



HAL
open science

Cellules solaires : quelques aspects des structures “ Schottky ” à base de silicium amorphe hydrogéné

A. Deneuve, J.C. Bruyère, A. Mini, H. Hamdi, H. Kahil

► To cite this version:

A. Deneuve, J.C. Bruyère, A. Mini, H. Hamdi, H. Kahil. Cellules solaires : quelques aspects des structures “ Schottky ” à base de silicium amorphe hydrogéné. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (2), pp.233-240. 10.1051/rphysap:01980001502023300 . jpa-00244720

HAL Id: jpa-00244720

<https://hal.science/jpa-00244720>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification
Physics Abstracts
72.80N

Cellules solaires : quelques aspects des structures « Schottky » à base de silicium amorphe hydrogéné

A. Deneuveille, J. C. Bruyère, A. Mini, H. Hamdi et H. Kahil

Groupe des Transitions de Phases (*), C.N.R.S., B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 25 août 1979, révisé le 15 novembre 1979, accepté le 19 novembre 1979)

Résumé. — Les rendements des cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe hydrogéné semblent stagner, à 5 % ou 3 % suivant le type de préparation, sans qu'il existe une limitation de principe avec les hypothèses actuelles pour leur fonctionnement. Nous réexaminons ces hypothèses pour des couches obtenues par pulvérisation cathodique réactive diode, en étudiant les caractéristiques $I(v)$ de diverses structures multicouches utilisant le silicium amorphe pur a-Si, le silicium amorphe hydrogéné intrinsèque a-Si : H, le silicium amorphe hydrogéné fortement dopé n^+ a-Si : H et divers métaux. Nous concluons qu'au moins pour notre type de préparation, le contact n^+ a-Si : H/a-Si : H est prépondérant par rapport au contact a-Si : H/Métal pour l'établissement des courbes de bande dans les structures « Schottky » photovoltaïques usuelles.

Abstract. — The efficiency of photovoltaic solar cell based on amorphous hydrogenated silicon seems to saturate, to 5 % or 3 % according to the preparation used, without fundamental limitation from the current hypothesis about their behaviour. We reinvestigate these hypotheses for films obtained by diode RF reactive cathodic sputtering, through the study of the $I(v)$ curves of various multilayers structures using, a-Si pure amorphous silicon, a-Si:H intrinsic hydrogenated amorphous silicon, highly doped hydrogenated amorphous silicon n^+ a-Si:H and various metals. We conclude that, at least within our preparation way the n^+ a-Si:H/a-Si:H contact is preponderant in regard to a-Si:H/metal contact for the building of band bending in usual « Schottky » photovoltaic cells.

1. **Introduction.** — Dans la recherche de production d'électricité à partir de l'énergie solaire, très grossièrement trois voies peuvent être distinguées [1].

— Jonction p-n sur du silicium monocristallin massif : elle donne des rendements moyens de 12 à 16 % ; on cherche à réduire les coûts soit en conservant la technologie de base et en augmentant le diamètre des lingots de silicium monocristallin [2], soit en utilisant des nouvelles techniques [3] de tirage (rubans) et de formation des jonctions (implantation et recuit laser).

— Hétérojonctions (monocristallines massives [4]) (ex. : GaAlAs-GaAs) de haut rendement (~ 22 %). Leur technologie est très sophistiquée, donc leur prix élevé. Elles doivent être utilisées avec des systèmes à concentration.

— Structures en couches minces : la contribution au prix du matériau actif est considérablement réduite,

mais il faut obtenir des rendements suffisants (~ 10 %) pour une utilisation industrielle. A côté de couples Cu₂S-CdS [5], beaucoup d'études portent sur des multicouches type « Schottky » à base de silicium amorphe hydrogéné [6-9] et nous voudrions ici discuter quelques aspects du fonctionnement de ces structures.

A partir des deux principaux modes de préparation du silicium amorphe hydrogéné, intrinsèque (a-Si : H) ou fortement dopé (n^+ a-Si : H), décomposition plasma (*glow discharge*) de silane [10] et pulvérisation cathodique d'une cible de silicium dans un mélange réactif argon-hydrogène [11], des structures grossièrement similaires n^+ a-Si : H/a-Si : H/Pt ont assez rapidement atteint des rendements respectivement de 5 à 6 % [6] et de 2 à 3 % [8]. Elles semblent actuellement plafonner à ces valeurs, malgré les progrès réalisés dans le contrôle de la fabrication et la compréhension des propriétés du a-Si : H intrinsèque [12-14]. On peut alors se demander si certaines hypothèses de base faites sur le mode de fonctionnement de ces structures ne seraient pas à réexaminer.

(*) Laboratoire associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

On admettait jusqu'à présent que :

1) l'effet photovoltaïque provenait de la présence d'une zone de charge d'espace importante derrière le métal due à l'interface a-Si:H intrinsèque/métal [6-9],

2) le contact a-Si:H intrinsèque/a-Si:Hn⁺ face arrière se comportant uniquement comme un contact ohmique [6-9],

3) la position du niveau de Fermi à l'interface métal/a-Si:H dépendait d'états d'interface comme dans le cas des diodes Schottky métal/silicium cristallin [6, 8] et se situait dans le a-Si:H intrinsèque massif entre 0,45 et 0,55 eV en dessous du bas de la bande de conduction. Toutefois, d'autres auteurs [7, 9] insistaient sur l'effet des états localisés restant dans le matériau massif qui pouvait bloquer d'une façon similaire le niveau de Fermi à l'interface a-Si:H-métal.

Des résultats récents indiquent : un niveau de Fermi voisin du milieu de la bande interdite large de 1,6 à 1,9 eV dans les deux principaux types de préparation [14, 15] et pour le matériau obtenu par pulvérisation cathodique que le silicium amorphe pur (a-Si) peut être utilisé comme contact ohmique avec a-Si:H [16] intrinsèque. La première information implique un caractère fortement intrinsèque pour un matériau à large bande interdite, c'est-à-dire une *très faible densité de porteurs libres* ($\sim 10^{10}$ - 10^{11} à 300 K). En conséquence, n'importe quelle courbure de bande imposée par des différences de niveau de Fermi s'étendra sur une profondeur importante du matériau intrinsèque, même si ce comportement intrinsèque résulte du caractère *compensé* du matériau. En particulier l'utilisation de couches n⁺ comme contact ohmique qui suppose l'accommodation des bandes de conduction sur une distance faible par rapport à l'épaisseur de la couche active (pour avoir une résistance de contact inférieure à la résistance série du dispositif) paraît *a priori* suspecte.

Nous avons donc développé [16] un contact ohmique pour le silicium amorphe hydrogéné obtenu par pulvérisation cathodique, basé sur un autre principe : créer progressivement de plus en plus d'états localisés « relais » dans la bande interdite jusqu'à atteindre une densité telle ($\sim 10^{20}$ eV⁻¹ cm⁻¹) que la conduction se fasse par sauts autour du niveau de Fermi (ce qui est équivalent à un très mauvais métal) et ne nécessite pas d'énergie d'activation importante pour exciter un électron du niveau de Fermi du contact au bas de la bande de conduction du a-Si:H. Cette transition progressive est obtenue par exemple [16] au contact avec a-Si à 190 °C parce que les forts coefficients de diffusion de l'hydrogène dans a-Si:H obtenu par pulvérisation cathodique conduisent à une diminution progressive de la concentration hydrogène de plus de 13 % dans a-Si:H à 0 % dans a-Si sur des distances de l'ordre de 500 Å avec l'accroissement progressif correspondant à la densité d'états localisés dans la bande interdite. Cette transition est également obtenue au contact a-Si:H palladium sans

chauffage de la couche, comme peut le faire prévoir l'avidité bien connue de ce métal pour l'hydrogène. Nous avons préparé, par pulvérisation cathodique, des structures a-Si/a-Si:H/métal, n⁺ c-Si/a-Si:H/métal vierges et recuites, et a-Si/a-Si:H/n⁺ a-Si:H dont nous décrivons les caractéristiques $I(v)$ à 300 K. Nous verrons qu'elles remettent en cause les trois principales hypothèses ci-dessus.

2. Préparation et caractérisation. — Les couches de a-Si et a-Si:H sont préparées par pulvérisation cathodique RF d'une cible de silicium respectivement dans l'argon pur ou un mélange réactif argon/hydrogène. Les résultats décrits ci-dessous ont été obtenus pour la même composition du mélange réactif (20 % H₂ dans argon) et des températures du support pendant le dépôt de 190 °C et 150 °C en faisant éventuellement varier la vitesse de dépôt entre 30 et 150 Å/min par l'intermédiaire de la tension cible [13]. Le matériau est de plus caractérisé par la concentration d'hydrogène sur ses différents sites qui repère indirectement (et sans doute partiellement) la structure de la matrice de silicium. La matrice de silicium contrôle les propriétés électroniques du matériau, largeur de bande interdite [13, 17] et états localisés [17]. La structure de la matrice de silicium varie en particulier avec la vitesse de dépôt et la température du support.

Les quantités d'hydrogène incorporées sur les différents sites et les valeurs des largeurs de bandes interdites correspondantes ont été données par ailleurs pour des couches vierges [13] et pour ces mêmes couches après recuits [17] en fonction de ces conditions de préparation. Nous avons d'autre part montré [16] que des contacts ohmiques sur au moins trois ordres de grandeur de courant pouvaient assez facilement être obtenus sur a-Si:H en appauvrissant localement le matériau en hydrogène par exemple avec des contacts a-Si/a-Si:H à 190 °C ou à 30 °C a-Si:H/Pd ; cela permet de tester directement l'effet du contact arrière et de déterminer l'énergie d'activation de la conductivité dans le matériau massif sans ambiguïté [15]. On peut aussi préparer des couches n⁺ a-Si:H indirectement. Le rebombardement d'un support cristallin n⁺ par les atomes d'argon va d'une part provoquer une attaque superficielle du substrat libérant du dopant, et une zone « alliée » c-n⁺ Si/a-Si:H pendant les premières phases du dépôt, tendant toutes deux à doper localement n⁺ la couche de a-Si:H au voisinage de l'interface. En particulier, la profondeur de a-Si:H modifiée va dépendre principalement de l'énergie des atomes d'argon bombardant le substrat. Elle va croître ici avec la puissance R.F. qui contrôle également la vitesse de dépôt. Cette profondeur pourra ensuite être étendue (avec diminution du dopage moyen) par recuit.

Nous pouvons d'autre part faire diffuser à basse température (la structure du matériau amorphe étant

plus lâche, les coefficients de diffusion sont généralement beaucoup plus grands) un dopant (ex. : antimoine) déposé sur la couche de a-Si:H.

Nous avons préparé ici quatre types de structures :

a) a-Si/a-Si:H/Pd. 1 000 Å de silicium amorphe pur sont déposés sur du silicium cristallin n⁺ à 190 °C par pulvérisation d'une cible de Si dans de l'argon pur à 9 × 10⁻³ torr, puis sans ouvrir le groupe à vide ~ 9 000 Å de a-Si:H en remplaçant l'argon par le mélange 20 % H₂/80 % argon. Après retour à température ambiante, les couches sont transférées dans un groupe à vide classique où l'on dépose, à température ambiante, des plots de diamètre 2 mm et d'épaisseur ~ 100 Å de palladium sur a-Si:H.

b) a-Si/a-Si:H/Pt. Même préparation que a) en remplaçant le palladium par du platine.

c) n⁺ c-Si/a-Si:H/Pd. Des couches de a-Si:H sont déposées directement sur du silicium cristallin n⁺ à 150 °C par pulvérisation d'une cible de Si dans le mélange 20 % H₂/80 % argon. Après retour à la température ambiante, des plots de palladium de diamètre 2 mm d'épaisseur 100 Å sont déposés à température ambiante dans un groupe à vide classique. Ces structures sont ensuite recuites sous argon pendant 2 h à des températures croissantes entre 200 et 650 °C.

d) a-Si/a-Si:H/n⁺ a-Si:H. Le dépôt des couches a-Si et a-Si:H est similaire à la préparation a). Après retour à la température ambiante, la structure est transportée dans un groupe à vide classique. On dépose successivement à 300 °C sur a-Si:H une

couche d'antimoine (~ 30 Å) et une couche d'or (200 Å). L'ensemble est conservé à 300 °C sous vide pendant 1 heure. Les caractéristiques I(v) sont relevées à l'ambiante en direct et en inverse avec un électromètre Keitley B602.

3. Résultats. — Toutes les mesures sont faites à 300 K.

La figure 1 montre en échelle log-log les caractéristiques I(v) de structure (a) a-Si/a-Si:H/Pd. Elles sont ohmiques sur trois décades, ce qui implique deux contacts ohmiques : un premier à l'interface a-Si/a-Si:H et un second à l'interface a-Si:H/Pd. a-Si:H est ici déposé à 70 Å/min mais la vitesse de dépôt ne semble pas influencer sur la nature des deux contacts. En pointillé, la courbe I(v) n'est plus ohmique si on supprime la couche a-Si.

La figure 2 montre en échelle semi-log les caractéristiques I(v) de la structure (b) a-Si/a-Si:H/Pt. La vitesse de dépôt de a-Si:H est aussi de 70 Å/min. Les caractéristiques directes et inverses sont voisines mais la relation I(v) n'est pas linéaire. D'après les résultats de la figure 1, le contact a-Si/a-Si:H face arrière doit être ohmique. Les courbes indiquent donc un mauvais contact redresseur face avant. Sous illumination en lumière blanche à travers le Pt, une tension de circuit ouvert de 200 à 300 mV apparaît. Sous illumination en lumière monochromatique hachée à basse fréquence d'énergie voisine de la

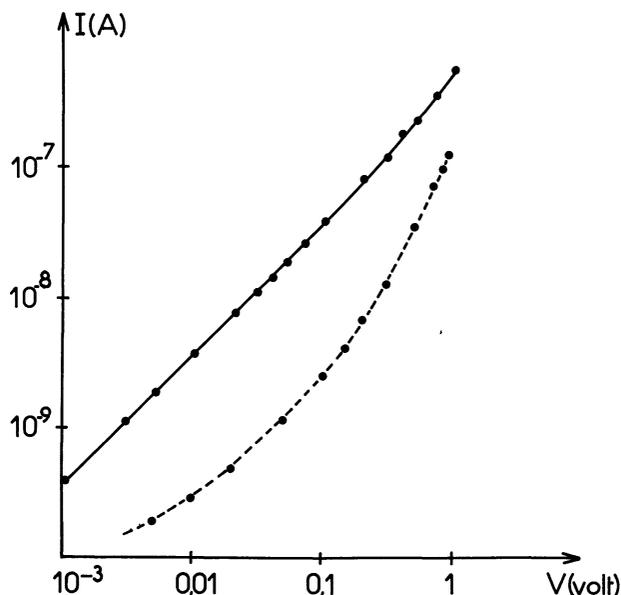


Fig. 1. — Caractéristiques I(v) à 300 K. Trait plein : a-Si/a-Si:H/Pd (sur n⁺ c-Si). Pointillé : a-Si:H/Pd sur n⁺ c-Si

(n = 70 Å/min ; T = 190 °C).

[Current voltage characteristics for 300 K. Full line : a-Si/a-Si:H/Pd (on n⁺ c-Si). Dotted line : a-Si:H/Pd (on n⁺ c-Si) (n = 70 Å/min ; T = 190 °C).]

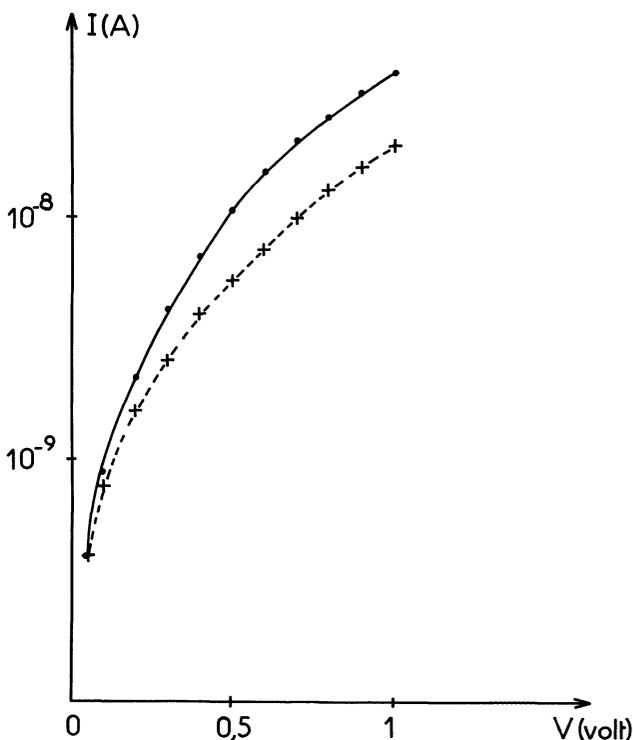


Fig. 2. — Caractéristique I(v) à 300 K d'une structure a-Si/a-Si:H/Pt. — Pt (+ v) ; - - - - Pt (- v).

[I(v) characteristic for 300 K in a-Si:H/a-Si:H/Pt structure. — Pt (+ v) ; - - - - Pt (- v).]

largeur de bande interdite, le signal de photoconductivité augmente sous polarisation inverse (métal négatif) et diminue sous polarisation directe (métal positif) ce qui confirme la présence d'un champ électrique dû à une zone de charge d'espace modulable derrière le contact métallique. Les caractéristiques $I(v)$ obtenues ne semblent pas spécifiques au platine; les mêmes sont obtenues pour un contact d'or déposé dans les mêmes conditions.

Les figures 3 et 4 montrent en échelle semi-log les caractéristiques $I(v)$ obtenues pour deux structures (c) vierges déposées à $T_s = 150^\circ\text{C}$ à faible et grandes vitesses; la figure 3 pour une vitesse de dépôt de $26 \text{ \AA}/\text{min}$, la figure 4 pour une vitesse de dépôt de $128 \text{ \AA}/\text{min}$. Les caractéristiques directes et inverses sont identiques pour la figure 3, alors que l'on obtient 1 à 2 décades de redressement entre les courants directs et inverses sur la figure 4 avec des valeurs de n ($J = J_s \exp \frac{qV}{nKT}$ en direct) de l'ordre de 2.

Après recuit sous argon à 300°C , les structures des figures 3 et 4 donnent respectivement les caractéristiques $I(v)$ des figures 5 et 6. Les caractéristiques de la

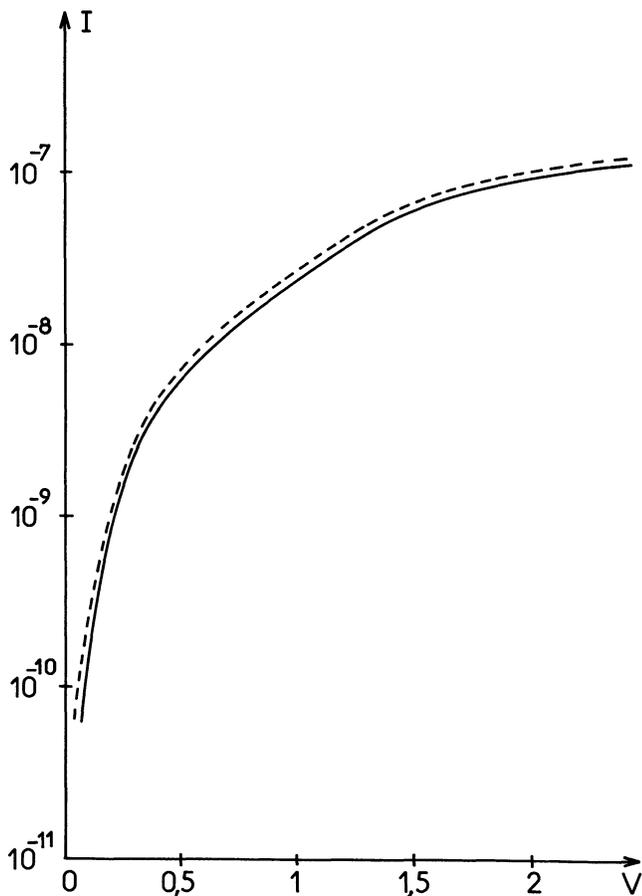


Fig. 3. — Caractéristique $I(v)$ à 300 K d'une structure a-Si : H/Pd déposée sur n^+ c-Si faible vitesse ($v = 26 \text{ \AA}/\text{min}$; $T_s = 150^\circ\text{C}$). — Pd (+ v); - - - Pd (- v).

[$I(v)$ characteristic in a-Si : H/Pd structure deposited on n^+ c-Si, low deposition rate ($v = 26 \text{ \AA}/\text{min}$; $T_s = 150^\circ\text{C}$). — Pd (+ v); - - - Pd (- v).]

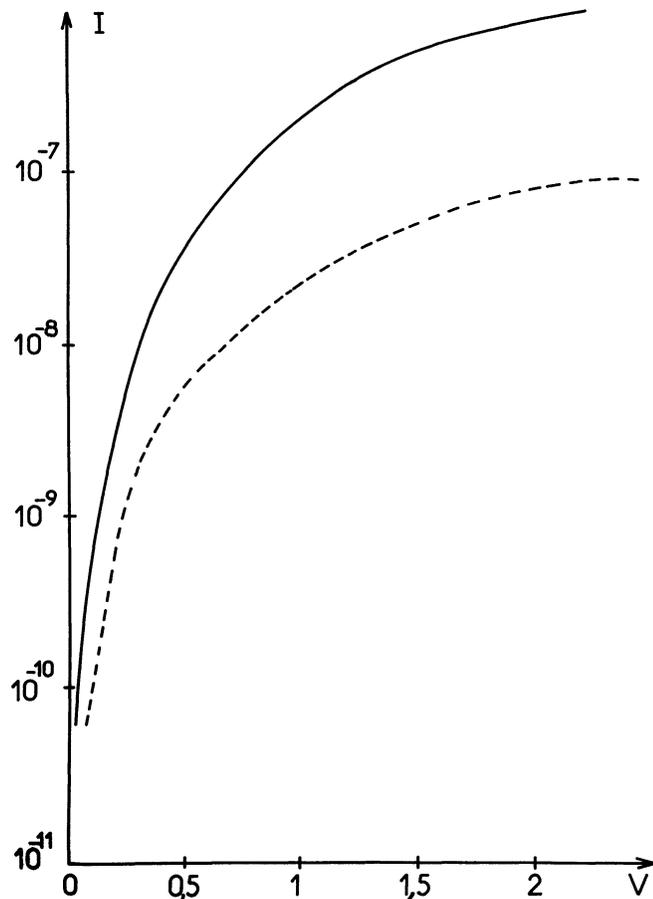


Fig. 4. — Caractéristique $I(v)$ à 300 K d'une structure a-Si : H/Pd déposée sur n^+ c-Si forte vitesse ($v = 128 \text{ \AA}/\text{min}$; $T_s = 150^\circ\text{C}$). — Pd (+ v); - - - Pd (- v).

[$I(v)$ characteristic (300 K) in a-Si : H/Pd structure deposited on n^+ c-Si high deposition rate ($v = 128 \text{ \AA}/\text{min}$, $T_s = 150^\circ\text{C}$). — Pd (+ v); - - - Pd (- v).]

couche déposée à $26 \text{ \AA}/\text{min}$ se sont améliorées pour donner 1 à 2 décades de redressement et un « n » voisin de 1 en direct. Au contraire, celles de la couche pulvérisée à $128 \text{ \AA}/\text{min}$ se sont détériorées pour pratiquement ne plus présenter de redressement.

La figure 7 montre les caractéristiques $I(v)$ en échelle semi-log d'une structure (d). On voit deux décades de redressement entre les courbes directes et inverses et une valeur de n voisine de $\approx 1,5$. Mais alors que les courbes directes correspondaient pour les structures (b) et (c) à une tension positive sur le

Fig. 7. — Caractéristique $I(v)$ à 300 K d'une structure a-Si/a-Si : H/ n^+ a-Si : H

déposée sur n^+ c-Si à $T_s = 190^\circ\text{C}$; $v = 70 \text{ \AA}/\text{min}$.

— n^+ a-Si : H (+ v); - - - n^+ a-Si : H (- v).

[$I(v)$ characteristic (300 K) in a-Si/a-Si : H/ n^+ a-Si : H structure deposited on n^+ c-Si for $T_s = 190^\circ\text{C}$, $v = 70 \text{ \AA}/\text{min}$.

— n^+ a-Si : H (+ v); - - - n^+ a-Si : H (- v).]

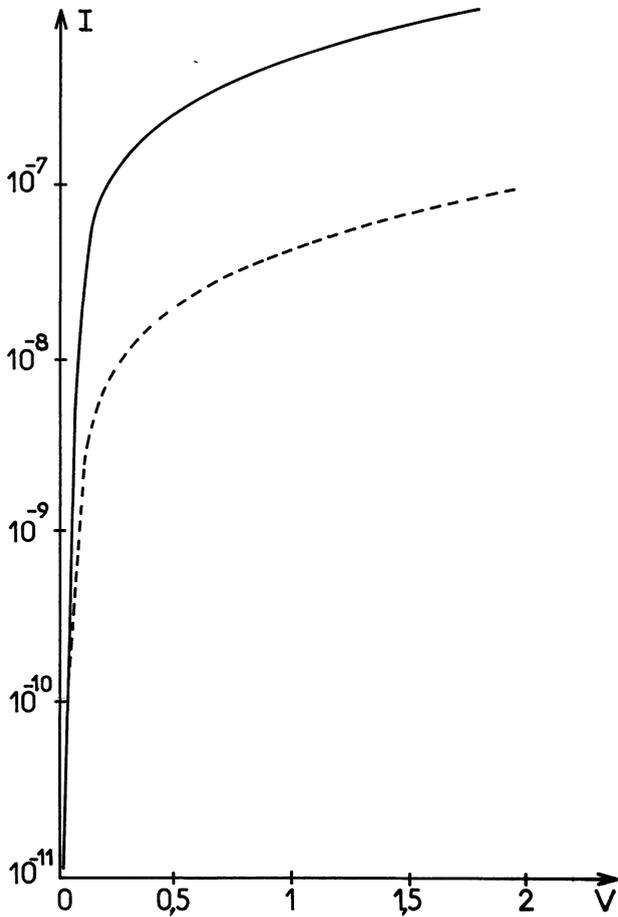


Fig. 5. — Caractéristique $I(v)$ à 300 K de l'échantillon de la figure 3 (faible vitesse) après recuit de 2 h à 200 °C, 250 °C puis 300 °C. — Pd (+ v); - - - - Pd (- v).

[$I(v)$ characteristic (300 K) for sample of (Fig. 3), but annealed 2 hours at 200, 250 and 300 °C. — Pd (+ v); - - - - Pd (- v).]

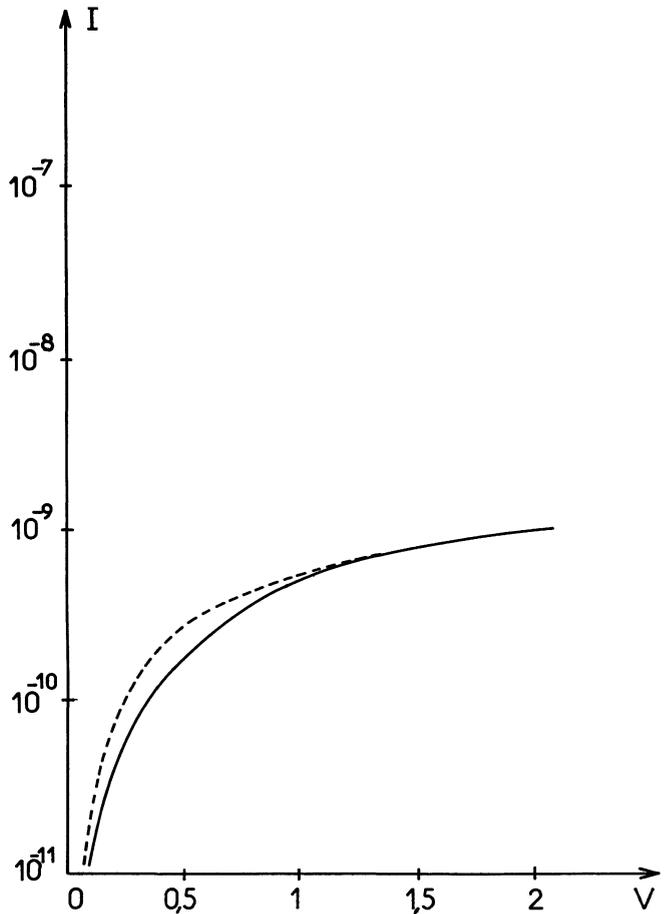
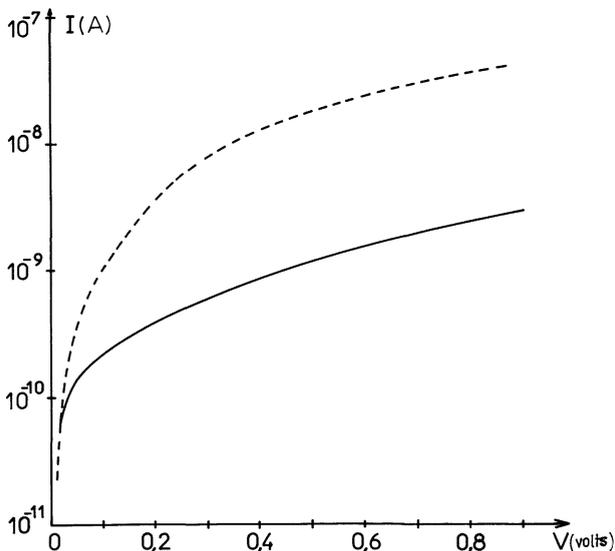


Fig. 6. — Caractéristique $I(v)$ à 300 K de l'échantillon de la figure 4 (forte vitesse) après recuit de 2 h à 200 °C, 250 °C puis 300 °C. — Pd (+ v); - - - - Pd (- v).

[$I(v)$ characteristic (300 K) for sample of (Fig. 4) after annealed during 2 hours at 200, 250 and 300 °C. — Pd (+ v); - - - - Pd (- v).]

métal par rapport au support de silicium cristallin n^+ , il correspond ici à une polarisation négative de l'or par rapport au support cristallin n^+ .



4. **Discussion.** — La figure 8a montre le diagramme de bande des structures (b) et (c) en fonction des hypothèses courantes 1 à 3. L'effet de redressement provient d'une zone de charge d'espace adjacente au métal due à l'interface a-Si:H/métal. La courbure de bande V_D , 0,45 à 0,55 eV, est égale à la différence entre la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_B au contact avec le métal (supposée déterminée entre 0,85 eV et 1,05 eV par les états d'interface) et la distance entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction dans le silicium intrinsèque massif évaluée entre 0,4 et 0,5 eV.

En fait, les mesures de Solomon *et al.* [14] sur les couches obtenues par décomposition de silane et de Bruyère et Deneuille [15] sur les couches obtenues par pulvérisation cathodique donnent des énergies d'activation pour la conductivité entre 0,71 eV et 0,90 eV suivant la largeur de la bande interdite (1,6 eV à 1,9 eV). Même compte tenu d'une contribution de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV de la mobilité effective [18] due à la relaxation des sites sous occupation

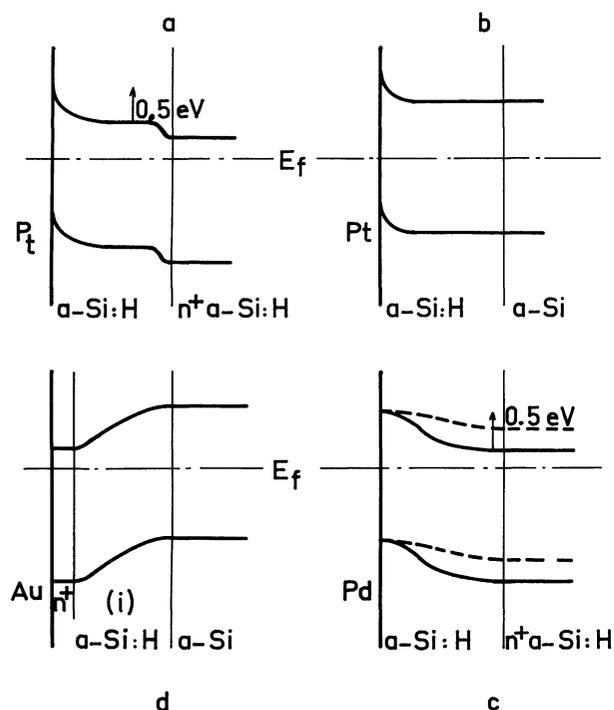


Fig. 8. — Diagramme de bande des différentes structures. *a*) n^+ a-Si:H/a-Si:H/Pt avec les trois hypothèses usuelles; *b*) a-Si/a-Si:H/Pt; *c*) n^+ a-Si:H/a-Si:H/Pd sans les trois hypothèses usuelles; *d*) a-Si/a-Si:H/ n^+ a-Si:H. Trait plein : dopage n^+ favorable. Trait pointillé : recuit trop important.

[Band diagram in different structures. *a*) n^+ a-Si:H/a-Si:H/Pt with the three usual hypotheses; *b*) a-Si/a-Si:H/Pt;

c) n^+ a-Si:H/a-Si:H/Pd

without the three usual hypotheses; *d*) a-Si/a-Si:H/ n^+ a-Si:H.]

électronique ou à la capture des électrons sur des niveaux peu profonds, elle laisse le niveau de Fermi entre 0,6 et 0,7 eV en dessous de la bande de conduction et une courbure de bande de 0,2 à 0,3 eV difficilement compatible avec les tensions de circuit ouvert de 0,5 et même 0,7 eV rapportées par divers auteurs [6-9]. La présence d'une certaine densité d'états localisés (type liaisons libres) jouant le rôle de centre de recombinaison (le caractère semi-conducteur compensé du matériau par l'équilibre qu'il suppose entre les différents types d'états localisés — donneurs ou accepteurs plus ou moins profonds — leur permet de jouer un rôle de centre de recombinaison même pour des coefficients d'injection faibles des porteurs minoritaires) minimum à 10^{16} - $10^{17}/\text{cm}^3$ eV au milieu de bande d'après certains auteurs [8] rend peu probable une différence significative entre les caractéristiques directes et inverses des interfaces a-Si:H/métal.

Elle laisse cependant la possibilité d'une tension en circuit ouvert sous illumination et d'une modulation du champ électrique par la polarisation appliquée. C'est bien ce que nous constatons sur les structures (*b*) qui présenteraient alors le diagramme de bande de la figure 8*b*.

Si on remplace maintenant le contact ohmique face arrière (a-Si) par du a-Si:H très fortement dopé, sans faire l'hypothèse, *a priori*, que le contact a-Si:H intrinsèque/a-Si:H n^+ est ohmique, en tenant compte simplement des positions du niveau de Fermi, de l'ordre de 0,2 eV au-dessous de la bande de conduction pour n^+ a-Si:H [7] et du faible dopage de a-Si:H, on obtient le diagramme de bande de la figure 8*c*. Une courbure de bande importante (0,5 eV) apparaît à l'interface a-Si:H n^+ /a-Si:H intrinsèque. La zone de charge d'espace s'étendra préférentiellement côté a-Si:H intrinsèque jusqu'au métal, compte tenu du faible dopage, même si le contact a-Si:H/Pd face avant est ohmique; les caractéristiques externes du dispositif peuvent alors être assez similaires à celles de 8*a*. Dans notre préparation (*c*): figure 4 pour une vitesse de pulvérisation importante, nous incluons suffisamment de dopant du substrat et sur une profondeur de a-Si:H suffisante pour créer une véritable zone n^+ a-Si:H au contact avec le silicium monocristallin n^+ et nous obtenons le diagramme de bande de la figure 8*c* qui induit un certain redressement même s'il reste une densité non négligeable ($\lesssim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) de centre de recombinaison dans a-Si:H se traduisant par $n = 2$. Figure 3, pour une vitesse de pulvérisation faible, l'incorporation de dopant est insuffisante et il n'y a pas de redressement (courbe 8*c* en pointillés). Après recuit (Fig. 6), la zone n^+ a-Si:H de la figure 4 diffuse dans le a-Si:H intrinsèque conduisant à une répartition plus uniforme du dopant, mais aussi en moyenne à des dopages plus faibles et l'ensemble devient très résistif, et corrélativement les caractéristiques de redressement se détériorent. Figure 5, la diffusion du dopant du support insuffisante à la préparation à 190 °C est maintenant activée thermiquement et produit à 300 °C une véritable zone n^+ pour une épaisseur favorable de a-Si:H intrinsèque. La valeur plus faible de la densité de centre de recombinaison persistant après recuit à 300 °C

$$(\lesssim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3})$$

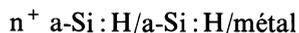
permet une meilleure valeur de n .

Compte tenu des mauvaises valeurs de n généralement obtenues, une certaine ambiguïté peut persister entre les modèles 8*a* et 8*c* parce que les courbures de bande introduites par les contacts métal/a-Si:H intrinsèque et a-Si:H intrinsèque/a-Si:H n^+ sont dans le même sens pour des structures métal/a-Si:H/ n^+ a-Si:H. Cette ambiguïté peut être levée en utilisant a-Si comme contact ohmique arrière avec a-Si:H et en créant la zone n^+ à l'emplacement du métal. On doit alors obtenir le diagramme de bande de la figure 8*d*, où la courbure de bande créée par l'interface n^+ a-Si:H/a-Si:H est de sens opposé à celui attendu pour une interface métal/a-Si:H. L'effet de redressement doit alors être obtenu pour des polarités opposées du support n^+ dans chacun de ces deux cas.

Nos structures (*d*) donnent un redressement avec

un sens direct pour une polarité positive du support silicium cristallin n^+ par rapport au métal, en accord avec la structure de bande 8 (*d*).

Nos résultats expérimentaux indiquent donc que le redressement observé dans les structures



viendrait, dans nos matériaux, plus de l'interface $n^+ \text{ a-Si:H/a-Si:H}$ que de l'interface a-Si:H/métal qui ne donnerait qu'une contribution plus faible au redressement (nul dans le cas du Pd).

La hauteur de la barrière de potentiel métal/a-Si:H serait alors égale à la distance niveau de Fermi-bande de conduction dans le matériau a-Si:H, soit 0,7 à 0,9 eV suivant le détail de sa préparation, plus une contribution due au transfert d'électrons entre a-Si:H et le métal qui lui dépendrait des potentiels de sortie relatifs de a-Si:H, du métal et éventuellement des états localisés. Avec un potentiel de sortie de 4,9 eV [19] voisin de celui du silicium cristallin, on obtiendrait des barrières de potentiel un peu plus importantes pour des métaux à travail de sortie important comme il a été reporté expérimentalement [6].

Dans ce cas, φ_B varierait principalement pour un même métal avec la position du niveau de Fermi dans a-Si:H. Pour des structures $n^+ \text{ a-Si:H/a-Si:H/Pt}$ Deneuille et Brodsky [9] trouvent une augmentation de φ_B de 0,95 eV à 1,05 eV pour des couches a-Si:H déposées par décomposition plasma de silane respectivement à 200 °C et 250 °C, cette dernière étant recuite 5 h à même température, ce qui confirmerait bien l'influence prépondérante de la préparation de la couche a-Si:H.

Pour le type de préparation des couches de silicium amorphe hydrogénées que nous utilisons, pulvérisation cathodique réactive diode RF, nous concluons que les barrières de potentiel dans les structures $n^+ \text{ a-Si:H/a-Si:H/métal}$ viennent principalement de l'interface $n^+ \text{ a-Si:H/a-Si:H}$.

Quoique les différents types de préparation conduisent à une même classe de matériau, pour les caractéristiques physico-chimiques, concentration et sites de l'hydrogène, et pour les caractéristiques électroniques globales, largeur de bande interdite et énergie d'activation pour la conduction, il est probable qu'ils se différencient sur d'autres propriétés, densité d'états localisés, etc. Par exemple, nos matériaux ont une énergie d'activation pour l'exodiffusion d'hydrogène au-dessus de 400 °C de 0,44 eV [17], plus faible que celles $\sim 1,3$ eV obtenues pour des couches préparées par décomposition plasma de silane pur [20]. Ils semblent plus « perméables » à la diffusion d'espèce chimique, l'hydrogène par exemple y entre et en sort facilement à 190 °C [15-17]. Ils contiennent 5 % d'argon et présentent donc *a priori* une structure

beaucoup plus ouverte que ceux préparés par décomposition de silane pur.

Par ailleurs, beaucoup d'autres facteurs peuvent intervenir, dopage inintentionnel de la couche a-Si:H dite intrinsèque, couche intermédiaire isolante entre a-Si:H et le métal, effet Dember, qui pourraient atténuer, dans d'autres types de préparation, la prépondérance de la jonction $n^+ \text{ a-Si:H/a-Si:H}$ constatée dans nos échantillons préparés par pulvérisation cathodique réactive.

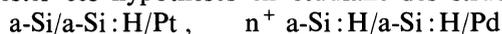
5. Conclusions. — L'utilisation de silicium amorphe hydrogéné comme matériau actif dans des cellules solaires peu performantes mais bon marché, est actuellement beaucoup étudiée. Après avoir atteint assez facilement des rendements de 2 à 6 %, la progression de ces cellules semble stagner, sans qu'il y ait pour cela avec les modèles actuels, des limitations fondamentales.

Ces données nous ont poussés à réexaminer les hypothèses faites sur le principe de fonctionnement des structures utilisées actuellement

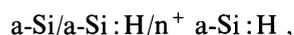


Elles admettaient en particulier que la zone de charge d'espace était due au contact a-Si:H/métal, l'interface $n^+ \text{ a-Si:H/a-Si:H}$ n'agissant que comme contact ohmique.

La découverte d'autres contacts ohmiques [16] avec a-Si:H en particulier a-Si et Pd nous a permis de tester ces hypothèses en étudiant des structures



et



le silicium amorphe hydrogéné étant préparé par pulvérisation cathodique réactive.

Nous concluons que la part la plus importante du redressement vient du contact a-Si:H/n⁺ a-Si:H, le contact a-Si:H/métal n'apportant qu'une contribution secondaire à la courbure de bande totale.

La hauteur de la barrière de potentiel serait aussi très sensible au détail de la préparation de a-Si:H par l'intermédiaire de sa largeur de bande interdite et de sa densité d'états localisés. Ces résultats, en précisant le rôle du métal, pousse à rechercher de nouvelles voies pour améliorer le rendement des cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné.

Remerciements. — Nous remercions C. Bianchin et H. Matraire pour leur assistance technique, B. K. Chakraverty pour ses discussions fructueuses et le C.O.M.E.S. pour son aide financière sous le contrat A 650-5106.

Bibliographie

- [1] I.e. *Revue de Physique Appliquée* **14** (1979).
- [2] FABRE, E., Colloque E.D.F., Paris, juin 1979.
- [3] SIFFERT, P., Ref. [1], p. 169.
- [4] I.e. MAYET, L., GAVAND, M. et LAUGIER, H., Ref. [1], p. 223.
- [5] LUQUET, H., MOUSSALI, G. M., BOUGNOT, J., PERROLIN, M. et SAVELLI, M., Ref. [1], p. 245.
- [6] WRONSKI, C. R., CARLSON, D. E. et DANIEL, R. E., *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 602.
WRONSKI, C. R. and CARLSON, D. E., *Solid State Commun.* **23** (1977) 421.
- [7] SPEAR, W. E., LECOMBER, P. G., SNELL, H. J., *Phil. Mag.* **B 38** (1978) 303.
- [8] VIKTOROVITCH, P., JOUSSE, D., CHENEVAS-PAULE, A. et VIEUX ROCHAS, I., Ref. [1], p. 201.
- [9] DENEUVILLE, A. et BRODSKY, M., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 1414.
- [10] CHITTICH, R. C., ALEXANDER, J. H. et STERLING, H. F., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 77.
- [11] CONNELL, G. A. N. et PAWLIK, J. R., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 787.
- [12] Ex : BRODSKY, M. H., FRISCH, M. A., ZIEGLER, J. F. et LANFORD, W. A., *Appl. Phys. Lett.* **30** (1977) 561 ;
BRODSKY, M. H., CARDONA, M. et CUOMO, J. J., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3556.
- [13] BRUYÈRE, J. C., DENEUVILLE, A., MINI, A., FONTENILLE, J. et DANIELOU, R., *J. Appl. Phys.* A paraître.
- [14] SOLOMON, I., DIETL, T. and KAPLAN, D., *J. Physique* **39** (1978) 1241.
- [15] BRUYÈRE, J. C., DENEUVILLE, A., Soumis pour publication.
- [16] BRUYÈRE, J. C., DENEUVILLE, A., Soumis pour publication.
- [17] DENEUVILLE, A., BRUYÈRE, J. C., MINI, A., KAHIL, H., Soumis pour publication.
- [18] LECOMBER, P. G. et SPEAR, W. E., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 509.
- [19] VON RODERN, B., LEY, L. and CARDONA, M., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1576.
- [20] ZELLAMA, K., GERMAIN, P., SQUELARD, S., MONGE, J. et LIGEON, E., 8th Int. Conf. *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Boston, 1979.
-