0$ eV n'est pas due à la baisse du coefficient d'absorption, mais d'une part au fait qu'à ces énergies la condition $\alpha d << 1$ n'est plus valable et par conséquent l'équation (3-2) n'est plus valable aussi et d'autre part que l'absorption est très inhomogène près de la surface éclairée. Celle-ci a une densité de défauts très élevée par rapport à celle du volume du film, et par conséquent une photoconductivité plus petite. Ceci conduit à un photocourant assez bas et par conséquent à une baisse apparente de α. Si on considère l'équation (3-10), ainsi on reconnaît que la mesure du coefficient d'absorption, signifie surtout une mesure de la densité d'états de pliage $J(h\nu)$. Celle-ci contient des informations sur la répartition et la densité de défauts dans la bande interdite. Comme la détermination de $\alpha(h\nu)$ par la méthode CPM conduit à mesurer le photocourant, les transitions optiques détectables sont limitées parce que des porteurs mobiles sont produits. De ce fait la classification des propriétés définies du spectre d'absorption dépend du type de conducteurs (n ou p), de la position du niveau de Fermi et éventuellement des propriétés des contacts. Dans ce chapitre, je représente l'interprétation des spectres CPM pour des couches a-Si: H de type n et de type p avec des contacts ohmiques[99].

La figure (3-3) montre le schéma simplifié de la répartition de densités d'états dans a-Si: H.

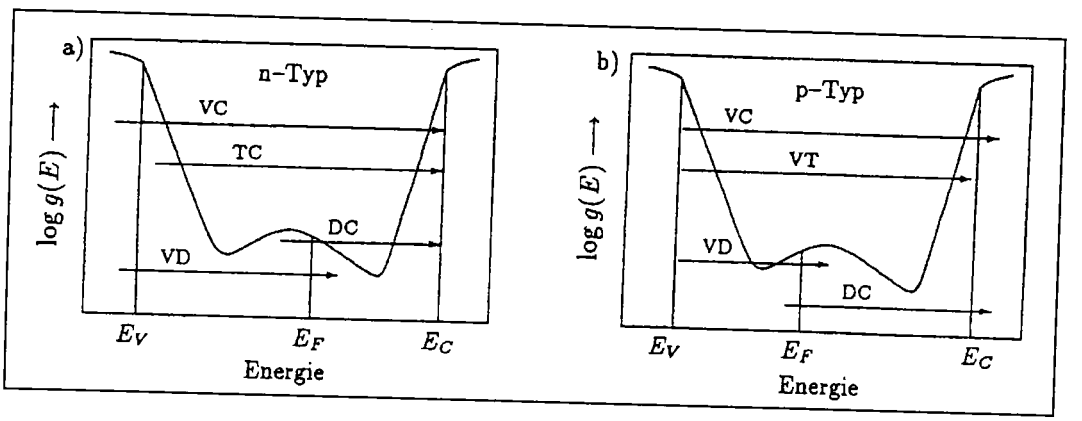


Figure 3-3: Modèle simple de la densité d'états de a-Si:H (K.Pierz, thése de doctorat, Université de Marburg, 1990).
En plus les transitions optiques sont représentées
a) pour un matériau de type n et
b) pour un matériau de type p.

Si on part des bords de bandes E_v et E_c, on reconnaît les courbes des bandes ascendantes, exponentielles au milieu de la bande interdite. La courbe de bande de valence est plus plate que celle de la bande de conduction. Au-dessus de E_c et en dessous de E_v, la densité d'états est approximée par une courbe parabolique. On considère au milieu de la bande interdite une répartition large de défauts.
Dans le cas de la couche a-Si:H de type n, le niveau de Fermi se trouve à la moitié supérieure de la bande interdite. Pour simplifier la discussion, on considère T=O, c'est-à-dire le niveau de Fermi sépare clairement les états occupés des non-occupés. Les transitions optiques possibles sont indiquées par des flêches. Pour l'interprétation des spectres CPM, on doit considérer seulement les transitions d'absorption qui contribuent au signal CPM, celles qui déplacent les électrons dans les états qui contribuent au transport. Il s'agit d'abord des états délocalisés au dessus du bord de la bande de conduction, mais aussi en partie d'états dans la queue de la bande de conduction, qui agissent réciproquement avec la bande de

conduction et de ce fait prennent part au transport des porteurs dans le cadre de modèle du "transport par piégeage multiple"[100] (voir fig.1-5).

C'est le cas pour les transitions VC, TC et DC. Les transitions VD génèrent des trous libres, qui contribuent d'une manière négligeable à la création du photocourant, parce que leur durée de vie comme minoritaires est très courte. Si on se réfère à la discussion du rendement quantique η du chapitre (3.1.1), on reconnaît ici que pour des petites énergies de photon on doit prendre $\eta < 1$, comme dans le cas de mesure CPM les transitions VD ne sont pas mesurées, mais ne sont pas négligeables pour l'absorption globale. Dès qu'on dépasse le domaine d'énergie d'Urbach, ces transitions sont négligeables et on peut prendre $\eta \approx 1$.

Ceci nous amène à la classification suivante entre le spectre d'absorption CPM et la densité d'états pour le matériau de type n: pour des $h\nu$ très petits, le spectre est défini par les transitions DC entre les états de défauts occupés en dessous de E_F et la bande de conduction. Ceci conduit à la formation de l'épaule d'absorption, qui représente une mesure pour la densité de défauts en dessous de E_F. Quand l'énergie de la lumière croît, c'est pratiquement l'influence de transitions TC qui domine à partir des états de la queue de la bande de valence, ce qui conduit à la formation de la queue d'Urbach. L'énergie de cette branche est déterminée par la montée de la queue de la bande de valence, comme la queue de la bande de conduction très raide est négligeable dans l'intégrale de pliage $J(h\nu)$[101]. Pour des énergies $h\nu$ au dessus de $E_C - E_V$ c'est l'absorption directe bande-bande qui domine.

Dans le cas du matériau de type p, on considère les états qui produisent des trous dans le domaine en dessous du bord de la bande de valence. c'est le cas de transitions VC, VT et VD. De même que dans le matériau de type n, les transitions DC sont négligeables, car elles produisent seulement des électrons libres dont la contribution à la conduction est négligeable. La remarque ci-dessus, concernant la valeur du rendement quantique η, est aussi valable ici.

Ceci nous amène à la classification suivante entre la densité d'états et le spectre CPM: pour des $h\nu$ très petits, les transitions VD dominent entre la bande de valence et les états de défauts non occupés au dessus de E_F; ceci se comporte dans le spectre comme l'épaule d'absorption. Dans le cas des énergies élevées, les transitions VT déterminent le spectre d'absorption, ce qui conduit à la formation de la branche d'Urbach.

Son énergie caractéristique est de nouveau déterminée par la queue des bandes la plus plate, c'est-à-dire la queue de bande de valence. Pour $h\nu > E_C - E_V$, on a l'absorption directe bande-bande.

Je récapitule les résultats de ce chapitre comme suit:

1) Dans le cas du matériau de type n, l'absorption indirecte(par le biais des défauts) est un moyen de mesure de la densité de défauts en dessous du niveau de Fermi.

2) Dans le cas d'une couche de type p, l'absorption indirecte est liée à la densité de défauts au dessus du niveau de Fermi.

3) Aussi bien dans le cas du matériau de type n que dans le cas de celui de type p, la pente de la branche d'Urbach est définie par la queue des bandes la plus plate, c'est-à-dire par la queue de la bande de valence.

4) Dans le domaine de l'absorption bande-bande la relation simple entre le signal CPM et la constante d'absorption disparaît, parce que des anomalies entrent en jeu à cause de l'absorption inhomogène.

3.2.4. Interférences dans le spectre d'absorption

Sur la figure (3-2), des interférences apparaissent dans le cas de la mesure des coefficients d'absorption. Celles-ci sont dues à des réflexions multiples aux deux interfaces de l'échantillon a-Si:H. Si l'on part d'abord d'une

absorption faible, ainsi la lumière incidente peut-être réflechie ça et là. De ce fait se résulte, selon la longueur d'onde λ et l'épaisseur de la couche, des interférences constructives ou destructives dans la couche, qui agissent sur la variation du contenu énergétique électromagnétique de la couche. Considérons une couche d'épaisseur d avec un indice de réflexion n_1 et un milieu environnant avec $n_2 < n_1$, ainsi naît une interférence constructive quand la lumière parcourt un trajet en traversant deux fois la couche et quand ce trajet est plusieurs fois supérieur à la longueur d'onde du milieu.
Ceci conduit pour l'interférence constructive à:

$$2n_1 d = m\lambda \qquad \text{pour m = 1, 2, 3... (3-11)}$$

De façon analogue pour l'interférence destructive:

$$2n_1 d = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \qquad \text{pour m = 1, 2, 3...} \qquad (3\text{-}12)$$

De ce fait résulte la distance énergétique $\Delta(h\nu)$ de deux maxima d'interférences

$$\Delta(h\nu) = \frac{hc}{2nd} \qquad (3\text{-}13)$$

Quand l'absorption augmente, la proportion de la lumière plusieurs fois réfléchie par rapport à l'énergie totale électromagnétique devient de plus en plus petite, car la lumière refléchie plusieurs fois s'amortit de plus en plus fortement. De ce fait l'amplitude des interférences diminue jusqu'à complète disparition.

3.2.5. Evaluation des spectres CPM

Pour l'évaluation des spectres CPM, l'absorption optique a été calculée numériquement (voir eq. 3-10). Ici une densité d'états modèle a été considérée, qui possède toutes les propriétés importantes d'une densité d'états de a-Si:H.

A partir de ce modèle, on détermine le repliement de la densité d'états J(hν) à l'aide de l'intégration numérique. Ici j'ai seulement considéré les transitions optiques, qui d'après le chapitre 3.2.3 contribuent au spectre CPM. A partir de cela on calcule $\alpha(h\nu)$ selon l'équation (3-10) et on le compare avec le spectre mesuré. Par la variation des paramètres de la densité d'états, on adapte le spectre calculé aux valeurs mesurées.

a) Le modèle de densité d'états:

Le modèle de densité d'états utilisé considère d'une manière simple toutes les caractéristiques importantes de la densité d'états g(E) de a-Si:H. Dans le domaine de la bande de valence et dans celui de la bande de conduction, g(E) est décrit par une courbe parabolique[102].

Aux bords des bandes, la transition se fait dans des queues de bande qui tombent d'une manière exponentielle en direction du milieu des bandes. Les défauts profonds sont approximés par un pic de défauts proportionnel à $\cosh^{-1}(E - E_p)$. De ceci résulte le modèle suivant:

$$g(E) = \begin{cases} g_{VB}(E) & E < E_V \\ g_{VT}(E) + g_D(E) + g_{CT}(E) & E_V \le E \le E_C \\ g_{CB}(E) & E > E_C \end{cases} \qquad (3\text{-}14)$$

avec

$$g_{VB}(E) = N_V \sqrt{\frac{E_V - E + 2E_{0V}}{2E_{0V}}} \qquad \text{(Bande de valence)} \qquad (3\text{-}15a)$$

$$g_{CB}(E) = N_C \sqrt{\frac{E - E_C + 2E_{0C}}{2E_{0C}}}$$ (Bande de conduction (3-15b)

$$g_{VT}(E) = N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{E_{0V}}\right)$$ (queue de la bande de valence) (3-15c)

$$g_{CT}(E) = N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{E_{0C}}\right)$$ (queue de la bande de conduction) (3-15d)

$$g_D(E) = N_D \left(\pi\sigma \cosh\left(\frac{E - E_p}{\sigma}\right)\right)^{-1}$$ (pic de défauts) (3-15e)

La signification des paramètres est donnée au tableau suivant:

Paramètre	Signification	Unité
N_V:	Densité d'états au bord de la bande de valence	[eV^{-1} cm^{-3}]
N_C:	Densité d'état au bord de la bande de conduction	[eV^{-1} cm^{-3}]
E_{ov}:	Energie caractéristique de queue de la bande de valence	[meV]
E_{oc}:	Energie caractéristique de queue de la bande de conduction	[meV]
N_D:	Densité de défauts	[cm^{-3}]
E_p:	Position du pic des défauts	[eV]
σ:	Longueur de distribution des défauts	[eV]

Tableau 3-1: Paramètres du modèle de la densité d'états

b) Calcul de J(hν)

Pour déterminer α(hν), on doit calculer l'intégrale:

$$J(h\nu) = \frac{4}{\nu^2} \int N_{occ}(\varepsilon) N_{nonocc}(\varepsilon + h\nu) d\varepsilon \qquad \text{(voir Eq 3-7)} \qquad (3\text{-}16)$$

Si l'on considère comme fonction d'occupation la distribution de Fermi, ainsi cette intégrale se laisse écrire de la façon suivante par la densité d'états:

$$J(h\nu) = \frac{4}{\nu^2} \int g(\varepsilon) f(\varepsilon) g(\varepsilon + h\nu)(1 - f(\varepsilon + h\nu)) d\varepsilon \qquad (3\text{-}17)$$

ε est la position énergétique de l'état initial et (ε + hν), celle de l'état final.
Pour calculer cette intégrale numériquement, il faut d'abord définir ses limites. Considérons le cas d'un matériau de type n. Pour simplifier les choses on considère T = 0K. Et à la fin on l'étend à T > 0K.
Pour qu'une transition éventuelle soit visible dans un a-Si:H de type n, deux conditions doivent être remplies (chapitre 3.2.3):

- L'état initial doit être occupé et l'état final non occupé.

- L'état final doit se trouver énergétiquement dans la bande de conduction ou dans la partie supérieure de la queue de cette bande.

Si on explique ceci par la fonction de distribution, la première condition signifie pour la variable d'intégration

$$f(\varepsilon)\left(1 - f(\varepsilon + h\nu)\right) > 0 \qquad (3\text{-}18)$$

ou bien avec T = 0K:

$$E_F - h\nu \leq \varepsilon \leq E_F \qquad (3\text{-}19)$$

La deuxième condition se laisse décrire par l'utilisation du niveau limite E_{dn} pour les électrons (fig. I-5): Ce niveau se trouve en-dessous de E_c et sépare les états qui contribuent à la création de photocourant en-dessous du bord de la bande de conduction de ceux qui ne contribuent pas.

C'est-à-dire que pour seulement les transitions qui sont visibles dans le spectre CPM la condition suivante est valable:

$$\varepsilon + h\nu \geq E_{dn} \qquad (3\text{-}20)$$

La plus grande valeur de E_F - hν et E_{dn} - hν est la limite inférieure de l'intégration et E_F est la limite supérieure. Si nous considérons maintenant le cas T>OK, l'allongement du bord de Fermi est si important qu'on doit rabaisser la limite inférieure de 2kT et augmenter la limite supérieure de 2kT.
c'est la même chose pour une couche de type p, le domaine d'intégration est de E_F - hν jusqu'à la valeur la plus petite de E_F et de E_{dp} avec le niveau limite E_{dp} pour les trous.

Paramètre	Type n	Type p
E_g	1,8 eV	1,8 eV
E_{ov}	42 meV	42 meV
N_D	1.10^{16} cm^{-3}	1.10^{16} cm^{-3}
E_p	0,8 eV	1,3 eV
σ	0,15 eV	0,15 eV
E_F	1,0 eV	0,8 eV

Tableau 3-2: Valeurs des paramètres libres pour le spectre calculé dans la fig.(3-4). Les valeurs pour la distribution des défauts ont été pris dans la thèse du doctorat de K. Pierz, Université de Marburg 1991.

c) Calcul de $\alpha(h\nu)$

Si on assemble toutes les constantes de l'équation (3-10), on obtient:

$$\alpha(h\nu) = Mh\nu J(h\nu) \tag{3-21}$$

Pour ajuster le spectre calculé au spectre mesuré, j'ai pris les valeurs suivantes pour les constantes[103]:

$M = 3.7 \cdot 10^{-39} cm^5$	$E_{0C} = 25meV$
$N_V = 4 \cdot 10^{21} eV^{-1} cm^{-3}$	$E_{dn} = E_C - 0.3eV$
$N_C = 4 \cdot 10^{21} eV^{-1} cm^{-3}$	$E_{dp} = 0.5eV$

(3-22)

L'origine de l'échelle est à $E_V = 0$. Le spectre calculé pour une couche n et p et la densité d'états correspondante d'après le processus décrit ci-dessus est representé par la figure (3-4). Les valeurs utilisées sont celles du tableau (3-2). Quand on observe les spectres, on voit que l'épaule d'absorption du matériau de type p est beaucoup plus raide que celle du type n et que les deux spectres se superposent dans le domaine d'énergie elevée. Cette différence a aussi été constatée pour des spectres déterminés expérimentalement[104].

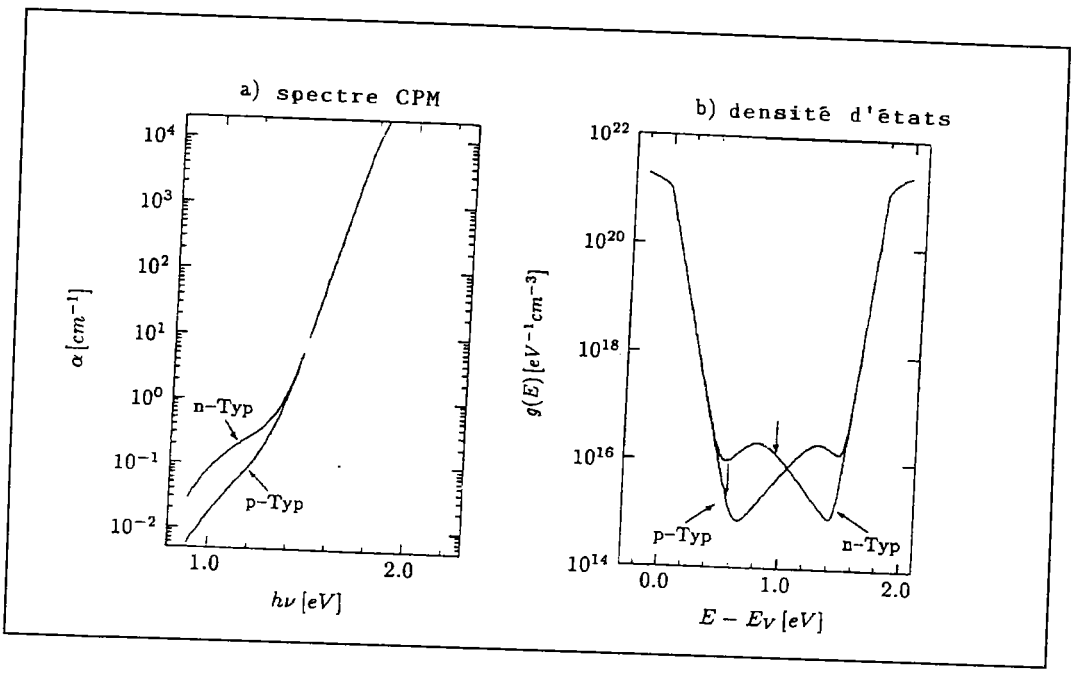


Figure 3-4: (a) spectre CPM calculé pour les échantillons de type n et de type p;(b) Les densités d'états correspondantes; les positions du niveau de Fermi sont marquées par des flèches.

Dans le cas de l'échantillon de type n, l'épaule d'absorption relativement plate est due, du fait que déjà à $h\nu$ = 0.9 eV presque tous les états de défauts en dessous de E_F peuvent contribuer à la création du signal d'absorption. Au contraire, dans le cas de l'échantillon de type p, c'est d'abord quand $h\nu$ est très elevé que les états de défauts au dessus de E_F prennent part à l'absorption.

d) Précision de l'évaluation

L'exactitude de l'évaluation dépend non seulement d'incertitudes de mesure, mais dans le cas du dispositif CPM de deux critères:

* de l'exactitude dans le cas de la définition des paramètres fixes dans l'équation (3 -22)

* de la condition numérique de processus d'ajustement.

En ce qui concerne le premier critère, je peux dire que les erreurs dans la détermination des grandeurs M, N_c et N_v entrent seulement de manière linéaire dans le calcul. C'est-à-dire que c'est surtout la determination de N_D qui peut être faussée. Mais comme dans ce travail, c'est la variation des spectres dans les différentes dégradations qui est importante, cela veut dire qu'il n'y a pas d'inconvénient à utiliser ce modèle.

La condition numérique de l'ajustement est relativement mauvaise, comme l'indiquent les corrélations relativement fortes des paramètres libres et causent des difficultés d'adaptation. Ceci concerne surtout la combinaison de la densité de défauts N_D, de la position E_p et de la largeur de distribution des défauts σ. Un problème supplémentaire est la détermination de la bande interdite: ceci peut être obtenue par l'ajustement à la branche d'Urbach.

Pour obtenir une évaluation fiable des spectres pour comparer les différents états de vieillissement des diodes, j'ai utilisé aussi peu de paramètres que possible (voir chapitre 5.3.2).

3.3. Courant limité par charge d'espace

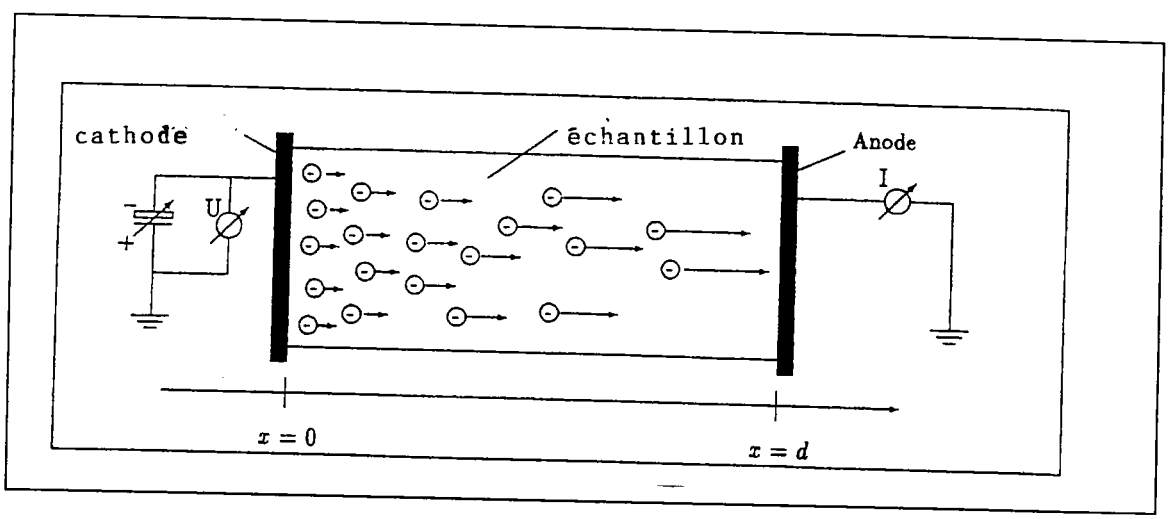


Figure 3-5: Géométrie pour décrire le courant limité par charge d'espace

Une autre possibilité pour déterminer la densité d'états dans la bande interdite de a-Si:H est l'évaluation des caractéristiques des diode nin et pip. Cette méthode se base sur le fait que quand on injecte seulement un type de porteurs et sans recombinaison, la charge d'espace injectée détermine le flux de courant (space-charged-limited current, SCLC). La charge d'espace est à son tour influencée par la densité des états localisés dans la bande interdite et permet de déterminer la densité de défauts.

3.3.1. Théorie simplifiée

Dans ce chapitre va être présentée une théorie simplifiée du courant limité par charge d'espace d'après Lampert et Mark[105].

Pour simplifier la présentation, on part en général de la conduction par les électrons. La geométrie de base est representée par la figure (3-5). Au lieu $x = 0$ se trouve la cathode, qui injecte les porteurs. Au lieu $x = d$ se trouve l'anode. Entre ces deux contacts se trouve le semiconducteur ou l'isolant qui doit être examiné; il se trouve donc un flux de courant planaire; le problème peut être décrit d'une manière unidimensionelle.

La description du comportement d'injection des semiconducteurs representée dans ce chapitre part des hypothèses suivantes:

1. Le flux de courant dans l'échantillon peut être décrit par le transport d'un type de porteur. La densité des porteurs minoritaires est donc négligeable et de ce fait la recombinaison est aussi négligeable.

2. Le flux de courant est stationnaire.

3. Les effets de champ sont négligeables. C'est-à-dire que la mobilité de dérive μ_D et la distribution d'occupation sont indépendantes du champ électrique ε.

4. On considère seulement le courant de dérive, le courant de diffusion est supposé négligeable.

5. La qualité des contacts n'est pas à considérer. On part des contacts ohmiques, c'est-à-dire des contacts qui injectent et collectent d'une manière idéale.

6. La densité des porteurs dans la bande de conduction n(x) peut être décrite par la statistique de Boltzmann. La densité d'électrons dans les états de défauts dans la bande interdite $n_t(x)$ peut être décrite par la distribution de Fermi. En cas de non équilibre, le niveau de Fermi E_F est remplacé par un quasi niveau de Fermi dependant du lieu.

De toutes ces considérations résulte le système d'équations différentielles suivant:

$$j = e\mu_n n(x)E(x) = const \qquad (3\text{-}23a)$$

équation de la densité de courant

$$\frac{\varepsilon \partial E}{e \partial x} = (n - n_0) + \sum_j (n_{tj} - n_{tj,0}) \qquad (3\text{-}23b)$$

équation de Poisson

$$n(x) = N_0 \exp\left(\frac{E_F^n(x) + E_c(x)}{kT}\right) \qquad (3\text{-}23c)$$

densité des porteurs dans la bande de conduction

$$n(x) = \frac{N_i}{1 + N_i / n(x)} \qquad (3\text{-}23d)$$

porteurs dans des états de défauts

N_i est la densité d'états des défauts; E_{ti} leur position énergétique; n(x) la densité variable des électrons libres; $n_{ti}(x)$ la densité variable des électrons captés dans l'état i; N_o et N_{ti}, leurs valeurs respectives dans l'equilibre thermique. L'équation (3-2 d) est la formule de la distribution de Fermi en fonction de la densité des porteurs n(x).

Pour résoudre ce système d'équations, on pose une condition spéciale. C'est-à-dire qu'au lieu x=o, x trouve un reservoir infini d'électrons, donc n (x = 0) = ∞.

Ce qui conduit l'équation (3-23a) à:

$$\varepsilon\ (x = 0) = 0 \qquad (3\text{-}24)$$

Ce qui nous amène à deux conclusions:

1. n (x)décroit de façon monotone et s'approche de n_o pour x --> ∞

2. ε(x) croît de façon monotone et est convexe, c'est-à-dire $\partial\varepsilon/\partial x$ décroît de façon monotone.

En plus il en résulte aussi une loi d'échelle pour une variation de l'épaisseur de la couche d. Celle-ci dit que si on porte j/d vers U/d^2, ceci est indépendant de l'épaisseur de la couche. C'est-à-dire

$$\frac{j}{d} = F\left(\frac{U}{d^2}\right) \qquad (3\text{-}25)$$

Cette loi d'étalonnage est souvent utilisée pour vérifier la validité des hypothèses de la théorie simplifiée à une série d'épaisseurs des couches[106].

3.3.2. Résolutions de cas particuliers

Ici je représente seulement deux solutions particulières du système d'équations du chapitre 3.2.1.

a) L'isolant idéal (sans défauts)

Dans ce cas il n'existe pas de porteurs libres thermiquement créés et pas d'états de défauts, c'est-à-dire n_o et n_{ti} sont identiques à zéro dans le système d'équation (3-23). Ce qui conduit pour l'équation (3-23b) à:

$$\frac{\varepsilon \partial E}{e \partial x} = n(x) \tag{3-26}$$

Si on combine cette équation à l'équation (3-23a), on obtient:

$$E \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{j}{\varepsilon \mu_D} \tag{3-27}$$

Cette équation se laisse directement intégrer à l'aide de la condition (3-24) et donne:

$$E(x) = \sqrt{\frac{2j}{\varepsilon \mu_D}} \sqrt{x} \tag{3-28}$$

et pour le potentiel électrique U(x)

$$U(x) = \int_0^x E(x')dx' = \sqrt{\frac{8j}{9\varepsilon \mu_D}} x^{3/2} \tag{3-29}$$

Si on remplace x = d et U = U(d), on obtient la caractéristique Courant-Tension:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_D \frac{U^2}{d^3} \tag{3-30}$$

b) Le semiconducteur idéal

Ici, on considère que la densité des porteurs n_O n'est plus négligeable. On suppose donc ici que le solide n'a pas de défauts, mais avec une conductivité minimale $\sigma_D = en_o\mu_D$. Ce qui nous conduit avec les équations (3-23a) et (3-23b) à:

$$J = e\mu_D n(x)E(x) \tag{3-31a}$$

et

$$\frac{\varepsilon \partial E}{e\partial x} = n(x) - n_0 \tag{3-31b}$$

La densité d'électrons n(x) est liée à la densité thermique et la densité d'électrons injectés de la façon suivante: $n_i(x) = n(x) - n_o$.

Bien que ce système d'équations ait une solution analytique, j'ai dû traiter ici seulement deux cas particuliers d'intérêt général.

c) Le conducteur ohmique

Si le nombre de porteurs injectés n_i est petit par raport au nombre d'électrons thermiques n_o (c'est-àdire que la tension connectée est petite), on a:

$$j = e\mu_D n_0 E(x) \tag{3-32a}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0 \tag{3-32b}$$

Ceci décrit le cas d'un conducteur ohmique, la conductivité $\sigma_\Omega = e\mu_D n_o$ est indépendante de ε.

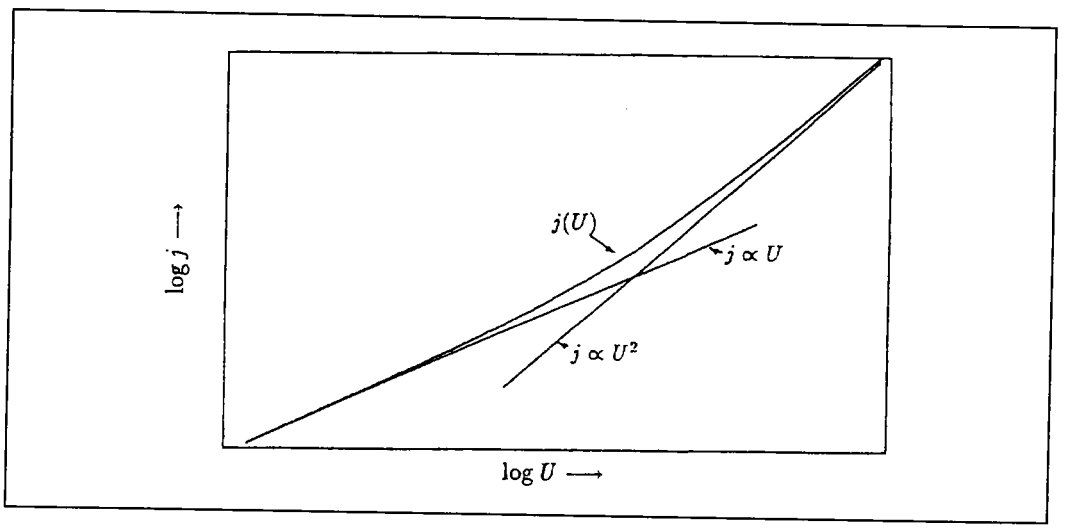


Figure 3-6: Représentation logarithmique de la caractéristique j (U) d'un semiconducteur idéal. En plus j'ai tracé la courbe ohmique et la courbe quadratique de l'équation (3-30).

d) Le domaine d'injection

Si au contraire n_i (x) >> n_o (c'est-à-dire que la tension connectée est très grande), ainsi on a:

$$j = e\mu_D n_i(x) E(x) \tag{3-33a}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = n_i(x) \tag{3-33b}$$

Ceci c'est exactement le cas d'un isolant sans défauts, déjà décrit. On a donc l'équation (3-30):

$$j = \frac{9}{8}\varepsilon\mu_D \frac{U^2}{d^3} \tag{3-33c}$$

Si on analyse le problème très précisement à l'aide de l'approximation de deux régions, ainsi on obtient une tension transitoire entre le domaine ohmique et le domaine d'injection: $V_{cr} = 4en_od^2/(3e)$ [107].

La caractéristique de la solution complète analytique de ce problème est representée à la figure (3-6) et montre déjà les propriétés typiques d'une caractéristique SCLC: pour des tensions basses, la caractéristique courant-tension suit la loi ohmique avec $j \propto U$. Au dessus d'une certaine tension, apparaît le domaine d'injection avec $j \propto U^2$.

3.3.3. Transmission et reflexion

Les mesures de transmission et de reflexion ont été faites à l'aide d'un spectromètre optique. Ici on détermine le degré de transmission et de reflexion d'un échantillon directement par la mesure de l'intensité absorbée ou refléchie d'un rayon de lumière monochromatique. Les valeurs caractéristiques sont la transmission totale TT, la reflexion totale TR, la transmission diffuse DT et la reflexion diffuse DR en fonction de la longueur d'onde.

Si on néglige l'influence de l'interférence et de la reflexion multiple, ainsi on peut déterminer à partir des valeurs mesurées et de l'épaisseur de la couche, l'absorption TA et le coefficient d'absorption:

$$TA = 1 - TT - TR \tag{3-34a}$$

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\left(\frac{TT}{1-TR}\right) \tag{3-34b}$$

3.3.4. Evaluation des caractéristiques SCLC

Si on étend les résultats obtenus à un semiconducteur avec une distribution continue des états de la bande interdite, ainsi on obtient le schéma suivant: dans le cas des tensions basses, le courant de l'obscurité suit la loi ohmique, comme ici la densité thermique d'électrons n_0 est beaucoup plus grande que celle d'électrons injectés n_i. Une anomalie apparaît quand la densité libre d'électrons injectés n_i est comparable à n_0. Le champ électrique est par conséquent déterminé à travers l'équation de Poisson (3-23b) par la densité d'électrons libres et par la densité d'électrons piégés, de telle sorte que c'est à travers cette dernière densité que la caractéristique dans le domaine d'injection est influencée par la densité d'états dans la bande interdite.

Quand la tension augmente, en cas de mesure de la caractéristique à l'ombre, l'injection des porteurs provoque un déplacement du quasi niveau de Fermi E_F^n à partir du niveau d'equilibre E_F en direction du bord de la bande de valence. Si on veut examiner avec précision la rélation entre la densité d'états et la courbe à l'obscurité, ainsi on peut le faire en observant la variation dans l'occupation d'états de piégeage en cas du déplacement du quasi niveau de Fermi. Cette variation dans l'occupation d'un niveau d'énergie choisi se laisse décrire par la dérivée de la fonction de Fermi f (E) d'après E_F^n à sa position énergetique E_t:

$$\frac{\partial f\left(E_t;E_F^n\right)}{\partial E_F^n}=kT\frac{\exp\left(\frac{E_t-E_F^n}{kT}\right)}{\left[1+\exp\left(\frac{E_t-E_F^n}{kT}\right)\right]^2} \qquad (3\text{-}35)$$

Cette fonction mesure l'influence du niveau de piégeage à E_t sur l'inoccupation en fonction de E_F^n. Sa caractéristique est representée dans la figure 3-7

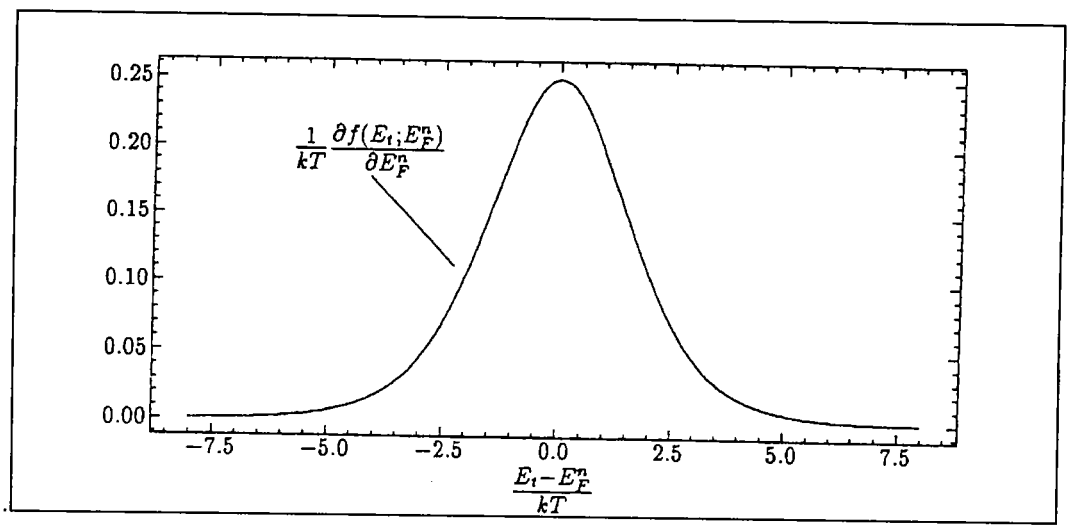


Figure 3-7: Derivée de la fonction de Fermi

On voit bien dans cette courbe que les états qui sont surtout rechargés, sont les états qui se trouvent dans un domaine d'environ 2kT à E_F^n. Ce sont aussi ces états qui influencent principalement la caractéristique à l'ombre à une tension d'échantillon correspondante. Une conséquence supplémentaire de cette observation est que la capacité d'intégration pour les structures dans la densité d'états est d'environ 2kT. De ce fait on peut définir à partir de la caractéristique SCLC la densité d'états autour de E_F^n. Pour des couches de type n, ce domaine est au-dessus du niveau de Fermi E_F.

Une densité de défauts élevée signifie, en cas d'une configuration comparable que E_F^n se trouve à un niveau plus bas, comme une grande partie d'électrons sont piégés. De ce fait la densité des porteurs libres est aussi basse, ce qui conduit à un courant faible avec la même tension. Dans la projection deux fois logarithmique de j (U), cela signifie que la transition de comportement ohmique dans le domaine d'injection ne se produit qu'en cas de tensions élevées et la caractéristique d'injection n'est observée que pour des petits courants.

Pour une analyse quantitative de la densité d'états de l'échantillon, il est souhaitable de calculer directement la densité de piégeage correspondante à partir des caractéristiques mesurées à l'obscurité. Ceci est possible par un processus d'analyse que Stöckmann et Weisfield ont developpé, si on considère que la condition du chapitre 3.2.1 est remplie et que la densité d'états à une échelle de kT ne varie pas considérablement.

De ce fait je ne donne ici que les resultats de ces experiences, pour une analyse complète on peut se référer à divers articles[108,109].

D'une analyse du système d'équations (3-23) avec la condition (3-24) on obtient le résultat suivant:

$$E_F^n(d) = E_F + kT \ln\left(\frac{j}{(2-\alpha)U}\frac{d}{\sigma_\Omega}\right) \tag{3-36a}$$

$$g\left(E_F^n(d)\right) = \frac{1}{kT}\left[\frac{(2\alpha-3)\beta+\gamma}{(2-\alpha)(1-\alpha)+\beta}+\gamma\right](2-\alpha)\frac{\varepsilon}{ed^2}U - n(d) \tag{3-36b}$$

avec

$$\alpha = \frac{\partial \ln U}{\partial \ln j};\ \beta = \frac{\partial^2 \ln U}{\partial (\ln j)^2};\ \gamma = \frac{\partial^3 \ln U}{\partial (\ln j)^3} \tag{3-37}$$

Les équations (3-36a) et (3-36b) donnent une répresentation paramétrique de g(E_F^n). Le problème principal pour son évaluation est la définition exacte des trois dérivées de l'équation (3-37).

Une étude précise de ces équations pour le cas d'un état de piégeage discret montre que l'influence de la troisième dérivée γ dans l'équation (3-37), qu'on peut déterminer avec très peu de précision, est relativement petite[109].

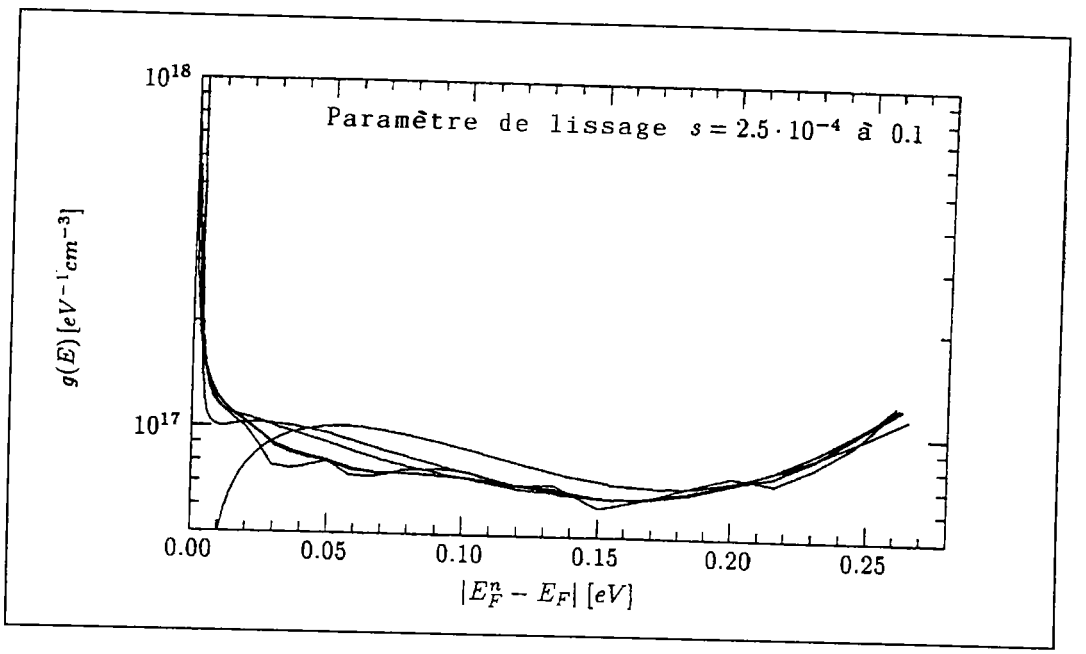


Figure 3-8: Test du procédé d'évaluation SCLC d'aprés Stöckmann avec différents paramétres de lissage.

Concrètement, on obtient les valeurs α, β, et γ, en adaptant la courbe (lnU/lnj) à une fonction cubique, à partir de laquelle on détermine directement les dérivées recherchées. Le choix du paramètre de lissage peut influer sur le resultat d'évaluation. En plus de cela, des instabilités numériques apparaissent pour des petites valeurs de E_F^n - E_F Ceci s'explique par la présence des zéros dans le terme $(2-\alpha)(1-\alpha)+\beta$ de l'équation (3-36b) et de ce fait des singularités et des changements de signes apparaissent dans la densité d'états calculée d'après l'équation (3-36b).

La figure (3-8) montre l'évaluation de la caractéristique SCLC d'une diode pip utilisée dans ce travail d'après l'équation (3-36) avec differents paramètres

de lissage pour l'adaptation de la fonction cubique. Les grandes valeurs de s signifient qu'un grand écart de la fonction par rapport aux points mesurés est permis, ce qui veut dire que la courbe est fortement atténuée.

A partir de cette caractéristique on peut faire les deux remarques suivantes:

* L'évaluation est d'abord pour E_F^n - E_F > 25meV numériquement stable.

* Le paramètre de lissage s a, dans un domaine precis (ici s = 10^{-3} à 10^{-2}), seulement une influence minime sur le résultat du calcul. Cette influence diminue quand /E_F^n - E_F / augmente.

Si on récapitule les résultats de la dernière partie de ce chapitre, on arrive aux conclusions suivantes:

1. La caractéristique SCLC est définie par la densité d'états à la position du quasi niveau de Fermi E_F^n. Dans le cas de la conduction électronique, E_F^n est déplacé par rapport à E_F en direction du bord de la bande de conduction. On mesure donc g(ε) au-dessus de l'énergie de Fermi.

2. De façon analogue au point ci-dessus, la caractéristique SCLC d'échantillons de type p permet de déterminer la densité d'états en dessous de E_F.

3. Une densité d'états élevée cause le déplacement de l'entrée du domaine d'injection à des tensions élevées et une diminution du courant à l'obscurité à la même tension.

4. La méthode d'évaluation de Stöckmann/Weisfield permet la determination de la densité d'états g(E_F^n), quand E_F^n est au moins déplacé de 50 à 100 meV à partir du niveau d'équilibre de Fermi et quand les conditions du chapitre 3.2.1 sont réunies.

3.4. Mesures des caractéristiques des cellules solaires à base de a-Si:H

3.4.1 Introduction

Pour déterminer la densité d'états, en plus des méthodes CPM et SCLC, il existe des méthodes de mesure standards pour caractériser les échantillons. Ce sont la mesure des caractéristiques des diodes pin, la mesure de sensibilité spectrale et la mesure optique de transmission et de réflexion. Les caractéristiques stationnaires d'une cellule solaire à base de a-Si:H se composent des caratéristiques courant-tension à l'obscurité, sous lumière et du photocourant. Il est surtout important d'étudier toutes les trois caractéristiques, car la collecte des poteurs est essentiellement déterminée par le champ électrique. Dans ce chapitre, ces caractéristiques seront décrites très précisement et leur variation en fonction de l'effet Staebler-Wronski sera étudiée.

3.4.2 Caractéristique sous lumière

la caractéristique sous lumière est la courbe courant-tension qui est mesurée sous lumière solaire (voir fig.3-9)

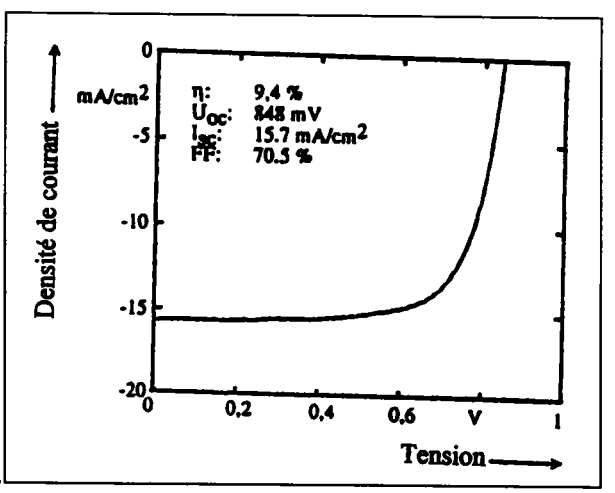


Figure 3-9: Caractéristique d'une cellule solaire à base de a-Si:H mesurée sous éclairage AM1.

De cette courbe, on peut calculer le rendement η et le facteur de forme FF d'une cellule solaire. Le point d'intersection de la courbe avec l'axe de courant détermine le courant de court-circuit I_{sc} et le point d'intersection avec l'axe de tension est la tension à circuit ouvert U_{oc}. La cellule solaire livre de puissance seulement entre le court-circuit et le circuit ouvert. Dans ce domaine, il y a un point où la puissance atteint un maximum. C'est le point de puissance maximale (MPP) qui est défini par les coordonnées U_{MPP} et J_{MPP} (fig.3-10).

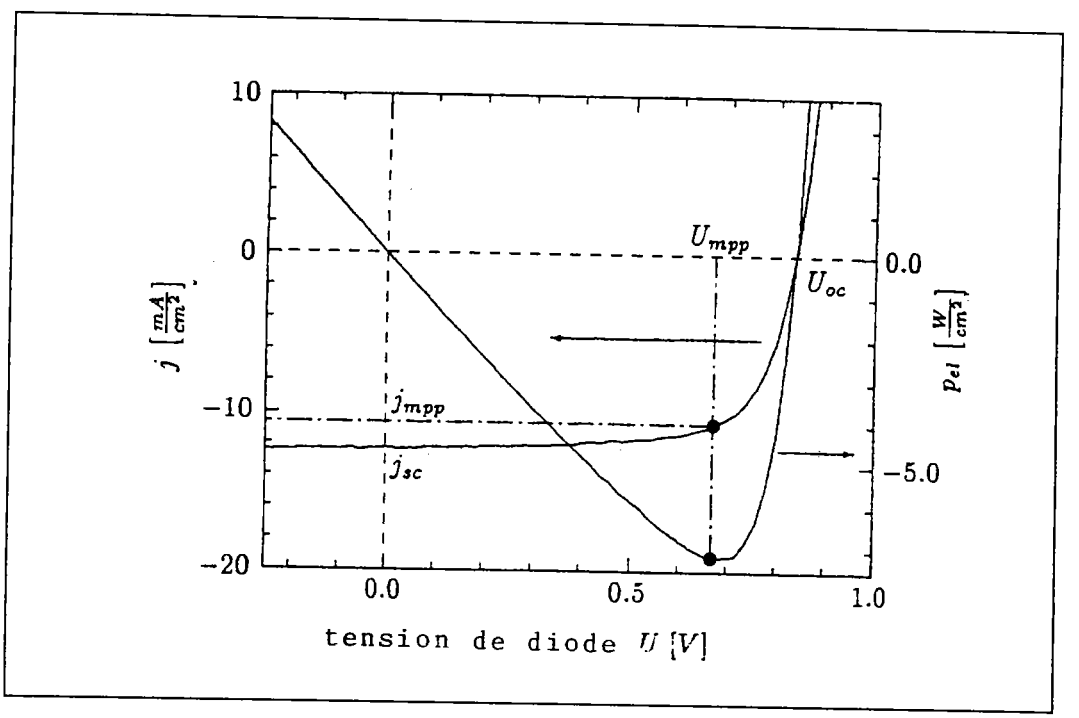


Figure 3-10: Caractéristique sous lumiére d'une diode pin sous éclairage de 1000W/m^2. La densité de puissance électrique P_{el} j.U est aussi tracée.

η est le quotient de la puissance électrique maximale I_{mpp} x U_{mpp} obtenue et de la puissance incidente sur la diode P_i. Le facteur de forme est défini comme:

$$FF = \frac{I_{mpp}U_{mpp}}{I_{sc}U_{oc}} \qquad (3\text{-}38)$$

et

$$\eta = FF\frac{I_{sc}U_{oc}}{P_i}$$

Bien que pour déterminer le rendement on doit seulement considérer le domaine actif de la caractéristique, il est intéressant d'étudier le domaine passif de la courbe (c'est-à-dire pour U< 0 et U > U_{oc}). Ici aussi on constate certaines particularités des cellules à base de a-Si:H. Si l'on considère les caractéristiques sous lumière d'une cellule en fonction de différentes intensités de la lumière comme représentées à la fig.3-11, ainsi on remarque que toutes les courbes se coupent en un point au dessus de la tension U_{oc}. A ce point, le courant est indépendant de l'intensité de la lumière.

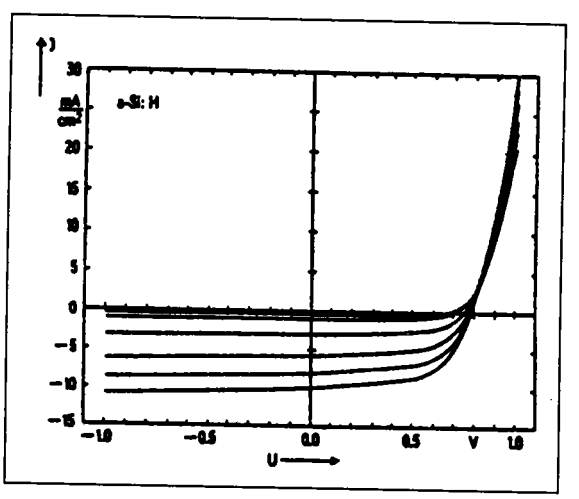


Figure 3-11: Caractéristiques sous lumière d'une cellule à base de a-Si:H pour différentes intensités de lumière.

Une autre particularité de ce point, c'est qu'il réagit aux variations technologiques pendant la fabrication de la cellule. Une de ces variations est quand on dépose une couche tampon entre la couche p et la couche i. Cette couche tampon de a-Si:C:H a pour fonction de laisser les photons se pénétrer profondément dans la couche de telle sorte que la recombinaison d'électrons photocréés à l'interface se reduise considérablement[110]. A la figure 3-12 est représenté un réseau de courbes d'une cellule solaire

mesurées sous différentes intensités de lumière avec et sans couche tampon[111].

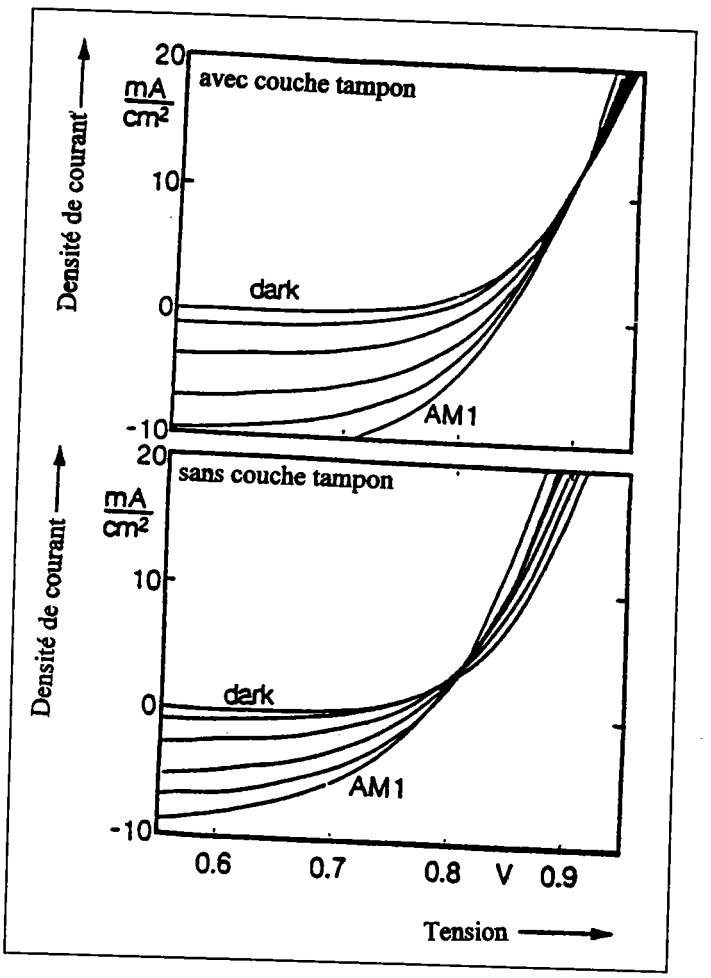


Figure 3-12: Caractéristiques d'une cellule solaire à base de a-Si:H avec (a) et sans (b) couche tampon pour différentes intensités de lumière.

On voit très bien que la présence d'une couche tampon fait déplacer le point d'intersection en direction des tensions et des courants élevés. En outre, les caractéristiques de la cellule sans couche tampon sont plus espacées au dessus du point d'intersection. Comme dans le cas des couches à base de a-Si:H, l'effet Staebler-Wronski se fait aussi remarquer dans des cellules à base de silicium amorphe hydrogéné. Cela signifie que le rendement des

cellules diminue quand elles sont exposées à la lumière solaire. Ceci n'est evidemment pas souhaitable et on cherche à éliminer cet effet aussi complètement que possible. On voit bien dansl a figure 3-13 comment l'effet Staebler-Wronski agit sur la caractéristique sous lumière. Cette caractéristique est celle de la cellule de la figure 3-9 après 64 h de vieillissement sous éclairage, à la température ambiante et en circuit ouvert. L'état non dégradé est désigné par la lettre A et l'état dégradé par la lettre B. On voit bien que la transition de A vers B est surtout marquée par la decroissance du facteur de forme. Par contre I_{sc} et U_{oc} diminuent très peu.

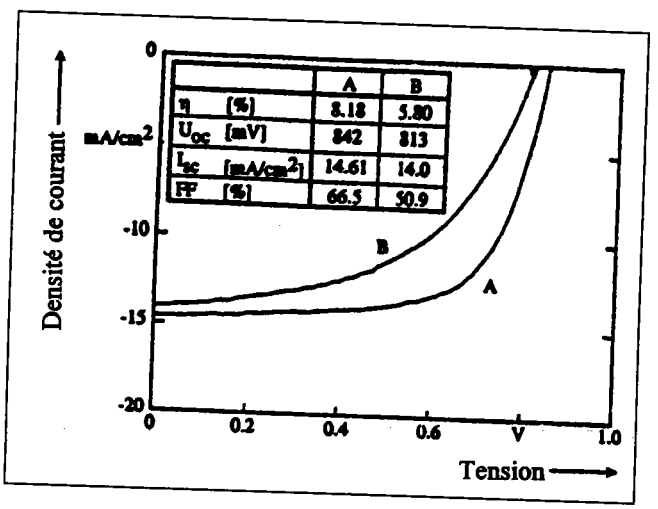


Figure 3-13: Caractéristiques d'une cellule à l'état non vieilli (A) et à l'état vieilli (B).

Si l'on considère le réseau de caractéristiques sous différentes intensités de lumière à l'état vieilli (voir figure 3-14), ainsi on remarque que le point d'intersection est maintenant allongé. Il n'y a plus de point précis où le courant est indépendant de l'intensité d'éclairage.

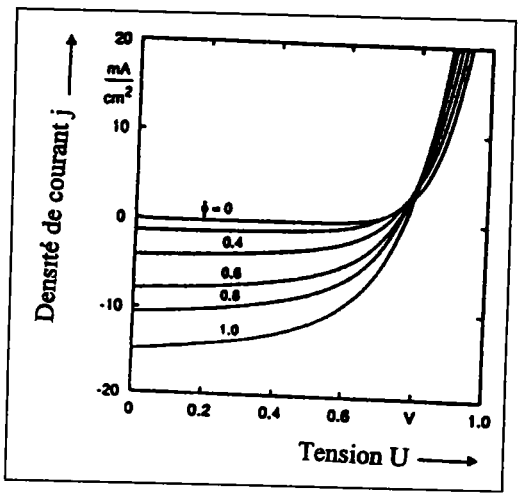


Figure 3-14: Caractéristiques d'une cellule solaire pour différentes intensités d'éclairage à l'état vieilli.

Une possibilité de réduire le vieillissement, c'est de fabriquer des couches intrinsèques très minces. Dans ce cas , le champ électrique qui sépare les porteurs devient très grand et le rendement de collecte croît. En même temps les mécanismes de création de défauts, comme le piégeage dans les défauts chargés ou la recombinaison non rayonnante, deviennent très faibles. Ceci devrait conduire globalement à fabriquer des cellules beaucoup plus stables. Les résultats d'une étude faite par l'équipe de Lechner[142] sont représentés à la figure3-15.

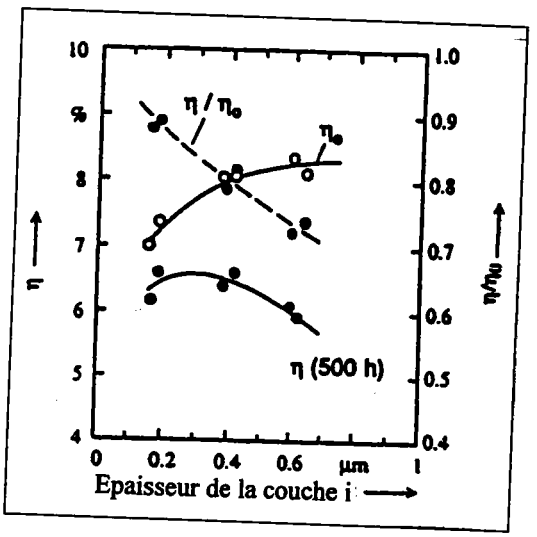


Figure 3-15: Rendement des cellules à base de a-Si:H en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque à l'état non vieilli et à l'état vieilli et sa variation relative avec la dégradation (d'après Lechner et al[112].).

Ces resultats montrent le comportement de vieillissement des cellules avec différentes épaisseurs de la couche intrinsèque. A l'état non vieilli, le rendement η_0 croît avec l'épaisseur de la couche intrinsèque, ce qui est dû à une haute absorption totale de la lumière solaire. A l'état vieilli après 500 heures de dégradation sous lumière, le rendement des cellules épaisses est le plus petit. Le vieillissement, ici exprimé par le quotient du rendement après vieillissement et le rendement initial, est plus élevé pour les cellules épaisses. Les cellules minces se comportent de manière beaucoup plus stable.

3.4.3 Caractéristiques à l'obscurité

La caractéristique à l'obscurité forme, dans le réseau des courbes sous lumière, la bordure inférieure de l'échelle des intensités. Elle aussi a des particularités qui caractérisent la cellule solaire à base de a-Si:H. Une caractéristique typique à l'obscurité est représentée à la figure 3-16. Pour le fonctionnement de la cellule à l'état bloqué, on atteint la saturation du

courant à l'état bloqué I_0. Un courant à l'état bloqué élevé signifie l'existence d'une resistivité shunt interne dans la cellule. Dans le cas du fonctionnement de la cellule en sens direct, le courant de l'obscurité croît d'abord de manière exponentielle comme prévu par la loi de Schockley[113]. Pour des grandes tensions directes, le courant s'infléchit. Cette atténuation de la montée exponentielle n'est pas dû à l'existence d'une resistance en serie, mais à l'apparition de la double injection[114]. Les paramètres qu'on évalue sont le facteur de diode m et le courant de saturation à l'état bloqué I_0.

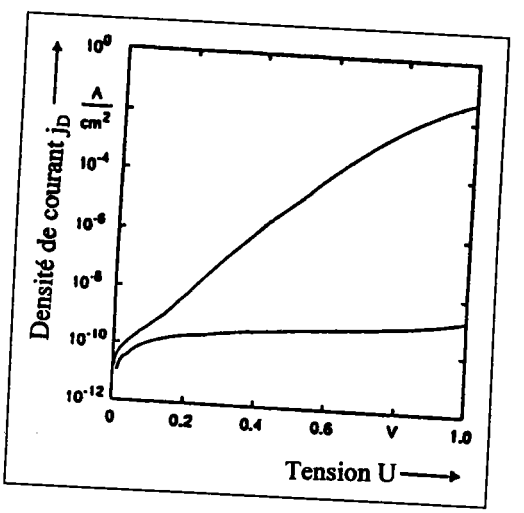


Figure 3-16: Caractéristique à l'obscurité d'une cellule solaire à base de a-Si:H

Comme dans le cas des caractéristques sous lumière, l'incorporation de la couche tampon entre la couche p et la couche intrinsèque et la dégradation sous lumière agissent aussi sur la caractéristique à l'obscurité. La présence d'une couche tampon provoque la baisse du courant direct. Ceci est représenté à la figure 3-17 où le courant direct des diodes avec différentes épaisseurs de la couche tampon a été mesuré.

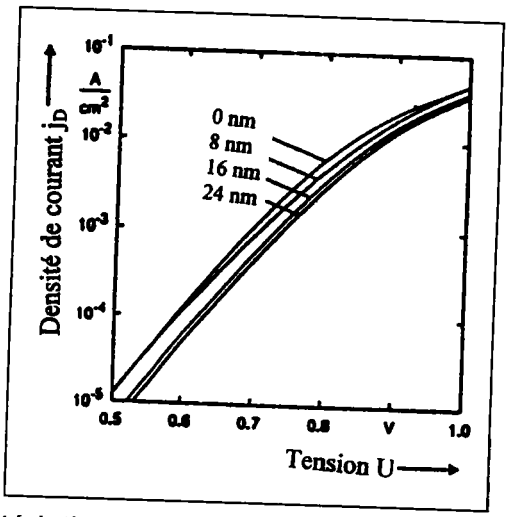


Figure 3-17: Caractéristiques à l'obscurité en sens direct des cellules solaires à base de a-Si:H avec différentes épaisseurs de la couche tampon.

Avec la même tension directe, le courant décroît quand l'épaisseur de la couche tampon croît. En plus l'accroissement du courant dû à la couche tampon est freiné, ce qui signifie la présence d'un grand facteur de diode. Le facteur de diode en fonction de l'épaisseur de la couche tampon est représenté à la figure 3-18. m croît avec l'épaisseur de la couche tampon.

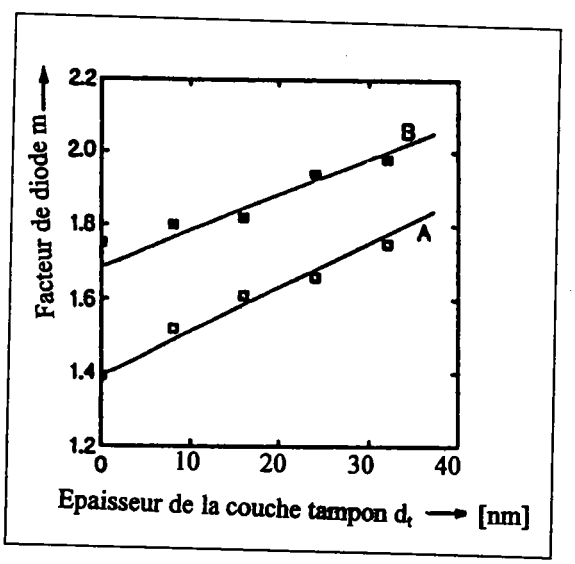


Figure 3-18: Facteur de diode du courant de l'obscurité en fonction de l'épaisseur de la couche tampon.

L'effet du vieillissement est tout à fait différent de celui produit par l'incorporation de la couche tampon. La caractéristique à l'obscurité d'une cellule à l'état initial A et à l'état dégradé B est représenté à la figure 3-19. La transition de A à B est caractérisée par le fait que le courant de l'obscurité à l'état bloqué et pour des petites tensions directes augmente. En même temp le facteur de diode et le courant de saturation à l'état bloqué augmentent. Ces deux mécanismes conduisent à ce que les deux caractéristiques A et B se croisent[115]. A l'inverse de l'état de l'incorporation de la couche tampon où la décroissance du courant direct est liée à la croissance du facteur de diode m, dans le cas de vieillissement le courant direct croît avec le facteur de diode.

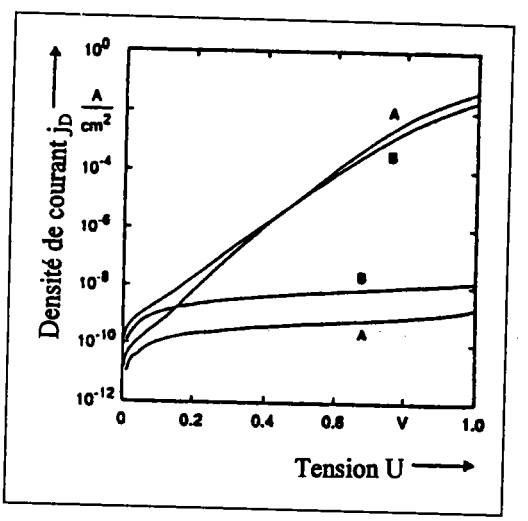


Figure 3-19: Caractéristiques à l'obscurité d'une cellule solaire à l'état non dégradé (A) et à l'état dégradé (B).

3.4.4 Caractéristiques du photocourant

a) Mesures du photocourant

Le photocourant I_{ph} est la différence de courant sous lumière avec le courant de l'obscurité. I_{ph} dépend de la tension sinon la caractéristique sous lumière et la caractéristique à l'obscurité ne se couperaient pas. Qualitativement le photocourant a le tracé suivant: pour la tension à l'état

bloqué jusqu'à des petites tensions directes, il est pratiquement identique au courant sous lumière. Ensuite, il croît avec la tension et s'ennule à la tension de transition U_T, qui est toujours plus grande que la tension à circuit ouvert U_{oc}. A des tensions encore plus élevées, il change de direction et devient positif. Le domaine dans lequel le photocourant est négatif s'appelle le domaine de photocourant primaire et celui dans lequel il est positif s'appelle le domaine de photocourant secondaire. U_T marque la transition entres ces deux domaines. Dans des bonnes cellules non vieillies, la tension de transition est indépendante de l'intensité de la lumière. Ceci est représenté à la figure 3-20 où le courant sous lumière et le photocourant, pour différentes intensités de lumière blanche en fonction de la tension, sont tracés. Pendant que la tension à circuit ouvert croît avec la tension, on voit que tous les photocourants se coupent en un point sur l'axe de la tension.

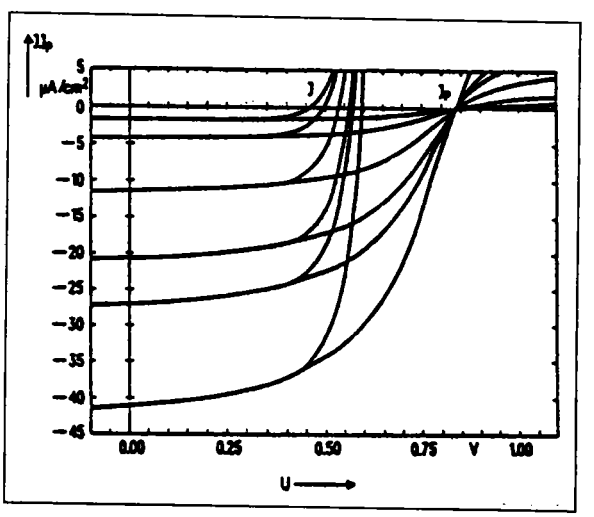


Figure 3-20: Courant sous lumière et photocourant d'une cellule solaire à base de a-Si:H pour différentes intensités de lumière blanche en fonction de la tension

Ce point coincide avec la coordonnée du point d'intersection des caractéristiques sous lumière pour différentes intensités. Cela signifie que le champ électrique dans la couche intrinsèque ne varie pas avec l'intensité de la lumière.

b) Sensibilité spectrale

En plus des mesures du photocourant en fonction de la tension connectée et de l'intensité de la lumière, il est aussi intéressant de mesurer le photocourant en fonction de la longueur d'onde de la lumière. A travers la longueur d'onde, on peut voir quel domaine spectral de la lumière peut être bien transformé en courant électrique. Pour étudier cette dépendance de la longueur d'onde, on ne considère plus directement le photocourant, mais le rendement externe de collecte Q, qui est défini comme:

$$Q = \frac{I_{ph}}{e\Phi}$$

où e est la charge élementaire et ϕ, le flux de photons qui traverse la cellule solaire. Q donne le nombre de paires électron-trou collectées aux contacts de la cellule par photon incident. Un comportement typique du rendement externe de collecte en fonction de la longueur d'onde est représenté à la figure 3-21.

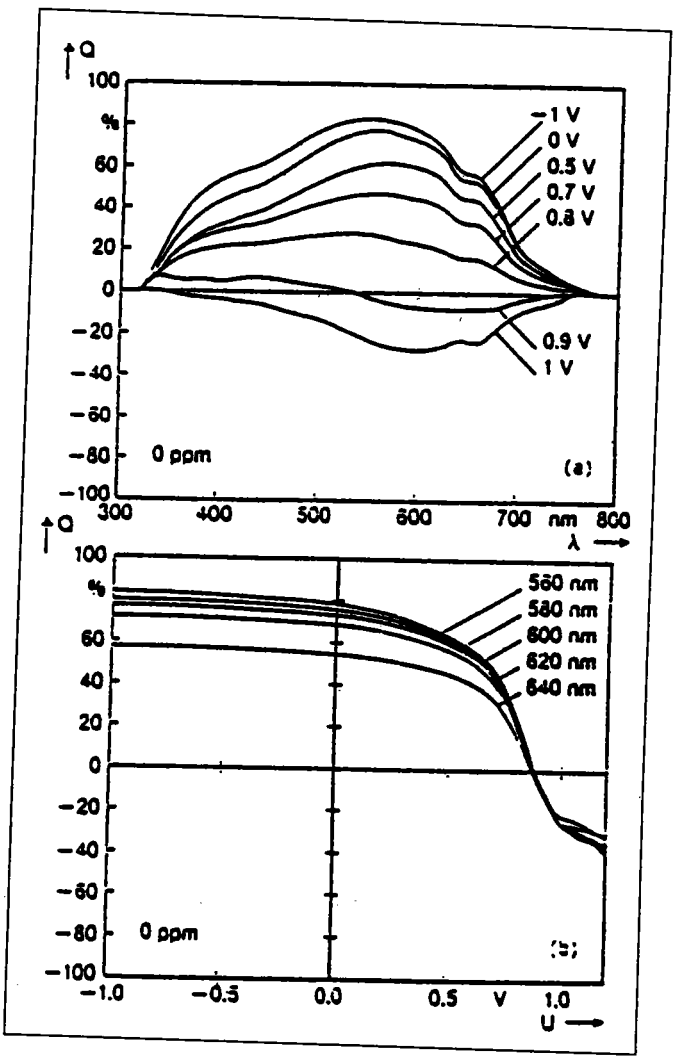


Figure 3-21: Rendement externe de collecte d'une cellule solaire à base de a-Si:H en fonction de la longueur d'onde λ et de la tension U.

La figure 3-21a montre Q(λ) pour différentes tensions. La caractéristique pour U=0 est généralement appellée sensibilité spectrale de la cellule solaire. Elle croît d'abord dans le domaine d'ondes courtes, comme l'absorption dans la couche p diminue. Dans le domaine de grandes ondes, elle décroît de nouveau à cause de la baisse du coefficient d'absorption. Dans ce domaine spectral, il peut y arriver de petites interférences par des reflexions multiples dans la cellule. Ces interférences se font très remarquables quand le TCO est plat.

On remarque évidemment la dépendance du photocourant de la tension dans le rendement externe de collecte. Comme on le voit dans la figure 3-21b, Q croît quand la tension à l'état bloqué augmente et atteint la saturation, qui est due à des petites pertes optiques des couches se trouvant avant la couche intrinsèque. Les tensions directes par contre conduisent d'abord à une croissance du rendement de collecte et ensuite à un changement de signe. Dans le domaine de photocourant secondaire, il n'est plus sensé de considérer Q comme un rendement de collecte. Il se comporte comme un gain de photoconduction. Les photoconducteurs se différencient des photodiodes par les propriétés des contacts. Pendant que les photodiodes collectent les porteurs photocréés aux contacts, par contre les contacts d'un photoconducteur injectent des porteurs. Dans la cellule solaire à base de a-Si:H, les contacts possèdent les deux propriétés.

Dans le domaine de photocourant primaire, la couche p collecte des trous et la couche n des électrons. La diode travaille comme une photodiode ou une cellule solaire. Il ne peut être collecté qu'un seul porteur par photon, ce qui fait que Q est limité à 100%. Dans le domaine de photocourant secondaire, les électrons vont vers la couche p et les trous vers la couche n. Si un porteur disparait par transition dans le contact sans qu'en même temps un autre porteur disparaisse, ainsi une charge manque et elle peut être livrer par un contact. Le photocourant n'est plus limité par des porteurs et on peut mesurer les valeurs de Q inférieurs à -100%. A la transition du photocourant primaire au photocourant secondaire, la tension de transition U_T n'est plus la même pour toutes les longueurs d'onde, mais décroît légèrement avec la longueur d'onde. U_T est dans ce cas indépendant de l'intensité de la lumière, mais n'est plus indépendant de la longueur d'onde.

Comme déjà expliqué plus haut, le rendement externe de collecte, pour des tensions élevées à l'état bloqué, ne peut être déterminé que par des pertes optiques dans des couches se trouvant avant la couche active i.

Pour cela, on peut definir le rendement interne de collecte q, qui donne le nombre de porteurs collectés par photon absorbé dans la couche i. Q est égal à 1 pour des tensions à l'état bloqué. On normalise les valeurs de Q (λ,U) sur celles de Q à une tension de bloquage élevée (par exemple 3V):

$$q = -\frac{Q(\lambda,U)}{Q(\lambda,-3V)} \qquad (3\text{-}40)$$

Pour que q ait le même signe que le photocourant, on définit la collecte idéale avec q = -1. Le rendement interne de collecte d'une cellule solaire amorphe est représenté à la figure 3-22.

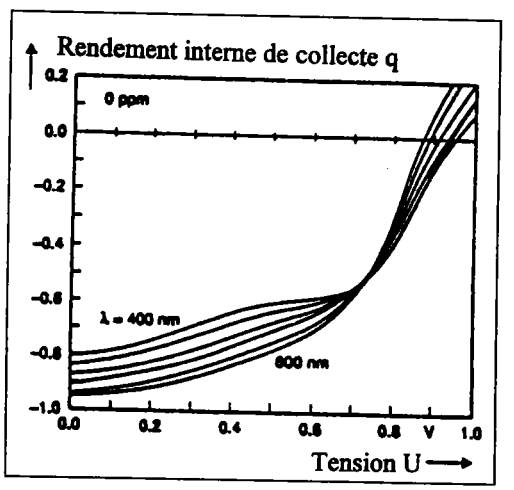


Figure 3-22: Rendement interne de collecte d'une cellule à base de a-Si:H pour différentes longueurs d'onde en fonction de la tension

Par définition, toutes les courbes q(U) commencent avec q = -1 à la tension normalisée. Ce n'est pas le cas dans la figure 3-22. Mais on voit que les courbes se coupent en un point précis à une petite tension directe. Ce point caractérise un domaine d'ondes où le rendement interne de collecte est

indépendant de la longueur d'onde et que nous appellons point de plateau[116]. A l'aide de notre simple modèle de collecte des porteurs, on peut affirmer que ce point a comme origine le changement de sens du champ électrique dans la couche intrinsèque i[117]. Une autre particularité du réseau des courbes q(U) est que pour la lumière bleue ($\lambda \approx 400$ nm) près du point de plateau, la montée de la courbe q se ralentit et même décroît légèrement et ensuite reprend une montée raide à des hautes tensions directes. Ce tracé sinueux signifie que près de la tension de plateau la décroissance de la valeur absolue de q pour la lumière bleue s'affaiblit ou bien même on arrive à une augmentation de la valeur absolue du rendement interne de collecte, avant que cette valeur absolue diminue de nouveau et on arrive à un changement de signe.

Le vieillissement sous lumière (Effet-Staebler-Wronski) se fait très remarquable dans les caractéristiques spectrales. On voit bien à la figure 3-23 dans la transition de A vers B que la dégradation du rendement interne de collecte est très importante.

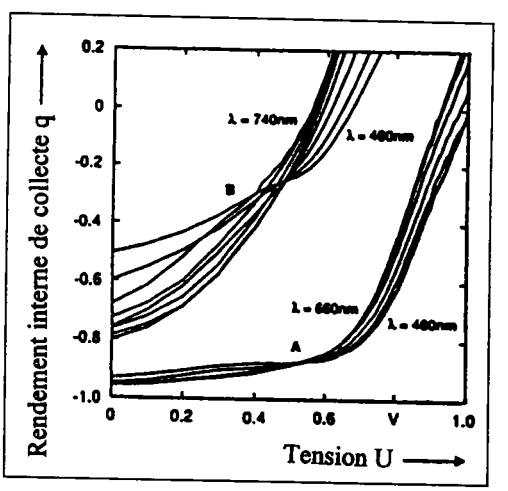


Figure 3-23: Rendement interne de collecte d'une cellule à base de a-Si:H pour différentes longueurs d'onde à l'état non vieilli (A) et à l'état vieilli (B).

Le vieillissement se laisse décrire de la façon suivante: le point de plateau s'est complètement deplacé en valeur absolue à la fois en direction des petits rendements internes de collecte et en direction des petites tensions de plateau. Le réseau de courbes se déplace complètement en direction du domaine de photocourant secondaire. Ceci conduit aussi à la dimunition de la tension de transition. En plus on voit bien que la dispersion des tensions de transition est plus grande à l'état vieilli qu'à l'état non vieilli. Un autre point particulier de l'état B, c'est que le rendement interne de collecte a beaucoup décru en court-circuit pour la lumière bleue, pendant que cette décroissance est minimale pour la lumière rouge. Cet effet se fait plus remarquable quand la couche intrinsèque est épaisse[118,119]

. La sensibilité spectrale en court-circuit à l'état A et B pour différentes épaisseurs de la couche intrinsèque est représentée à la figure 3-24. La cellule la plus épaisse montre la plus forte baisse de la sensibilité du spectre bleu. Le vieillissement sous lumière bleue conduit à la dispersion des caractéristiques q(U) à la tension U = 0, comme représenté à la figure 3-23.

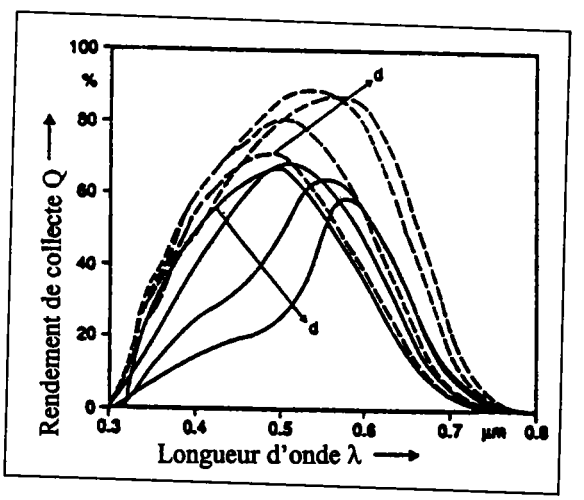


Figure 3-24: Rendement externe de collecte en court-circuit en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche intrinsèque à l'état non vieilli et à l'état vieilli.

Si l'on compare les phénomènes de vieillissement dans les caractéristiques spectrales avec la décroissance du courant de court-circuit, ainsi on constate que I_{sc} ne décroit pas fortement, comme ça devrait arriver dans le cas des mesures spectrales. La raison de cette anomalie réside dans le fait que les intensités d'éclairage ne sont pas les mêmes pendant les deux mesures. Alors que la caractéristique sous lumière est mesurée sous un éclairage intensif, on a utilisé pour la mesure des photocourants spectraux des faibles intensités d'éclairage. On peut aussi dans le cas des mesures spectrales simuler les conditions réelles du fonctionnement des cellules solaires en éclairant en plus la cellule avec un éclairage de fond blanc. Dans ce cas la sensibilité au bleu à l'état vieilli devient complètement meilleure. Mais l'effet d'amélioration n'apparait que quand l'éclairage de fond est absorbé de manière homogène dans toute la cellule. Ceci est représenté à la figure 3-25 où la sensibilité spectrale d'une cellule dégradée est mesurée sans éclairage de fond, avec un éclairage de fond bleu et avec un éclairage de fond rouge. On voit bien que seulement l'éclairage de fond rouge restaure la mauvaise sensibilité au bleu.

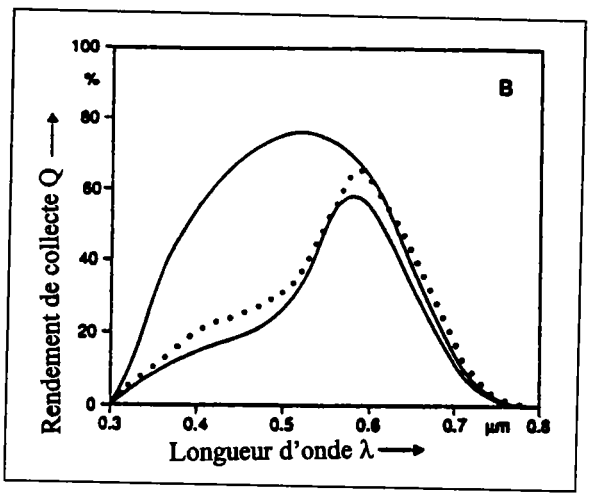


Figure 3-25: Rendement externe de collecte d'une cellule à base de a-Si:H en court-circuit en fonction de la longueur d'onde à l'état vieilli sans éclairage de fond, avec un éclairage de fond bleu et avec un éclairage de fond rouge.

3.4.5 Conclusion

a) Caractéristique sous lumière

- Les caractéristiques se coupent pour différentes intensités de lumière en un point quand les tensions sont plus grandes que la tension à circuit ouvert.

- Le point d'intersection se deplace quand on incorpore une couche tampon entre la couche p et la couche i. Après vieillissement ce point s'allonge.

- Le vieillissement provoque surtout la baisse du facteur de forme. Les cellules minces se comportent de manière beaucoup plus stable que les cellules épaisses.

b) Caractéristique à l'obscurité

- L'incorporation de la couche tampon réduit le courant direct et fait accroître le facteur de diode. Le courant de saturation à l'état bloqué reste invariable.

- Après vieillissement, le facteur de diode et le courant de saturaton à l'état bloqué croissent. Ceci conduit au croisement des caractéristiques A et B.

c) Caractéristique du photocourant

- A l'état non vieilli, la tension de transition est indépendante de l'intensité de la lumière.

- la tension de transition dépend de la longueur d'onde.

- Dans le domaine de photocourant secondaire, apparaît l'effet amplificateur.

- A la tension de plateau, le rendement interne de collecte est indépendant de la longueur d'onde.

- Pour l'éclairage bleu, le rendement interne de collecte a un tracé sinueux.

- Après vieillissement

    * le point de plateau se deplace
    * la tension de transition décroît.

4. Préparation d'échantillons et dispositif experimental

4.1. Préparation d'échantillons

Les échantillons utilisés dans ce travail ont été fabriqués dans un réacteur multichambre à couplage capacitif décrit au chapitre 2.1. Comme substrat, on a utilisé des verres 10cm x 10cm, couverts d'une couche d'oxyde d'étain (fabrication Asahi U). Cette couche d'oxyde transparente et conductrice ("transparent conductive oxide", TCO) permet l'éclairage de la structure de diode à travers le substrat et sert en même temps de contact avant de la diode. La surface de la couche TCO est légèrement rugueuse, ce qui conduit à améliorer l'absorption par effet "light trapping" (le trajet de la lumière est allongé à travers l'échantillon par des réflexions multiples). L'influence de la rugosité de la surface a été experimentée dans ce travail au chapitre 5.1.1.

Dans le cas de la diode nin, on apporte une couche de a-Si:H fortement dopée au phosphore d'environ 20 nm d'épaisseur sur la couche TCO de 750 nm d'épaisseur. Ensuite on dépose une couche intrinsèque i d'environ 450 nm d'épaisseur et à la fin on dépose une autre couche n fortement dopée. Le dépôt de pip se fait comme celle de la diode nin à la seule différence qu'on utilise du gaz B_2H_6 pour la production de la couche p au lieu de PH_3 dans le cas de la couche n. Dans le cas de la diode pin, on utilise en plus du carbone "gazeux" (CH_4) pour agrandir la bande interdite de la couche p. Ceci augmente la transmission de la lumière à ondes courtes, à travers la couche p (ce qu'on appelle fenêtre). Au total on obtient y compris les contacts les configurations des diodes suivantes. (voir fig. 4-1)

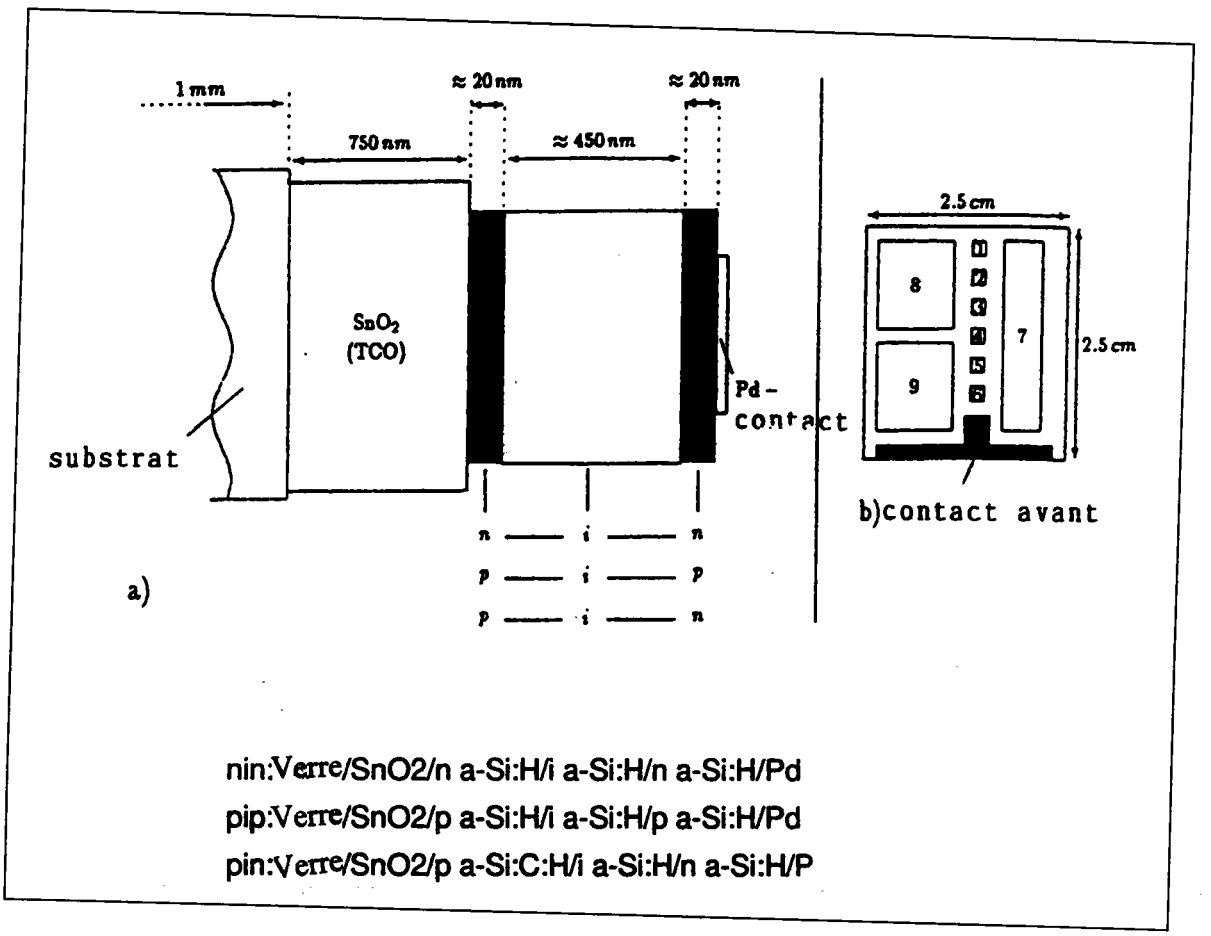


Fig.4-1: (a) Structure des couches des diodes a-Si:H mesurées; (b) Géométrie des contacts

Pour des tests de vieillissement j'ai utilisé en plus des diodes de 450 nm d'épaisseur de la couche intrinsèque aussi une série de diode de 700 nm, 1 μm, 1,5 μm et 2 μm d'épaisseur.

Après le dépôt des differentes couches, on découpe ces cellules aux dimensions de 2,5cm x 2,5cm et on soude des contacts arrières en palladium. On élimine le TCO aux bords des échantillons et on produit les contacts avant à l'aide de l'argent. La structure de l'échantillon et les contacts utilisés sont représentés à la figure (4-1). Pour mesurer on a utilisé les contacts 1 à 6 de la figure (4-1) qui définissent une cellule avec une surface d'environ 6,25 mm^2. Après avoir déposé des contacts, on fait cuire

les cellules à 175° C pendant 30 minutes pour obtenir un état d'échantillon bien défini où la dégradation atteint le niveau de saturation..

4.2. Le laboratoire CPM

4.2.1. Dispositif expérimental

Le principe fondamental de la mesure de photoconductivité a été déjà representé à la figure (3-1). Les composants les plus importants du dispositif CPM sont:

1. Un système optique composé d'une lampe halogène, d'un monochromateur et des miroirs optiques. Ce système produit un rayon de lumière monochromatique d'intensité réglable.

2. Le circuit de courant de l'échantillon composé d'une source de tension avec très peu de parasites et d'un électromètre qui permet de déterminer aussi de très petits courants à des échantillons à grande résistance ohmique.

3. Un circuit de réglage composé d'un électromètre, d'un préamplificateur, d'un asservissement proportionnel - intégral analogique et d'un réseau d'alimentation électrique des lampes. Le circuit de réglage modifie l'intensité de lumière de manière que le photocourant reste constant.

4. Une photodiode avec roue hacheuse, un préamplificateur et un amplificacteur à détection sychrone pour mesurer l'intensité de la lumière du rayon de l'échantillon.

5. Un ordinateur pour la commande et l'évaluation des mesures.

Le dispositif optique est représenté à la figure (4-2) et le dispositif électrique à la figure (4-3).

La lumière d'une lampe halogène de 250 W est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur à grille (fabrication Instruments SA HT-20). Entre la lampe et le monochromateur se trouve une roue à filtre avec des filtres pour redresser des hauts signaux. La roue à filtre et le monochromateur sont commandés par un système de commande (Spectrada SD 80-HT 20) qui à son tour peut être piloté par un ordinateur à travers une interface en serie. La lumière est focalisée sur l'échantillon: elle éclaire une surface d'environ 4cm de hauteur et 4mm de largeur. L'utilisation de miroirs optiques a l'avantage d'éviter l'aberration chromatique des lentilles de verre.

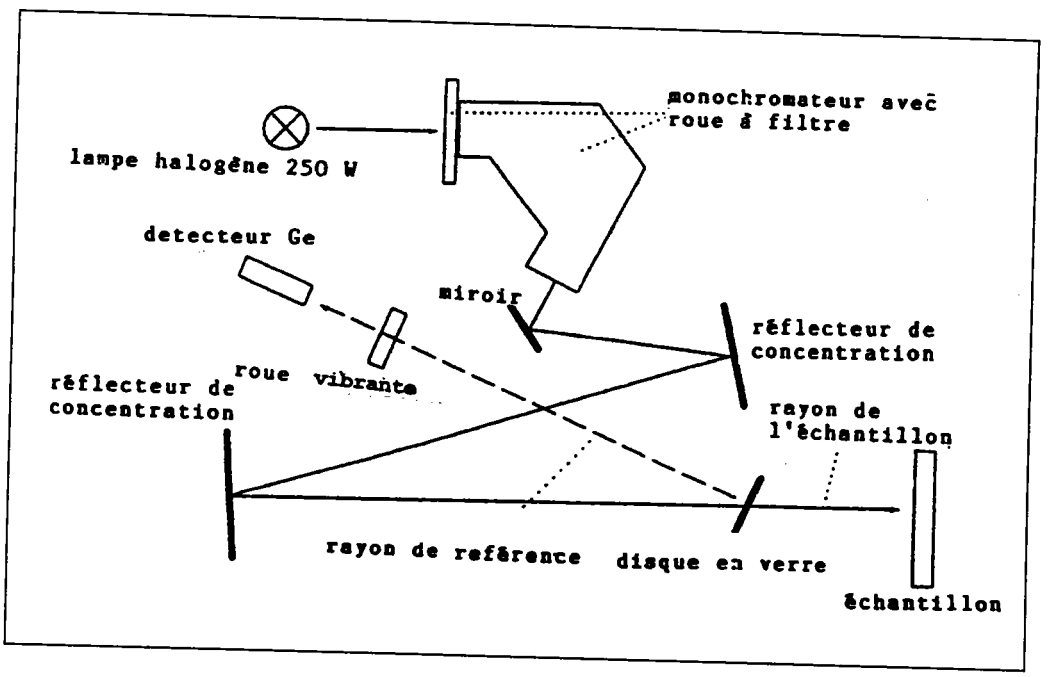


Fig.4-2: Systéme optique du dispositif expérimental CPM

Entre le dernier miroir et l'échantillon se trouve un disque en verre disposé obliquement qui sert de diviseur de rayon lumineux. Une petite partie de la lumière est renvoyée sur une photodiode en Germanium, qui sert de détecteur de référence. Ce rayon de référence est modulé par une roue hacheuse si bien que le signal de la photodiode est évalué par un

amplificateur à détection synchrone. La valeur du signal peut être lue par un ordinateur à travers une interface.

On mesure le courant de l'échantillon avec un électromètre (fabrication Keithley K 619). Ceci a l'avantage de mesurer des très petits courants continus ((10-12A) et des très grandes résistances de l'échantillon. Les deux appareils peuvent être commandés par un ordinateur. L'électromètre utilisé donne en plus une sortie analogique sur laquelle on reçoit une tension dont la valeur est proportionnelle au courant de l'échantillon.

Le signal de la tension est amplifié et est ensuite donné à l'entrée d'un asservissement proportionnel - intégral analogique qui compare le signal d'entrée avec la valeur prévue et qui forme un signal d'asservissement avec la différence des deux signaux et qui commande la sortie de circuit d'alimentation de la lampe.

Ce qui fait que l'éclairage de la lampe halogène peut être reglé de telle sorte que le photocourant reste constant. Un relais se trouve entre le regulateur PI et le circuit de la lampe. Ce relais est commandé par l'ordinateur et permet d'allumer ou d'éteindre la lampe (voir figure 4-3).

Le dispositif optique complet y compris le porte-échantillon est mis à la terre pour éviter les signaux électromagnétiques parasites. Par l'utilisation d'un câble triaxial entre le porte-échantillon et l'électromètre on protège doublement la partie hautement ohmique de circuit de courant de l'échantillon de telle sorte qu'on réduise fortement les signaux parasites de la mesure du courant continu.

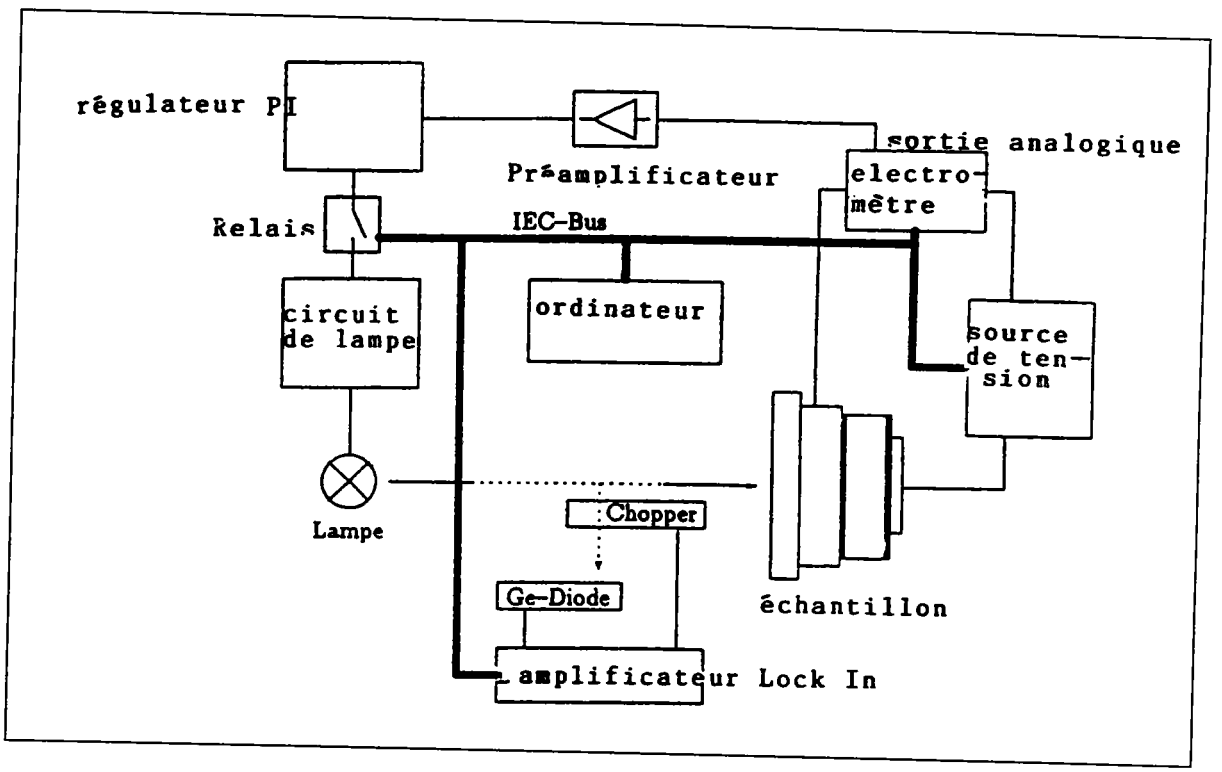


Fig.4-3: Dispositif électrique CPM

Les mesures des caractéristiques à l'obscurité se font aussi à l'aide du dispositif CPM. Dans le cas de toutes les mesures, on met les contacts arrière à la masse et on impose la tension positive ou négative de la diode aux contacts avant TCO.

4.2.2.Déroulement d'une mesure CPM

Après l'installation de l'échantillon on lui branche une tension de mesure. La lampe reste non branchée. Comme le courant sous lumière doit être mesuré dans des conditions stationnaires, on doit déterminer le courant à l'obscurité avant de commencer la mesure. Le problème c'est surtout de prendre en compte la dérive possible du courant à l'obscurité et d'éviter les erreurs de mesure: ici on doit obtenir par le courant une variation inférieure à 10^{-3} par minute avant d'allumer la lumière et après avoir mis l'échantillon sous tension. Si on considère que la dérive du courant pendant ce temps

n'augmente plus, ainsi on obtient une variation de courant d'environ 3 % en un temps de mesure d'à peu près 30 minutes. L'influence de cette dérive est alors négligeable si le photocourant est au moins égal au courant à l'obscurité.

Après avoir déterminé le courant, on règle le monochromateur à l'énergie de photon la plus basse $h\nu$ = 0.9 eV et on éclaire l'échantillon. Au régulateur proportionnel - intégral, on choisit la valeur du photocourant de manière que la lampe halogène soit réglée au maximum de son éclairage. Pendant que $h\nu$ augmente par étapes, le regulateur PI réduit l'éclairage de la lampe de manière que le photocourant reste constant malgré l'augmentation de l'absorption. L'intensité de la lumière correspondante est lue à l'amplificateur à detection synchrone.

Le domaine de mesure du dispositif est limité par le domaine dynamique du détecteur de référence, qui se limite à deux ou trois décades. Ce domaine n'est donc pas suffisant, car le paramètre α du a-Si:H varie jusqu'à 4 décades. Cette difficulté est surmontée de la manière suivante: Si la tension à l'amplificateur à
detection synchrone diminue jusqu'à 10 mV, on arrête la mesure et on règle la lampe à son éclairage maximal. Avec le haut photocourant résultant, on enrégistre la prochaine partie du spectre. Le début et la fin de ces spectres se chevauchent et sont additionnés à la fin de la mesure à un spectre CPM.

4.2.3. Précision des mesures et reproductibilité

Les paramètres suivants ont une grande influence sur la précision et la reproductibilité des mesures:

- La dérive du courant à l'obscurité
- La précision du réglage du photocourant constant
- La sensibilité spectrale et le calibrage de la diode de référence.

Un autre problème du dispositif utilisé est le parasitage du circuit de réglage à commencer par la sortie analogique de l'électromètre. Les parasites à haute fréquence n'ont pas de grande importance car ils sont filtrés grâce à la faible largeur de bande de l'amplificateur utilisé. Les parasites à basse fréquence surtout ceux de 50 Hz ne sont pas complètement éliminés par le système de mise à la terre. De ce fait on incorpore un filtre RC passe bas qui filtre ces signaux parasites. Ce qui permet de tenir constants des photocourants jusqu'à environ 5.10^{-12} A avec une marge d'erreur de 0, 2 %.

Pour vérifier la sensibilité spectrale de la diode de référence, on entreprend un calibrage. Pour cela, au lieu du porte échantillon, on utilise une diode d'étalonnage dont la sensibilité est donnée par le service fédéral allemand des techniques physiques. La tension de sortie de la diode d'étalonnage est mesurée par un multimètre digital. Dans le cas de l'éclairage maximal de la lampe, on trace les tensions aux bornes de la diode d'étalonnage et à l'amplificateur à detection synchrone pour differentes longueurs d'onde.

Par cette méthode on prend aussi en considération une dépendance possible du rapport de diviseur du rayon lumineux en fonction de la longueur d'onde. A partir de l'intensité connue au lieu de l'échantillon et du signal de l'amplificateur, on calcule un facteur de calibrage pour la diode de référence. Ce facteur de calibrage et le flux de photons de la lampe sont répresentés à la figure 4-4.

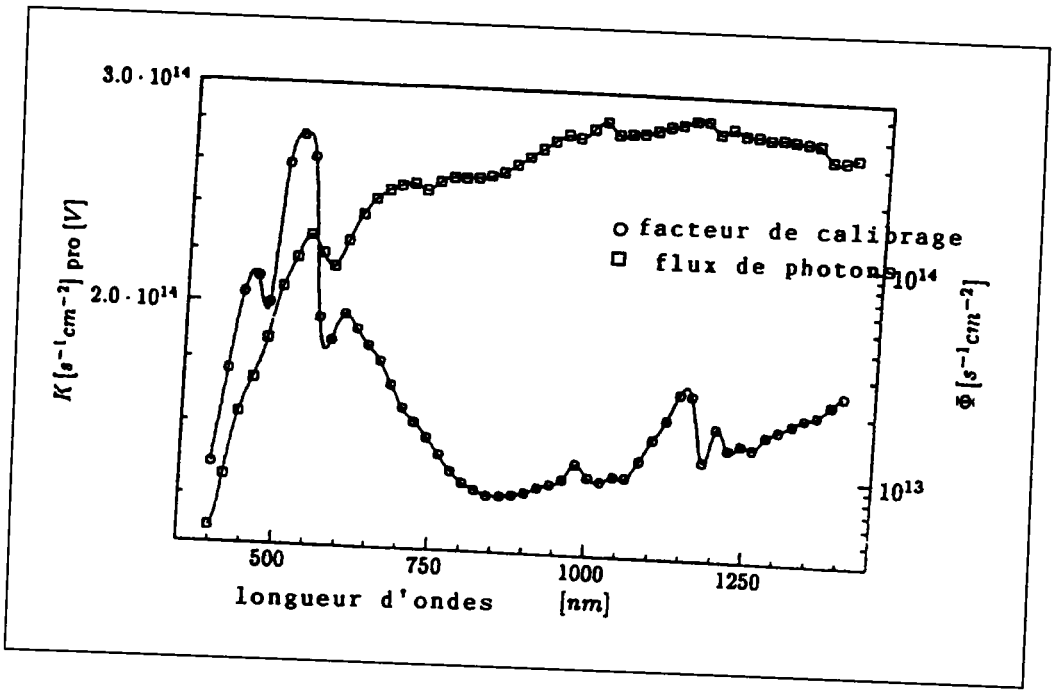


Fig.4-4: Facteur de calibrage K et le flux de photons de la lampe en cas d'éclairage maximal

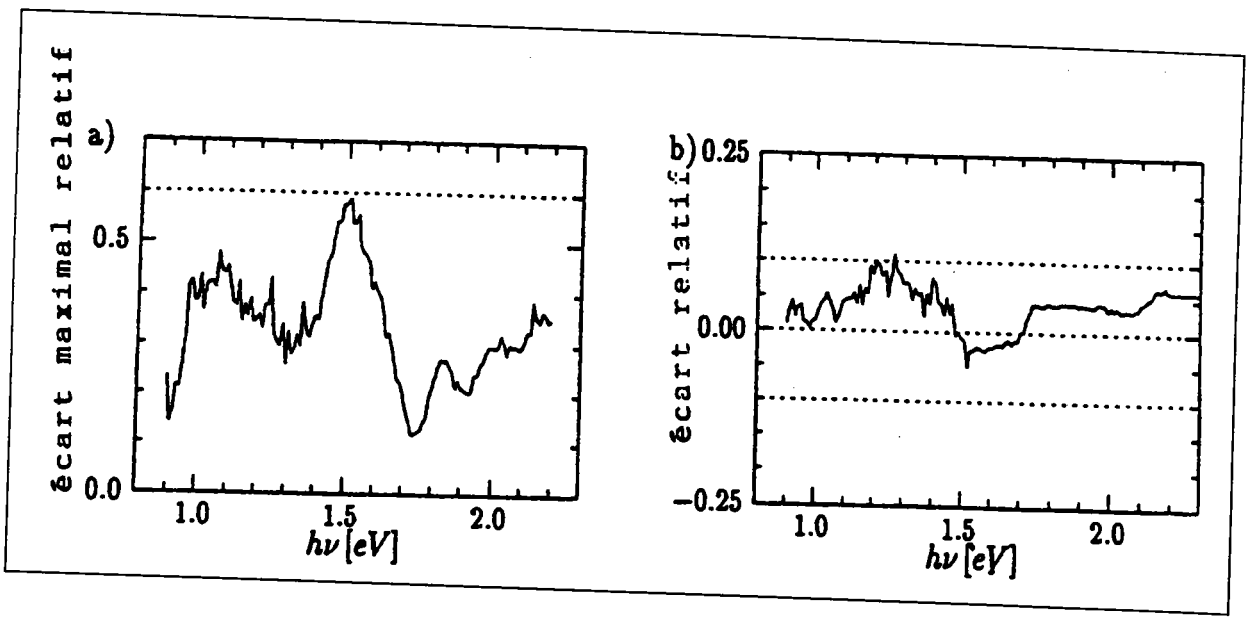


Fig.4-5: (a) écart maximal relatif entre les pectres CPM de six diodes différentes (b) écart relatif entre deux spectres CPM d'une même diode.

Pour la précision avec laquelle l'absorption des défauts des différents échantillons à base de a-Si:H peut être déterminée, on prend habituellement un écart de facteur 2 en considération[120].

Pour vérifier cette donnée de précision, j'ai comparé les spectres CPM de six différentes diodes pin avec le même écart. J'ai réalisé ces mesures avec un écart de temps qui va jusqu'à 4 mois. Pour avoir une estimation de la précision relative, j'ai comparé les valeurs $\alpha(h\nu)$ des six spectres pour chaque énergie lumineuse et ensuite déterminé la différence relative des valeurs maximales et minimales. Ce rapport est representé à la fig. (4-5a). Comme on le voit, l'écart maximal entre deux spectres est d'environ 60 %, si bien qu'avec le facteur 2 on a une estimation sûre d'erreurs de mesure.

La reproductibilité, c'est-à-dire la correspondance de deux mesures pour un même échantillon est beaucoup meilleure. La différence relative de deux mesures pour une diode nin est representée à la fig. (4-5b). On voit clairement que l'écart entre les deux spectres se trouve dans un intervalle d'environ ± 10 %, si bien qu'on peut parler d'une reproductibilité d'environ 10 à 15 %.

4.3. Expérience de vieillissement

Dans ce travail, les échantillons ont été vieillis de trois façons: par courant, par lumière et à l'air libre. Le vieillissement par lumière a été fait par un simulateur solaire de type Oriel. Celui-ci produit un spectre AM 1 avec une intensité de 100 mW/cm^2. Les échantillons ont été illuminés pendant plusieurs heures à la température ambiante. Les contacts des diodes restent non branchés si bien que tous les porteurs excédentaires produits dans la diode recombinent.

Le vieillissement par courant a été fait dans l'obscurité avec un courant constant, qui a été délivré par une source de courant (Keithley K 228). Les diodes pin ont été vieillies en sens passant avec une densité de courant de 320 mA/cm^2 pendant plusieurs heures. Le courant de vieillissement des

diodes nin est de 320 mA/cm^2 pendant 5 à 168 h. Les diodes pip montrent une conductivité nettement plus basse et ont été par conséquent vieillies avec un courant de 7, 5 mA/cm^2 pendant 16, 60 et 160 h.
Les échantillons ont été recuits entre les différentes étapes de vieillissement à 175° pendant 30 minutes, ceci afin de les régénérer.

5. Résultats des mesures et discussion

5.1 Introduction

Les résultats de mesures sont représentés en cinq parties. D'abord les échantillons mesurés ont été caractérisés. En relation avec le résultat de cette caractérisation j'ai representé dans la deuxième partie les spectres CPM des trois types de diodes et leur interprétation. Dans la troisième partie les résultats des expériences de vieillissement avec discussion ont été presentés. La quatrième partie est consacrée aux cellules tandem et triples. La dégradation des cellues à base de a-Si:H fait que ces cellules n'arrivent pas à s'imposer sur le marché. En plus il y a le fait que a-Si:H possède une très grande distance des bandes qui limite la sensibilité spectrale dans le domainde de λ = 300nm à λ = 800nm. Le comportement de vieillissement se laisse améliorer si on rend la recombinaison de surface resistante contre la dégradation sous lumière. Mais pour réaliser cela, il manque des dispositions technologiques. Une autre possibilité consiste à rendre la couche i très mince pour ainsi agrandir le champ électrique. Mais cette disposition rend mauvaise la sensibilité au rouge de la cellule. Pour remplir les deux condition, c'est-à-dire rendre la couche I très mince et maintenir la sensibilité au rouge, on dépose des cellules pin très minces les unes sur les autres. Ce sont les cellules multiples (tandem, triples, etc). Et enfin la cinquième partie représente l'étude de dégradation en fonction de plusieurs paramètres.

5.2. Caractérisation des échantillons

J'ai consacré une grande partie de ce travail à l'étude et à l'interprétation des spectres CPM des différents types de diodes. Ces spectres sont dépendants des propriétés électriques et optiques des échantillons. Dans ce chapitre j'ai d'abord traité les propriétés optiques des subtrats utilisés et ensuite les propriétés électriques des échantillons.

5.2.1. Propriétés optiques du substrat

Comme les échantillons en cas de mesures CPM sont éclairés par la partie du substrat, l'absorption optique dans le substrat détermine la quantité de lumière qui entre dans la diode a-Si:H. Le comportement de l'absorption est déterminé par conséquent par la couche TCO. Pour ces considérations, la valeur absolue de l'absorption est en effet très peu intéressante, comme la mesure CPM permet seulement une détermination relative du coefficient α(voir chapitre 3.2.1).

De ce fait, j'ai traité surtout la dépendance de l'absorption de l'énergie $h\nu$. L'influence de la rugosité de surface de la couche TCO est aussi intéressante.

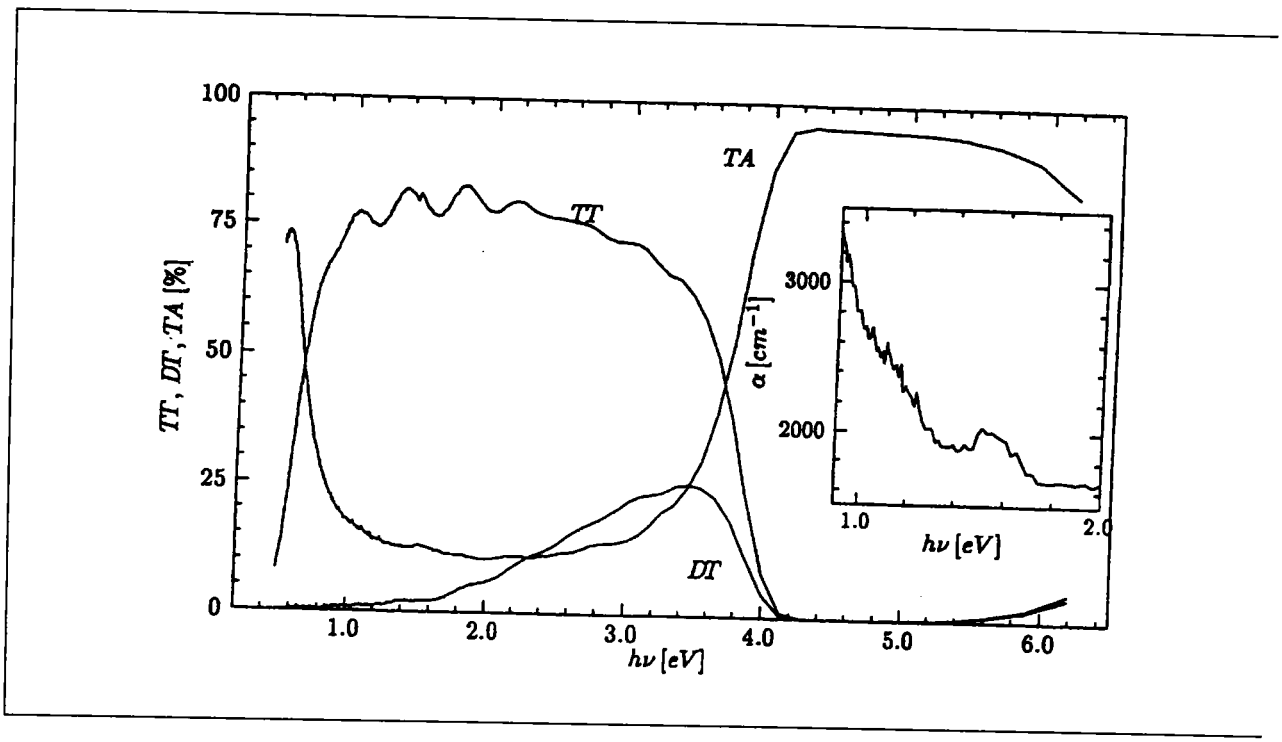


Figure 5-1: Transmission totale (TT), Transmission diffuse (DT) et absorption totale (TA) du substrat U-Asahi en fonction de l'intensité de la lumière. La figure intérieure montre les coefficients d'absorption de la couche TC0 pour hν entre 0,9 et 2,0 eV.

La reflexion et la transmission optiques ont été mesurées à un substrat. La transmission totale, la transmission diffuse et l'absorption totale calculée d'après l'équation (3.34a) sont représentées à la fig. (5-1). En plus le coefficient d'absorption de la couche TCO calculé d'après l'équation (3-34b) a été tracé.

a) Influence de l'absorption dans le substrat

Si on observe la figure (5-1) ainsi on remarque une fenêtre de transmission dans le domaine entre O,9 eV et 3,5 eV. A l'extérieur de ce domaine,

l'absorption totale croît considérablement. En plus on voit des oscillations d'interference de la transmission totale dans le domaine entre 1 eV et 2,2 eV avec une période de $\Delta(h\nu) \cong 0{,}4eV$. Ceci a son origine dans la formation d'ondes dans la couche TCO de 750 nm d'épaisseur. Si on met dans l'équation (3-13) l'indice de réfraction $n_s = 1{,}98$ de l'oxide d'étain S_nO_2 on obtient une periode $\Delta(h\nu) \cong 0{,}42eV$, ce qui correspond très bien à la période de la figure (5-1)[121].

Pour déterminer l'influence de la transmission sur le spectre CPM, on doit considérer que le comportement de la reflexion de l'échantillon change considérablement, si on apporte la couche a-Si:H sur le substrat. Ceci s'explique par le remplacement de la configuration Air/verre/TCO/Air par la configuration Air/verre/TCO/a-Si:H/Air. Mais a-Si:H a un indice de réfraction $n_s \approx 3{,}5$ si bien que le comportement de la reflexion de l'interface TCO/Air est complètement différent de celui de l'interface TCO/a-Si:H. C'est pour cela qu'on a mesuré le coefficient d'absorption α pour analyser l'influence du substrat.

A l'intérieur de la figure (5-1), le coefficient d'absorption dans le domaine d'énergie intéressant pour la mesure CPMa été représenté. On voit très bien que α croît quand l'énergie de la lumière décroît. Dans le domaine intéressant d'énergies, α a un minimum d'environ 1700 cm^{-1} et un maximum d'environ 3400 cm^{-1}. Ensemble avec l'épaisseur de la couche TCO de 750 nm on obtient une absorption de 11 % et de 22 % de la lumière pénétrant dans la couche. Si on le rapporte à la transmission ceci signifie une erreur d'environ 10 %, ce qui est négligeable par rapport aux autres sources d'erreurs.

b) Influence de la rugosité de la surface

Comme je l'ai déjà dit au chapitre (4-1), la surface de la couche TCO sur le substrat utilisé est légèrement rugueuse. Ce qui fait qu'une partie de la lumière est transmise d'une manière diffuse. De cela on peut tirer deux remarques:

- Le trajet de la lumière dans l'échantillon est prolongé par la diffraction de la lumière. Ceci cause un accroissement de l'absorption en cas des petits coefficients d'absorption.

- Les apparences des interférences sont redressées, comme aucune onde ne peut se former à cause de la rugosité de surface.

On peut estimer les effets de la rugosité de surface à l'aide de la transmission diffuse DT (voir fig. 5.1).

On voit ici que la transmission diffuse DT atteint son maximum à environ 3 eV. Ce maximum a une valeur d'environ 25 %. DT décroit pour des petites valeurs de $h\nu$. Ceci a son origine dans la grandeur des structures de la rugosité. Comme on peut les estimer dans la figure (5-2), les grains sur la surface du TCO ont une grandeur typique d'environ 300 nm. De ce fait la longeur d'onde de la lumière est déjà à $h\nu < 2eV$ plus petite que la dimension typique de la structure. Par conséquent l'influence de la rugosité sur les propriétés optiques décroît aussi fortement quand l'énergie de la lumière diminue.

De cela on peut tirer les conclusions suivantes:

- Comme la valeur de DT en dessous de 1,5 eV est négligeable, son influence sur l'absorption des défauts est aussi négligeable.

- Dans le cas des énergies lumineuses élevées, on attend une atténuation des interférences pendant qu'elles peuvent apparaître pour des énergies lumineuses basses (voire chapitre 5.2.2).

5.2.2 Propriétés électroniques des trois types de diodes

Pour interpréter et évaluer d'une manière fiable les spectres CPM des trois types de diodes, il est nécessaire de determiner certaines propriétés des échantillons. Il s'agit ici surtout de la variation des bandes, du type de

conduction ou du domaine de la caractéristique dans lequel les diodes doivent fonctioner pendant la mesure. D'autres points concernent la position du niveau de Fermi et le comportement de la photoconduction. Les résultats de ces caractéristiques sont representées dans ce chapitre et d'une manière séparée, c'est à dire d'abord les diodes symétriques nin et pip ensuite la diode pin.

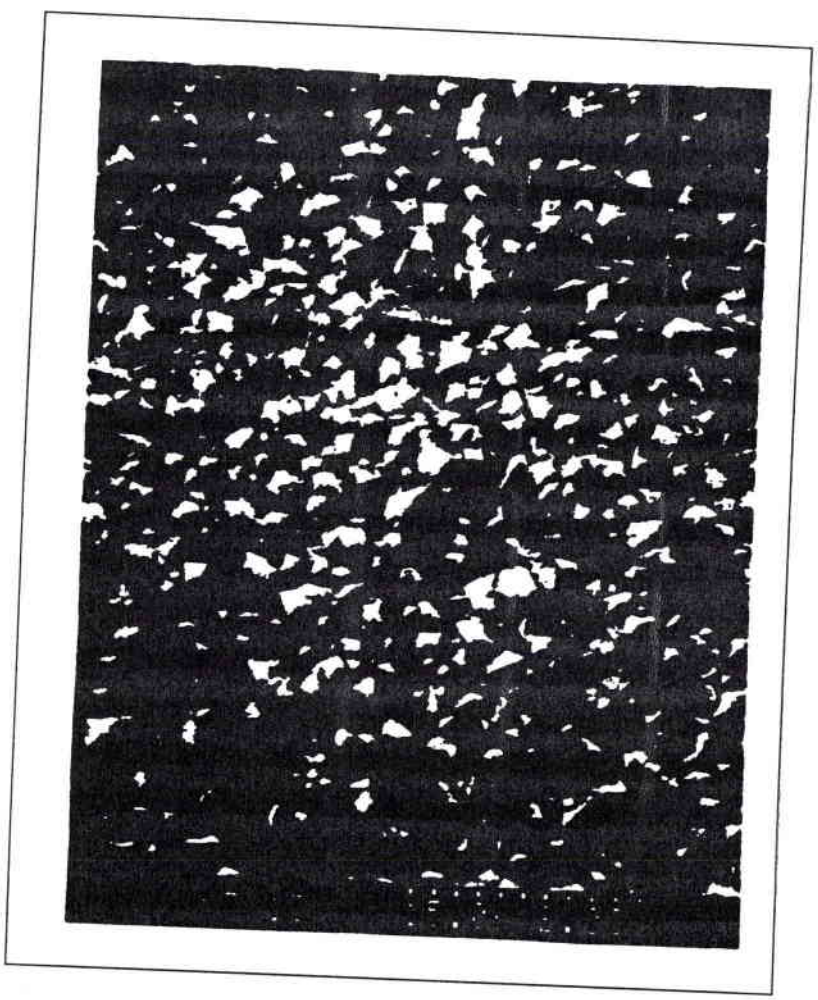


Figure 5-2: Photographie microscopique de la surface de la couche TC0

5.3.2.1. Propriétés des diodes nin et pip

La caractérisation des diodes nin et pip comprend la détermination de la caractéristique à l'obscurité, de l'énergie d'activation et du comportement de la photoconduction des échantillons.

a) La caractéristique à l'obscurité

Comme je l'ai expliqué au chapitre 3.3.2, la caractéristique à l'obscurité se divise en deux domaines: le domaine ohmique et celui de l'injection. Pour la mesure CPM, la diode doit être en régime ohmique pour pouvoir mesurer aussi près que possible de l'équilibre thermique et pour éliminer des effets dûs à l'injection des porteurs. Des problèmes possibles en cas d'une injection forte des porteurs sont par exemple la répartition inhomogène des porteurs et la répartition du champ en résultant. Ces inhomogénéités sont contraires à l'hypothèse de l'homogénéité des paramètres du matériau et ceux du champ (voir lois du traitement de la photoconduction au chapitre 3.2.1).

La caractéristique d'une diode nin et d'une diode pip à l'état recuit est représentée dans la figure (5-3). Dans le cas de ces deux diodes, on voit très bien les deux domaines. Dans le tableau (5-1) j'ai représenté la tension U_K de la diode et la conductivité ohmique σ_Ω, de la couche intrinsèque. U_K est la tension de transition entre le domaine ohmique et le domaine de l'injection.

Diode	$U_k\,[mV]$	$\sigma_\Omega\,[(\Omega cm)^{-1}]$
nin	50	$7.8 \cdot 10^{-7}$
pip	100	$2.3 \cdot 10^{-11}$

Tableau 5-1: Tension de transition U_k entre le domaine ohmique et celui de l'injection des caractéristiques à l'obscurité et conductivité ohmique σ_Ω des diodes nin et pip.

Comme on le remarque, la conductivité de la diode nin est d'environ 10^5 fois supérieure à celle de la diode pip. En plus le domaine d'injection de la diode pip apparaît un peu plus tard. La différence entre le domaine ohmique et le domaine d'injection de la diode pip est beaucoup plus remarquable.

Si l'on compare les caractéristiques à l'obscurité en cas d'une tension positive et d'une tension négative au contact avant, on doit s'attendre dans le cas des diodes idéalement symétriques à des caractéristiques symétriques.

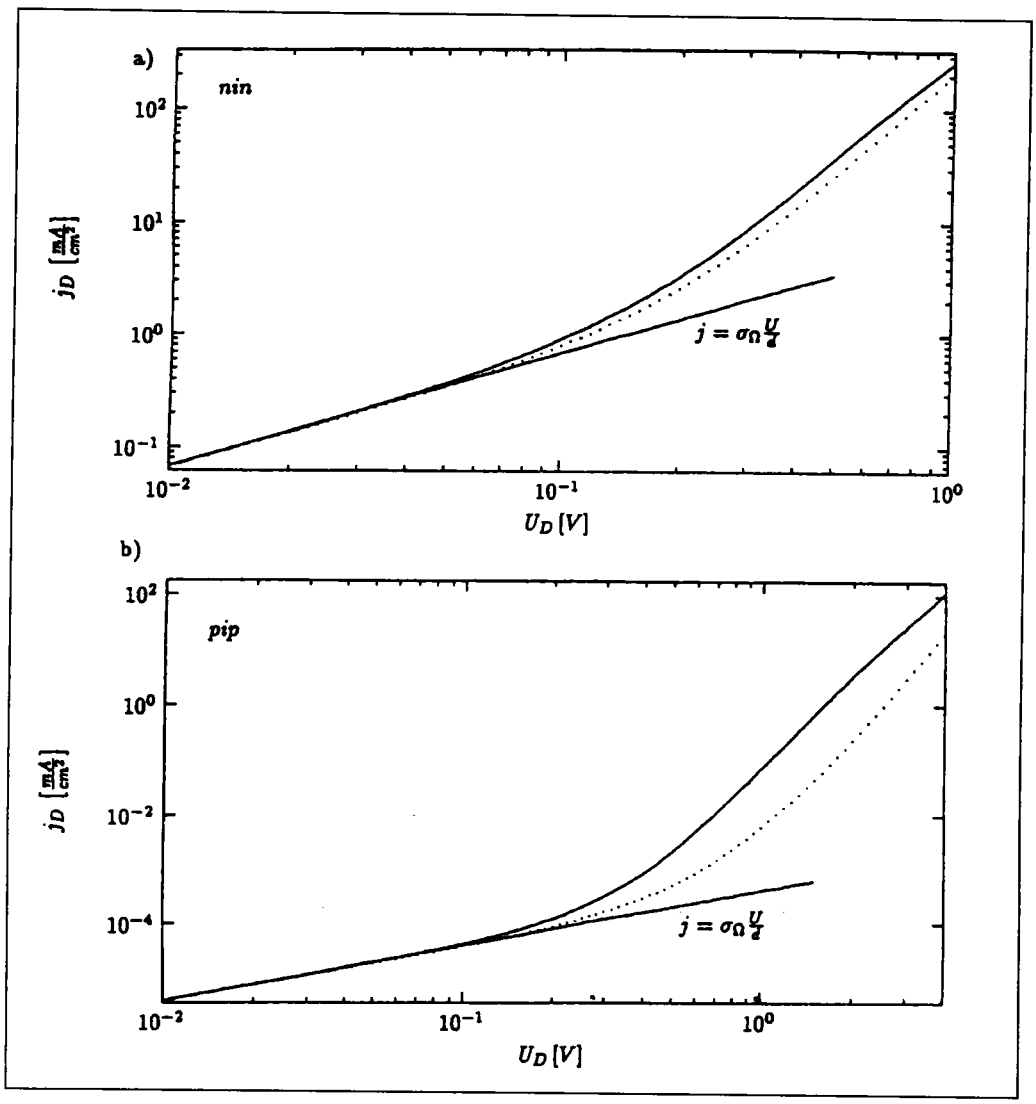


Figure 5-3: Caractéristique à l'obscurité de la diode nin (a) et de la diode pip (b), les courbes en pointillé pour des tensions de diode négatives. J'ai aussi tracé l'extrapolation du domaine ohmique.

Dans la figure (5-3) on voit que les caractéristiques pour les deux polarités dans le domaine ohmique sont presques identiques. Mais la diode nin montre une légère asymétrie dans le domaine d'injection pendant que la diode pip présente une très grande asymétrie dans ce même domaine. Dans les cas des deux diodes, le courant est plus petit pour des tensions

négatives que pour des tensions positives. En ce qui concerne les asymétries, elles doivent avoir leur origine dans les propriétés de collecte et d'injection des diodes a-Si:H hautement dopées dont la cause se trouve dans le dépôt en série des couches a-Si:H ou aussi dans l'utilisation de deux différents matériaux pour les contacts (TCO et Pd).

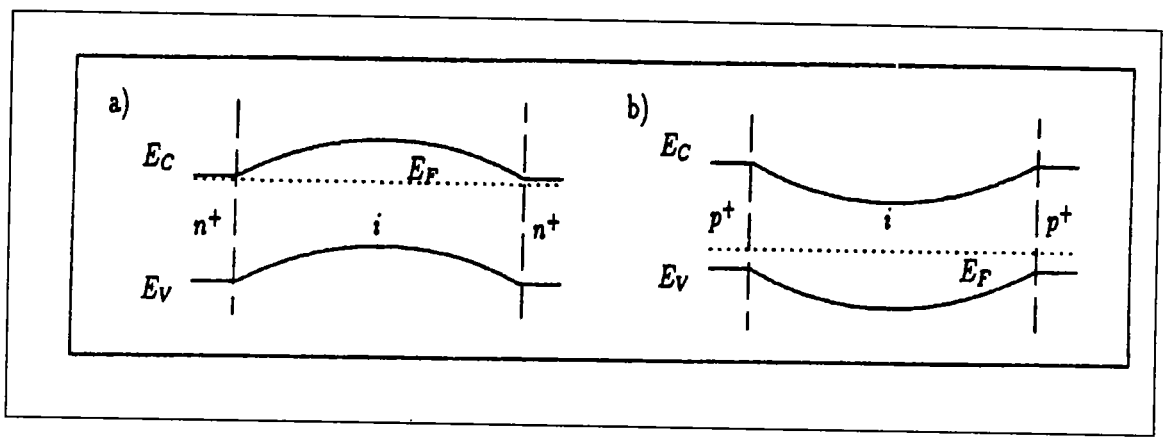


Figure 5-4: Représentation schématique du tracé des bandes d'une diode nin (a) et d'une diode pip (b).

b) Energie d'activation

La figure (5-4) représente le schéma des bandes des diodes nin et pip. On reconnaît les domaines de contacts hautement dopés et un tracé supposé des bandes dans la couche intrinsèque que j'explique ici à l'exemple d'une diode nin.

On peut diviser la couche intrinsèque en trois domaines, au bord des deux contacts apparaît un champ électrique qui est créé par des sites d'ions positivement chargés des donneurs dans la couche n et par des défauts négativement chargés dans la couche intrinsèque. A l'équilibre thermique, le courant de dérive dû à ce champ et le courant de diffusion des contacts riches en porteurs dans la couche intrinsèque se compensent. Moins le matériau de la couche intrinsèque a de défauts, plus les couches aux bords

s'élargissent. Le domaine central est quasi sans champ électrique. Dans ce domaine, le niveau de Fermi a une position intrinsèque. Ce domaine existe seulement quand l'épaisseur de la couche est plus grande que la largeur de deux bords pris ensemble. Si ceci n'est pas le cas, la distance entre E_F et E_C au milieu de la couche i est plus petite que dans le matériau intrinsèque.

Pour évaluer d'une manière précise le tracé des bandes dans la couche intrinsèque, j'ai mesuré l'énergie d'activation de la conductivité ohmique. Comme on le voit dans la fig. (5-4), la distance entre le niveau de Fermi E_F et la bande conductrice E_C pour la diode nin, et la distance entre le niveau de Fermi et la bande de valence E_V au milieu de la couche intrinsèque sont les plus grandes. Là la densité thermique des porteurs est la plus petite. Mais comme la conductivité ohmique est déterminée par la densité thermique des porteurs, on peut supposer que la dépendance avec la température de σ_Ω est dominée par le milieu de la couche intrinsèque, et de ce fait la mesure de l'énergie d'activation permet de déterminer à peu près les distances E_C - E_F et E_F - E_V à cette position. Pour cela on peut aussi considérer que le niveau de Fermi peut se déplacer par suite des variations de températures, ce qui peut conduire à des erreurs supplémentaires.

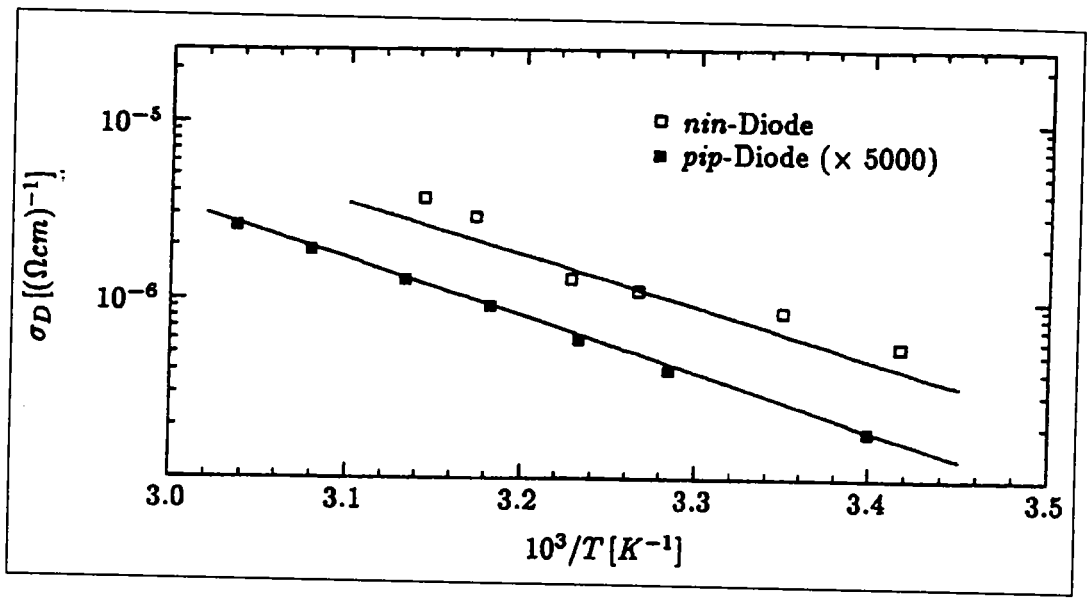


Figure 5-5: Conductivité ohmique en fonction de la température des diodes nin et pip dans la représentation d'Arrhenius. La conductivité de la diode pip a été multipliée par 5000.

La figure (5-5) représente la conductivité en fonction de la température. La tension appliquée est de 50 mV et le domaine de températures est d'environ 20° C à 50° C. Les courbes tracées sont des fonctions qui ont la forme de:

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp\left[\frac{E_{akt}}{kT}\right] \qquad (5\text{-}1)$$

Les paramètre σ_0 et E_{akt} sont ajustés aux paramètres des diodes. Les valeurs de ces paramètres sont représentées au tableau (5-2).

Diode	$\sigma_0 [(\Omega cm)^{-1}]$	$E_{akt} [eV]$
nin	$1.6 \cdot 10^4$	0.58
pip	2.38	0.63

Tableau 5-2: Préfacteur et énergie d'activation de la dépendance de température de la conductivité ohmique σ_Ω à l'obscurité.

Si l'on considère une bande interdite de a-Si:H d'environ 1,8 eV, ainsi le niveau de Fermi des deux types de diodes se trouve très clairement dans la totalité de la couche intrinsèque ou dans la moitié supérieure de la bande interdite ou dans la moitié inférieure de cette bande. Par conséquent, ceci explique que la conduction des diodes est assurée par un seul type de porteurs: dans le cas de la diode nin les électrons sont les porteurs majoritaires et dans le cas de la diode pip, les trous sont les porteurs majoritaires.

Des énergies d'activation, on peut aussi expliquer les différentes conductivités ohmiques des diodes nin et pip, comme la diode pip a une énergie d'activation plus élevée et de ce fait elle a une densité des porteurs thermique plus petite.

La détermination de la position du niveau de Fermi et celle de type de conduction ont pour les deux raisons suivantes, une grande importance:

1. Dans le cas de la diode pip, le type de conduction n'est pas determiné à priori. On le voit clairement quand on considère qu'habituellement un a-Si: H non dopé, intrinsèque, est généralement légèrement dopé n, donc le niveau de Fermi se trouve au dessus du milieu de la bande interdite. Si la largeur de la couche est suffisamment grande, ainsi existe au milieu de la couche intrinsèque un domaine légèrement dopé n. La diode a donc une structure p+ n- p+. On ne peut pas dire dans ce cas qu'il s'agit d'un courant unipolaire, comme il a été supposé dans le traitement de la photoconduction au

chapitre 3.2.1, dans celui de la caractéristique SCLC au chapitre 3.3.1 et dans celui du vieillissement par courant. Mais comme l'énergie d'activation de la diode mesurée est relativement petite (0,63 eV) par rapport à la moitié de la bande interdite (0,9 eV), on peut admettre que la totalité de la couche intrinsèque est un conducteur de type p.

2. Comme je l'ai déjà dit au chapitre 3.2.3, la position du niveau de Fermi a une grande importance pour l'interprétation des spectres CPM.

c) La photoconduction

Pour pouvoir analyser le comportement de photoconduction de deux diodes, j'ai mesuré le photocourant spectral en fonction de la tension de la diode. A partir de cela, j'ai calculé le rendement externe Q d'après l'équation (3-40). Les résultats sont représentés dans la figure (5-6).

La sensibilité spectrale de la diode nin dans la figure (5-6a) montre le comportement typique d'un photocourant secondaire. Q a un maximum à environ 600 nm. Ce maximum croît avec la tension de la diode. Dans le cas des longueurs d'onde très courtes et dans celui des longueurs d'onde très grandes, le photocourant décroît, comme pour une lumière à onde longue l'absorption décroît et dans le cas des ondes courtes par contre une grande partie de la lumière est absorbée dans la partie avant de la couche n, qui n'est pratiquement pas photoconductrice. Ce qui est ici très remarquable c'est la haute photoconductivité de la diode nin. Par photon absorbé, jusqu'à 2000 électrons traversent la diode. Ce phenomène paraît à première vue paradoxal, mais ceci est plausible si l'on considère que la diode fonctionne en régime de photocourant secondaire et de ce fait un porteur une fois généré peut intervenir à plusieurs reprises dans le bilan du courant à cause du reflux.

En ce qui concerne la diode pip, le comportement de photocourant est très différent de celui de la diode nin. Déjà en régime de court-circuit, apparaît un photocourant primaire à des ondes courtes. Celui-ci est ainsi dirigé que les

trous circulent en direction du contact avant TCO. L'origine de ce courant doit se trouver dans les bonnes propriétés de collecte de l'interface avant p/i, qui fait circuler un courant de diffusion. Ce comportement est d'après la caractéristique à l'obscurité de la figure (5-3b) une deuxième indication du comportement différent des deux interfaces p/i de la diode pip.

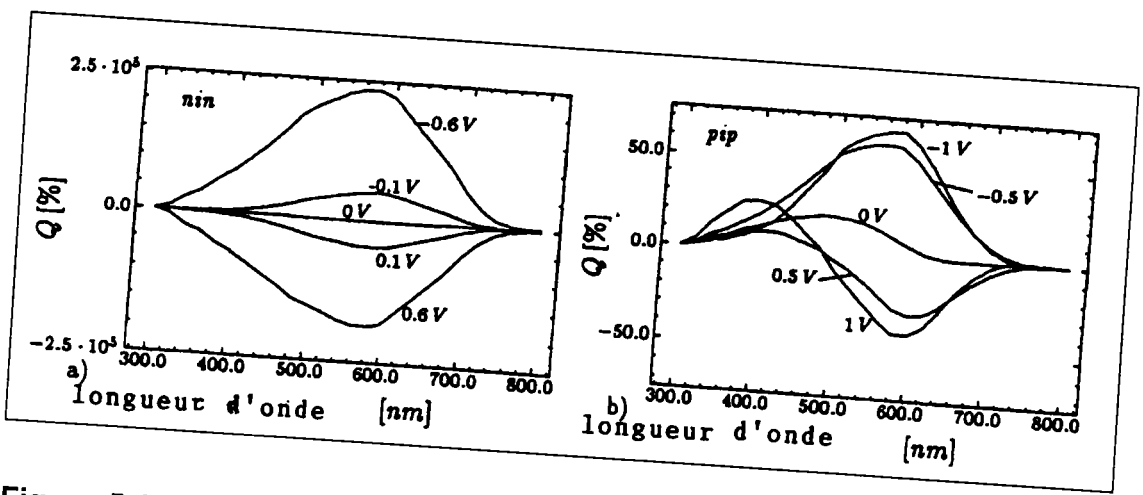


Figure 5-6 Rendement externe de collecte des diodes nin et pip en fonction de la longueur d'onde pour différentes tensions d'échantillons.

Si l'on branche des tensions positives à la diode, on obtient l'image suivante: les valeurs de Q commençent à chuter, comme un photocourant secondaire de dérive apparaît à cause de la tension. Ce photocourant secondaire de dérive déplace les trous du contact avant en direction du contact arrière Pd et de ce fait rabaisse le photocourant primaire. Si on augmente la tension avec une valeur de plus de O,5 V, Q commence de nouveau à croître dans le domaine d'ondes courtes, mais celui-ci continue à décroître dans le domaine de longueurs d'ondes moyennes. En plus Q montre une légère tendance à croître dans le domaine d'ondes longues.

Dans le cas des tensions négatives, on obtient un phenomène tout à fait contraire. D'abord pour $U_D < -0,5$ V, la valeur Q croît sur tout le domaine de longueurs d'onde quand la tension croît, comme le photocourant de dérive

renforce maintenant le photocourant primaire. Au dessus de -0,5 V, on a la même tendance dans le domaine d'ondes moyennes, pendant que dans le domaine d'ondes courtes et de grandes ondes, on constate une décroissance de Q quand la tension croît.

Une explication complète de ce comportement inattendu exige beaucoup d'expériences supplémentaires et des simulations numériques. Si toutefois je compare le point d'application de ce comportement inattendu à environ U_D = ± 0,5 V avec la caractéristique à l'obscurité de la figure 5.3b, ainsi se trouve une corrélation avec la transition dans le domaine d'injection très proche. De ce fait on peut supposer que l'éclairage change probablement fortement la repartition de charges spatiales, ce qui aurait par conséquent des répercussions sur le photocourant.

Si l'on compare le comportement du photocourant de la diode nin à celui de la diode pip, ainsi se pose la question, pourquoi le comportement inattendu de la diode pip n'apparaît pas pour la diode nin. Ici on peut remarquer que la mesure du photocourant de la diode nin ne peut se dérouler seulement jusqu'à une tension de ± 0,6 V, sinon le courant à l'obscurité serait trop élevé. En comparant avant la caractéristique à l'obscurité (voir figure 5.3a), il apparaît clairement que la diode nin ne pouvait se mesurer profondement dans le domaine d'injection comme dans le cas de la diode pip. C'est pour cela il est impossible d'analyser le comportement de la diode nin dans le domaine de haute injection.

5.2.2.2 Propriétés de la diode pin

J'ai d'abord testé les diodes pin à l'aide de la mesure de la caractéristique sous lumière (voir chapitre 3.3.1). Les paramètres obtenus sont recapitulés au tableau 5-3:

η [%]	V_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]
8.37	823	14.5	70.2

Tableau 5-3: Paramètres de la caractéristique sous lumière de la diode testée

Le tracé des bandes de diode pin est représenté à la figure 5-7.

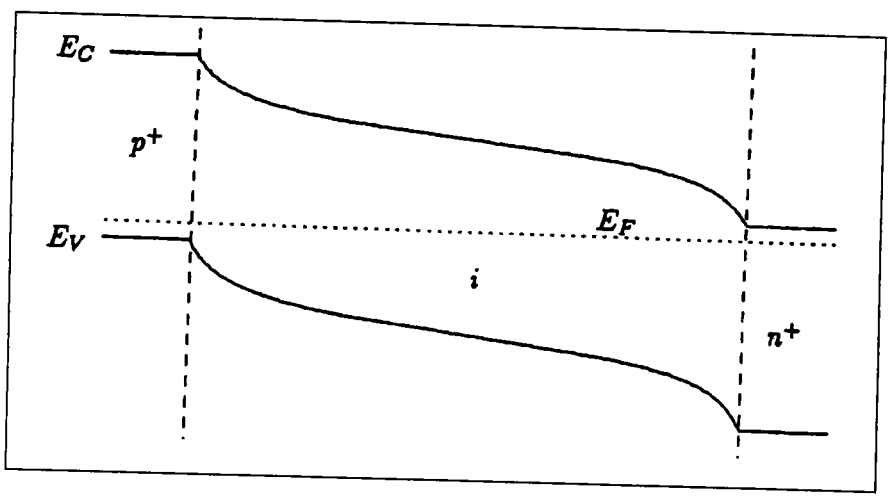


Figure 5-7: Tracé des bandes de la diode pin

Comme dans le cas des diodes nin et pip, on peut aussi ici représenter le tracé des bandes dans la couche intrinsèque en trois régions. Dans la région centrale s'établit un champ quasiment constant. Aux interfaces p/i et i/n apparaissent des sommets de champs qui sont redressés par des états positivement ou négativement chargés vers le centre de la couche intrinsèque[122,123]. Plus la densité de défauts est élevée ou bien plus l'épaisseur de la couche intrinsèque est grande, plus le champ au milieu de la couche intrinsèque est petit, comme une grande partie du champ de la diode est éliminé par les domaines periphériques.

Comme déjà indiqué aux chapitres 3.3.1 et 3.3.2, le comportement du photocourant de la diode pin est caractérisé par le changement de signe pour une tension de transition U_T bien définie. Le changement de signe peut être dû au changement de direction du champ au milieu de la couche intrinsèque. Ceci se produit quand la somme des champs internes et celle des champs externes est égale à zéro. De ce fait U_T est une unité de mesure de champs au milieu de la couche intrinsèque. Les valeurs de U_T se laissent calculer par la détermination du rendement de collecte interne q, comme décrit au chapitre 3.3.2.

La figure 5-8 représente q en fonction de la tension de diode pour trois longueurs d'onde. On voit clairement que la tension de transition U_T dépend de la longueur d'onde, car U_T croît quand la longueur d'onde décroît. Ceci est dû à la diffusion des porteurs qui ne sont plus négligeables quand le champ électrique est en voie de disparition. La diffusion des porteurs est aussi déterminée par le profil d'absorption de la lumière et de ce fait par les coefficients d'absorption. Pour maintenir l'influence de l'absorption inhomogène aussi petite que possible, j'ai utilisé la tension de transition pour une longueur d'onde aussi grande que possible (700 nm) comme mesure du champ au milieu de la couche intrinsèque. Pour la diode testée, U_T = 0, 91 V pour λ = 700 nm à l'état recuit.

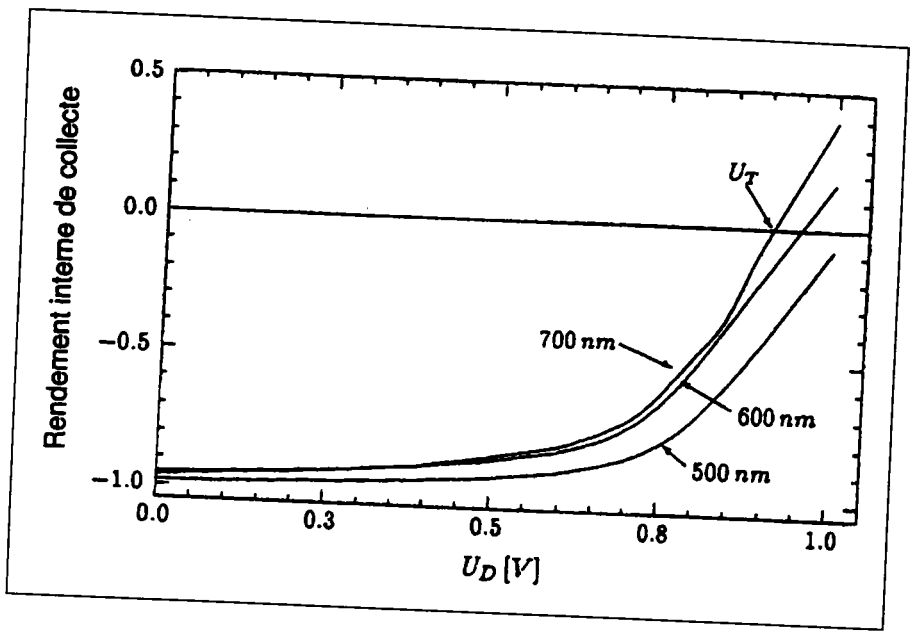


Figure 5-8: Rendement interne de collecte q de la diode pin pour 3 longueurs d'onde différentes.

5.3. Mesures experimentales CPM pour des diodes a-Si:H

Habituellement on fait des mesures CPM sur des couches a- Si:H à l'aide d'une structure gap. Cela veut dire qu'on dépose deux contacts métalliques sur un film a-Si:H si bien qu'on obtient une fente d'environ 1 mm entre ces deux contacts. Cette fente est éclairée pendant la mesure (voir fig. 5-9a).

A cause des dimensions relativement grandes de cette fente, on peut imposer une tension relativement élevée (50 à 100 V) pour obtenir un champ d'environ 1000 V/cm si bien que les influences des barrières de Schottky à des transitions a-Si:H-métal restent négligeables. Une autre propriété de cette structure c'est que le flux du courant est parallèle à la surface de l'échantillon. Ceci conduit à négliger les influences des défauts de surface sur le spectre CPM, comme les domaines de surface du flux a-Si:H contenant des défauts ont une photoconductivité minime.

Dans le cas d'échantillons utilisés dans ce travail, la situation est autre (voire figure 5-9b). La couche i, dont la densité de défauts doit être déterminée, est enfermée dans une structure sandwich entre deux couches hautement dopées. A cause de la présence de couches hautement dopées, l'échantillon n'est plus homogène, il se trouve dans la couche i, des déformations de bandes. La distance des contacts est beaucoup plus petite (≈ 500 nm), si bien que les tensions d'échantillon sont par conséquent plus petites. De ce fait, les influences par les contacts a-Si: H-métal ne sont plus à exclure. En plus le flux de courant est à travers la structure de diode transversal, si bien que l'influence des interfaces n'est plus nécessairement négligeable.

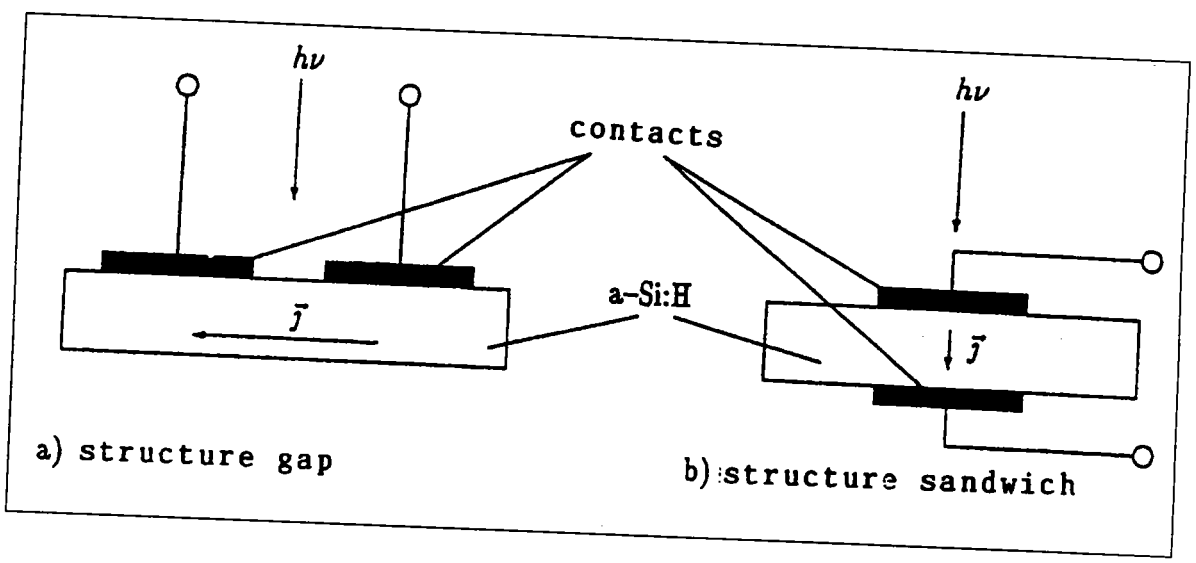


Figure 5-9: Représentation des structures gap (a) et sandwich (b) des échantillons pour la mesure CPM

En ce qui concerne la diode pin le photocourant est porté par les deux sortes de porteurs de charge.

Pour l'interprétation des spectres CPM à des structures des diodes testées, les effets suivants ont une grande importance:

1. L'influence des contacts P_d et TCO sur les propriétés de l'échantillon

2. Les influences de l'absorption optique dans les couches hautement dopées

3. L'influence sur le spectre des déformations de bandes près des couches a-Si:H hautement dopées.

En ce qui concerne l'influence des contacts P_d et contacts TCO on peut faire les remarques suivantes: Les deux sortes de contacts sont déposées sur un matériau hautement dopé. De ce fait, les barrières Schottky ont une zone de charge d'espace très fine, qui influence le flux de courant d'une manière négligeable. Ceci indique que l'influence des contacts est au moins négligeable dans le domaine ohmique de la caractéristique à l'obscurité des diodes nin et pip. Il existe un domaine ohmique même pour des tensions très basses.

On peut aussi négliger l'influence de l'absorption optique dans des couches a-Si:H hautement dopées aussi longtemps que l'absorption reste homogène sur l'ensemble de l'échantillon. En effet aussi les paires électron-trou sont créées dans ces couches, cependant la conductibilité des couches hautement dopées est si élevée que le photocourant est négligeable par rapport au courant à l'obscurité. Par contre dans le cas d'une absorption inhomogène, c'est-à-dire dans le cas des coefficients d'absorption élevés, une grande partie de la lumière est absorbée dans la partie avant de la couche hautement dopée. Ce qui fait que très peu de lumière arrive à la couche i, si bien que le photocourant reste très minime bien que le coefficient d'absorption soit élevé. En considérant les spectres CPM, ceci conduit à ce que la saturation arrive dans le spectre CPM beaucoup plus tôt que pour les films a-Si:H et de ce fait on ne peut plus mesurer correctement le domaine du bord d'absorption.

5.3.1. Mesures des spectres CPM des diodes nin, pip et pin

Avant de représenter et de discuter les spectres CPM des trois diodes, j'aimerais expliquer le choix des tensions d'échantillon. Comme je l'ai déjà dit au chapitre 5.1.2, on mesure le spectre des diodes nin et pip avec une tension U_D, qui se trouve encore dans le domaine ohmique de la caractéristique. D'un autre côté U_D ne doit pas être trop bas pour s'assurer d'un photocourant important. De ce fait, j'ai choisi pour les 2 diodes une tension d'échantillon à la limite supérieure du domaine ohmique, c'est-à-dire 50 mV pour les diodes nin et 100 mV pour les diodes pip. Ces tensions conduisent à un champ moyen $(\varepsilon)=U_D/d$ d'environ 1000 V/cm pour les diodes nin et 2000 V/cm pour les diodes pip, ce qui correspond au même ordre de grandeur pour les champs imposés à des films a-Si:H.

En ce qui concerne la diode pin, le choix de la tension de mesure est plus simple. A cause du champ interne de la diode une collecte des porteurs a lieu par dérive en court-circuit. De ce fait on mesure la diode pin avec $U_D = 0V$.

La fig. (5-10) montre les spectres des trois types de diodes à l'état recuit. Comme pour tous les spectres qui vont suivre, je présente les spectres originaux, qui sont normalisés à la valeur $\alpha(1,7eV) \equiv 750cm^{-1}$. Les interferences qui pourraient eventuellement apparaître ne sont pas déterminées.

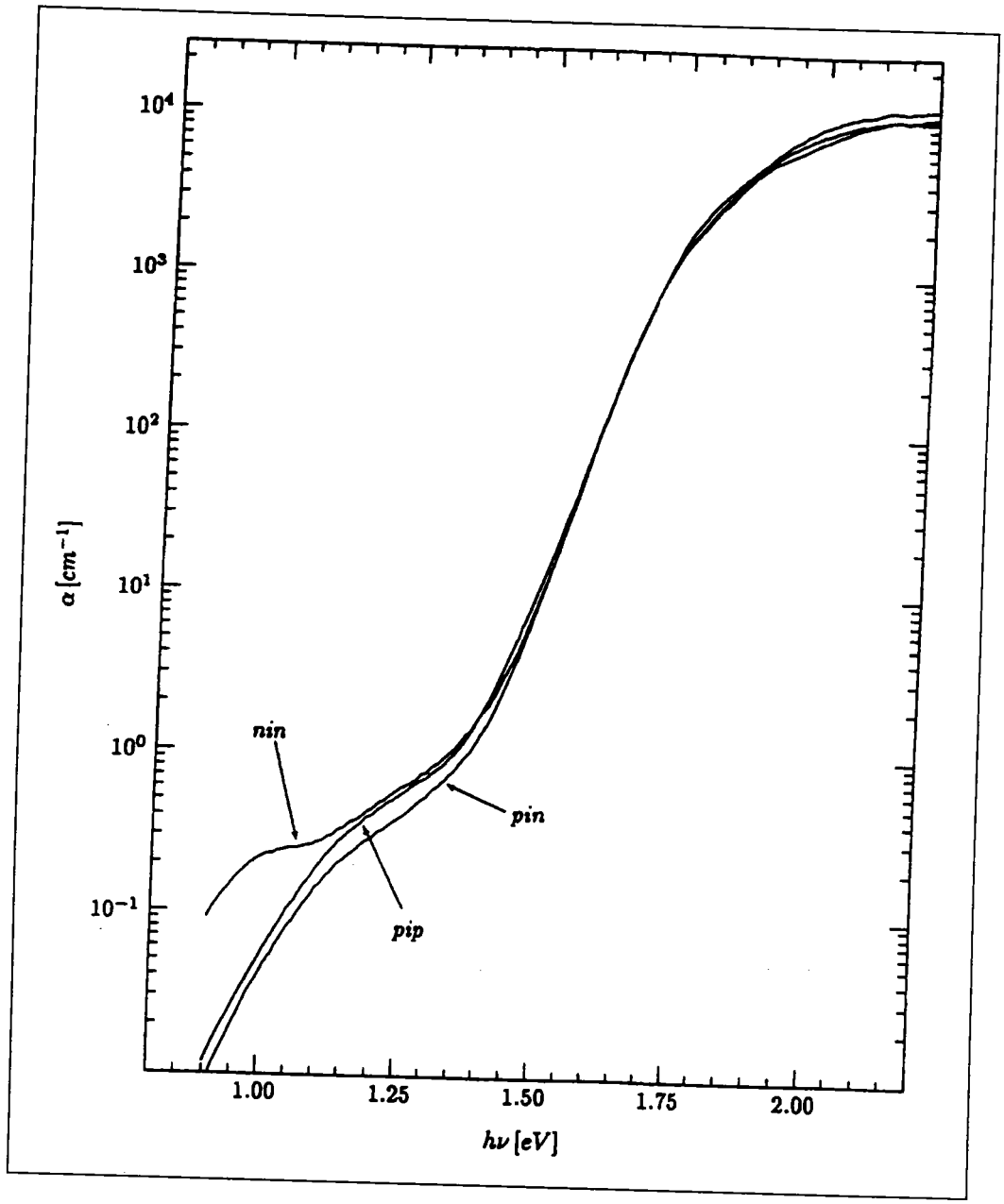


Figure 5-10: Spectres CPM des diodes nin, pip et pin à l'état recuit. Les tensions des échantillons sont respectivement 50 mV, 100 mV et 0 V

Au premier coup d'oeil, on a l'impression que les spectres des trois types de diodes ont le même caractère comme au chapitre 3.1.3 pour les spectres des films a- Si:H. Ce sont l'épaule d'absorption, la branche d'Urbach et le

domaine de saturation. Dans le domaine de la branche d'Urbach, les 3 spectres ont pratiquement le même cheminement. Dans le cas de l'épaule d'absorption, les spectres sont différents. Les spectres des diodes nin et pip ont des tracés parallèles jusqu'à environ 1.15 eV. Le spectre de la diode pip tombe brusquement pour des énergies de lumière très basses, alors que la diode nin montre un spectre relativement plat avec une légère courbure.

La diode pin montre un signal CPM bas dans tout le domaine de l'épaule d'absorption, mais la forme du spectre est semblable à celle du spectre de la diode pip. En plus,dans les cas des diodes pip et pin, le spectre CPM a un très grand domaine d'absorption couvrant six décades.

5.3.2. Interprétation des spectres

Comme je l'ai fait dans les chapitres précédents, j'interprète d'abord les spectres des deux types de diodes symétriques qui sont caractérisées par le transport par un seul porteur de charge. A la fin, j'explique qualitativement le spectre des diodes pin.

a) Mesure des spectres des diodes nin et pip

Comme déjà constaté au chapitre 5.2.2, dans la diode nin le courant est porté par des électrons et dans le cas de la diode pip, le courant est porté par des trous.

En plus, les diodes fonctionnent pendant la mesure dans le domaine ohmique, c'est-à-dire dans le domaine linéaire de la caractéristique si bien que les influences par injection des porteurs n'entrent pas en jeu. C'est ce qui fait qu'on peut à peu près interpréter les spectres CPM des diodes nin et pip de façon analogue aux spectres des couches n et p (voir chapitre 3.2.3).

Une autre confirmation de cette explication est la forme des spectres. Ainsi le spectre de la diode nin est semblable aux spectres qui ont été mesurés pour des couches a-Si:H intrinsèques et dopées au phosphore. C'est pareil

pour le spectre des diodes pip qui est semblable à celui d'une couche p, comme il a été mesuré par K. Pierz[124].

Le spectre de ces deux diodes a été calculé avec une méthode numérique au chapitre 3.2.4. Les spectres calculés et mesurés sont reportés à la figure 5-11. Pour l'ajustement du spectre calculé avec les valeurs mesurées, j'ai utilisé les six paramètres libres E_{ov}, N_D, E_g, E_p, σ et E_F (voir chapitre 3.2.4).

Pour E_F, j'ai pris les valeurs de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation E_{akt} (voir tableau 5-4).

Les valeurs des paramètres libres utilisées du modèle se trouvent au tableau 5-4. En plus, l'énergie d'Urbach E_u est aussi donnée. Celle-ci a été determinée par une adaptation de la relation $\alpha \sim \exp(h\nu/E_U)$ à la branche exponentielle d'Urbach.

La figure 5-11 montre une bonne correspondance du spectre calculé avec le spectre mesuré dans le domaine de l'épaule d'absorption et dans celui de la branche d'Urbach. Dans le domaine de saturation par contre les deux courbes divergent, c'est qui est dû à l'absorption inhomogène croissante qui n'est pas prise en compte dans les calculs des modèles.

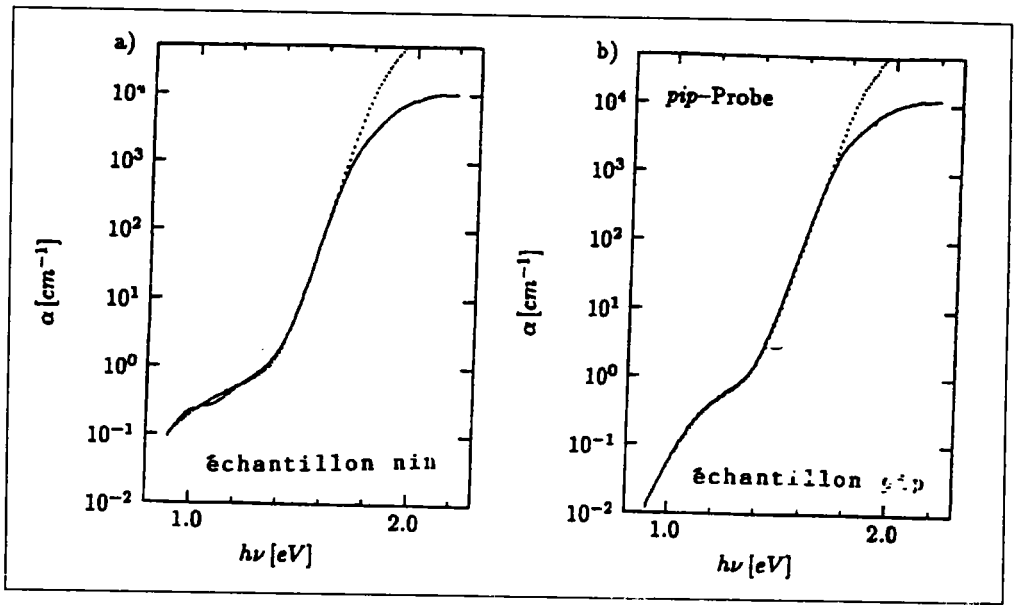


Figure 5-11: Spectre calculé (...) et spectre mesuré (-) d'une diode nin (a) et d'une diode pip (b)

Diode	$E_U\,[meV]$	$E_{0V}\,[meV]$	$N_D\,[cm^{-3}]$	$E_g\,[eV]$	$E_p\,[eV]$	$\sigma\,[eV]$	$E_F\,[eV]$
nin	42.8	43.0	$1.4 \cdot 10^{16}$	1.8	0.8	0.15	1.3
pip	46.8	46.0	$2.3 \cdot 10^{16}$	1.82	1.2	0.075	0.7

Tableau 5-4: Paramètres libres du modèle d'après le chapitre (3.2.5) pour ajustement du spectre des diodes nin et pip. L'énergie d'Urbach est aussi donnée.

Si on considère les paramètres du tableau 5.4, on voit tout de suite que les énergies caractéristques de la branche d'Urbach et de la branche de la bande de valence sont relativement petites. Habituellement un bon a-Si:H est aux environ de 50 meV, pendant que les diodes, surtout des diodes nin,

montrent des valeurs beaucoup plus petites. Ceci semble être une propriété typique des structures des diodes car des valeurs jusqu'en dessous de 40 meV ont été reportées par d'autres groupes dans le cas des mesures pour des diodes pin[125].

La densité de défauts de l'ordre de grandeur de $10^{16}cm^{-3}$ dans les cas des deux diodes indique la bonne qualité du matériau. La repartition des défauts des deux types de diodes a une position différente dans la bande interdite. Pour la diode nin, la repartition se trouve dans la moitié inférieure de la bande interdite tandis que pour la diode pip elle se trouve dans la moitié supérieure de la bande interdite. Ceci correspond exactement avec la mesure pour des séries dopées, qui montre une répartition semblable des défauts pour des échantillons de type n et de type p[126].

b) Système de spectres

Au chapitre 5.2.2 j'ai déjà remarqué que les diodes utilisées et surtout les diodes pip ne sont pas complètement symétriques. La question qui se pose est quelle influence a cette asymétrie en ce qui concerne la caractéristique à l'obscurité et le comportement du photocourant sur le spectre CPM. De ce fait j'ai mesuré le spectre d'une diode pip avec une tension d'échantillon de +0,1 V et -0,1 V. Les deux spectres se confondent en ce qui concerne l'épaule d'absorption et la branche d'Urbach alors qu'ils divergent dans le domaine de saturation. De ce fait on peut conclure que l'asymétrie de la diode n'a aucune influence, au moins en ce qui concerne le domaine ohmique, sur le spectre CPM.

c) Influence des bords de la couche intrinsèque

Comme je l'ai déjà constaté, on peut négliger pour une faible absorption l'influence des couches hautement dopées. Mais la question de l'influence de la déformation des bords de la couche i reste sans réponse. Je cherche à estimer qualitativement ces influences dans ce chapitre. D'abord on attend dans les bords de la couche intrinsèque une densité de défauts plus grande

qu'au milieu de cette couche. Ceci est dû d'un côté à des excès possibles de dopage pendant la fabrication. De l'autre côté les modèles de défauts thermodynamiques cités au chapitre 1.2. disent que la densité de défauts augmente avec la distance du niveau de Fermi croissante des bords des bandes[127].

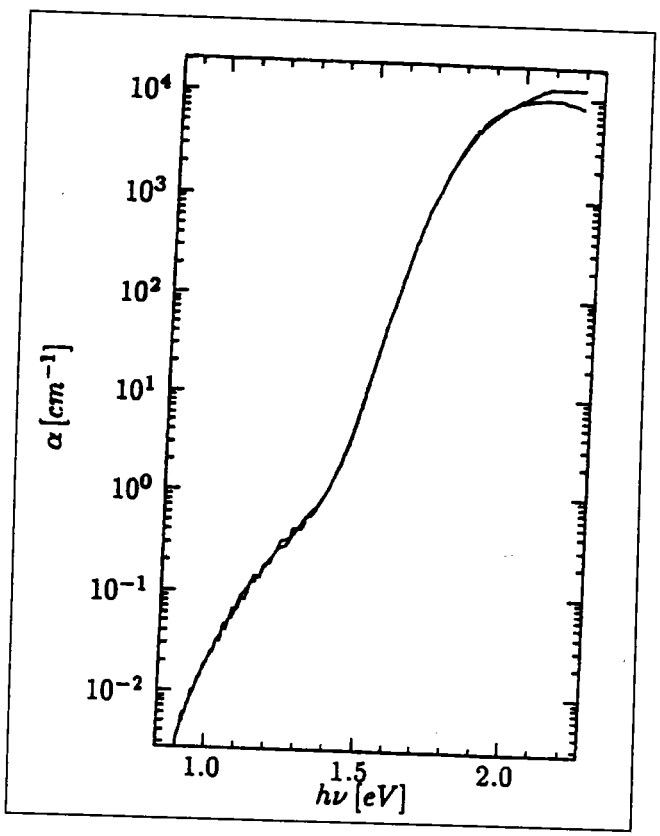


Figure 5-12: Spectre d'une diode pip mesuré avec des tensions de +0,1 V et -0,1 V pour comparer

L'estimation de l'influence des interfaces se base sur le fait que la photoconduction σ_{Ph} dans a-Si: H dépend de la position du niveau de Fermi. Ainsi Beyer et Hoheisel ont trouvé une corrélation positive entre la conductivité et la photoconductivité en fonction du niveau de Fermi pour des échantillons différemment dopés[128].

Cela signifie que la valeur absolue de la photoconductivité croît quand le niveau de Fermi s'approche du bord de la bande correspondante. Ceci peut s'expliquer qualitativement avec l'exemple de la conduction électronique de la manière suivante: quand la différence E_c - E_F décroît, toujours plus de défauts seront occupés et de ce fait ils ne peuvent plus servir comme centres de recombinaison pour les photoélectrons, ce qui augmente la durée de vie des photoélectrons. Cette relation se laisse écrire par le produit $\mu\tau$, ce qu'on appelle aussi photoconductivité normalisée. Si on se réfère aux diodes nin et pip mesurées, ceci signifie que le produit $\mu\tau$ est le plus petit au milieu de la couche i, là où le niveau de Fermi est le plus éloigné du bord de la bande de valence et du bord de la bande conductrice et augmente à mesure que l'on se rapproche des bords de la couche intrinsèque.

L' influence de la variation du produit $\mu\tau$ avec le lieu sur le photocourant dépend de la longueur de dérive l_d des photoporteurs. $l_d = \mu\tau\xi$ est le trajet que peuvent parcourir les photoporteurs jusqu'à ce qu'ils soient perdus par recombinaison. Si la longueur de dérive est beaucoup plus grande que l'épaisseur de la couche intrinsèque, tout porteur généré par absorption peut avec une très grande probabilité dériver à travers toute la couche intrinsèque jusqu'au contact collectant. De ce fait tout photoporteur contribue pratiquement indépendamment de son lieu de génération de la même façon au signal CPM. Si toutefois l_d est beaucoup plus petit que l'épaisseur de la couche intrinsèque, ainsi chaque photoporteur parcourt seulement un petit trajet à travers la couche intrinsèque et est influencé par le produit $\mu\tau$ local.

Das ce cas le photocourant et de ce fait aussi le spectre CPM sont dominés par le domaine de la couche intrinsèque avec le plus petit produit $\mu\tau$.

Pour déterminer l'ordre de grandeur de la longueur de dérive pour les échantillons utilisés dans ce travail, j'ai entrepris une mesure de la photoconduction. Si on transforme d'équation (3 -1) on obtient pour le produit $\mu\tau$:

$$\mu\tau = \frac{\sigma_{ph} d}{e\eta\phi(1-R)\left(1-e^{-\alpha d}\right)} \qquad (5\text{-}2)$$

Pour faire la mesure on applique à des échantillons une tension de 50 mV. Ces échantillons ont été en même temp éclairés avec une longueur d'onde λ = 600 nm et un flux de photons ϕ = 4,2.10^{13}cm^{-2} s^{-1}. Du photocourant qui circule, si on néglige la dépendance du lieu du champ électrique, on peut calculer la photoconductivité si on donne pour le champ électrique la valeur moyenne $(\xi) = U/d$.

Des mesures d'absorption optique à une couche intrinsèque qui a été fabriquée dans les mêmes conditions de dépôt que les couches intrinsèques de mes échantillons, on a mesuré pour λ = 600 nm un coefficient d'absorption α = 3,9.104 cm-1 et une reflexion R $\approx$ 8,5 %.

Du produit $\mu\tau$ obtenu on a estimé la longueur de dérive en multipliant par le champ électrique moyen (ξ). Les valeurs de σ_{ph}, $\mu\tau$ et l_d sont récapitulées au tableau 5.5

Diode	$\sigma_{Ph}\,[(\Omega cm)^{-1}]$	$\mu\tau\,[cm^2/V]$	$l_d\,[\mu m]$
nin	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	≈ 500
pip	$4.7 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^{-8}$	≈ 0.4

Tableau 5-5: Photoconductivité, le produit $\mu\tau$ et la valeur estimée de l_d des diodes nin et pin

Comme dans le calcul la dépendance du lieu du produit $\mu\tau$ et du champ électrique a été négligée, il faut donc considérer les valeurs du tableau 5.5 comme des estimations de l'ordre de grandeur de la longueur de dérive. Mais ces valeurs permettent d'avoir l'information sur l'influence des interfaces sur le spectre CPM. Dans le cas de la diode nin l_d est d'environ 3 ordres de grandeur supérieure à l'épaisseur de la couche de l'échantillon. De ce fait on peut déduire que pour la diode nin toute la couche intrinsèque contribue au spectre CPM. La diode pip montre des longueurs de dérive de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche si bien qu'on peut supposer que le domaine central de la couche intrinsèque a plus de poids que les périphéries.

d) Mesure d'une série de diodes en fonction de l'épaisseur de la couche

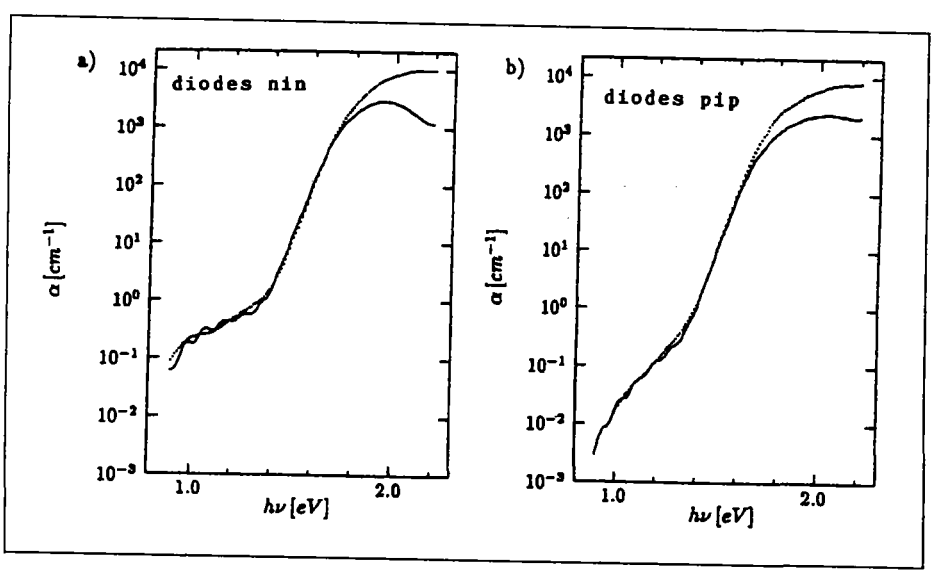


Figure 5-13: spectre des diodes minces (...) et des diodes épaisses (-). (a) diodes nin et (b) diodes pip.
Les épaisseurs sont de 490 nm et 1750 nm pour nin et 700 nm et 1850 nm pour pip.

Pour déterminer d'une manière plus précise l'influence des interfaces de la couche intrinsèque sur les spectres CPM, j'ai mesuré une série de diodes avec l'épaisseur de la couche entre 500 nm et 2 μm. Pour cela j'ai choisi la tension de l'échantillon de manière que le champ électrique moyen reste constant bien que l'épaisseur de la couche augmente. La figure 5-13 représente les spectres pour les diodes avec la plus petite épaisseur et la plus grande épaisseur. Les résultats de l'évaluation des spectres et la mesure de l'énergie d'activation sont representés au tableau 5-6.

Dans la figure 5-13 on voit des oscillations dans l'épaule d'absorption pour l'épaisseur de la couche la plus grande. On le remarque surtout pour la diode nin alors que pour la diode pip, ceci n'est pas très remarquable à cause de la chute abrupte de l'épaule d'absorption. Pour les diodes épaisses la saturation apparaît déjà pour des énergies plus basses car pour ces diodes la condition $\alpha d < 1$, nécessaire pour une absorption homogène, n'est plus remplie déjà pour des $h\nu$ plus petits.

Diode	$d\,[nm]$	$E_U\,[meV]$	$E_{0V}\,[meV]$	$N_D\,[cm^{-3}]$	$E_{akt}\,[eV]$
nin	490	42.8	43.0	$1.4 \cdot 10^{16}$	0.58
	680	44.4	42.0	$2.7 \cdot 10^{16}$	0.47
	910	44.7	44.0	$1.4 \cdot 10^{16}$	0.67
	1350	43.7	44.0	$1.2 \cdot 10^{16}$	0.75
	1750	44.5	44.0	$1.3 \cdot 10^{16}$	0.68
pip	700	43.6	43.0	$9.0 \cdot 10^{15}$	0.96
	900	41.4	41.0	$7.5 \cdot 10^{15}$	0.96
	1400	40.0	41.0	$6.0 \cdot 10^{15}$	0.72
	1850	42.1	41.0	$7.0 \cdot 10^{16}$	0.66

Tableau 5-6: Valeur du spectre CPM pour une série de diodes

La densité de défauts des diodes nin et pip en fonction de l'épaisseur de la couche est representée dans la figure 5-14. Comme on voit, il n'y a pas

d'effet notable de l'épaisseur de la couche sur la densité de défauts (contrairement à ce qu'on observera dans le cas des structures pin).

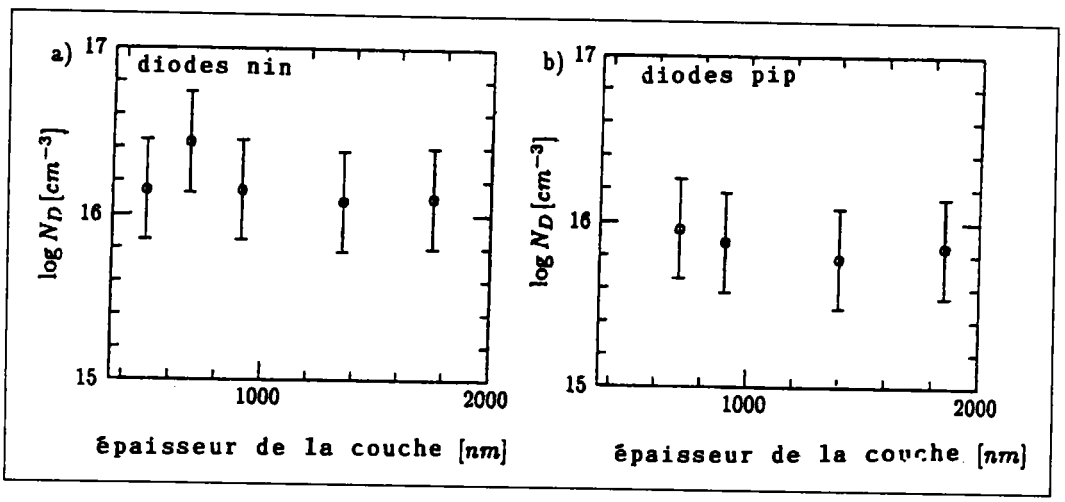


Figure 5-14: Densité de défauts en fonction de l'épaisseur de la couche d des diodes nin et pip.

e) Mesure des spectres de la diode pin

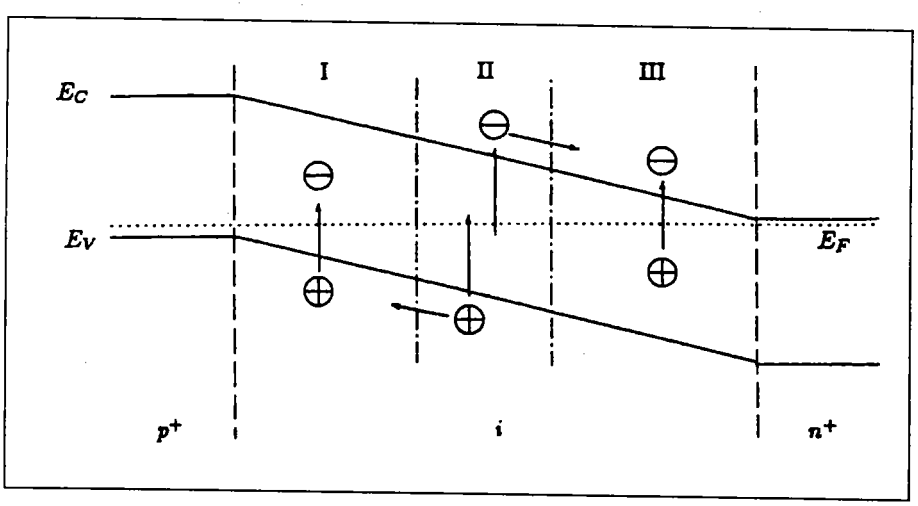


Figure 5-15: Génération des porteurs dans une diode pin en régime de court-circuit par lumière dans le domaine de la subbande interdite.

Quand on interprète les spectres CPM des diodes pin, deux problèmes supplémentaires apparaissent par rapport aux cellules symétriques traitées précédémment:

* Le photocourant est porté par les 2 sortes de porteurs

* Le niveau de Fermi se déplace relativement aux deux bandes presque sur tout le domaine de la bande interdite si bien qu'il y a un domaine p, un domaine intrinsèque et un domaine n à l'intérieur de la couche intrinsèque.

Pour une interprétation des spectres CPM comme ils ont été proposés par Geyer et al[159], on doit d'abord constater que la diode pin a été mesurée sous conditions de court circuit, donc dans le domaine de photocourant primaire. Ceci signifie que le domaine p et le domaine n ne peuvent pas injecter des porteurs dans la couche intrinsèque. De ce fait il y a dans la couche intrinsèque seulement des porteurs exédentaires qui ont été générés par absorption de la lumière (voir chapitre 3.3.2).

Si l'on considère la génération des porteurs par lumière dans le domaine de la subbande interdite, ainsi il résulte une situation comme celle représentée à la figure 5-15.

Dans le cas d'une petite énergie lumineuse $h\nu$ suffisante on peut diviser la diode en trois régions. Près de l'interface p/i, $E_C - E_F > h\nu$, si bien qu'ici seulement une génération des trous libres dans la bande de valence est possible (region I).

Près de l'interface i/n, $E_F - E_V > h\nu$, si bien qu'ici seulement des électrons libres sont générés dans la bande conductrice (region III).

Après la génération d'un porteur libre, reste dans les deux régions un état de défaut localisé et inversement chargé. Et enfin au milieu de la couche intrinsèque il y a une région dans laquelle le niveau de Fermi se trouve au

milieu de la bande si bien qu'ici une génération d'électrons libres et de trous libres est possible (region II).

Si l'on considère maintenant que les porteurs libres dans la region I et III sont aspirés dans les couches hautement dopées ainsi se crée une charge d'espace avec une polarité inverse. Celle-ci s'agrandit toujours, quand par exemple de la region I en régime stationnaire plus des trous seraient éjectés d'une manière permanente que ceux qui circulent dans la région II.

C'est pourquoi en régime stationnaire de la diode, la valeur nette de la région I et de la région III n'entrent pas en jeu en ce qui concerne la création du photocourant. Ceci se passe parce que la charge d'espace des défauts chargés réduit le champ de collecte.

Dans le domaine d'absorption de défauts, le signal CPM est donc déterminé par le domaine central de la couche intrinsèque. La grandeur de ce domaine dépend de la grandeur du champ au centre de la couche intrinsèque et de l'énergie de la lumière. La dépendance de l'énergie se laisse expliquer de la manière suivante: Les limites de la région II dans la figure (5-15) se laissent définir par les équations suivantes:

$$E_c(x) - E_F < h\nu \qquad (5\text{-}3a)$$

$$E_F - E_V(x) < h\nu \qquad (5\text{-}3b)$$

De cela on voit que la région II s'agrandit toujours vers les bords de la couche intrinsèque quand $h\nu$ croît. Si $h\nu$ atteind le domaine d'énergie de la branche d'Urbach, ainsi on peut supposer que toute la couche intrinsèque contribue au signal d'absorption.

La dépendance du champ électrique ξ au milieu de la couche intrinsèque se laisse aussi expliquer par les équations (5-3). Ceci se remarque quand on

considère que la valeur de ξ détermine la variation spatiale de la position de E_F par rapport aux bords des bandes. C'est-à-dire les differences E_C (x) - E_F et E_F - E_v (x) varient assez fortément avec le lieu x, quand ξ croît. C'est pourquoi un champ fort conduit à une région II retrécie.

La question qui reste maintenant à expliquer, c'est quelle sorte de porteurs détermine le photocourant. Comme la diode travaille au régime de photocourant primaire, pour chaque électron collecté à l'interface i/n, un trou doit quitter la couche intrinsèque à l'interface p/i à cause du maintien de la neutralité de charge. De ce fait le photocourant est controlé par le porteur qui a les plus mauvaises propriétés de transport. Ce sont les trous à cause de leur petite mobilité, ce qui explique la ressemblance du spectre de la diode pin avec celui de la diode pip.

E_U [meV]	E_{0V} [meV]	N_D [cm^{-3}]	E_g [eV]	E_p [eV]	σ [eV]	E_F [eV]
42.1	42.0	$1.2 \cdot 10^{16}$	1.8	1.2	0.1	0.8

Tableau 5-7: Paramètres du spectre de la diode pin

Pour pouvoir séparer l'épaule d'absorption de la branche d'Urbach dans le spectre, j'ai évalué le spectre de la diode pin avec le même procédé que celui des diodes nin et pip (voir chapitres 3.2.4 et 5.3.2).

Les valeurs des paramètres libres du modèle sont representés au tableau 5-7. De ces valeurs seulement E_u et E_{ov} ont une signification physique, car l'absorption de défauts n'est pas seulement dépendante de la densité d'états (comme expliqué plus haut). Cependant la densité de défaut N_D joue un grand rôle pour des comparaisons qualitatives entre les différents états de vieillissement.

5.3.3. Conclusion

En recapitulant ce chapitre, j'arrive aux remarques suivantes:

1. Les spectres des diodes nin ont le même comportement que celui du film a-Si:H de type n. Par conséquent on peut determiner la densité des défauts dans le domaine énergétique en dessous du niveau de Fermi avec la spectrocopie CPM.

2. A cause de la grande longueur de dérive des électrons dans la diode nin, la mesure CPM s'éffectue dans la totalité de la couche intrinsèque. Une variation de la densité de défauts en fonction de l'épaisseur de la couche ne se fait pas remarquer.

3. Des mesures CPM à des diodes pip donnent un spectre qu'on peut interpréter de la même manière que celui de l'absorption des défauts d'un film a-Si:H de type P. La méthode CPM determine aussi la densité de défaut au dessus du niveau de Fermi.

4. La longueur de dérive des trous dans la diode pip se trouve dans l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche, ce qui fait que le milieu de la couche i est plus fortement évalué que les bords. Il n'y a pas de variation significative des densités mesurées avec l'épaisseur de la couche entre 700 et 1850 nm.

5. L'épaule d'absorption du spectre est determinée par le domaine central de la couche intrinsèque dans le cas de la diode pip, dans le domaine du photocourant primaire. Quand l'énergie lumineuse croît, ce domaine s'élargit sur la totalité de la couche intrinsèque.

6. Le signal CPM de la diode pin est determiné par le transport des trous.

5.4. Experiences de dégradation

Pour les experiences de vieillissement, les diodes décrites au chapitre 4.3 ont été testées sous lumière et par injection de courant. Entre les differentes étapes de vieilissement, ces diodes ont été recuites pour retablir un état de guerison. A chaque étape de dégradation, le spectre CPM. des diodes nin et pip et la caractéristique à l'ombre ont été mesurés et à la diode pin, la sensibilité spectrale et la caractéristique sous lumière ont été determinées.

5.4.1. Proprietés des diodes à l'état recuit et à l'état vieilli

Pour interpreter les effets de vieillissement des diodes nin et pip, j'ai fait intervenir comme aux chapitres 5.2 et 5.3 l'énergie d'activation, la conductivité à l'ombre et la longueur de dérive. l'énergie d'activation n'a été seulement determinée que quand la dégradation fait varier la conductivité à l'ombre. De la même façon la longueur de dérive a seulement été determinée pour les états de vieillissement dans lesquels l'effet de vieillissement se fait remarquable dans le spectre CPM. Les paramètres nécessaires des diodes pin comme la tension de transition, le rendement, le facteur de forme peuvent être determinés par l'évaluation des caractéristiques spectrales du photocourant et de la caracteristique sous lumière.

Diode	état	$E_{akt}\,[eV]$	$\sigma_\Omega\,[(\Omega cm)^{-1}]$	$\mu\tau\,[cm^2/V]$	$l_d\,[\mu m]$
nin	recuit	0.58	$7.8 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	≈ 500
	courant	"	"	"	"
	lumière	0.88	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	≈ 4
pip	recuit	0.63	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-8}$	≈ 0.4
	courant	"	$2.4 \cdot 10^{-11}$	"	"
	lumière	"	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$3.0 \cdot 10^{-8}$	≈ 0.3

Tableau 5-8: Paramètres des diodes nin et pip à des differents ètats de vieillissement.

Les paramètres des diodes nin et pip sont recapitulés au tableau 5.8. Si l'on compare la conductivité ohmique à l'ombre de la diode nin, ainsi on reconnait une decroissance considérable de σ_Ω de l'ordre de grandeur d'environ 4 de l'état de vieillissement sous lumière par rapport à l'état recuit. Si l'on suppose que la mobilité des porteurs μ ne varie pas en cas de vieillissement, ainsi ce changement de la conductivité peut être expliqué par le deplacement de niveau de Fermi d'environ 0,21 eV en direction du milieu de la bande. Ce deplacement est un effet typique de dégradation et est confirmé par les valeurs de l'énergie d'activation (voire chapitre 1.) [130]. Le produit $\mu\,\tau$ et la longueur de dérive montrent également une décroissance de l'ordre de grandeur 2. Par contre, les diodes pip montrent des paramètres qui ne varient pas de manière significative.

état	U_T [V]	η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	j_{sc} [mA/cm^2]
recuit	0.91	8.4	70.2	0.82	14.5
courant	0.60	4.8	50.5	0.81	11.7
lumière	0.74	5.7	54.1	0.82	12.8

Tableau 5-9: Paramètres de la diode pin aux differents états de vieillissement.

La tableau 5-9 montre les paramètres de la diode pin aux trois différents états de vieillissement. On voit clairement que aussi bien la dégradation sous lumière que la dégradation par courant entrainent la détérioration des proprietés électriques des diodes, bien que la dégradation par courant a un éffet beaucoup plus important. Ceci se fait voir surtout pour les valeurs de U_T, η, FF et Jsc, pendant que la dégradation n'a presque pas d'influence sur la tension à circuit ouvert U_{OC}.

5.4.2. Mesures CPM et SCLC

Les spectres CPM des trois diodes aux trois états de vieillissement sont représentés à la figure 5.16. Les spectres à l'état recuit sont indiqué par la lettre A, ceux de l'état sous lumière par la lettre L et ceux de l'état par courant par C. Les tensions de diodes ont les valeurs suivantes: pour les diodes nin 50 mV, pour pip 100 mV et pour pin 0 V. Les spectres ont été évalués avec la methode numérique comme au chapitre 5.3.2. Le résultat de cette évaluation est récapitulé au tableau 5.10.

Déjà à la figure 5-16, on voit qualitativement les effets de vieillissement. Dans le cas de la diode nin, l'état recuit et l'état par injection de courant se confondent pratiquement, on ne remarque pas de difference de spectre. Par contre à l'état de dégradation sous lumière, on voit un accroissement important de l'absorption de défauts. Si on considère les valeurs du tableau

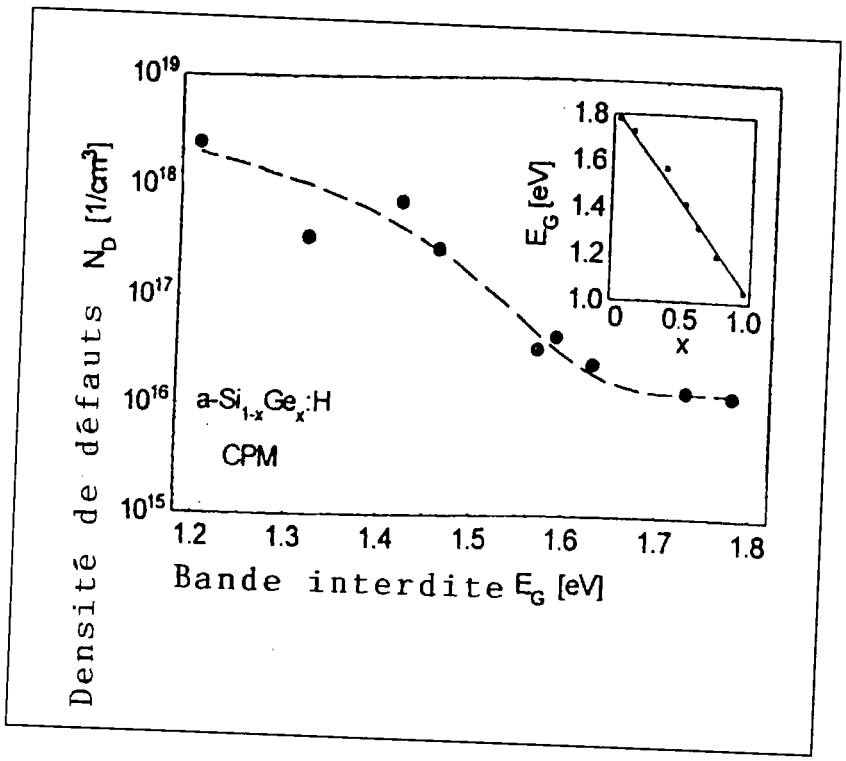


Figure 5-20: Densité de défauts N_D en fonction de la bande interdite optique E_G

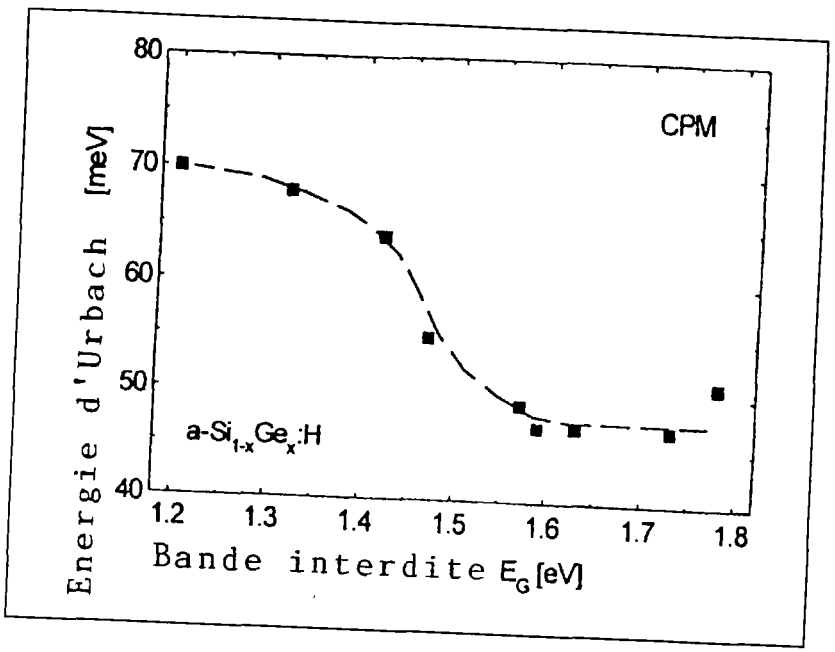
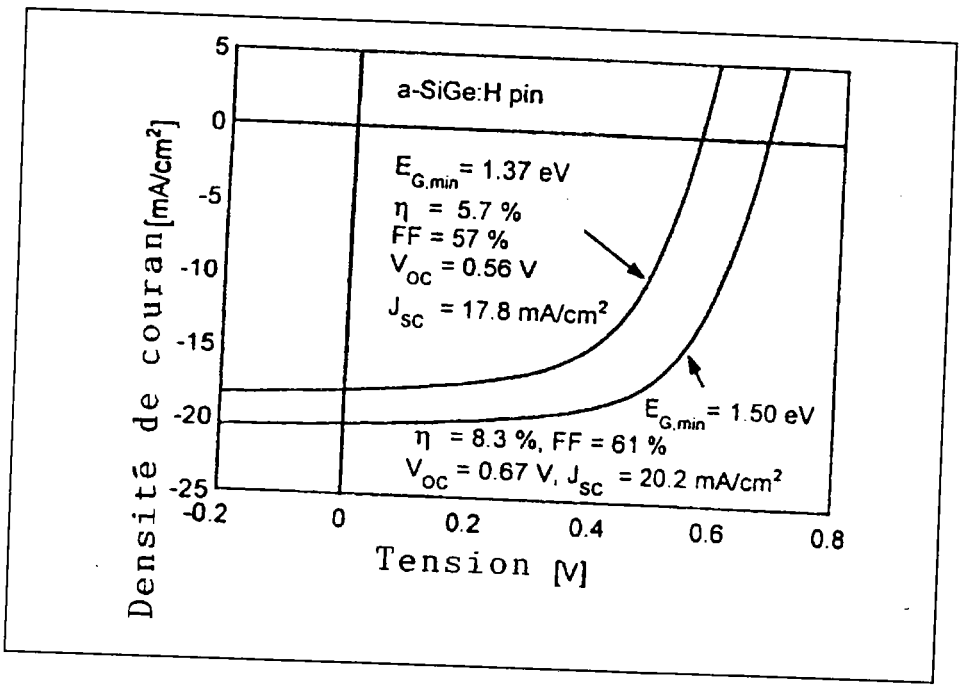


Figure 5-21: Energie d'Urbach E_0 en fonction de la bande interdite optique E_G

Pour voir l'influence de différentes bandes interdites et des qualités du matériau sur la performance, j'ai mesuré les caractéristiques densité de courant-tension et les rendements quantiques de deux différentes cellules solaires a-SiGe:H avec des bandes interdites E_{gmin} de 1.50eV et 1.37eV (fig. 5-21). Pour la bande interdite la plus petite, le rendement quantique est agrandi pour la lumière rouge (λ > 800nm). De l'autre coté, des pertes en rendement quantique apparaissent dans la région de longueurs d'onde entre 400 et 650 nm pour la cellule avec la plus petite bande interdite. Ceci peut être attribué à la haute densité de défauts dans la couche intrinsèque ce qui conduit à la diminution du champ et à l'accroissement de la recombinaison et par conséquent à une réduction du facteur de forme FF. Pour avoir un facteur de forme de l'ordre de 60 %, l'épaisseur de la couche intrinsèque de la cellule a-SiGe:H avec la plus petite bande interdite (Eg=1.37eV) doit être très réduite (d = 50nm) en comparaison avec la cellule avec la plus grande bande interdite (d = 150 nm).



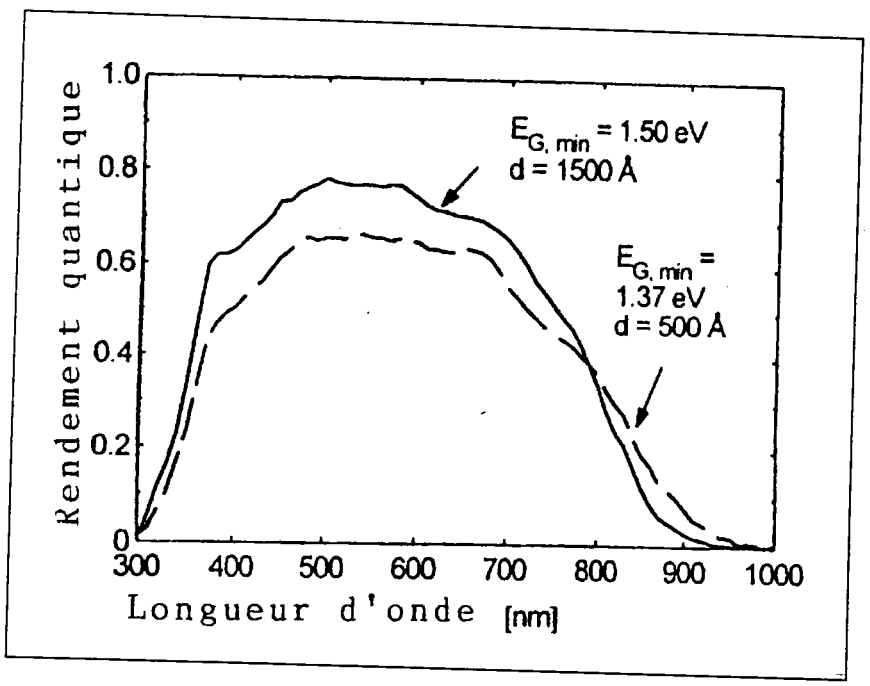


Figure 5-22: Caractéristique Tension [V]-courant [J] et rendement quantique en fonction de la longeur d'onde.

Ces résultats montrent que pour l'utilisation de a-SiGe:H dans les cellules solaires à jonction multiple, on a à ajuster soigneusement la bande interdite

aussi bien que l'épaisseur de la couche intrinsèque en tenant compte de propriétés optoélectroniques du matériau.

Pour les cellules solaires tandem et triples, j'ai utilisé le matériau avec une bande interdite Eg = 1.5eV comme cellule de base. Les rendements mesurés sont de 10 % pour les cellules tandem (voir fig. 5-23). Concernant la stabilité de ces cellules tandem, j'ai obtenu une dégradation sous lumière d'environ 22 % après 1000h. Avec la même cellule de base a-SiGe:H, une cellule solaire triple a été réalisée avec un rendement initial de 9.7 % (voir fig. 5-23).

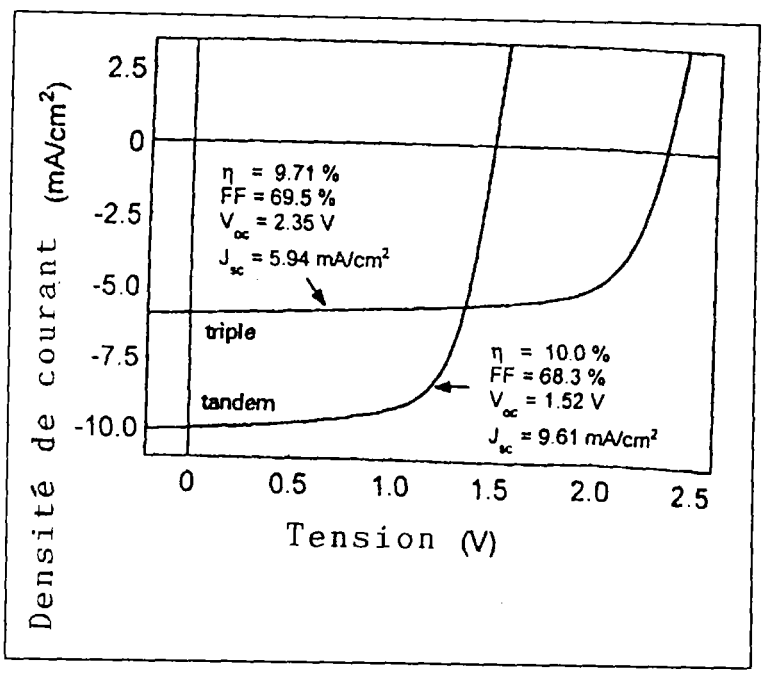


Figure 5-23: Caractéristiques JU des cellules solaires tandem et triple

Le rendement quantique de chaque cellule, c'est à dire de la cellule de base a-SiGe:H, de la cellule centrale a-Si:H et de la cellule supérieure a-Si:H de la cellule solaire triple est représenté à la figure (5-24).

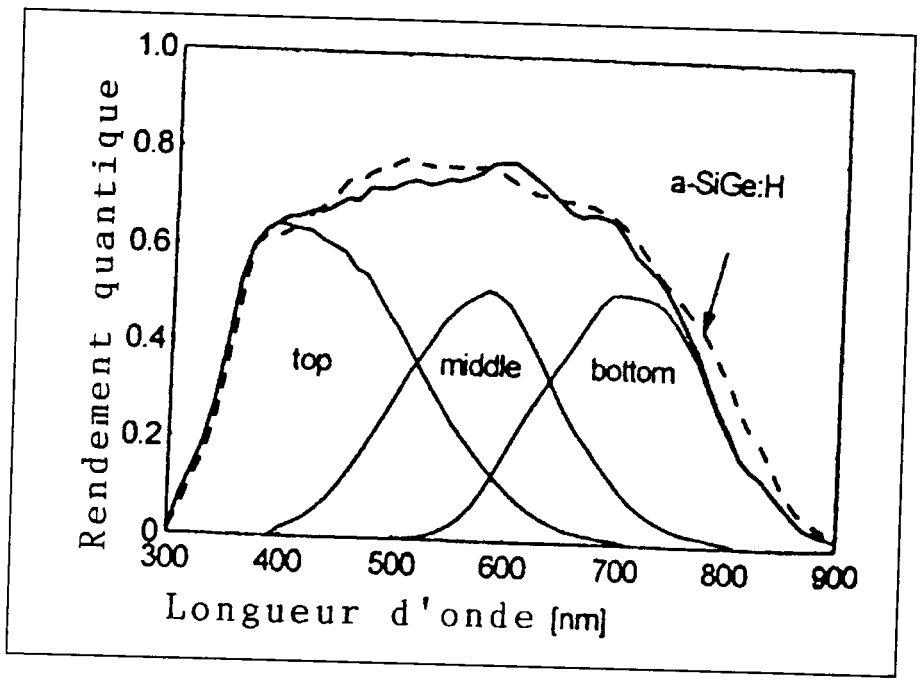


Figure 5-24: Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde de la cellule triple. Pour comparaison, j'ai représenté celui de la cellule simple a-SiGe:H

Les pertes observées en rendement quantique du dispositif à triple jonction, comparées à celles de la jonction simple a-SiGe:H (voir les longueurs d'onde de 430 à 570nm et de 750 à 900nm) peuvent être dûes aux pertes d'absorption des couches internes n et p entre la cellule supérieure et la cellule centrale et entre la cellule centrale et la cellule de base.

5.5.4 Conclusion

Les résultats de ces expériences ont montré l'existence de deux régimes d'alliage de a-Si_{1-x} Ge_x:H. Pour une teneur basse en germanium ($x \leq 0.4$), on obtient un matériau avec une faible densité de défauts. Pour une haute teneur en germanium ($x > 0.4$ correspondant à une bande interdite plus petite que 1.5eV), on observe une détérioration drastique des propriétés électroniques. Pour ce régime riche en Ge, on obtient un matériau avec une haute densité de défauts.

comportement de vieillissement d'une serie d'épaisseurs de la couche des diodes pip pour separer l'influence des interfaces à celle de volume. Une deuxième possibilité est une simulation numérique des caractéristiques à l'ombre.

c) Diode pin

Pour la diode pin, aussi bien les paramètres de l'échantillon du tableau 5.9 que les spectres CPM de la figure 5.16 montrent un effet remarquable de vieillissement. Mais ce qui est surtout interessant c'est le fait que les spectres CPM presentent à peu près la même absorption de défauts pour les deux ètats de vieillissement, mais les diodes ont des propriétés très differentes. Ainsi par exemple dans l'état de vieillissement par courant le rendement η = 4,8 % pendant que pour le vieillissement sous lumière η = 5,7 %. De cela on peut déduire que la dégradation par courant produit d'autres défauts que la dégradation sous lumière. Mais on doit ici considerer que les temps de vieillissement sont très differents, donc la cinétique de vieillissement est aussi différente, ce qui conduit à des differentes répartitions de défauts[132]. Ce qui fait que non seulement la densité de défauts a l'influence sur le spectre CPM, mais aussi la tension de transition U_T a une influence sur le spectre (voire chapitre 5.3.2). Si l'on veut étudier de près la formation de défauts dans la diode pin à des differentes sortes de dégradation, on doit analyser la cinétique de vieillissement à des differentes vitesses de génération et d'injection, ce qui n'est pas dans le cadre de ce travail.

d) Conclusion

Une récapitulation des résultats de l'étude de dégradation est representée au tableau 5-11. En correspondance avec les études antérieures, on conclut que la presence de deux sortes de porteurs excédentaires produit toujours un vieillissement. Dans le cas d'injection d'un porteur, seuls les trous excédentaires causent un vieillissement.

Diode	Méthode	Porteurs	Dégradation
nin	lumière	e^-, h^+	oui
	courant	e^-	non
pip	lumière	e^-, h^+	oui
	courant	h^+	oui
pin	lumière	e^-, h^+	oui
	courant	e^-, h^+	oui

Tableau 5-11: Résultat récapitulatif des expériences de vieillissement.

Si l'on se refère aux modèles de dégradation décrits au chapitre 3, il y a deux interpretations possibles des résultats de ce travail:

1. Un vieillissement est seulement causé par des processus monomoléculaires, c'est à dire par la présence ou la capture des trous excédentaires. Ce qui correspond aux modèle de Jackson et de Redfield et Bube.

2. La présence de deux sortes de porteurs excédentaires cause un vieillissement par des processus de recombinaison bimoléculaires (modèle de Stutzmann). Parallèlement à ce phenomène se crée un processus monomoleculaire de formation de défauts qui dépend de la densité des trous excédentaires.

Si l'on se refère à la quantité de travaux déjà réalisés par beaucoup de chercheurs, c'est surtout la deuxième interprétation qui est la plus plausible. Ainsi on a constaté une forte dependance de la témpérature de cinétique de vieillissement en cas des experiences de vieillissement à des transistors à effet de champ à base de a-Si:H, selon que la dégradation se fait par lumière ou par accumulation de porteurs[133]. W. Kruehler avait aussi constaté que les

défauts créés par injection des trous dans la diode pip se guerissent de nouveau déjà à des basses températures, comme dédauts créés sous lumière dans le même èchantillon, ce qui indique probablement une formation de differentes repartitions de défauts par dégradation sous lumière et par courant. Ce qui fait qu'il est interessant de faire des experiences supplementaires concernant la dépendance de la temperature de la dégradation sous lumière et par courant et du processus de guérison.

5.5. Les cellules solaires tandem et triples

5.5.1 Introduction

Un des avantages du silicium amorphe hydrogéné par rapport au silicium cristallin, c'est aussi sa flexibilité. C'est à dire qu'on peut réaliser des structures multijonction avec ce matériau, ce qui est impossible de réaliser avec du silicium cristallin. Logiquement ceci devrait conduire à doubler ou même à tripler le rendement d'une cellule.

L'étude de l'influence des propriétés structurelles et optoélectroniques des alliages a-$Si_{1-x}Ge_x$:H sur la performance des cellules solaires simples et multijonction à base de a-$Si_{1-x}Ge_x$:H a été réalisée. Pour ce matériau, j'ai observé deux régimes: l' un ($x \leq 0.4$ correspondant à Eg=1.5eV) montre des densités de défauts basses et des énergies d'Urbach basses. Pour $x > 0.4$, les densités de défauts augmentent ainsi que les énergies d'Urbach. Pour étudier l'influence des propriétés des couches sur la performance des cellules solaires, plusieurs séries de cellules à jonction simple avec des couches a-$Si_{1-x}Ge_x$:H et aussi avec différentes bandes interdites ont été utilisées.

Le fait qu'on puisse varier la bande interdite optique de l'alliage a-$Si_{x-1}Ge_x$:H rend ce matériau candidat prometteur pour des matériaux à basse bande interdite dans les cellules solaires. C'est ainsi qu'on a remarqué que les propriétés électroniques les plus importantes pour des applications photovoltaiques se détériorent quand on utilise l'alliage a-SiGe:H. Les raisons de cette détérioration ne sont pas encore connues. Plusieurs modèles ont été développés pour expliquer ce phénomène incluant la microstructure[134], l'équilibre thermique etc. Plusieurs méthodes pour améliorer la qualité de ce matériau ont été utilisées. En particulier la méthode de Matsuda concernant la dilution à l'hydrogène a un effet positif sur les propriétés électroniques de ce matériau[135]. On a aussi utilisé des

gaz fluorés, du disilane et des réacteurs tridodes pour améliorer la qualité de ce matériau. Il reste à savoir si la qualité électronique de a-SiGe:H est limitée par des propriétés inhérentes à ce matériau ou bien une technique de dépôt appropriée n'a pas encore été trouvée. La technique de dépôt de ces cellules est la même que celle utilisée dans ce travail pour des cellules à base de a-Si:H.

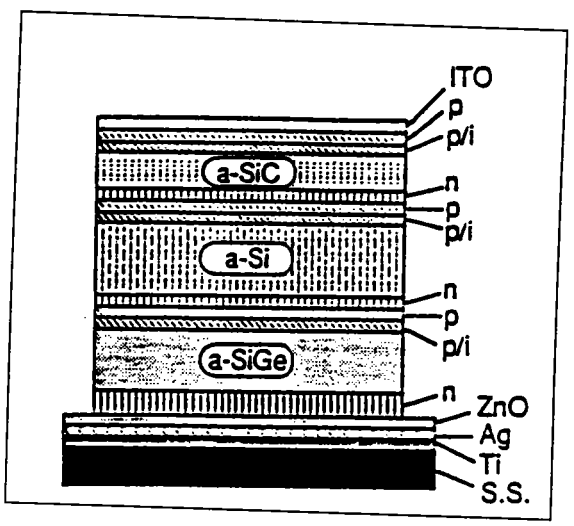


Figure 5-19: Structure multijonction a-SiC:H/a-Si:H/a-SiGe:H

5.5.2. Méthode expérimentale

Les couches ont été déposées avec une température de 200°C sur des substrats en verre et en silicium cristallin. Pour des échantillons de a-Si:H, nous avons utilisé du silane pur (SiH_4) et pour des échantillons de a-SiGe:H, j'ai utilisé un mélange de silane et de germane (GeH_4) avec dilution par hydrogène. L'épaisseur des couches est de 600 à 1000nm. La bande interdite optique est déduite de la transmission optique et des mesures de réflexion. On a utilisé $Eg=E_{03.5}$, qui est l'énergie de photons pour un coefficient d'absorption de 10^{-3} cm correspondant à 1,15 eV.

Cette énergie est semblable à la bande interdite de Tauc utilisée par d'autres chercheurs ($E_{03.5}$ - E_{Tauc} = 0.05eV). D'autres informations complémentaires ont été obtenues à partir des mesures de rétrodiffusion de Rutherford pour la teneur en germanium, des expériences d'effusion d'hydrogène pour la teneur en hydrogène.

En utilisant la méthode de photocourant constant (CPM), on déduit l'énergie d'Urabch E_0 et la densité de défauts N_d à partir du coefficient d'absorption.

Toutes ces cellules (a-SiGe:H simple, a-Si:H/a-SiGe:H tandem et a-Si:H/ a-Si:H/a-SiGe:H triple ont été déposées sur du S_n0_2 texturé et ont des reflecteurs arrière en Zn0/Ag. Toutes ces cellules ont une superficie active de 1 cm^2.

5.5.3. Résultats et discussions

La densité de défauts en fonction de la bande interdite optique de la cellule simple a-Si_{1-x} Ge_x:H est représentée à la figure (5-20). On observe des densités de défauts pour 1.5eV < Eg < 1.8eV. Si la teneur en germanium augmente, c'est à dire quand les valeurs des bandes interdites deviennent petites, la densité de défauts croît fortement. Un comportement semblable est observé pour l'énergie d'Urbach (fig. 5-21), où l'on trouve des valeurs de E_0 basses près de 50meV pour Eg > 1.5eV et atteignant jusqu'à 70meV pour des petites valeurs de Eg. Dans la fig. (5-19), j'ai représenté en plus la valeur de Eg en fonction de la teneur en germanium x.

5-10, on voit bien, que la dégradation par lumière augmente la densité de défauts d'un facteur d'environ 7. L'energie d'Urbach E_U croit aussi d'environ 4 meV, pendant que l'énergie caractéristique de la branche de la bande de valance E_{OV} ne change pratiquement pas. Cette contradiction dans le comportement de E_U et E_{OV} est certainement dûe au fait que la densité de défauts élevée a une influence sur le parcours de la branche d'Urbach, ce qui conduit à l'accroissement de l'energie d'Urbach.

Diode	état	E_U [meV]	E_{OV} [meV]	N_D [cm^{-3}]	E_g [eV]	E_p [eV]	σ [eV]	E_F [eV]
nin	A	42.8	43.0	$1.4 \cdot 10^{16}$	1.80	0.8	0.15	1.3
	C	"	"	"	"	"	"	"
	L	47.0	43.0	$9.7 \cdot 10^{16}$	1.80	0.85	0.15	1.1
pip	A	46.8	46.0	$2.3 \cdot 10^{16}$	1.82	1.2	0.075	0.7
	C	46.1	46.0	$2.2 \cdot 10^{16}$	1.82	1.2	0.075	0.7
	L	46.6	46.0	$3.5 \cdot 10^{16}$	1.82	1.2	0.075	0.7
pin	A	42.1	42.0	$1.2 \cdot 10^{16}$	1.80	1.2	0.1	
	C	45.7	42.0	$6.0 \cdot 10^{16}$	1.80	1.2	0.1	
	L	45.0	42.0	$5.5 \cdot 10^{16}$	1.80	1.2	0.1	

Tableau 5-10: Evaluation des spectres CPM des diodes nin, pip et pin à l'état recuit (A), sous lumière (L) et par courant (C) après dégration.

Dans le cas de la diode pip, les variations des spectres par la dégradation sont beaucoup moin importantes. Dans le cas de dégradation par courant, il n'y a pas un changement significatif de la densité de défauts. Dans le cas de dégradation sous lumière, la densité de défauts augmente d'environ 60 %, si bien qu'on peut ici parler d'une variation significative de spectre (voire chapitre 4.2.3). Comme dans le cas de la diode nin, il n'y a pas de changement dans la pente de la branche de la bande de valence E_{OV}, les fluctuations dans l'énergie d'Urbach doivent avoir leur origine dans les incertitudes de la determination de la pente de la branche d'Urbach.

Par contre, la diode pin montre un accroissement important de l'absorption de défauts aussi bien pour la dégradation sous lumière que pour celle de l'injection par courant d'une valeur plus de 4 fois de celle de l'état recuit. Ici aussi l'énergie d'Urbach croit pendant que E_{ov} n'est pas du tout influencé par le vieillissement.

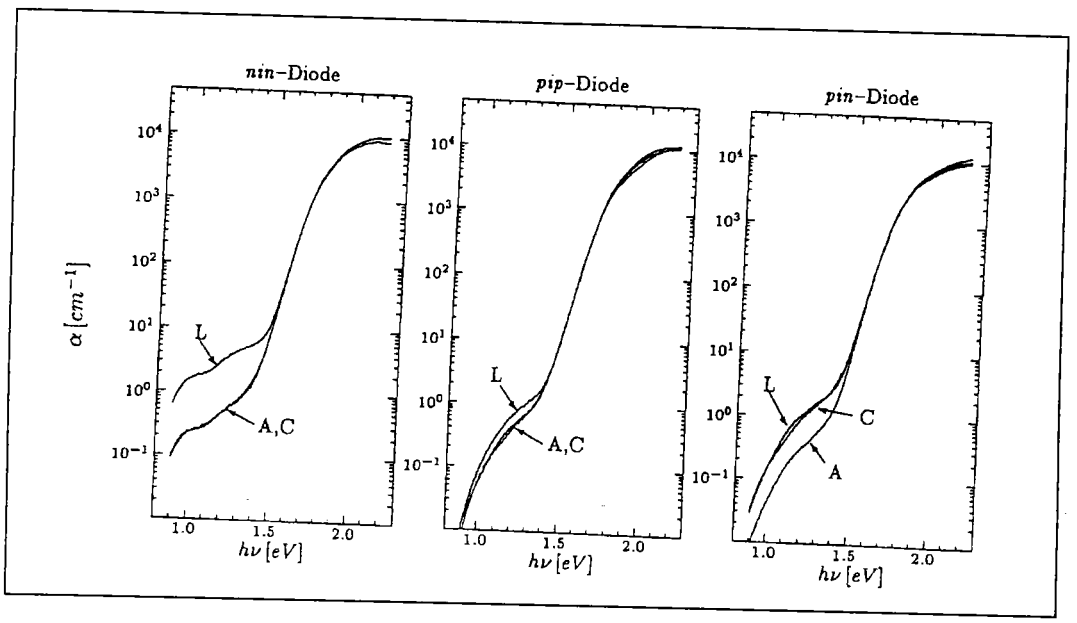


Figure 5-16: Spectres CPM des diodes nin, pip et pin à l'état recuit (A), sous lumière (L) et par injection de courant (C).

Si l'on considère les valeurs des paramètres adaptés du modèle au chapitre 3.2.5, ainsi on voit que, pour une adaptation aux spectres à l'état recuit et à l'état vieilli, dans la plupart des cas seulement un accroissement de la densité de défauts est necessaire. Seulement dans le cas de la diode nin, on voit en plus une diminution de la valeur de E_F aux environs du deplacement du niveau de Fermi. Ainsi on peut utiliser les valeurs du tableau 5.10 pour une comparaison fiable des differents états de vieillissement.

En recapitulant, je tire de ces mesures les conclusions suivantes:

- En cas d'injection ou de génération de deux porteurs, apparait un accroissement de la densité de défauts pour toutes les diodes (dégradation par injection de courant pour la diode pin).

- En cas d'injection d'un seul porteur, on remarque aucune influence sur les spectres CPM (dégradation par injection de courant pour les diodes nin et pip).

En plus de spectres CPM, les caractéristiques à l'ombre des diodes nin et pip ont aussi été mesurées. Elles sont representées à la figure 5.17. Les differents états de dégradation on été tracés comme dans le cas de spectres CPM.

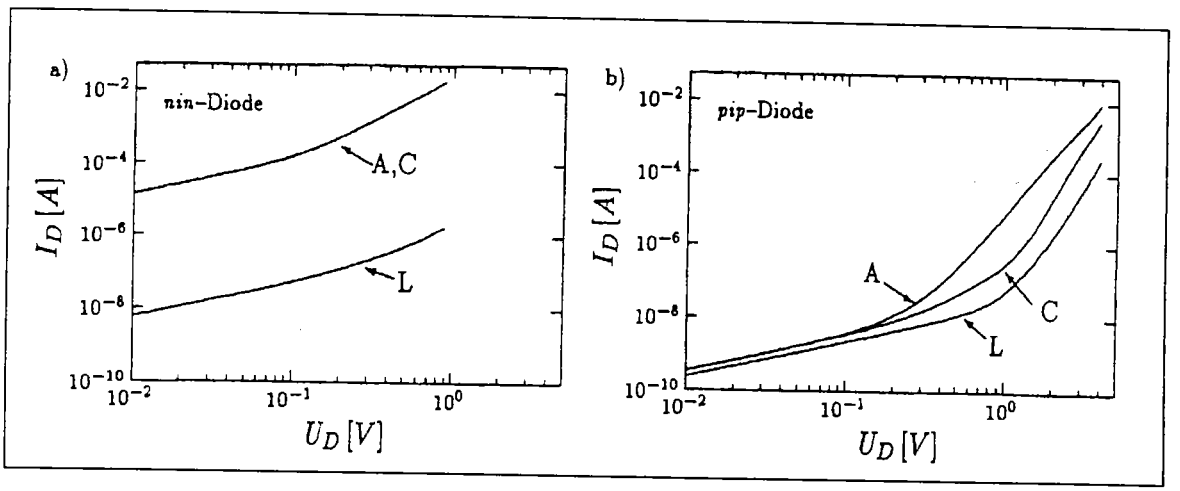


Figure 5-17: Caractéristiques à l'ombre de la diode nin (a) et de la diode pip (b) à l'état recuit (A), à l'état de dégradation par injection de courant (C) et à l'état de dégradation sous lumière (L).

En cas de la diode nin, on ne remarque aucune variation de la caractéristique à l'ombre à l'état recuit et à l'état de dégradation par courant comme dans le cas des mesures CPM.

Par contre à l'état de dégradation sous lumière, on remarque un décroissement important de la conductivité à l'ombre, comme déjà démontré au chapitre 5.4.1.

La diode pip montre d'autres effets de vieillissement. Ni la dégradation sous lumière, ni la dégradation par courant ont une influence sur la conductivité à l'ombre, mais il apparait pour les deux états un déplacement important du domaine d'injection à des tensions élevées, ce qui correspond exactement avec les resultats de Kruehler et al. [131].

Les caractéristiques SCLC nous donnent des informations suivantes:

- En cas de génération des paires Electron-trou par illumination, apparait une variation de la caractéristique pour les deux diodes symétriques.

- En cas d'injection d'électrons, il n'apparait aucune influence sur la caractéristique.

- En cas d'injection de trous, la caractéristique se deplace.

Pour les deux diodes, j'ai essayé une évaluation des caractéristiques SCLC d'aprés la methode de Stöckmann (voire chapitre 3.2.3). Les resultats sont representés par la figure 5-18, mais ils n'apportent pas d'information supplementaires pour les deux diodes pour differentes raisons:

- En cas de la diode nin, le problème est dans la conductivité ohmique à l'ombre relativement élevée. De ce fait, à cause de la limitation de courant de l'électromètre utilisé de 20 mA, il n'est pas possible de mesurer la caractéristique de la diode nin profondement dans le domaine d'injection. Cela signifie qu'on déplace le niveau de quasi Fermi des électrons E_F^n seulement à environ 50 meV, mais il se trouve toujours dans un domaine autour de E_F, dans lequel la méthode d'évaluation n'est pas précise. En plus en cas de la dégradation sous lumière, le niveau de Fermi se deplace à environ 0,2 eV, si bien que les branches de la densité d'états calculées

ne se coincident pas et de ce fait il n'est plus possible de faire une comparaison directe des densités d'états à l'état recuit et à l'état vieilli. Comme ces évaluations n'ont pas livré d'informations supplementeures, j'ai décidé de ne pas poursuivre ces tests pour examiner les résultats du chapitre 3.2.1.

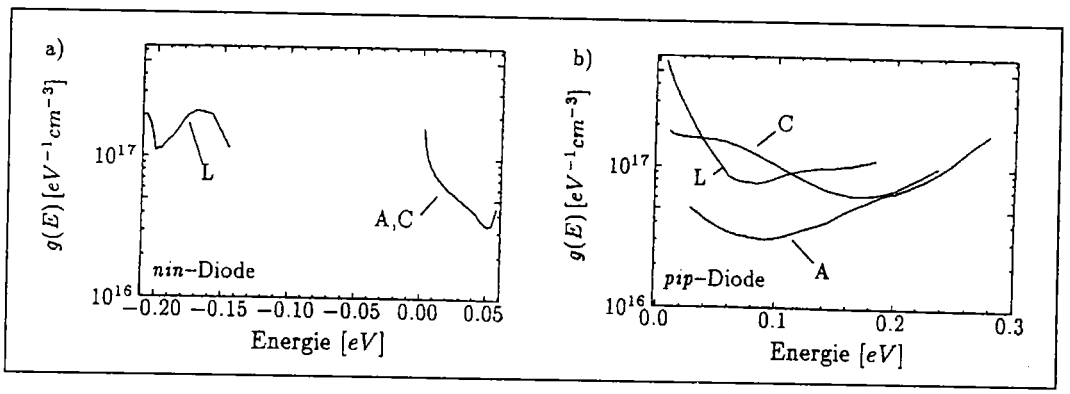


Figure 5-18: Evaluation des caractéristiques SCLC de la figure 5.17 des diodes nin (a) et pip (b) d'après Stöckmann. Le point 0 est l'énergie de Fermi à l'état recuit.

- Dans le cas de la diode pip, on doit éviter de considerer que l'influence des contacts soit négligeable, comme je l'ai supposé au chapitre 3.3.1 pour la raison suivante: Au chapitre 5.2.2.1, figure 5.4, j'ai expliqué, que le niveau de Fermi doit se trouver en dessous du centre de la bande interdite dans la totalité de la couche intrinsèque de la diode pip parceque l'énergie d'activation est très basse. Par contre un a-Si:H intrinsèque a une position du niveau de Fermi, qui se trouve à la partie supérieure ou au centre de la bande interdite. La basse position du niveau de fermi provient de l'influence de déformation des interfaces p/i. De ce fait on doit considerer que l'influence des contacts n'est plus négligeable, donc la méthode de Stöckmann n'est plus applicable dans ce cas.

5.4.3. Discussion

Dans ce chapitre je compare et discute les résultats des mesures CPM et SCLC.

a) Diode nin

Si l'on compare le resultat de mesure de l'experience de vieillissement de la diode nin, ainsi on voit une corespondance totale des resultats de la spectrocopie CPM avec les caractéristiques SCLC. Les deux méthodes de mesure montrent une dégradation de la diode sous lumière, mais aucune dégradation par injection de courant. Ce comportement a déjà été confirmé par Kruehler[131]. Mais il reste à prouver si la dégradation par courant est suffisament assez forte pour pouvoir produire des défauts. La grandeur décisive ici est beaucoup moins la densité de courant avec laquelle on dégrade, mais surtout la densité des porteurs excédentaires qui est injectéé pendant le processus de vieillissement. Si l'on compare les coefficients J_D/U_D dans le domaine ohmique de la caractéristique et dans le cas de la densité de courant de vieillissement, ainsi on voit un accroissement de la densité des porteurs d'environ un ordre de grandeur. Un vieillissement avec des densités de courant élevées n'etait pas possible, car ça fait detériorer les diodes. C'est pour cela que j'ai fait un test supplementaire avec j = 320 mA/cm^2 pendant 168 heures, mais ceci n'a pas du tout changé le comportement de la diode.

Comme je l'ai expliqué au chapitre 5.4.1, en cas de dégradation sous lumière, en plus, la position du niveau de fermi E_F et la longueur de dérive l_d varient. l_d est aussi à l'état recuit d'un ordre de grandeur plus grand que l'épaisseur de la couche, si bien que l'influence des interfaces de la couche i ne devrait pas changer. Au contraire, la descente du niveau de Fermi a pour conséquence que la partie des états de défauts qui n'est plus occupée par ce déplacement, ne contribue plus au signal CPM (voire chapitre 3.2.3). C'est pourquoi on a tendance à sousestimer la croissance de défauts par dégradation sous limière dans la mesure CPM.

b) Diode pip

En ce qui concerne la diode pip, il apparait d'abord une contradiction quand on compare les mesures CPM avec SCLC.

Le vieillissement par courant ne provoque aucun changement de spectre CPM alors, qu'il provoque par contre une variation remarquable des caractéristiques SCLC. Pour les autres états de vieillissement, les deux méthodes aboutissent aux mêmes résultats. Pour cette contradiction, il doit y avoir deux explications possibles:

1. Le vieillissement par courant génère surtout des états des défauts en dessous du niveau de Fermi. Ceci est plausible, si l'on considère, que la méthode CPM détermine seulement la densité de défauts au dessus du niveau de fermi en ce qui concerne la diode pip, pendant que la caractéristique SCLC est seulement sensible pour les défauts en dessous de E_F.

2. Le vieillissement par courant a surtout des effets sur les interfaces p/i et i/p. Comme je l'ai déjà constaté au chapitre 5.3.2, le signal CPM est principalement déterminé au milieu de la couche intrinsèque, si bien que des variations de la densité d'états dans le domaine d'interfaces ne peuvent pas être déterminées. Mais toutefois, il est possible que des variations des interfaces agissent sur le comportement d'injection de la diode pip. Une indication supplementaire de cette explication est le fait que le vieillissement par courant se produit dans le domaine à haute injection de la caractéristique. C'est pour cela qu'on doit s'attendre à une repartition de porteurs fortement inhomogène et que le maximum devrait apparaitre près de l'interface p/i.

Une décision definitive pour ou contre ces explications n'a pu être trouvée dans le cadre de cette thèse. Pour cela, on doit par exemple tester le

5.6. Mesures supplémentaires de dégradation en fonction de différents paramètres de dépôt

5.6.1 Introduction

Pour mieux comprendre le comportement de vieillissement des cellules à base de a-Si:H, l'étude a été approfondie en analysant expérimentalement la performance de ces cellules en fonction d'autres paramètres.

Cette étude a d'abord été étendue en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque et de la vitesse de dépôt. L'épaisseur de la couche variait de 0.1 à 0.7 μm et la vitesse de dépôt de 0.13 à 0.75nm/s, la température restant constante à 200°C.

Ensuite, ce comportement a été testé en fonction de la température de dépôt entre 0 et 250°C. La stabilité a été atteinte entre 150 et 200°C, la vitesse de dépôt restant constante à 0,22 nm/s.

En outre l'influence des sources de lumière sur la dégradation a été abordée en comparant différentes sources de lumière pour étudier l'influence de spectre incident ainsi que son intensité sur la dégradation.

L'étude de dégradation accélérée par injection de charges a été entreprise afin de trouver une méthode de vieillissement accéléré et pour pouvoir évaluer un prévieillissement systématique des photopiles.

Dans ce chapitre, la dégradation sur une durée d'environ 20 ans a aussi été extrapolée à partir d'expériences comportant 8 h d'exposition par jour.

Enfin la photopile a été recuite et refroidie en polarisation inverse (-5 V) et l'étude des considérations énergétiques a été faite afin d'avoir des résultats suffisants qui permettront de commencer une étude statistique sur un grand nombre de plaques de production.

5.6.2 Performance et stabilité des cellules solaires pin simples à base de a-Si:H en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque et de la vitesse de dépôt

Des cellules solaires pin à base de a-Si:H étaient déposées avec différentes vitesses de dépôt de la couche intrinsèque (entre 0,13 et 0,75 nms^{-1}) et une épaisseur de la couche entre 0,1 et 0,7 μm. Des différences dans V_{oc} et I_{cc} pourraient être expliquées par le changement de la bande interdite optique dûe au changement de la vitesse de dépôt. Des rendements initiaux des dispositifs avec des couches intrinsèques épaisses sont de l'ordre de 7,8 à 8,3% indépendamment de la vitesse de dépôt.

Après 500 h sous lumière, un rendement de 6,5% est obtenu pour les cellules avec une couche intrinsèque entre 0,2 et 0,4 μm, déposée avec une bonne vitesse.

Ces diodes pin ont été déposées dans un réacteur à trois chambres sur un TCO plat (NSG, 600 nm S_n0_2). Les différentes vitesses de dépôt de la couche intrinsèque ont été obtenues grâce à la variation de la pression du gaz ou de la puissance rf: Une vitesse de 0,13 nm s^{-1} correspond à 150 mtorr et 40m W/cm^2, 0,33 nm s^{-1} à 150 mtorr et 55 m W/cm^2 et 0,75 nm s^{-1} à 250 mtorr et 55 m Wcm^{-2}. La température de dépôt restait constante à 200° C.

L'épaisseur de la couche intrinsèque a été variée en quatre étappes: approximativement 0,1; 0,2; 0,4; 0,6μm. Notez que le temps de dépôt d'une cellule de 200 nm d'épaisseur, qui est un dispositif normal, est de cinq minutes seulement avec une vitesse de dépôt la plus rapide.

Pour la spectrocopie d'absorption IR, des couches intrinsèques ont été déposées sur des substrats à base de c-Si (silicium cristallin)). Bien que les conditions de pression, de la puissance rf etc., sont identiques à celles

mentionnées ci-dessus, les vitesses de dépôt sont maintenant considérablement trop lentes (0,09; 0,15 et 0,28 nms^{-l} respectivement).

Des contacts en aluminium ont été utilisés pour passiver la surface de la cellule. Une erreur relative de la surface de la cellule et par conséquent du courant de court circuit est de + 3%. Dans l'intention d'éliminer toute erreur dûe à la surface invisible de la cellule (effet de bord, couche n conductive par exemple), certaines diodes de reférence ont été utilisées par une étape photolithographique suivie d'un traitement chimique pour le métal et la couche a-Si. Comme resultat, le J_{CC} de ces cellules était comparable à celui des cellules préparées "conventionnellement". (J_{CC} à + 3%).

Des expériences d'illumination ont été faites à l'illumination A M1. Une vieille diode pin a été utilisée comme diode de reférence pour contrôler l'intensité du simulateur solaire et pour améliorer éventuellement les conditions de J_{CC}. Des cellules avec une basse resistance shunt dûe aux "pinholes" étaient exclues de la statistique. Le facteur de forme (FF) souffre d'une perte de 1 à 2% à l'illumination AM 1,5 dûe à la resistance serie de la couche TC0.

La figure (5-25) montre la relation entre la vitesse de dépôt et la tension à circuit ouvert. Notez que pour une vitesse donnée, V_{CO} est presque indépendant de l'épaisseur de la couche intrinsèque. La croissance de V_{CO} avec des vitesses de dépôt élevées est dûe à la bande interdite très grande du matériau intrinsèque en relation avec la variation de la téneur en hydrogène. Ceci a été justifié par une estimation de la teneur en hydrogène du mode d'absorption IR à 640 cm^{-1}. Bien que la vitesse de dépôt sur TCO est beaucoup plus élevée que sur le c-Si, l'effet de la teneur croissante en hydrogène avec des vitesses de dépôt élevées est très claire.

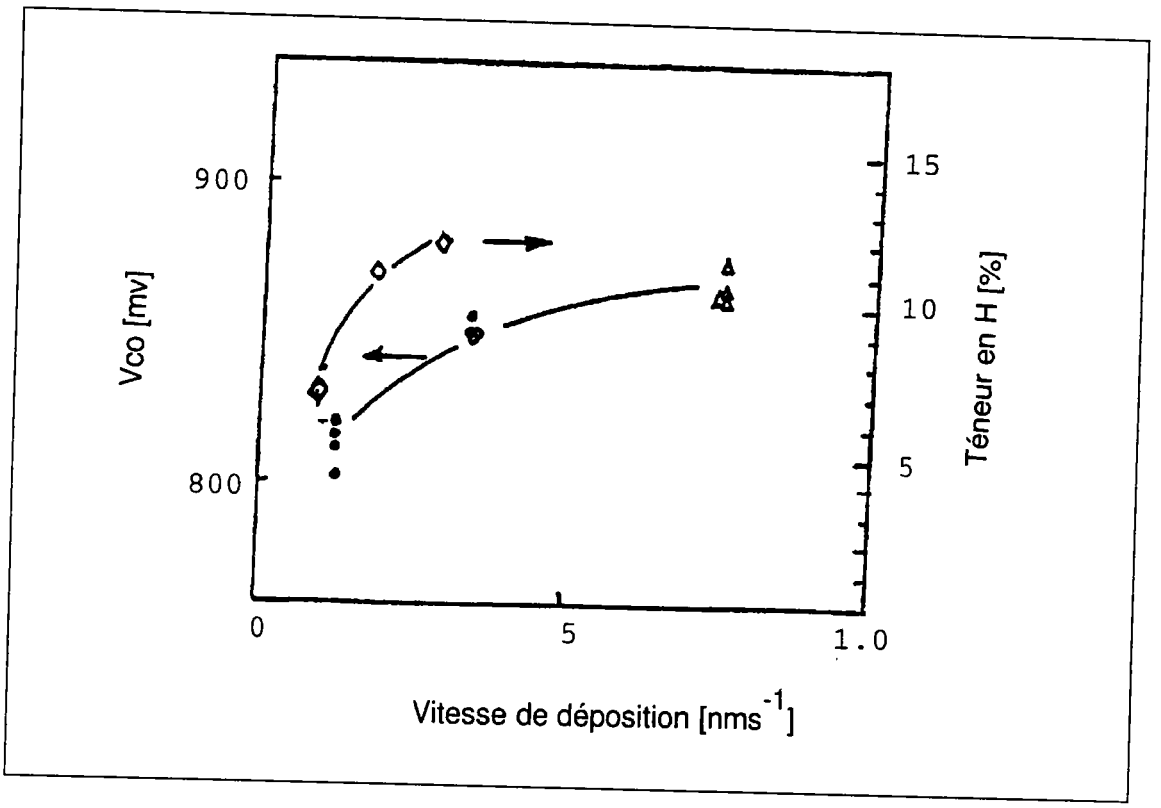


Figure 5-25: Vco et téneur en H comme fonction de la vitesse de dépôt de la couche i.

Les caractéristiques I_D/V des cellules avec une épaisseur de la couche i similaire (0,2μm) revèle aussi clairement la croissance de la bande interdite à des vitesses de dépôt élevées. Comme indiqué dans la figure (5-26) le déplacement des charactéristiques I_D/V à une tension élevée est lié à la croissance de V_{CO}. Pendant que le facteur de diode n reste constant à 1,60, le courant de saturation J_O décroit de 15.10^{-12} Acm^{-2} (à 0,13 nms^{-1}) à 6.10^{-12} Acm^{-2} (à 0,33 nms^{-1}) dû à la largeur de la bande interdite.

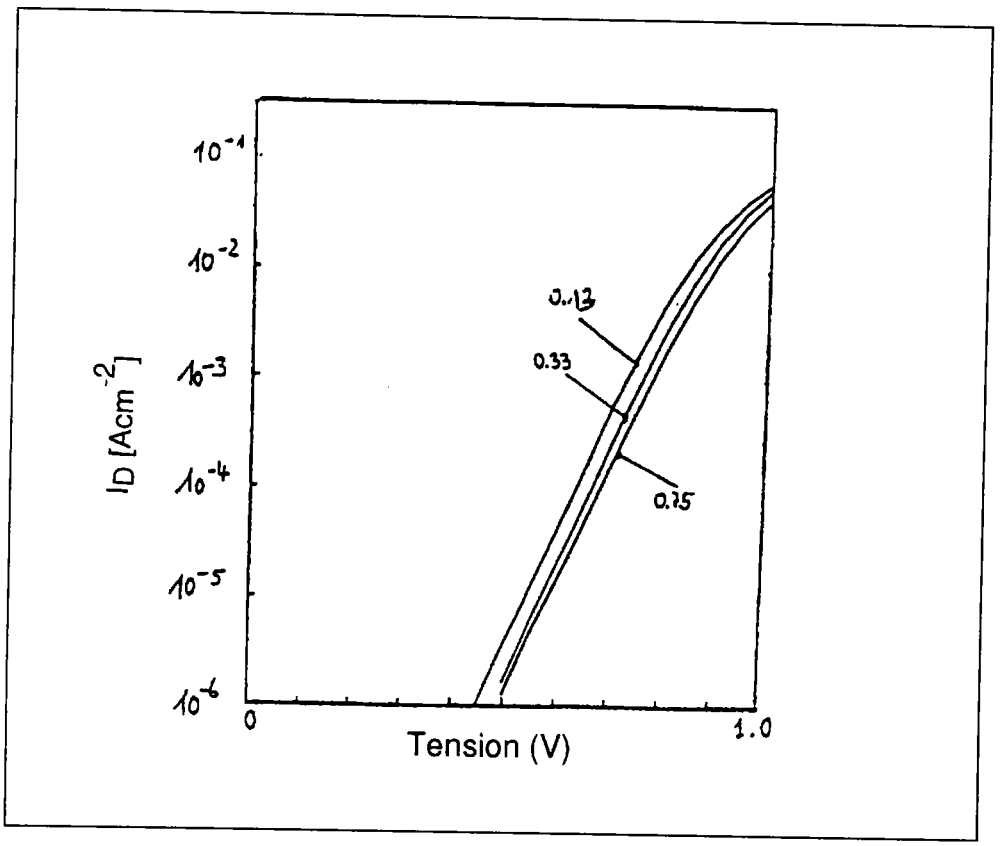


Figure 5-26: I/V caractéristique des cellules pin avec une épaisseur de la couche i de 0,2 μm déposées à 0,13; 0,33; 0,7 nms^{-1}.

Ceci correspond aux observations de T. Yoshida[136], que J_o est dominé par le courant de recombinaison de la région d'interface p/i. Ceci est seulement valable pour des cellules minces (≤ 0,2 μm) avec une basse densité de défauts ou le courant de recombinaison de volume peut être négligé. Par comparaison, la cellule à haute vitesse de dépôt dans la figure (5-26) indique un haut facteur de diode et un courant de saturation J_o (8.10^{-12} Acm^{-2}). Cela pouvait être une première indication de la détérioration du matériau.

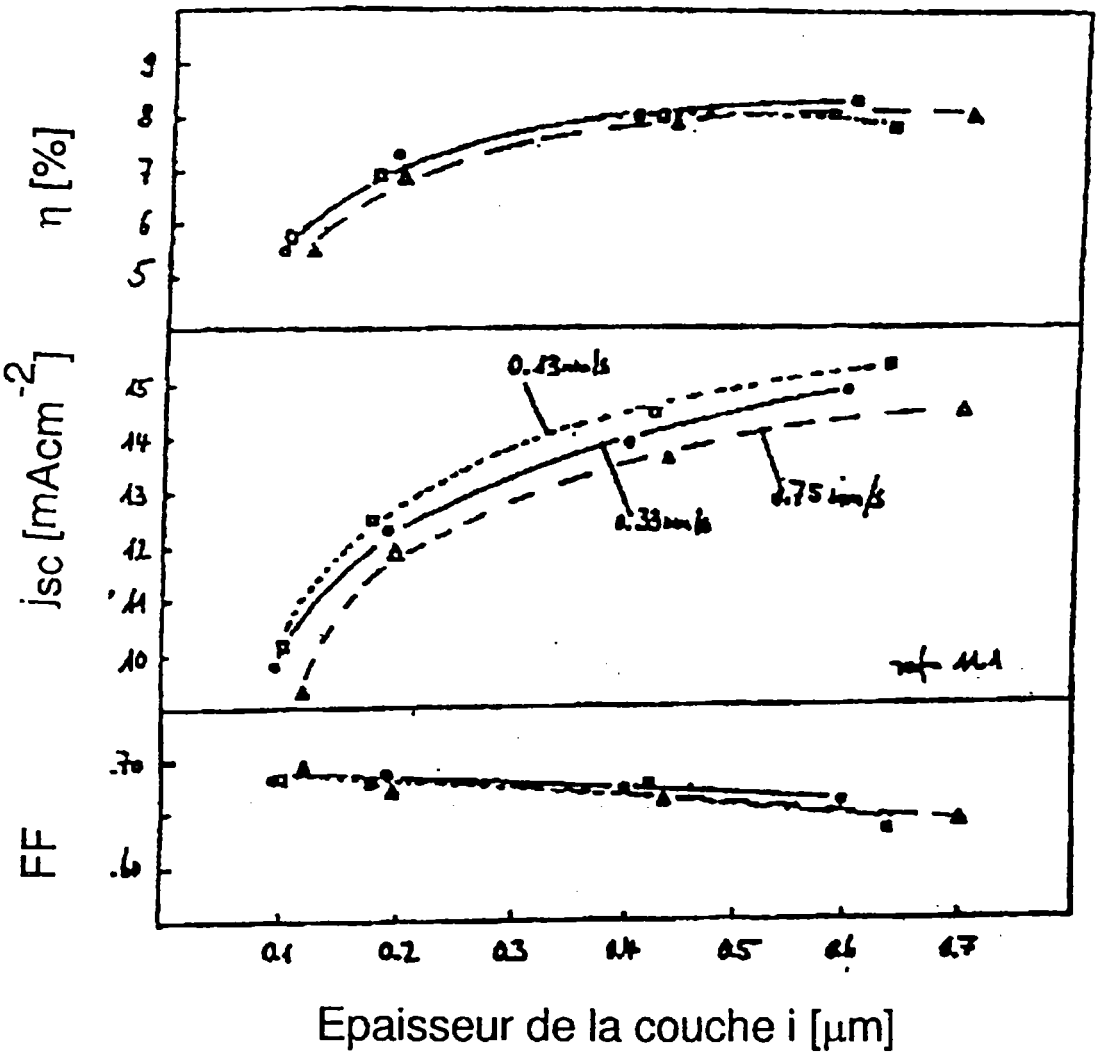


Figure 5-27: Performance de la cellule comme fonction de l'épaisseur de la couche i à AM 1,5.

De nouveau, l'influence de différentes bandes interdites dûe à la vitesse de dépôt sur l'absorption de la lumière et par conséquent sur Jcc devient très claire. Pendant que Jcc croît monotonement avec la couche i, le facteur de forme décroît resultant de la saturation du rendement autour de 8%. La décroissance de facteur de forme peut être prise comme une mesure de la qualité de la couche i. C'est pourquoi de la performance initiale à AM 1,5 une différence de la qualité dûe à la vitesse de dépôt peut être déterminée.

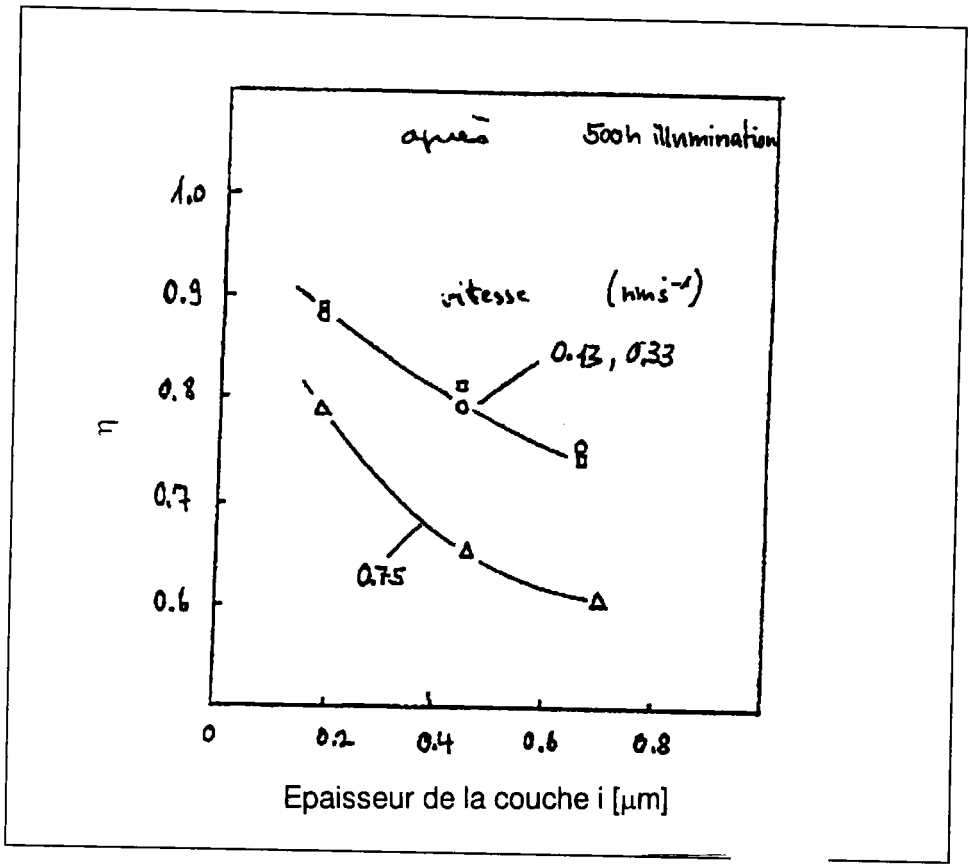


Figure 5-28: Rendements normés après 500 h d'illumination comme fonction de l'épaisseur de la couche i. La vitesse de dépôt de la couche i était espectivement (□) 0,13; (o) 0,33; (Δ) 0,75 nms^{-1}

De ce resultat, on peux faire deux conclusions:

I. La stabilité décroît fortement avec l'épaisseur de la couche i. Notez qu'un dispositif de 0,25 μm d'épaisseur déposé à des vitesses lentes ne se dégrade pas de plus de 15% (démarrant de 7,5% de performances initiales).

2. Une vitesse de dépôt plus rapide que 0,75 nms^{-1} double presque la vitesse de dégradation comparativement à une vitesse de dépôt lente et moyenne.

Dans la figure (5-29) le spectre d'absoption IR pour un matériau déposé dans des conditions de haute et basse vitesse est presenté (pour 0,09 et

0,28 ms^{-1} sur c-Si). L'asymétrie de l'absorption à 2000 cm^{-1} pour le matériau déposé à haute vitesse indique une absorption croissante à 2090 cm^{-1}.

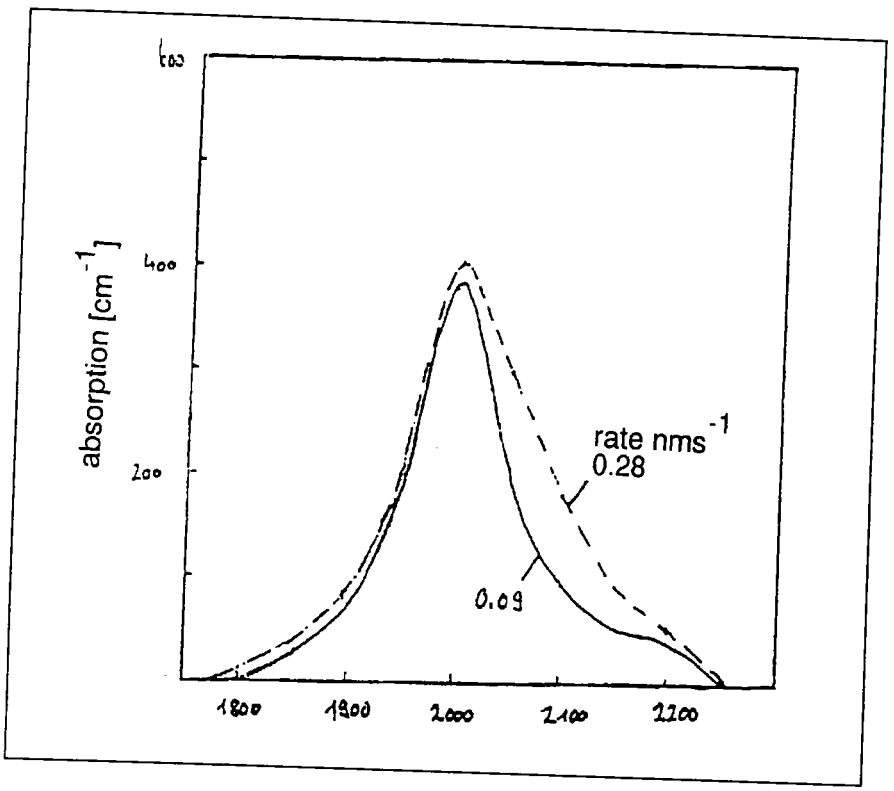


Figure 5-29: Spectre d'absorption IR de la couche i de a-Si.H déposée respectivement à 0,09 et 0,28 nms^{-1}.

Certains détails de la dégradation de performance peuvent être resumés comme suit: Les pertes de V_{co} croissent de 5 mV pour les basses vitesses, à 20 mV pour les hautes vitesses de dépôt mais jouent un rôle minimal dans la dégradation du rendement. La perte relative de J_{cc} croît généralement avec l'épaisseur de la couche i et participe d'environ 1/4 à 1/3 dans la chute du rendement. Le reste est dû au vieillissement du facteur de forme.

Enfin, les rendements "fin de vie" (après 500h sous lumière) sont indiqués dans la figure (5-30) pour des cellules déposées avec des petites et moyennes vitesses. Je représente à titre comparatif les resultats de Fuji[137] et de Solarex[138]. Notez que les technologies de fabrication des dispositifs de ces trois groupes sont semblables notamment l'utilisation des TCO plats et un peu texturés et l'utilisation des contacts en aluminium. On obtient pour nos cellules un rendement "fin de vie" d'au moins 6,5% pour une épaisseur adéquate de la couche i entre 0,2 et 0,4 μm.

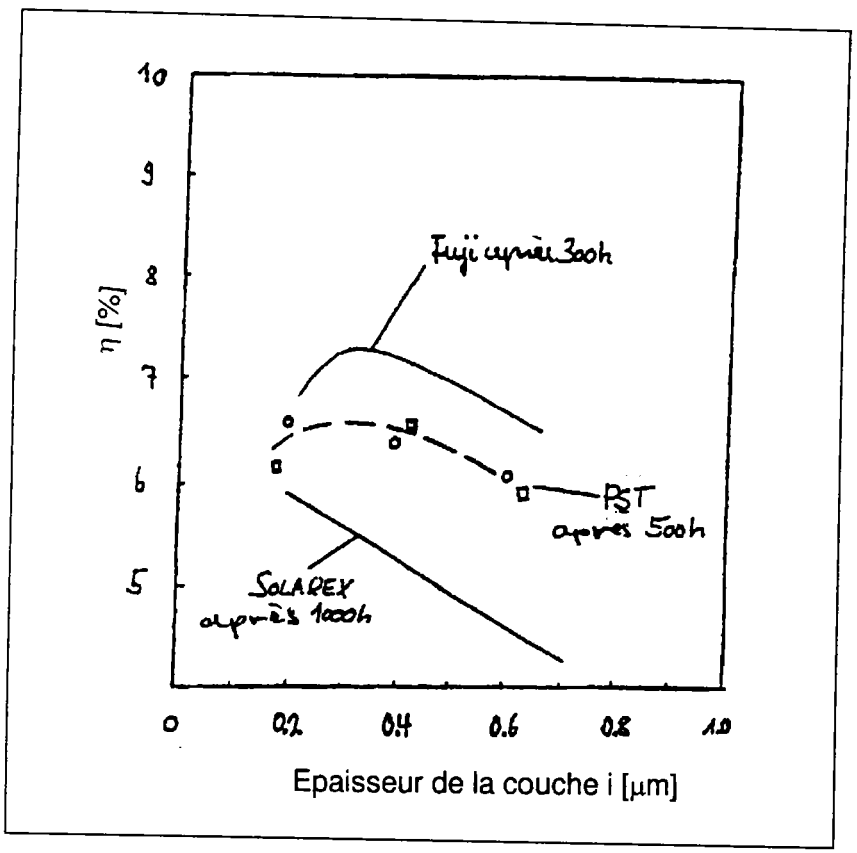


Figure 5-30: Rendement "fin de vie" comme fonction de l'épaisseur de la couche i.

Ce travail montre que des cellules avec des bons rendements initiaux presentent des différences énormes dans leur comportement de vieillissement; ce qui peut être expliqué en terme de différentes qualités de matériaux de la couche i.

5.6.3. Performance et stabilité des cellules solaires pin simples à base de a-Si:H en fonction de la température de dépôt.

J'ai étudié la susceptibilité pour la dégradation sous lumière en fonction de la température de dépôt T_S. La stabilité a été atteinte pour T_s entre 150 et 200° C pendant que le rendement initial atteint son maximum à T_s entre 160 et 170° C. Ainsi après l000h d'illumination le facteur de forme FF et le rendement atteignent leur plus hautes valeurs à $T_s \approx 180°$ C avec respectivement 0,65 et 6,5% (épaisseur de la couche i est de 0,25 μm).

La vitesse de dépôt de la couche i est d'environ 0,22 nm/s, l'épaisseur de la couche i s'étale entre 0,25 et 0,29 μm. J'ai utilisé comme substrat du NSG (M3) et de l'aluminium comme contact arrière.

La figure (5-31) donne η, FF, V_{co}, j_{cc} à AM 1,5 en fonction de la température de dépôt en état initial et après 1000h d'illumination. Notez que le facteur de forme à l'état initial est systématiquement sous-estimé à environ 0,03 à cause de la résistance série parasite venant de l'équipement de mesure I/V. Le facteur de forme après l'illumination est correctement mesuré.

Le rendement initial a son maximum aux environs de T_S=160-170° C coincidant avec un maximum de FF. Cependant aussi bien J_{cc} que V_{co} souffrent d'une chute monotone quand la température de substrat croît. La décroissance de J_{cc} peut s'expliquer par la réduction de la couche p pour des hautes températures T_S. La détérioration de V_{co} est probablement dûe à la dégradation bien connue de l'interface TCO/p/i (reduction de $S_n O_x$, oxydation de Si) à haute température.

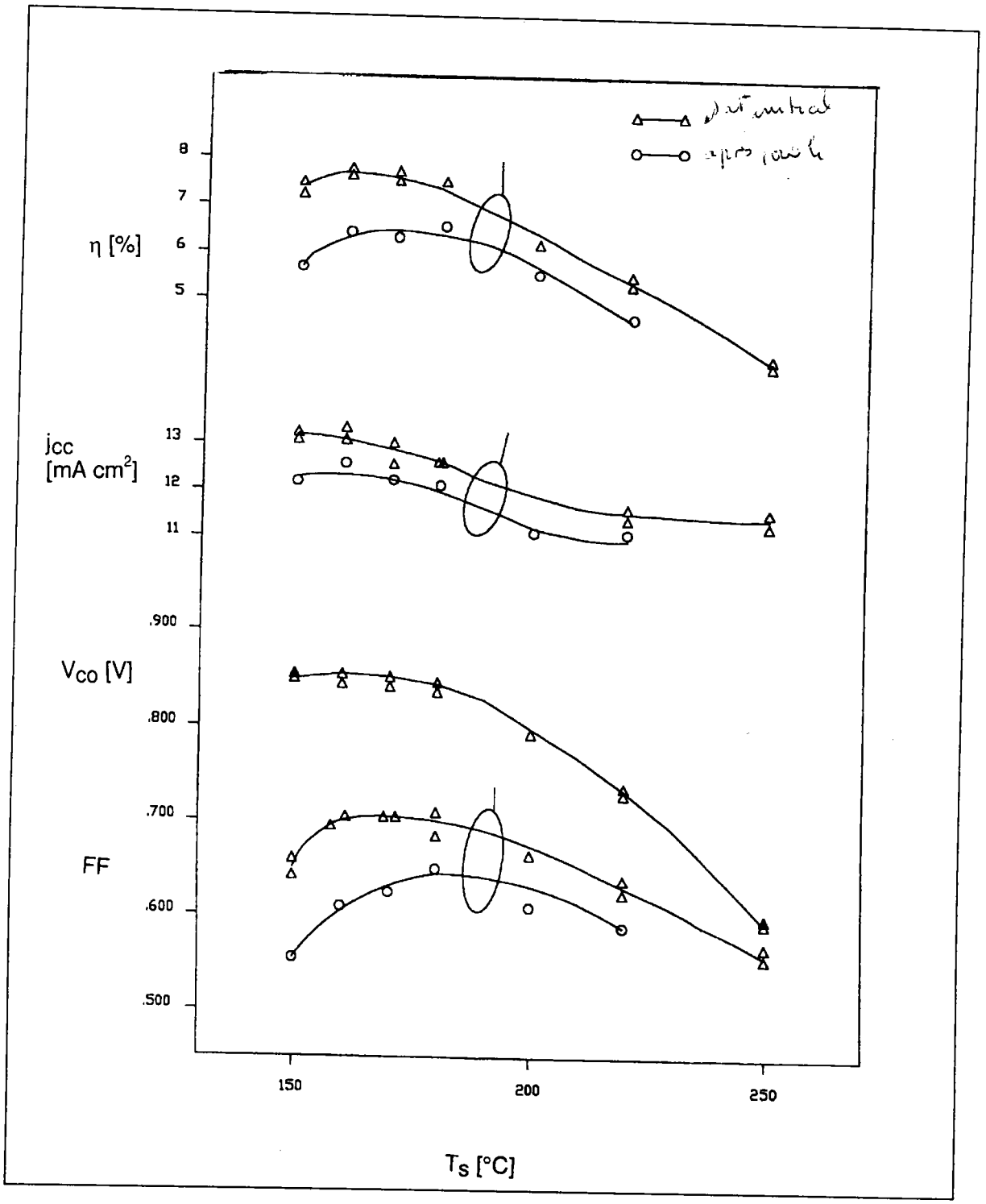


Figure 5-31: Performance et stabilité des cellules solaires pin simples à base de a-Si:H en fonction de la température de dépôt.

* Notez: FF initial est en fait plus élevé qu'indiqué, dû à l'erreur de mesure.

Après 1000h sous lumière, la plus haute performance semble se déplacer à haute température atteignant 6,5% avec un FF remarquable de 0,65 (d_i= 0,25μm) à la température de substrat de 180° C. La chute de V_{co} due à la dégradation sous lumière est inférieure à 2%.

5.6.4. Influence des sources de lumière sur la dégradation.

J´ai comparé différentes sources de lumière pour étudier l'influence du spectre incident ainsi que son intensité sur la dégradation. Entre lampe Na d'une longueur d'onde de 590 nm et le spectre "blanc" d'une lampe mercure il n'y a pas une grande différence de dégradation.

Pour des FF initiaux comparables (66% pour d_i = 300 nm) on obtient des FF assez similaires après 1000 heures (55% pour lumière blanche et 55,9% pour lumière Na). La vitesse de dégradation un peu différente peut être attribuée à l'intensité de la source: la lampe mercure génère un courant de $10mA/cm^2$ tandis que la lampe Na produit un courant de $6,5mA/cm^2$. Comme nous allons le démontrer plus loin, la vitesse de dégradation est proportionnelle au carré de la densité de charges dans le matériau, et nous observons que pour un rapport de courant de $1,5(G_2^2 = 2,25G_1^2)$ le FF baisse deux fois plus vite (K ~ 1). Il reste à voir si les valeurs "fin de vie" sous les deux sources sont les mêmes. Des tests prolongés à plus de 1000 heures sont nécessaires.

L'influence de l'intensité de la source devient plus claire pour la lampe sodium d'une intensité de 160.000 Lux, facilement filtrée par une couche de silicium amorphe donnant ainsi 14.000 Lux. Le temps de saturation de la dégradation et donc la vitesse de vieillissement (v) ont été reliés au taux de génération (G) par:

$$v \sim G^2 \text{ ou } v = kG^2 \qquad (6\text{-}1)$$

En augmentant l'intensité de la lampe N_a d'un facteur 10 (de 14.000 à 140.000 Lux) la vitesse de dégradation du FF augmente d'un facteur 300 (pour une couche i de 270 nm) à 400 (couche intrinsèque de 160 nm) (k entre 3 et 4).

Ces résultats nous permettent d'estimer la dégradation dans une cellule pin-pin où le taux de génération dans la cellule de base est à peu près la moitié de l'intensité "normale" d'une pin simple. La vitesse de dégradation d'une pin-pin devrait être un quart de la vitesse d'une pin simple. pour arriver à la "fin de vie" d'une cellule tandem les tests de dégradation devraient être prolongés plus de 1000 heures (à moins qu'on observe une saturation auparavant).

Enfin j´ai eu à mesurer la dégradation à l'extérieur pour 1000 heures d'exposition, correspondant à peu près à 150 heures d'illumination continue (6 heures / jour). Le vieillissement est nettement plus lent que sous illuminaion continue: après 42 jours on perd moins de performance qu'après 24 heures d'illumination Na. Le FF pour une épaisseur de 300 nm reste au-dessus de 60%, pour une cellule de 500 nm le FF final est de 57% (55% pour 24 heures d'illumination Na:). Il est possible que les diodes relaxent pendant la nuit. En tout cas l'intensité de l´illumination imposée était certainement beaucoup plus faible que le spectre AM 1,5 de 1000W/cm^2.

5.6.5. Dégradation accélérée par injection de charges

La dégradation par injection de charges pour trouver une méthode de vieillissement accélerée et pour évaluer un prévieillissement systématique des photopiles a aussi été étudiée.

La méthode d'injection des courants a l'avantage d'engendrer un taux de recombinaison assez homogène dans la couche intrinsèque, tandis que les taux de génération sous lumière sont souvent non uniformes[139]. Le courant d'injection "I_{inj} " peut ainsi être relié directement au taux de recombinaison "R" (I_{inj}~R).

L'expérience de Solarex sur des pin a montré qu'une injection de courant pour des niveaux d'injection faible (comparables au courant donné par une lampe de vieillissement) dégradait leurs dispositifs plus lentement que la lumière[140,141]. Des cellules Schottky étudiées par Guha[142] étaient stables après 16 heures d'injection faible (15 mA/cm2). Dans des cellules de type Schottky on a uniquement un type de charges.

On peut donc attribuer la stabilité de ces photopiles à la possibilité d'avoir des électrons et trous piégés dans les queues de bande susceptibles de recombinaison. Pourtant, le modèle de l'effet Staebler-Wronski du groupe Solarex est basé seulement sur le piégeage de trous cassant des liaisons faibles.

De plus, Fortman a rapporté qu'on obtient une saturation de dégradation pour des températures élevées (>150°) en une heure. La valeur du courant injecté détermine maintenant la perte totale (FF). Au dessus de cette température la dégradation dépendait peu de la température. La saturation rapide à haute température pourrait être reliée à un temps de relaxation du plus court systéme ou bien à un couplage plus efficace entre les charges recombinantes et les phonons disponibles.

J´ai commencé à évaluer la validité de la méthode pour nos calculs et je présente ici les premiers résultats. Les expériences sont faites avec une source de courant constant et plusieurs cellules peuvent être dégradées en même temps par mise en série.

D'abord pour une injection de courant faible (5mA/cm^2) la vitesse de dégradation est un peu plus lente, que la dégradation sous lampe Na:

pour une épaisseur donnée, le FF se dégrade de 11% dans les premières 48 heures d'illumination Na (de 66,3 à 58,8) et de 9% sous injection de 5 mA/cm^2 (de 68 à 62).

N.B. Les photocourants sous lampe Na peuvent atteindre quand-même 8-9 mA/cm^2 (illumination non-homogène) et les performances initiales des deux séries n'étaient pas tout à fait les mêmes. Une étude plus fine sera nécessaire.

Il est également intéressant de comparer cette méthode de dégradation accélerée avec la dégradation rapide par laser (haute intensité) utilisée par le groupe de Princeton[143]. Avec un taux de génération de $3.10^{22} cm^{-3} s^{-1}$ ils ont obtenu une saturation de la densité d'états après une heure, alors qu'une photogénération de 5.10^{20} $cm^{-3} s^{-1}$ nécessite environ 8000 heures pour obtenir une saturation. La valeur de la densité d'états était comparable dans les deux cas ($10^{17} cm^{-3}$). Le temps de saturation des défauts est donc inversement proportionnel au carré du taux de generation:

$$T_{sat} = K \cdot 1/G^2 \qquad (6\text{-}2)$$

La constante K déterminée par leur mesure est de 2.10^{45} $cm^{-6} s^{-1}$.

Mes expériences ont montré qu'on peut obtenir des conditions de dégradation comparables à 1000 heures de lampe sodium en imposant un courant de 200 mA/cm^2 durant une heure sur une photopile de 260 nm. La densité de charges pour ce courant et cette épaisseur est d'environ 5.10^{22} $cm^{-3} s^{-1}$. Utilisant la constante "K" déterminée par Wagner, cela correspond à un temps de saturation de moins d'une heure, ce qui est verifié par mes mesures. Les valeurs initiales et la variation de paramètres sont comparables dans ces deux cas:

Valeurs initiales (t = 0)

Test lampe Na				Test d´injection de courants			
V_{oc} (mV)	I_{cc} (mA/cm^{-2})	FF	η (%)	V_{oc} (mV)	I_{cc} (mA/cm^{-2})	FF	η (%)
779	11,61	0,65	5,88	782	11,58	0,65	5,89

Valeurs finales

Test lampe Na				Test d´injection de courants			
V_{oc} (mV)	I_{cc} (mA/cm^{-2})	FF -	η (%)	V_{oc} (mV)	I_{cc} (mA/cm^{-2})	FF -	η (%)
798	10,41	0,55	4,57	782	10,37	0,55	4,46

Tableau 5-12: Test de dégradation par courant et sous lumière

Il subsiste cependant certains problémes qui sont à résoudre:

Contrairement aux résultats de Wagner, la dégradation dépend de la température. L'injection de 200 mA/cm^2 chauffait nos photopiles à des températures basses (10-20°C) la vitesse de dégradation baisse significativement: une heure d'injection "chaude" baissait le FF de 15% (de 0,65 à 0,55), tandis que l'injection "froide" dégradait le FF de 5% (de 0,65 à 0,62). Cette tendance correspond à l'observation de Fortmann d'une saturation de dégradation rapide à des températures élevées.

La dégradation n'atteint pas toujours la saturation après une injection de 200 mA/cm^2 pendant une heure (pour quelques cellules la dégradation est plutôt comparable à 48 heures d'illumination Na). Avec 150 mA/cm^2 injecté pendant une heure, on vieillit les cellules au moins autant que pendant 24 heures d'illumination Na. Pour la série de cellules présentées, on voit que la dégradation commence à se saturer entre 1 à 5 heures d'injection de 200 mA/cm^2. La valeur de saturation peut être plus basse après 1000 heures d'illumination Na, qui n'entraine pas une dégradation totale. De plus le FF final dépend de l'épaisseur de la couche intrinsèque: la collecte reste élevée pour une cellule mince. Les expériences ont montré que la vitesse de dégradation et donc le temps de saturation sont inversement proportionnels au carré du taux de génération ou au carré du courant injecté:

$$t \sim 1/G^2 \sim 1/I_{inj} \qquad (6\text{-}3)$$

Cela veut dire, que si l'on diminue la valeur du courant de moitié, il faut 4 fois plus de temps pour obtenir une dégradation identique.

5.6.6. Influence de l'épaisseur de la couche intrinsèque et extrapolation de la dégradation sur un temps d'environ 20 ans avec 8 heures par jour d'illumination

J'ai eu à faire d´autres mesures sur les cellules pin avec di = 200 à 500 nm. Les tendances sont claires: Le courant angmente avec l'épaisseur de 10,4 mA/cm^2 (200 nm) à 12,03 mA/cm^2 (500 nm). Les V_{OC} dépendent peu de l'épaisseur - sauf un "accident" à 400 nm et les FF baissent de 68 à 63 quand l'épaisseur angmente.

Remarque: Cette baisse de FF avec l'épaisseur donne une première indication de la (non) qualité de la cellule, c'est à dire de la perte de l'éfficacité de collecte dans les cellules épaisses. (Champ électrique faible dans les cellules de moyenne qualité).

Après 1000 heures de vieillissement sous lampe Na (≈1/2 soleil) on observe:

1. Le rendement final le plus élevé est obtenu pour la cellule la plus mince ("fin de vie" = 4,6 %) de d_i = 200 nm. La dispersion des valeurs "fin de vie" est moins élevée qu'avant vieilissement.

2. Quant aux FF de cette série on perd toujours à peu près 10 points - peu importe l'épaisseur et le FF initial. La perte absolue dépend quand même de la qualité des cellules: j'ai déjà dégradé des cellules pin d'une épaisseur de 200 nm où le FF baissait de 72 à 52 % soit 20 points. Il semble que pour une épaisseur donnée on arrive toujours à la même valeur finale.

3. Les V_{oc} ne varient pas de manière significative avec l'épaisseur et sont stables autour d'une valeur de 800 mV. même les V_{OC} faibles des cellules de 400 nm augmentent pour atteindre 800 mV. Des essais avec des V_{OC} initiaux plus élevés (jusqu'à 850 mV) ont montré qu'on perd cet avantage par le vieillissement et toutes les cellules finissent autour de 800 mV. On peut espérer une amélioration avec une couche tampon mieux optimisée.

Dans cette serie de cellules, plus de la moitié de la perte totale se produit dans les premières 24 heures. Les pertes de rendement sont données ci-dessous:

Epaisseur(nm)	200	300	400	500
Perte de rendement après 24h	10 %	14 %	13 %	18 %
Perte de rendement total (1000 h)	18 %	23 %	22 %	28 %

Tableau 5-13: Perte de rendement en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque.

J'ai fait une mesure détailleé pour une photopile ayant une perte de rendement de 20 % après 24 heures. Cette photophile est ainsi plus mauvaise que la série presentée ci-dessus bien que les données initiales fussent similaires. Dans les premières 15 minutes d'éclairement on perd déjà 9 % de rendement, suite à une perte de FF (10 % après une heure, 13 % après 4 heures, 20 % après 24 heures). Les liaisons très faibles (états profonds) sont cassées efficacement au départ. Pour des liaisons moins faibles, ce processus se ralentit.

La vitesse de dégradation contient deux régions dans la représentation semi-log: une pente assez élevée pour les premières 24 heures ou 48 heures et une pente plus faible après cette dégradation sur un temp de vie d'une

cellule amorphe d'environ 20 ans avec 8 heures par jour d'illumination (prenant la pente ente 168 heures et 1000 heures) donne une perte supplementaire de rendement de 0,5 à 1 %.

Epaisseur (nm)	200		300		400		500	
témps vieilli	1000 h	20 a	1000 h	20 a	1000 h	20 a	1000 h	20 a
rendement (%)	4,60	4,1	4,55	4,01	4,57	3,97	4,4	3,57

Tableau 5-14: Dégradation extrapolée jusqu'à une periode de 20 ans

Il est intéressant de noter que les cellules épaisses sont les plus dégradées au bout de 1000 heures et qu'elles présentent la dégradation la moins saturée. Comme le champ-électrique est faible dans les cellules épaisses, le taux de recombination est plus élevé et la dégradation est plus rapide. Il sera maintenant nécessaire de faire vieillir les plaques plus de 1000 heures pour déceler une vraie saturation de la dégradation. Les FF finaux devraient dépendre de l'épaisseur de la couche intrinsèque même si la densité de défauts finale (la valeur de saturation) est comparable: une cellule mince peut garder une bonne collecte avec une densité d'états plus élevée qu'une cellule épaisse comme les régions de déplétion s'étendent proportionnellement sur une grande partie de la cellule.

5.6.7. Recuit/ Refroidissement initial

La densité de charges intrinsèques (n_i) à des températures élevées détermine le nombre de liaisons cassées. On a montré que la densité initiale de défauts, qui dépend de charges intrinsèques à la température du recuit,

peut être gelée par un refroidissement rapide du matériau[165]. Dans notre première expérience nous avons réduit la densité de charges intrinsèques à une température élevée (150° C, 1 heure) en polarisant la photopile en tension inverse (-5V). La photopile a ensuite été refroidie lentement, toujours sous polarisation inverse, avec un minimum de charges recombinées. Ce traitement a augmenté le rendement initial de 6,5% (de 6,1% pour une pin non traité à 6,5% pour la cellule recuite) grâce à une augmentation de courant (+5%). La réduction du nombre de défauts semble avoir diminué la recombinaison dans la couche intrinsèque. Après un vieillissement de 1000 heures les cellules recuites ont toujours un courant plus élevé que les cellules non traitées (+4%).

Par contre nous n'avons pas observé une influence de la vitesse de refroidissement qui a été rapportée pour des couches simples. Des cellules recuites à 150°C étaient refroidies rapidement dans un congélateur à -20° C. Au lieu de dégrader les cellules, ce traitement augmentait les données initiales, surtout la collecte des porteurs (le FF augmentait de 66,8 à 70,3%, soit +5,3%, +1,4% sur le courant). Il semble que ce soit le recuit en lui-même qui améliore la performance de la cellule par un réarrangement de la structure atomique. Le mode de refroidissement et le nombre de charges intrinsèques présentes, ne jouent pas un rôle significatif. Il reste à étudier l'influence d'un refroidissement rapide partant d'une température initiale plus élevée (190 - 200° C).

5.6.8. Considérations énergétiques

Nous considérons ici la puissance nécessaire pour vieillir des photopiles de format varié par injection de courant en comparaison avec la lampe Na. La lampe Na consomme 135 W par tube, c'est à dire 945 W pour la boite à 7 tubes. Avec ces 7 tubes on peut vieillir 8 plaques de 28 bandes en même temps, c'est à dire qu'il faut environ 120 W/plaque. Pour un prévieillissement de 24 heures une plaque consomme alors 2,88 KWh. Pour une injection de courant de 150 mA/cm^2 il faut injecter 4A dans une plaque de 28 bandes (150 mA/cm^2 surface active/nombre de bandes) à une tension d'environ 1,3

V/bande (36,4V / 28 bandes). Une plaque consomme alors 145 W pendant une heure, c'est à dire 0,145 KWh. Pour 200 m A/cm^2 il faudrait 5,33 A et 36 V pour 28 bandes, c'est à dire 192 W. Une injection de 5 heures donne une valeur "fin de vie" (au lieu d'un prévieillissement de 24 h Na) correspondant alors à 0,96 KWh.

Ces résultats sont suffisants pour commencer une étude statistique sur un grand nombre de plaques de production.

5.6.9. Validité d'un prévieillissement

Les considérations énergiques ont montré qu'il est coûteux de prévieillir systématiquement les photopiles d'une production.

Les sources de lumière utilisées dans cette étude avec des intensités maximales de 140.000 Lux vieillissent les cellules assez lentement (après 24 heures on a obtenu à peu près la moitié de la perte totale). Pour un vieillissement "in-line" il serait nécessaire d'avoir des sources de lumière extrémement puissantes (environ 10 sun) pour raccourcir le temps d'un prévieillissement, sans considérer les problèmes d'échauffement des cellules etc..

L'injection de courant accélère certainement la dégradation, mais demande des alimentations de capacité augmentant avec la taille de photopiles. Cette méthode sera surtout utile pour des tests accélerés de "fin de vie" où le temps de retour des résultats doit être inférieur à une journée.

En outre il y a des possibilités de gains sur la stabilité intrinsèque de la photopile surtout en ce qui concerne l'interface p/i. Il devrait être possible d'obtenir des V_{oc} élevées et stables si la recombinaison de l'interface est réduite.

Pour généraliser et confirmer les conclusions de différentes études, il sera nécessaire d'étendre la statistique des résultats, surtout en ce qui concerne la nouvelle méthode d'injection de courants.

La saturation de la dégradation sous lumière est à étudier sur une période plus longue que 1000 heures.

La dégradation "extérieure" est à poursuivre avec des mesures simultanées de l'intensité d'illumination sur plusieurs années.

Il est très urgent d'étudier le vieillissement des cellules tandem pinpin et d'évaluer la relation entre injection des courants et dégradation sous lumière.

Le cyclage thermique, c'est à dire l'influence de plusieurs cycles de recuit/refroidissement est à étudier.

En ce qui concerne l'injection des charges, il reste à étudier l'influence de la température sur la vitesse de dégradation.

L'influence de la couche tampon sur la dégradation des cellules doit être approfondie.

5.6.10 Conclusion

Des résultats des expériences de ce chapitre on peut conclure que:

1. La dégradation décroît fortement avec l'épaisseur de la couche intrinsèque du dispositif.

2. Une très grande vitesse de dépôt augmente la vitesse de dégradation.

3. Les pertes de V_{CO} croissent avec la vitesse de dépôt mais jouent un rôle mineur dans la dégradation du rendement.

4. La perte relative de I_{CC} croît généralement avec l'épaisseur de la couche i et joue un rôle important dans la chute du rendement.

5. Pour une vitesse donnée, V_{CO} est presque indépendant de l'épaisseur de la couche i.

6. I_{CC} et V_{CO} souffrent d'une chute monotone quand la température de substrat croît. La plus haute performance semble être atteinte à haute température avec un FF remarquable.

7. Le vieillissement est nettement plus lent sous illumination alternée que sous illumination continue.

8. La baisse de FF avec l'épaisseur donne une première indication de la (non) qualité de la cellule, c'est à dire de la perte de l'efficacité de collecte dans les cellules épaisses (champ électrique faible).

9. Les cellules épaisses présentent la dégradation la moins saturée.

10. Le recuit améliore la performance de la cellule par un réarrangement de la structure atomique. Le mode de refroidissement et le nombre de charges intrinsèques présentes, ne jouent pas un rôle important.

11. Une vraie saturation de la dégradation du rendement et du FF n'était observable qu'en cas d'injection de courant.

6. Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, j'ai examiné comment l'injection d'un seul et de deux types de porteurs agit sur le comportement de dégradation des diodes à base de a-Si:H. J'ai dégradé des structures nin, pip et pin sous lumière et par injection de courant et déterminé la densité d'états dans la couche intrinsèque. J'ai aussi déterminé la performance et la stabilité d'une série de cellules pin en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque, de la vitesse et de la température de dépôt. J'ai aussi généralisé le test de dégradation accélerée par injection de charges.

Pour déterminer la densité de défauts dans la couche intrinsèque j'ai utilisé deux méthodes. D'un côté j'ai determiné l'absorption de défauts à l'aide de mesures de spectre CPM pour les trois types de diodes, de l'autre j'ai déterminé la caractéristique des diodes nin et pip par le courant limité par charge d'espace (SCLC). Alors que l'évaluation des caractéristiques SCLC est une méthode connue depuis longtemps, en revanche la méthode CPM n'a été développée jusqu'à présent que pour des échantillons homogènes. Au cours de ce travail, j'ai commencé par montrer que la spectroscopie CPM appliquée à des diodes permet aussi la détermination fiable de la densité de défauts. En ce qui concerne la diode pin, on doit en plus considerer le flux de courant bipolaire dans la couche intrinsèque pour réaliser les interprétations.

Au cours de ce travail j'ai pu constater que l'interprétation des spectres CPM des diodes nin et pip est analogue à celle des films a-Si:H tant que les tensions de diodes restent dans le domaine ohmique de la caractéristique à l'obscurité. En considérant les transitions ohmiques possibles et la position du niveau de Fermi, il résulte que les spectres des diodes nin sont semblables à ceux du film a-Si:H de type n et que les spectres des diodes pip sont semblables à ceux du film a-Si:H de type p. De ce fait à travers la spectroscopie CPM la densité d'états des diodes nin est déterminée en dessous du niveau de Fermi et celle des diodes pip au dessus de ce niveau. Par contre la méthode SCLC détermine la densité d'états des diodes nin au dessus de l'énergie de Fermi et celle des diodes pip en dessous de celle-ci.

Ce qui fait que ces deux méthodes permettent une détermination des densités d'états dans des domaines complémentaires de la bande interdite.

La variation de la largeur de la couche i ne provoque aucun changement dans l'absorption de la lumière par les défauts si bien qu'on peut admettre que les spectres CPM déterminent la densité de défauts dans le volume de la couche intrinsèque.

Certains auteurs ont déjà rapporté sur la spectroscopie CPM appliquée à des diodes pin. Il s'avère que l'épaule d'absorption du spectre CPM dans le domaine du photocourant primaire est déterminée par le centre de la couche intrinsèque, le photocourant étant alimenté par la génération des trous. Il n'existe pas ici de relation directe entre la densité d'états et le spectre CPM comme pour les diodes nin et pip.

En ce qui concerne les expériences de vieillissement, il a été constaté que la dégradation sous lumière conduit à l'accroissement de l'absorption de la lumière par les défauts pour les trois types de diodes. Ceci se manifeste par l'accroissement de la densité de défauts dans la couche intrinsèque.

On observe de même une variation notable des caracteristiques SCLC des diodes nin et pip au fur et à mesure de la dégradation des couches intrinsèques. En outre, dans le cas de dégradation par courant, les trois types de diodes se comportent différemment. La diode nin ne montre aucun changement du spectre CPM et de la caractéristique SCLC, par contre pour la diode pin, la dégradation par courant provoque un accroissement important de l'absorption de la lumière par les défauts.

La diode pip montre des résultats apparemment contradictoires:

Le spectre CPM ne change pratiquement pas, pendant que la caractéristique à l'obscurité montre une croissance de la densité de défauts. Pour justifier ces contradictions, il y a deux explications possibles. La premiére explication considère le fait que les deux méthodes sont sensibles pour des domaines

très différents de la densité d'états. Cela signifie que la dégradation par courant produit surtout des défauts en dessous du niveau de Fermi, qui ne sont pas détectables par la mesure CPM, mais qui pourraient être mesurés par la méthode SCLC. La deuxième explication considère que des défauts sont surtout créés à l'interface de la couche intrinsèque et qu'ils ne peuvent pas être détectés par la méthode CPM.

En considérant les résultats des expériences de vieillissement, on voit qu'une dégradation de a-Si:H a toujours lieu quand les trous sont présents comme porteurs excédentaires. De ce fait un processus de vieillissement doit toujours exister: celui-ci peut être induit par la présence des trous. Pour cela, il n'est pas à exclure que par la présence d'électrons et de trous, des processus de recombinaison bipolaires conduisent à la formation de nouveaux défauts.

Les résultats de ce travail ont montré qu'il est préférable d'envisager les diodes tandem à l'avenir pour l'optimisation des rendements des cellules solaires amorphes: sous réserve de mise au point, leur utilisation à grande échelle permettrait de résoudre une grande partie du problème énergétique mondial (pompage, éclairage, refrigération, télécommunication, etc.).

Le problème essentiel à résoudre est l'obtention du germanium de bonne qualité, car le germanium utilisé dans ce travail était de très mauvaise qualité et a détérioré les performances de ces cellules.

Par ailleurs, les résultats du chapitre 5 ont montré que la dégradation des cellules pin décroit fortement avec l'épaisseur de la couche intrinsèque du dispositif, que la vitesse de dégradation augmente avec la vitesse de dépôt ainsi que les pertes de V_{CO}, mais ces dernières jouent un rôle mineur dans la dégradation du rendement. La perte de l'efficacité de collecte dans les cellules épaisses est la cause principale de la baisse du facteur de forme FF. Un recuit effectué à 175°C améliore la performance de la structure atomique, mais le mode de refroidissement et le nombre de charges intrinsèques présentes ne jouent pas un rôle important.

Une voie à explorer serait de réaliser des cellules tandem et triples en remplaçant la couche d'oxyde transparente et conductrice TCO par une couche de silicium microcristallin μc-Si. Ceci aurait l'avantage de fournir des cellules très stables, malgré une petite perte en absorption, ce qui les rendrait certainement beaucoup plus performantes.

Un deuxième avantage serait aussi la reduction du coût de production, car le TCO qu'on utilise habituellement est très cher alors que le silicium microcristallin est beaucoup moins cher.

Technologiquement, la réalisation de ces cellules ne pose aucun problème, car le μc-Si peut aussi servir pour les contacts avant.

Certainement, il y a d'autres voies pour optimiser le rendement de ces cellules et aussi pour les rendre beaucoup moins chères que les photopiles à base de silicium monocristallin et polycristallin utilisées actuellement surtout dans les pays en voie du developpement pour l'alimentation decentralisée en eau et en électricité des régions rurales.

Annexe

Approximation du champ électrique constant pour une illumination uniformêment absorbée.

Des differents modèles simplifiés ont été utilisés pour avoir un apperçu sur la physique des cellules solaires pin à base de a-Si:H. En particulier des modèles considérant un champ électrique constant dans la région intrinsèque et des temps de combinaison constants ont êté utilisés par des différents chercheurs. Mais ces modèles ne sont pas applicables aux cellules solaires amorphes, ils sont surtout intéressants pour des dispositifs cristallins. Crandall[106] utilisait une approximation d'une région pour démontrer que dans le cas de l'absorption uniforme de la lumière, la somme des longueurs de dérive Le et Lh détermine la longueur de dérive de la collection effective L_C

$$L_C = L_e + L_h \qquad (A1)$$

où

$$L_e = \mu_n \tau_n F \qquad (A2)$$

et

$$L_h = \mu p \tau_p F \qquad (A3)$$

F: champ électrique;

Dans cette région, nous obtenons une solution analytique générale du modèle de dérive et considérons en fait que:

$$L_h = (\sqrt{L_e} + \sqrt{L_h})^2 \qquad (A4)$$

mais seulement au cas où $L_e << L$ et $L_h << L$ qui n'est pas le cas pour les cellules pin à base de aSi:H. Dans les cellules solaires amorphes. la longueur de collection est approximativement égale à celle de l'échantillon.

Considérons l'équation de continuité pour les trous où nous exprimons le terme de recombination de Shokley-Read à travers les densités de courant d'électrons et de trous j_n et j_p:

$$\frac{dj_p}{dx} = qG - j_n j_p / (j_n L_h + j_p L_e) \qquad (A5)$$

où $j_n = q\mu_n F$; $j_p = q\mu_p F$, G est la vitesse de génération en volume qui est supposée être constante et uniforme dans l'espace, x est la coordonnée dans l'espace. La somme de j_n et j_p est égale au courant total j généré par la lumière:

$$j = j_n + j_p$$

L'équation (A5) peut être écrite comme:

$$dj_p / dz = 1 - (j - j_p)\, j_p / [\beta\, (j - j_p) + j_p / \beta] \qquad (A6)$$

où nous avons introduit des variables sans dimension et des paramètrès:

$$Z = x / (L_e L_h)^{1/2}$$

$$j = J / qG\, (L_e L_h)^{1/2}$$

$$j_p = J_p\, qG / (L_e\, L_h)^{1/2}$$

$$\beta = (L_h / L_e)^{1/2}$$

Si nous introduisons la longueur sans dimension de l'échantillon

$$Z_0 = L /(L_e L_h)^{1/2}$$

ensuite

$$\int_0^j dy + \int_0^j \frac{dy}{1/[\beta(j-y)] + \beta/y - 1} = Z_0 \qquad \text{(A7)}$$

Maintenant nous considérons trois cas limites importants:

1) Z_0 petit quand le premier terme de l'équation (A7) est beaucoup plus grand que le deuxième terme. Dans ce cas:

$$j = Z_0$$

ou

$$j = qGL$$

Comme dans cette situation les pertes par recombinaison sont négligeables.

2) Des valeurs très grandes de Z_0. Dans ce cas, le dénominateur du second terme dans l'équation (A7) doit être proche de zéro. La valeur minimale du dénominateur est donnée par:

$$f_{min} = [(1 + \beta)2 - \beta j] / [(\beta j)]$$

Elle s'approche de zéro quand:

$$j = (1 + \beta)^2 / \beta$$

où

$$j = qG (\sqrt{L_h} + \sqrt{L_e})^2$$

Ici, la collection est déterminée par la longueur de dérive la plus grande.

3) Une valeur arbitraire de Z_0, une petite logueur de dérive des trous L_h << L_e. Dans ce cas β << 1 et l'équation A7 peut être simplifiée pour donner:

$$dj_p / dz = 1 - \beta (j - j_p) \qquad (A8)$$

La solution de l'équation de (A8) avec la condition des liaisons

$j_p = 0$ à $z=0$

est donnée par:

$$j_p = j - 1 / \beta + (1 - \beta j) \exp (- \beta z) / \beta \qquad (A9)$$

$z = z_0$, $j_p = j$. Pour ces conditions et l'équation (A9) nous trouvons:

$$j = [1 - \exp (- \beta z_0)] / \beta \qquad (A10)$$

ou

$$j = qGL_e [1 - \exp (- L/L_e)]$$

La solution avec deux cas limites considérées cidessus suggère de nouveau que dans cette approche le porteur avec la plus grande longueur de dérive détermine la collection.

Liste des figures

Figure 1-1: Structures des bandes du silicium cristallin et du silicium amorphe 3

Figure 1-2: Diagramme des bandes dans une structure pin, pour deux qualités du a-Si:H de la couche i: 17

Figure 1-3: Courbes caractéristiques I(V) d'une photopile: 18

Figure 1-4: Différents regimes de transport dans a-Si:H
a) Variable-Range-Hopping b) Hopping-Transport
c) Multiple-Trapping-Transport 24

Figure 1-5: Structures du silicium cristallin et du silicium amorphe 27

Figure 1-6: Représentation schématique de la densité d'états dans un a-Si:H non dopé d'après 32

Figure 1-7: Dispersion de l'indice de refraction de I-a-Si:H, n-a-Si:H et I-a-Ge:H 35

Figure 1-8: Dispersion du coefficient d'extinction de I-a-Si:H, n-a-Si:H et I-a-Ge:H 35

Figure 1-9: Dispersion de l'indice de refraction de p-a-Si:H, p-a-Si:C:H et p-μc-Si:H 36

Figure 1-10: Dispersion du coefficient d'extinction de p-a-Si:H, p-a-Si:C:H et p-μc-Si:H 36

Figure 1-11: Plan de Tauc des couches I-a-Si:H, n-a-Si:H et I-a-Ge:H 37

Figure 1-12: Plan de Tauc des couches p-a-Si:H, p-a-Si:C:H et p-μc-Si:H 37

Figure 1-13: Représentation de l'effet Staebler-Wronski 39

Figure 1-14: Représentation schématique degénération et recombinaison des porteurs excédentaires (d'après SJT) 42

Figure 1-15: Diagramme de configuration d'un système à deux niveaux 45

Figure 1-16: Dépendance de la température des défauts métastables à l'état stationnaire 47

Figure 1-17: Caractéristiques de vieillissement mesurées avec des lois exponentielles allongées correspondantes 50

Figure 1-18: Configuration du réseau amorphe avant et après la formation de défauts 52

Figure 1-19: Schéma simplifié pour représenter la formation et la guérison des défauts métastables 53

Figure 1-20: Configuration possible pour la création de défauts métastables selon le modèle de diffusion d'hydrogène 55

Figure 1-21: Le complexe H^*_2 pour la formation des défauts métastables d'après le modèle de diffusion d'hydrogène 55

Figure 1-22: (a) Configuration stable et (b) configuration métastable du centre DSR 57

Figure 2-1: Réacteur de décharge à couplage capacitif RF à usage industriel 59

Figure 2-2: Représentation schématique d'une cellule solaire à base de a-Si:H 63

Figure 2-3: Mise en série des cellules solaires à base de a-Si:H pour former un module 65

Figure 2-4: Représentation schématique du champ électrique dans une cellule pin à base de a-Si:H. 66

Figure 2-5: Caractéristiques d'une cellule solaire à base de a-Si:H 67

Figure 3-1: Principe du dispositif de mesure de la photoconductivité 69

Figure 3-2: Spectre CPM d'un film a-Si:H non dopé 74

Figure 3-3: Modèle simple de la densité d'états de a-Si:H (K.Pierz, thése de doctorat, Université de Marburg, 1990). En plus les transitions optiques sont représentées a) pour un matériau de type n et b) pour un matériau de type p. 76

Figure 3-4: (a) spectre CPM calculé pour les échantillons de type n et de type p; b) Les densités d'états correspondantes; j'ai marqué en plus les positions du niveau de Fermi. 85

Figure 3-5: Géométrie pour décrire le courant limité des charges d'espace 86

Figure 3-6: Représentation logarithmique de la caractéristiqu j (U) d'un semiconducteur idéal. En plus j'ai tracé la courbe ohmique et la courbe quadratique de l'équation (3-30). 92

Figure 3-7: Derivée de la fonction de Fermi 95

Figure 3-8: Test du procédé d'évaluation SCLC d'aprés Stöckmann avec des différents paramétres de lissage. 97

Figure 3-9: Caractéristique d'une cellule solaire à base de a-Si:H mesurée sous éclairage AM1. 99

Figure 3-10: Caractéristique sous lumiére d'une diode pin sous éclairage AM1. La densité de puissance électrique P_d j.U est aussi tracée 100

Figure 3-11: Caractéristiques sous lumière d'une cellule solaire à base de a-Si:H pour différentes intensités de lumière 101

Figure 3-12: Caractéristiques d'une cellule solaire à base de a-Si:H avec (a) et sans (b) couche tampon pour différentes intensités de lumière. 102

Figure 3-13: Caractéristiques d'une cellule à l'état non vieilli (A) et à l'état vieilli (B) 103

Figure 3-14: Caractéristiques d'une cellule solaire pour différentes intensités d'éclairage à l'état vieilli. 104

Figure 3-15: Rendement des cellules à base de a-Si:H en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque à l'état non vieilli et à l'état vieilli et sa relative variation avec la dégradation (d'après Lechner et al[142].). 105

Figure 3-16: Caractéristiques à l'obscurité d'une cellule solaire à base de a-Si:H 106

Figure 3-17: Caractéristiques à l'obscurité en sens direct des cellules solaires à base de a-Si:H avec différentes épaisseurs de la couche tampon 107

Figure 3-18: Facteur de diode du courant de l'obscurité en fonction de l'épaisseur de la couche tampon. 107

Figure 3-19: Caractéristiques à l'obscurité d'une cellule solaire à l'état non dégradé (A) et à l'état dégradé (B). 108

Figure 3-20: Courant sous lumière et photocourant d'une cellule solaire à base de a-Si:H pour différentes intensités de lumière blanche en fonction de la tension. 109

Figure 3-21: Rendement externe de collecte d'une cellule solaire à base de a-Si:H en fonction de la longueur d'onde λ et de la tension U. 111

Figure 3-22: Rendement interne de collecte d'une cellule à base de a-Si:H pour différentes longueurs d'onde en fonction de la tension 113

Figure 3-23: Rendement interne de collecte d'une cellule à base de a-Si:H pour différentes longueurs d'onde à l'état non vieilli (A) et à l'état vieilli (B) 114

Figure 3-24: Rendement externe de collecte en court-circuit en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la couche intrinsèque à l'état non vieilli et à l'état vieilli. 115

Figure 3-25: Rendement externe de collecte d'une cellule à base de a-Si:H en court-circuit en fonction de la longueur d'onde à l'état vieilli sans éclairage de fond, avec éclairage de fond bleu et avec éclairage de fond rouge. 117

Figure 4-1: (a) strucutre de couches des diodes a-Si:H mesurées (b) Géométrie des contacts des échantillons 120

Figure 4-2: Systéme optique du dispositif expérimental CPM 122

Figure 4-3: Dispositif électrique CPM 124

Figure 4-4: Facteur de calibrage K et le flux de photons de la lampe en cas d'éclairage maximal 127

Figure 4-5: (a) écart maximal relatif entre les pectres CPM de six différentes diodes
(b) écart relatif entre deux spectres CPM d'une même diode. 127

Figure 5-1: Transmission totale (TT), Transmission diffuse (DT) et absorption totale (TA) du substrat U-Asahi en fonction de l'intensité de la lumiére.
La figure intérieure montre les coefficients d'absorption de la couche TC0 pour hv entre 0.0 et 2.0 eV. 132

Figure 5-2: Photographie microscopique de la surface de la couche TC0 135

Figure 5-3: Caractéristique à l'ombre de la diode nin (a) et de la diode pip (b), les courbes en pointillé pour des tensions de diode négatives. J'ai aussi tracé l'extrapolation du domaine ohmique. 138

Figure 5-4: Représentation schématique du tracé des bandes d'une diode nin (a) et d'une diode pip (b). 139

Figure 5-5: Conductivité ohmique á l'ombre en fonction de la température des diodes nin et pip dans la représentation Arrhenius. La conductivité de la diode pip a été multipliée par 5000. 141

Figure 5-6: Rendement externe de collecte des diodes nin et pip en fonction de la longueur d'onde pour différentes tensions d'échantillons. 144

Figure 5-7: Tracé des bandes de la diode pin 146

Figure 5-8: Rendement interne de collecte q de la diode pin pour 3 différentes longueur d'onde de la lumiére. 148

Figure 5-9: Représentation des structures gap (a) et sandwich (b) des échantillons pour la mesure CPM 149

Figure 5-10: Spectres CPM des diodes nin, pip et pin à l'etat recuit. Les trensions des échantillons sont respectivement 50 mV, 100 mV et 0 V 152

Figure 5-11: Spectre calculé (...) et spectre mesuré (-) d'une diode nin (a) et d'une diode pip (b) 155

Figure 5-12: Spectre d'une diode pip mesuré avec des tensions de + 0.1 Vet - 0.1 V pour comparer 157

Figure 5-13: Spectre des diodes minces (...) et des diodes épaisses (-). (a) diodes nin et (b) diodes pip. Les épaisseurs sont de 490 nm et 1750 nm pour nin et 700 nm et 1850 nm pour pip. 160

Figure 5-14: Densité de défauts en fonction de l'épaisseur de la couche d des diodes nin et pip. 162

Figure 5-15: Génération des porteurs dans une diode pin en regime de court-circuit par lumiére dans le domaine de la subbande interdite. 162

Figure 5-16: Spectres CPM des diodes nin, pip et pin à l'état recuit (A), sous lumière (L) et par injection de courant (C). 171

Figure 5-17: Caractéristiques à l'ombre de la diode nin (a) et de la diode pip (b) à l'état recuit (A), à l'état de dégradation par injection de courant (C) et à l'état de dégradation sous lumière (L). 172

Figure 5-18: Evaluation des caractéristiques SCLC de la figure 5-17 des diodes nin (a) et pip (b) d'après Stöckmann. Le point 0 est l'énergie de Fermi à l'état recuit. 174

Figure 5-19: Structure multijonction a-SiC:H/a-Si:H/a-SiGe:H 181

Figure 5-20: Densité de défauts N_D en fonction de la bande interdite optique E_G 183

Figure 5-21: Energie d'Urbach E_0 en fonction de la bande interdite optique E_G 184

Figure 5-22: Caractéristique Tension [V]-courant [J] et rendement quantique en fonction de la longeur d'onde 185

Figure 5-23: Caractéristiques JU des cellules solaires tandem et triple 186

Figure 5-24: Rendement quantique en fonction de la longeur d'onde de la cellule triple. Pour comparaison, j'ai représenté celui de la cellule simple a-SiGe:H 187

Figure 5-25: V_{co} et téneur en H comme fonction de la vitesse de déposition de la couche i. 191

Figure 5-26: I/V charactéristique des cellules pin avec une épaisseur de la couche i de 0,2 μm déposées à 0,13; 0,33; 0,7 nms^{-1}. 192

Figure 5-27: Performance de la cellule comme fonction de l'épaisseur de la couche i à AM 1,5. 193

Figure 5-28: Rendements normés après 500 h d'illumination comme fonction de l'épaisseur de la couche i. La vitesse de déposition de la couche i était espectivement (□) 0,13; (o) 0,33; (Δ) 0,75 nms-1 194

Figure 5-29: Spectre d'absorption IR de la couche i de a-Si.H déposée respectivement à 0,09 et 0,28 nms^{-1}. 195

Figure 5-30: Rendement "fin de vie" comme fonction de l'épaisseur de la couche i. Conclusion. 196

Figure 5-31: Performance et stabilité des cellules solaires pin simples à base de a-Si:H en fonction de la température de dépôt. 198

Liste des tableaux

Tableau 1-1 Distance des bandes optique calculée d'après le plan de Tauc et par la méthode E_{04} pour différentes couches amorphes 38

Tableau 3-1: Paramètres du modèle de la densité d'état 81

Tableau 3-2: Valeurs des paramètres libres pour le spectre calculé dans la fig. (3-4). Les valeurs pour la distribution des défauts ont été pris de (K. Pierz. Thèse de doctorat, Université de Marburg 1991). 83

Tableau 5-1: Tension de transition U_k entre le domaine ohmique et celui de l'injection des caractéristiques à l'ombre et la conductivité ohmique à l'ombre des diodes nin et pip. 138

Tableau 5-2: Préfacteur et énergie d'activation de la dépendance de température de la conductivité ohmique à l'ombre. 142

Tableau 5-3: Paramètres de la caractéristique sous lumière de la diode testée 146

Tableau 5-4: Paramètres libres du modèle d'après le chapitre (3.1.4) pour adaptation du spectre des diodes nin et pip. L'énergie d'Urbach est aussi donnée. 155

Tableau 5-5: Photoconductivité, le produit $\mu\tau$ et la valeur estimée de I_d des diodes nin et pin 159

Tableau 5-6: Valeur du spectre CPM à une série des diodes 161

Tableau 5-7: Valeurs du spectre de la diode pin 165

Tableau 5-8: Paramètres des diodes nin et pip à des differents ètats de vieillissement. 168

Tableau 5-9: Paramètres de la diode pin à des differents états de vieillissement. 169

Tableau 5-10: Evaluation des spectres CPM des diodes nin, pip et pin à l'état recuit (A), sous lumière (L) et par courant (C) après dégration. 170

Tableau 5-11: Résultat récapitulatif des expériences de vieillissement. 178

Tableau 5-12: Test de dégradation par courant et sous lumière 203

Tableau 5-13: Perte de rendement en fonction de l'épaisseur de la couche i. 206

Tableau 5-14: Dégradation extrapolée jusqu'à une periode de 20 ans 207

Références bibliographiques

1) E.A. Davis et N.F. Mott, Phil. Mag. B 22, 903 (1970)

2) N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Process in NonCrystalline Materials, 2nd edition, Oxford University Press (1979)

3) N.F. Mott, Adv. Phys. 16,49 (1967)

4) R.C. Chittick, J.H. Alexander et H.F. Sterling, J. Electromechm. Soc. 77, 116 (1969)

5) W.E. Spear, P.G. Le Comber, S. Kimmond et Brodsky, Appl. Phys. Lett. 28, 105 (1976)

6) C.R. Wronski, B. Abels, T. Tiedje et C.D. Cody, Solid State Commun, 44, 1423 (1982)

7) R.A. Street, J. Zesch et M.J. Tompson, Appl. Phys. Lett. 43, 672 (1983)

8) G.W. Taylor et J. G. Simmons, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 940 (1972)

9) A.E. Delahoy et R.W. Griffith, J. Appl. Phys. 52, 6337 (1981)

10) M. Hack, S. Guha, et M. Shur, Phys. Rev. B 30, 699 (1984)

11) Hata, Isomura et Wagner. Appl. Phys. Lett 60(12) 1992 p. 1462

12) Jackson, Marshal et Moyer. Phys. Rev. B 39(2) 1989 p. 39

13) R. A. Street. Appl. Phys. Lett 42 (6) 1983 p. 507

14 D. Redfield et R. H. Bube. In. AP Conf. Proc. 234 1991

15) Handbook of Thin Film Technology, édité par L.I. Maissel et R. Glang, Mc Graw - Hill Book Company (1970)

16) J.L. Vossen et W. Kern, Physics Today 33,26 (1980)

17) M.J. Rand, J. Vac. Sci. Technol. A16, 420 (1979)

18) R.Reif, J. Vac. Sci. Technol. A2, 429 (1984)

19) G. Turban, Pure & Appl. Chem. 56,215 (1984)

20) D.E. Carlson, Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconduction, édité par D. Adler et H. Fritzsche, Plenum Press, New York p. 165 (1985)

21) W.A.Nevin, H. Yamagishi, Y. Tawada Appl.Phys. Lett. 54,1226 (1989)

22) H. Haruki, H. Sakai, M. Kamimiyima et Y. Uchide, Solar energie Materials 8, 441 (1983)

23) C.C. Tsai, M. Stutzman et W.B. Jackson, A/P Conf. Proced. 120, 242 (1984)

24) 24)W.E. Spear, P.G. Le Comber, Journ. Of Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 727

25) K. Weber, M. Grünewald, W. Fuhs, P. Thomas, Phys. Stat. Sol. (b) 110 (1982) 133

26) W. Kusian, Mémoire d'Ingénieur Université de Hanovre

27) M. Hirose, T. Suzuki, G.H. Döhler, Appl. Phys. Lett. Vol. 34, No. 3 (1979)

28) T. Suzuki, M. Hirose, M. Ueda, Y. Osaka, Solar Energy Materials 8 (1982) 285

29) K.D. Mackenzie, P.G. Le Comber, W.E. Spear, Phil. Mag. B, Vol. 46, No 4 (1982) 377

30) M. Vanecek, J. Kocka et al., Solar Energy Materials 8 (1983) 411

31) J.S. Payson, S. Guha, Phys. Rev. B, Vol. 32, No. 2 (1985) 1326

32) R.A. Street, J.C. Knights, D.K. Biegelsen, Phys. Rev. B, Vol.18, No 4 (1978) 1880

33) H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler, Phys. Stat. Sol. (b) 105 (1981) 265

34) K. Pierz, Thèse de doctorat Université de Marburg 1990

35) Y. Bar-Yam, D. Adler, J.D. Joannopoulus, Phys. Rev. Lett. Vol. 57, No 4 (1986) 467

36) G. Schumm, Thèse de doctorat Université de Stuttgart 1991

37) M. Stutzmann, Phil. Mag. B Vol. 60 (1989) 531

38) W.B. Jackson, C.C. Tsai, R. Thompson, Journ. Of Non-Cryst. Solids 114 (1989) 396

39) J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson, Phys. Rev. Lett. Vol.59 No. 9 (1987) 1037

40) A.V. Gelatos, J.D. Cohen, Journ. Of Non-Cryst. Solids 97 et 98 (1987) 71

41) G. Schumm, E. Lotter, G.H. Bauer, Appl. Phys. Lett. Vol. 60, No. 26 (1992) 3262

42) W. Grevendonk et al., Phil. Mag. B, Vol. 61 (1990) 393

43) L. Ley, Topics in Applied Physics, Vol. 56, " The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II ", (1984) pp 61

44) R. Saeng-udom, Thèse de doctorat Université de neubiberg 1991

45) J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, Phys. Stat. Sol.15 (1976) 627

46) D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys., Vol. 31, No 4 (1977) 292

47) W. Krühler, H. Pfleiderer, R.D. Plättner, W. Stetter, AIP Conf. Proc. 120 (1984) 311

48) H. Schade, J.I. Pankove, Journ. De Phys., Vol. 42 (1981) C4-327

49) H. Pfleiderer, W. Kusian, W. Krühler, Solid State Comm. Vol. 49, No. 5 (1984) 493

50) H. Curtins, M. Favre, Y. Ziegler, N. Wyrch, A.V. Shah, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 118 (1989) 159

51) H.R. Park, J.Z. Liu, S. Wagner, Appl. Phys. Lett. Vol. 55. No. 25 (1989) 2658

52) D. Adler, Solar Cells 9 (1983) 133

53) G. Schumm, Thèse de doctorat Université de Stuttgart 1991

54) H.M. Branz, R.S. Crandall, M. Silver, AIP Conference Proceedings 234 (1991) 29

55) Stutzmann, Jackson et Tsai, Phys. Rev. B 32(1) 1985 p. 23

56) Stutzmann, Jackson et Tsai , Appl. Phys. Lett., Vol. 45, No. 10 (1984) 1075

57) M. Gorn, B. Scheppat, P. Lechner, AIP Conference Proceedings 234 (1991) 130

58) W.B. Jackson, M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., Vol. 49, No.10 (1986) 957

59) D. Redfield, Appl. Phys. Lett. Vol. 52 No. 6 (1988) 492

73) J. Kakalios, R.A. Street, W.B. Jackson, Phys. Rev. Lett. Vol.59 No. 9 (1987) 1037

74) D. Redfield, Appl. Phys. Lett. Vol. 52 No. 6 (1988) 492

75) D. Redfield, R.H. Bube, Appl. Phys. Lett., Vol. 54, No. 11 (1989) 1037

76) R.H. Bube, D. Redfield, J. Appl. Phys., Vol. 66, No. 2 (1989) 820

77) R.H. Bube, L. Echeverria, D. Redfield, Appl. Phys. Lett., Vol. 57, No. 1 (1990) 79

78) M. Stutzmann, Phil. Mag. B, Vol. 57 No. 1 (1987) 63

79) G. Müller, Phil. Mag. B Vol. 53, No. 1 (1986) 407

80) Stutzmann, Jackson et Tsai, Phys. Rev. B 32(1) 1985 p. 23

81) W.B. Jackson, J.M. Marshall, M.D. Moyer, Phys. Rev. B Vol.. 39, No. 2 (1989) 1164

82) W.B. Jackson, Phys. Rev. B Vol. 41, No. 2 (1990) 1054

83) R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios, W.B. Jackson, Phil. Mag. B Vol. 56, No. 2 (1987) 305L

84) W.B. Jackson, Phys. Rev. B Vol. 41, No. 14 (1990) 10257

85) D.J. Chadi, K.J. Chang, Phys. Rev. B Vol. 39, No. 14 (1989) 10063

86) D. Redfield, R.H. Bube, Phys. Rev. Lett. Vol. 65, No. 4 (1990) 464

87) M.J. McCarthy, J.A. Reimer, Phys. Rev. B Vol. 36, No. 8 (1987) 4525

88) D. Redfield, R.H. Bube, AIP Conf. Proc. 234 (1991) 66

89) J.G. Grabmaier, M. Möller, R.D. Plättner, W. Krühler, Siemens Rapports de recherche te développement, Bd. 13, Nr. 6 (1984) 289

90) W. Jürgens, H. Kausche, W. Peters, W. Stetter, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 70 (1986) 501

91) W. Kusian, H. Pfleiderer, B. Bullemer, Solar Cells 22 (1987) 239

92) W: B. Jackson, R. J. Nemanich et N. M. Amer, Phys. Rev. B27 1983

93) Ristein et G. Weiser, solar Energy Materials, 12 1985

94) D. L. Staebler et C. R. Wronski. Appl. Phys. Lett 31 (1977) p. 292

95) M. Vanecek, I. Kocka, J. Stuchl et A. Trista, solid State comm. 39 1981 p. 1199

96) L. Ley. In I. D. Joannopoulos et G. Lucovsky, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II, chapitre 4. Edition Springer, Berlin, Heidelberg, New-York et Tokyo 1984

97) W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai et al. Phys. Rev. B, 31 1985 p. 5187

98) J. Tauc Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum Press, London 1974

99) K. Pierz. Thèse, Université Marburg 1990

100) P. Sladeck, Y. Bouizem et M. L. Thèye. In Proc. of the 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conf. 1992 Edition Kluwer Dodrecht, Boston, London, 44(9) 1982 p. 1347

101) D. Redfield. Solid State Comm. 1982

102) J. Tauc Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum Press, London 1974

103) W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai et al. Phys. Rev. B, 31 1985 p. 5187

104) K. Pierz, B. Hilgenberg, H. Mell et G. Weiser. J. Non-Crysr. Solids 97 et 98 1987 p. 63

105) M. A. Lampert et P. Mark. Current Injection in Solids. Academic Press New York et Londres 1970

106) R. L. Weisfield. J. Appl. Phys. 54 (11) 1983 p. 6401

107) M. A. Lampert et P. Mark. Current Injection in Solids. Academic Press New York et Londres 1970

108) R. L. Weisfield. J. Appl. Phys. 54 (11) 1983 p. 6401

109) F. Stöckmann. Phys. Stat. Sol. 64 1981 p. 475

110) F.H. Karg, K. Dietrich, W. Kusian, H. Kausche, Proc. Of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1988) 149

111) W. Kusian, H. Pfleiderer, W. Juergens, Proc. Of the 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference (1989) 52

112) P. Lechner, H. Rübel, N. Kniffler, Proc. Of the 10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference (1991) 354

113) S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition (1981)

114) V. Cannella, J. McGill, Z. Yaniv, M. Silver, Journal of Non-Crystalline Solids 77 et 78 (1985) 1421

115) H. Sakai, T. Yoshida, S. Fujikake, Y. Ichikawa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 149 (1989) 477

116) H. Pfleiderer, W. Kusian, E. Günzel, J. Grabmaier, Proc. Of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1988) 180

117) W. Kusian, H. Pfleiderer, B. Bullemer, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 118 (1988) 183

118) T. Amann, W. Kusian, H. Pfleiderer,R.D. Plättner, Proc. of the 11th E.C.Photovoltaic Solar Energy Conference (1992)

119) C.M. Fortmann, S. Lange, M. Hicks, C.R. Wronski, J. Appl. Phys., Vol. 64, No. 8 (1988) 4219

120) W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai et al. Phys. Rev. B, 31 1985 p. 5187

121) Lanolt-Börnstein: Valeurs et Fonctions, Band II, 8eme, partie, Constantes optiques. Editions Springer Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962

122)) W. Kusian. Thèse, Université de la Bundeswehr, Neubiberg, 1987

123) Lanolt-Börnstein: Valeurs et Fonctions, Band II, 8eme, partie, Constantes optiques. Editions Springer Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962

124) K. Pierz. Thès4e, Université Marburg 1990

125) S. S. Hegedus et J. J. Cebulka. In. Proc. of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 1988, 186 Edition Publishing Services IEEE 345 E 47 New York NY 10017

126) K. Pierz. Thèse, Université Marburg 1990

127) G. Schlumm. These de doctorat, Université de Stutgart, 1991

128) W. Beyer et Hoheisel. Solid State Comm. 47, 1983, 573

129) R. Geyer, M. Gorn, N. Kniffler et al. Proc. of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 1988, 340 Edition Publishing Services IEEE 345 E 47 St. New York NY 10017

130) R. A. Street Appl. Lett, 42 1983 507

131) W. Kruehler, H. Pfleiderer, R. Plättner et W. Stetter. In AIP conf. Proc. 120 1984, 311

132) Aicher, Memoire d'Ingenieur, Université Technique de Munich

133) N. Nickel, Thèse de doctorat, Université de Marburg 1991

134) S. J. Jones, Y. Chen, appl. Phys. Lett., 62, 3267, 1993

135) A. Matsuda, K. Tanaka, J. Non Cryst. Solids, 97 et 98, 1367, 1987

136) T. Yoshida, S. Fujikake, Y. Ichikawa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 149 (1989) 477

137) M.J. Rand, J. Vac. Sci. Technol. A16, 420 (1979)

138) M. Hack, M. Shur, I. Appl. Phys, 58 (2) 1985

139) M.S. Bennet, I.L. Newton, K. Rajan 7th PV Solar Energie Conference p544 (1986)

140) Fortmann, MRS Symposium (1988) Nevada p. 129

141) H.R. Park, I.Z. Liu, S. Wagner, I. Appl. Phys. 1990