



**HAL**  
open science

# Caractérisation et modélisation de matériaux et dispositifs à base de silicium pour applications photovoltaïques

Marie-Estelle Gueunier-Farret

► **To cite this version:**

Marie-Estelle Gueunier-Farret. Caractérisation et modélisation de matériaux et dispositifs à base de silicium pour applications photovoltaïques. Matériaux. Université Paris Sud - Orsay, 2014. tel-01660496

**HAL Id: tel-01660496**

**<https://hal.science/tel-01660496>**

Submitted on 11 Jan 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.



## Mémoire présenté à l'UNIVERSITE PARIS-SUD 11

en vue d'obtenir l'

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

*Soutenue le 10 juin 2014*

par

Marie-Estelle GUEUNIER-FARRET

Sujet:

Caractérisation et modélisation de matériaux et dispositifs à base de silicium pour applications photovoltaïques

Composition du jury:

Rapporteurs:

Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO Professeur à l'Institut Polytechnique de Grenoble

M. Raphaël CLERC, Professeur à l'Université Jean Monnet, Saint-Etienne

M. Ludovic ESCOUBAS, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille

M. Jean-Paul KLEIDER, Directeur de Recherches, LGEP

M. Daniel LINCOT, Directeur de Recherches, IRDEP-EDF

M. Pere ROCA I CABARROCAS, Directeur de Recherches, LPICM



# Sommaire

---

<b>CURRICULUM VITAE DETAILLE.....</b>	<b>3</b>
<b>SYNTHESE DES ACTIVITES DE RECHERCHE.....</b>	<b>25</b>
<b>Chapitre I: Introduction générale .....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre II: Matériaux à base de silicium en couches minces pour cellules p-i-n et tandem .....</b>	<b>29</b>
II.1 Contexte et objectifs .....	29
II.2 Techniques de caractérisation.....	31
II.3 Grandes vitesses de dépôt du silicium amorphe et polymorphe.....	33
II.4 Alliages $\mu\text{c-SiC:H}$ : une alternative au silicium amorphe? .....	38
II.5 Modélisations de matériaux en couches minces et dispositifs PV associés .....	42
II.6 Conclusions .....	49
<b>Chapitre III: Cellules à hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H: physique des interfaces à l'aide de caractérisations expérimentales et de modélisations .....</b>	<b>51</b>
III.1 Contexte et objectifs .....	51
III.2 Etude de l'interface c-Si/a-Si:H .....	53
III.3 Optimisation des performances des cellules à hétérojonctions de silicium.....	62
III.4 Conclusions .....	64
<b>Chapitre IV: Modélisation de structures innovantes pour le photovoltaïque.....</b>	<b>65</b>
IV. 1 Contexte et objectifs .....	65
IV.2 Cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H à contacts interdigités en face arrière. ....	65
IV.3 Cellules à jonction radiale à base de silicium .....	72
IV.4. Conclusions.....	77
<b>Chapitre V: Perspectives de Recherche.....</b>	<b>79</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>83</b>
<b>Sélection de publications .....</b>	<b>87</b>



---

# ***CURRICULUM VITAE DETAILLE***

---



## ETAT CIVIL

---

Nom patronymique : **GUEUNIER**

Nom usuel : **FARRET**

Prénom: **Marie-Estelle**

Date et lieu de naissance: **11 Juillet 1976 à Paris 19<sup>e</sup>**

Situation familiale : **Mariée, 2 enfants**

Adresse postale: **2, rue Edmond Champeaud, 92120 MONTROUGE**

Tél: 06 12 38 06 57

Statut actuel: **Maître de Conférences**

Section CNU : **63**

Etablissement d'affectation :

**IUT de Cachan- Université Paris-Sud**

Département Génie Electrique et Informatique Industrielle 1

9, avenue de la Division Leclerc

94230 CACHAN

Tél: 01 41 24 11 26

Unité de Recherche d'appartenance:

**Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP)**

Equipe Semiconducteurs en Couches Minces

11, rue Joliot-Curie- Plateau de Moulon

91192 Gif-sur-Yvette Cedex

Tél: 01 69 85 16 41

e-mail: [farret@lgep.supelec.fr](mailto:farret@lgep.supelec.fr)

## TITRES UNIVERSITAIRES

---

2000 - 2003 : Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, soutenue le 17 octobre 2003

Mention Très Honorable

Sujet: "*Alliages silicium-germanium polymorphes en couches minces pour applications photovoltaïques*"

Laboratoire: LGEP

Directeur de thèse: Jean-Paul KLEIDER

Jury:

Joao-Pedro CONDE, Professeur IST de Lisbonne, Rapporteur

Christian GODET, Directeur de Recherches CNRS, Rapporteur

Jean-Paul KLEIDER, Directeur de Recherches CNRS, Directeur de thèse

Françoise MEYER, Professeur Université Paris XI, Examineur

Pere ROCA I CABARROCAS, Directeur de Recherches CNRS, Examineur

Stéphane VIGNOLI, Maître de Conférences Université LYON I, Examineur



2000 : Diplôme d'ingénieur SUPELEC  
DEA Plasma, Optique, Electronique de l'Université de Metz

## PARCOURS

---

Depuis le 1/09/2004 : **Maître de Conférences** à l' Université Paris-Sud  
Activités d'Enseignements à l'IUT de Cachan  
Activités de Recherche au LGEP

2003- 2004 : **Attachée Temporaire à l'Enseignement et à la Recherche**  
Activités d'Enseignement à l'IUT de Cachan  
Activités de Recherche au LGEP

2000- 2003 : **Doctorante** au LGEP

## ACTIVITES D'ENSEIGNEMENTS

---

- **Depuis 2004: Maître de conférences à l'IUT de Cachan**

J'interviens principalement dans le DUT formation initiale du département GEI1 de l'IUT de Cachan. J'enseigne actuellement dans les semestres 2 et 3 du DUT dans les domaines de l'électronique analogique (EA) et des télécommunications (Cours/ travaux dirigés (C/TD), travaux pratiques (TP), études et réalisations (E&R).

J'interviens également en première et deuxième années du cycle d'ingénieur de Polytech Paris Sud (PPS) par apprentissage: module de tronc commun « Analyse des signaux » et module « Fonctions et Composants pour les Télécommunications (FCT) » dans le parcours de spécialisation Télécommunications, Systèmes et Signaux. J'ai également été tutrice académique d'un apprenti PPS diplômé en 2010 et suis actuellement tutrice académique d'un apprenti de la licence professionnelle ELIB (Electronique et Instrumentation Biomédicale).

Pour l'ensemble des ces enseignements, j'ai conçu ou participé à la rédaction de supports de cours, d'exercices de travaux dirigés et de sujets de devoirs surveillés.

De 2007 à 2011, j'ai également été responsable pédagogique du semestre 2 du département GEI1. Cette responsabilité couvre l'organisation du semestre pour une centaine d'étudiants répartis en 4 ou 5 groupes: gestion des emplois du temps, organisation des équipes pédagogiques, gestion des notes des étudiants et organisation du jury de fin de semestre,...

Le tableau ci-dessous résume mes différentes interventions:

Années	Matière	Niveau	Enseignement	Volume horaire par année <sup>1</sup>
<b>DUT formation initiale</b>				
2004-2013 <sup>2</sup>	Electronique analogique/télécoms	Semestres 2 et 3	C/TD TP E&R	98h 112h 20h
2004/2005/2012	Suivi de stagiaires	-	-	6h
<b>Polytech Paris-Sud (PPS)</b>				
2008-2011 et 2013	Analyse des signaux	3e et 4e années	C/TD	40h
2008-2011 et 2013	FCT	Parcours T2S (4e année)	C/TD/TP	20h
2007-2010	Tutorat apprenti	5e année		12h

- **2003-2004: ATER à l'IUT de Cachan**

J'ai été recrutée en 2003-2004 comme Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche dans le département GEI1 de l'IUT de Cachan. Mes enseignements étaient répartis comme suit: TP d'électronique analogique (52h, DUT S1), TD sur les capteurs (21h, DUT S3), TD d'électronique fondamentale (propagation libre et propagation guidée, paramètres S; DUT S4, 12h), TD de circuits électroniques (DUT S2, 12h).

---

<sup>1</sup> Les volumes horaires indiqués correspondent à une synthèse sur une année sans tenir compte de certaines interventions ponctuelles. En moyenne, j'ai enseigné 270h/an.

<sup>2</sup> En 2007 et 2011, les volumes horaires indiqués ont été réduits pour cause de congé maternité (cf "informations complémentaires").

## **ACTIVITES LIEES A L'ADMINISTRATION**

---

### ***Commissions***

- Membre de la CCSU 63, Université Paris-Sud depuis mai 2012.
- Membre interne du comité de sélection 63ème section pour deux postes MCF: 1 poste affecté au département GEII1 de l'IUT de Cachan (2011), 1 poste UFR avec activités de recherche au sein de l'équipe SCM du LGEP (2013).
- Membre des commissions de recrutement pour des postes de Professeur Agrégé à l'IUT de Cachan: 2 postes PRAG Culture et Communication (2007 et 2009); Commission mixte pour 3 postes PRAG Génie Electrique ou Physique Appliquée affectés respectivement aux départements GEII1 et GEII2 et à la formation par apprentissage Polytech Paris Sud 1 (2011).
- Membre de jury de concours technicien CNRS en 2008

### ***Conseils***

- Membre élu du Conseil de Laboratoire du LGEP depuis 2005
- Membre élu du Conseil de Département (département GEII1 de l'IUT de Cachan) de 2007 à 2013.

### ***Responsabilités de formation***

- Responsable pédagogique du semestre 2 du département GEII1 (2007 à 2011).

## **ACTIVITES LIEES A LA RECHERCHE**

---

### **Activités contractuelles/ collaborations**

#### ***Contrats***

#### **Responsabilités**

- Responsable scientifique pour le LGEP du projet européen HERCULES (High Efficiency Rear Contact solar cells and ULtra powerful modulES) dans le cadre de l'appel à projet FP7-Energy. Le projet HERCULES a débuté le 1er Novembre 2013 pour une durée de 3 ans. Ce projet réunit 15 partenaires (9 partenaires académiques et 6 partenaires industriels) d'Allemagne (ISE-Fraunhofer, HZB, ISC-Konstanz, ISFH, Roth & Rau), France (CEA-INES, LGEP, EDF), Espagne (UPC), Hongrie (Semilab), Norvège (Norsun), Suisse (EPFL, CSEM, 3G Swiss Wolar System) et Pays-Bas (Eurotron). Pour le LGEP, l'équipe SCM a en charge le "Work package" dédié à la caractérisation avancée et la modélisation des cellules à hétérojonction de silicium développées dans le cadre du projet.

Coût total du projet: 10,3 M€

Financement par la Commission Européenne: 7 M€ dont 255 k€ pour le LGEP.

- Responsable scientifique LGEP du projet ANR SMASH IBC<sup>2</sup> (Solar Modules with Advanced Silicon Heterojunction- Interdigitated Back Contact Cells). 2013-2016

Laboratoire coordinateur du projet: INES-CEA

Partenaires: INES-CEA, 4 laboratoires CNRS (LGEP, LPICM, CNRS-IRDEP, INL), Université Polytechnique de Catalogne (UPC), Helmholtz Zentrum Berlin (HZB), EDF-IRDEP.

Financement ANR: 821 k€ dont 138 k€ pour le LGEP.

Ce projet a pour objectif principal de réduire le coût de production photovoltaïque en réduisant le coût de fabrication de cellules et modules à haut rendement basés sur la combinaison de deux technologies validées sur le plan industriel à savoir les cellules à hétérojonction de silicium (Si HJ) et les cellules à contacts interdigités en face arrière (Interdigitated Back Contacts-IBC). Différentes orientations sont choisies pour réduire les coûts: couches minces (diminution de l'épaisseur du substrat notamment), formation des contacts (electrodépôt, épitaxie...), simplification des étapes de fabrication des cellules et des modules. Dans le cadre de ce projet, l'équipe SCM a en charge la caractérisation et la modélisation des cellules afin d'étudier l'influence de différents paramètres physiques et géométriques sur les performances des cellules.

- Responsable scientifique LGEP du projet ANR SHARCC (Silicon Heterojunction for Advanced Rear Contacts Cells). 2010-2013

Laboratoire coordinateur du projet: INES-CEA

Partenaires: INES-CEA, 3 laboratoires CNRS (LGEP, LPICM, INL), l'Université Polytechnique de Catalogne et EDF R&D.

Financement ANR: 814 k€ dont 200 k€ pour le LGEP.

Ce projet visait à explorer une nouvelle voie pour la fabrication de cellules PV en silicium cristallin par l'utilisation combinée des deux technologies Si HJ et IBC. Ce projet a abouti à un procédé de fabrication de cellules à haut rendement industriel, dont le coût est aujourd'hui comparable à celui d'autres technologies haut rendement. Le coût de fabrication peut encore être réduit en adoptant des métallisations en cuivre plutôt qu'en argent ( étudié dans le cadre du projet SMASH IBC<sup>2</sup>). 4 brevets ont été rédigés pendant le projet SHARCC ainsi que 17 communications et publications scientifiques.

### Participations

- Projet ANR IMPETUS (Innovative Multijunction combining MOVPE and PECVD Epitaxy at low Temperature for Solar). 2013-2017

Coordinateur du projet: III-V Lab

Partenaires: III-V Lab, LPICM

Ce projet vise la fabrication de cellules tandem constituées d'une cellule avant à base d'AlGaAs obtenue par MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) et d'une cellule arrière SiGe épitaxiée par PECVD à basse température.

- Projet ANR franco-canadien APOCALYPSO (Applying Photonic Crystals and Asymmetric plasma Layer Processing for Solar cells). 2013-2017

Coordinateur du projet: LPICM

Partenaires: LPICM, SOLEMS, Advanced Photovoltaics and Devices group- Université de Toronto

Ce projet vise la fabrication de cellules tandem micromorphes déposées par la technique Taylor Voltage Waveforms avec incorporation de cristaux photoniques dans une couche intermédiaire, en face avant et en face arrière de la cellule en vue d'améliorer le piégeage optique.

- Projet ANR CANASTA (Novel plasma processes for Carbon Alloyed NANocrystalline Silicon Tandem thin film solar cells). 2011-2014

Coordinateur du projet: LPICM

Partenaires: 3 laboratoires CNRS (LPP, LPICM, LGEP), NanoPV (Total).

Ce projet vise à remplacer la couche de silicium amorphe dans des cellules tandem par un alliage SiC nanocristallin déposé à grande vitesse.

- Projet ANR SIFLEX (Cellules photovoltaïques Silicium sur substrat flexible). 2009-2012

Partenaires: 2 laboratoires CNRS (LGEP et LPICM), CEA-LITEN, CEA-LETI, PV Alliance.

Coordinateur du projet: CEA-LETI

Ce projet visait à réaliser des cellules à base de nanofils de silicium déposés sur substrat flexible. Pour étudier la faisabilité et la potentialité de ces cellules, une partie du projet était dédiée à la modélisation électrique 2D de ces cellules.

- Projet ANR ATOS (Association Tandem Optimisées pour le Solaire) regroupant 3 laboratoires, 1 PME (Solems) et 2 groupes industriels (Saint-Gobain et Total). 2005-2008

Coordinateur du projet: LPICM

Ce projet visait le développement de cellules tandem micromorphes à électrodes intermédiaires (concept de tandem 4 fils) avec des dépôts grande vitesse des couches de silicium polymorphe et microcristallin.

- Contrat ESA (Agence Spatiale Européenne)- EADS ASTRIUM – LGEP (Dynamic modelling of multi-junction GaAs solar arrays). 2006-2008

- Action Concertée Incitative TGVSICOMAT (Etude de couches minces de silicium déposées à très grande vitesse par la technique DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance) pour le photovoltaïque dans l'habitat ). 2004-2007. Cette ACI a regroupé 2 laboratoires (LPICM, LGEP) et a été partiellement financée par la société Dow Corning.

### ***Collaborations***

- Collaboration avec le Helmholtz Zentrum de Berlin (HZB) dans des travaux de modélisation des cellules photovoltaïques avec le logiciel 1D AFORS-HET. Plus particulièrement, j'ai participé au développement d'un module pour la prise en compte de l'effet tunnel dans ce logiciel. La collaboration de plusieurs années entre le HZB et l'équipe SCM a permis la mise en place d'une thèse en cotutelle que j'ai co-encadrée (Renaud Varache).

- Collaboration avec l'institut IOFFE et le centre Saint-Petersburg Physics and Technology Centre for Research and Education of the Russian Academy of Sciences pour l'étude de cellules multijonctions à base de GaAs et d'hétérojonctions de silicium. Cette collaboration a également permis la mise en place d'une thèse en cotutelle que j'ai co-encadrée (Olga Maslova).

## **Relectures**

Rapporteur pour les revues Journal of Non-Crystalline Solids, Progress in Photovoltaics: Research and Application, Materials Science and Engineering B, EPJ Photovoltaics.

## **Participation à des comités**

- Membre du groupe de travail "Modélisation et Simulation pour le Photovoltaïque", GAT Energie Propre, PIE CNRS. Ce groupe de travail a eu pour objectifs de faire un état des lieux des travaux menés ou en cours de démarrage en France sur la modélisation-simulation pour le photovoltaïque, de faire un bilan des moyens de simulation existants dans les laboratoires français et de faire des propositions concrètes auprès du CNRS (incluant un chiffrage des moyens nécessaires) pour une structuration forte de la communauté française dans le domaine de la « modélisation-simulation pour le photovoltaïque ».

- Journées "Plasmas froids-Photovoltaïque" (novembre 2010) ayant pour objectifs de développer des actions coordonnées entre les deux domaines de recherche "Plasmas froids" et "Photovoltaïque".

## **ENCADREMENT**

---

### ***Co-encadrement de thèses***

[Th 1] Moussa SORO: thèse débutée en octobre 2006 (dans le cadre du projet ANR ATOS) et soutenue le 20 mai 2010.

Taux d'encadrement: 70% (Directeur de thèse: Jean-Paul Kleider)

*Sujet: Caractérisation électronique de couches minces de silicium polymorphe (pm-Si:H) déposées à grande vitesse pour le photovoltaïque.*

Publications communes: [R9], [R16], [R17], [C19], [CN1], [CN2], [CO15], [CP11], [CP13]

[Th 2] Irène NGO: thèse débutée en octobre 2009 dans le cadre du projet ANR SIFLEX. Soutenance prévue avant décembre 2014.

Taux d'encadrement: 50% (autre co-encadrant: José Alvarez, Directeur de thèse: Jean-Paul Kleider)

*Sujet: Caractérisation et modélisation électriques de cellules photovoltaïques à base de nanofils de silicium.*

Publications communes: [R7], [R8], [R10], [C17], [C18], [CO11], [CO13], [CP10], [CP12]

[Th 3] Renaud VARACHE: thèse en cotutelle avec le Helmholtz Zentrum Berlin débutée en octobre 2009 et soutenue le 20 novembre 2012.

Taux d'encadrement: 30% (autre co-encadrant: Lars Korte (HZB), Directeur de thèse: Jean-Paul Kleider)

*Sujet: Développement, caractérisation et modélisation d'interfaces pour cellules solaires à hétérojonctions de silicium.*

Publications communes: [R4], [R5], [C11], [C12], [Cinv2], [Cinv3], [Cinv4],[CO7], [CP5], [CP6], [CP7]

[Th 4] Olga MASLOVA: thèse en cotutelle avec 2 instituts de Saint-Pétersbourg (Russie): institut IOFFE et Saint-Petersburg Physics and Technology Centre for Research and Education of the Russian Academy of Sciences. Thèse débutée en décembre 2009 et soutenue le 14 juin 2013.

Taux d'encadrement: 20% (autre co-encadrant (Russie): Alexander Gudovskikh; Directeur de thèse: Jean-Paul Kleider)

*Sujet: Capacitance spectroscopy in hydrogenated amorphous silicon Schottky diodes and high efficiency silicon heterojunction solar cells.*

Publications communes: [R1], [R3], [R6], [R14], [Cinv2], [Cinv4],[CO3], [CO6], [CO7], [CO8]

[Th 5] Sofia GAIASCHI: thèse débutée en octobre 2011 dans le cadre du projet ANR CANASTA. La thèse est effectuée dans les laboratoires LPICM de l'Ecole Polytechnique et LGEP. Je dirige cette thèse (Dégorgation HDR obtenue en octobre 2012) qui est co-encadrée par Erik Johnson (LPICM).

*Sujet: Fabrication, caractérisation et modélisation de couches minces d'alliages silicium-carbone microcristallins.*

Publications communes: [R2], [CI2], [CO2], [CO4], [CO5], [CO9], [CP2], [CP4]

[Th 6] David REAUX: thèse débutée en octobre 2013.

*Sujet: Modélisation et caractérisation de différents types d'interfaces pour des cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium.*

#### **Stages/Projets (niveau Master)**

- Kevin SERRU (Elève ingénieur Supélec 2ème année), stage (mi juin-fin août 2013). *Sujet: Modélisation avancée de l'interface a-Si:H/c-Si de cellules à hétérojonctions de silicium par l'introduction du modèle de Defect Pool.*

- Thomas BROUCHET et Alexandre GUETARI (Elèves ingénieur Supélec 3ème année): Projet de spécialisation (octobre 2012-mars 2013). *Sujet: Modélisation avancée de l'interface a-Si:H/c-Si de cellules à hétérojonctions de silicium par l'introduction du modèle de Defect Pool.*

- Anna-Laura FASIELLO (Elève ingénieur Supélec 3ème année): Projet sur un contrat industriel avec l'INES-CEA (Octobre 2009- mars 2010). *Sujet: Electrochemical corrosion of TCO in thin films a-Si:H PV modules: experimental study and modeling.*

- Yeqin DONG (Elève ingénieur Supélec 2ème année). Stage de 2ème année (juin à Septembre 2010). *Sujet: Modélisation à l'aide du logiciel 2D Silvaco-TCAD de cellules à hétérojonctions de silicium avec contacts interdigités en face arrière.*

#### **Post-doctorants**

- [Pdoc1] Foudil DADOUCHE, dans le cadre du projet ANR ATOS.
- [Pdoc2] Djicknoum DIOUF dans le cadre du projet ANR SHARCC.
- [Pdoc3] Alexander KOROVIN dans le cadre du projet HERCULES.

## SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

---

Mes activités de Recherche ont débuté avec ma thèse de doctorat dans l'équipe Semiconducteurs en Couches Minces du LGEP, sous la direction de Jean-Paul Kleider. Au cours de ma thèse (2000-2003), j'ai caractérisé les propriétés optiques, structurales, de transport et liées aux défauts d'alliages Silicium-Germanium polymorphes hydrogénés (pm-SiGe:H) pour des applications photovoltaïques. J'ai également développé à la fois sur le plan théorique et sur le plan expérimental la technique de photocourant modulé en régime dit de "basse fréquence", cette technique permettant de caractériser une partie des défauts électriquement actifs dans la bande interdite de matériaux en couches minces tels que le silicium amorphe. Mes travaux de thèse ont conduit à 11 publications dans des revues internationales à comité de lecture dont 7 ont fait l'objet de communications à des conférences internationales.

Un poste d'ATER (2003) puis mon recrutement en tant que maître de conférences en 2004 m'ont permis de poursuivre mes activités de Recherche au sein de l'équipe SCM. Ces activités s'articulent autour de deux axes principaux:

- L'étude théorique et le développement de techniques de caractérisation des propriétés optiques, de transport et liées aux défauts de semiconducteurs en couches minces et de dispositifs à base de ces matériaux, en particulier pour des applications photovoltaïques (PV).
- Des travaux de modélisation 1D et 2D de cellules solaires à l'aide des logiciels AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETerostructures, logiciel 1D développé par le HZB) et Silvaco-TCAD. J'ai plus particulièrement développé ce volet "modélisation" dans mes activités depuis quelques années.

### ***Principaux résultats***

Les semiconducteurs en couches minces, et notamment le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) présentent un intérêt tout particulier pour les applications PV compte tenu du moindre coût de production en comparaison avec des technologies plus traditionnelles à base de silicium cristallin massif. Toutefois, le rendement de conversion maximum de cellules de type p-i-n ou tandem à base de ces matériaux reste limité pour des tailles significatives. Ceci tient à la difficulté d'obtenir ce matériau avec une faible densité de défauts et de bonnes propriétés électroniques. Le silicium amorphe souffre notamment d'un effet de vieillissement sous lumière lié à l'instabilité de l'hydrogène dans sa structure. Depuis plus d'une trentaine d'années, de nombreux efforts de recherche ont été entrepris pour une meilleure connaissance et compréhension du matériau a-Si:H. Au sein de notre équipe, des techniques de caractérisation spécifiques ont ainsi été développées. Aujourd'hui, le silicium amorphe fait davantage l'objet d'une recherche active en concordance avec les tendances du marché photovoltaïque: (i) réduire fortement les coûts de production, notamment grâce à l'augmentation des vitesses de dépôt et/ou (ii) obtenir de hauts rendements de conversion (> 20%) par le biais de technologies innovantes.

Le projet ANR ATOS a eu pour objectif de développer une nouvelle filière de cellules photovoltaïques en couches minces de silicium, à partir de solutions de type tandem innovantes à électrodes intermédiaires (cellules tandem 4 fils): la cellule tandem est constituée d'une cellule avant de type p-i-n en silicium polymorphe hydrogéné (pm-Si:H) et d'une cellule arrière en silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), les matériaux étant déposés à des vitesses de dépôt 5 à 10 fois supérieures à celles de la technologie actuelle en silicium amorphe (les vitesses de dépôt standard



sont de l'ordre de 1 Å/s). Dans le cadre du projet ATOS et de la thèse de Moussa Soro, nous avons caractérisé des couches minces de pm-Si:H déposées à grande vitesse par la technique ECR-Electron Cyclotron Resonance- et par la technique PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Ces caractérisations, à l'aide de nombreuses techniques complémentaires, ont notamment permis de montrer que du silicium pm-Si:H de bonne qualité pour des dispositifs PV pouvait être obtenu avec des vitesses de dépôt de l'ordre de 8 à 10Å/s. En outre, un outil de calcul numérique développé dans notre équipe a été utilisé pour extraire de l'ensemble de nos données expérimentales des paramètres de matériaux que l'on ne peut obtenir directement de l'expérience (sections efficaces de capture, densité d'états absolue...), ce qui constitue une base de données précieuse pour la simulation de cellules photovoltaïques. Une étude davantage centrée sur les aspects "systèmes" du projet a été réalisée par le post-doctorant Foudil Dadouche qui a modélisé les cellules tandem à 4 fils et comparé leurs performances à celles de cellules tandem classiques à 2 fils, à l'aide du logiciel 1D AFORS-HET. Il est à noter que la plupart des objectifs du projet ATOS ont été largement atteints, ce qui a conduit à l'ouverture d'une ligne pilote chez Total.

En dépit des améliorations progressives de la technologie du silicium en couche mince, le concept micromorphe, i.e. l'association tandem de couches minces a-Si:H et de silicium microcristallin ( $\mu$ c-Si:H) continue d'être limitée par deux facteurs: (1) une propriété fondamentale du a-Si:H, sa dégradation métastable provoquée par la lumière, et (2) la vitesse de dépôt lente du  $\mu$ c-Si:H. Dans le cadre de la thèse de Sofia Gaiaschi et du projet ANR Canasta, nous essayons d'une part de synthétiser des alliages silicium-carbone microcristallins qui viendraient remplacer le a-Si:H dans des cellules micromorphes, et d'autre part d'augmenter la vitesse de dépôt du  $\mu$ c-Si:H. Ce défi est relevé en utilisant des techniques originales de dépôt avec de nouveaux systèmes de commande de flux des gaz précurseurs. En outre, il est nécessaire de développer des méthodes fiables de caractérisation des propriétés de transport électroniques permettant de sonder l'homogénéité en profondeur des couches intrinsèques et de déterminer ces propriétés dans la direction transverse (perpendiculaire à la surface des couches), qui est précisément la direction importante pour une cellule photovoltaïque. Des analyses des propriétés électriques et structurales en fonction de différents paramètres de dépôt (pression, flux de méthane) ont été effectuées par Sofia Gaiaschi afin de trouver les conditions de dépôt permettant d'obtenir les "meilleurs" matériaux. En fonction de ces résultats, de premières cellules p-i-n à base d'alliages SiC:H avec différentes fractions cristallines ont été déposées.

L'activité de modélisation/simulation des matériaux en couches minces et de dispositifs PV se positionne comme un support important aux travaux d'élaboration et d'analyse-caractérisation des cellules. Il s'agit d'une thématique que nous souhaitons développer de plus en plus. Dans le cadre de collaborations ou de projets de recherche, j'ai progressivement orienté mes travaux vers ces activités de modélisation soit à l'aide de logiciels dédiés tels que AFORS-HET et SILVACO-TCAD (logiciel commercial 2D), soit à l'aide de modélisations analytiques en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes physiques dans ces dispositifs. Parmi les principaux résultats, je peux citer:

- participation à l'implémentation de l'effet tunnel dans le logiciel AFORS-HET. Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec le HZB qui développe AFORS-HET et dans le cadre de la thèse de Caspar Leendertz au HZB. AFORS-HET a tout d'abord été développé pour la simulation de cellules à hétérojonctions de silicium, silicium cristallin (c-Si)/silicium amorphe (a-Si:H), et son utilisation a été étendue à des cellules de type p-n ou p-i-n à base de a-Si:H par exemple. Dans le cas de couches p

et/ou n fortement dopées, l'effet tunnel assisté par les pièges peut contribuer au courant dans la cellule et il est important de pouvoir le modéliser. Nous l'avons implémenté dans AFORS-HET en nous appuyant sur le modèle de Hurkx<sup>3</sup>. En outre, pour la modélisation des hétérojonctions de silicium, nous avons également implémenté l'effet tunnel à travers un "spike" à l'interface de deux matériaux selon le modèle de Yang<sup>4</sup> (modèle thermionique). Ces travaux, bien que n'ayant pas fait l'objet de publications, ont constitué une base de travail pour le développement d'un modèle d'effet tunnel à travers une barrière d'oxyde dans le cadre de la thèse de Renaud Varache.

- Les travaux de modélisation de cellules à hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H à contacts arrières interdigités (Structures Interdigitated Back Contacts Silicon Heterojunction- IBC-Si HJ) réalisés dans le cadre du projet ANR SHARCC et du post-doctorat de Djicknoum Diouf. Cette structure innovante résulte de la combinaison de la technologie silicium à hétérojonctions et de l'architecture des cellules à contacts arrières (structure interdigitée en face arrière). L'absence de métallisation sur la face avant permet d'une part de minimiser les pertes optiques (pas d'ombrage) et la recombinaison sur la face avant, et d'autre part d'optimiser les contacts situés sur la face arrière en réduisant les pertes résistives. C'est une structure très prometteuse qui présente un potentiel de rendement supérieur à 24 %. La simulation de ces cellules a permis de déterminer (i) les facteurs limitant les performances des premières cellules réalisées expérimentalement sur substrat de type n, (ii) l'influence du taux de couverture de l'émetteur par le métal de contact et du travail de sortie du métal de contact, (iii) l'influence des défauts aux hétéro-interfaces c-Si/a-Si:H. Des cellules pour des substrats c-Si de type p ont également été modélisées (la plus grande partie des travaux de modélisation avait porté sur l'étude de substrats de type n compte tenu de la fabrication des cellules sur ce type de substrat).

- Les travaux de modélisation de nanofils à base d'hétérojonctions de silicium réalisés dans le cadre du projet ANR SIFLEX et de la thèse d'Irène Ngo. Ces travaux ont consisté à modéliser une unique cellule radiale c-Si/a-Si:H avec le logiciel Silvaco-Atlas afin d'étudier le comportement électrique d'une telle structure (l'étude de cellules à base de nanofils de silicium est récente et peu de travaux de modélisation numérique ont été effectués). Dans un premier temps, nous avons effectué une optimisation géométrique de la cellule en fonction de certains paramètres physiques des matériaux (longueur de diffusion des porteurs minoritaires, vitesse de recombinaison surfacique, ...). Une étude plus approfondie a ensuite été menée sur l'influence du dopage du coeur c-Si sur les performances des cellules. Cette étude a été motivée par l'utilisation d'un catalyseur Al pour la croissance des fils pouvant entraîner un fort dopage p du fil.

- Les travaux de modélisation basée sur des calculs analytiques pour une meilleure compréhension des propriétés d'interface dans des cellules à hétérojonctions de silicium a-Si:H/c-Si et l'extraction de paramètres physiques à partir de caractérisations expérimentales: calcul analytique de la courbure de bande dans c-Si permettant de remonter aux désaccords de bande de valence et de conduction entre la couche amorphe et la couche cristalline par comparaison avec des mesures de conductance planaire (thèse de Renaud Varache); calcul analytique permettant de reproduire les résultats expérimentaux de capacité en fonction de la température obtenus sur des cellules à hétérojonction

---

<sup>3</sup> G.A.M. Hurkx, D.B.M. Klaassen, M.P.G. Knuvers, *A new recombination model for device simulation including tunneling*, IEEE Transactions on Electron Devices 39, 331 (1992).

<sup>4</sup> K. Yang, J.R. East, G.I. Haddad, *Numerical modeling of abrupt heterojunctions using a thermionic-field emission boundary condition*, Solid-State Electronics 36, 321 (1993).

de silicium à haut rendement (~20%) et confirmant la présence d'une couche d'inversion forte dans c-Si pour les cellules étudiées (thèse d'Olga Maslova).

### ***Projets et perspectives***

Dans le cadre du projet ANR SMASH IBC<sup>2</sup> et du projet européen HERCULES, de nombreuses perspectives s'ouvrent pour l'étude approfondie des cellules à hétérojonction de silicium à la fois sur le plan des caractérisations expérimentales (caractérisation avancée à l'échelle locale) et de la modélisation (prise en compte de modèles de densité d'états dans le silicium amorphe, impact de nouvelles technologies dans la fabrication des cellules...).

Les cellules radiales pn et pin à base de a-Si:H sont des structures innovantes permettant une réduction importante des coûts de production compte tenu de la quantité de matériau fortement réduite par rapport à des cellules planaires classiques. Les travaux de modélisation de jonctions radiales pour des cellules à hétérojonction de silicium vont être étendus à ce type de cellules avec des problématiques différentes telles que l'effet du vieillissement sous lumière du a-Si:H ou les effets de champ aux interfaces p/i et i/n. Ces études seront faites en parallèle avec des caractérisations par photoluminescence et électroluminescence. Deux projets ANR (Solarium et Nanocell) seront soumis en 2014 sur cette thématique.

Enfin, dans le cadre de la mise en place de l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF), plusieurs projets ont été sélectionnés. Je serai plus particulièrement impliquée dans (i) un projet de développement d'outils de caractérisation électrique et optoélectronique des propriétés de couches minces semiconductrices et de dispositifs PV, ces techniques pourront être utilisées par l'ensemble des partenaires de l'IPVF, (ii) un projet de développement d'une plateforme de modélisation avec l'accès à différents logiciels de modélisation.

### **INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES**

---

- Congé maternité d'avril à septembre 2007
- Congé maternité prolongé de juillet 2011 à février 2012.

## PUBLICATIONS

---

### Revue internationale à comité de lecture (R)

- R1** O. Maslova, A. Brezard-Oudot, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, W. Favre, D. Muñoz, J.P. Kleider; Temperature and bias dependence of hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction capacitance: the link to band bending and band offsets, *Canadian Journal of Physics*, 10.1139/cjp-2013-0544(2014).
- R2** S. Gaiaschi, R. Ruggieri, E.V. Johnson, P. Bulkin, P. Chapon, M.E. Gueunier-Farret, G. Mannino, C. Longeaud, J.P. Kleider; Structural properties of hydrogenated microcrystalline silicon-carbon alloys deposited by Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: effect of microcrystalline seed layer and methane flow rate, *Thin Solid Films* 550, pp 312-318 (2014).
- R3** O. Maslova, A. Brezard-Oudot, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, W. Favre, D. Muñoz, J.P. Kleider; Understanding inversion layers and band discontinuities in hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions from the temperature dependence of the capacitance, *Applied Physics Letters* 103, p 183907 (2013).
- R4** R. Varache, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, L. Korte; Silicon heterojunction solar cells: Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation, *Materials Science and Engineering B* 178, pp 593-598 (2013).
- R5** B. Halliop, M.F. Salaun, W. Favre, R. Varache, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, N.P. Kherani; Interface properties of amorphous-crystalline silicon heterojunctions prepared using DC saddle-field PECVD, *J. Non-Cryst. Solids* 358, pp 2227-2231 (2012).
- R6** O. Maslova, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, A.S. Gudovskikh, E.I. Terukov, J.P. Kleider; Space charge capacitance spectroscopy in amorphous silicon Schottky diodes: Theory, modeling and experiments, *J. Non-Cryst. Solids* 358, pp 2007-2010 (2012).
- R7** I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, J.P. Kleider; Modelling on c-Si/a-Si:H wire solar cells: some key parameters to optimize photovoltaic performance, *EPJ Photovoltaics* 3, pp 30102 1-6 (2012).
- R8** D. Diouf, I. Ngo, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, Nanowire solar cells using hydrogenated amorphous silicon: a modeling study, *Phys. Status Solidi A* 209, pp 1026-1030 (2012).
- R9** Y.M. Soro, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rate, *Journal of Applied Physics* 109, pp 237131-2371310 (2011).
- R10** J. Alvarez, I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, L. Yu, P. Roca i Cabarrocas, S. Perraud, E. Rouvière, C. Celle, C. Mouchet, J.P. Simonato; Conductive-probe atomic force microscopy characterization of silicon nanowires. *Nanoscale Research Letter* 6:110 (2011).
- R11** J.P. Kleider, J. Alvarez, A.V. Ankudinov, A. S. Gudovskikh, E.V. Gushina, M. Labrune, O. Maslova, W. Favre, M.E. Gueunier-Farret, P. Roca i Cabarrocas, E. I Terukov; Characterization of silicon heterojunctions for solar cells. *Nanoscale Research Letters* 6:152 (2011).

- R12** F. Dadouche, O. Béthoux, M.E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, P. Roca i Cabarrocas, C. Marchand, J.P. Kleider; Geometrical optimization and electrical performance comparison of thin-film tandem structures based on pm-Si:H and  $\mu\text{c-Si:H}$  using computer simulation. *PV Direct* 2, pp 20301-1 20301-6 (2011).
- R13** E.V. Johnson, F. Dadouche, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider and P. Roca i Cabarrocas; Open-circuit voltage increase dynamics in high and low deposition rate polymorphous silicon solar cells. *Phys. Stat. Solidi A* 207, pp 691-694 (2010).
- R14** O. A. Maslova , J. Alvarez , E. Gushina, W. Favre, M.E. Gueunier-Farret, A.S Gudovskikh, A. V. Ankudinov, E. I. Terukov, J.P. Kleider; Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions. *Applied Physics Letters* 97, pp 252110 (2010).
- R15** P. Leempoel, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, J. Charliac, P. Roca I Cabarrocas, P. Bulkin, D. Daineka, T.H. Dao, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud; Distributed Electron Cyclotron Resonance plasma: a technology for large area deposition of device quality a-Si:H at very high rate. *Thin Solid Films* 516, pp 6853-6857 (2008).
- R16** Y. M. Soro, A. Abramov, M.E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, C. Longeaud, P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider; Polymorphous silicon thin films deposited at high rate: transport properties and density of states. *Thin Solid Films* 516, pp 6888-6891 (2008).
- R17** Y. M. Soro, A. Abramov, M.E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, C. Longeaud, P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider; Device grade polymorphous silicon deposited at high rates. *J. Non-Cryst. Solids* 354, pp 2092-2095 (2008).
- R18** T.H. Dao, M.E. Gueunier-Farret, D. Daineka, P. Bulkin, P. Roca I Cabarrocas, J.P. Kleider, C. Longeaud, C. Bazin, T. Kervyn de Meerendre, P. Descamps, P. Leempoel; Effect of thermal coupling on the electronic properties of hydrogenated amorphous silicon thin films deposited by electron cyclotron resonance. *Thin Solid Films* 515, pp 7650-7653 (2007).
- R19** M.E. Gueunier-Farret, C. Bazin, J.P. Kleider, C. Longeaud, P. Bulkin, D. Daineka, T.H. Dao, P. Roca I Cabarrocas, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, P. Leempoel, M. Meaudre, R. Meaudre; Device quality a-Si :H deposited from electron cyclotron resonance at very high deposition rates. *J. Non-Cryst. Solids* 352, pp 1913-1916 (2006).
- R20** M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, F. Voigt, R. Brüggemann, G.H. Bauer, F. Huisken, G. Ledoux; Transport properties and defects in silicon nanoparticles and effect of embedding in amorphous silicon layers. *J. Non-Cryst. Solids* 352, pp 1101-1104 (2006).
- R21** M. Meaudre, M.E. Gueunier-Farret, R. Meaudre, J.P. Kleider, S. Vignoli, B. Canut; Deep defects and their electron capture cross sections in polymorphous silicon-germanium thin films. *J. Appl. Phys.* 98, pp 33531-1 33531-7 (2005).
- R22** J.P. Kleider, C. Longeaud, M.E. Gueunier; Investigation of bandgap states using the Modulated PhotoCurrent technique in both high and low frequency regimes. *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, pp 390-399 (2004).
- R23** R. Brüggemann, S. Brehme, J.P. Kleider, M.E. Gueunier, W. Bronner; Effects of proton irradiation on the photoelectronic properties of microcrystalline silicon. *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, pp 477-480 (2004).

- R24** J.P. Kleider, C. Longeaud, M.E. Gueunier; The modulated photocurrent technique: a powerful tool to investigate band gap states in silicon based thin films. *Phys. Stat. Sol. C Vol. 5*, pp 1208-1226 (2004).
- R25** M.E. Gueunier, C. Longeaud, J.P. Kleider; Modulated Photocurrent to characterize the density of states of thin film semiconductors in the recombination regime. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 26, pp 75-85 (2004).
- R26** M.E. Gueunier, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, Y. Poissant; Study of a-SiGe :H thin films for PIN devices and tandem solar cells. *Thin Solid Films* 427, pp 247-251 (2003).
- R27** E.I. Terukov, YU. K. Undalov, V. Kh. Kudoyarova, J.P. Kleider, M.E. Gueunier, R. Meaudre; Improvement of 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence in erbium-doped a-SiOx:H alloys. *J. Non-Cryst. Solids* 299-302, pp 699-703 (2002).
- R28** C. Niikura, Y. Poissant, M.E. Gueunier, J.P. Kleider, J.E. Bourée; Transport properties of hot-wire CVD  $\mu\text{c-Si:H}$  layers for solar cells. *J. Non-Cryst. Solids* 299-302, pp 1179-1183 (2002).
- R29** V. P. Afanasjev, A. S. Gudovkikh, J.P. Kleider, K. V. Koughia, A. P. Sazanov, M.E. Gueunier, E.I. Terukov; Fabrication of a-Si :H/nc-Si multilayer films using layer by layer technique and their properties. *J. Non-Cryst. Solids* 299-302, pp 1170-1174 (2002).
- R30** D. Roy, C. Longeaud, O. Saadane, M.E. Gueunier, S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre; Evolution with light-soaking of polymorphous material prepared at 423 K. *J. Non-Cryst. Solids* 299-302, pp 482-486 (2002).
- R31** M.E. Gueunier, J.P. Kleider, R. Brüggemann, P. Roca i Cabarrocas, S. Lebib, B. Canut, R. Meaudre; Defects, transport properties and stability of silicon-germanium alloys deposited under high hydrogen dilution and at high pressure. *J. Appl. Phys.* 92, pp 4959-4967 (2002).

#### Conférences internationales avec actes (CI)

- CI1** T. Desrues, I. Martin, S. De Vecchi, S. Abolmasov, D. Diouf, A. Lukyanov, P. Ortega, M. Colina, M. Versavel, M. Tusseau, F. Souche, T. Nychporuk, M.E. Gueunier-Farret, D. Munoz, M. Lemiti, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, R. Alcubilla, Y. Sclumeberger, P. J. Ribeyron, Silicon heterojunctions for advanced rear contact solar cells: main results of the SHARCC project, *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2013)*, Paris, France (2013).
- CI2** S. Gaiaschi, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud, E.V. Johnson, P. Bulkin, P. Chapon, J.P. Kleider; RF power influence on structural and electrical properties of  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ , *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2013)*, Paris, France (2013).
- CI3** I.P. Sobkowicz, P. Chatterjee, M.E. Gueunier-Farret, A. Salomon, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas; Coplanar conductance measurements and modeling to characterize surface passivation of c-Si wafer by a-Si:H, *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2013)*, Paris, France (2013).
- CI4** R. Varache, H. Angermann, L. Korte, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Controlled interfacial wet-chemical oxide for amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells, *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference - EU PVSEC*, pp 1582-1585, Franckfort, Allemagne (2012).

- CI5** R. Varache, M.E. Gueunier-Farret, B Halliop, N. Kherani, J.P. Kleider; Influence of the undoped a-Si:H buffer layer on a-Si:H/c-Si heterojunctions from planar conductance and lifetime measurements, Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference - EU PVSEC, pp 1439-1442, Franckfort, Allemagne, (2012).
- CI6** T. Desrues, S. De Vecchi, F. Souche, D. Diouf, D. Munoz, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron; Development of Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunction (IBC-Si HJ) Solar Cells, Conférence SiliconPV, Freiburg, Allemagne; Energy Procedia 8, pp 294-300 (2011).
- CI7** I. Ngo, B. O'Donnel, J. Alvarez, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, L. Yu, P. Roca i Cabarrocas; Catalyst formation and growth of Sn- and In-catalyzed silicon nanowires. MRS Spring Meeting 1258, P04-51 (2010).
- CI8** J. Alvarez, I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, S. Perraud; Electrical characterization of phosphorus doped silicon nanowires, MRS Spring Meeting 1258, P04-51 (2010).
- CI9** E.V. Johnson, A. Abramov, M.Y. Soro, M.E. Gueunier-Farret, J. Méot, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas; Application of high deposition rate (9Å/s) pm-Si:H to photovoltaic modules. Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference EU-PVSEC, pp 2339-2342, Valence, Espagne (2008).
- CI10** R. Chouffot, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, C. Baur, A. De Luca, H. Barde, N. Neugnot, X. Roy; Characterisation and modelling of the dynamic electrical behaviour of triple junction solar cells. Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference EU PVSEC, pp 104-109, Valence, Espagne (2008).
- CI11** N. Neugnot, X. Roy, R. Chouffot, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, H. Barde, C. Baur, A. De Luca, Dynamic Modelling of Multi Junction GaAs Solar Arrays, Proceedings of 8th European Space Power Conference, Konstanz, Allemagne (2008).
- CI12** M.E. Gueunier, J.P. Kleider, Y. Poissant, P. Roca i Cabarrocas. Stability of SiGe alloys deposited at high pressure and high hydrogen dilution. Proceedings of the 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, pp 2941-2943, Munich, Allemagne (2001).

#### Communications nationales avec actes (CN)

- CN1** P. Roca i Cabarrocas, A. Abramov, E.V. Johnson, L. Kroely, P. Bulkin, M.-E. Gueunier-Farret, J.-P. Kleider, Y. M. Soro, O. Béthoux, C. Marchand, C. Alonso, B. Estibals, J. Méot, D. Le Bellac, Ph. Costerg, M. Vermeersch; *"Le projet "ATOS" – Associations Tandem Optimisées pour le Solaire Photovoltaïque en pm-Si:H et  $\mu$ c-Si:H à haute vitesse de dépôt et sur grandes surfaces"*, Séminaire photovoltaïque, Marseille, 16-17 décembre 2008.
- CN2** P. Roca i Cabarrocas, A. Abramov, E.V. Johnson, L. Kroely, P. Bulkin, M.-E. Gueunier-Farret, J.-P. Kleider, Y. M. Soro, O. Béthoux, C. Marchand, C. Alonso, B. Estibals, J. Méot, D. Le Bellac, Ph. Costerg, M. Vermeersch; *"Le projet "ATOS" – Associations Tandem Optimisées pour le Solaire Photovoltaïque en pm-Si:H et  $\mu$ c-Si:H à haute vitesse de dépôt et sur grandes surfaces"*, Séminaire photovoltaïque, Chambéry, 17-18 décembre 2007.

- CN3** M.E. Gueunier, J.P. Kleider, S. Lebib, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, S. Vignoli, R. Meaudre; *Etude d'alliages pm-SiGe:H en couches minces pour cellules PIN et cellules tandem*. Présentation orale au séminaire ADEME-CNRS « Matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire », les 18 et 19 novembre 2002 à Sophia Antipolis, paru dans le compte-rendu du séminaire, p 21, Editions Rouland.
- CN4** M.E. Gueunier, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas Y. Poissant, B. Canut, R. Meaudre; *Stabilité d'alliages a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:H déposés à haute pression et sous forte dilution d'hydrogène*. Présentation orale au séminaire ADEME-CNRS « Matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire », les 20 et 21 novembre 2001 à Sophia Antipolis, paru dans le compte-rendu du séminaire, p 21, Editions Rouland.

### Conférences invitées (Cinv)

- Cinv1** M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, C. Longeaud, S. Gaiaschi; Caractérisation des défauts électriquement actifs de semiconducteurs en couches minces par la technique du photocourant modulé, Journées Nationales du Photovoltaïque 2013, Dourdan, France (2013).
- Cinv2** J.-P. Kleider, W. Favre, R. Varache, O. Maslova, J. Alvarez, M.E. Gueunier-Farret ; Physical insight on silicon heterojunction solar cells from electrical characterization, nPV Workshop, Chambéry, France (2013).
- Cinv3** W. Favre, R. Varache, J. Alvarez, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Characterization and modeling of heterojunction solar cells, International Workshop on Thin Film Silicon Solar Cells (IWTFSSC 4), Neuchâtel, Suisse (2012) .
- Cinv4** J.P. Kleider, R. Varache, W. Favre, O. Maslova, J. Alvarez, A.S. Gudovskikh, M.E. Gueunier-Farret; Electrical characterization and modeling of the amorphous/crystalline silicon interface, E-MRS 2012 Spring Meeting, Strasbourg, France (2012).
- Cinv5** L'article [R22] a fait l'objet d'une communication orale invitée à la conférence internationale ICAMS 20, Campos do Jordão, Brésil (2003).

### Communications orales et posters dans des conférences nationales et internationales

#### Communication orales (CO)

- CO1** M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, C. Longeaud, S. Gaiaschi; Caractérisation des défauts électriquement actifs de semiconducteurs en couches minces par la technique du photocourant modulé, Journées Nationales du Photovoltaïque 2013, Dourdan, France (2013).
- CO2** S. Gaiaschi, E.V. Johnson, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud, P. Bulkin, P. Chapon, J.P. Kleider;  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Cx:H}$  deposited by RF-PECVD: a novel material for PV applications, E-MRS Fall Meeting, Varsovie, Pologne (2013).
- CO3** O. Maslova , A. Brezard-Oudot, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, W. Favre, D. Munoz, A.S. Gudovskikh, E. Terukov, J. P. Kleider; Temperature and Bias Dependence of Hydrogenated Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Capacitance: The Link to Band Bending and Band Offset, 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 25), Toronto, Canada (2013).



- CO4** S. Gaiaschi, E.V. Johnson, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud, P. Bulkin, P. Chapon, J.P. Kleider; Tailored Voltage deposition of  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  from  $\text{H}_2$  diluted  $\text{SiH}_4$  and  $\text{CH}_4$  gas mixtures, 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 25), Toronto, Canada (2013).
- CO5** S. Gaiaschi, R. Ruggeri, E.V. Johnson, M.E. Gueunier-Farret, P. Bulkin, C. Longeaud, P. Chapon, J.P. Kleider; Structural and electrical characterization of  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  deposited by RF-PECVD, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France (2013).
- CO6** O. Maslova, A. Brezard-Oudot, W. Favre, D. Munoz, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, A.S. Gudovskikh, E. Terukov, J. P. Kleider; Capacitance spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions: analytical calculations and experiment, E-MRS 2013 Spring Meeting, Strasbourg, France (2013).
- CO7** J.P. Kleider, W. Favre, R. Varache, O. Maslova, J. Alvarez, M.E. Gueunier-Farret; Physical insight on silicon heterojunction solar cells from electrical characterization, nPV workshop, Chambéry, France (2013).
- CO8** J.P. Kleider, R. Varache, W. Favre, O. Maslova, J. Alvarez, A.S. Gudovskikh, M.E. Gueunier-Farret; Electrical characterization and modeling of the amorphous/crystalline silicon interface, E-MRS 2012 Spring Meeting, Strasbourg, France (2012).
- CO9** S. Gaiaschi S., E.V. Johnson, P. Bulkin, P. Chapon, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Deposition of microcrystalline silicon-carbon alloys by RF-PECVD and MDECR, E-MRS 2012 Spring Meeting, Strasbourg, France (2012).
- CO10** J.P. Kleider, W. Favre., R. Varache, O. Maslova, J. Alvarez, M.E. Gueunier-Farret; Heterojunctions on n-type c-Si: determination of interface parameters from electrical techniques, nPV Workshop, Amsterdam, Pays-Bas (2012).
- CO11** L'article [R7] a fait l'objet d'une communication orale à la conférence internationale E-MRS 2011 Spring Meeting, Nice, France (2011).
- CO12** L'article [R6] a fait l'objet d'une communication orale à la conférence internationale 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Nara, Japon (2011).
- CO13** L'article [R8] a fait l'objet d'une communication orale à la conférence internationale E-MRS 2011 Fall Meeting, Pologne (2011).
- CO14** L'article [R13] a fait l'objet d'une communication orale à la conférence internationale 23th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 23), Utrecht, Pays-Bas (2009).
- CO15** L'article [R17] a fait l'objet d'une communication orale à la conférence internationale 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 22), Breckenridge (Colorado), Etats-Unis (2007).
- CO16** M.E. Gueunier-Farret, J.-P. Kleider, C. Longeaud; The modulated photocurrent technique: comparison of the high and low frequency regimes for the characterisation of bandgap states in thin films semiconductors, communication orale à a-SiNet Workshop, Delft, Pays-Bas (2005).

- CO17** | Les articles [R27] à [R28] ont fait l'objet de communications orales à la conférence internationale 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS 19), Nice, France (2001).

#### Posters (CP)

- CP1** | T. Desrues, I. Martin, S. De Vecchi, S. Abolmasov, D. Diouf, A. Lukyanov, P. Ortega, M. Colina, M. Versavel, M. Tusseau, F. Souche, T. Nychyporuk, M.E. Gueunier-Farret, D. Munoz, M. Lemiti, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, R. Alcubilla, Y. Sclumeberger, P. J. Ribeyron, Silicon heterojunctions for advanced rear contact solar cells: main results of the SHARCC project, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2013), Paris, France (2013).
- CP2** | S. Gaiaschi, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud, E.V. Johnson, P. Bulkin, P. Chapon, J.P. Kleider; RF power influence on structural and electrical properties of  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2013), Paris, France (2013).
- CP3** | I.P. Sobkowicz, P. Chatterjee, M.E. Gueunier-Farret, A. Salomon, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas; Coplanar conductance measurements and modeling to characterize surface passivation of c-Si wafer by a-Si:H, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2013), Paris, France (2013).
- CP4** | S. Gaiaschi, R. Ruggeri, E.V. Johnson, P. Bulkin, M.E. Gueunier-Farret, C. Longeaud, G. Mannino, J.P. Kleider; Caractérisations structurales et électriques de  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  déposés par RF-PECVD, 2e Journées Nationales du PhotoVoltaïque 2012 - JNPV 2012, France (2012).
- CP5** | R.Varache, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, L. Korte; Cellules photovoltaïques à heterojonction de silicium (c-Si/a-Si:H): modèle analytique et simulation numérique pour une optimisation des propriétés de l'émetteur, 2e Journées Nationales du PhotoVoltaïque - JNPV 2012, France (2012).
- CP6** | R. Varache R., H. Angermann, L. Korte, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Couche tampon d'oxyde de silicium pour des cellules à heterojonction de silicium, 2e Journées Nationales du PhotoVoltaïque - JNPV 2012, France (2012).
- CP7** | Les articles [R5] et [R6] ont fait l'objet de communications sous forme de posters à la conférence internationale 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Nara, Japon (2011).
- CP8** | D. Diouf, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Optimization of a-Si:H/c-Si heterointerfaces by 2D numerical simulations: influence of intrinsic a-Si:H buffer layer, E-MRS 2011 Spring Meeting, Nice, France (2011)
- CP9** | D. Diouf, J.P. Kleider, I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez; Nanowire solar cells using hydrogenated amorphous silicon: a modeling study, Journées Nationales PhotoVoltaïques JNPV 2011, France (2011).
- CP10** | M. Fruzzetti, J. Alvarez, I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, L. Yu, P Roca I Cabarrocas, C Morin, S. Perraud; Conductive-atomic force microscopy and Raman spectroscopy characterization of silicon nanowires, Journées Nationales PhotoVoltaïques- JNPV 2011, France (2011).

- CP11** M. Y. Soro, M. E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, J. P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas; Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rate, 1st Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, France (2010).
- CP12** I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, J.P. Kleider; Modeling of c-Si/a-Si:H nanowires based solar cells, 12th Euregional Workshop on Novel Concepts for Future Thin-Film Silicon Solar Cells, Delft (2010).
- CP13** Les articles [R15] et [R16] ont fait l'objet de communications sous forme de posters à la conférence internationale E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg, France (2007).
- CP14** L'article [R18] a fait l'objet d'une présentation sous forme de poster à la conférence internationale E-MRS Spring Meeting, Nice, France (2006).
- CP15** Les articles [R19] et [R20] ont fait l'objet de communications sous forme de posters à la conférence internationale 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 21), Lisbonne, Portugal (2005).
- CP16** M.E. Gueunier, C. Longeaud, J.P. Kleider; Density of states in the gap of a-Si:H and a-SiGe:H determined by the modulated photocurrent technique in the recombination regime, 2nd aSiNet workshop, Lisbonne, Portugal (2003).
- CP17** L'article [R26] a fait l'objet d'une communication sous forme de poster à la conférence internationale E-MRS 2002 Spring Meeting, Strasbourg, France (2002).
- CP18** Les articles [R29] à [R30] ont fait l'objet de communications orales à la conférence internationale 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS 19), Nice, France (2001).

---

***SYNTHESE DES ACTIVITES DE  
RECHERCHE***

---



# Chapitre I: Introduction générale

L'équipe Semiconducteurs en Couches Minces (SCM) dans laquelle je mène mes activités de recherche a développé une grande expertise dans le développement de techniques de caractérisation électrique avancée de matériaux et dispositifs photovoltaïques. Ces caractérisations sont généralement couplées à des modélisations à différents niveaux (calculs analytiques, simulation des techniques de caractérisation, simulation des performances de cellules solaires). Nos objectifs sont de mieux comprendre les phénomènes de transport électronique spécifiques à ces matériaux et dispositifs et d'apporter des pistes pour leur optimisation dans le cadre de collaborations avec des partenaires spécialisés dans leur fabrication. Cette activité transverse permet de couvrir différentes filières du photovoltaïque (PV) dont une vue d'ensemble est donnée sur la figure I.1.

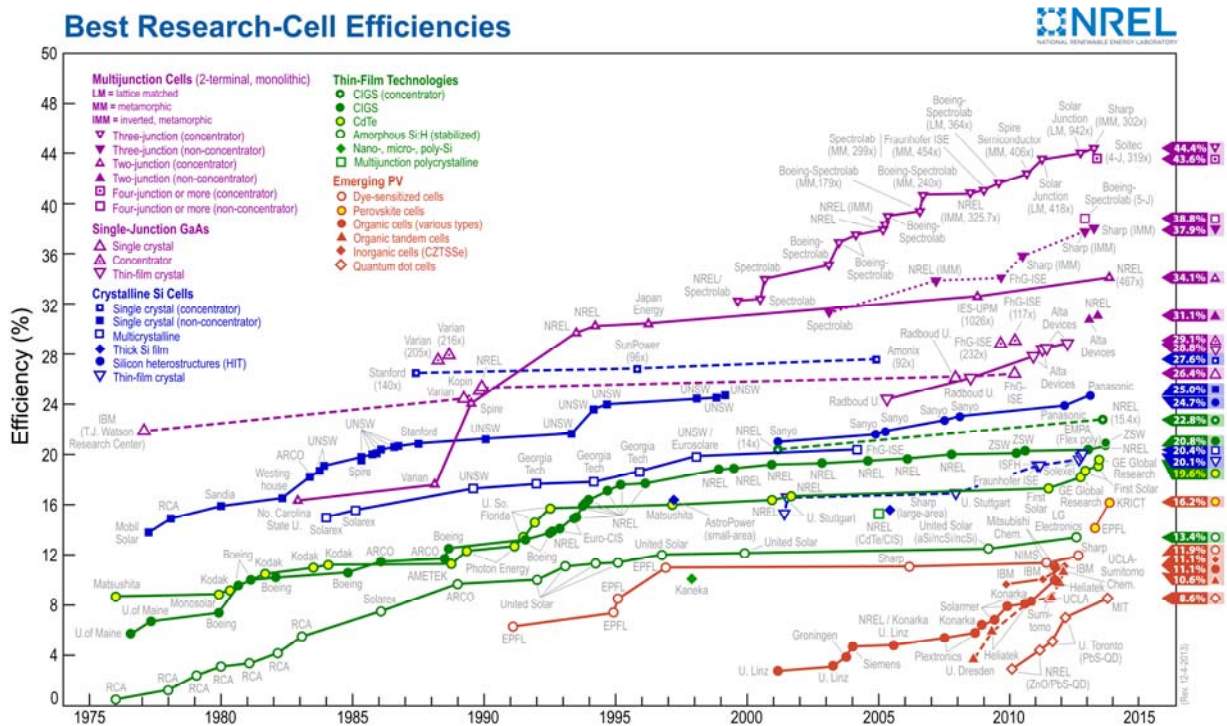


Figure I.1: Evolution des rendements des cellules photovoltaïques dans les différentes filières (Source: National Renewable Energy Laboratory (NREL)).

Dans ce cadre, mes travaux de recherche s'articulent autour de deux thématiques principales: les matériaux et dispositifs à base de silicium en couches minces et les hétérojonctions de silicium silicium cristallin/silicium amorphe.

La filière silicium en couches minces devant rester compétitive face à la filière du silicium cristallin massif, les efforts de recherche portent essentiellement sur l'augmentation des vitesses de dépôt du matériau (tout en gardant de bonnes propriétés électroniques) et sur l'augmentation des

rendements de conversion en modifiant les caractéristiques des matériaux ou les structures des cellules. La synthèse de mes travaux dans cette thématique fait l'objet du chapitre 2 de ce mémoire.

En outre, un lien a été établi entre les deux filières précédemment citées via la fabrication de cellules à hétérojonction de silicium qui présentent des rendements de conversion supérieurs à 24%. Nous avons développé de nouvelles techniques de caractérisation de ce type de cellules et nous nous intéressons plus particulièrement à l'interface entre le silicium cristallin et le silicium amorphe qui joue un rôle prépondérant dans l'obtention de hauts rendements. Ces travaux sont résumés dans le chapitre 3.

Enfin, dans ces deux domaines (silicium couches minces et hétérojonctions de silicium) la recherche est active pour définir de nouvelles géométries de cellules permettant de s'affranchir de certaines limitations (par exemple les phénomènes d'ombrage dans le cas de cellules à contacts arrières) ou d'augmenter le piégeage optique (nanofils de silicium). Pour ce type de structures innovantes, nous avons entre autres mené des travaux de modélisation que je résume dans le chapitre 4.

Pour chacun de ces chapitres, je présenterai brièvement le contexte et les objectifs de mes travaux. Néanmoins, pour plus de clarté, je donne dans le tableau ci-dessous les projets de recherche et les doctorants que j'ai co-encadrés, associés à chacune des thématiques présentées dans ce mémoire.

<b>Projets / Collaborations</b>	<b>Doctorants/ Post-doctorants</b>
<b>Matériaux à base de silicium en couches minces pour cellules PIN et tandem</b>	
Action Concertée Incitative TGVSICOMAT (Etude de couches minces de silicium déposées à très grande vitesse par la technique DECR pour le photovoltaïque dans l'habitat ): 2004-2007	
Projet ANR ATOS (Association Tandem Optimisées pour le Solaire): 2005-2008	Moussa Soro [Th1] Foudil Dadouche [Pdoc1]
Projet ANR CANASTA (Novel plasma processes for Carbon Alloyed NAnocrystalline Silicon TAndem thin film solar cells): 2011-2014	Sofia Gaiaschi [Th5]
<b>Hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H</b>	
Collaboration avec le HZB, Berlin	Renaud Varache [Th3]
Collaboration avec l'institut IOFFE, Saint-Petersbourg	Olga Maslova [Th4]
<b>Modélisation de structures innovantes pour le photovoltaïque</b>	
Projet ANR SHARCC (Silicon Heterojunction for Advanced Rear Contacts Cells): 2010-2013	Djicknoum Diouf [Pdoc2]
Projet ANR SMASH IBC <sup>2</sup> (Solar Modules with Advanced Silicon Heterojunction- Interdigitated Back Contact Cells): 2013-2016	
Projet ANR SIFLEX (Cellules photovoltaïques Silicium sur substrat flexible): 2009-2012	Irène Ngo [Th2]

## Chapitre II:

# Matériaux à base de silicium en couches minces pour cellules p-i-n et tandem

---

### II.1 Contexte et objectifs

Les semiconducteurs en couches minces, et notamment le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) présentent un intérêt tout particulier pour les applications photovoltaïques (PV) compte tenu du moindre coût de production en comparaison avec des technologies plus traditionnelles à base de silicium cristallin massif. En outre, le silicium amorphe hydrogéné a des avantages indéniables par rapport au silicium cristallin:

- une plus grande absorption dans la gamme des longueurs d'onde visibles. Ainsi, tandis que plusieurs dizaines de micromètres de c-Si sont nécessaires pour absorber l'essentiel du spectre solaire, une épaisseur de l'ordre du micron suffit dans le cas du a-Si:H, d'où le terme de "couches minces" pour ce type de matériau dans des applications photovoltaïques;
- des procédés de dépôt basse température possibles sur de grandes surfaces et sur des substrats bon marché tels que le verre.

Les dispositifs PV à base de couches minces de silicium sont constitués de cellules à simple jonction (diode p-i-n) ou de l'empilement monolithique de deux cellules p-i-n (cellules tandem), voire de trois cellules p-i-n (triple jonction). Dans le cas des cellules multijonctions, les matériaux constituant la couche i de chaque cellule ont des gaps différents (de plus en plus faible de l'avant à l'arrière du dispositif) pour optimiser l'absorption du spectre solaire: les photons qui n'ont pas été absorbés par la cellule avant (matériau de plus grand gap) pourront l'être par la (les) cellule(s) arrière(s) de gap plus faible. Parmi les matériaux pouvant constituer la cellule arrière d'une cellule tandem, la cellule avant étant à base de a-Si:H, on peut notamment citer le silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) ou les alliages silicium-germanium (a-SiGe:H) (qui ont fait l'objet de ma thèse). La figure I.1 donne une représentation schématique d'une cellule p-i-n simple à base de a-Si:H et d'une cellule tandem micromorphe (a-Si:H/  $\mu\text{c-Si:H}$ ). Aujourd'hui, les meilleurs rendements stabilisés sont de 10,1% pour des cellules p-i-n à base de a-Si:H ( $1\text{cm}^2$ ) [1], 12,3% sur des cellules micromorphes a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  [2] et 13,4% sur des cellules triples a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$  [3].

Toutefois, le rendement maximum des cellules à base de a-Si:H, pour des tailles significatives, reste limité, notamment parce que le silicium amorphe souffre d'un effet de vieillissement sous lumière lié à l'instabilité de l'hydrogène dans sa structure. Cet effet lié à la création de défauts métastables est appelé effet Staebler-Wronski [4]. Or, dans une cellule tandem, la qualité de la cellule avant est déterminante pour les performances du dispositif: elle est directement exposée au rayonnement solaire et contribue ainsi pour une grande part à l'association tandem mais est d'autant plus sensible à l'effet Staebler-Wronski. De plus, les performances d'une telle cellule étant directement liées à la qualité de la couche non dopée (couche i), il est nécessaire de déposer des couches non dopées présentant les meilleures propriétés électroniques et de transport possibles.



Ainsi, les objectifs principaux de la recherche dans la filière couches minces pour le PV portent à la fois sur l'obtention de matériaux présentant de bonnes propriétés électroniques et peu sensibles à l'effet Staebler-Wronski et sur l'augmentation des vitesses de dépôt pour réduire fortement les coûts de production afin que cette filière reste compétitive par rapport à la filière du silicium cristallin massif.

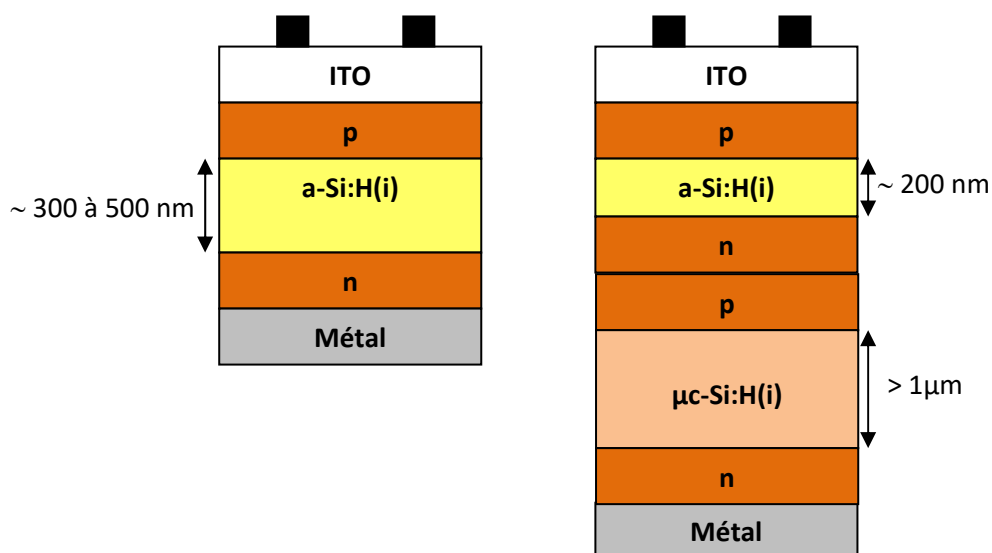


Figure II.1: Représentation schématique d'une cellule p-i-n simple à base de a-Si:H et d'une cellule tandem micromorphe. Les couches p et n sont généralement réalisées à partir de a-SiC:H et ont une épaisseur de l'ordre de 20 nm.

Depuis de nombreuses années, une collaboration étroite entre notre équipe et le LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces) de l'Ecole Polytechnique a permis d'avancer dans ces objectifs. A la fin des années 90, le LPICM dépose du silicium par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) dans des conditions de haute pression et à partir d'un mélange de 97% d'hydrogène et 3% de silane correspondant à des conditions de dépôt proches de la formation des poudres. Le matériau obtenu est un matériau nanostructuré qui consiste en des agrégats de silicium et/ou cristallites incorporés au sein d'une matrice amorphe relaxée [5]. Ce matériau, appelé silicium polymorphe hydrogéné (pm-Si:H), a fait l'objet de nombreuses études. Il présente notamment de meilleures propriétés électroniques et de transport que le a-Si:H et est plus stable à l'effet Staebler-Wronski [6] [7] [8] [9]. En outre, alors que la vitesse de dépôt du silicium amorphe classique est inférieure à 1 Å/s, des vitesses proches de 10 Å/s et supérieures à 30 Å/s ont pu être obtenues respectivement par les techniques RF-PECVD (Radio Frequency PECVD) et DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance). Dans le cadre des projets TGVSIOMAT et ATOS, il a été montré que, par un bon choix des conditions de dépôt, des couches de silicium amorphe (a-Si:H) et polymorphe (pm-Si:H) déposées à grande vitesse présentaient des propriétés électroniques comparables ou supérieures à celles du silicium amorphe standard déposé à moins de 1 Å/s [R15] [R16] [R17] [R18] [R20]. Cependant, en dépit des améliorations progressives de la technologie du

silicium en couche mince, le concept de cellule micromorphe continue d'être limité par la vitesse de dépôt lente du silicium microcristallin ou nanocristallin (silicium microcristallin avec des tailles de grain inférieures à 10 nm), en plus de la dégradation du a-Si:H sous exposition prolongée à la lumière. Dans le cadre de la thèse de Sofia Gaiaschi et du projet ANR Canasta, nous essayons de synthétiser des alliages silicium-carbone microcristallins ou nanocristallins qui viendraient remplacer le a-Si:H dans des cellules micromorphes en utilisant deux techniques de dépôt plasma, la technique RF-PECVD et la technique Taylor Voltage Waveform récemment développée au LPICM.

Dans la suite de ce chapitre, je présenterai brièvement les techniques développées et mises en œuvre pour la caractérisation des couches minces de silicium, puis les principaux résultats expérimentaux et de modélisation que nous avons obtenus sur du silicium amorphe ou polymorphe déposé à grande vitesse et sur l'étude de nouveaux alliages  $\mu\text{c-SiC:H}$ .

## **II.2 Techniques de caractérisation**

Compte tenu de la structure désordonnée du silicium amorphe, des techniques de caractérisation spécifiques doivent être développées pour l'analyse des propriétés électriques, de transport et liées aux défauts électriquement actifs de ce matériau.

De nombreuses techniques complémentaires ont été développées dans notre équipe. Elles s'appliquent soit à des structures coplanaires (le matériau est déposé sur un substrat isolant tel que du verre de type Corning et deux électrodes en aluminium ou en chrome espacées de 1 ou 2 mm sont déposées à travers un masque par évaporation d'une cible par effet Joule) soit à des structures transverses de type diode Schottky. D'autres techniques d'analyse structurale de laboratoires partenaires ont également été mises en œuvre mais ne sont pas décrites ici.

Je ne détaillerai pas l'ensemble de ces techniques mais indiquerai les propriétés que l'on peut en extraire, les principes détaillés pourront être trouvés dans les références mentionnées.

### ***Caractérisation des propriétés électroniques et de transport des couches minces Si***

- La spectroscopie par interférométrie laser (SSPG pour Steady-State Photocarrier Grating) permet de déterminer la longueur de diffusion ambipolaire  $L_d$  de matériaux désordonnés pour lesquels  $L_d$  est inférieure à quelques micromètres. Pour les matériaux étudiés, le transport ambipolaire est limité par les trous qui sont les porteurs minoritaires, la longueur de diffusion ambipolaire correspond à la longueur de diffusion des trous. Les études menées sur le silicium amorphe ont systématiquement montré une très bonne corrélation entre la mesure de  $L_d$  pour le matériau et les performances d'une cellule p-i-n à base de ce même matériau: une valeur élevée de  $L_d$  (~200 nm pour pm-Si:H) est associée à une cellule p-i-n ayant un bon rendement (>8%), une faible valeur de  $L_d$  conduit à de mauvaises performances de cellule.

Le principe détaillé de cette technique est notamment décrit dans les références [10] [11] [12] [13].

- Les mesures de conductivité électrique en régime stationnaire sont effectuées sur des échantillons en configuration coplanaire à l'obscurité (DC pour Dark Conductivity) et sous lumière (SSPC pour Steady-State PhotoConductivity). L'échantillon est placé dans un cryostat sous vide ( $<10^{-5}$  mbar), polarisé par une source de tension continue en régime ohmique et le courant à l'obscurité ou

sous lumière est mesuré dans une plage de température qui peut s'étendre entre 90 et 450K. Pour la SSPC, la source lumineuse est issue d'un système de diodes électroluminescentes (DEL) délivrant un flux homogène monochromatique (typiquement  $\lambda=640$  nm) pouvant varier entre  $10^{12}$  et  $10^{15}$   $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces mesures permettent de remonter à la conductivité à l'obscurité  $\sigma_d$  et son énergie d'activation  $E_a$ , à la photoconductivité  $\sigma_{ph}$  et au produit mobilité-durée de vie  $\mu\tau$  des porteurs majoritaires (électrons pour les matériaux étudiés).

### **Caractérisation optique**

La technique du photocourant constant CPM (Constant Photocurrent Method) permet d'accéder aux faibles valeurs du coefficient d'absorption optique  $\alpha$ . Par exemple, dans le proche infra-rouge,  $\alpha$  peut atteindre des valeurs proches de  $10^{-2}$   $\text{cm}^{-1}$  pour le a-Si :H. Or pour des échantillons de faible épaisseur ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) il n'est pas possible de déterminer avec une précision suffisante les valeurs de  $\alpha$  inférieures à  $10^2$   $\text{cm}^{-1}$  avec les techniques de transmission optique. Afin d'obtenir le spectre d'absorption du matériau étudié, les spectres de CPM sont calibrés sur des mesures de transmission optique. Cette technique est notamment décrite dans [14].

### **Caractérisation des propriétés liées aux défauts électriquement actifs**

- La technique du photocourant modulé (MPC pour Modulated PhotoCurrent) est une technique puissante permettant de caractériser une partie de la densité d'états dans la bande interdite de semiconducteurs en couches minces. La distribution énergétique des états au-dessus (au-dessous) du niveau de Fermi peut être déduite des mesures de MPC pour les semiconducteurs dont les électrons (trous) sont les porteurs majoritaires. L'échantillon est placé dans un cryostat sous vide ( $<10^{-5}$  mbar), polarisé par une source de tension continue en régime ohmique et éclairé par une source lumineuse issue de DEL composée d'un flux lumineux continu auquel est superposée une composante alternative dont la fréquence varie de 1Hz à 40kHz. Le photocourant obtenu est alors une fonction périodique du temps, déphasée de  $\phi$  par rapport à la lumière d'excitation. Cette différence de phase est due aux interactions des porteurs libres engendrés par la lumière avec les états localisés de la bande interdite. La connaissance de  $\phi$  et de l'amplitude du photocourant permet alors de remonter à la densité d'états dans la bande interdite du matériau [15] [16]. Deux régimes de fréquences ont été mis en évidence [17] [18]: le régime haute fréquence (HF), pour lequel le déphasage et l'amplitude du photocourant modulé sont déterminés par les procédés de piégeage et dépiégeage des porteurs, et le régime basse fréquence (BF), pour lequel le déphasage est très faible et le photocourant modulé est lié à la recombinaison des porteurs. En général le régime HF est utilisé mais quelques analyses ont montré que la transition entre le régime BF et HF permet d'estimer le coefficient de capture, et plus récemment qu'il était également possible de remonter à la densité d'états du matériau à partir du régime BF [19][R25]. Dans le cas des mesures en régime HF, l'allure de la densité d'états est donnée par l'enveloppe supérieure du spectre reconstruit à partir des données de MPC en fréquence et en température. Pour les matériaux étudiés, pour lesquels les électrons sont les porteurs majoritaires, les valeurs de densité d'états sont proportionnelles au rapport  $c_n/\mu_n$  où  $c_n$  est le coefficient de capture des électrons et  $\mu_n$  la mobilité des électrons dans les états étendus. Les courbes de densité d'états reconstruites à partir des données de MPC sont donc tracées pour un couple de valeurs ( $c_n, \mu_n$ ) et permettent de comparer plusieurs échantillons d'une même série ou un

échantillon à plusieurs stades (après dépôt, après vieillissement prolongé sous lumière, après recuit). Pour les matériaux tels que a-Si:H ou pm-Si:H, on choisit généralement  $c_n = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\mu_n = 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- La technique de spectroscopie d'admittance est réalisée sur des échantillons en configuration transverse de type diode Schottky (contact métal/semiconducteur) et permet notamment de remonter à la densité d'états au niveau de Fermi du semiconducteur. La diode Schottky est placée dans un cryostat sous vide et une polarisation composée d'une tension continue (généralement polarisation inverse de l'ordre de -0.1V) et alternative de faible amplitude (~20 mV) est appliquée. Une spectroscopie d'admittance en fréquence (36 fréquences entre 20Hz et 1MHz) et en température (de 450K à 300K par pas de 5 ou 10K) est effectuée. Cette technique est notamment développée dans les références [20] [21].

## **II.3 Grandes vitesses de dépôt du silicium amorphe et polymorphe**

### **II.3.1 Objectifs des projets TGVSICOMAT et ATOS**

Le projet TGVSICOMAT a démarré en 2004 pour une durée de 3 ans et visait le dépôt de couches minces de silicium amorphe (a-Si:H) et microcristallin ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) à très grande vitesse. Dans le cadre d'une collaboration avec la société Dow Corning, le LPICM avait entrepris en 2003 de déposer des cellules solaires par la technique DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance) permettant d'obtenir des grandes vitesses de dépôt pour ces matériaux (~50Å/s), tout en évitant les problèmes de formation de poudres que l'on rencontre par la voie classique de dépôt par plasma radio-fréquence (RF-PECVD). Des cellules p-i-n à base de a-Si:H avec des rendements proches de 5% et un temps de dépôt divisé par 60 par rapport aux cellules classiques produites par plasma RF avaient ainsi été obtenues. L'amélioration des propriétés des matériaux pour augmenter les rendements des cellules a motivé l'élaboration du projet TGVSICOMAT. A l'issue de ce projet, les recherches se sont poursuivies dans le cadre du projet ATOS au cours duquel, pour les dépôts à grande vitesse, la technique classique RF-PECVD a été utilisée pour le pm-Si:H et la technique DECR pour le  $\mu\text{c-Si:H}$ .

Le projet ATOS avait pour objectif de développer une nouvelle filière de cellules PV en couches minces de silicium à partir de solutions de type tandem micromorphe à électrodes intermédiaires innovantes (cellules tandem 4 fils). Nos travaux ont porté sur (i) la caractérisation de couches minces de pm-Si:H déposées à des vitesses supérieures à 5 Å/s, et (ii) les aspects "système" et l'association intelligente des cellules et des modules pour une meilleure commande et une meilleure utilisation de la puissance maximale disponible (en collaboration avec l'équipe Conception Commande et Diagnostic du LGEP).

### **II.3.2. Caractérisation de couches minces a-Si:H et pm-Si:H déposées à grande vitesse**

Plusieurs séries d'échantillons de a-Si:H déposés par la technique DECR ou de pm-Si:H déposés par RF-PECVD à grande vitesse ont été caractérisées afin d'identifier les conditions de dépôt optimales pour obtenir un matériau stable et présentant des propriétés électroniques et de transport comparables- voire meilleures, à celles du a-Si:H "device grade" ou du pm-Si:H déposés à des vitesses de l'ordre de 1Å/s.

### II.3.2.a Dépôts à grande vitesse par la technique DECR

Des vitesses de dépôt comprises entre 25 Å/s et 38 Å/s ont pu être atteintes par la technique DECR pour le dépôt de couches de silicium amorphe (a-Si:H) d'épaisseur comprise entre 0,1 et 5 µm. L'ensemble des caractérisations électriques effectuées sur ces échantillons a montré que les couches les plus épaisses (épaisseur  $d > 0,5\mu\text{m}$ ) présentaient de bonnes propriétés électroniques. Ces propriétés sont néanmoins dégradées dès lors que les couches déposées ont des épaisseurs inférieures à 0,5 µm. Ce point est illustré sur la II.2 qui présente les spectres de densité d'états au-dessus du niveau de Fermi reconstruits à partir des mesures de MPC pour un échantillon mince (0.2 µm) et un échantillon épais (4,3 µm) déposés à 28 Å/s. La densité d'états d'un échantillon de silicium polymorphe d'épaisseur 3,3 µm ayant de très bonnes propriétés électroniques est également donnée sur cette figure à titre de comparaison. L'échantillon DECR le plus épais a une densité d'états sensiblement supérieure (d'un facteur 2 environ) à celle de l'échantillon pm-Si:H. Pour l'échantillon le plus mince, la densité d'états profonds est supérieure d'au moins un ordre de grandeur à celle de l'échantillon épais.

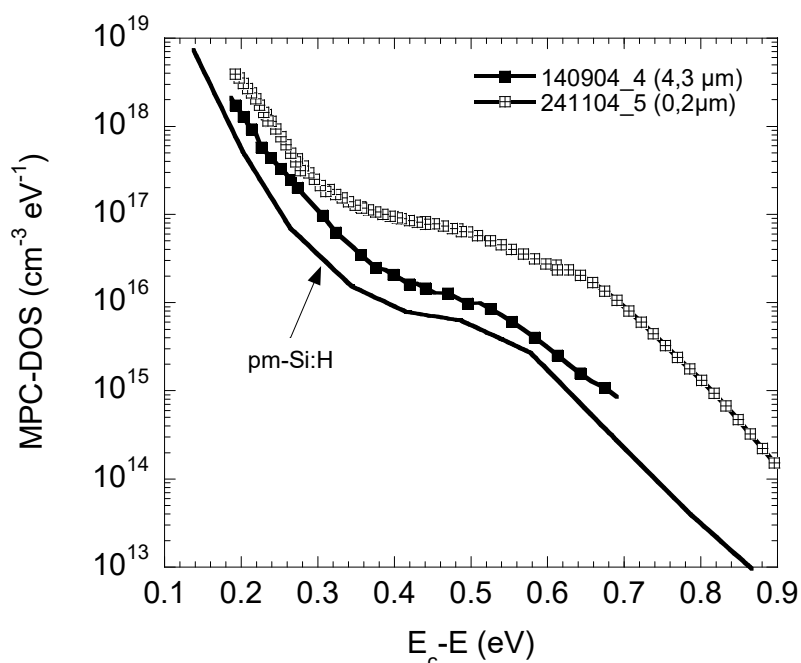


Figure II.2 : Densité d'états (MPC-DOS) au-dessus du niveau de Fermi reconstruite à partir des mesures de photocourant modulé pour deux échantillons déposés à 28 Å/s d'épaisseur 0,2 µm et 4,3 µm. A titre de comparaison, la densité d'états d'un échantillon de silicium polymorphe de très bonne qualité électronique est également donnée sur cette figure.

Ces résultats sont corrélés avec les propriétés de transport (longueur de diffusion et produit mobilité-durée de vie des électrons) de deux séries d'échantillons DECR données sur la figure II.3. L'épaisseur de la couche intrinsèque des cellules p-i-n à base de silicium amorphe étant généralement inférieure à 0,5 µm, il est nécessaire d'obtenir des couches minces de meilleure qualité. Une amélioration du couplage thermique lors du dépôt par collage de l'échantillon au porte-substrat (série 2 sur la figure II.3) a permis d'améliorer sensiblement les propriétés des échantillons

très minces sans pour autant atteindre les propriétés de transport des films plus épais. De ce fait, le rendement des cellules p-i-n à base de a-Si:H déposées par DECR est resté limité à 6%. Dans le projet ATOS, les dépôts à grande vitesse de couches a-Si:H et pm-Si:H ont donc été réalisés par RF-PECVD, la technique DECR étant utilisée pour les dépôts de  $\mu\text{c-Si:H}$  à grande vitesse ( $\sim 25 \text{ \AA/s}$ ).

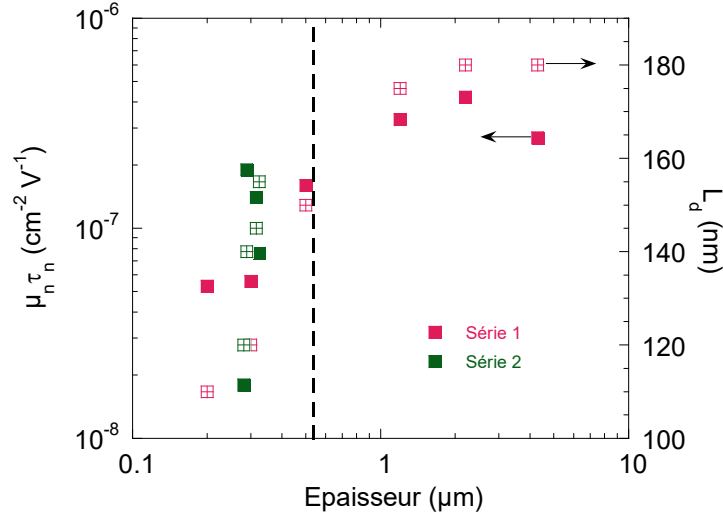


Figure II.3: Produit mobilité-durée de vie des électrons ( $\mu_n \tau_n$ ) et longueur de diffusion ambipolaire ( $L_d$ ) en fonction de l'épaisseur d'échantillons a-Si:H déposés par DECR à grande vitesse. Pour la série 2, le couplage thermique entre le substrat et le porte-substrat lors du dépôt a été amélioré.

### II.3.2.b Dépôts à grande vitesse par RF-PECVD

Le remplacement du silicium amorphe hydrogéné par du silicium polymorphe, plus stable, déposé par RF PECVD à des vitesses de l'ordre de 5 à 10  $\text{\AA/s}$  tout en gardant un rendement élevé des cellules (10%) et des modules (8%) constituait un des axes de recherche du projet ATOS. La microstructure du matériau dépendant fortement des conditions de dépôt, il était important de vérifier la nature polymorphe des films déposés à grande vitesse. Pour ce faire, les propriétés structurales des couches ont été étudiées à l'aide des spectroscopies Raman et Infrarouge par transformée de Fourier. Ces mesures ont mis en évidence des particularités du silicium polymorphe déposé à 8-10  $\text{\AA/s}$  par rapport au silicium amorphe standard:

(i) pour correctement reproduire le spectre Raman du pm-Si:H, il est nécessaire d'ajouter un pic à  $500 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au spectre mesuré sur a-Si:H qualifié de pic "intermédiaire" car situé entre celui de la phase amorphe ( $480 \text{ cm}^{-1}$ ) et celui de la phase cristalline ( $517 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans la littérature, la présence de ce pic est interprétée comme étant liée à une phase intermédiaire entre les phases amorphe et cristalline ("medium range order") [22] ou à la présence de nanocristallites de taille inférieure à 10 nm [23].

(ii) En spectroscopie IR, le mode de bending ( $875 \text{ cm}^{-1}$ ) de l'échantillon pm-Si:H ne présente pas de doublet à  $840$  et  $890 \text{ cm}^{-1}$  comme c'est le cas pour du a-Si:H standard. En outre, la décomposition du mode d'étirement avec 2 bandes centrées sur  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (liaisons SiH) et  $2090 \text{ cm}^{-1}$  (liaisons SiH<sub>n</sub>) comme dans le a-Si:H standard n'est pas suffisante pour reproduire correctement le spectre obtenu expérimentalement. Il est en effet nécessaire d'ajouter une bande centrée sur  $2030 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux

caractéristiques avaient également été observées sur du pm-Si:H déposé à basse vitesse [24] et sont la signature de la nature polymorphe de ces couches déposées à grande vitesse.

Pour tous les échantillons, la conductivité à l'obscurité à 303K est de l'ordre de  $1$  à  $5 \times 10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup> et l'énergie d'activation entre 0,7 et 0,9 eV, qui sont des valeurs caractéristiques d'échantillons non dopés. Le produit mobilité-durée de vie des électrons et la longueur de diffusion ambipolaire ont été mesurés à l'état initial ("As-Deposited") et après vieillissement prolongé sous lumière ("LS") afin d'évaluer la stabilité des matériaux. Les résultats de mesure sont présentés sur la figure II.4 en fonction de l'épaisseur des échantillons.

Ces propriétés sont comparables-voire supérieures, à celles de a-Si:H standard de bonne qualité déposé à 1Å/s, avec néanmoins une dispersion des valeurs pour les échantillons les plus minces (épaisseur < 1 μm). Les propriétés liées aux défauts électriquement actifs sont particulièrement intéressantes: les spectres de densité d'états reconstruits à partir de mesures de MPC sont (i) très comparables entre eux quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon et (ii) comparables au spectre de densité d'états d'un échantillon pm-Si:H déposé à 1Å/s et présentant de très bonnes propriétés électroniques. Ces résultats sont présentés sur la figure II.5. Ils ont été confirmés par des mesures de capacité en fonction de la fréquence et de la température sur une diode Schottky à base de pm-Si:H déposé à grande vitesse, dont nous avons déduit une longueur de Debye  $L_D=1,12 \pm 0,02$  μm et une densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)=(4,9 \pm 0,2) \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>. eV<sup>-1</sup>. Il s'agit de la plus faible valeur de densité d'états mesurée sur du silicium en couches minces en référence à la littérature et à nos travaux antérieurs, ce qui confirme la très bonne qualité électronique de ces films.

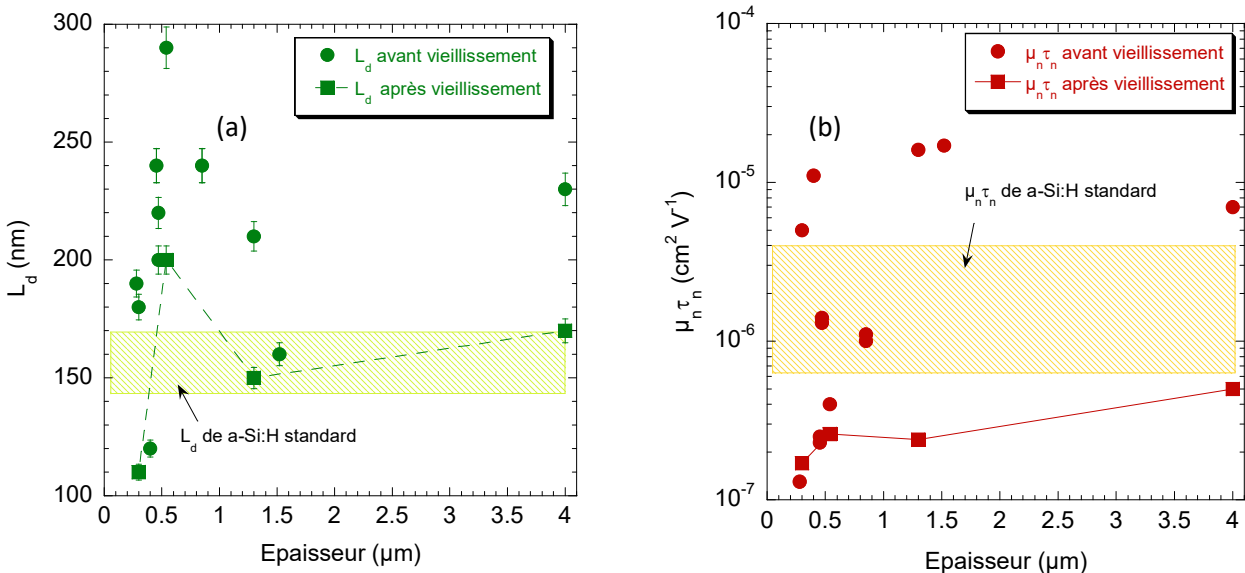


Figure II.4: (a) Longueur de diffusion ambipolaire  $L_d$  et (b) produit mobilité-durée de vie des électrons  $\mu_n \tau_n$  en fonction de l'épaisseur d'échantillons pm-Si:H déposés à des vitesses de l'ordre de 8Å/s avant et après vieillissement prolongé sous lumière. La plage de valeur correspondant à du a-Si:H standard déposé à 1Å/s est hachurée à titre indicatif.

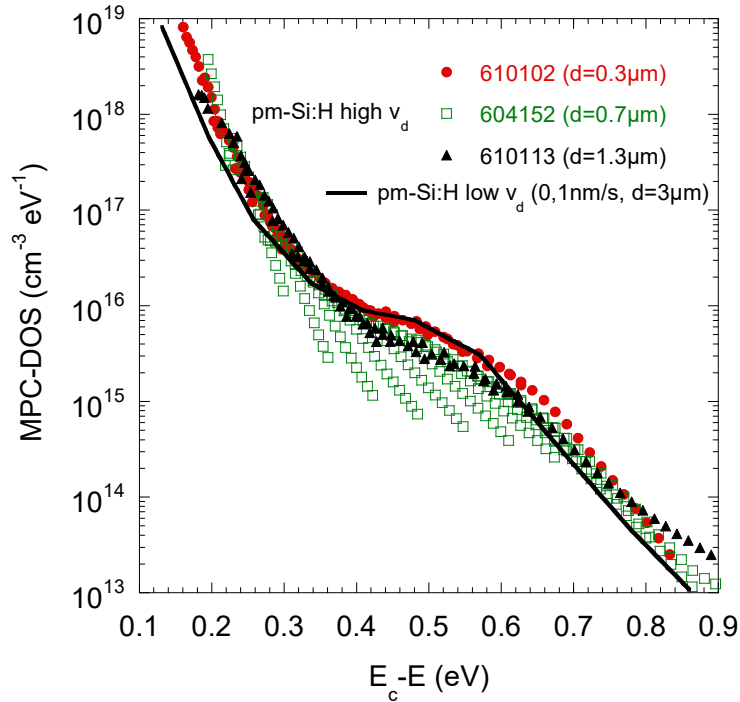


Figure II.5: Densité d'états (MPC-DOS) reconstruite à partir des données de MPC pour des échantillons pm-Si:H d'épaisseurs différentes déposés à grande vitesse ( $\sim 8 \text{ \AA/s}$ ). La MPC-DOS d'un échantillon pm-Si:H de très bonne qualité électronique déposé à  $1 \text{ \AA/s}$  est donnée à titre de comparaison.

Enfin, les mesures de CPM calibrées sur les mesures de transmission optique ont mis en évidence:

- des valeurs relativement élevées de  $\alpha(E)$  aux basses énergies, et de l'énergie d'Urbach  $E_u$  ( $45 \leq E_u$  (meV)  $\leq 60$ ), valeurs surprenantes compte tenu des bonnes propriétés électriques des ces échantillons. De telles valeurs sont généralement associées à des matériaux de mauvaise qualité électronique présentant une densité de défauts dans le gap importante et des propriétés de transport médiocres:

- une augmentation des valeurs de  $\alpha(E)$  aux basses énergies et de  $E_u$  avec l'épaisseur des films, avec, pour le film le plus épais ( $4 \mu\text{m}$ ) un coefficient d'absorption qui se rapproche du coefficient d'absorption du silicium cristallin.

Ces observations suggèrent la présence de nanocristaux et/ou nanoparticules de silicium dans la matrice amorphe qui peuvent être à l'origine d'une absorption supplémentaire indépendante des états du gap, et d'une modification du désordre du matériau conduisant de fait à des valeurs élevées de  $\alpha(E)$  aux basses énergies et de  $E_u$ . Les résultats ne peuvent alors plus être interprétés comme caractéristiques du désordre et de la densité de défauts du matériau comme dans le cas d'une couche de silicium amorphe homogène. Cet effet est d'autant plus marqué pour les couches épaisses avec l'augmentation de nombre de nanocristaux/particules.

La caractérisation des couches minces de pm-Si:H déposées à des vitesses supérieures à  $8 \text{ \AA/s}$  a ainsi permis de montrer d'une part la nature polymorphe des films, et d'autre part des propriétés électroniques comparables voire supérieures à celles du silicium amorphe standard. Les cellules p-i-n et les modules pm-Si:H grande vitesse ont été déposés dans le cadre du projet ATOS: un rendement de 9% a pu être atteint comme l'illustre la figure II.6.



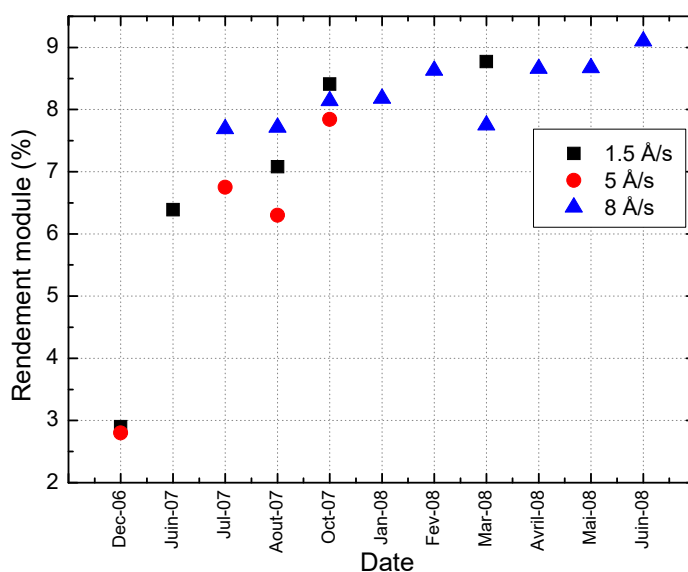


Figure II.6: Evolution du rendement avec le temps pour trois modules de pm-Si:H déposé à 1,5 Å/s, 5 Å/s et 8 Å/s. Les rendements ont été améliorés au fur et à mesure que les conditions de dépôt ont été maîtrisées.

#### II.4 Alliages $\mu\text{-SiC:H}$ : une alternative au silicium amorphe?

En dépit des améliorations progressives de la technologie du silicium en couche mince, le concept de cellule tandem micromorphe continue d'être limité par deux facteurs : (1) l'effet Staebler-Wronski du a-Si:H et (2) la vitesse de dépôt lente du silicium  $\mu\text{-Si:H}$  ou nc-Si:H. Les objectifs du projet ANR Canasta visent à surmonter ces difficultés via la synthèse d'alliages silicium-carbone micro- ou nano-cristallins ( $\mu\text{-SiC:H}$  ou nc-SiC:H) qui viendraient remplacer le a-Si:H de la cellule avant et via l'augmentation de la vitesse de dépôt du  $\mu\text{-Si:H}$  ou nc-Si:H. Pour remplir ces deux objectifs, la technique de dépôt Taylor Voltage Waveform (TVW) [25] a notamment été développée au LPICM. Il sera intéressant de remplacer le a-Si:H de la cellule avant d'une tandem par ces alliages  $\mu\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$  s'ils présentent des propriétés de transport et électriques équivalentes à celle du a-Si:H et s'ils ne sont pas sensibles au vieillissement sous lumière. Initialement, la technique de dépôt TVW a été utilisée pour obtenir un plasma haute densité avec un faible bombardement ionique permettant d'obtenir de grandes vitesses de dépôt. Le bombardement ionique à la surface du substrat peut être contrôlé par la forme d'onde de la tension d'excitation dont le spectre en fréquence est constitué d'une fréquence fondamentale de 13,56 MHz et de 3 harmoniques; seule la phase change (0 ou  $\pi$ ) conduisant à des formes de type "peaks" ou "valleys".

Les dépôts d'alliages SiC ont été réalisés par les techniques RF-PECVD et TVW. Dans la mesure où il s'agit d'un matériau relativement nouveau et pour lequel les conditions optimales de dépôt ne sont pas connues (d'autant que la technique de dépôt TVW est également "nouvelle"), de nombreuses séries d'échantillons ont été déposées avec différents paramètres de dépôt pour étudier l'influence

du taux de méthane, de la puissance RF, de la présence d'une "seed layer" pour favoriser la croissance microcristalline, ou de la présence de SiF<sub>4</sub> lors du dépôt sur les propriétés des matériaux. Les échantillons ont été caractérisés sur le plan structural à l'aide des techniques Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (RF- GDOES), de spectroscopie Raman et Infra-Rouge, d'Atomic Force Microscopy (AFM) et de microscopie électronique en transmission (TEM). Les propriétés électroniques ont été caractérisées par les techniques DC, SSPC, SSPG et MPC.

Les premiers échantillons  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ont été déposés par la technique RF-PECVD à des puissances de 20W (113 mW/cm<sup>2</sup>) et 40W (226 mW/cm<sup>2</sup>). Le matériau est alors constitué de cristallites de silicium de taille submicronique dans une matrice SiC amorphe (a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>) [26]. Des échantillons ont également été déposés par TVW avec une excitation de type "peaks" et "valleys". Les mesures AFM ont montré que les échantillons "valleys" étaient très rugueux et inhomogènes, ils n'ont pas été caractérisés électriquement. Nous avons pu mettre en évidence plusieurs caractéristiques:

- l'augmentation du flux de méthane CH<sub>4</sub> lors du dépôt conduit à un matériau de plus en plus amorphe avec une large gamme de fraction cristalline (de 25 à 65%) pour les échantillons déposés à 40W. Ceci est illustré par les spectres Raman de la figure II.7 sur lesquels on observe le pic à 520 cm<sup>-1</sup> caractéristique du silicium cristallin pour tous les échantillons et l'augmentation de la bande à 480 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la phase amorphe lorsque le flux de méthane augmente de 1,1 sccm à 1,4 sccm.
- Les analyses TEM ont montré que le carbone était incorporé dans la matrice amorphe. Dans le cas des dépôts par RF-PECVD, le rapport carbone sur silicium ( $R=[\text{C}]/[\text{Si}]$ , déterminé par GDOES) augmente avec le flux de méthane alors qu'aucune tendance particulière n'est observée dans le cas des échantillons TVW. L'ensemble des propriétés mesurées sur les échantillons TVW restent d'ailleurs inchangées, ce qui nous laisse supposer que les variations du flux de méthane lors des dépôts n'étaient pas suffisamment importantes pour entraîner une variation significative de l'incorporation de carbone dans le matériau.
- Pour les dépôts par RF-PECVD, une augmentation de R de 3 à 7% entraîne une augmentation du gap optique déterminé par des mesures d'ellipsométrie de 1,5 à 1,7 eV. Cette variation peut être liée à la diminution de la fraction cristalline.

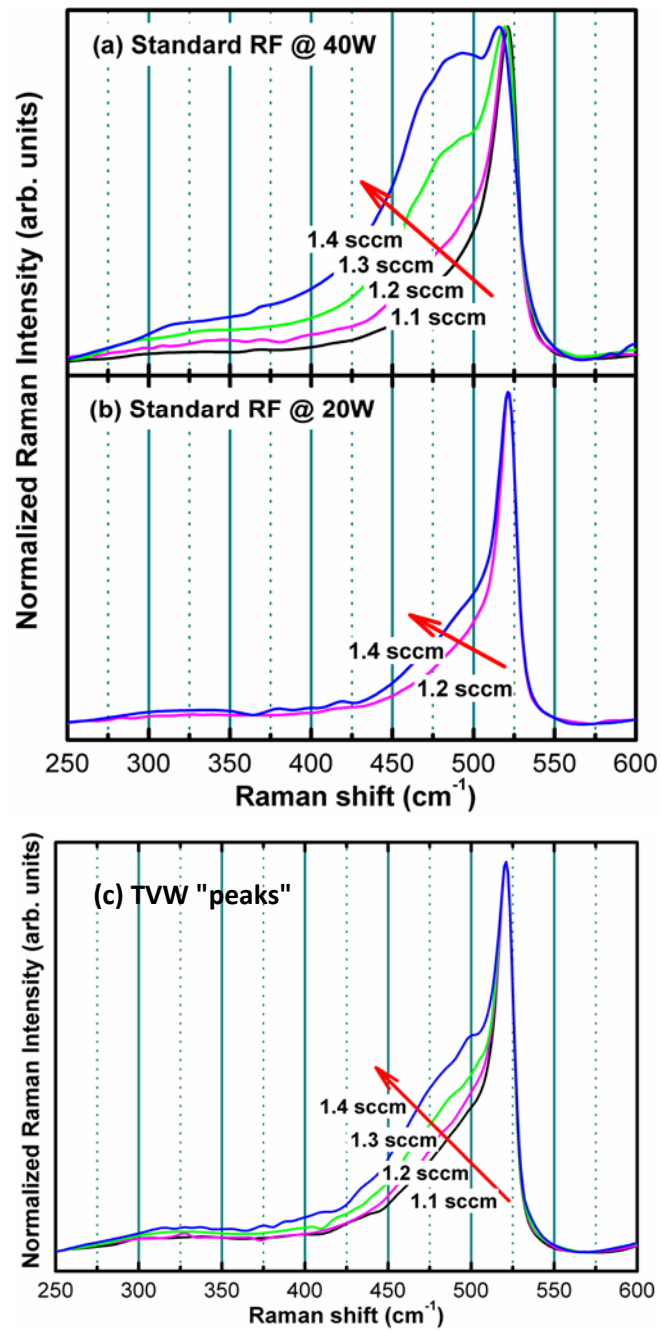


Figure II.7: Spectres Raman d'échantillons déposés par RF-PECVD à 40W (a) et 20W (b) et par la technique TVW "peaks" (c) pour différents flux de méthane (de 1,1 à 1,4 sccm).

- Les mesures de conductivité à l'obscurité, de photoconductivité et de longueur de diffusion ambipolaire sont présentées sur la figure II.8 en fonction de la fraction cristalline et comparées à celles d'un échantillon a-Si:H de bonne qualité électronique. Pour les dépôts RF-PECVD, l'augmentation de la fraction cristalline conduit à un comportement de matériau dopé que nous ne savons pas encore expliquer. Néanmoins, ces résultats expérimentaux, complétés par des mesures de MPC montrent que les échantillons déposés par RF-PECVD ont des propriétés électriques qui en font de bons candidats pour des applications PV.

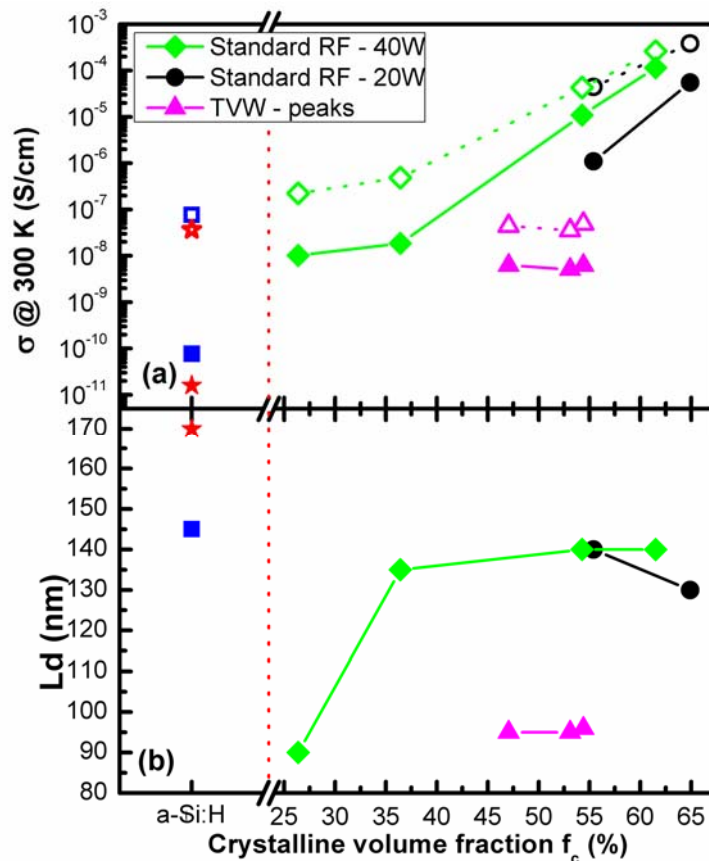


Figure II.8: (a) Photoconductivité (symboles vides), conductivité à l'obscurité (symboles pleins) et (b) longueur de diffusion ambipolaire des échantillons déposés par RF-PECVD à 40W et 20W et par la technique TVW "peaks". Ces propriétés de transport sont comparées à celles d'un échantillon a-Si:H déposé par RF-PECVD (carré bleu) et TVW (étoile rouge).

Des premières diodes (n-i-p) ont été réalisées sur du ZnO texturé comme contact arrière, une couche d'ITO pour le contact avant et du silicium microcristallin dopé pour les couche p et n, la couche i étant réalisée avec nos alliages. Aucune optimisation particulière (au niveau de couches dopées, des interfaces, pas de réflecteur arrière...) n'a été effectuée pour le moment. Bien que les rendements obtenus soient très faibles (2-3 %), nous observons des tendances intéressantes: alors que les matériaux déposés par TVW montrent des propriétés électriques a priori moins bonnes que les alliages déposés par RF-PECVD, les diodes correspondantes ont des performances très comparables comme le montre la figure II.9. Une explication possible est le plus faible bombardement ionique lors du dépôt TVW qui permettrait de moins dégrader les interfaces par rapport au dépôt par PECVD,

mais ce point reste à approfondir. La tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) des cellules avec la couche  $i$  déposée par RF-PECVD diminue fortement avec la fraction cristalline ( $f_c$ ) de l'alliage à cause notamment de l'augmentation du courant de saturation à l'obscurité avec  $f_c$ .

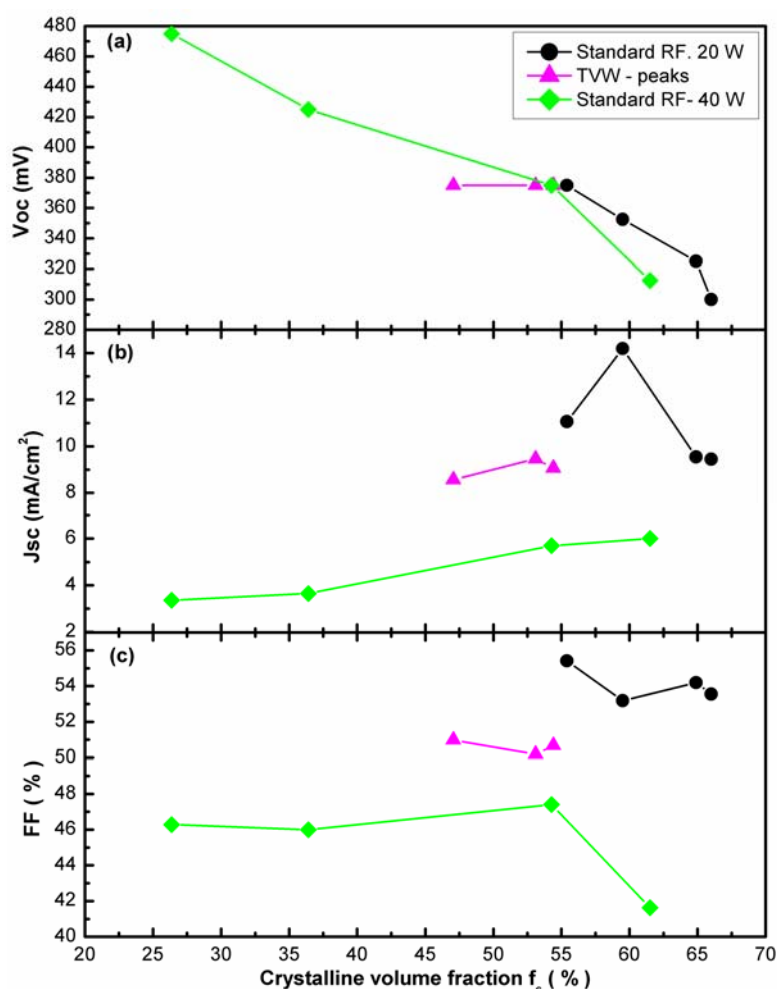


Figure II.9: Evolution des performances des cellules  $n-i-p$  à base d'alliages  $\mu c-Si_{1-x}C_x:H$  en fonction de la fraction cristalline de la couche  $i$ : (a) tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ), (b) courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), (c) Facteur de Forme (FF), pour les différents dépôts (RF-PECVD 20W et 40W, TVW).

Des mesures de réponse spectrale de ces cellules ont montré que l'absorption principale du spectre solaire se situe aux faibles longueurs d'onde (autour de 400 nm) ce qui est particulièrement encourageant pour l'utilisation de ces cellules comme cellule avant de structures de type tandem.

## II.5 Modélisations de matériaux en couches minces et dispositifs PV associés

La modélisation-simulation s'impose de plus en plus comme un support indispensable aux travaux de caractérisation et d'analyse des matériaux et dispositifs PV. Elle permet une meilleure compréhension de l'influence de certains paramètres liés aux matériaux ou à la géométrie de la cellule sur les performances PV. Pour la simulation du comportement électrique des cellules, il est nécessaire d'avoir le plus d'informations possible sur les matériaux qui les constituent. Ces

paramètres d'entrée sont généralement issus des caractérisations expérimentales et une comparaison systématique entre les résultats de simulation et de caractérisation des dispositifs permet d'obtenir des modèles les plus réalistes possibles.

Dans le cas des matériaux en couches minces, et plus particulièrement du silicium amorphe, je présente ici deux types de travaux de modélisation que nous avons menés: (1) des simulations autour des propriétés du a-Si:H ou pm-Si:H permettant de remonter à une densité d'états dans la bande interdite du matériau, (2) des simulations effectuées dans le cadre du projet ATOS pour modéliser des structures tandem 2 fils et 4 fils pour une optimisation de la puissance électrique disponible.

### II.5.1 Simulations autour du silicium en couche mince

La détermination de certains paramètres physiques des matériaux à partir des résultats expérimentaux de caractérisation électrique s'appuie la plupart du temps sur des approximations théoriques. Par exemple, pour reconstruire la densité d'états dans la bande interdite d'une couche mince de silicium amorphe à partir des données de MPC, on considère que les électrons sont les porteurs majoritaires et qu'il n'y a qu'un seul type d'états monovalents. Le spectre de densité d'états est donc reconstruit en fixant une valeur pour la mobilité des électrons dans les états étendus ( $\mu_n$ ) et pour le coefficient de capture des électrons ( $c_n$ ). Néanmoins, la densité d'états peut être constituée de plusieurs types d'états monovalents ou d'états corrélés. La modélisation numérique est alors un outil précieux pour extraire le plus d'informations possible sur le matériau étudié et remonter à des paramètres que l'on ne peut obtenir directement à partir des résultats expérimentaux dans le cas d'une analyse trop simplificatrice.

Le logiciel DEOST a été développé au sein de notre équipe. Il permet de simuler la majorité des techniques de caractérisation basées sur des mesures de (photo)-courant dans différents régimes après introduction d'une distribution énergétique de défauts dans la bande interdite du matériau: techniques DC, SSPC, SSPG, CPM et MPC (régimes haute fréquence (HF) et basse fréquence (BF)). Ainsi, pour l'étude approfondie des propriétés d'un matériau avec DEOST, notre démarche est la suivante:

(1) Introduction de l'ensemble des paramètres déduits des mesures expérimentales tels que le gap optique et une première distribution de défauts dans le gap obtenue à partir de la déconvolution des spectres de MPC (pour les états au-dessus du niveau de Fermi) et de CPM (au-dessous du niveau de Fermi). La position du niveau de Fermi à l'équilibre est alors calculée et un premier ajustement est fait pour obtenir une valeur proche de l'énergie d'activation déduite des mesures de conductivité à l'obscurité. Les valeurs de  $\mu_n$  et de  $c_n$  pour les états au-dessus du niveau de Fermi sont fixées dans un premier temps en fonction des valeurs déterminées par l'ajustement des spectres de densité d'états obtenus dans les deux régimes de fréquences de la technique MPC [R9] [R25]. Les valeurs de  $c_n$  pour les autres défauts et de  $c_p$  sont fixées au départ à  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

(2) Calcul numérique du photocourant dans différents régimes pour reproduire les données expérimentales de DC, SSPC, SSPG, MPC et CPM.

(3) Ajustement des paramètres d'entrée pour reproduire au mieux l'ensemble des données expérimentales.

Il est à noter que les calculs sont faits pour des conditions identiques aux conditions expérimentales: taux de génération continu homogène  $G_{dc}$  de  $1,31 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour les techniques

SSPC et MPC-régime HF et de  $1,31 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour la technique MPC-régime BF (ce qui correspond à l'absorption dans une couche mince de flux de photons égaux, respectivement, à  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), gammes de température et de fréquence respectivement entre 120 et 450 K et 12Hz et 40 kHz pour le régime HF de la MPC, entre 1Hz et 40 kHz pour le régime BF de la MPC.

Afin de reproduire au mieux l'ensemble des mesures issues des différentes techniques de caractérisation, de nombreuses simulations ont été nécessaires. Je présente ici les conclusions de cette étude approfondie pour deux échantillons, le premier étant un échantillon de pm-Si:H déposé à  $8 \text{ \AA/s}$ , le second un échantillon de a-Si:H standard. Les différentes étapes de cette étude sont détaillées dans les références [Th 1] et [R9]. Pour ces deux échantillons, le gap optique est égal à 1,8 eV. Les densités d'états introduites au sein du logiciel DEOST permettant de reproduire au mieux les résultats expérimentaux pour ces deux échantillons sont présentées sur les figures II.10(a) et II.10(b). Les paramètres associés sont donnés dans le tableau II.1.

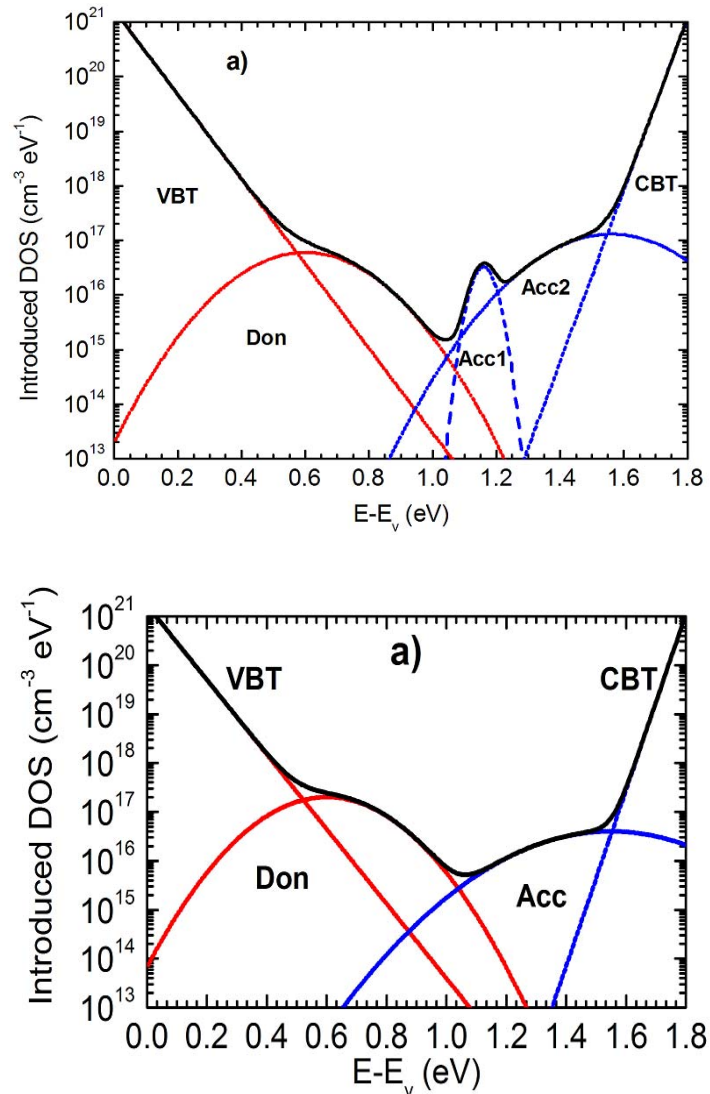


Figure II.10: Densité d'états (DOS) introduite au sein du logiciel DEOST permettant de reproduire au mieux l'ensemble des résultats expérimentaux de caractérisation électrique, pour un échantillon pm-Si:H déposé à  $8 \text{ \AA/s}$  (a) et un échantillon a-Si:H standard (b).

<b>pm-Si:H</b>							
	$N_m$ ( $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ )	$E_c - E_m$ (eV)	$\sigma$ (eV)	$T_c$ (K)	$T_v$ (K)	$c_n$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )	$c_p$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )
Acc1	$2.0 \times 10^{16}$	0.64	0.03			$10^{-8}$	$10^{-10}$
Acc2	$1.5 \times 10^{17}$	0.24	0.16			$10^{-8}$	$10^{-8}$
Don	$6.0 \times 10^{16}$	1.20	0.15			$2 \times 10^{-8}$	$10^{-10}$
QBC				300		$4 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-10}$
QBV					650	$3 \times 10^{-10}$	$10^{-10}$
Mobilité dans les états étendus: $\mu_n = 20 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; $\mu_p = 2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$							
<b>a-Si:H</b>							
Acc	$4 \times 10^{16}$	0.25	0.22			$10^{-8}$	$10^{-8}$
Don	$2 \times 10^{17}$	1.20	0.15			$10^{-9}$	$10^{-10}$
QBC				280		$10^{-8}$	$10^{-8}$
QBV					660	$2.5 \times 10^{-9}$	$10^{-10}$
Mobilité dans les états étendus: $\mu_n = 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; $\mu_p = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$							

Tableau II.1: Paramètres de densité d'états introduits au sein du logiciel DEOST correspondant aux figures II.10a (pm-Si:H) et II.10b (a-Si:H): les états profonds sont des gaussiennes de type donneur (Don) ou accepteur (Acc) caractérisées par leur maximum ( $N_m$ ), leur position en énergie dans la bande interdite référencée à  $E_c$  ( $E_c - E_m$ ), et leur écart type ( $\sigma$ ). Les températures caractéristiques des queues de bande de valence (QBV) et de conduction (QBC) sont données par  $T_v$  et  $T_c$ , respectivement.  $c_n$  et  $c_p$  sont les coefficients de capture des électrons et des trous respectivement. Les mobilités des électrons ( $\mu_n$ ) et des trous ( $\mu_p$ ) dans les états étendus sont également précisées.

S'il est possible de reproduire les spectres expérimentaux de MPC par simulation, la distribution de la densité d'états introduite ne peut-être unique car différentes distributions associées chacune à une combinaison adéquate de coefficients de capture peuvent conduire à des spectres de MPC très similaires. Néanmoins, reproduire l'ensemble des résultats issus des différentes techniques conduit à des paramètres de densité d'états, sinon uniques, constituant au moins un modèle réaliste pour définir le matériau. Par exemple, nous avons observé que la reproduction des données de MPC en régime basse fréquence par la simulation était particulièrement sensible au coefficient de capture des trous des états accepteurs, conduisant ainsi à un intervalle restreint de valeurs possibles de  $c_p$ . La figure II.11 illustre la comparaison des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux de MPC dans les deux régimes HF et BF de fréquence pour l'échantillon pm-Si:H de la figure II.10a. La comparaison des propriétés de transport est donnée dans le tableau II.2 pour les 2 échantillons étudiés. Ces résultats de simulation ont permis de mettre en évidence des différences importantes dans la distribution énergétique de défauts entre le silicium polymorphe déposé à grande vitesse et le silicium amorphe standard, notamment au niveau des états profonds de type accepteur représentés par deux gaussiennes pour le pm-Si:H et par une seule gaussienne pour le a-Si:H. Cette différence est très certainement liée à la différence des propriétés structurales entre les deux matériaux. Toutefois, l'intégration des gaussiennes donne des concentrations totales assez proches de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $3\text{-}5,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour le a-Si:H et le pm-Si:H respectivement.



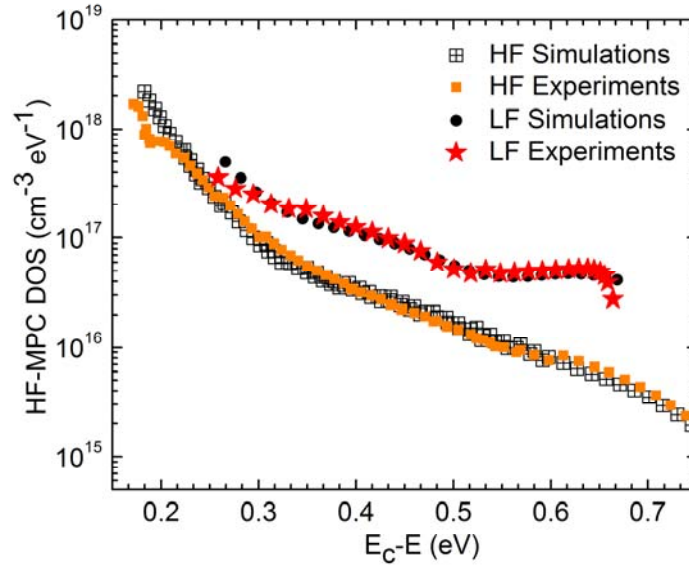


Figure II.11: comparaison des données issues de la simulation et de la caractérisation expérimentale de l'échantillon pm-Si:H pour la technique MPC dans les deux régimes de fréquence (HF pour haute fréquence et LF pour basse fréquence).

Echantillons		$L_d$ (nm)	$E_a$ (eV)	$E_u$ (meV)
Std a-Si:H	Experiment	160	0.80	57
	Simulation	165	0.80	60
pm-Si:H	Experiment	205	0.74	58
	Simulation	210	0.78	60

Tableau II.2: Comparaison des résultats expérimentaux et issus de la simulation avec DEOST pour la longueur de diffusion ambipolaire ( $L_d$ ), l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et l'énergie d'Urbach ( $E_u$ ) des deux échantillons étudiés de pm-Si:H et a-Si:H.

L'ensemble de ces résultats de simulation a permis d'établir une base de paramètres régulièrement utilisés pour la modélisation de dispositifs à base de a-Si:H ou de pm-Si:H. En particulier, nous avons pu reproduire à l'aide du logiciel AFORS-HET des mesures de capacité en fonction de la fréquence et de la température effectuées sur des diodes Schottky à base de a-Si:H [Th 4] [R6] ou des performances de cellules p-i-n [Th.1] [R13]. Ces paramètres nous donnent également des éléments de comparaison pour l'étude d'autres matériaux en couches minces à base silicium.

## II.5.2 Dispositifs photovoltaïques

Pour une cellule tandem, les deux cellules p-i-n étant associées en série, elles doivent à tout moment générer le même courant (si ce n'est pas le cas, le fonctionnement sera limité par la cellule délivrant le courant le plus faible). Pour ce faire, on optimise généralement l'épaisseur de chaque cellule pour des conditions d'éclairement bien définies. Néanmoins, ces conditions étant variables sur une seule journée, les deux cellules travaillent rarement au point de puissance maximum, de sorte que l'énergie produite est généralement inférieure à l'énergie maximum qu'il est possible d'atteindre. Le concept de cellule tandem 4 fils permet de s'affranchir de cette limitation dans la mesure où chaque cellule fonctionne indépendamment. La dissociation des deux cellules élémentaires offre ainsi une grande souplesse de connexion électrique.

Les travaux de modélisation ont été menés à l'aide du logiciel AFORS-HET, afin d'optimiser la cellule tandem micromorphe classique (2 fils) et la structure tandem innovante (4 fils) dans des conditions standard d'utilisation (spectre AM1.5, température de 25°C). Les paramètres des matériaux constituant chaque cellule élémentaire, et plus particulièrement pour la cellule à base de pm-Si:H, sont issus des modélisations effectuées avec DEOST et présentées précédemment.

La figure II.12 présente les 2 architectures étudiées, à savoir la cellule tandem monolithique 2 fils et la structure tandem innovante 4 fils. Une première étape a consisté en l'optimisation de chacune des structures pour l'obtention du maximum de puissance. L'état de l'art (vitesse de dépôt, qualité du dépôt, texturation, réflecteur arrière) conduit au choix d'une épaisseur de 1,5 $\mu$ m pour la cellule microcristalline. Nous avons donc opté pour une optimisation qui conserve cette épaisseur de la couche microcristalline tout en faisant varier l'épaisseur de la cellule avant à base de pm-Si:H de 0 à 500 nm. La figure II.13 résume la méthodologie adoptée pour chacune des 2 structures. Au sein du logiciel Afors-Het, un jeu de paramètres a été initialement introduit pour les matériaux constituant chaque couche p, i et n, ces paramètres pouvant être ajustés en fonction des résultats expérimentaux de caractérisation des cellules. Une étude a ensuite été menée pour établir l'influence de différents paramètres sur les performances des cellules et notamment l'effet du vieillissement sous lumière du pm-Si:H qui a été modélisé en augmentant la densité de défauts profonds de la couche i par rapport à la densité de défauts initial correspondant à un état "avant vieillissement" du matériau.

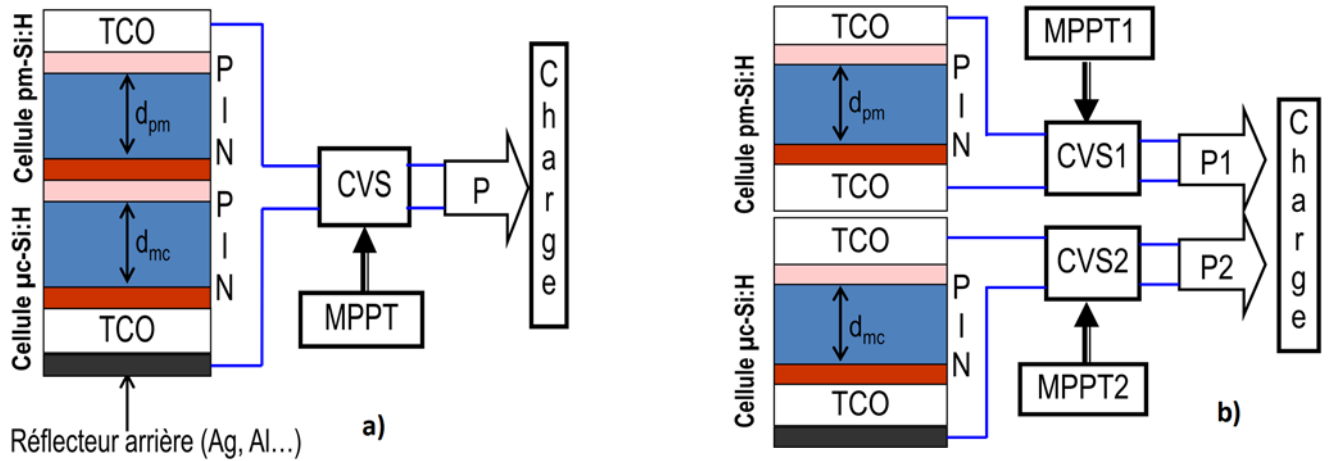


Figure II.12: Structures tandem modélisées pour une optimisation de la puissance fournie: a) association tandem traditionnelle 2 fils, b) association tandem innovante 4 fils.

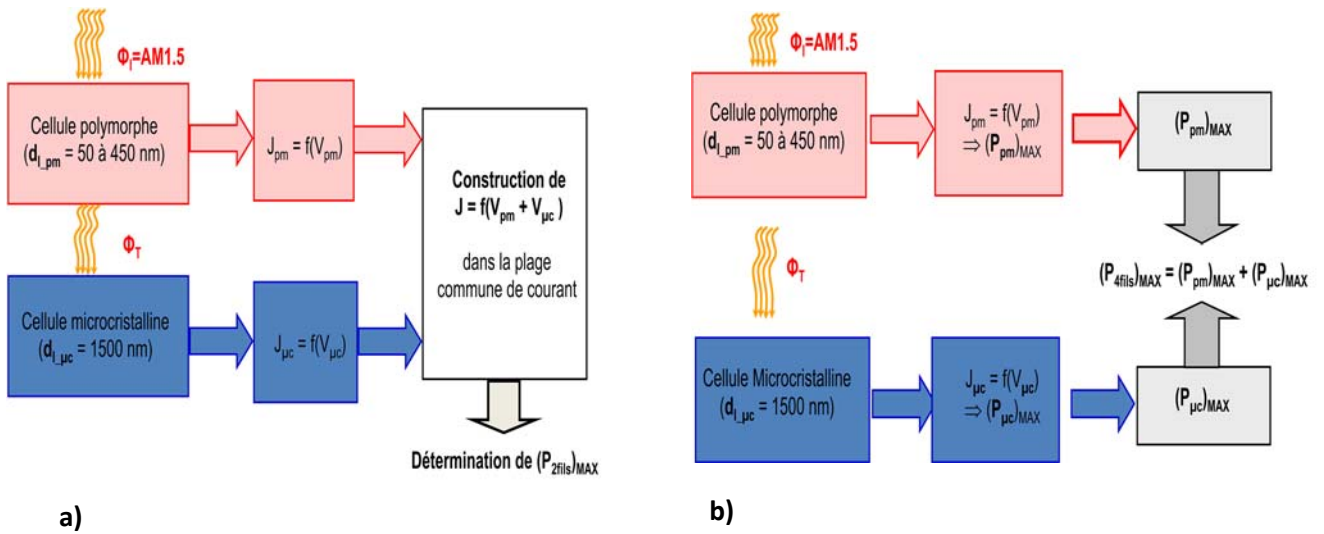


Figure II.13: Méthodologie pour l'optimisation des associations tandem 2 fils (a) et 4 fils (b).

La puissance maximale que peuvent fournir les deux cellules (polymorphe et cristalline) est donnée en fonction de l'épaisseur de la couche i pm-Si:H sur la figure II.14. L'effet du vieillissement de la cellule pm-Si:H est particulièrement marqué et justifie notamment la limitation à 500 nm de l'épaisseur de la couche i polymorphe, un optimum étant obtenu autour de 300 nm. Nous avons pu montrer que quelle que soit l'épaisseur de la couche polymorphe de la cellule avant, l'association 4 fils est plus intéressante en termes de puissance fournie [R12]. Cette association libère en effet de la contrainte de la cellule tandem monolithique particulièrement sensible à l'épaisseur de la cellule avant.

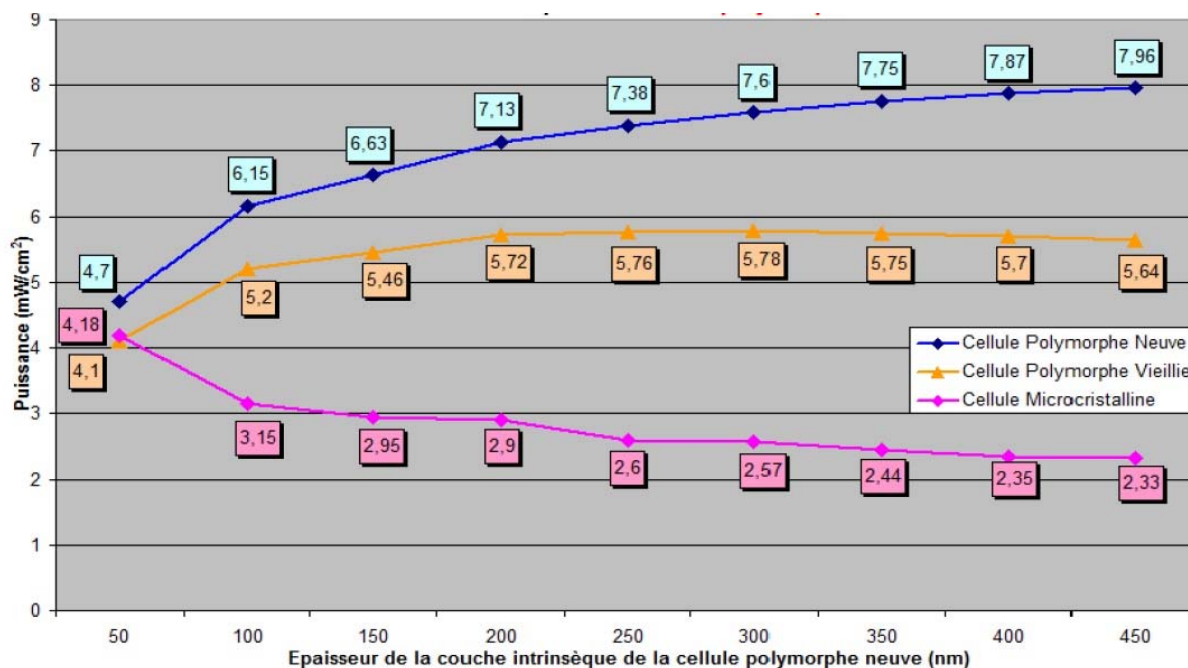


Figure II.14: Evolution de la puissance de chaque cellule élémentaire (cellule avant polymorphe avant et après vieillissement, cellule arrière microcristalline) en fonction de l'épaisseur de la couche de la cellule avant.

## II.6 Conclusions

Mes activités de recherche dans la filière photovoltaïque "Couches Minces" portent essentiellement sur l'étude de matériaux et dispositifs à base de silicium amorphe (ou polymorphe) et ses alliages. Elles s'articulent autour de la caractérisation électrique et de la modélisation de ces matériaux en jouant sur les paramètres de dépôt en vue de leur optimisation pour leur intégration au sein de cellules PV.

Nous avons pu montrer que le silicium polymorphe déposé par RF-PECVD à des vitesses de dépôt de l'ordre de 10 Å/s, soit 10 fois supérieures aux vitesses de dépôt "classiques", présente des propriétés de transport et liées aux défauts comparables voire meilleures que celles du silicium amorphe standard et du silicium polymorphe déposé à faible vitesse. En outre, des travaux de modélisation couplés aux résultats expérimentaux de caractérisation électrique nous ont permis de définir un ensemble de paramètres "de référence" pour le silicium a-Si:H et pm-Si:H: densité d'états sur toute la bande interdite et sections efficaces de capture. Ces paramètres introduits dans des logiciels dédiés tels qu'AFORS-HET nous permettent de reproduire correctement d'autres résultats expérimentaux tels que des mesures C-T-f ou des performances de cellules p-i-n et tandem.

Nous nous intéressons aux alliages  $\mu\text{-SiC:H}$  qui pourraient remplacer le a-Si:H, sensible au vieillissement prolongé sous lumière, dans la cellule avant de cellules tandem micromorphes. Les travaux de Sofia Gaiaschi au cours de sa thèse ont déjà permis d'établir des concordances entre les conditions de dépôt et les propriétés structurales et électriques de ces alliages pour lesquels peu d'études ont été publiées. Des premières cellules n-i-p ont été fabriquées avec des rendements de

conversion pour l'instant très faibles (2 à 3%). Un travail important d'optimisation à la fois sur les matériaux et sur les cellules reste à faire.

Les modélisations de cellules tandem 2 fils et 4 fils n'ont pas pu être comparées à des résultats expérimentaux dans la mesure où des cellules tandem monolithiques n'ont pas été déposées dans le cadre du projet ATOS. Néanmoins, des modules PV à base de pm-Si:H ont été testés en extérieur dans différentes conditions d'éclairement et de température et ces mesures ont servi de référence pour la modélisation d'une chaîne de conversion PV et d'une commande de type MPPT (Maximum Power Point Tracking). Les résultats obtenus dans le projet ATOS ont abouti au développement d'une ligne pilote par TOTAL.

## Chapitre III:

# Cellules à hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H: physique des interfaces à l'aide de caractérisations expérimentales et de modélisations

### III.1 Contexte et objectifs

Les cellules à hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H sont constituées d'un substrat de silicium cristallin (c-Si) d'épaisseur comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ , et d'une fine couche (quelques nanomètres) de silicium amorphe jouant le rôle d'émetteur en face avant et de champ de surface arrière (BSF pour Back Surface Field). Le dépôt des couches a-Si:H étant réalisé à basse température ( $< 200^\circ\text{C}$ ), la fabrication de telles cellules permet de réduire considérablement le budget thermique de fabrication en comparaison avec les cellules de la filière plus classique du silicium cristallin. C'est une des raisons pour lesquelles les recherches sur ce type de cellules sont particulièrement actives depuis plusieurs années, compte tenu de leur fort potentiel de rendement. La figure III.1 présente la structure d'une cellule à hétérojonction de silicium. En plus des couches dopées de a-Si:H, on peut noter la présence d'une fine couche ( $< 5 \text{ nm}$ ) de a-Si:H non dopé entre le substrat et l'émetteur ou le substrat et le BSF, qui permet notamment d'avoir une très bonne passivation de surface du substrat. C'est le concept de cellule HIT ("Heterojunction with Intrinsic Layer") introduit par la firme Sanyo [27] qui a longtemps détenu le record de rendement pour ce type de cellules: 23,7% pour une surface de 100,7  $\text{cm}^2$ . Un nouveau record de rendement à 24,7% a été atteint en 2013 par la firme Panasonic sur une cellule de grande surface ( $> 100 \text{ cm}^2$ ) [28] tout près du record absolu de 25% obtenu sur une cellule de silicium cristallin de petite surface (4  $\text{cm}^2$ ) [29].

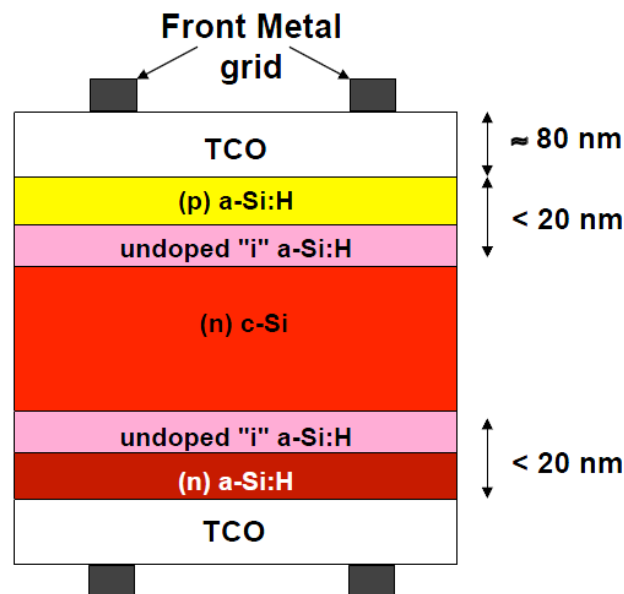


Figure III.1: Représentation schématique d'une cellule à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H

Pour ce type de cellules, nous avons développé des techniques de caractérisation fine (conductance planaire à l'obscurité, AFM à pointe conductrice, photoluminescence, spectroscopie de capacité...) couplées à des modélisations à l'aide de logiciels dédiés ou de modèles analytiques. Un de nos principaux objectifs est d'avoir une meilleure compréhension de l'interface entre le silicium amorphe et le silicium cristallin qui est un élément clé dans le rendement de ces cellules. Le rendement dépend en effet du décalage de bandes de valence  $\Delta E_v$  et de conduction  $\Delta E_c$  entre a-Si:H et c-Si, des défauts d'interface et de la courbure de bande dans c-Si. Le schéma du diagramme des bandes à l'équilibre d'une hétérojonction de type c-Si(n)/a-Si:H(p) est donné à titre d'illustration sur la figure III.2.

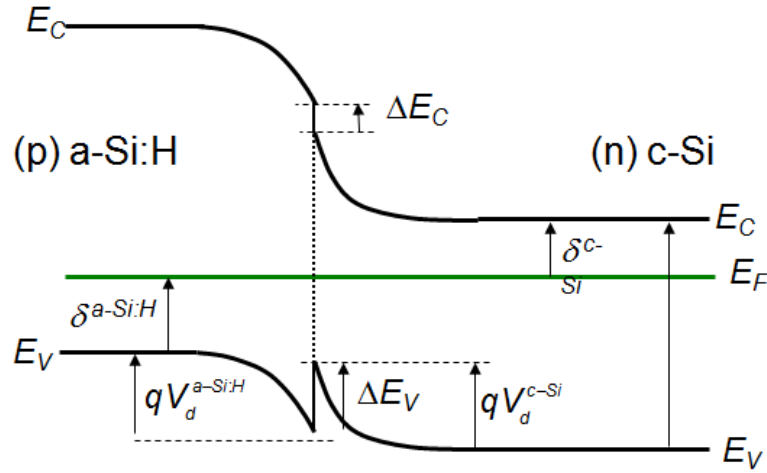


Figure III.2: Diagramme des bandes à l'équilibre d'une hétérojonction de silicium c-Si(n)/a-Si:H(p).  $E_v$  et  $E_c$  sont respectivement les bords de bande de valence et de conduction,  $E_f$  le niveau de Fermi,  $\Delta E_v$  et  $\Delta E_c$  les décalages de bande de valence et de conduction.  $\delta_{a-Si:H}$  et  $\delta_{c-Si}$  donnent l'écart entre le niveau de Fermi et le bord de bande des porteurs majoritaires dans les zones neutres du silicium amorphe et du silicium cristallin,  $V_d^{c-Si}$  et  $V_d^{a-Si:H}$  correspondent aux chutes de potentiel dans chaque matériau lors de la formation de l'hétérojonction.

A partir du diagramme des bandes présenté sur la figure III.2, le potentiel de diffusion  $V_{bi}$  s'écrit:

$$qV_{bi} = \Delta E_v + E_g^{c-Si} - \delta_{c-Si} - \delta_{a-Si:H} \quad (III.1)$$

où  $E_g^{c-Si}$  est le gap du silicium cristallin. La position du niveau de Fermi par rapport au bord de bande des porteurs majoritaires dans c-Si ( $\delta_{c-Si}$ ) est connue dans la mesure où la densité de dopants de c-Si,  $N_D^{c-Si}$  pour un substrat de type n, est connue et s'écrit  $\delta^{c-Si} = k_B T \ln(N_C / N_D^{c-Si})$  où  $N_C$  est la densité d'états effective dans la bande de conduction. Dans le cas du silicium amorphe,  $\delta_{a-Si:H}$  est déduit de mesures de conductivité à l'obscurité sur des couches de a-Si:H déposées sur verre.

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en oeuvre dans différents instituts de recherche pour remonter à des valeurs de  $\Delta E_v$  et/ou  $\Delta E_c$ ; une grande partie de ces données et les techniques de mesure associées sont répertoriées dans la thèse de Renaud Varache [Th3].

Un autre point clé dans l'obtention de bons rendements pour ce type de cellule est la qualité du substrat c-Si et la passivation des surfaces à l'aide de a-Si:H non dopé, de nitrures (SiNx), d'oxydes

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou d'autres matériaux. Afin d'étudier ces propriétés, les techniques de photoluminescence et électroluminescence ont été développées également au sein de l'équipe, notamment dans le cadre de la thèse de Wilfried Favre [30].

J'ai plus particulièrement contribué aux études que nous avons menées sur l'interface a-Si:H/c-Si dans le cadre des thèses de Renaud Varache [Th3] et Olga Maslova [Th4]. Nous avons notamment mis en évidence la présence d'une couche d'inversion à la surface du c-Si au niveau de l'interface c-Si/a-Si:H. En outre, les résultats expérimentaux de conductance planaire et de spectroscopie de capacité complétés par des résultats de modélisation ont permis d'étudier très en détail l'interface c-Si/a-Si:H et son rôle dans les performances des cellules PV.

## III.2 Etude de l'interface c-Si/a-Si:H

### III.2.1 Mise en évidence expérimentale d'une couche d'inversion à la surface du c-Si

#### AFM à pointe conductrice

Des mesures d'AFM à pointe conductrice en utilisant le résiscope développé au LGEP sur une tranche de wafer de silicium cristallin après clivage (Figure III.3a) a permis de révéler une variation importante de résistance locale au passage de l'interface c-Si/a-Si:H comme le montre la figure III.3b.

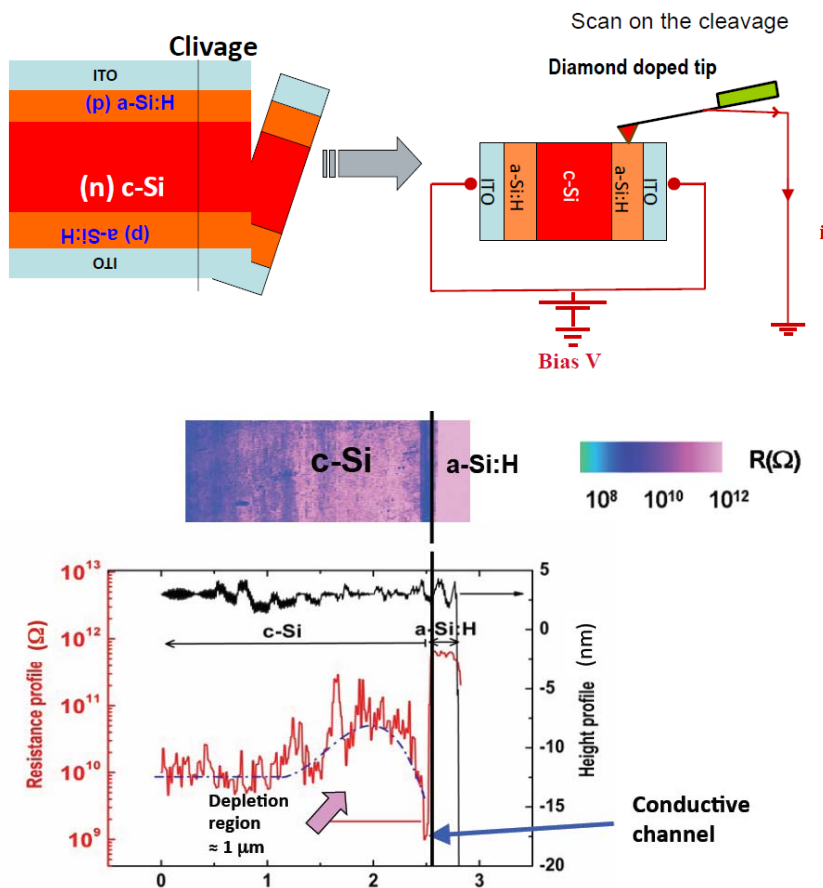


Figure III.3: Mesure de la résistance locale par AFM à pointe conductrice couplé au résiscope sur une tranche de wafer après clivage (a) révélant la présence d'un canal fortement conducteur dans c-Si à l'interface c-Si/a-Si:H.(b).



Un canal conducteur étroit (<150 nm) dans c-Si à l'interface est ainsi mis en évidence [R14]. Ce canal conducteur est un gaz bidimensionnel de trous dans le cas d'une hétérojonction c-Si(n)/a-Si:H(p) et d'électrons pour une hétérojonction c-Si(p)/a-Si:H(n), lié à une inversion forte à la surface du c-Si. Des simulations avec le logiciel AFORS-HET pour des hétérojonctions de type c-Si(n)/a-Si:H(p) ont permis de montrer que  $\Delta E_v > 0,25$  eV correspondait à une valeur limite en deçà de laquelle cette couche d'inversion forte n'existe plus [R14].

### Conductance planaire

Ces résultats ont été corroborés par des mesures de conductance planaire à l'obscurité, technique développée au sein de notre équipe [31]. Cette technique consiste à mesurer le courant d'obscurité en fonction de la polarisation appliquée entre deux électrodes coplanaires déposées sur la couche a-Si:H de l'hétérojonction. Cette mesure est réalisée en fonction de la température dans une gamme de température qui peut s'étendre de 90K à 450K. La structure classique d'un échantillon utilisée pour ce type de mesures est donnée sur la figure III.4. Au cours de cette mesure, différents chemins de conduction sont possibles: à travers la couche amorphe (1), à travers le silicium cristallin ce qui suppose que le courant traverse les deux jonctions dont une en inverse (2), et dans la zone d'inversion forte (3), les porteurs étant alors confinés dans ce canal de conduction et ne passant pas à travers la jonction. Les mesures ont été effectuées sur différents types de structures: une couche mince de a-Si:H dopé p déposée sur verre, une couche mince de a-Si:H(p) déposée sur un wafer de silicium cristallin de type n de qualité électronique et de résistivité  $3 \Omega \cdot \text{cm}$  avant et après gravure plasma de la couche a-Si:H dopé entre les électrodes. Plusieurs cycles de recuit ont été effectués pour l'échantillon à hétérojonction. Ces mesures sont illustrées sur la figure III.5. La conductance mesurée pour le dépôt de a-Si:H sur verre est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle obtenue sur le substrat cristallin, ce qui indique que le chemin de conduction qui gouverne la mesure de conductance n'est pas dans le silicium amorphe dopé. La comparaison entre les mesures de conductance avant et après gravure plasma (Fig. III.5(b)) indique que le chemin de conduction qui gouverne la conductance planaire a été supprimé. L'hypothèse d'un chemin de conduction dans la zone d'inversion forte du silicium cristallin est donc justifiée [31] [30] [R5].

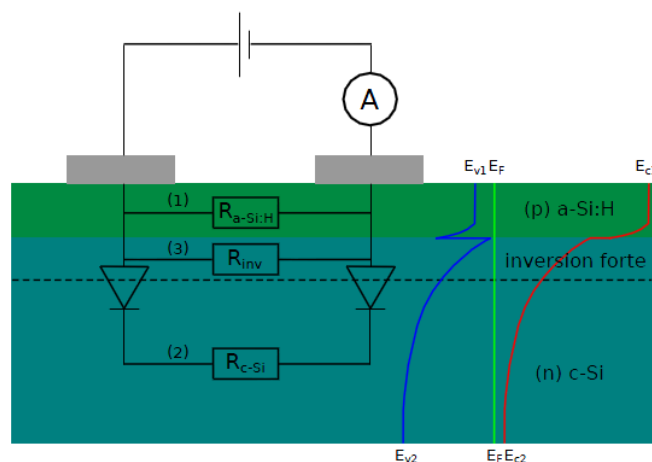


Figure III.4: Structure coplanaire utilisée pour les mesures de conductance planaire à l'obscurité sur des cellules à hétérojonction c-Si/a-Si:H (schéma extrait de la thèse de W. Favre).

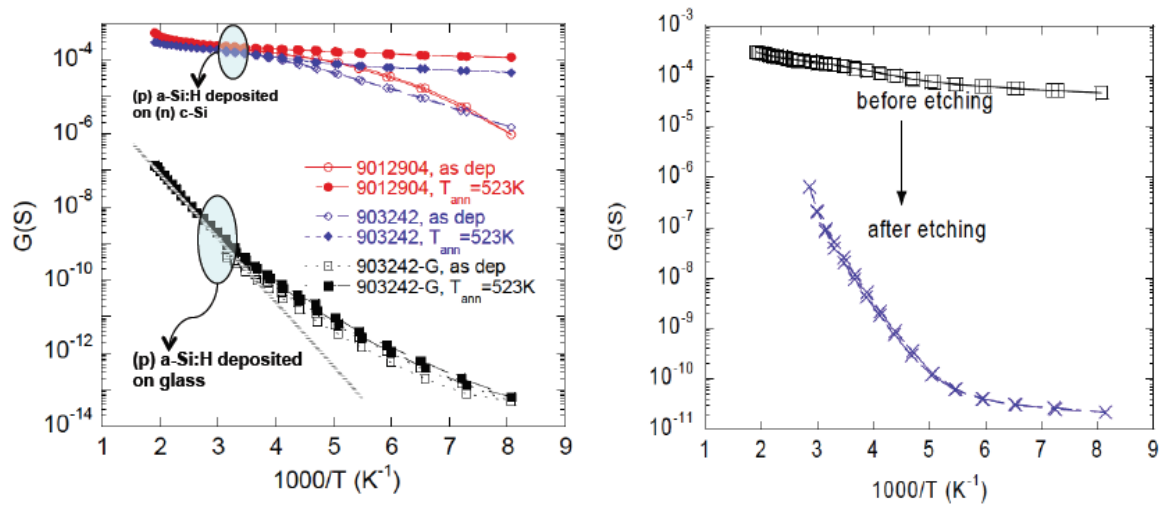


Figure III.5: Diagramme d'Arrhenius de la conductance planaire réalisées sur (a) une couche de a-Si:H(p) déposée sur verre ou sur un substrat c-Si(n) avant et après recuit à 523K et (b) sur une structure c-Si(n)/a-Si:H(p) avant et après gravure plasma du silicium amorphe dopé entre les électrodes.

#### Spectroscopie de capacité en fonction de la température, de la fréquence et de la polarisation

Nous avons également pu mettre en évidence la présence de cette couche d'inversion forte à l'aide de mesures de capacité en fonction de la température et de la fréquence ( $C(T,f)$ ) sur des cellules à hétérojonction de type c-Si(n)/a-Si:H(p) présentant de très bons rendements de conversion (> 20%). Ces mesures et analyses ont été réalisées dans le cadre de la thèse d'Olga Maslova [Th4]. Jusqu'à présent, les résultats de mesure de  $C(T,f)$  étaient essentiellement analysés dans la gamme des basses températures, la présence de "marches" ou de "dispersions" étant liée à la présence de défauts d'interface et/ou à la réponse de pièges dans a-Si:H [32] [33]. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'augmentation importante de la capacité sur une large gamme de température (90K - 450K), les mesures étant réalisées en mode quasi-statique (pas de dépendance avec la fréquence), puis aux variations de la capacité avec la polarisation. La figure III.6 présente les variations de  $C(T)$  pour une hétérojonction de type c-Si(n)/a-Si:H(p) fabriquée à l'INES (substrat c-Si monocristallin d'épaisseur 200 $\mu$ m et de résistivité de l'ordre de 4 $\Omega$ .cm, stack a-Si:H(i) et a-Si:H(p) de l'ordre de 7 nm).

Afin de mieux comprendre l'augmentation importante de  $C(T)$ , le calcul de la capacité a été réalisé soit en se basant sur l'approximation de la zone de déplétion (approximation classique consistant à déterminer l'extension de la zone de charge d'espace de la jonction et sa capacité en négligeant les contributions des deux types de porteurs libres) soit en développant un modèle analytique complet qui tient compte à la fois de la distribution particulière du potentiel dans a-Si:H, et des trous dans c-Si dont la contribution à la concentration totale de charges n'est pas négligeable dans la couche d'inversion forte.

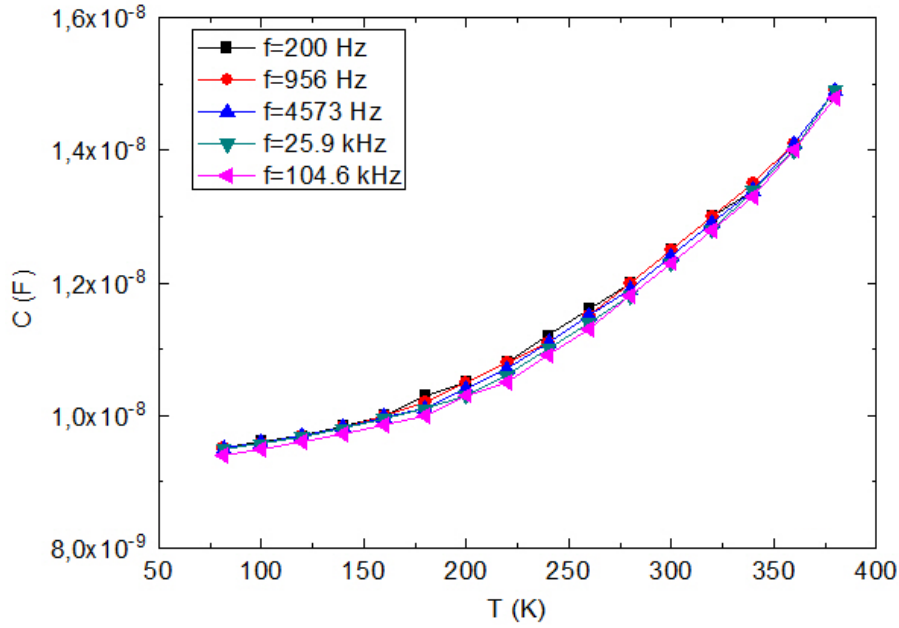


Figure III.6: Mesures de la capacité en fonction de la température à différentes fréquences sur une hétérojonction c-Si(n)/a-Si:H(p) de rendement supérieur à 20%.

Dans le cadre de l'approximation de la zone de déplétion, la capacité totale  $C_{depl}$  correspond à l'association série de la capacité de la couche de silicium amorphe  $C_{a-Si:H} = \epsilon A / L^{\alpha-Si:H}$  et du silicium cristallin  $C_{c-Si} = \epsilon A / w$ , de sorte que  $C_{depl} = \epsilon A / (L^{\alpha-Si:H} + w)$ . Dans ces expressions,  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique ( $\epsilon$  est a priori identique dans c-Si et a-Si:H),  $A$  la surface de la cellule,  $w$  la largeur de la zone de déplétion dans c-Si et  $L^{\alpha-Si:H}$  la distance à l'interface du centre de gravité de la variation de charge dans a-Si:H. Une estimation correcte de  $L^{\alpha-Si:H}$  est donnée par la longueur de Debye  $L_D$  pour une densité d'états supérieure à  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à des énergies inférieures à 0,5 eV par rapport au bord de bande de valence [34]:  $L_D = \sqrt{\epsilon / q^2 N(E_F)}$  où  $q$  est la charge élémentaire et  $N(E_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi. Les variations de  $\epsilon$  et de  $L_D$  avec la température étant négligeables, la dépendance de la capacité avec  $T$  provient essentiellement de la zone de charge d'espace  $w$  dans c-Si qui est reliée à la chute de potentiel dans c-Si,  $V_d^{c-Si}$ , par:

$$V_d^{c-Si} - \frac{k_B T}{q} = \frac{q N_D^{c-Si}}{2 \epsilon} w^2 \quad (III.2)$$

$V_d^{c-Si}$  est relié à la chute de potentiel totale  $V_{bi}$  en résolvant l'équation de Poisson dans c-Si et a-Si:H, la densité d'état dans a-Si:H étant considérée comme constante et égale à  $N(E_F)$  (il a en effet été montré dans d'autres travaux que la courbure de bande dans c-Si était peu sensible à la forme de la densité d'états dans a-Si:H et dépendait essentiellement de  $N(E_F)$  [35]). On obtient alors:

$$V_d^{c-Si} \approx V_{bi} + \frac{1}{2} V_1 - \sqrt{V_{bi} V_1} \quad (III.3)$$

avec

$$V_1 = \frac{2 q N_D^{c-Si} (L_D^{\alpha-Si:H})^2}{\epsilon} \quad (III.4)$$

A partir des équations (III.1) à (III.4), il est possible de calculer la capacité totale  $C_{depl}$  pour différentes valeurs de  $\Delta E_V - \delta^{a-Si:H}$  en tenant compte des variations avec la température de  $E_g^{c-Si}$  et de  $N_c$  [36] [37] et (i) en considérant que  $\Delta E_V - \delta^{a-Si:H}$  ne varie pas avec la température ( $\Delta E_V(0) - \delta^{a-Si:H}(0)$ ) ou (ii) en écrivant  $\Delta E_V - \delta^{a-Si:H} = \Delta E_V(0) - \delta^{a-Si:H}(0) - \alpha T$ ,  $\alpha$  pouvant varier de 0 à  $5 \times 10^{-4}$  eV/K [38] [39]. Aucune de ces solutions n'a permis de reproduire correctement les courbes de capacité en fonction de la température comme le montrent les figures III.7 (a) et (b).

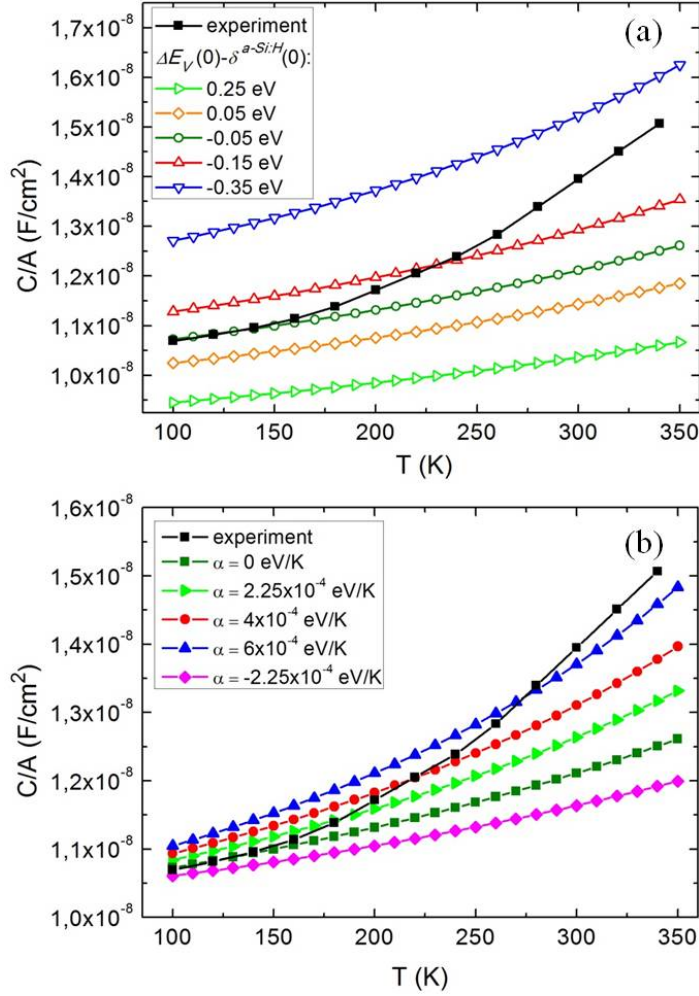


Figure III.7: Comparaison des courbes  $C(T)$  obtenues expérimentalement sur une hétérojonction c-Si(n)/a-Si:H(p) fabriquée à l'INES à 0V et 956 Hz et issues du calcul dans le cadre de l'approximation de la zone de déplétion pour (a) différentes valeurs de  $\Delta E_V(0) - \delta^{a-Si:H}(0)$  sans dépendance avec la température et (b) différentes valeurs de  $\alpha$ .

Afin de reproduire au mieux ces courbes expérimentales  $C(T)$ , un calcul analytique complet a été développé prenant en compte la contribution des trous à la charge d'espace dans c-Si qui s'écrit:

$$\rho_{c-Si}(x) = q(p(x) - n(x) + N_D^{c-Si}) \quad (III.5)$$

La capacité est alors déterminée en dérivant la charge  $Q_e$  d'électrons extraits du côté n de la jonction par rapport à la polarisation  $V_a$ ,  $Q_e$  s'écrivant:

$$Q_e = \int_0^{\infty} q(N_D^{c-Si} - n(x))dx \quad (III.6)$$

La comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats issus du calcul soit avec l'approximation de la zone de déplétion soit par le calcul analytique complet prenant en compte ou non les trous dans le calcul de la charge dans c-Si est présentée sur a figure III.8 (a) pour  $\Delta E_v=0,4$  eV. Pour ces calculs, les paramètres introduits dans a-Si:H sont  $N(E_F)=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  et  $\delta_{a-Si}=0,45$  eV.

La prise en compte de la densité de trous  $p(x)$  (porteurs minoritaires) dans le calcul de la charge dans c-Si ( $\rho_{c-Si}$ ) change de façon significative le comportement de la capacité avec la température compte tenu de l'existence de la zone d'inversion forte dans c-Si et les résultats expérimentaux sont très bien reproduits. Dans le cas où la densité de trous n'est pas prise en compte dans le calcul analytique complet, les résultats de  $C(T)$  sont très comparables à ceux obtenus dans le cadre le l'approximation de la zone de déplétion. Sur la figure III.8 (b) sont présentés les résultats issus du calcul analytique complet pour différentes valeurs de  $\Delta E_v$ . Pour de faibles valeurs de  $\Delta E_v$  (0,1 eV), la contribution des trous devient négligeable dans toute la gamme de température considérée car il n'y a pas de zone d'inversion forte. Pour  $\Delta E_v =0,5$  eV, deux courbes  $C(T)$  distinctes sont calculées selon que l'on prenne ou non en compte  $p(x)$  dans le calcul de  $\rho_{c-Si}$ . Le cas  $\Delta E_v =0,3$  eV est un cas intermédiaire: à partir de 250 K, la concentration de trous devient supérieure à  $N_a$  ce qui correspond à l'apparition de la zone d'inversion forte, et la capacité augmente fortement avec la température.

La mesure de capacité en fonction de la polarisation  $V_a$  apporte également des informations sur l'existence de cette zone d'inversion forte dans c-Si. L'intersection des courbes  $1/C^2$  en fonction de la tension de polarisation inverse avec l'axe des abscisses permet de remonter à une valeur  $V_{int}$ . Dans le cas de l'approximation de la zone de déplétion, cette valeur  $V_{int}$  est considérée comme étant égale au potentiel de diffusion  $V_{bi}$ . Connaissant ainsi  $V_{bi}$  et la position du niveau de Fermi dans a-Si:H et dans c-Si, on peut remonter au décalage des bandes d'après l'expression (III.1). Les courbes expérimentales  $1/C^2$  en fonction de  $V_a$  obtenues sur la cellule c-Si(n)/a-Si:H(p) précédente ont pu être très bien reproduites à partir du calcul analytique complet pour  $\Delta E_v =0,4$  eV. L'intérêt principal de ces mesures réside dans l'étude de l'évolution de  $V_{int}$  avec la température, plus que dans sa valeur absolue qui n'est pas représentative de  $V_{bi}$ . D'une part, selon la gamme de polarisation dans laquelle l'ajustement des courbes  $1/C^2$  est réalisé, des valeurs différentes de  $V_{int}$  peuvent être déterminées. Ceci peut être dû à la texturation de la surface du wafer pouvant modifier la surface effective aux limites de la zone de charge d'espace [40]. D'autre part, à partir des calculs analytiques, l'évolution de  $V_{int}$  avec la température est (i) beaucoup plus marquée lorsque la contribution des trous est prise en compte dans le calcul de la charge dans c-Si que dans le cas où cette contribution est négligée, (ii) diffère de façon significative du potentiel de diffusion  $V_{bi}$ . Par conséquent, la présence d'une zone d'inversion forte dans c-Si influence fortement la valeur de  $V_{int}$  qui ne peut donc plus être considérée comme égale au potentiel de diffusion. En effet, une partie de la chute de potentiel dans c-Si se situe au niveau de la zone d'inversion forte et non plus en totalité dans la zone de charge d'espace. Par conséquent, la chute de potentiel dans la zone de déplétion qui peut être reliée à la valeur de  $V_{int}$  déterminée expérimentalement est plus petite que la chute de potentiel totale dans c-Si et donc plus

petite que  $V_{bi}$ . Ainsi, lorsqu'il existe une zone d'inversion forte dans c-Si, il n'est pas possible de déterminer  $\Delta E_v$  par cette simple analyse des courbes  $C(V)$ .

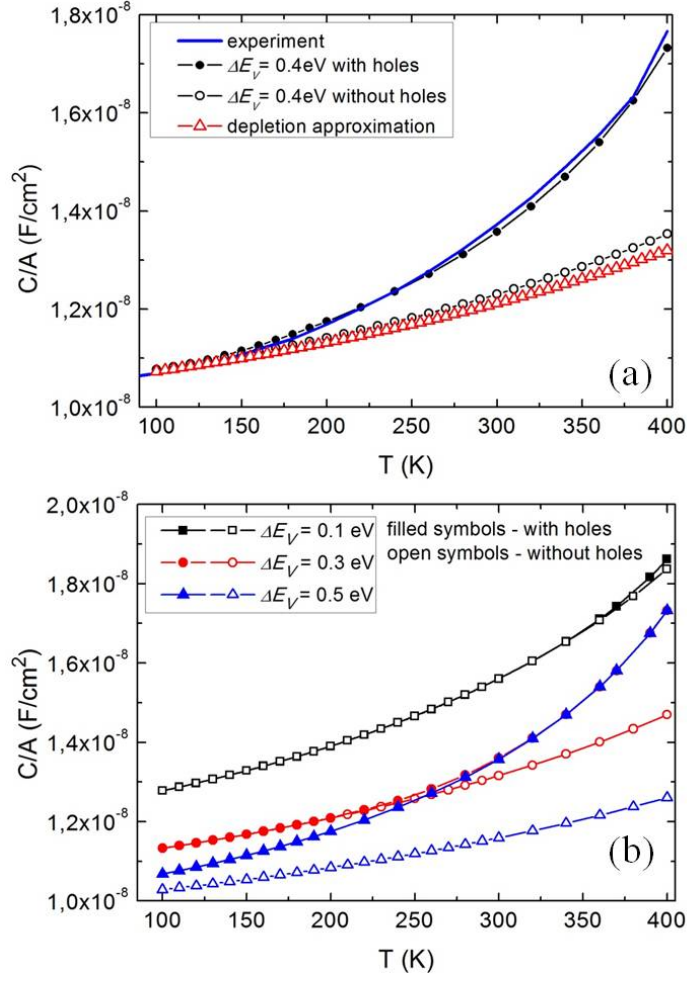


Figure III.8: (a) Comparaison des courbes  $C(T)$  obtenues expérimentalement et par le calcul analytique pour  $\Delta E_v = 0,4$  eV et (b) Calcul analytique de  $C(T)$  pour différentes valeurs de  $\Delta E_v$ , avec ("with holes") ou sans ("without holes") prendre en compte la contribution des trous dans le calcul de la charge de c-Si.

### III. 2.2 Détermination des décalages de bande à partir de mesures expérimentales couplées à des développements numériques

Les résultats précédents ont permis de donner une limite inférieure de  $\Delta E_v$  à partir de laquelle apparaît une zone d'inversion forte à la surface de c-Si sans pour autant déterminer des valeurs plus précises de décalage de bande. Dans ce but, les résultats expérimentaux de conductance planaire couplés aux résultats issus du calcul analytique de courbure de bande dans c-Si que Renaud Varache a développé au cours de sa thèse ont permis d'obtenir des valeurs de  $\Delta E_v$  et de  $\Delta E_c$ .

Pour une hétérojonction de silicium c-Si(n)/a-Si:H(p), la conductance planaire est donnée par:

$$G = \frac{q\mu_p P_s h}{L} \quad (\text{III.7})$$

où  $q$  est la charge élémentaire,  $\mu_p$  la mobilité des trous dans le canal de conduction,  $h$  la hauteur des électrodes,  $L$  l'espace inter-électrodes,  $P_s$  la densité surfacique de trous telle que:

$$P_s = \int_0^{d_{c-Si}} p(x) dx \quad (III.8)$$

$d_{c-Si}$  est l'épaisseur du wafer c-Si et  $p(x)$  la densité de trous à l'abscisse  $x$  perpendiculairement à la surface de la cellule (0 étant pris à l'interface a-Si:H/c-Si). La contribution majeure à  $P_s$  vient de la zone d'inversion dans la mesure où les trous sont les porteurs minoritaires dans le volume du silicium cristallin de type n. La dépendance de la mobilité des trous  $\mu_p$  avec la température est donnée par une loi de puissance autour de  $T=300K$ :

$$\mu_p(T) = \mu_{p300} \times \left( \frac{T}{300} \right)^{-\alpha} \quad (III.9)$$

On peut ainsi encadrer  $P_s$  en prenant deux valeurs extrêmes de  $\mu_p$ : cas (i) mobilité indépendante de la température donnant une borne inférieure  $\mu_p=160 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  (valeur limitée par les mécanismes de diffusion à l'interface), cas (ii): borne supérieure correspondant au comportement de la mobilité en volume pour du c-Si faiblement dopé en prenant  $\mu_{p300}=480 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  et  $\alpha=2,2$ . La figure III.9 donne un exemple de tracé d'Arrhénius de  $P_s$  pour deux cellules c-Si(n)/a-Si:H(p) fabriquées avec différentes épaisseurs de couche tampon a-Si:H non dopé (l'échantillon 120627\_4 a une couche tampon de a-Si:H non dopé plus épaisse que l'échantillon 120627\_5). A partir de ce tracé, un fit exponentiel de  $P_s(T)$  autour de 300 K permet d'extraire l'énergie d'activation  $E_a$ .

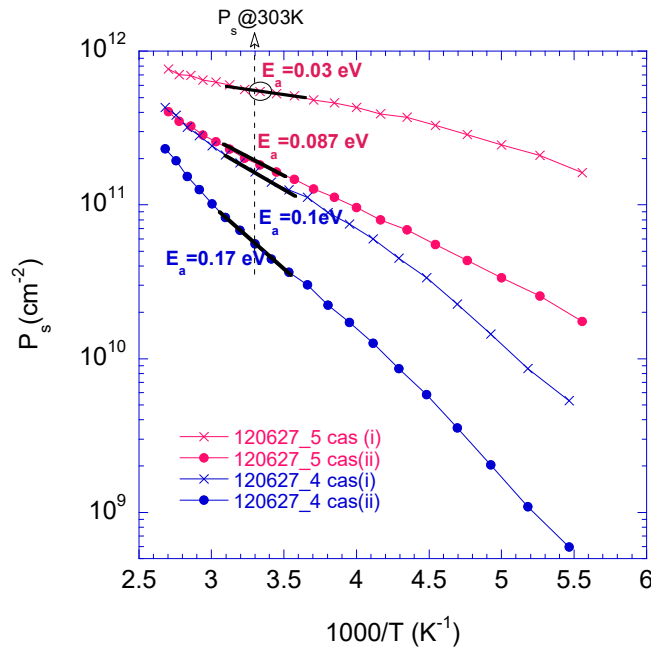


Figure III.9: Tracé d'Arrhénius de la densité surfacique de trous  $P_s$  déduite des mesures de conductance planaire sur des cellules à hétérojonction de silicium c-Si(n)/a-Si:H(p). La cellules 120627\_4 présente une couche tampon a-Si:H non dopé plus épaisse que pour la cellule 120627\_5.  $P_s$  a été calculé pour les deux valeurs extrêmes de  $\mu_p$  (cas (i) et cas (ii)).

Ces mesures de conductance planaire peuvent ensuite être comparées avec des résultats issus du calcul développé par Renaud Varache. Ce calcul s'appuie sur l'approximation d'une densité d'états constante dans le silicium amorphe donnée par la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$  (approximation a priori très correcte après validation à l'aide du logiciel AFORS-HET). A partir de ce calcul, il a été montré que  $P_s(T)$  dépendait fortement de la densité d'états dans a-Si:H et du potentiel  $V_{bi} = V_d^{c-Si} + V_d^{a-Si:H}$ . Par conséquent, les données expérimentales de  $P_s(T)$  sont comparées à un ensemble de valeurs issues du calcul en faisant varier  $N(E_F)$  et  $V_{bi}$ . Plus précisément, une courbe  $P_s(T)$  peut être représentée par un couple  $(P_s@300K, E_a)$  et ce pour différentes valeurs de  $N(E_F)$  et  $V_{bi}$ . La figure III.10 présente ainsi la comparaison de résultats expérimentaux et issus du calcul de  $P_s@300K$  en fonction de  $E_a$ . Les résultats issus du calcul sont donnés pour une densité d'états  $N(E_F)$  variant de  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  à  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  et pour  $V_{bi}$  variant de 0,7 à 1,1 eV, les courbes "iso-  $V_{bi}$  " étant indiquées sur la figure. Dans le cas des résultats expérimentaux, pour chaque cellule mesurée, deux points sont donnés sur la figure correspondant aux deux valeurs extrêmes de  $\mu_p$ .

La correspondance entre la valeur de  $V_{bi}$  (issu du calcul) et les données expérimentales permettent alors de remonter au décalage de bande à partir de l'équation (III.1). L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur des cellules c-Si(n)/a-Si:H(p) et c-Si(p)/a-Si:H(n) de différentes provenances, couplés aux résultats issus du calcul ont conduit à des valeurs de décalages de bande:  $\Delta E_v = 0,36 \pm 0,04 \text{ eV}$  et  $\Delta E_c = 0,15 \pm 0,07 \text{ eV}$ .

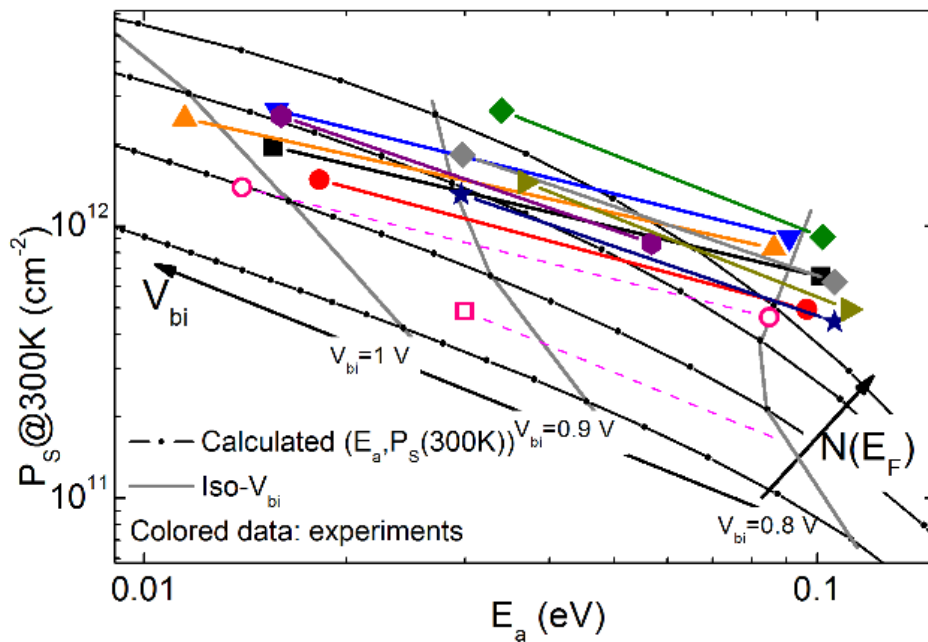


Figure III.10: Couples de valeurs  $(P_s@300K, E_a)$  issus des mesures expérimentales de conductance planaire et du calcul analytique développé par Renaud Varache pour une densité d'états  $N(E_F)$  dans le silicium amorphe variant de  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  à  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  et un  $V_{bi}$  variant de 0,7 à 1,1 eV (Figure issue de la thèse de Renaud Varache [Th3]).



### III.3 Optimisation des performances des cellules à hétérojonctions de silicium

Une étude approfondie a également été menée à l'aide de simulations numériques 1D et du développement analytique cité précédemment afin d'optimiser les performances des cellules à hétérojonctions de silicium et plus particulièrement la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ .

Des simulations avec le logiciel AFORS-HET sur des structures TCO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(n+) ont permis de montrer qu'il existe une corrélation entre la courbure des bandes dans c-Si à l'équilibre  $\psi_{c-Si}$  et la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  de la cellule. Les paramètres introduits dans la simulation sont détaillés dans [Th3] et dans [R4]. Le travail de sortie du TCO  $WF_{TCO}$  modifie de façon importante le diagramme des bandes dans a-Si:H [41] [42]. La charge dans a-Si:H est donc nécessairement modifiée et par voie de conséquence la charge dans c-Si également, ce qui entraîne une variation de la courbure des bandes dans c-Si. Le diagramme des bandes à l'équilibre de la structure simulée est donné sur la figure III.11 pour différentes valeurs de  $WF_{TCO}$ .

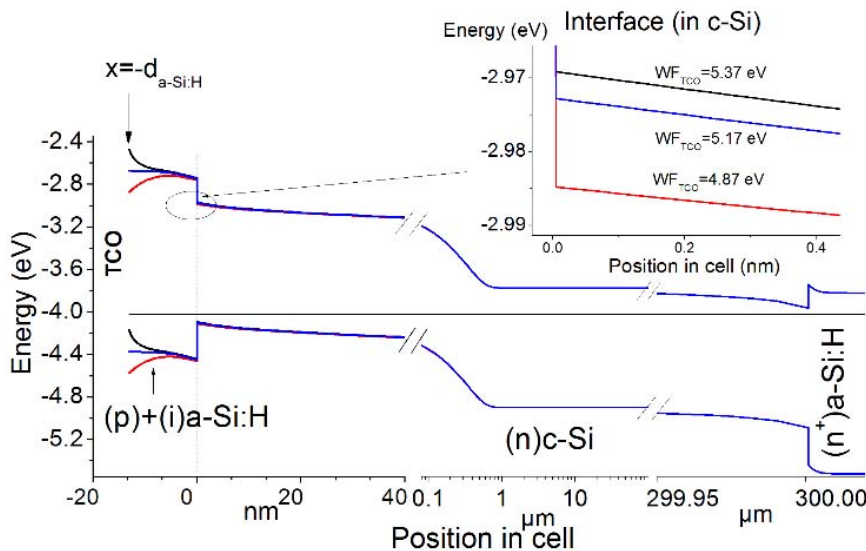


Figure III.11: Diagramme des bandes à l'équilibre de la structure TCO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(n+) simulée avec le logiciel AFORS-HET pour 3 valeurs du travail de sortie du TCO  $WF_{TCO}$  (Figure extraite de [Th3]).

L'influence de  $WF_{TCO}$  sur  $\psi_{c-Si}$  et sur  $V_{oc}$  a donc été déterminée pour différents paramètres dans le silicium amorphe dopé p, à savoir la température caractéristique de la queue de bande de valence ( $T_v$ ) (entraînant une modification de la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$ ), et la densité surfacique de défauts ( $D_{it}$ ) à l'interface c-Si(n)/a-Si:H(p). Ces résultats sont présentés sur la figure III.12 qui donne l'évolution de  $V_{oc}$  en fonction de la différence des travaux de sortie  $\Delta WF$  entre le TCO et le silicium amorphe dopé p ( $\Delta WF = WF_{TCO} - WF_{a-Si:H}$ ),  $WF_{a-Si:H}$  étant pris égal à 5,17 eV.

On observe sur ces deux figures une corrélation forte entre  $\psi_{c-Si}$  et  $V_{oc}$ . Dès lors que  $\psi_{c-Si}$  augmente, la barrière de potentiel vue par les électrons dans c-Si ( $\psi_{c-Si} + \Delta E_c$ ) est d'autant plus grande limitant ainsi leur probabilité de se recombiner soit aux défauts d'interface soit dans la couche a-Si:H, ce qui limite le courant de saturation à l'obscurité et permet donc d'augmenter  $V_{oc}$ .

En outre, d'après la figure III.12 (a), l'augmentation de la densité d'états dans a-Si:H(p) semble favorable à une augmentation du  $V_{oc}$ , et pour de faibles densité d'états dans a-Si:H, une optimisation de la structure TCO/émetteur (via  $\Delta WF$ ) est indispensable pour obtenir le plus grand  $V_{oc}$  possible. En revanche, il apparaît clairement que la densité d'états à l'interface c-Si/a-Si:H joue un rôle primordial dans les performances de la cellule quelle que soit la valeur de  $\Delta WF$ .

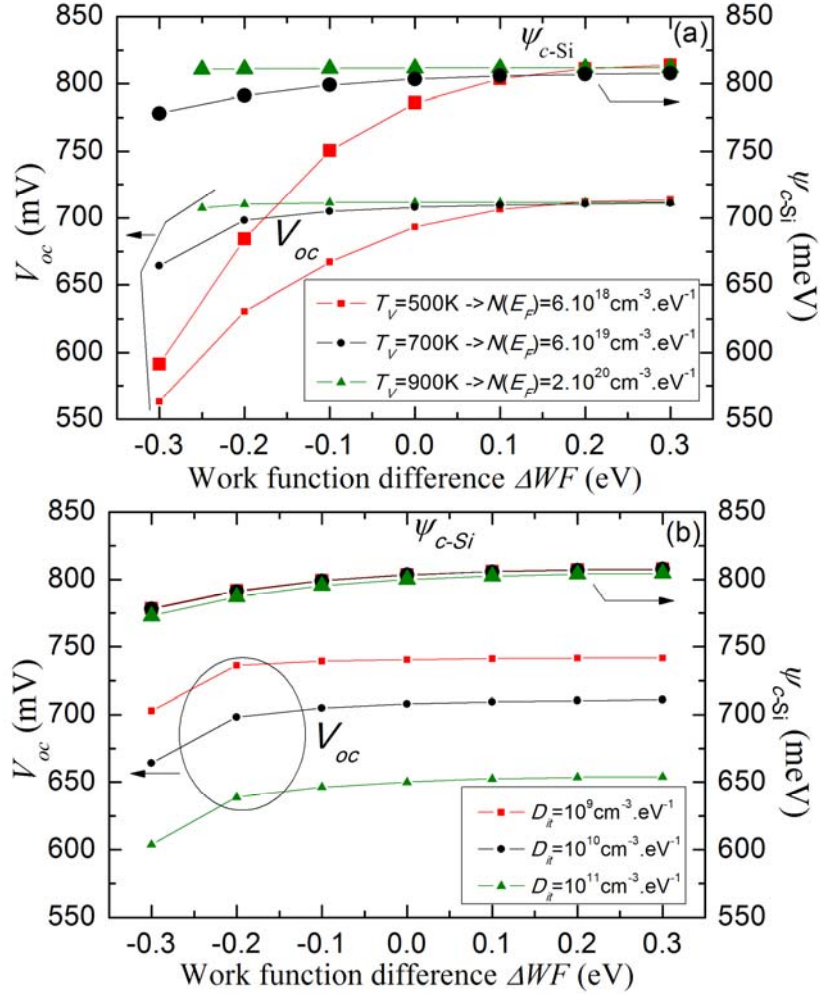


Figure III.12: Evolution de la courbure des bandes dans c-Si à l'équilibre  $\psi_{c-Si}$  et de la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  en fonction de la différence des travaux de sortie  $\Delta WF = WF_{TCO} - WF_{a-Si:H}$  pour (a) différentes densités d'états dans a-Si:H(p) (variation de la température caractéristique de la queue de bande de valence  $T_V$ ) et (b) différentes densités de défauts surfacique à l'interface c-Si(n)/a-Si:H(p).

Compte tenu de ces résultats, un moyen d'augmenter les performances des cellules à hétérojonctions de silicium est d'augmenter la courbure de bande à l'équilibre dans c-Si afin d'augmenter  $V_{oc}$ . A l'aide du calcul analytique développé dans [Th3],  $\psi_{c-Si}$  a été calculé pour différentes valeurs de  $\Delta WF$ , de  $N(E_F)$  et de l'épaisseur de la couche a-Si:H(p). Il ressort principalement de cette étude que (i) pour une valeur donnée de  $N(E_F)$ , une augmentation de  $WF_{TCO}$  est associée à une augmentation de  $\psi_{c-Si}$  hormis pour de très grandes densités d'états ( $N(E_F) \geq 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ ) pour lesquelles la variation de charge due à l'augmentation de  $WF_{TCO}$  n'est plus significative et  $\psi_{c-Si}$

reste constant et (ii) pour de faibles valeurs de  $WF_{TCO}$ ,  $\psi_{c-Si}$  augmente avec  $N(E_F)$  à cause d'une diminution de la courbure de bande dans a-Si:H. Pour de grandes valeurs de  $WF_{TCO}$ , il n'y a quasiment plus de courbure de bande dans a-Si:H de sorte que  $\psi_{c-Si}$  reste constant.

Ainsi, alors que l'approche usuelle dans la fabrication de cellules à hétérojonctions de silicium consiste à déposer des couches a-Si:H les moins défectueuses possibles afin de limiter les recombinaisons, cette étude montre au contraire qu'une grande densité d'états de l'émetteur permet d'augmenter la courbure des bandes à l'équilibre dans c-Si et d'augmenter par conséquent la tension de circuit ouvert de la cellule.

### **III.4 Conclusions**

L'interface entre le silicium amorphe et le silicium cristallin étant un élément clé dans le rendement des cellules à hétérojonctions de silicium, nous avons mis en oeuvre de nombreux développements en vue d'une meilleure compréhension de la physique de cette interface. Au cours de sa thèse, Renaud Varache a développé un calcul analytique de la courbure de bande à l'équilibre dans c-Si  $\psi_{c-Si}$  et a étudié l'influence de paramètres tels que la densité d'états dans a-Si:H, la densité d'états à l'interface c-Si/a-Si:H et les décalages de bande sur  $\psi_{c-Si}$ . Une comparaison entre les résultats issus de ces calculs et des mesures expérimentales de conductance planaire a permis de remonter à des valeurs de décalages de bande de valence et de conduction estimés à 0,36 eV et 0,15 eV respectivement. En outre, il a pu montrer qu'un émetteur a-Si:H avec une densité d'états importante peut conduire à des valeurs élevées de tension de circuit ouvert. Dans le cadre de la thèse d'Olga Maslova, la technique de spectroscopie de capacité en fonction de la fréquence, de la température et de la polarisation a été appliquée à ces cellules. Afin de reproduire les résultats expérimentaux obtenus sur des cellules de type c-Si(n)/a-Si:H(p), un calcul analytique complet de la capacité de la cellule prenant en compte la densité de porteurs minoritaires dans c-Si dans le calcul de la charge dans c-Si a été développé. Ce calcul permet de bien reproduire les résultats expérimentaux de capacité en fonction de la température et a permis de confirmer la présence d'une couche d'inversion forte à la surface du silicium cristallin.

# Chapitre IV:

## Modélisation de structures innovantes pour le photovoltaïque

---

### IV. 1 Contexte et objectifs

Les travaux de modélisation dédiés au photovoltaïque accompagnent efficacement les efforts de recherche pour améliorer les rendements et diminuer les coûts dans cette filière. En particulier, dans le cas de cellules PV basées sur des concepts innovants, les procédés de fabrication ne sont généralement pas développés sur le plan industriel et le coût de fabrication de ce type de dispositifs peut s'avérer élevé. En outre, le fonctionnement de structures innovantes peut être particulièrement complexe du point de vue de la physique des dispositifs. Les études expérimentales d'optimisation de cellules innovantes peuvent donc s'avérer longues et coûteuses et les travaux de modélisation électrique se sont imposés comme un outil indispensable à la conception et à l'optimisation de ce type de cellule. Ils permettent d'une part de simuler des dispositifs qui ne sont pas fabriqués systématiquement et d'autre part d'accéder à des grandeurs physiques internes de la cellule qui peuvent être difficilement accessibles sur le plan expérimental.

Nos travaux de modélisation ont essentiellement porté sur deux types de cellules: les cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H à contacts interdigités en face arrière (IBC-HET), et les cellules radiales (nano-ou microfils) à hétérojonction de silicium ou à base de silicium amorphe (cellules radiales de type p-i-n).

### IV.2 Cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H à contacts interdigités en face arrière.

#### **IV.2.1 Présentation des cellules IBC-HET**

Les cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H à contacts interdigités en face arrière (IBC-HET pour Interdigitated Back Contact Heterojunction cells) combinent les deux technologies permettant d'obtenir sur des cellules de grande surface ( $\geq 100\text{cm}^2$ ) des rendements supérieurs à 22% en laboratoire et 20% en production industrielle: les cellules à hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H de Sanyo [43] et les cellules RCC (Rear Contact Cells) de SunPower [44]. Ces deux types de cellules utilisent du silicium monocristallin type n de haute qualité. La cellule Sunpower est une cellule interdigitée en face arrière (IBC) avec des zones dopées thermiquement (homojonctions). Sanyo utilise la technologie des hétérojonctions de silicium décrite dans le chapitre III. La combinaison de ces deux technologies industrielles est évoquée pour la première fois dans une demande de brevet de EBARA en 2003 [45] et doit permettre l'amélioration des rendements des cellules PV sur c-Si.

Pour les structures RCC, les zones d'émetteur et de BSF (Back Surface Field) sont localisées en face arrière ce qui permet d'éviter l'ombrage des métallisations en face avant et facilite l'interconnexion coplanaire des cellules pour la réalisation de modules. Dans le cas de l'architecture IBC, l'émetteur, le BSF et leurs métallisations sont localisés sur la face arrière sous forme de peignes interdigités La figure IV.1 présente le schéma d'une telle structure.

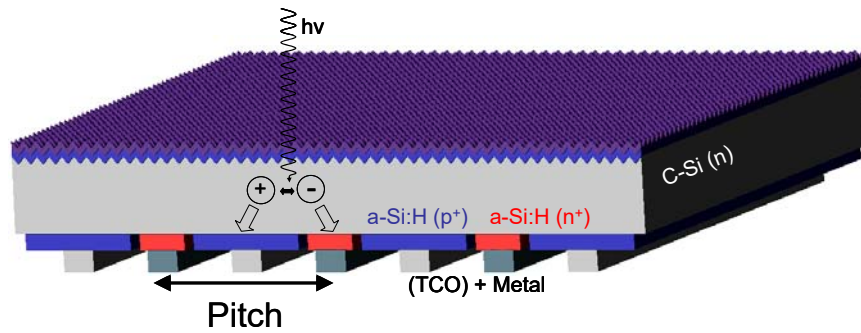


Figure IV.1: Schéma d'une coupe de la structure IBC-HET c-Si(n)/ a-Si:H (p)  
(source: Thèse Thibaut Desrues [46] )

Cette structure présente un potentiel de rendement supérieur à 24 %. et, depuis 2003, suscite un intérêt croissant dans les laboratoires et chez les industriels. La figure IV.2 présente l'évolution des publications sur ce sujet et celle des meilleurs rendements obtenus. Aujourd'hui les meilleures performances de cellules IBC-HET ont été obtenues par LG: 23,4% sur des cellules de 4 cm<sup>2</sup> et 20,7% pour des cellules 156 PSQ (cellules fabriquées avec des wafers carrés de 156 mm de côté avec des bords arrondis d'où l'abréviation PSQ pour "pseudo-square").

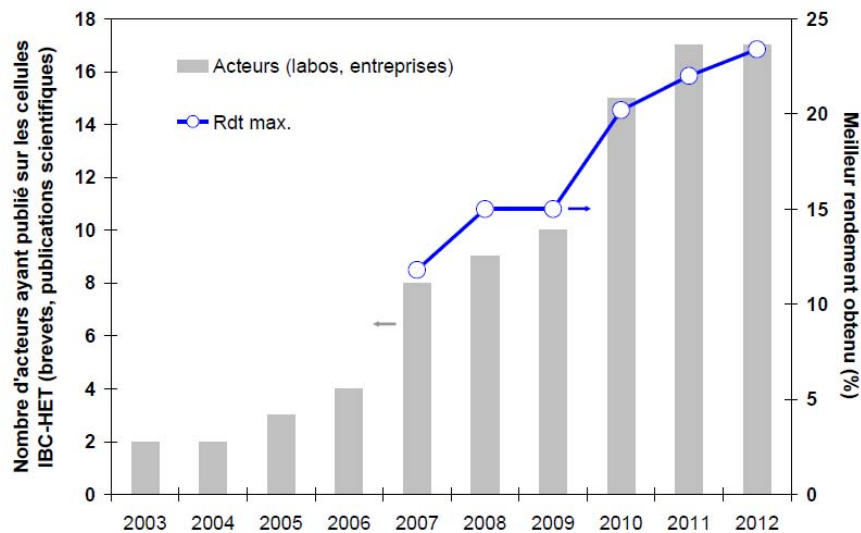


Figure IV.2: Evolution du nombre d'acteurs ayant publié sur les cellules IBC-HET et des meilleurs rendements obtenus sur ces cellules depuis 2003 (Source: présentation T. Desrues, Journées Nationales du Photovoltaïque, Chantilly, 2012).

Le fonctionnement d'une telle cellule et l'optimisation de ses performances dépend de plusieurs paramètres aussi bien électroniques que géométriques. Ainsi, les conditions optimales pour l'obtention de hauts rendements sont :

- une très bonne passivation de la face avant afin de limiter les mécanismes de recombinaison surfacique des porteurs,
- un substrat c-Si de très bonne qualité,
- une excellente passivation des hétéro-interfaces,

- un recouvrement total des zones d'émetteur avec le métal pour former les contacts,
- une géométrie de la face arrière adéquate.

#### IV.2.2 Résumé des travaux de modélisation 1D et 2D sur les structures IBC-HET

Nous avons été impliqués dans de nombreux projets portant sur l'étude des cellules IBC-HET: le premier fut le projet ANR QC-PASSI (2006-2009), suivi des projets ANR SHARCC (2009-2012) et SMASH-IBC2 (2013-2016) et du projet européen HETSI (2008-2011). Les travaux ont essentiellement porté sur la modélisation 2D de ces structures à l'aide du logiciel Silvaco-TCAD afin d'identifier les moyens d'amélioration des performances électriques de ces cellules à l'aide des études suivantes:

- Détermination des facteurs limitant les performances des premières cellules réalisées expérimentalement sur substrat de type n, influence du taux de couverture de l'émetteur par le métal de contact et du travail de sortie du métal de contact,
- Modélisation des cellules pour des substrats c-Si de type p,
- Influence des défauts aux hétéro-interfaces c-Si/a-Si:H,
- Influence de l'introduction d'une couche de a-Si:H non dopé entre le substrat c-Si et la couche dopée de a-Si:H afin de mieux comprendre son rôle dans la passivation des hétéro-interfaces.

Les cellules modélisées avec le logiciel Silvaco sont données sur la figure IV.3 dans le cas de substrats c-Si de type n et de type p.

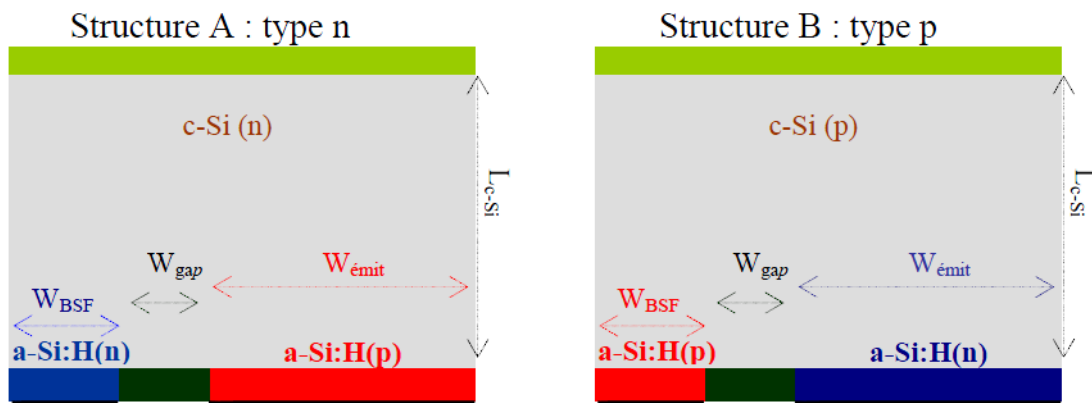


Figure IV.3: Structures 2D des cellules IBC-HET modélisées avec le logiciel Silvaco-TCAD.

En face avant est placée une couche optique jouant le rôle de couche anti-reflet (ARC: Anti-Reflective Coating) généralement réalisée avec du nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ). L'éclairement incident correspond au spectre AM 1.5 introduit au sein du logiciel via un fichier texte donnant la puissance incidente pour chaque longueur d'onde. Les modèles de recombinaison pris en compte sont la recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) [47] [48], la recombinaison Auger [49] et la recombinaison de surface. Le modèle de Masetti [50] est pris en compte pour la dépendance de la mobilité des porteurs avec le taux de dopage.

Pour les couches dopées de a-Si:H d'émetteur et de BSF, la densité d'états introduite est composée de deux queues de bande exponentielles (queue de bande de valence et de conduction) et de deux gaussiennes d'états profonds de type donneur et accepteur, la densité de dopants est adaptée de sorte que  $E_c - E_f = 0,2$  eV pour la couche a-Si:H de type n et  $E_f - E_v = 0,3$  eV pour la couche a-

Si:H de type p,  $E_c$  et  $E_v$  étant les bords de bande de conduction et de valence respectivement, et  $E_f$  le niveau de Fermi. En outre, afin de modéliser les états d'interface entre le substrat c-Si et les couches d'émetteur, de BSF ou les couches tampon a-Si:H (i), une couche défectueuse de silicium cristallin très fine (1 nm) est introduite à l'interface, les défauts étant modélisés par une Gaussienne centrée au milieu de la bande interdite permettant ainsi de définir une densité de défauts surfacique donnée en  $\text{cm}^{-2}$ . D'autre part, pour les cellules de référence, les contacts métalliques sont considérés comme ohmiques et le taux de couverture est de 100%. Un résumé des paramètres des cellules de référence (type n et type p) est donné dans le tableau IV.1. Plus de détails concernant les différents modèles et paramètres introduits dans les modélisations peuvent être trouvés dans [51].

<b>Substrat c-Si</b>	<b>Type n/ type p</b>
Epaisseur ( $L_{c-Si}$ )	250 $\mu\text{m}$
Largeur (pitch)	850 $\mu\text{m}$
Dopage ( $N_D, N_A$ )	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Recombinaison face avant $S_{FAV}$	10 cm/s
$\tau_{0,SRH}$	1 ms
<b>Emetteur a-Si:H</b>	<b>Type p/ type n</b>
Epaisseur ( $L_{a-Si:H}$ )	10 nm
Demi largeur ( $W_{emit}$ )	500 $\mu\text{m}$
Energie d'activation	0,3 eV/ 0,2 eV
<b>BSF a-Si:H</b>	<b>Type n/ type p</b>
Epaisseur ( $L_{a-Si:H}$ )	10 nm
Demi largeur ( $W_{BSF}$ )	150 $\mu\text{m}$
Energie d'activation	0,2 eV/ 0,3 eV

Tableau IV.1: Résumé des paramètres des cellules IBC-HET de référence introduits au sein de Silvaco.

Pour les deux cellules de référence, les performances obtenues à l'aide de la modélisation sont données dans le tableau IV.2.

Dopage c-Si	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
n	718	33,3	83	19,8
p	721	35,3	81,5	20,7

Tableau IV.2: Performances des deux cellules de références (paramètres donnés dans le tableau IV.1): tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ), courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), facteur de forme (FF) et rendement ( $\eta$ ).

Je résume ici quelques résultats importants de l'ensemble des travaux de modélisation.:

- Rôle du substrat c-Si: la qualité du substrat joue un rôle primordial dans les performances des cellules, l'ensemble des paramètres ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ) diminue dès lors que le temps de vie des porteurs minoritaires ( $\tau_{0,SRH}$ ) diminue. Par exemple, le rendement chute de 21% à 12% pour un substrat type n

et de 21% à 16% pour un substrat type p si  $\tau_{0,SRH}$  des porteurs minoritaires passe de 5 ms à 0,1 ms. D'autre part, la diminution de l'épaisseur du substrat est un des objectifs pour diminuer les coûts de fabrication des cellules. En diminuant  $L_{c-Si}$  de 250  $\mu\text{m}$  à 75  $\mu\text{m}$ , les résultats de modélisation ont montré une baisse de rendement maximale de 6% environ pour des substrats de bonne qualité et une amélioration du rendement pour des substrats de mauvaise qualité notamment grâce à la réduction des recombinaisons en volume. Enfin pour des substrats de bonne qualité, la concentration de dopants optimale pour du type n est de l'ordre de  $N_D=2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $\rho = 2,5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) et  $N_A$  de l'ordre de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $\rho = 1,4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) pour du type p.

- Passivation de la face avant: une bonne passivation de la face avant est primordiale pour obtenir de bonnes performances des cellules à contacts à l'arrière dans la mesure où il faut limiter le plus possible les recombinaisons en face avant. Au niveau de la modélisation, ce point est simulé en introduisant une vitesse de recombinaison surfacique en face avant ( $S_{FAV}$ ). En outre, une couche "Front Surface Field" constituée d'une fine couche de c-Si fortement dopée (dopage de même type que le substrat) peut être utilisée, permettant ainsi de créer un champ électrique qui repousse les porteurs minoritaires dans le volume et de limiter les recombinaisons de surface. Dans le cas des cellules IBC-HET, le FSF est constitué de a-Si:H dopé afin d'éviter un procédé haute température. Les résultats de simulation ont notamment montré qu'en présence de l'un de ces deux types de FSF (c-Si ou a-Si:H), les performances des cellules sont beaucoup moins sensibles à la vitesse de recombinaison surfacique en face avant que lorsqu'il n'y a pas de couche FSF. Néanmoins, dans le cas d'un FSF réalisé à partir de a-Si:H, les défauts à l'interface c-Si/a-Si:H peuvent jouer le rôle de centres recombinants et avoir un effet tout aussi néfaste sur le rendement qu'une vitesse de recombinaison surfacique en face avant élevée dans une structure sans FSF.
- Hétérointerface à l'arrière des cellules IBC-HET: à l'interface substrat/émetteur, une diminution importante du  $V_{oc}$  et du  $FF$  est observée pour  $N_{ss} > 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour un substrat de type n et  $N_{ss} > 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pour un substrat de type p, compte tenu des recombinaisons des porteurs minoritaires à l'interface. Le courant de court-circuit en revanche n'est pas affecté par l'augmentation de la densité de défauts à l'hétérointerface. A l'interface substrat / BSF, l'augmentation de  $N_{ss}$  conduit à une diminution de l'ensemble des paramètres  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  et  $\eta$  de la cellule, l'interface substrat/BSF constituant une zone d'accumulation des porteurs majoritaires.

Dans le cas des cellules IBC-HET, les performances sont essentiellement limitées par un compromis entre  $V_{oc}$  et  $FF$ . La couche buffer a-Si:H(i) introduite entre le substrat et l'émetteur permet d'augmenter la tension de circuit-ouvert mais conduit généralement à une diminution du facteur de forme et ce point a été observé à la fois sur le plan expérimental et au niveau des résultats de modélisation [52] [53]. L'influence d'une couche tampon a-Si:H(i) entre le substrat (type n) et l'émetteur (type p) sur les performances de cellules IBC-HET a notamment été étudiée dans le cadre du projet SHARCC. Sur le plan expérimental, les meilleures passivations sont obtenues pour des couches tampon d'épaisseur de l'ordre de 8-10 nm conduisant aux valeurs de  $V_{oc}$  les plus élevées (de l'ordre de 680 mV). Néanmoins, l'augmentation de  $d_i$  conduit à une diminution du  $FF$  que nous avons pu également observer dans nos simulations pour des valeurs de  $d_i$  comprises entre 2 et 10 nm. Cette diminution du  $FF$  peut être expliquée par un champ électrique d'autant moins intense à l'hétérointerface c-Si/a-Si:H que la couche tampon est épaisse, comme le montre la figure IV.4. En outre, le désaccord de bande entre le substrat et la couche tampon est une des origines des variations du  $FF$ . Il est possible de limiter la chute du  $FF$  avec  $d_i$  en jouant sur la largeur de bande



interdite de la couche tampon ( $E_{G(i)}$ ). Ce point est illustré sur la figure IV.5 qui donne l'évolution du FF en fonction de  $d_i$  pour différentes valeurs de  $E_{G(i)}$ , le gap de l'émetteur a-Si:H(p) étant pris égal à 1,7 eV.

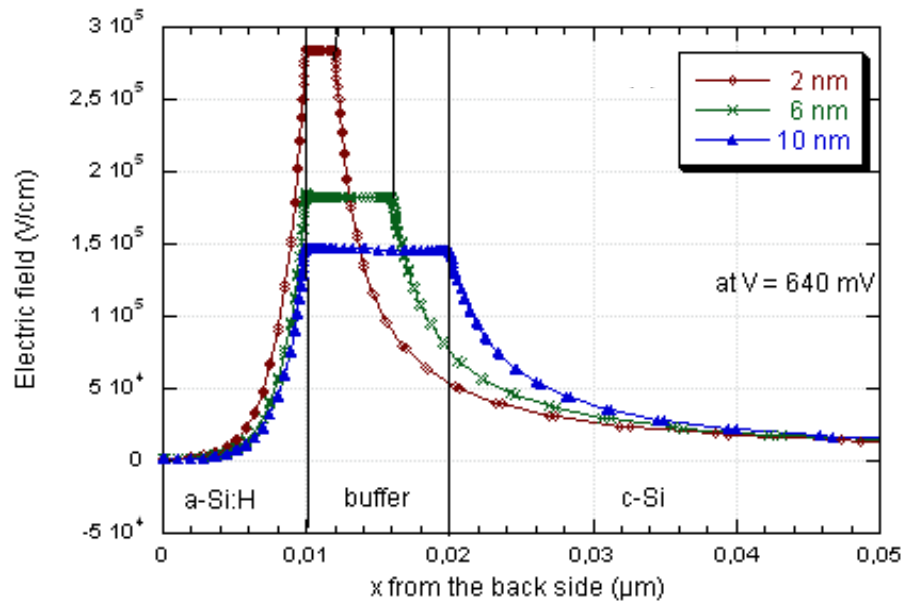


Figure IV.4: Champ électrique à l'hétérointerface a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n) pour des épaisseurs de couche tampon de 2, 6 et 10 nm.

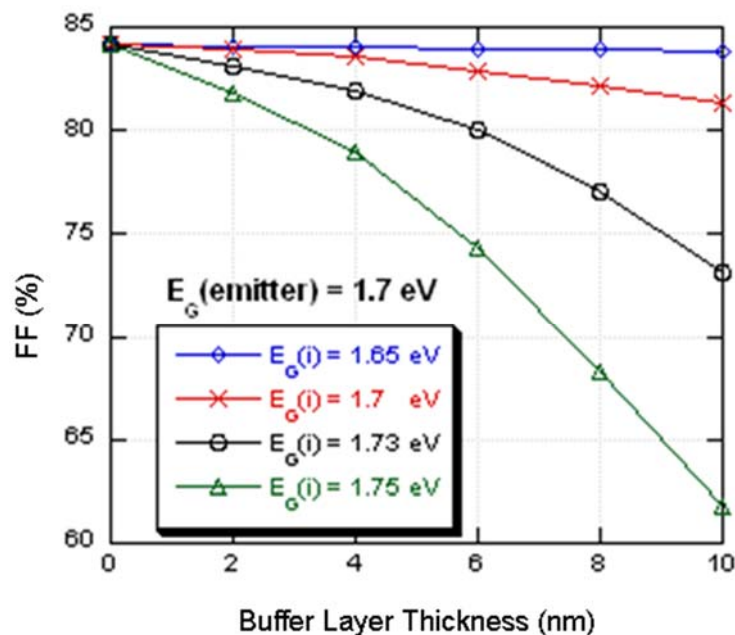


Figure IV.5: Evolution du FF en fonction de l'épaisseur de la couche tampon pour différentes valeurs du gap  $E_{G(i)}$ , le gap de l'émetteur étant pris égal à 1,7 eV.

Ainsi, pour un jeu de paramètres de simulation donné, nous avons montré qu'il était possible de limiter les pertes de FF liées à l'ajout d'une couche tampon a-Si:H(i) en ayant (1) une bonne

conductivité de l'émetteur et (2) un gap  $E_G(i)$  inférieur à celui de l'émetteur (les affinités électroniques étant prises égales pour l'émetteur et la couche tampon).

- Géométrie en face arrière: en vue d'optimiser la géométrie de la face arrière, les dimensions du BSF, de l'émetteur et de l'espace entre le BSF et l'émetteur (gap) ont été modifiées.

- Demi-largeur du BSF ( $W_{BSF}$ ): lorsqu'on augmente la largeur du BSF (variations entre 50 et 500  $\mu\text{m}$ ), les porteurs minoritaires photogénérés dans le substrat au milieu du BSF parcourent une distance plus grande avant d'atteindre l'hétérojonction substrat/émetteur ce qui augmente la probabilité qu'ils se recombinent et a une conséquence directe sur le courant de court-circuit. Cette diminution de  $J_{sc}$  avec l'augmentation de  $W_{BSF}$  est d'autant plus importante que l'interface c-Si/BSF est défectueuse.

- Espacement  $W_{GAP}$  entre le BSF et l'émetteur: l'augmentation de  $W_{GAP}$  constitue une distance latérale supplémentaire à parcourir pour les porteurs minoritaires photogénérés dans le substrat au-dessus du BSF. En outre, l'interface entre le substrat et cette région isolante peut être recombinante et l'étude de la passivation de surface a été menée en modifiant la vitesse de recombinaison surfacique à l'interface substrat/ gap ( $S_{FAR}$ ). Pour de bonnes passivations de surface ( $S_{FAR} \approx 10 \text{ cm/s}$ ),  $V_{oc}$  est peu affecté par l'augmentation de  $W_{GAP}$  mais diminue avec  $W_{GAP}$  dès lors que  $S_{FAR} \geq 50 \text{ cm/s}$ . En revanche,  $J_{sc}$  diminue avec l'augmentation de  $W_{GAP}$  et cette diminution est d'autant plus marquée avec l'augmentation de  $S_{FAR}$ . La suppression de cette zone entre le BSF et l'émetteur est attrayante mais le risque de court-circuit entre les contacts est alors plus important.

- Demi-largeur de l'émetteur ( $W_{emit}$ ): l'augmentation de  $W_{emit}$  conduit à une légère augmentation de  $J_{sc}$  dans la mesure où cette augmentation de  $W_{emit}$  réduit la distance latérale que doivent parcourir les porteurs minoritaires photogénérés dans le substrat pour atteindre l'hétérojonction p/n. Néanmoins, les porteurs majoritaires ont une distance latérale plus grande à parcourir pour atteindre le BSF où ils sont collectés, ce qui est à l'origine d'une résistance série supplémentaire liée notamment à la résistivité du substrat. Une diminution du FF est alors observée avec l'augmentation de  $W_{emit}$ .

- Contacts: les métaux utilisés pour réaliser les contacts sont l'aluminium ou l'argent qui ont des travaux de sortie respectifs de 4,1 et 4,3 eV. Ces métaux sont relativement bien adaptés pour réaliser des contacts sur a-Si:H(n) dans la mesure où des conditions de bandes plates à l'interface métal/semi-conducteur sont quasiment atteintes permettant une bonne collecte des porteurs. Dans le cas du a-Si:H (p), ces métaux conduisent à un contact Schottky de type redresseur et les études de modélisation ont montré qu'il était préférable d'utiliser un métal avec un travail de sortie supérieur à 5,1 eV pour du a-Si:H(p). Il est à noter que pour ces travaux de modélisation, aucun modèle d'effet tunnel n'a été pris en compte. D'autre part, un taux de couverture inférieur à 100% pour l'émetteur et le BSF conduit à une baisse du FF [54].

Plusieurs perspectives sont envisagées pour la modélisation de ces cellules. Tout d'abord, il reste un travail important à faire pour modéliser de façon réaliste les pertes ohmiques de ces cellules notamment au niveau des contacts métalliques en tenant compte de la géométrie des contacts et du métal utilisé, les recherches actuelles visant à remplacer l'argent par un métal moins cher tel que le cuivre. D'autre part, le concept de cellules hybrides est apparu avec à la fois une hétérojonction c-

Si/a-Si:H (par exemple pour l'émetteur) et une homojonction c-Si (pour le BSF). Ces différents travaux de modélisation seront menés dans le cadre des projets ANR SMASH-IBC<sup>2</sup> et européen Hercules.

### **IV.3 Cellules à jonction radiale à base de silicium**

#### **IV.3.1 Contexte**

Depuis quelques années, la fabrication de cellules photovoltaïques à jonction radiale à base de fils de silicium de taille nanométrique ou micrométrique suscite un intérêt grandissant dans la mesure où de telles structures permettraient de réduire considérablement les coûts de production. Les recherches sont encore à l'échelle des laboratoires mais des progrès importants ont déjà été mis en avant: les résultats de simulation de cellules à base de nanofils à jonction radiale établis par l'institut de technologie de Californie (Caltech) en 2005 prédisent de meilleures performances par rapport aux couches minces de même épaisseur [55]. La première démonstration expérimentale de jonction radiale a été effectuée en 2007 sur un nanofil unique de silicium cristallin (croissance du nanofil sur un substrat quelconque, correspondant à l'approche "bottom-up"). La jonction P-I-N est obtenue par un dépôt de silicium polycristallin intrinsèque et polycristallin dopé de type n, le rendement étant évalué entre 2,3 et 3,4% [56].

Plusieurs groupes de recherche ont développé des cellules PV à base d'assemblées de nanofils à jonction radiale de silicium: les cellules à homojonction pour lesquelles la jonction est formée de silicium cristallin; les cellules à hétérojonction pour lesquelles une ou plusieurs couches d'un matériau différent du coeur du nanofil sont déposées autour du nanofil. Les matériaux qui composent l'hétérojonction peuvent être du silicium polycristallin, du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H, des alliages (SiGe par exemple) ou des matériaux organiques. Les meilleurs rendements obtenus dépendent de la technologie employée pour la fabrication des nanofils ("top-down" qui consiste à fabriquer des nanofils par gravure d'un substrat de silicium ou d'une couche mince de silicium cristallin, ou "bottom-up"). Pour la technologie "top-down", des rendements de 8,7% et 10,8% ont été obtenus pour des homojonctions fabriquées respectivement par diffusion [57] ou implantation de dopants [58], et de 11% pour des hétérojonctions de silicium (c-Si/poly Si) [59]. Pour la technologie "bottom-up", un rendement de 7,9% a été obtenu pour des homojonctions Si fabriquées par diffusion de dopants [60], et jusqu'à 10% pour des hétérojonctions a-Si:H/c-Si [61].

Pour la technologie "bottom-up", les nanofils de Si (ou Ge, SiGe) sont généralement obtenus par un procédé appelé VLS (pour Vapeur Liquide Solide) initié par Wagner et Ellis en 1964 [62]. Dans ce procédé, une phase liquide intercalée entre une phase gazeuse de Si et une phase solide sert de catalyseur à la croissance de nanofils de Si. Cette croissance a lieu à l'interface liquide/solide. Le catalyseur couramment utilisé est l'or. La taille des gouttes d'or obtenues sur le substrat solide détermine la taille des nanofils dont le diamètre peut varier d'une dizaine de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres et la longueur peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Lorsque le substrat est une plaque de silicium orienté (111) proprement désoxydée (bain HF), les fils poussent généralement droits, perpendiculairement à la surface de la plaque et en épitaxie avec le substrat. Si le substrat est amorphe (verre ou Si oxydé), les fils sont orientés dans toutes les directions.

La fabrication de cellules à base de nanofils présente deux intérêts majeurs pour les applications PV: d'une part, une assemblée de nanofils possède des propriétés optiques différentes de celles d'une couche mince et pour une même épaisseur l'absorption optique est plus grande dans le cas

d'un réseau de nanofils; d'autre part, dans le cas des cellules à jonction radiale les directions correspondant à l'absorption optique (direction verticale) et à la collecte des porteurs photogénérés (radiale) sont découplées. Ceci est illustré sur la figure IV.6. Les dimensions radiales étant particulièrement réduites par rapport à une cellule plane traditionnelle, la contrainte sur la qualité électronique du matériau utilisé (notamment en terme de longueur de diffusion des porteurs minoritaires) est alors beaucoup moins forte dans le cas des nanofils.

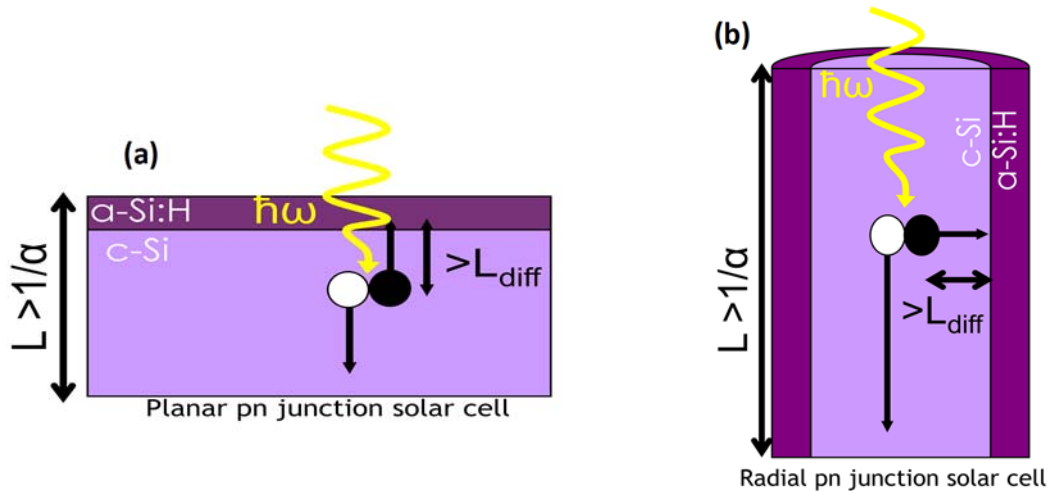


Figure IV.6: Schéma (a) d'une jonction plane (axiale) et (b) d'une jonction radiale à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H.  $L_{diff}$  est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans c-Si,  $\alpha$  le coefficient d'absorption et  $L$  la longueur de pénétration. Dans le cas de la jonction radiale (pour des fils verticaux), les directions d'absorption (verticale) et de collecte des porteurs photogénérés (radiale) sont découplées. Illustration extraite de [CO12].

### IV.3.2 Résumé des travaux de modélisation de cellules à base de micro/nanofils Si

Nous nous sommes intéressés à deux types de cellules radiales à base de fils de silicium: les cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H et des cellules de type p-i-n à base de a-Si:H. Les premières ont été étudiées dans le cadre du projet ANR SIFLEX dont l'objectif était de montrer la faisabilité de cellules à nanofils de silicium sur substrat métallique flexible avec un rendement de 10%. Le schéma d'une telle cellule est donné sur la figure IV.7. Les secondes ont fait l'objet d'une étude préliminaire que nous souhaitons poursuivre dans le cadre d'un projet ANR que nous allons soumettre.

Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel 2D Silvaco TCAD. Les schémas des structures modélisées sont donnés sur les figures IV.8 (a) et (b). Pour la cellule à hétérojonction de silicium, le coeur est en c-Si dopé n ou p et les parois latérales sont recouvertes de a-Si:H dopé p ou n. Pour la cellule p-i-n ou n-i-p, le coeur est constitué de silicium cristallin fortement dopé de très faible rayon (environ 10 nm) et qui ne contribue pas au photocourant mais joue le rôle d'électrode (et pourrait être remplacé par un fil de métal). La cellule radiale à base de a-Si:H entoure ce coeur c-Si. Elle est de type p-i-n pour un coeur p ou n-i-p pour un coeur n.

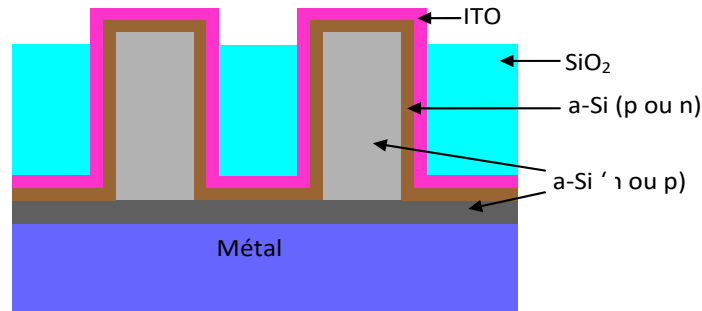


Figure IV.7: Schéma d'une cellule à nanofils à jonction radiale à base d'hétérojonction de Si c-Si/a-Si:H développées dans le cadre du projet ANR SIFLEX.

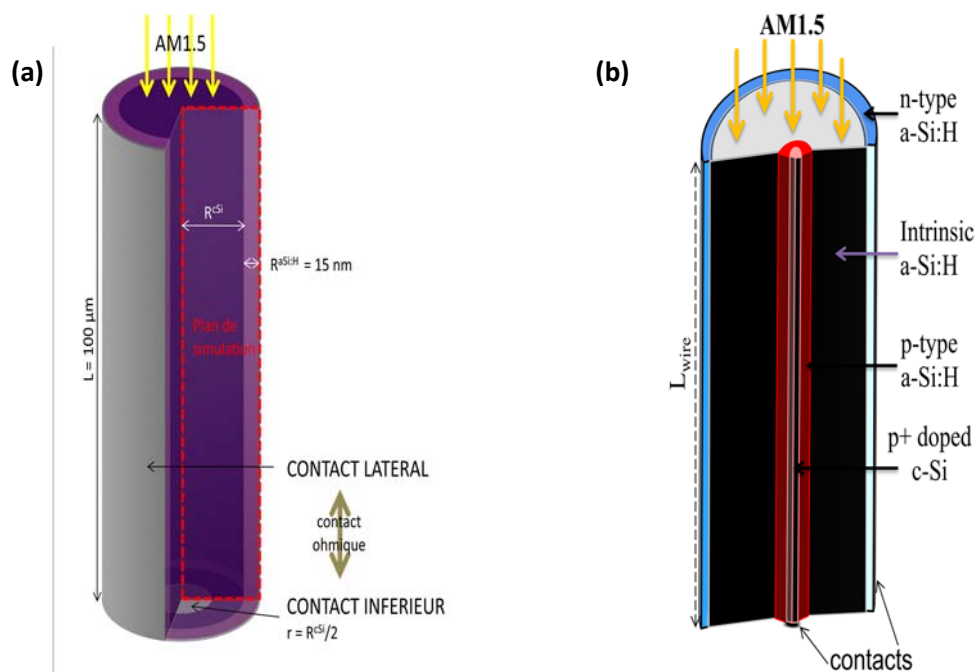


Figure IV.8: Schéma de la structure modélisée pour la simulation de cellules radiales (a) à hétérojonction de Si et (b) de type p-i-n. Le plan de simulation (2D) est indiqué sur la figure (a), les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule étant calculées pour l'ensemble de la structure en exploitant la géométrie cylindrique.

Seule une section du fil est modélisée, les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule étant calculées pour le fil complet en exploitant la géométrie cylindrique. Les paramètres des matériaux c-Si et a-Si:H (dopage, densité de défauts dans a-Si:H, etc...) sont fixés en fonction de nos nombreux résultats de modélisation/caractérisation obtenus sur les cellules à hétérojonction de Si et de type p-i-n à base de a-Si:H. Pour les électrodes, une première électrode recouvre entièrement la couche a-Si:H sur la surface latérale, la seconde électrode est placée en bas du fil sur toute la surface du coeur en c-Si (en veillant à ce qu'il n'y ait pas de contact entre les deux électrodes). Les simulations ont été effectuées en utilisant la loi de Beer-Lambert pour le calcul du taux de génération dans la structure.

Pour les cellules à hétérojonction de silicium, nous avons plus particulièrement étudié l'influence du dopage du coeur en c-Si de type p. En effet, comme mentionné précédemment, le catalyseur le plus couramment utilisé pour la croissance VLS de fils de silicium est l'or. Un des inconvénients est que l'or peut diffuser dans le fil pendant la croissance créant des défauts profonds dans le silicium qui peuvent être recombinaisons [63]. L'aluminium peut-être une bonne alternative pour remplacer l'or comme catalyseur (il n'introduit pas de défauts) mais il peut être à l'origine d'un fort dopage p du fil. Nous avons donc mené une étude de modélisation pour des fils à jonction radiale c-Si(p)/a-Si:H(n) en fonction de la densité de dopage de type p du coeur c-Si. L'évolution du rendement et de la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) en fonction de la concentration de dopants ( $N_a$ ) de c-Si est donnée sur la figure IV.9 pour une cellule radiale et une cellule planaire de même dimension (la hauteur du fil correspond à l'épaisseur du substrat dans la cellule planaire). Pour des valeurs de  $N_a$  supérieures à  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , on observe une chute importante de  $V_{oc}$  pour les structures à jonctions radiales. La densité de courant de court-circuit restant constante et égale à  $32 \text{ mA/cm}^2$  sur la gamme de  $N_a$  considérée, cette chute de  $V_{oc}$  peut alors être attribuée à une augmentation du courant d'obscurité.

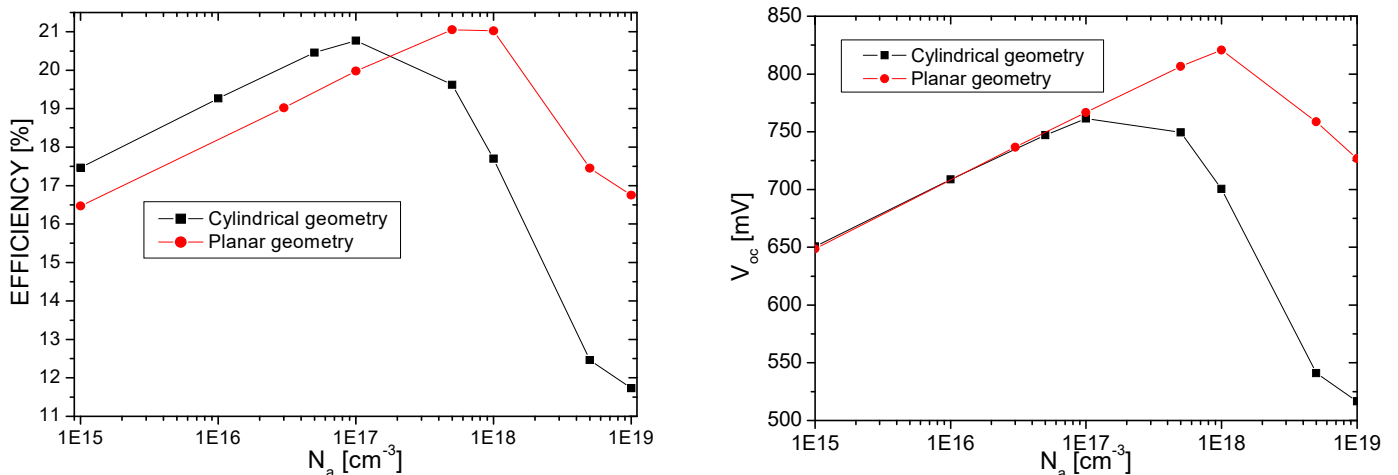


Figure IV.9: Evolution du rendement et de la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) en fonction de la densité de dopants ( $N_a$ ) du coeur c-Si pour une structure c-Si(p)/a-Si:H(n) à jonction radiale et axiale.

La caractéristique  $I_{dark}$  (V) du courant d'obscurité est donnée sur la figure IV.10 pour différentes valeurs  $N_a$ . Pour des valeurs de  $N_a$  supérieures à  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la caractéristique  $I_{dark}$  (V) s'éloigne de la caractéristique d'une diode idéale et  $I_{dark}$  augmente avec  $N_a$ . Le courant d'obscurité est alors dominé par les mécanismes de recombinaison dans a-Si:H, ce qui a été confirmé par l'augmentation de  $I_{dark}$  avec l'augmentation de la densité de défauts dans a-Si:H. En outre, nous avons montré que pour de fortes concentrations  $N_a$ , le courant d'obscurité augmente avec la longueur du fil  $L$ , conduisant alors à une diminution du  $V_{oc}$  avec  $L$ .

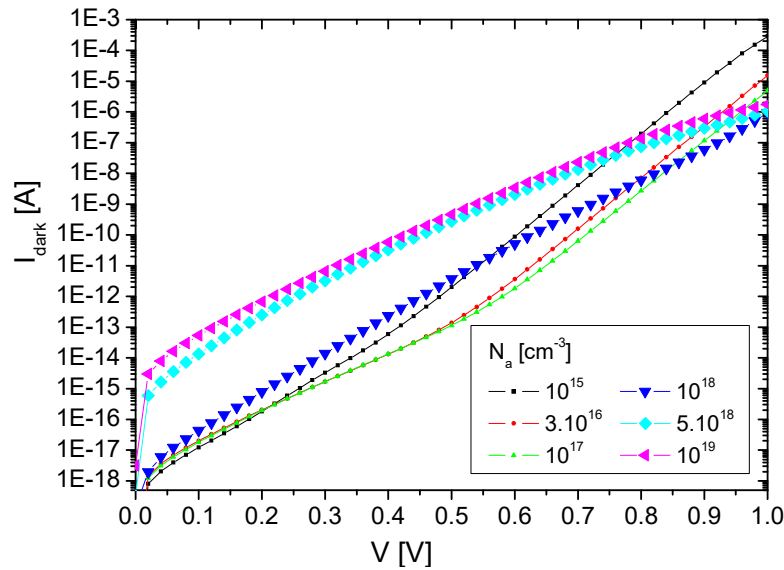


Figure IV.10: Caractéristique  $I(V)$  du courant d'obscurité d'une jonction radiale  $a\text{-Si:H}(n)/c\text{-Si}(p)$  en fonction de la concentration de dopants  $N_a$  dans le coeur  $c\text{-Si}$ .

Nous avons ainsi montré que l'utilisation de l'aluminium comme catalyseur pour la croissance de fils de silicium risquait d'être à l'origine de performances dégradées des cellules compte tenu d'un dopage p élevé induit par cet élément.

Pour les jonctions radiales à base de  $a\text{-Si:H}$ , nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'optimisation des dimensions de la cellule, notamment de la couche intrinsèque, et à la comparaison des performances de structures de type p-i-n (coeur de type p) ou n-i-p (coeur de type n). Tandis que l'épaisseur optimale de la couche i dans une cellule plane (1D) à base de  $a\text{-Si:H}$  est de l'ordre de 400 nm, dans le cas d'une cellule radiale n-i-p, une épaisseur de l'ordre de 200 nm suffit à atteindre le maximum de rendement comme l'illustre la figure IV.11.

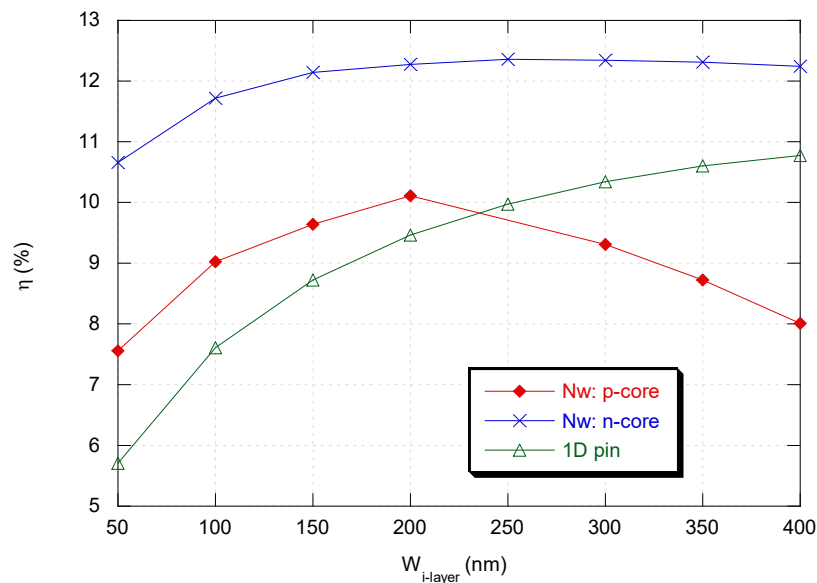


Figure IV.11: Rendement de cellules à base de  $a\text{-Si:H}$  en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque: jonctions radiales de type p-i-n et n-i-p et cellule plane p-i-n.

Pour les structures radiales de type p-i-n, le rendement diminue pour des épaisseurs de couche intrinsèque supérieures à 200 nm. Cette diminution est essentiellement due à une diminution du facteur de forme. Dans le cas de structures n-i-p, le champ électrique est plus prononcé au niveau du cœur que dans une structure p-i-n, leur rendement est alors moins affecté par l'augmentation de l'épaisseur de la couche i. Cette distribution de champ plus favorable aux structures n-i-p est également une explication à leur moins grande sensibilité au vieillissement sous lumière. Le tableau IV.3 présente les rendements calculés pour les 3 structures (jonctions radiales n-i-p et p-i-n de longueur 4  $\mu\text{m}$  et cellule plane p-i-n) pour deux concentrations de défauts profonds ( $N_G$ ) dans la couche i, l'augmentation de cette concentration permettant de modéliser l'effet du vieillissement sous lumière. Enfin, pour les paramètres de simulation introduits, nous avons également montré que le rendement maximum d'un fil était atteint pour une longueur d'environ 4  $\mu\text{m}$ . 90% de ce rendement maximum est atteint pour une longueur de 1  $\mu\text{m}$  et peu de variations du rendement sont observées pour des longueurs supérieures à 1  $\mu\text{m}$ .

Structure	Epaisseur de la couche i (nm)	Rendement (%) $N_G=9,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Rendement (%) $N_G=9,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Rad. n-i-p	200	13,2	11
Rad. p-i-n	200	10,6	7,1
Plan. p-i-n	400	10,8	8,3

*Tableau IV.3: Rendement calculé pour 3 structures: jonctions radiales (Rad.) n-i-p et p-i-n et cellule plane (Plan.) p-i-n pour deux valeurs de densités d'états profonds ( $N_G$ ) dans la couche i. Les épaisseurs de couche i correspondent aux valeurs pour lesquelles le maximum de rendement est obtenu pour chaque structure.*

#### **IV.4. Conclusions**

Nos travaux de modélisation pour l'étude de structures PV innovantes ont porté sur deux types de structures: les cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H à contacts interdigités en face arrière et les cellules à base de micro-/ nano-fils de silicium. Nos résultats de simulation ont permis de donner quelques orientations pour la fabrication de tels dispositifs. Dans le cadre du projet ANR SHARCC par exemple, nous avons apporté des pistes pour l'optimisation de la couche tampon a-Si:H et de la géométrie en face arrière des cellules IBC-HET. Dans le projet SIFLEX, nous avons étudié le comportement électrique d'un fil isolé à hétérojonction de silicium et avons montré que le choix de l'aluminium comme catalyseur pour la croissance des fils pouvait conduire à une dégradation des performances des cellules à cause d'un fort dopage p du cœur c-Si induit par cet élément. Enfin, nos études préliminaires sur des jonctions radiales à base de a-Si:H ont montré que des structures n-i-p (cœur n) présentaient de meilleurs rendements et une moins grande sensibilité au vieillissement sous lumière que des structures p-i-n (cœur p). Pour ce type de cellules à jonction radiale, nous n'avons pas encore réussi à coupler la modélisation électrique et optique permettant de prendre en compte les propriétés optiques particulières d'un réseau de nanofils de silicium. C'est un de nos objectifs majeurs dans la poursuite de nos travaux.





# Chapitre V:

## Perspectives de Recherche

---

Les travaux de recherche que je vais mener dans les prochaines années s'inscrivent dans les problématiques scientifiques en interaction avec les enjeux industriels du photovoltaïque. Ils sont en grande partie liés à des projets ANR et européens démarrés en 2013 mais également à l'évolution de notre environnement local à travers la mise en place de l'Institut Photovoltaïque Francilien (IPVF).

Pour introduire brièvement le contexte général de mes perspectives de recherche, voici un extrait du document "Modules photovoltaïques-Aspects technico-économiques" d'Alain Ricaud rédigé en 2005 [64]: "les efforts de recherche et développement sur l'optimisation des procédés doivent porter sur:

- de meilleures performances en général (par consensus, il faut viser les 15 % de rendement au niveau module) ;
- de nouvelles options d'oxyde transparent conducteurs ;
- des superstrats et des substrats innovants ;
- une vitesse de dépôt plus élevée (viser 0,1  $\mu\text{m/s}$ ) ;
- des températures plus basses (réduction de l'énergie ajoutée) ;
- des procédés plus simples (réduction du nombre d'étapes) ;
- une réduction des coûts d'entretien ;
- une réduction des temps d'interruption ;
- de meilleurs rendements de fabrication à chaque étape ;
- une optimisation du « back end » (rayures, encapsulation, interconnexions)".

Presque dix ans plus tard, d'importants progrès ont été faits sur l'ensemble de ces points mais quelle que soit la filière PV considérée, les objectifs principaux restent une amélioration des rendements de conversion qui nécessite une optimisation des matériaux et des dispositifs, et une réduction des coûts de production. Pour la première génération de cellules et modules à base de silicium cristallin qui occupe toujours la plus grande part du marché photovoltaïque (plus de 80%), les rendements industriels des modules ne dépassent pas 20% et les coûts de production restent élevés compte tenu du coût de plus en plus important de la matière première, des procédés haute température pour la fabrication des lingots de silicium et des pertes importantes lors de la production (1 kg de minerai de silice permet de produire 100 g de silicium monocristallin). Ces coûts ont pu être réduits avec la production de silicium multicristallin mais les rendements de modules commerciaux restent inférieurs à 18% à cause de la présence de joints de grains et d'éventuelles impuretés métalliques dans le matériau. Dans cette filière, les recherches s'orientent vers la réduction de l'épaisseur du substrat aux alentours de 100  $\mu\text{m}$  et le développement de procédés innovants tels que les cellules à contacts arrières pour réaliser des cellules à très haut rendement et réduire les coûts de production en limitant le nombre d'étapes dans la fabrication. Les cellules à hétérojonction de silicium c-Si/a-Si:H trouvent parfaitement leur place dans l'atteinte de ces objectifs. A long terme, la filière silicium cristallin continuera de jouer un rôle important dans le domaine PV mais certains points restent en suspens à l'horizon 2020 tels que l'augmentation des

rendements de conversion et l'approvisionnement en silicium [65]. D'ici là, le silicium cristallin sera intégré à des structures innovantes qui font l'objet de recherches en amont pour le moment.

Pour la deuxième génération de cellules solaires basées sur des semiconducteurs en couches minces (silicium amorphe et semiconducteurs composés de type CIGS ou CdTe), les progrès ont porté à la fois sur l'augmentation des rendements de ce type de cellules, sur leur fiabilité et stabilité et sur leur développement industriel. Les rendements industriels ne dépassent cependant pas les 10-12%. Cette filière reste toutefois intéressante grâce aux moindres coûts de fabrication par rapport à la filière silicium cristallin classique et à l'utilisation des technologies associées sur de grandes surfaces et sur des substrats flexibles. Dans la filière silicium couches minces, les progrès ont été marqués par la synthèse de matériaux avec des phases cristallines sous forme de nanocristaux dans une matrice amorphe (silicium polymorphe et nanocristallin) permettant d'obtenir des matériaux avec de meilleures propriétés électroniques et plus stables vis-à-vis de l'effet Staebler-Wronski que le silicium amorphe. Les perspectives de recherche s'orientent vers l'augmentation du rendement des cellules tandem micromorphes en améliorant les propriétés des matériaux, notamment du silicium microcristallin, en utilisant des réflecteurs optiques à différents niveaux dans la cellule pour augmenter le piégeage optique, et/ou en développant de nouveaux matériaux tels que des alliages SiGe ou SiC microcristallins.

Une des filières permettant d'obtenir les plus hauts rendements de conversion photovoltaïque (> 40%) est celle des cellules à base de multijonctions utilisant des composés III-V. Cette filière est développée industriellement depuis de nombreuses années essentiellement pour des applications spatiales compte tenu des coûts de fabrication particulièrement élevés liés au type de matériaux et aux méthodes de fabrication par hétéroépitaxie consistant en une reproduction de la structure cristalline et du paramètre de maille lors de la croissance pour l'ensemble des couches constituant la cellule. Aujourd'hui elles sont également utilisées pour des applications terrestres sous forte concentration solaire avec des modules pouvant atteindre jusqu'à 29% de rendement.

Enfin, de nouveaux concepts de cellules, étudiés à l'échelle des laboratoires pour le moment, pourront potentiellement être développés à plus grande échelle mais il n'est pas encore possible de prévoir précisément l'évolution des rendements de ce type de cellule ni même leur coût de fabrication. Deux approches existent: jouer sur les propriétés des couches actives des cellules pour optimiser l'absorption du spectre solaire (principe des cellules à bande intermédiaire) ou adapter le spectre solaire à la cellule en modifiant les propriétés optiques des couches autour de la couche active (cellules à conversion de photons). Ces concepts font essentiellement intervenir les nanomatériaux ou la nanostructuration.

Compte tenu de notre expertise dans le développement et l'analyse de techniques de caractérisation électrique de matériaux et dispositifs à base de semiconducteurs, nous poursuivrons cette activité transverse pour les différentes filières PV citées précédemment. A court et moyen terme, nous renforcerons notre plateforme de caractérisation CAMADISC (ChAracterization of MAterials, DeVices and InterfAces based on SemiConductors). La plupart des techniques de cette plateforme s'appuient sur des mesures de courant et de photocourant dans différents régimes et l'application conjointe de ces techniques à un même échantillon ainsi que le couplage avec des travaux de modélisation permet de déterminer de nombreux paramètres de transport des matériaux étudiés en vue de leur optimisation. Nous visons la réalisation d'un banc de caractérisation

combinant l'ensemble de nos techniques développées pour les couches minces (conductivité à l'obscurité, photoconductivité en régime permanent, photocourant modulé, photocourant par interférométrie laser, photocourant constant) afin d'avoir un ensemble de mesures sur un même échantillon dans exactement les mêmes conditions expérimentales (température, flux lumineux,...) et d'explorer de nouvelles voies telles que des mesures de photocourant modulé sous fort flux lumineux ou de coefficient d'absorption en fonction de la température. Le développement de la technique Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy (FTPS) viendra également compléter cet ensemble. En outre, depuis plusieurs années, nous avons développé des techniques de caractérisation locale (micro-photoluminescence, micro-Raman, AFM à pointe conductrice) et de photoluminescence en régime continu, régime alternatif et en fonction de la température). Ces techniques vont prendre une part de plus en plus importante au sein de notre plateforme. Les caractérisations associées viendront appuyer les travaux de modélisation que je souhaite mener sur différents matériaux et structures, en corrélation avec les avancées dans le domaine PV:

- dans la filière hétérojonctions de silicium c-Si/a-Si:H, plusieurs aspects seront étudiés. D'une part, dans le cadre du projet HERCULES au cours duquel différentes technologies seront utilisées pour la fabrication des zones dopées d'émetteur et de BSF de cellules sur substrat cristallin type n à contacts arrières: (1) l'implantation ionique qui permet notamment de réduire le nombre d'étapes de fabrication de la cellule, (2) un procédé laser ("laser firing process") pour créer des zones fortement dopées localement nécessaires à la fabrication de cellules IBC, (3) la combinaison des technologies hétérojonction et homojonction pour la réalisation de cellules hybrides. Nous pourrions évaluer les potentiels de chacune de ces technologies à l'aide de la modélisation et donner des pistes dans l'optimisation des cellules, en particulier pour les cellules hybrides dont le concept est très nouveau et qui n'ont pas encore été fabriquées. Sur un plan plus fondamental, nous poursuivons nos développements théoriques pour une meilleure compréhension de l'interface c-Si/a-Si:H. Le travail important de modélisation développé dans la thèse de Renaud Varache basé sur le calcul de la courbure des bandes dans c-Si sera poursuivi en implémentant le modèle du réservoir de défauts ("Defect-Pool") pour décrire la densité d'états dans a-Si:H en fonction de la position du niveau de Fermi. Ces travaux seront complétés par des mesures expérimentales sur des cellules pour lesquelles l'interface a-Si:H/c-Si aura été modifiée soit en utilisant différents paramètres de dépôt du a-Si:H soit en le remplaçant par un autre matériau tel qu'un oxyde ou un composé avec du germanium ou du carbone. Nous pourrions alors faire un lien entre les propriétés de l'interface et celles du matériau déposé et trouver des pistes pour améliorer encore le rendement de telles cellules. Ces études font l'objet de la thèse de David Réaux qui a débuté en octobre 2013. En outre, la plupart des mesures expérimentales ont été réalisées sur des cellules c-Si(n)/a-Si:H(p) et nous voulons les étendre aux cellules c-Si(p)/a-Si:H(n) dans l'idée de compléter les développements associés aux spectroscopies d'admittance de la thèse d'Olga Maslova.

- Dans la filière couches minces de silicium, les progrès importants qui ont été faits au niveau de l'optique pour les cellules micromorphes ont motivé la mise en place du projet ANR franco-canadien APOCALYPSO (Applying PhOtonic Crystals and Asymmetric plasma LaYer Processing for SOlar cells). Dans le cadre de ce projet, l'incorporation de cristaux photoniques conducteurs dans les couches anti-réfléctives en face avant, de réflecteur arrière et dans une couche intermédiaire entre les deux cellules p-i-n, permettra d'améliorer le piégeage optique de ces cellules. En outre, la technique de dépôt Taylor Voltage Waveform sera développée pour l'ensemble des procédés de dépôt des cellules

micromorphes (dépôt des cellules avant a-Si:H et arrière  $\mu\text{-Si:H}$ , dépôt de ZnO) dans le but d'obtenir des couches a-Si:H plus stables et des couches  $\mu\text{-Si:H}$  de bonne qualité électronique sans pour autant augmenter le coût de fabrication des cellules par rapport à la technique classique RF-PECVD. L'objectif final de ce projet est d'atteindre un rendement de 14%. Afin de modéliser le mieux possible ce type de cellule, il faudra d'une part avoir un modèle fiable de la cellule en silicium microcristallin (les caractérisations électriques seront indispensables) et réussir à intégrer les phénomènes optiques liés à la présence des couches à base de cristaux photoniques.

- Pour les cellules multijonctions à base de semiconducteurs III-V, nous avons peu travaillé sur ce type de structures et de nouvelles perspectives s'ouvrent à nous à travers le projet ANR IMPETUS (Innovative Multijunction combining MOVPE and PECVD Epitaxy at low Temperature for Solar) qui a démarré en octobre 2013 et qui consiste à réaliser des cellules tandem avec une cellule avant AlGaAs obtenue par MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) et une cellule arrière  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  obtenue par épitaxie à partir d'un dépôt PECVD basse température ( $< 250^\circ\text{C}$ ). Compte tenu de l'approche particulièrement innovante de ce projet et du peu de résultats existants sur ce type de cellules, nos travaux de caractérisation et de modélisation permettront de donner des pistes pour l'optimisation des matériaux et des cellules et d'évaluer le rendement maximum qu'il est possible d'atteindre.

- Pour les structures innovantes, nous poursuivrons nos travaux sur les cellules à base de micro/nanofils de silicium. Un de mes objectifs principaux est de réussir à coupler la modélisation optique de ce type de cellules (développée par d'autres laboratoires) et la modélisation électrique. Nous n'avons pas réussi à mettre en place ce couplage électro-optique au sein du logiciel Silvaco à cause de la géométrie cylindrique des cellules. De ce fait, nous serons peut-être amenés à utiliser un nouveau logiciel de simulation, plus performant, ce qui oblige à réaliser un "benchmark" des logiciels déjà existants. Il s'agit toutefois d'un travail indispensable au vu du développement de cellules à concepts innovants.

Mon projet de recherche s'articule donc autour de l'étude de nouveaux concepts dans les différentes filières PV en vue de développer des techniques de caractérisation et des modélisations fiables permettant d'évaluer les potentiels de chaque type de structure et de donner des pistes d'optimisation à la fois des matériaux et des cellules aux partenaires impliqués dans leur fabrication.

# Bibliographie

---

- [1] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hötzel, J. Spitznagel, J. Steinhauser, L. Castens and Y. Djeridane, in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, 2009.
- [2] "www.kaneka-solar.com," [Online].
- [3] S. W. Ahn, S. E. Lee and S. M. Lee, in *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Frankfurt, 2012.
- [4] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, pp. 292-294, 1977.
- [5] P. Roca i Cabarrocas, *MRS Proceeding*, vol. 507, p. 885, 1998.
- [6] M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butte, S. Vignoli, C. Longeaud, J. P. Kleider and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 946-950, 1999.
- [7] C. Longeaud, J. P. Kleider, M. Gauthier, R. Brüggemann, Y. Poissant and P. Roca i Cabarrocas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proceeding*, vol. 557, p. 501, 1999.
- [8] A. Fontcuberta i Morral, Ecole Polytechnique, Thèse de Doctorat 2002.
- [9] J. P. Kleider, C. Longeaud, M. Gauthier, M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butte, S. Vignoli and P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 3351-3353, 1999.
- [10] D. Ritter, K. Weiser and E. Zeldov, *J. Appl. Phys.*, vol. 62, pp. 4563-4570, 1987.
- [11] Y. M. Li, *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 9025-9032, 1990.
- [12] K. Hattori, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 1126-1138, 1992.
- [13] C. D. Abel, G. H. Bauer and W. H. Bloss, *Phil. Mag. B*, vol. 72, pp. 551-562, 1995.
- [14] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik and A. Triska, *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 1199-1202, 1981.
- [15] H. Oheda, *J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp. 6693-6700, 1981.
- [16] R. Brüggemann, C. Main, J. Berkin and S. Reynolds, *Phil. Mag. B*, vol. 62, pp. 29-45, 1990.
- [17] C. Longeaud and J. P. Kleider, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 11672-11684, 1992.
- [18] J. P. Kleider and C. Longeaud, *Solid State Phenomena*, vol. 44, pp. 597-646, 1995.
- [19] R. R. Koropecski, J. A. Schmidt and R. Arce, *J. Appl. Phys.*, vol. 91, pp. 8965-8969, 2002.
- [20] J. D. Cohen and D. V. Lang, *Phys. Rev. B*, vol. 25, pp. 5321-5350, 1982.
- [21] J. P. Kleider, *Thin Solid Films*, vol. 427, pp. 127-132, 2003.
- [22] P. Gogoi, P. N. Dixit and P. Agarwal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, pp. 1253-1257, 2007.

- [23] T. Taneko, M. Wagashi, K. Onisawa and T. Minemura, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 1865, 1994.
- [24] S. Lebib and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 26, pp. 17-27, 2004.
- [25] P. A. Delattre, T. Lafleur, E. Johnson and J. P. Booth, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, p. 235201, 2013.
- [26] F. Demichelis, C. F. Pirri and E. Tresso, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 1327-1333, 1992.
- [27] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, S. Hanafusa and Y. Kuwano, *Japanese Journ. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 3518-3522, 1992.
- [28] "<http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2013/02/en130212-7/en130212-7.html>," [Online].
- [29] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 1991, 1998.
- [30] W. Favre, Université Paris-Sud, Thèse de doctorat 2011.
- [31] J. P. Kleider, A. S. Gudovskikh and P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 162101, 2008.
- [32] A. S. Gudovskikh, J. P. Kleider, A. Froitzheim, W. Fuhs and E. I. Terukov, *Thin Solid Films*, Vols. 451-452, pp. 345-349, 2004.
- [33] A. S. Gudovskikh, J. P. Kleider and R. Stangl, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 1213-1216, 2006.
- [34] M. Schmidt, A. Schoepke, L. Korte, O. Milch and W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids*, Vols. 338-340, pp. 211-214, 2004.
- [35] R. Varache, J. P. Kleider, W. Favre and L. Korte, *J. Appl. Phys.*, vol. 112, pp. 123717 (1-15), 2012.
- [36] M. A. Green, *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp. 2944-2954, 1990.
- [37] V. Alex, S. Finkbeiner and J. Weber, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 6943-6946, 1996.
- [38] R. A. Street, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge University Press, 1991.
- [39] A. G. Kazanski and S. V. Kuznetsov, *Phys. Stat. Sol. B*, vol. 167, p. K39, 1991.
- [40] M. Schütze, D. Hinken, A. Milsted, M. B. Koentopp and K. Bothe, *IEEE Trans. Electron Dev.*, vol. 58, pp. 3759-3770, 2011.
- [41] E. Centurioni and D. Iencinella, *IEEE Electr. Device L.*, vol. 24, pp. 177-179, 2003.
- [42] L. Zhao, C. L. Zhou, H. L. Li, H. W. Diao and W. J. Wang, *Phys. Status Solidi A*, vol. 205, pp. 1215-1221, 2008.
- [43] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama and M. Tanaka, in *Proc. 22nd EUPVSEC*, 932, 2007.
- [44] D. De Ceuster, P. Cousins, D. Rose, D. Vicente, P. Tipones and W. Mulligan, in *Proc. 22nd EUPVSEC*, 2007.
- [45] T. Mishima and N. Ishikawa, "Photovoltaic Element and Method of Facturing the Same". Patent

WO2003083955 (A1), 2003.

- [46] T. Desrues, INSA Lyon, Thèse de Doctorat 2009.
- [47] W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 835, 1952.
- [48] R. N. Hall, *Phys. Rev.*, vol. 87, p. 387, 1952.
- [49] J. Dziewior and W. Schmid, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, p. 346, 1977.
- [50] G. Masetti, M. Severi and S. Solmi, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, vol. 30, pp. 764-769, 1983.
- [51] D. Diouf, Université Paris-Sud, Thèse de doctorat 2010.
- [52] M. Lu, U. Das, S. Bowden, S. Hegedus and R. Birkmire, *Prog. Photovolt.: Res. & Appl.*, vol. 19, pp. 326-338, 2011.
- [53] N. Mingirulli, J. Haschke, R. Gogolin, R. Ferre, T. F. Schulze and J. Düsterhöft, *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 5, pp. 159-161, 2011.
- [54] T. Desrues, P. J. Ribeyron, A. Vandenhaynde, S. Ozanne, D. Munoz, F. Souche, C. Denis, D. Heslinga, D. Diouf and J. P. Kleider, in *Proc. 24th EUPVSEC*, Hambourg : Allemagne, 2009.
- [55] B. Kayes, H. A. Atwater and N. S. Lewis, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, pp. 114302-, 2005.
- [56] B. Tian, X. Zheng, T. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang and C. M. Lieber, *Nature*, vol. 449, pp. 885-9, 2007.
- [57] H. P. Yoon, Y. A. Yuwen, C. E. Kendrick, G. D. Barber, N. J. Podraza, J. M. Redwing, T. E. Mallouk, C. R. Wronski and T. S. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 213503, 2010.
- [58] Y. Lu and A. Lal, *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4651-4656, 2010.
- [59] D. R. Kim, C. H. Lee, P. M. Rao, I. S. Cho and X. Zheng, *Nano Letters*, vol. 11, p. 2704-2708, 2011.
- [60] M. C. Putman, S. W. Boettcher, M. D. Kelzenberg, T.-E. D. B, J. M. Spurgeon, E. L. Warren, R. M. Briggs, N. S. Lewis and H. Atwater, *Energy and Environmental Science*, vol. 3, pp. 1037-1041, 2010.
- [61] G. Jia, B. Eisenhawer, J. Dellith, F. Falk, A. Thogersen and A. Ulyashin, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 1091-1096, 2013.
- [62] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, p. 89, 1964.
- [63] D. E. Perea, J. E. Allen, S. J. May, B. W. Wessels, D. N. Seidman and L. J. Lauhon, *Nano Letters*, vol. 6, pp. 181-185, 2006.
- [64] A. Ricaud, Modules Photovoltaïques-Aspects technico-économiques, Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [65] "A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology - 2nd Edition," Source: [www.eupvplatform.org](http://www.eupvplatform.org), 2011.





# Sélection de publications

---

## Thématique "Matériaux à base de silicium en couches minces pour cellules p-i-n et Tandem"

[R2] S. Gaiaschi, R. Ruggieri, E.V. Johnson, P. Bulkin, P. Chapon, M.E. Gueunier-Farret, G. Mannino, C. Longeaud, J.P. Kleider; Structural properties of hydrogenated microcrystalline silicon-carbon alloys deposited by Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: effect of microcrystalline seed layer and methane flow rate, *Thin Solid Films* 550, pp 312-318 (2014).

[R6] O. Maslova, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, A.S. Gudovskikh, E.I. Terukov, J.P. Kleider; Space charge capacitance spectroscopy in amorphous silicon Schottky diodes: Theory, modeling and experiments, *J. Non-Cryst. Solids* 358, pp 2007-2010 (2012).

[R9] Y.M. Soro, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider; Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rate, *Journal of Applied Physics* 109, pp 237131-2371310 (2011).

[R12] F. Dadouche, O. Béthoux, M.E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, P. Roca i Cabarrocas, C. Marchand, J.P. Kleider; Geometrical optimization and electrical performance comparison of thin-film tandem structures based on pm-Si:H and  $\mu$ c-Si:H using computer simulation. *PV Direct* 2, pp 20301-1 20301-6 (2011).

[R19] M.E. Gueunier-Farret, C. Bazin, J.P. Kleider, C. Longeaud, P. Bulkin, D. Daineka, T.H. Dao, P. Roca i Cabarrocas, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, P. Leempoel, M. Meaudre, R. Meaudre; Device quality a-Si :H deposited from electron cyclotron resonance at very high deposition rates. *J. Non-Cryst. Solids* 352, pp 1913-1916 (2006).

## Thématique "Hétérojonctions de silicium"

[R3] O. Maslova, A. Brezard-Oudot, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, W. Favre, D. Muñoz, J.P. Kleider; Understanding inversion layers and band discontinuities in hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions from the temperature dependence of the capacitance, *Applied Physics Letters* 103, p 183907 (2013).

[R4] R. Varache, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, L. Korte; Silicon heterojunction solar cells: Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation, *Materials Science and Engineering B* 178, pp 593-598 (2013).

[R14] O. A. Maslova, J. Alvarez, E. Gushina, W. Favre, M.E. Gueunier-Farret, A.S. Gudovskikh, A. V. Ankudinov, E. I. Terukov, J.P. Kleider; Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions. *Applied Physics Letters* 97, pp 252110 (2010).

## **Thématique "Structures innovantes à base de silicium"**

[R7] I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, J.P. Kleider; Modelling on c-Si/a-Si:H wire solar cells: some key parameters to optimize photovoltaic performance, EPJ Photovoltaics 3, pp 30102 1-6 (2012).

[R8] D. Diouf, I. Ngo, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, J. Alvarez, Nanowire solar cells using hydrogenated amorphous silicon: a modeling study, Phys. Status Solidi A 209, pp 1026-1030 (2012).

[CI6] T. Desrues, S. De Vecchi, F. Souche, D. Diouf, D. Munoz, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron; Development of Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunction (IBC-Si HJ) Solar Cells, Conférence SiliconPV, Freiburg, Allemagne; Energy Procedia 8, pp 294-300 (2011).



# Structural properties of hydrogenated microcrystalline silicon–carbon alloys deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: Effect of microcrystalline silicon seed layer and methane flow rate

S. Gaiaschi<sup>a,b,\*</sup>, R. Ruggeri<sup>c</sup>, E.V. Johnson<sup>b</sup>, P. Bulkin<sup>b</sup>, P. Chapon<sup>d</sup>, M.-E. Gueunier-Farret<sup>a</sup>, G. Mannino<sup>c</sup>, C. Longeaud<sup>a</sup>, J.-P. Kleider<sup>a</sup>

<sup>a</sup> LGEP-CNRS/SUPELEC, 11 rue Joliot Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif sur Yvette, France

<sup>b</sup> LPICM-CNRS, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

<sup>c</sup> CNR-IMM, Strada VIII n 5, Zona Industriale, 95121 Catania, Italy

<sup>d</sup> HORIBA Jobin Yvon, 16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 7 January 2013

Received in revised form 14 November 2013

Accepted 18 November 2013

Available online 25 November 2013

### Keywords:

Hydrogenated silicon carbon

Microcrystalline silicon carbon

Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical

Vapor Deposition

Seed layer

Radio Frequency Glow Discharge Optical

Emission Spectroscopy

## ABSTRACT

Hydrogenated silicon–carbon thin films were deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition using silane–methane gas mixtures highly diluted in hydrogen. The effects of the presence of a microcrystalline silicon seed layer and of the methane flow rate during deposition were investigated in order to find the optimal conditions for microcrystalline growth. The presence of a seed layer promotes the amorphous to microcrystalline transition at the interface with the substrate, reducing the incubation layer to a 5–10 nm thickness. At the same time, an excessive increase in the CH<sub>4</sub> flow rate suppresses crystalline growth, leading to extremely flat amorphous samples (root-mean-square surface roughness  $\rho_{RMS} \sim 0.5$  nm), even with a seed layer. The total carbon content was measured by Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. It was found that carbon is only incorporated in the amorphous tissue, and not in the crystalline phase. Thus, the increase of the crystalline fraction, directly linked to the increase of the seed layer deposition time, leads to a decrease of the carbon incorporation in the subsequent layer.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

A material stable to light soaking with an electronic band-gap similar to that of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) holds great potential gains for thin film silicon-based photovoltaics [1].

Hydrogenated microcrystalline silicon–carbon alloys ( $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ) are potential candidates but possess complicated growth dynamics and material properties. Indeed,  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  samples deposited by conventional Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (RF-PECVD), exhibit (i) a higher conductivity than their amorphous counterparts because of the presence of submicron-size silicon crystallites embedded in an amorphous silicon–carbon matrix [2,3], and (ii) a larger energy gap than that of microcrystalline silicon [4,5] due to carbon incorporation.

It is well known that the introduction of gasses containing carbon into the silane discharge can be detrimental to microcrystalline growth [6]; however, it is possible, by using a microcrystalline silicon seed layer

( $\mu\text{c-Si:H}$ ), to eliminate the problem of carbon incorporation in the amorphous incubation layer (typical of all microcrystalline growth [7]), and to obtain thin microcrystalline films of  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  (~50 nm).

In this paper, both the effects of the  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer and of the variation of the CH<sub>4</sub> flow during the subsequent growth were studied.

## 2. Experimental details

Hydrogenated silicon–carbon films were deposited by RF-PECVD at a substrate temperature of 275 °C. Films were grown from a mixture of silane (SiH<sub>4</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) highly diluted in hydrogen (H<sub>2</sub>). The pressure and the inter-electrode distance were fixed at 240 Pa and 1.2 cm, respectively. All samples were deposited using a combination of a  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer, followed by a 30 minute deposition, with the addition of CH<sub>4</sub>. Two sets of samples were deposited: in the first set (RF1) the effect of a  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer was investigated by varying its deposition time from 0 to 16 min (H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> flow rates for the  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  layer were kept constant at 500 sccm, 5 sccm, and 1 sccm, respectively). In the second set (RF2) the effect of the variation of the CH<sub>4</sub> flow rate (from 1 sccm to 2.5 sccm) during the  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  layer deposition was studied. For both series, the H<sub>2</sub> flow rate was

\* Corresponding author at: LGEP-CNRS/SUPELEC, 11 rue Joliot Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif sur Yvette, France.

E-mail address: [sofia.gaiaschi@poly.polytechnique.edu](mailto:sofia.gaiaschi@poly.polytechnique.edu) (S. Gaiaschi).

kept constant at 500 sccm. The SiH<sub>4</sub> flow rate was kept at 6 sccm during the  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer deposition and decreased to 5 sccm during the main layer deposition. Finally, the RF power was kept at 16 W during the seed layer deposition and increased to 40 W during the main layer deposition. The conditions used for the seed layer are known to result in highly microcrystalline samples when used to grow thicker films. Each sample was deposited simultaneously on two different substrates: <100> float zone silicon to perform infrared (IR) spectroscopy measurements and Corning “Eagle” glass to perform ellipsometry and Raman spectroscopy measurements as well as Atomic Force Microscopy (AFM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses.

Ellipsometry measurements were performed using a UVISSEL spectroscopic ellipsometer from HORIBA Jobin Yvon in the spectral range 1–4.7 eV. To analyze these spectra, a two Tauc–Lorentz [8] dispersion formula for microcrystalline materials and a single Tauc–Lorentz dispersion formula for the amorphous ones were used to parametrize the dielectric function  $\epsilon(E) = \epsilon_r(E) + i\epsilon_i(E)$  as a function of the photon energy  $E$ , where  $\epsilon_r(E)$  and  $\epsilon_i(E)$  are the real and imaginary parts respectively. The thickness of the samples was then determined using a single-layer with roughness model. Raman spectra were obtained in the 200–1500  $\text{cm}^{-1}$  range using a LABRAM Aramis system, Confocal Raman Microscope by HORIBA Jobin Yvon, equipped with a 473 nm laser. IR absorption measurements between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  were carried out using a Brüker Equinox 55 Fourier transform infrared spectrometer. Surface roughness was studied by means of a Dimension 5000 Atomic Force Microscope by Digital Instruments Inc. in air, operated in tapping mode. TEM and Energy Filtered-TEM (EF-TEM) analyses were performed using a JEOL TEM 2010 F electron microscope operating at an accelerating voltage of 200 kV and equipped with a Gatan electron energy loss image filtering. Plasmonic images were acquired using plasmonic excitation at 16 eV (Si–Si bond) and 24 eV (Si–C bond is at 22 eV). In both cases the energy slit used had a 4 eV width. Electron transparent samples were prepared by conventional mechanical polishing and argon-ion thinning. Finally, the elemental contents and the depth profiles of carbon and silicon were determined by Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (RF-GD-OES) using a HORIBA Jobin Yvon GD-Profilier 2.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Role of the seed layer

Initial attempts at growing thin  $\mu\text{c-Si}_1-x\text{C}_x\text{H}$  layers (50–100 nm) by RF-PECVD for this study had resulted in fully amorphous samples. This was attributed to the presence of CH<sub>4</sub> at the beginning of the deposition interfering with nucleation. It was therefore decided to investigate the effect of a  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer, for which the deposition time was varied from 0 to 16 min.

Ellipsometry (only the imaginary part  $\langle\epsilon_i\rangle$  of the pseudodielectric function) and Raman spectra of the samples are presented in Fig. 1, while thickness and crystalline fraction, deduced from those measurements, are listed in Table 1. A transition from an amorphous to a crystalline phase can be observed as soon as a  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer is added. In the case of no seed layer, the ellipsometry spectrum results in a broad peak in the imaginary part  $\langle\epsilon_i\rangle$  of the pseudo-dielectric function, typical of an amorphous sample. The introduction of a seed layer, on the other hand, induces the presence of two structures, typical of  $\mu\text{c-Si:H}$ , at about 3.5 eV and 4.2 eV, meaning that a phase transition has taken place. Regarding the Raman spectra, the absence of the seed layer leads to a broad component located around 480  $\text{cm}^{-1}$  which is characteristic of amorphous silicon. With an increase in the seed layer deposition time, the Si–Si Transversal Optical (TO) mode located at 520  $\text{cm}^{-1}$  appears and grows with increasing the seed layer deposition time. Considering that no SiC-related mode can be detected in the Raman spectra, one can accept the dominant presence of silicon crystallites embedded in an amorphous Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> matrix [9,10].

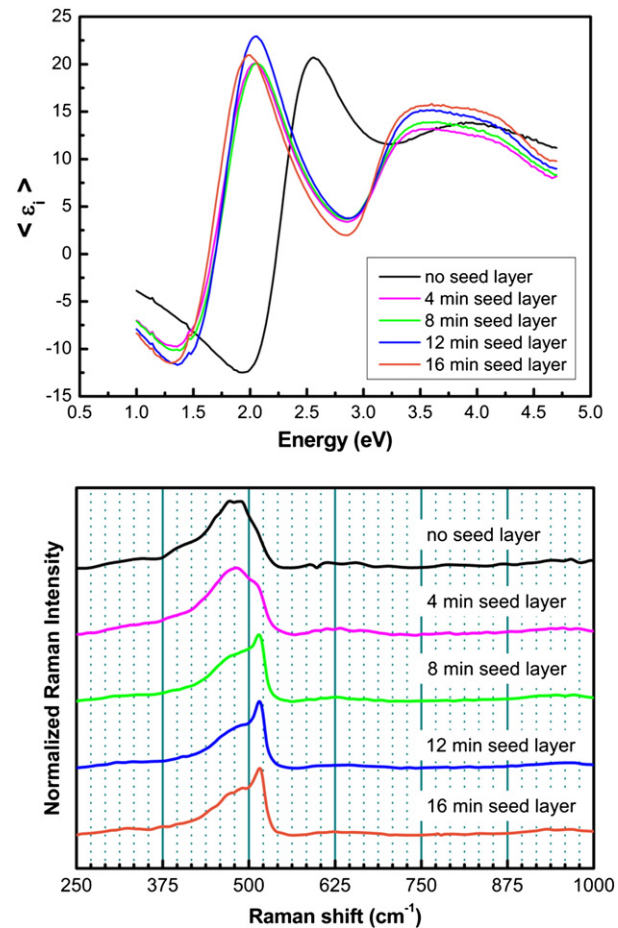


Fig. 1. Experimental ellipsometry spectra and Raman spectra of samples deposited varying the seed layer deposition time.

An estimation of the crystalline volume fraction,  $f_c$ , was obtained according to the relation

$$f_c = \frac{I_{510} + I_{520}}{I_{480} + I_{510} + I_{520}} \quad (1)$$

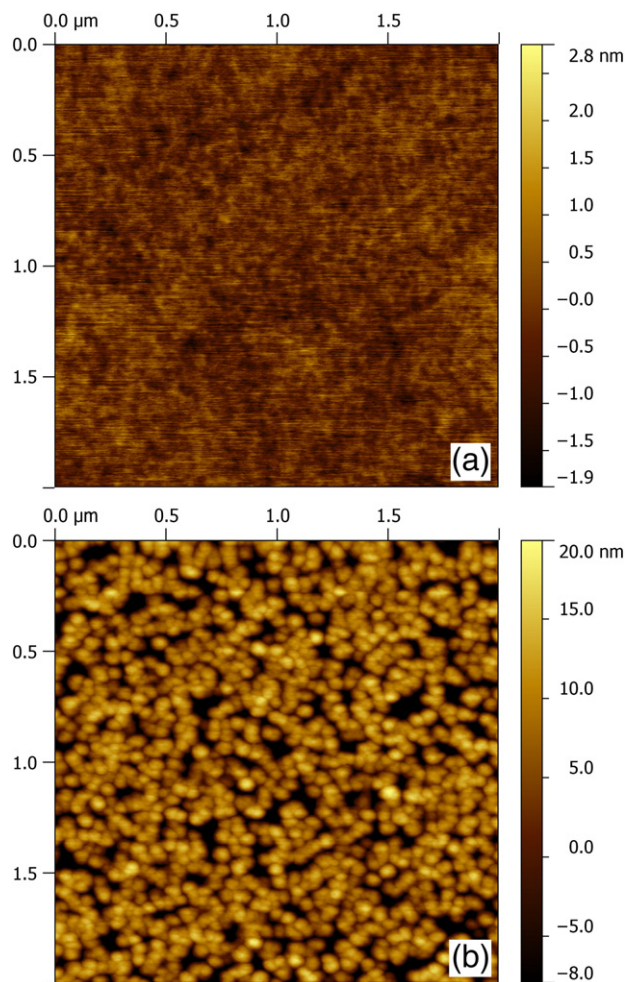
where  $I_{480}$ ,  $I_{510}$  and  $I_{520}$  are the areas of the peaks located at 480  $\text{cm}^{-1}$ , 510  $\text{cm}^{-1}$  and 520  $\text{cm}^{-1}$ , respectively [11]. So, while samples deposited without seed layer are completely amorphous ( $f_c = 0\%$ ), with the introduction of such a layer it is possible to induce a phase transition. Moreover, increasing the seed layer deposition time leads to an increase of the crystalline content, up to 35%.

The importance of the seed layer can also be underlined by the surface structure, as shown in the topographic images obtained from AFM measurements in Fig. 2a) and b). When no seed layer is deposited, the sample exhibits an extremely flat surface; in contrast, the introduction of a thin  $\mu\text{c-Si:H}$  seed layer induces the presence of protrusions emerging from the surface, that are even more evident in Fig. 2c).

Table 1

Thickness and crystalline volume fraction  $f_c$  calculated from ellipsometry modeling and Raman spectroscopy fitting, respectively.

Sample	Seed layer time (min)	Thickness (nm)	$f_c$ (%)
RF1 (1)	0	40	0
RF1 (2)	4	59	11
RF1 (3)	8	58	29
RF1 (4)	12	56	34
RF1 (5)	16	59	35



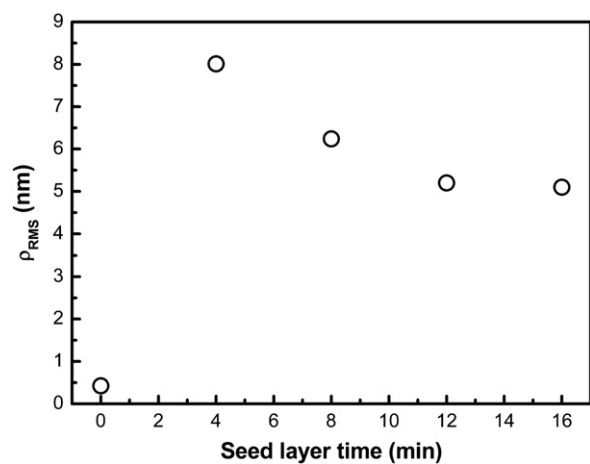
**Fig. 2.** AFM images of samples with a) no seed layer and b) four minute deposition seed layer. The increase in the surface roughness is highlighted by the difference of the scale. In b) the dark spots are amorphous areas between the aggregates.

These protrusions are consistent with aggregates composed of nanometer sized subgrains that are elongated in the direction of growth [12,13].

For this set of samples the root-mean-square (RMS) surface roughness  $\rho_{RMS}$  increases with the introduction of the seed layer and remains constant after a few minutes of seed layer deposition, as presented in Fig. 3. This is consistent with the growth model suggested by Fejfar et al. [14], where a Voronoi network is used to model the  $\mu\text{c-Si:H}$  growth, assuming that grains grow as spherically capped cones. The structure resulting from this kind of modeling can be characterized using common parameters such as the RMS roughness. They show that  $\rho_{RMS}$  reaches a maximum and then decreases again due to grain caps collisions.

TEM analyses were carried out to study the microstructure of some of these alloys. Fig. 4 shows an area of the sample RF1(5), grown using a 16 minute seed layer. The film, which is 60 nm thick with a 5 nm roughness, is clearly microcrystalline and shows the initial stages of a typical columnar growth, where the usual incubation layer is now reduced to a 5–10 nm region at the interface with the substrate.

To obtain some chemical information for such films, plasmonic images of the same sample were also acquired and are shown in Fig. 5. In EF-TEM mode, images are obtained by collecting electrons that have lost a characteristic amount of energy when interacting with the sample. Thus, chemical mappings of all the elements in the sample can be acquired, using an energy filter to select the desired plasmonic energy [15]. In our case, to map the presence of silicon crystals embedded in the matrix, we select an energy window (4 eV wide) at 16 eV,



**Fig. 3.** RMS roughness  $\rho_{RMS}$  as a function of the seed layer deposition time.

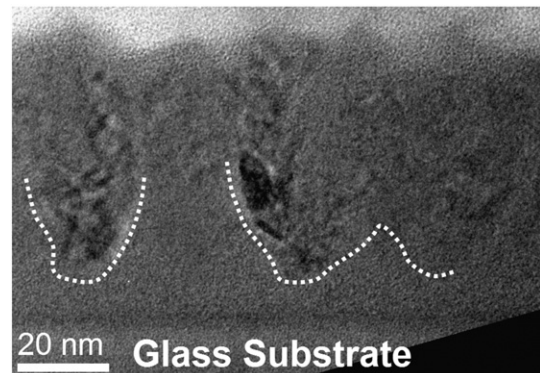
corresponding to the silicon plasmon loss. The energy difference between the silicon and the silicon carbide plasmonic peak should allow discrimination between the two different contributions. To observe the presence of silicon–carbon bonds, one may use the well-known stoichiometric silicon–carbide plasmonic excitation at 22 eV, but as these layers are non-stoichiometric, a shift in the plasmonic peak can be expected [16]. In fact, for an image acquired with an energy window centered at 24 eV, an increased brightness localized at the surface, at the interface with the substrate, and around the crystal grains can be observed. Therefore, by comparing the image acquired at 16 eV (Fig. 5a) with the one acquired at 24 eV (Fig. 5b), it is possible to confirm that crystals are composed primarily of silicon since they are brighter than the remaining part of the sample in the first image and vice-versa in the second one. It is thus clear that the analyzed sample is made of silicon crystals embedded in an amorphous silicon–carbon matrix.

### 3.2. Role of the $\text{CH}_4$ gas flow

Building on the previous results, a second set of samples was deposited with a ten minute deposition time seed layer and a  $\text{CH}_4$  flow rate varying from 1 to 2.5 sccm.

The resulting ellipsometry and Raman scattering spectra are given in Fig. 6, while thickness and crystalline fraction are listed in Table 2. Both spectra show a transition from a microcrystalline to an amorphous phase with an increasing  $\text{CH}_4$  flow rate.

The Raman spectra of all the samples exhibit a broad peak at  $480\text{ cm}^{-1}$ , but a peak located at  $520\text{ cm}^{-1}$  is also observed for the sample deposited with the lowest  $\text{CH}_4$  flow rate. Moreover, ellipsometric measurements show a transition from a dielectric function with two



**Fig. 4.** Cross sectional TEM micrographs of RF1(5) sample deposited with a 16 minute seed layer. The dotted line underlines the presence of grains in an amorphous matrix.

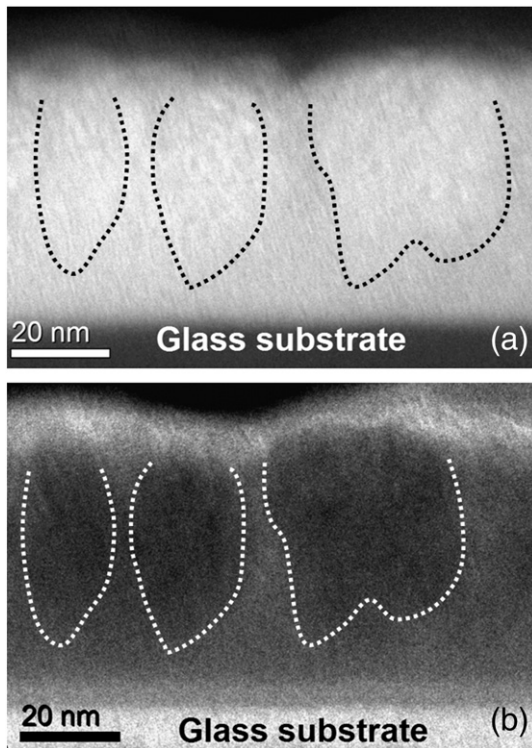


Fig. 5. Plasmonic images of RF1(5) sample deposited with a 16 min seed layer. Images are acquired at a) 16 eV and b) 24 eV.

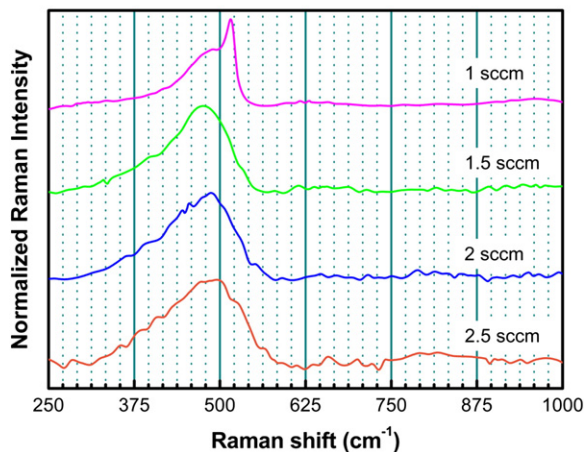
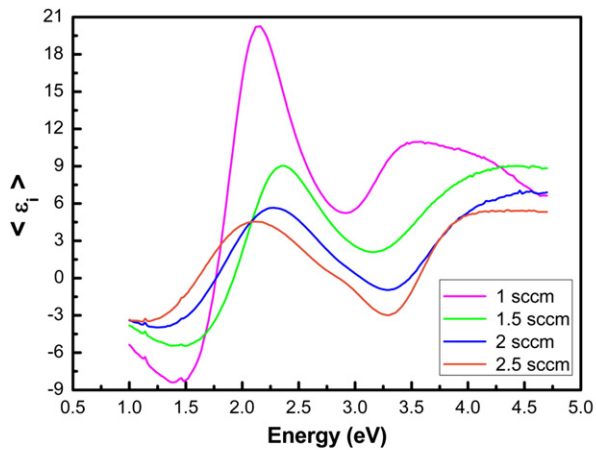


Fig. 6. Experimental ellipsometry and Raman spectra of samples deposited with various  $\text{CH}_4$  flow rates.

Table 2

Thickness and crystalline volume fraction  $f_c$  calculated from ellipsometry modeling and Raman spectroscopy fitting, respectively.

Sample	$\text{CH}_4$ flow rate (sccm)	Thickness (nm)	$f_c$ (%)
RF2(1)	1	56	31
RF2(2)	1.5	61	0
RF2(3)	2	72	0
RF2(4)	2.5	83	0

features at 3.5 eV and 4.2 eV, typical of  $\mu\text{c-Si:H}$ , to an amorphous material with a larger band gap.

It has been noted [17] that an increase in carbon content for such films leads to a decrease of crystalline volume fraction and/or size of silicon crystallites. Logically, for our deposition conditions, increasing the  $\text{CH}_4$  flow rate leads to a greater number of dissociated  $\text{CH}_4$  molecules, resulting in a rise of carbon incorporation in the films [18]. Moreover, the introduction of carbon atoms into the silicon network [6,17] causes altered bond lengths and distorted angles, which prevent the formation of silicon crystallites [19] leading to a crystalline–amorphous transition.

Considering that the Raman spectra have given no information about the presence of Si–C bonds (no signal at  $800\text{ cm}^{-1}$  or  $960\text{ cm}^{-1}$  [20]), the influence of the variation of  $\text{CH}_4$  flow rate was also studied by FTIR spectroscopy.

In Fig. 7 the infrared spectra of RF2(1)–RF2(4) samples are compared. They all present two main absorption bands:  $500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  and  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ . The band at  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , due to C–H stretching mode, is too weak to be visible at this scale. The first region can be considered as the superposition of four different bands: the Si–H wagging mode at  $640\text{ cm}^{-1}$ , the Si–C stretching mode at  $760\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ , the Si–H bending mode at  $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  and the C–H wagging mode at  $1000\text{ cm}^{-1}$ , while the second one is the superposition of the  $2000\text{ cm}^{-1}$  and  $2090\text{ cm}^{-1}$  bands, related to the Si–H and Si– $\text{H}_2$  groups, respectively [21]. The other two absorption regions at  $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  and  $3500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  are related to the absorption of residual atmospheric water in the measurement system and can be ignored.

The Si–C bond concentration  $N_{\text{Si-C}}$  was then calculated from the integrated area of the deconvoluted band at  $780\text{ cm}^{-1}$ , using the following relation [22]:

$$N_{\text{Si-C}} = A_{\text{Si-C}} \cdot \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2)$$

where  $A_{\text{Si-C}} = 2.13 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$  is the inverse cross-section [23],  $\alpha(\omega)$  is the absorption coefficient, which is a function of the wavenumber  $\omega$  and the integration is done over the deconvoluted peak after the subtraction of a baseline. Fig. 8 shows that  $N_{\text{Si-C}}$  increases with

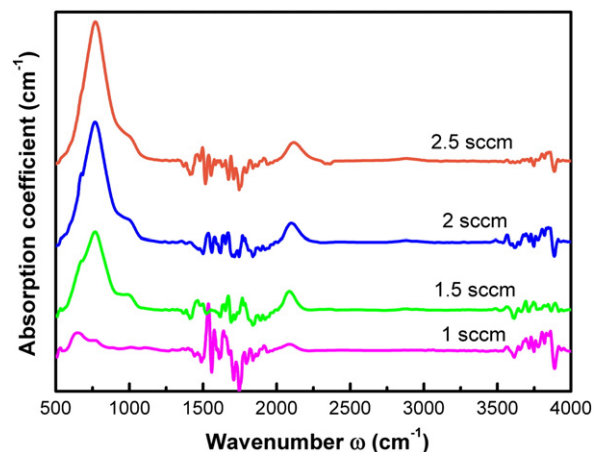


Fig. 7. IR spectra for samples deposited with different  $\text{CH}_4$  flow rate.

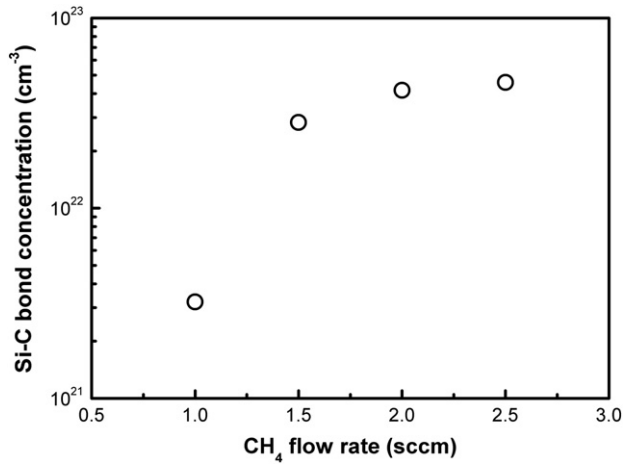


Fig. 8. Si–C bond concentration  $N_{\text{Si}-\text{C}}$  vs.  $\text{CH}_4$  flow rate.

an increasing  $\text{CH}_4$  flow rate. Therefore, an increase of the carbon incorporation in the matrix can be noted.

One of the most striking effects of the increase of the methane flow rate is in the surface roughness  $\rho_{\text{RMS}}$  values deduced from AFM measurements performed over a  $4 \mu\text{m}^2$  surface and given in Fig. 9. Exceeding a given methane threshold ( $>1$  sccm) results in amorphous samples with extremely flat surfaces ( $\rho_{\text{RMS}} \sim 0.5$  nm).

To confirm the hypothesis that the layers showing some crystalline character are in fact made up of silicon grains embedded in an amorphous  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  matrix, cross sectional TEM micrographs of some samples were obtained.

In Fig. 10a) we see the cross sectional TEM image for the sample RF2(1). The layer, 50 nm thick, is not homogeneous and is characterized by a particular morphology. The presence of 50 nm thick crystal grains, with a maximum diameter of 50 nm, embedded in a flat amorphous matrix ( $\sim 25$  nm thick) can be noted. The apparent disagreement between this image and the roughness calculated from AFM measurements can be linked to the different size of the areas probed by the two different techniques and to the definition of  $\rho_{\text{RMS}}$  as the RMS average of the roughness profile ordinates. Furthermore, where the growing grains are still isolated, the local roughness is 25 nm (as probed by TEM analyses), but once these grains start to collide, the  $\rho_{\text{RMS}}$  decreases due to a reconstruction of the surface (as probed by AFM).

The plasmonic image of the same sample, acquired at 16 eV, is presented in Fig. 10b). It shows that the layer consists mainly of silicon but, as previously stated for the sample RF1(5), a clear difference exists in composition between the grains and the matrix, in terms of carbon incorporation.

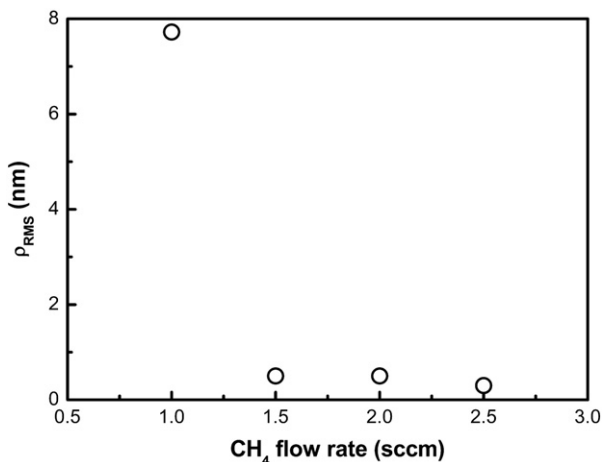


Fig. 9. RMS roughness  $\rho_{\text{RMS}}$  as a function of the  $\text{CH}_4$  flow rate.

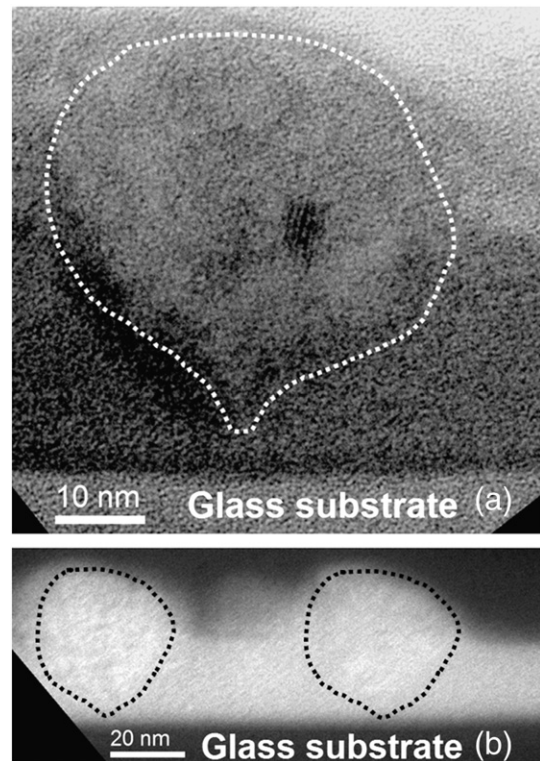


Fig. 10. Cross sectional TEM micrographs of the RF2(1) sample. a) Bright field image, and b) plasmonic image, acquired at 16 eV. Dotted lines are used to clearly identify the presence of silicon crystals in the matrix.

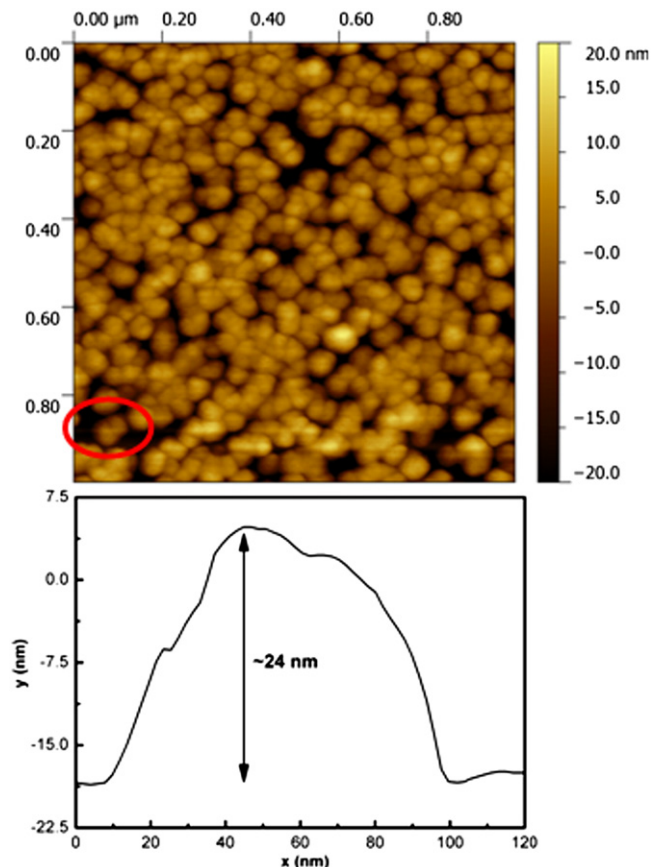


Fig. 11. AFM image of the sample with 1 sccm  $\text{CH}_4$  flow rate and AFM profile obtained for the isolated grain highlighted by the red circle.



If one now looks at the surface of the RF2(1) sample (Fig. 11), the same type of protrusions can be observed, as were shown in the previous set of samples. The AFM profile obtained for one of these protrusions can be compared with the TEM micrograph, revealing the same type of structure.

On the other hand, the cross sectional TEM micrograph obtained for the sample RF2(2), shown in Fig. 12, clearly shows that exceeding a certain  $\text{CH}_4$  threshold results in a completely amorphous sample. The bright field analysis (Fig. 12a) shows that the 48 nm-thick layer is homogenous and flat. Furthermore, no sign of an initial crystalline growth can be seen; the excess in  $\text{CH}_4$  completely suppresses any crystalline growth. Once again, the sample mainly consists of silicon (as shown in the plasmonic image, Fig. 12b), but with the clear presence of carbon inside.

### 3.3. Carbon content by GDOES

The carbon content of each sample was measured by RF-GD-OES, which is a well-established spectrochemical approach for direct determination of major and trace elements. This technique offers several benefits such as high depth resolution, fast sputtering rate, multi-elemental capability and low limits of detection, with no need for ultra high vacuum [24,25].

The carbon–silicon ratio is defined as  $R = [\text{C}]/[\text{Si}]$ , where  $[\text{C}]$  and  $[\text{Si}]$  are the line intensities for carbon and silicon respectively, and is calibrated by measuring this ratio in a reference monocrystalline silicon carbide sample.

In Fig. 13, the evolution of  $R$  in samples RF1(1)–RF1(5) and of the amorphous fraction, defined as  $f_a = 100 - f_c$ , as a function of the seed layer deposition time, is reported. As expected, despite the deposition gas mixture being kept constant, the variation in the seed layer deposition time is sufficient to alter the amount of carbon incorporated. As carbon is just going into the amorphous matrix, it becomes obvious

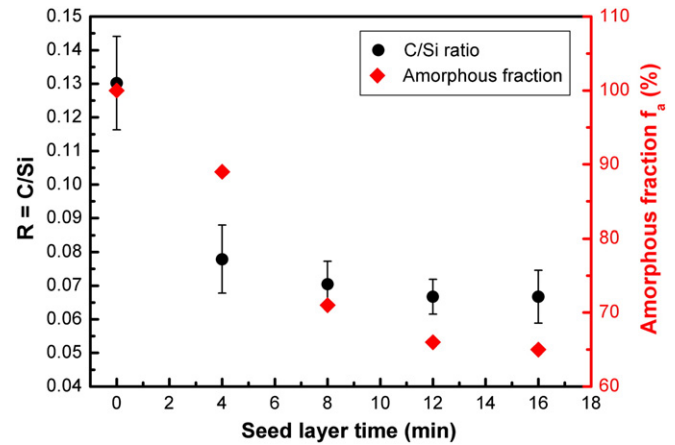


Fig. 13. C/Si ratio measured by RF-GD-OES for RF1(1)–RF1(5) and amorphous fraction  $f_a = 100 - f_c$ , as a function of seed layer deposition time.

that the higher the crystalline fraction of the layer (made possible by the thicker seed layer), the lower the total amount of carbon going into the film.

Finally, for samples RF2(1)–RF2(4), the variation of  $R$  is reported in Fig. 14 as a function of the  $\text{CH}_4$  flow rate during the deposition. A linear relation can be observed with an offset in the incorporated carbon. Furthermore, at low  $\text{CH}_4$  flow rates, C is incorporated at disproportionately low rates, compared to higher flows. It should be noted that the linearity of the  $\text{CH}_4$  mass-flow controller was verified over this entire range. At first glance, these results might seem at odds with those obtained by FTIR spectroscopy (Fig. 8). However, it is important to note that in Fig. 8, only the density of Si–C bonds is reported, not taking into account any contribution arising from C–H and C–C bonds, whereas by RF-GD-OES, one measures the total carbon content.

### 4. Conclusion

Hydrogenated microcrystalline silicon carbon ( $\mu\text{c} - \text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ) samples have been deposited by standard RF-PECVD from a silane and methane gas mixture, highly diluted in hydrogen.

It has been shown that a microcrystalline silicon seed layer is needed to trigger microcrystalline growth, in layers thinner than 100 nm, and the well-known incubation layer is reduced to a 5–10 nm thickness; otherwise samples are completely amorphous. Furthermore, if the  $\text{CH}_4$  flow rate is increased and a given threshold is exceeded, microcrystalline growth is suppressed and the transition to an extremely flat amorphous  $\text{SiSi}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  phase takes place, giving a surface roughness ( $\rho_{\text{RMS}}$ )

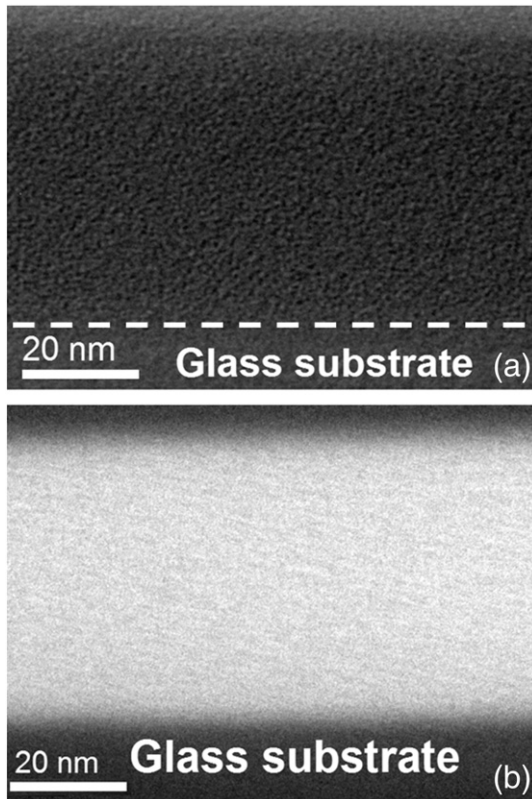


Fig. 12. Cross sectional TEM micrographs of the RF2(2) sample: a) bright field image where the dotted line highlights the interface with the substrate, and b) plasmonic image acquired at 16 eV.

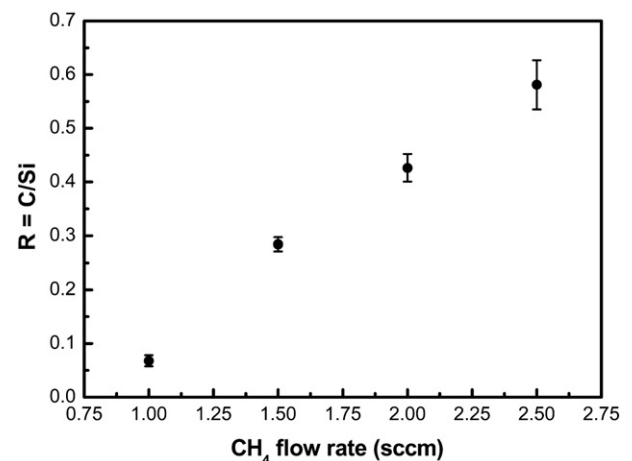


Fig. 14. Carbon content measured by RF-GD-OES for RF2(1)–RF2(4), as a function of  $\text{CH}_4$  flow rate.

of around 0.5 nm. Properties of these films were characterized by several techniques (ellipsometry, Raman spectroscopy, AFM, FTIR spectroscopy, TEM, EF-TEM, RF-GD-OES). It has been demonstrated that crystalline samples present no crystalline SiC phase. They are made of silicon crystallites embedded in an  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  matrix. As carbon is going only in the amorphous tissue, it was shown that the increase in crystalline fraction, linked to the different seed layer deposition time, results in a lower carbon incorporation, despite the deposition gas mixture being kept constant. Further studies are required to investigate the effect of such parameters on electrical properties, so to identify optimal conditions for photovoltaic application.

### Acknowledgments

This work has been supported by the French National Research Agency (ANR) through the “Habitat intelligent et solaire photovoltaïque” program (project CANASTA no. ANR-10-HABISOL-002).

### References

- [1] Y. Matsumoto, G. Hirata, H. Takakura, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 6538.
- [2] F. Demichelis, C.F. Pirri, E. Tresso, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1327.
- [3] A. Dasgupta, S. Saha, S. Ray, R. Carius, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2554.
- [4] U. Coscia, G. Ambrosone, S. Lettieri, P. Maddalena, V. Rigato, S. Restello, E. Bobeico, M. Tucci, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 433.
- [5] F. Demichelis, C. Pirri, E. Tresso, *Philos. Mag. B* 66 (1992) 135.
- [6] B. Goldstein, C. Dickson, I.H. Campbell, P. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 2672.
- [7] M. Kondo, H. Fujiwara, A. Matsuda, *Thin Solid Films* 430 (2003) 130.
- [8] J.G.E. Jellison, F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371.
- [9] U. Coscia, G. Ambrosone, S. Lettieri, P. Maddalena, S. Ferrero, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 399.
- [10] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, M.D. Noce, S. Ferrero, S. Restello, V. Rigato, M. Tucci, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 1371.
- [11] A. Abramov, Y. Djeridane, R. Vanderhaghen, P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 964.
- [12] A. Fejfar, T. Mates, O. Certík, B. Rezek, J. Stuchlík, I. Pelant, J. Kočka, *J. Non-Cryst. Solids* 338–340 (2004) 303.
- [13] J. Kočka, A. Fejfar, T. Mates, P. Fojtík, K. Dohnalová, K. Luterová, J. Stuchlík, H. Stuchlíková, I. Pelant, B. Rezek, A. Stemmer, M. Ito, *Phys. Status Solidi C* 1 (2004) 1097.
- [14] A. Fejfar, T. Mates, C. Koch, B. Rezek, V. Švrček, P. Fojtík, H. Stuchlíková, J. Stuchlík, J. Kočka, *MRS Proc.* 664 (2001) A16.1.
- [15] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, F. Priolo, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3723.
- [16] R. Egerton, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 016502.
- [17] W. Han, S. Fan, B. Gu, *Mater. Sci. Eng. B* 41 (1996) 357.
- [18] Y. Catherine, G. Turban, B. Grolleau, *Thin Solid Films* 76 (1981) 23.
- [19] U. Coscia, G. Ambrosone, P. Maddalena, A. Setaro, A. Phani, M. Passacantando, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7634.
- [20] F. Finger, O. Astakhov, T. Bronger, R. Carius, T. Chen, A. Dasgupta, A. Gordijn, L. Houben, Y. Huang, S. Klein, M. Luysberg, H. Wang, L. Xiao, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3507.
- [21] D. Basa, F. Smith, *Thin Solid Films* 192 (1990) 121.
- [22] F. Demichelis, F. Giorgis, C. Pirri, *Solid State Commun.* 96 (1995) 17.
- [23] U. Coscia, G. Ambrosone, S. Lettieri, P. Maddalena, P. Rava, C. Minarini, *Thin Solid Films* 427 (2003) 284.
- [24] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, *TrAC Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 11.
- [25] P. Sanchez, B. Fernandez, A. Menendez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 370.



# Space charge capacitance spectroscopy in amorphous silicon Schottky diodes: Theory, modeling, and experiments

O.A. Maslova<sup>a,b,\*</sup>, M.E. Gueunier-Farret<sup>a</sup>, J. Alvarez<sup>a</sup>, A.S. Gudovskikh<sup>b</sup>, E.I. Terukov<sup>c</sup>, J.P. Kleider<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Génie Electrique de Paris; CNRS UMR 8507; SUPELEC; Univ Paris-Sud; UPMC Univ Paris 06; 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>b</sup> Saint-Petersburg Physics and Technology Centre for Research and Education of the Russian Academy of Sciences, Hlopina str. 8/3, 194021, St.-Petersburg, Russia

<sup>c</sup> A.F. Ioffe Physico-technical Institute, Polytechnicheskaya str. 26, 194021 St.-Petersburg, Russia

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 12 August 2011

Received in revised form 25 January 2012

Available online 5 March 2012

### Keywords:

Amorphous silicon;  
Capacitance spectroscopy;  
Density of states

## ABSTRACT

Numerical modeling of capacitance spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon Schottky diodes is carried out. We test the accuracy of the determination of the density of states at the Fermi level,  $g(E_F)$ , from an analytical treatment of the temperature ( $T$ ) and frequency ( $f$ ) dependence of the capacitance ( $C$ ). Assessment of the position of the Fermi level and the attempt-to-escape frequency of states at  $E_F$  is also addressed. It is shown that the precision and reliability of the determination of  $g(E_F)$  is strongly dependent on the position of the Fermi level and the shape of the DOS and that the attempt-to-escape frequency is overestimated. Numerical calculations are then used to fit experimental capacitance data. Material parameters that provide the best fits are found in quite good agreement with independent modulated photocurrent and constant photocurrent measurements. Again, the attempt-to-escape frequency deduced from the simplified analytical treatment of capacitance data is found to be overestimated.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Hydrogenated amorphous silicon a-Si:H has proved to be a suitable material for many device applications, where electronic properties and gap states parameters play an essential role. The density of states (DOS) in the bandgap is of particular importance. Capacitance measurements of Schottky barriers based on the voltage or on the temperature and frequency dependence have been proposed for the determination of DOS parameters [1–8]. In particular, the determination of the DOS at the Fermi level,  $g(E_F)$ , from admittance spectroscopy is possible through a simple treatment of the temperature ( $T$ ) and frequency ( $f$ ) dependence of the capacitance ( $C$ ) [4]. However, this treatment was obtained from the solution of Poisson's equation in both dc and ac modes using several assumptions. The impact of the used assumptions and the reliability of the presented treatment of the capacitance have not been thoroughly examined. It is noteworthy that the same capacitance technique is applicable as well for other disordered semiconductors like hydrogenated polymorphous silicon (pm-Si:H) and hydrogenated microcrystalline silicon ( $\mu$ c-Si:H) [6,9].

In this work, we test the validity and precision of the determination of  $g(E_F)$  by calculating the capacitance numerically without assumptions and processing the  $C$ - $T$ - $f$  data as proposed by the simple treatment. In a second part, we use numerical calculations to

reproduce experimental capacitance data and compare the DOS parameters to that obtained from photocurrent techniques (modulated photocurrent, constant photocurrent method).

## 2. Theoretical development

The detailed theoretical background on the Schottky diode ac capacitance has been provided by various authors [2–7]. Here we shall recall some basics essential for the further discussion. The dc bias is set to zero and we consider electrons as the majority carriers. We assume that the dielectric relaxation time is small compared to the emission time of gap states at the Fermi level. Then, the barrier capacitance appears from the modulation of the occupation of gap states under the small ac signal. It is noteworthy that only gap states near the Fermi level can experience significant changes in their occupancy and thus bring significant contribution to the capacitance. Since at the Fermi level the capture and emission frequencies are equal, the characteristic time response of gap states at a level  $E$  crossing the Fermi level is given by:

$$\tau_F(E) = \frac{1}{2\nu_n} \exp\left[\frac{E_C - E}{kT}\right], \quad (1)$$

where  $E_C$  is the conduction band edge, and  $\nu_n$  is the attempt-to-escape frequency:

$$\nu_n = \sigma_n \nu_{th} kTN(E_C), \quad (2)$$

\* Corresponding author at: Laboratoire de Génie Electrique de Paris; CNRS UMR 8507; SUPELEC; Univ Paris-Sud; UPMC Univ Paris 06; 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France. Tel.: +33 1 69 85 16 65.

E-mail address: [olga.maslova@lgep.supelec.fr](mailto:olga.maslova@lgep.supelec.fr) (O.A. Maslova).

where  $\sigma_n$  is the electron capture cross section,  $v_{th}$  is the thermal velocity of free electrons and  $kTN(E_c)$  is the effective DOS in the conduction band.

Due to the band bending at the Schottky barrier, states crossing the Fermi level lie deeper in the bandgap when approaching the Schottky interface, and thus have a larger time response. This introduces a cut-off abscissa  $x_{\omega}$  in the space-charge region, where the time response of the states at the Fermi level equals the period of the ac modulation. The simplified analysis proposed in earlier works [4,6,7] assumes that for  $x > x_{\omega}$ , states at the Fermi level can follow the ac modulation, while for  $x < x_{\omega}$ , states are frozen-in. This yields an approximate expression of the capacitance:

$$\frac{\varepsilon A}{C} = x_{\omega} - \frac{\varepsilon F_{\omega}}{\rho_{\omega}}, \quad (3)$$

where  $A$  is the Schottky diode area,  $\varepsilon$  is the permittivity of the semiconductor,  $F_{\omega}$  and  $\rho_{\omega}$  are the electric field and space charge density at  $x_{\omega}$ . In the case of a constant DOS in the gap,  $g(E) = g(E_F) = g_0$ , this can be further simplified into

$$\frac{\varepsilon A}{C} = x_{\omega} + L_D, \quad (4)$$

where  $L_D$  is the Debye length associated with gap states:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon}{q^2 g_0}}, \quad (5)$$

where  $g_0$  is the density of states at the Fermi level.

When going from the bulk towards the Schottky barrier (decreasing  $x_{\omega}$  from infinity to zero) states at the Fermi level lie deeper in the gap so that the release time increases. Therefore, when measuring the capacitance at a given frequency  $\omega_0$  one can observe the following behaviour. At low temperatures where all states at the Fermi level have a time response larger than the period, no states follow the modulation and the measured capacitance is  $C/A = \varepsilon/d_{a-Si:H}$ , where  $d_{a-Si:H}$  is the film thickness or inter-electrode distance. At a given turn-on temperature  $T_0$ , states lying at the Fermi level in the bulk start responding to the ac signal. This onset of the response of gap states at the bulk Fermi level can be written as follows:

$$\frac{1}{\tau_{F,bulk}} = 2\nu_n \exp\left(-\frac{(E_C - E_F)_{bulk}}{kT_0}\right) = \omega_0. \quad (6)$$

It was shown [4] that the density of states at the bulk Fermi level  $g(E_F)$  can be deduced using:

$$K(T) = \left[\frac{d}{dT} \left(-\frac{\varepsilon A}{C}\right)\right]^{-1} = \frac{T - T_0}{L_D}. \quad (7)$$

Indeed, around  $T_0$  the onset of the capacitance is due to the response of states at the bulk Fermi level, so that a linear temperature dependence of  $K(T)$  should be revealed, with a slope equal to the inverse of  $L_D$ , from which  $g(E_F)$  can be calculated according to Eq. (5).

### 3. Numerical modeling: Description and results

Simulations were performed with AFORS-HET v3.0 software [8] and ATLAS device simulator from Silvaco International. To describe the semiconductor material the typical values of a-Si:H were introduced for the band gap, electron affinity, electron and holes mobilities:  $E_g = 1.75$  eV,  $q\chi = 3.85$  eV,  $\mu_n = 10$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $\mu_p = 1$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [10]. To create the Schottky barrier the metal work function was set at 4.9 eV, defining a barrier height of 1.05 eV, in agreement with temperature dependent dark  $I$ - $V$  measurements on Pt/a-Si:H Schottky diodes.

The surface recombination velocities of electrons and holes were set at 10<sup>7</sup> cm/s.

Numerical calculations of the capacitance as a function of temperature and frequency were carried out. The applied ac signal was set at 0.02 V. From the calculated  $C$ - $T$ - $f$  data,  $K$  was plotted against  $T$  and fitted to a linear function above turn-on temperature in order to derive  $T_0$  and  $g(E_F)$  values according to Eq. (7). The activation energy  $E_C - E_F$  and attempt-to-escape frequency  $\nu_n$  were extracted as well by plotting  $\omega$  against  $1000/T_0$  according to Eq. (6).

Since the capacitance treatment should be particularly well adapted for densities of states that have a weak dependence on energy, we introduced a constant DOS in our simulation, while a more realistic DOS will be considered in a second step. In this work we examined two cases that can be representative of n-type and undoped a-Si:H, with the Fermi level at 0.2 and 0.7 eV from the conduction band edge, respectively. Let us first consider the case where  $E_C - E_F = 0.2$  eV. We introduced the constant DOS  $g(E) = g(E_F) = 1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> eV<sup>-1</sup>. The  $C$ - $T$  curve calculated from the numerical simulation is compared to the one derived from the simplified analytical expression (Eq. (4)) in Fig. 1a. The low temperature capacitance in the analytical expression is zero since it assumes an infinite semiconductor. But the main point is that numerical calculations result in a shift of the onset of the response of gap states to lower temperatures when compared to the analytically obtained  $C$ - $T$  curve. The treatment of the capacitance data,  $K(T)$ , is shown in Fig. 1b for both calculations. It is noteworthy that the processed data shown in Fig. 1b experience a well defined linear region that allows a good determination of the slope, which is obviously very close to the one imposed by the simplified theoretical approach. Indeed, the DOS at the

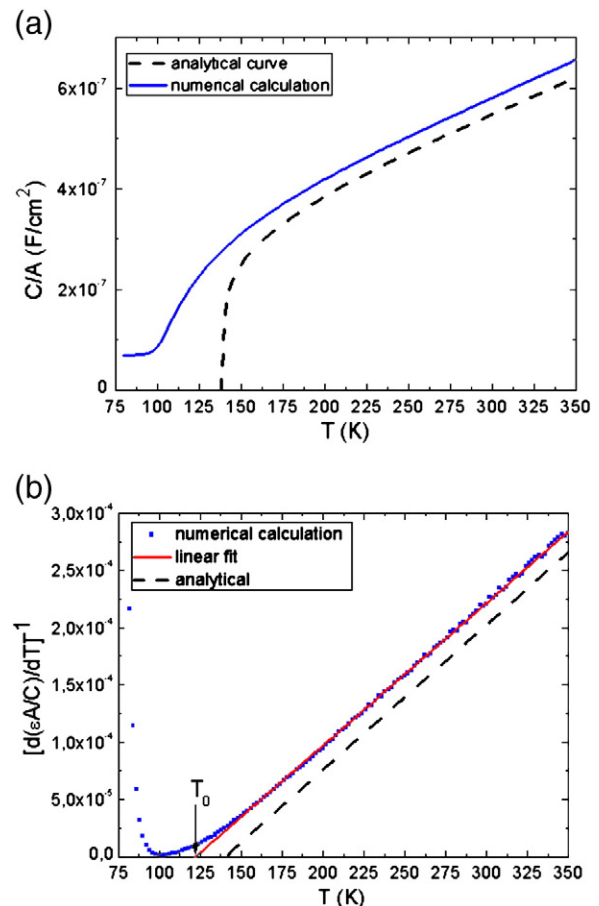


Fig. 1. (a) Capacitance curves deduced from analytical and numerical calculation as function of temperature and (b) corresponding treatment curves ( $f = 400$  Hz) for the n-type a-Si:H ( $E_C - E_F = 0.2$  eV).

Fermi level derived from the linear fit of  $K(T)$  vs.  $T$  according to Eq. (7) yields  $g(E_F) = 9.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , which is almost equal to the one that was introduced into the calculations. As already noted in Fig. 1a, the turn-on temperature deduced from the numerical calculations is lower by about 20 K than the one expected from the simplified analytical approach. The same behavior is observed for other frequencies, and this leads to an overestimation by about one order of magnitude of the attempt-to-escape frequency, while the derived value of the activation energy  $E_C - E_F$  is found almost equal to the one that was introduced in the model (0.2 eV).

Let us now address the case where  $E_C - E_F = 0.7 \text{ eV}$ . Again, at first the simplest case of the constant DOS was considered with a value typical of device grade undoped a-Si:H,  $g(E) = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . In Fig. 2a and b the  $C-T$  and  $K-T$  curves are shown. Comparing with Fig. 1, one can see that the change of the position of the Fermi level influences dramatically the results. The  $C-T$  dependence obtained from numerical modeling is characterized by a much lower turn-on temperature compared to the one derived from the analytical approach. This yields to a determination of the attempt-to-escape frequency that is overestimated by about two orders of magnitude. Furthermore the  $K-T$  curve yields a significantly underestimated value for the DOS at the Fermi level:  $g(E_F) = 2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , with a higher uncertainty due to the less well defined linear region. For the “undoped material” with  $E_C - E_F = 0.7 \text{ eV}$ , we also tested the case of a very high DOS,  $g(E_F) = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Again, the retrieved value of the attempt-to-escape frequency from the treatment of  $K-T$  curves was found largely overestimated ( $2.3 \times 10^{12}$  instead of  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ ) while the deduced DOS was found significantly smaller than introduced ( $5.6 \times 10^{18}$  instead of  $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ). In addition,

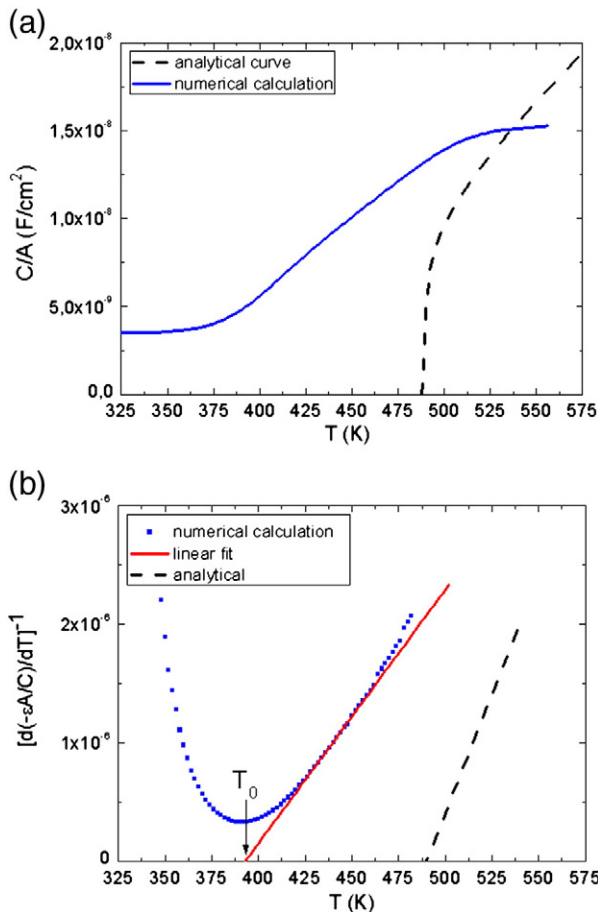


Fig. 2. (a) Capacitance curves deduced from analytical and numerical calculation as function of temperature and (b) corresponding treatment curves ( $f = 400 \text{ Hz}$ ) for the undoped a-Si:H ( $E_C - E_F = 0.7 \text{ eV}$ ).

the error in the determination of  $g(E_F)$  is much larger than in the low DOS case, the main source of errors in the determination of  $g(E_F)$ , as it was mentioned above, being the linear fit of  $K-T$  curves.

All main parameters found from the treatment for both cases  $E_C - E_F = 0.2 \text{ eV}$  and  $E_C - E_F = 0.7 \text{ eV}$  are presented in Table 1.

From the results presented in Table 1 we can conclude that pushing the Fermi level deeper in the gap introduces significant error to the derivation of  $g(E_F)$ . We explain this from the low-temperature limit approximation of gap states occupancy and the “all or nothing” approximation in the response to the ac modulation made to describe the changes in space charge density that were adopted when obtaining the equations presented in the theoretical development section [4]. Since the gap states response occurs at lower temperature for  $E_C - E_F = 0.2 \text{ eV}$  as compared to  $E_C - E_F = 0.7 \text{ eV}$ , these approximations work better, which explains the more accurate determination of  $g(E_F)$  and  $\nu_n$ .

So far, we considered a constant DOS in the gap. In order to assess the reliability of the proposed treatment for the case of more complicated gap states distributions, we also studied the case of either exponential or Gaussian distributions. Details are beyond the scope of this paper. The main conclusion is that the treatment of the capacitance data calculated using those more complicated DOS distributions still allows one to deduce the correct order of magnitude of  $g(E_F)$ . However the uncertainties on  $g(E_F)$  get larger, because the  $K(T)$  curves do not always exhibit a clear linear region. Overall, the attempt-to-escape frequency always remains overestimated.

#### 4. Experimental results. Comparison with modeling

Schottky diodes were fabricated with platinum circular dots evaporated on the top of a  $5 \mu\text{m}$  thick a-Si:H layer deposited on chromium covered glass substrate. Samples were also co-deposited onto glass and fitted with coplanar top aluminum electrodes for conductivity, photoconductivity, steady-state photocarrier grating, modulated photocurrent (MPC) and constant photocurrent (CPM) measurements. These measurements together with numerical modeling allowed us to deduce the full picture of the density of states in the band gap and the essential material parameters [11]. The DOS and the capture cross sections of deep states are given in Fig. 3. The material parameters were introduced for the numerical calculation of the capacitance. We then slightly modified the amplitude of the acceptor Gaussian distribution (from  $4.0 \times 10^{16}$  to  $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) and the electron capture cross section (from  $1.0 \times 10^{-15}$  to  $6.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) in order to provide a good fit to the experimental  $C(T)$  curves for all frequencies, as can be seen in Fig. 4a.

The experimental data as well were analyzed using the analytical treatment. The deduced DOS at the Fermi level was found to be in good agreement with the value defined by the DOS in Fig. 3. But the deduced attempt-to-escape frequency again is largely overestimated. The analytical treatment yields  $1.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  while the best fit to the data from numerical modeling used  $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . This fact confirms

Table 1

Comparison of the parameters introduced in the numerical calculation with those derived from the simplified treatment of  $C-T-f$  curves for two positions of the Fermi level in a-Si:H and DOS values of either  $10^{19}$  or  $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . The intervals indicated for the reconstructed values stem from the error in the determination of the slope of the calculated  $K-T$  curves and extrapolated  $T_0$  values.

		$g(E_F)$ ( $\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ )	$E_C - E_F$ (eV)	$\nu_n$ ( $\text{s}^{-1}$ )
n-type a-Si:H	Introduced	$1 \times 10^{19}$	0.20	$2 \times 10^{10}$
$E_C - E_F = 0.2 \text{ eV}$	Reconstructed	$9.7\text{--}9.8 \times 10^{18}$	0.19–0.23	$4.5\text{--}4.6 \times 10^{11}$
undoped a-Si:H	Introduced	$1 \times 10^{16}$	0.7	$2 \times 10^{10}$
$E_C - E_F = 0.7 \text{ eV}$	Reconstructed	$2.9\text{--}4.0 \times 10^{15}$	0.69–0.73	$1\text{--}4 \times 10^{12}$
	Introduced	$1 \times 10^{19}$	0.7	$2 \times 10^{10}$
	Reconstructed	$1\text{--}6 \times 10^{18}$	0.68–0.72	$2\text{--}5 \times 10^{12}$

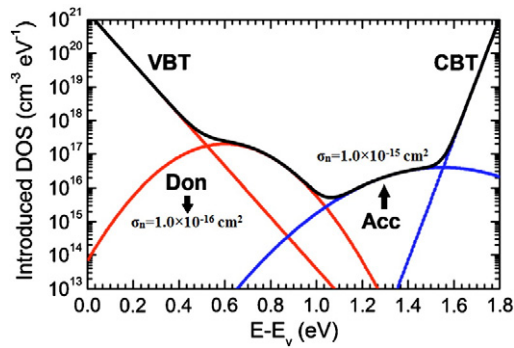


Fig. 3. DOS deduced from photocurrent measurements (SSPC, MPC, CPM, SSPG) on an undoped device grade a-Si:H sample. The electron capture cross sections for the deep states are also indicated.

the previous observations obtained by numerical calculations for the simple DOS cases.

Thus we may conclude that the DOS distribution defined with the help of numerical simulations from photocurrent techniques not only provides good reproduction of the photocurrent measurements but also of capacitance data. The simple analytical treatment of capacitance data allowed us to determine a value of  $g(E_F)$  and  $E_C - E_F$  in good agreement with that obtained from photocurrent experiments, while the attempt-to-escape frequency is overestimated.

## 5. Conclusions

The numerically obtained temperature and frequency dependencies of the a-Si:H Schottky barrier capacitance and the analysis of determination of gap states parameters using a previously published simple treatment of  $C-T-f$  data have been examined. The position of the Fermi level is always well retrieved. However the accuracy and reliability of the extracted DOS parameters strongly depend on the position of the Fermi level. For  $E_C - E_F = 0.2$  eV the extracted  $g(E_F)$  is very close to the value introduced in simulations while  $\nu_n$  is overestimated. For  $E_C - E_F = 0.7$  eV the determination of  $g(E_F)$  is less accurate and  $\nu_n$  is even more overestimated. This is due to an onset of the capacitance response occurring at temperatures well below the theoretical turn-on temperature. Finally we have used numerical calculations to reproduce experimental capacitance data. This again confirms that the value of  $\nu_n$  deduced from the simple analytical treatment is strongly overestimated. The DOS parameters providing the best reproduction of experimental capacitance data are in reasonable agreement with those were obtained from MPC and CPM techniques.

## Acknowledgements

This work was partly supported by OSEO's Solar Nanocrystal project as well as by CNRS and the Russian Foundation for Basic Research in the framework of a joint Russian-French project (07-08-92163).

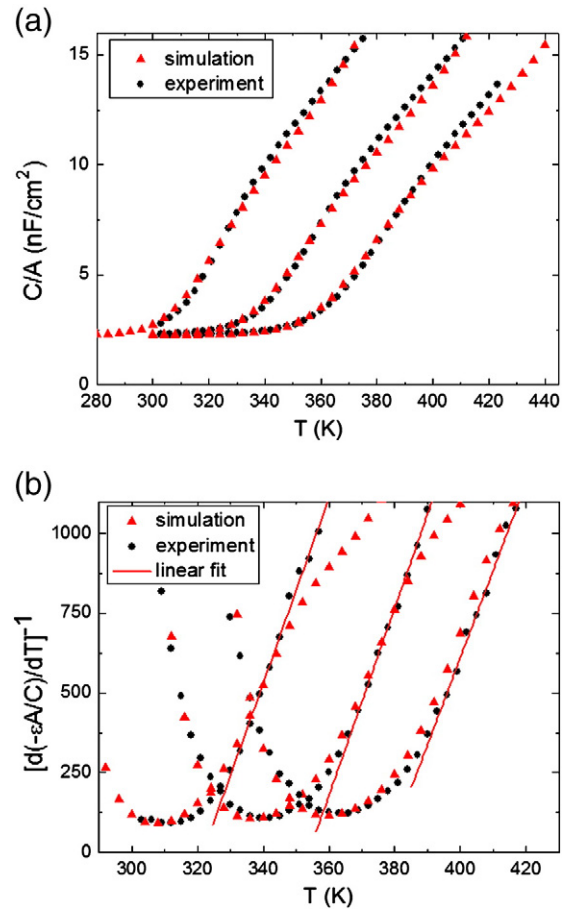


Fig. 4. (a) Experimental and calculated capacitance curves with the input DOS obtained from MPC for three frequencies:  $f=40$  Hz, 461 Hz and 2340 Hz. (b) Corresponding treatment curves.

One of the authors, O. Maslova, would like to thank the French embassy in Russia for her grant.

## References

- [1] P. Viktorovitch, G. Moddel, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4847.
- [2] I. Balberg, J. Appl. Phys. 58 (1985) 2603.
- [3] D.V. Lang, J.D. Cohen, J.P. Harbison, Phys. Rev. B 25 (1982) 5285.
- [4] J.D. Cohen, D.V. Lang, Phys. Rev. B 25 (1982) 5321.
- [5] J.P. Kleider, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 432.
- [6] J.P. Kleider, Thin Solid Films 427 (2003) 127.
- [7] W. Archibald, R.A. Abram, Philos. Mag. B 54 (1986) 421.
- [8] R. Stangl, M. Kriegel, M. Schmidt, Proc. WCPEC-4, 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, USA, May 2006.
- [9] R. Darwich, P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films 519 (2011) 5364.
- [10] R.A. Street, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [11] M.Y. Soro, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, J. Appl. Phys. 109 (2011) 23713.

# Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rate

M. Y. Soro, M. E. Gueunier-Farret,<sup>a)</sup> and J. P. Kleider

*Laboratoire de Génie Électrique de Paris, CNRS UMR 8507, SUPELEC–Univ. Paris-Sud–UPMC Univ. Paris 06, 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

(Received 30 July 2010; accepted 2 December 2010; published online 20 January 2011)

Structural and electronic defect-related properties of hydrogenated polymorphous silicon (pm-Si:H) films deposited at high rates of up to 9 Å/s have been investigated. Raman spectroscopy reveals the usual peaks characteristic of the amorphous nature of the material, as well as intermediate peaks associated with the effect of nanocrystallites in the amorphous matrix. These results have been correlated with infrared measurements. Transport and defect-related properties deduced from a set of complementary techniques show that hydrogenated polymorphous silicon presents better properties compared to the standard amorphous silicon (a-Si:H). In particular, capacitance measurements on Schottky diodes reveal a very low density of states at the Fermi level. Based on experimental results, band gap states modeling has been achieved for pm-Si:H and a-Si:H by means of a numerical calculation software. Some parameters that are not directly measured with experiments, such as capture cross sections, could be deduced from simulations and differences between pm-Si:H and a-Si:H could be further revealed. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3536474]

## I. INTRODUCTION

Previous studies have shown that hydrogenated polymorphous silicon (pm-Si:H) has better transport properties and lower defect densities compared to standard hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H).<sup>1,2</sup> The hydrogen microstructure is also different, as revealed by specific signatures in infrared absorption spectroscopy and hydrogen effusion experiments.<sup>3,4</sup> These properties have been correlated with the peculiar structure of pm-Si:H which is that of a double-phase material with nanometer size particles and/or crystallites embedded in an amorphous matrix. Indeed, high resolution transmission electron microscopy and Raman spectroscopy have revealed the presence of nanocrystallites for a limited range of deposition conditions.<sup>5,6</sup> Thin films of pm-Si:H are obtained by means of rf plasma enhanced chemical vapor deposition (rf-PECVD). Specific temperature and pressure conditions are used such that the production of clusters and crystallites of a few nanometers is favored while avoiding their growth and agglomeration.<sup>7</sup>

It is well-known that in photovoltaic devices, rather thin intrinsic layers of good quality material are required and high deposition rates (HDRs) are a key-point for a cost-effective mass production. Until recently, pm-Si:H thin films have only been obtained at very low deposition rates, around 1 Å/s. Thus, considering the improved electronic properties of pm-Si:H compared to those of a-Si:H, it is of interest to increase the deposition rate of this material. The powder formation that usually happens in standard rf-PECVD plasma at HDR can create macroscopic defects with consequences for the devices<sup>8</sup> and can lead to a material with different structural and electronic properties than those expected. Our study aims at showing that thin films deposited by rf-PECVD at HDRs (up to 9 Å/s) in conditions to obtain a polymorphous

layer actually present (i) a polymorphous signature, (ii) transport and defect-related properties better than or comparable to those of device grade a-Si:H for photovoltaic applications. To that purpose, structural and electronic properties of a series of samples have been investigated by means of a set of complementary techniques. Previous works on device-grade a-Si:H and pm-Si:H deposited at low rates<sup>1–6</sup> will help to analyze our results in terms of structure and quality of the material. Moreover, to model solar devices, one has to introduce some material parameters that cannot be directly deduced from experimental results (e.g., mobilities in the extended states for holes and electrons, gap states capture cross-sections). By means of numerical simulations based on our experimental results, we have determined these parameters for our samples. It will be used as a database for polymorphous silicon i-layers in further solar cells modeling studies.

The paper is organized as follows. First, in Sec. II we briefly describe the deposition conditions of the samples and the experiments that have been used for their characterization. The results of structural, defect-related, and transport properties are presented and discussed in Sec. III. In particular, we show that the polymorphous structure is not modified by deposition at high rates and that electronic properties are comparable to those of device grade amorphous silicon, or can even exceed them. In Sec. IV we describe how we could extract some material parameters by means of a numerical modeling, combining all our experimental results. A general conclusion is given in Sec. V.

## II. SAMPLES AND EXPERIMENTS

### A. Samples details

The samples were co-deposited by rf-PECVD at 200 °C on both Corning 1737 glass and c-Si substrates from a gas mixture of 30 SCCM (SCCM denotes cubic centimeter per

<sup>a)</sup>Electronic mail: farret@lgep.supelec.fr.

TABLE I. Main deposition conditions for standard a-Si:H and HDR pm-Si:H: gas pressure, rf power ( $P_{rf}$ ), gas flow rate ( $R_g$ ), and deposition rate.

Samples	Type of material	Pressure (mTorr)	$P_{rf}$ (W)	$R_g$ (SCCM)		$R_d$ ( $\text{\AA}/s$ )
				SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
A610102	pm-Si:H	3100–3300	25	30	200	7.8
A610113		3700–4000	25	30	200	9
A610117		3700–4000	25	30	200	8
A802044		3160	25	30	200	8.4
A802045		2850–3400	25	30	200	8.3
A802046		3000–3200	~25	30	200	6.7
A802047		8200	25	30	200	5.6
A802051	Std a-Si:H	50	1	100	0	~1

minute at STP) of silane diluted in 200 SCCM of hydrogen. The HDRs can be achieved when, in addition to the silane dilution, the deposition process is operated at high pressure (>2800 mTorr) and high rf power (25 W). In order to have a reference of device-grade standard a-Si:H, one sample of a-Si:H has been deposited on glass at lower pressure and lower rf power without hydrogen dilution. The deposition conditions of some samples are described in Table I. Furthermore, to investigate the transport and defect-related properties of the samples, two parallel aluminum electrodes (with 1 or 2 mm gap) have been deposited on the layers. Samples deposited on c-Si substrates have been used for infrared spectroscopy measurements. Finally, for capacitance measurements, Schottky diodes were fabricated using platinum circular dots evaporated on the top of the pm-Si:H layer while a nonrectifying back contact was obtained by inserting a thin n<sup>+</sup> a-Si:H layer (20 nm) between the pm-Si:H film and the chromium covered glass substrate.

## B. Experimental techniques

Structural characterization was performed by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The infrared spectra were measured on c-Si substrate samples in transmission mode with a Bruker EQUINOX 55 spectrometer. The final spectra are normalized to the c-Si substrate transmission. Raman spectra were performed on glass substrate samples by using a He–Ne laser excitation ( $\lambda = 633$  nm).

Various techniques based on photocurrent measurements have been performed to investigate the electronic properties of the samples. The ambipolar diffusion length which reflects the transport properties of the minority carriers (holes) was determined by the steady-state-photocurrent-grating (SSPG).<sup>9,10</sup> The mobility-lifetime product ( $\mu_n \tau_n$ ) of the majority carriers (electrons) and the dark conductivity along with its activation energy were measured by temperature dependent steady-state-photoconductivity (SSPC) and dark current (DC) techniques, respectively. In amorphous semiconductors, the electrical transport properties and the conduction process are determined by the states distribution in the band gap. Three techniques were used to probe the defect-related properties in the whole band gap. The density of states (DOS) above the Fermi level was reconstructed from modu-

lated photocurrent (MPC) (Ref. 11) measurements while the DOS at the Fermi level [ $N(E_F)$ ] was deduced from capacitance measurements performed on Schottky diodes. The sub-gap absorption which gives information on the valence band tail (VBT) and deep defects below the Fermi level was deduced from either the constant photocurrent method (CPM) or the photothermal deflection spectroscopy, the data being calibrated with optical transmission measurements.

For the photocurrent measurements, we used red light ( $\lambda = 640$  nm) and the dc photon flux was equal to  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> for SSPC and MPC and to  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> for SSPG. The DC, SSPC, and MPC experiments were performed under vacuum (pressure of the order of  $4 \times 10^{-5}$  mTorr) in a large range of temperature (120–450 K).

## III. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

### A. Raman and FTIR spectra analysis

Figure 1 shows the Raman spectra obtained for both a standard a-Si:H sample and a pm-Si:H sample deposited at HDR (HDR pm-Si:H). Both spectra show a broad band near 480 cm<sup>-1</sup>, which is characteristic of amorphous silicon. However, the decomposition of these spectra, also shown in Fig. 1, reveals a difference between standard a-Si:H and pm-

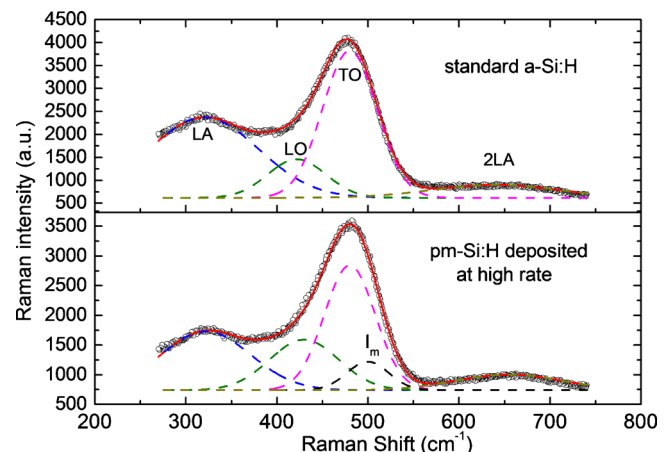


FIG. 1. (Color online) Raman spectra of standard a-Si:H and high-deposition rate pm-Si:H (symbols). The deconvolution (dashed lines) reveals three vibrational modes: LA (longitudinal acoustical), LO (longitudinal optical), and TO (transversal optical). 2LA is a doublet of LA mode.



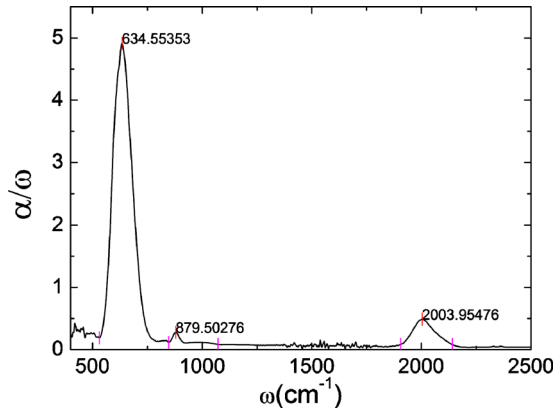


FIG. 2. (Color online) Typical absorption coefficient curve deduced from FTIR measurements for a HDR pm-Si:H sample. The spectrum presents three peaks corresponding to the wagging mode ( $\sim 640$   $\text{cm}^{-1}$ ), the bending mode ( $\sim 875$   $\text{cm}^{-1}$ ) and the stretching mode ( $\sim 2000$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Si:H: the transversal optic (TO) mode<sup>12</sup> of the pm-Si:H contains an “intermediary” peak at 500  $\text{cm}^{-1}$ , so-called because it is located between the amorphous phase peak position (480  $\text{cm}^{-1}$ ) and the crystalline one (sharp peak at 520  $\text{cm}^{-1}$ ). Other authors have observed this peak but its correct interpretation is still under discussion. Kaneko *et al.*<sup>13</sup> attributed it to the effect of crystallites smaller than 10 nm. According to Gogoi *et al.*<sup>14</sup> it is due to an intermediate phase between the amorphous and crystalline phases. The presence of this peak cannot be taken as a definitive proof of the polymorphous nature of our films as it overlaps with the amorphous phase peak near 480  $\text{cm}^{-1}$ . However, it strongly suggests that a structural difference exists between these two materials. Infrared spectroscopy is more adapted to characterize the hydrogen microstructure specific to pm-Si:H films. In Fig. 2, we show the FTIR absorption spectrum versus wave number of one of our HDR samples. One can observe three absorption peaks corresponding to the wagging modes at  $\sim 640$   $\text{cm}^{-1}$ , the bending modes at  $\sim 875$   $\text{cm}^{-1}$  and the stretching modes with one band at  $\sim 2000$   $\text{cm}^{-1}$ . The total hydrogen concentration  $C_H$  in the silicon film is estimated by integrating the area  $I_\omega$  under the rocking mode peak at 640  $\text{cm}^{-1}$ :

$$I_\omega = \int_{\text{Band}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (1)$$

and by using the relations

$$N_H = A_\omega I_\omega \quad (2)$$

$$\text{and } C_H = \frac{N_H}{N_{\text{Si}} + N_H} \times 100\%, \quad (3)$$

where  $N_H$  and  $N_{\text{Si}}$  are the hydrogen and silicon atomic densities, respectively, and  $A_\omega$  is a constant varying as the inverse of the oscillator strength.  $A_\omega = 2.1 \times 10^{19}$   $\text{cm}^{-2}$  is the value obtained by Langford *et al.*<sup>15</sup> and is commonly used for a-Si:H and pm-Si:H.<sup>6</sup>  $N_{\text{Si}}$  is taken equal to the density of crystalline silicon, i.e.,  $5 \times 10^{22}$   $\text{cm}^{-3}$ .<sup>15</sup> According to this procedure, the hydrogen concentration in our samples was found to be in the range 16%–20%. We observe two clear

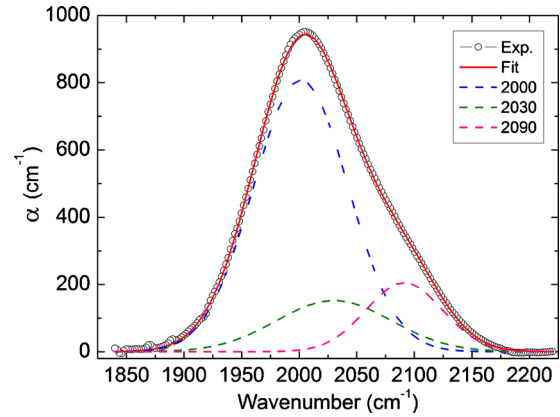


FIG. 3. (Color online) The stretching mode of the HDR pm-Si:H film of Fig. 2 is decomposed into three Gaussian contributions centered at 2000, 2030, and 2090  $\text{cm}^{-1}$  (dashed lines). The plain line is a fit to the experimental data (symbols) obtained with these contributions.

signatures of the polymorphous nature of our silicon thin films as follows:

- (i) In a-Si:H, the  $\text{SiH}_2$  bending region presents two contributions at  $\sim 840$   $\text{cm}^{-1}$  and  $\sim 890$   $\text{cm}^{-1}$  attributed to bending modes in  $\text{Si-H}_2$  and  $(\text{SiH}_2)_n$  chains, respectively. The latter peak is accompanied by poor electronic properties. Here, despite the high relative hydrogen content found in our samples, the FTIR measurements show only one bending band at  $\sim 875$   $\text{cm}^{-1}$ , which has been previously described as a characteristic feature of polymorphous silicon films.
- (ii) It is well-known that the stretching band for standard a-Si:H can be decomposed into two Gaussian distributions centered at 2000 and 2090  $\text{cm}^{-1}$ . For pm-Si:H, one additional Gaussian centered at 2030  $\text{cm}^{-1}$  is necessary to reproduce the experimental spectra<sup>3,4,6</sup> as shown in Fig. 3 for one of our samples. This additional band at 2030  $\text{cm}^{-1}$  has been observed both on pm-Si:H and hydrogenated microcrystalline silicon films.<sup>16</sup> It is commonly related to the presence of ordered regions in the layer.<sup>17</sup> In pm-Si:H material, these ordered regions should be crystallites or silicon clusters.

This analysis indicates that our films are of polymorphous nature. Thus, owing to results previously obtained on pm-Si:H films deposited at low deposition rates,<sup>2,18,19</sup> one could expect electronic properties equal or superior to those of standard a-Si:H if this feature still holds for HDR samples.

## B. Transport and defect-related properties

### 1. Transport properties

Dark conductivity at room temperature deduced from SSPC measurements is in the order of  $10^{-11}$   $\text{S cm}^{-1}$  while its activation energy  $E_a$  that corresponds to the position of the Fermi energy at 0 K (with respect to the conduction band edge) is found in the range 0.7–0.9 eV. Such values are characteristic of undoped amorphous silicon material.

Figure 4 displays the ambipolar diffusion length ( $L_d$ ) and the mobility-lifetime product of electrons ( $\mu_n \tau_n$ ) deduced at

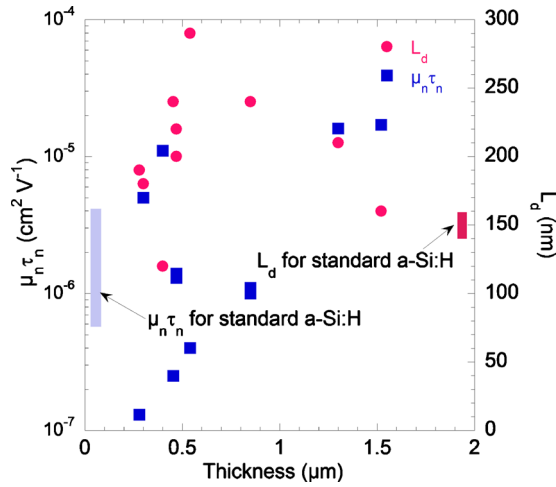


FIG. 4. (Color online) Mobility-lifetime product of electrons ( $\mu_n\tau_n$ ) and ambipolar diffusion length ( $L_d$ ) vs thickness for some HDR pm-Si:H films.

room temperature from the SSPG and SSPC techniques, respectively, for many HDR pm-Si:H samples with different thicknesses. Also indicated on this figure are the ranges for these parameters corresponding to device grade standard a-Si:H, obtained from our measurements or from literature.<sup>20-22</sup> There is no clear dependence of these material properties upon thickness. Despite some spreading in the data, due to slight changes in the deposition conditions, we observe that pm-Si:H samples present values in the same range as, or better than that of device grade a-Si:H. Values as high as 290 nm and  $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$  have been reached for  $L_d$  and  $\mu_n\tau_n$ , respectively. Several samples present both  $L_d$  values above 200 nm and  $\mu_n\tau_n$  values above  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ .

## 2. Defect-related properties

Figure 5 shows the temperature dependence of the capacitance measured at different frequencies for device grade a-Si:H and HDR pm-Si:H Schottky diodes. The lower capacitance for the pm-Si:H sample is the result of a lower defect density at the Fermi level. The details of the treatment of the capacitance data to deduce  $N(E_F)$  can be found elsewhere.<sup>1,23</sup> For our HDR pm-Si:H samples, we found a value of  $N(E_F)$  equal to  $4.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . We note that

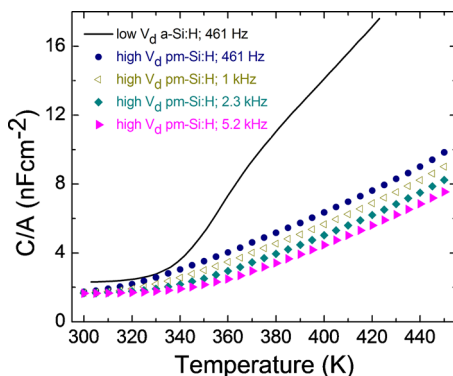


FIG. 5. (Color online) Comparison of Schottky diode capacitance curves as function of temperature for device grade standard a-Si:H (deposition rate  $v_d=0.1 \text{ nm/s}$ , plain line) and HDR pm-Si:H ( $v_d=0.8 \text{ nm/s}$ , symbols).

this value is the lowest we have ever measured on silicon thin films. It is even lower than the value we previously obtained on Schottky diodes fabricated from pm-Si:H deposited at rates below  $1 \text{ \AA/s}$ .<sup>1</sup> It is also lower than values found in a-Si:H that are typically above  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ .<sup>24,25</sup>

Regarding the frequency and temperature dependence of the capacitance, the turn-on temperature  $T_0$  is related to the angular frequency  $\omega$  through the following:<sup>24</sup>

$$\omega = 2\nu_n \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_0}\right), \quad (4)$$

where  $\nu_n$  is the attempt-to-escape frequency,  $E_a = E_c - E_F$  the activation energy (position of the Fermi level with respect to the conduction band edge), and  $k_B$  the Boltzmann constant.  $\nu_n$  is in turn related to the capture cross-section by the following:

$$\nu_n = c_n k_B T N(E_c), \quad (5)$$

$c_n$  being the capture coefficient and  $k_B T N(E_c)$  the effective DOS in the conduction band edge.  $E_a$  and  $2\nu_n$  are deduced from an Arrhenius plot of  $\omega(T_0)$ . If we assume that the attempt-to-escape frequency and  $E_c - E_F$  are temperature independent, then our measurements lead to  $\nu_n = 1.8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  and  $E_c - E_F = 0.72 \text{ eV}$ . Our value of  $\nu_n$  is higher than typical values obtained in a-Si:H,<sup>24,25</sup> that are in the range  $1-3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . The activation energy is in good correlation with dark conductivity measurements performed on similar pm-Si:H films with coplanar electrodes.<sup>26</sup>

In Fig. 6(a), the DOS spectra deduced from the two regimes of MPC, i.e., the high frequency regime (HF-MPC) or trapping and release regime, and the low frequency regime (LF-MPC) or recombination regime<sup>27</sup> are compared for the same HDR sample. Whatever the regime, the MPC measurement is a temperature and frequency spectroscopy. However, the two regimes differ not only in terms of frequency modulation but also in the treatment of experimental data. If we consider a measurement performed at a temperature  $T$  and an excitation pulsation  $\omega$ ,

- in the HF regime, the DOS  $N$  at the energy  $E_{om}$  is deduced from the modulus  $|I_{ac}|$  of the photocurrent and its phase shift  $\varphi$  referred to the excitation signal and is given by the following:

$$N(E_{om}) = \frac{2N(E_c)}{\pi\nu_n} \left( S q \xi \mu_n G_{ac} \frac{\sin \varphi}{|I_{ac}|} - \omega \right), \quad (6)$$

where  $E_{om}$  is defined by

$$E_c - E_{om} = k_B T \ln\left(\frac{\nu_n}{\omega}\right). \quad (7)$$

$q$  is the absolute value of the electronic charge,  $\xi$  is the applied electric field,  $S$  the conduction cross section,  $\mu_n$  the extended-state mobility of electrons, and  $G_{ac}$  the ac electron-hole pair generation rate. According to Eq. (6), the MPC experiment is sensitive to  $c_n N / \mu_n$ , and values of  $c_n$  and  $\mu_n$  are required to deduce the DOS. Equations (6) and (7) can be used at any frequency and temperature. For a given temperature, we obtain 21 data corresponding to our 21 measurement

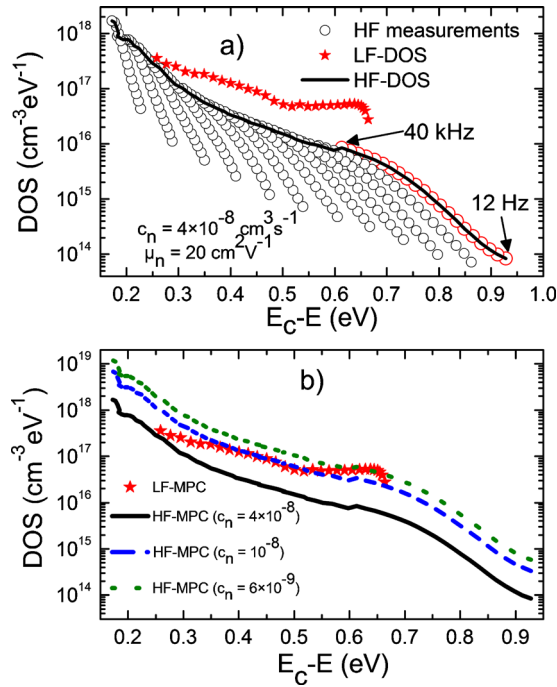


FIG. 6. (Color online) (a) DOS reconstructed for a HDR pm-Si:H sample from the two regimes of the MPC technique. In the HF regime, the shape of the DOS (HF-MPC, plain line) is given by the upper envelope resulting from the overlap of curves obtained at successive temperatures (separated by 20 K). The full star curve represents the DOS obtained in the LF regime (LF-MPC). (b) The LF-MPC DOS is compared to the HF-MPC DOS reconstructed with different values of capture coefficient for electrons  $c_n$  [same sample as in (a)]. It is possible to deduce the ratio  $c_n/\mu_n$  when the DOS reconstructed in both frequency regimes coincide.

frequencies. The procedure is then repeated for each temperature  $T_i$  in the range (120–450 K) with  $T_{i+1} = T_i + 30$  K. In Fig. 6(a), we have assumed that  $c_n = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and  $\mu_n = 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ . Since in the used frequency range (12 Hz–40 kHz) only the highest frequencies truly correspond to the HF regime, the shape of the DOS is given by the upper envelope resulting from the overlap of data reconstructed at successive temperatures.<sup>11</sup>

- In the low-frequency regime, the DOS at  $E_m$  is given by the following:

$$N(E_m) = A \frac{G_{dc} \tan \phi}{k_B T \omega}, \quad (8)$$

with

$$E_c - E_m = k_B T \ln \left[ \frac{S q \xi \mu_n k_B T N(E_c)}{I_{dc}} \right], \quad (9)$$

$G_{dc}$  being the dc generation rate of photocarriers and  $I_{dc}$  the dc component of the photocurrent.  $A$  is a constant which was estimated by Gueunier *et al.*<sup>27</sup> and found equal to 2. At low frequencies,  $\tan(\phi)$  is proportional to  $\omega$  and  $N(E_m)$  is easily deduced from the slope of  $\tan(\phi)$  versus  $\omega$ . Moreover, contrary to the HF regime, here the probed energy only depends on temperature, not on frequency, and the calculation leads to a single curve giving the DOS distribution [full star curve on Fig. 6(a)]. Experimentally, we did not find a

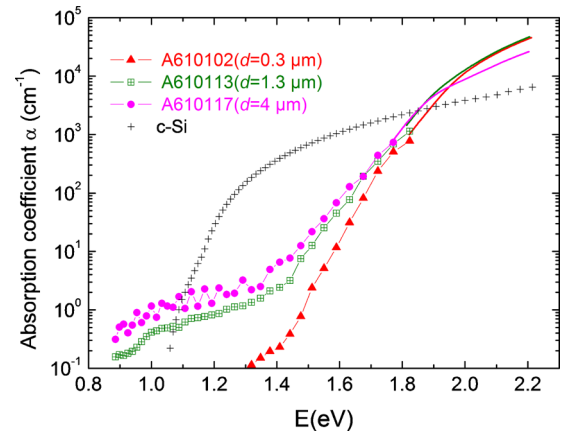


FIG. 7. (Color online) Absorption coefficient obtained from CPM data (symbols) of three HDR pm-Si:H samples with different thicknesses  $d$ . CPM measurements have been calibrated from optical transmission measurements (bold line). Typical absorption spectrum of crystalline silicon is also plotted.

linear relationship between  $\tan(\phi)$  and  $\omega$  at the lowest temperatures. Thus,  $N(E_m)$  was reconstructed at temperatures higher than 160 K.

From the comparison of the two MPC regimes, it appears that the HF-MPC DOS values depend on the  $\mu_n/c_n$  ratio while the LF-MPC DOS values do not depend on it. Therefore, a good matching of the MPC-DOS reconstructed in both regimes allows us to determine the  $\mu_n/c_n$  ratio. Figure 6(b) shows the reconstruction of the MPC-DOS in both regimes for different values of  $c_n$ ,  $\mu_n$  being kept equal to  $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ . It can be observed that a good matching between LF-MPC and HF-MPC DOS can be obtained for two contributions of deep defects: a first one with  $c_n = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  for  $E_c - E$  between 0.35 and 0.55 eV, and a second one with  $c_n = 6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  deeper in the gap, for  $E_c - E$  between 0.55 and 0.7 eV. Since the LF-MPC DOS could not be obtained at the lowest measurement temperatures, only a small part of the conduction band tail (CBT) appears on this spectrum. Nevertheless, a value of  $c_n = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  to reconstruct the HF-MPC DOS gives a correct trend to match the LF- and HF-MPC DOS around 0.25 eV below  $E_c$  and can be considered as a convenient value for the electron capture coefficient in the CBT. These values of  $c_n$  will be introduced as starting values in the numerical modeling described in Sec. IV which will also be used to extract independently  $\mu_n$  and  $c_n$  for one of our HDR pm-Si:H sample.

The DOS below the Fermi level could be deduced from subgap absorption measurements with the reference energy method.<sup>28</sup> In Fig. 7, we show the spectral dependence of the absorption coefficient  $\alpha(E)$  for three samples of different thicknesses. The part of the absorption spectra deduced from CPM measurements was normalized to that obtained from optical transmission measurements (full line). The spectra exhibit the well-known energy dependence, namely, the exponential absorption tail from which the Urbach energy ( $E_U$ ) can be calculated, and a low absorption shoulder related to deep defect absorption. The Urbach energy is found in the range 50–60 meV in our samples and slightly increases with thickness. Moreover, as far as subgap absorption is con-

cerned, we observe an increase in deep defect absorption with thickness. If these results are analyzed in terms of quality of the material, higher defect density and poorer transport properties than device grade a-Si:H would be expected when increasing thickness of the samples. This is not in agreement with other experimental results. It has been shown that the distribution  $\alpha(E)$  of amorphous-nanocrystalline silicon samples is between amorphous and crystalline structures<sup>29</sup> and that the deep defect and exponential tail absorption (energies lower than 1.7 eV) increases with an increase in the crystalline fraction. In our samples, the amorphous phase is predominant according to Raman results but the additional absorption at low energies may be attributed to the presence of the crystallites in the amorphous matrix with a higher density in thicker samples. This is consistent with the lower absorption in the Tauc region (energies above 1.7 eV) we obtain for the thicker samples, the same trend being observed in Ref. 29 for samples with higher crystalline fraction. Moreover, according to the reference energy method, the absorption at an energy level (generally taken in the energy range of deep defects) is proportional to the deep defects density.<sup>30</sup> Thus, to obtain the DOS distribution below the Fermi level, the whole absorption spectrum is calibrated with the value determined at this reference energy. Wirsch *et al.*<sup>28</sup> have shown that in a-Si:H an absorption coefficient of  $1 \text{ cm}^{-1}$  at 1.2 eV (reference energy) leads to a density of deep defects of  $2\text{--}3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . This factor has been used for our samples leading to absolute DOS values that have to be carefully considered but will be starting values for our numerical modeling.

#### IV. NUMERICAL MODELING: DESCRIPTION AND RESULTS

All the techniques based on photocurrent measurements that we used need some approximations in the theoretical approach to extract information from experimental data. For example, to reconstruct the DOS from MPC data, we assume that (i) the electrons are the predominant type of carriers and (ii) there is one single species of monovalent traps. As described in Sec. III B, we assume one value for the capture coefficient and the mobility for electrons in the extended states,  $c_n$  and  $\mu_n$ , respectively. But the real DOS can be composed of more than one species of monovalent or dangling-bond states. Thus, in order to extract more material parameters than those obtained from experimental data, we used a numerical modeling which calculates the photocurrent in different regimes from the introduced material parameters. These simulations were done for one HDR pm-Si:H and one standard a-Si:H samples both being about  $1 \mu\text{m}$  thick.

A numerical modeling (DEOST) has been developed in our group and is available at <http://www.lgep.supelec.fr/index.php?page=scm-logiciels>. In this modeling, one can introduce all material characteristics and the MPC is calculated at any frequency, temperature, and light intensity. It can thus cover both high and low frequency regimes of the MPC. Other experimental techniques can also be reproduced within DEOST: CPM, SSPG, and SSPC. Our procedure, which will be described in details further, was the following:

- (1) Introduction of all the parameters deduced from experimental measurements. Unknown parameters such as mobilities for electrons and holes in the extended states and the capture coefficients that were not determined directly from experimental data were chosen according to values found in previous studies on a-Si:H and pm-Si:H.
- (2) Calculation of the photocurrent in different regimes to reproduce the experimental results from CPM, SSPG, SSPC and MPC techniques.
- (3) Adjustment of the introduced parameters in order to obtain the best reproduction of all the experimental data from the various techniques.

#### A. Parameters introduced in the numerical modeling

It is commonly accepted that in a-Si:H-like material, the DOS is made of band tail states usually assumed as monovalent states and deeper states in the gap usually assumed as dangling-bonds. We will assume here that the band gap contains several species of monovalent states that Simmons and Taylor<sup>31</sup> have classified according to their respective capture coefficients for electrons ( $c_n$ ) and holes ( $c_p$ ). The Davis–Mott model<sup>32</sup> is usually accepted to describe the gap states distribution in a-Si:H. In this model, the DOS typically includes two band tails, the VBT and the CBT, and deep defects that are often assumed to be one or more Gaussian distributions. For the simulation we assume that the valence band states are of donor type and the conduction band states are of acceptor type.

For both samples, we introduced a DOS deduced from the HF-MPC and CPM results for the first run of simulations. The DOS shape given by the envelope of the reconstructed HF-MPC data was fitted in order to separate the contributions of the CBT and the deep electron traps above the Fermi level. The fits are the sum of an exponential contribution corresponding to the CBT and two Gaussian curves using the following expression:

$$N(E) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T_C}\right) + N_{m1} \exp\left(-\frac{(E_{m1} - E)^2}{2\sigma_1^2}\right) + N_{m2} \exp\left(-\frac{(E_{m2} - E)^2}{2\sigma_2^2}\right), \quad (10)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant, and the other parameters  $N_{m1}$ ,  $N_{m2}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , and  $T_C$  were modified until we obtained the best matching between experimental and simulation results, which lead to the values given in Table II. The DOS shape deduced from the reference energy method applied to the CPM results was also fitted to obtain the states distribution below the Fermi level. Moreover, the profile of the MPC-DOS around the Fermi level drops sharply such that the DOS is underestimated in this energy range.<sup>11</sup> Thus, the introduced DOS has been adjusted in order to reach a DOS at the Fermi level almost equal to the value found from capacitance measurements.

For both samples, the band gap  $E_g$  was taken equal to 1.8 eV. Moreover, starting values of  $c_n$  for states above the Fermi level were chosen according to the matching procedure between the LF- and HF-MPC DOS described in Sec.

TABLE II. Parameters of the DOS introduced in the simulation software for one HDR pm-Si:H and one standard a-Si:H samples. The deep states are indicated by “Don” for donor-type states and “Acc” for acceptor-type states of. The pm-Si:H DOS is characterized by two Gaussian distributions (Acc1 and Acc2) for deep states above the Fermi level. The capture coefficients for electrons and holes are given by  $c_n$  and  $c_p$ , respectively. The CBT and the VBT are determined by their respective characteristic temperatures  $T_c$  and  $T_v$ . The extended states carriers’ mobilities ( $\mu_n$  for electrons and  $\mu_p$  for holes) are also given.

Introduced DOS parameters							
	$N_m$ ( $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ )	$E_c - E_m$ (eV)	$\sigma$ (eV)	$T_c$ (K)	$T_v$ (K)	$c_n$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	$c_p$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )
HDR-pm-Si:H							
Acc1	$3.3 \times 10^{16}$	0.64	0.03			$6.6 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-9}$
Acc2	$1.3 \times 10^{17}$	0.24	0.16			$1.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$
Don	$6.0 \times 10^{16}$	1.20	0.15			$2.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-10}$
CBT				320		$4.0 \times 10^{-8}$	$3.0 \times 10^{-10}$
VBT					650	$3.0 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-10}$
Mobilities in the extended states: $\mu_n=20 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; $\mu_p=2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$							
Std a-Si:H							
Acc	$4.0 \times 10^{16}$	0.25	0.22			$1.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$
Don	$2.0 \times 10^{17}$	1.20	0.15			$1.0 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-10}$
CBT				280		$1.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-8}$
VBT					660	$2.5 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-10}$
Mobilities in the extended states: $\mu_n=10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; $\mu_p=1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$							

III B 2 [see Fig. 6(b) for instance]. For the other states,  $c_n$  and  $c_p$  were taken equal to  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and progressively modified.

Finally, external parameters have to be introduced in the simulation. MPC data were calculated for a homogeneous dc generation rate  $G_{dc}$  equal to  $1.31 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  in the trapping and release regime and  $1.31 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  in the recombination regime. This corresponds to the absorption in a thin layer with photon fluxes equal to  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectively. Calculations were done in the experimental temperature and frequency ranges, which are, respectively, 120–450 K and 12 Hz–40 kHz for the HF-MPC, and 170–450 K and 1 Hz–40 kHz for the LF-MPC.

## B. Simulations results and discussion

As aforementioned, the simulations deal with two samples which have been fully characterized: one standard a-Si:H sample and one HDR pm-Si:H. We will first focus on the HDR pm-Si:H sample to describe our approach, the same steps have been followed for the standard a-Si:H sample.

For the HDR pm-Si:H layer, the fit of the HF-MPC DOS presented on Fig. 6(a) leads to an exponential distribution (CBT) and two large Gaussian distributions, whereas the shape of the LF-MPC DOS shows a contribution to the DOS deeper in the gap which seems to be a sharper bump around 0.6 eV below  $E_c$ . Moreover, as shown in Fig. 6(b) and described in Sec. IV, a good matching between HF-MPC DOS and LF-MPC-DOS is obtained with  $c_n=4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  in the CBT,  $c_n=1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  and  $6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  for the Gaussian distributions centered around 0.3 eV and 0.6 eV below  $E_c$ , respectively. Thus, these values of  $c_n$  were introduced in the modeling. In that case, the ratio  $c_n N / \mu_n$  is modified for each type of states whereas it has to be kept equal to the one deduced from the reconstruction of the ex-

perimental HF data with  $\mu_n=20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$  and  $c_n=4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . All these considerations lead to the introduced DOS presented in Fig. 8(a) with parameters given in Table II. It can be observed on Fig. 8(b) that the experimental HF-MPC DOS spectrum is well reproduced with the calculated one for this introduced DOS. Nevertheless, if we compare the introduced DOS above the Fermi level and the LF-MPC DOS spectrum reconstructed from experimental data, they are quite different as shown in Fig. 8(c): the experimental LF-MPC DOS exhibits higher DOS values and a smoother shape. Actually, it was shown in Ref. 27 that the reconstruction of the DOS in the LF regime according to Eq. (8) matches the introduced DOS provided that the electrons are the predominant carriers and that they give the main contribution both to the dc current ( $\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$ ) and to the total capture frequency ( $c_n n_{dc} \gg c_p p_{dc}$ ,  $n_{dc}$  and  $p_{dc}$  being the free densities of electrons and holes in the steady-state regime). In Fig. 8(c), we present the LF-MPC DOS spectra calculated for different values of the capture coefficient for holes ( $c_p$ ) of the states called Acc1 and Acc2 in Fig. 8(a) ( $c_{p1}$  and  $c_{p2}$ , respectively), the capture coefficients for electrons being equal to the values given in Table II. It can be observed that the shape of the calculated LF-MPC DOS is sensitive to the value of  $c_{p1}$  and better matches the experimental spectrum for higher values of  $c_{p1}$ . Indeed, the best matching was obtained with a value of  $c_{p1}$  equal to  $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  as shown in Fig. 8(d). All these results from modeling allowed us to better define the influence of each parameter on the reconstructed MPC-DOS in both regimes.

Moreover, it has to be checked that the transport properties calculated at 300 K with the introduced DOS presented in Fig. 8(a) are also comparable to those found by experiments. To this purpose, we studied the influence of the capture coefficients for holes of the states called Acc1, Acc2,

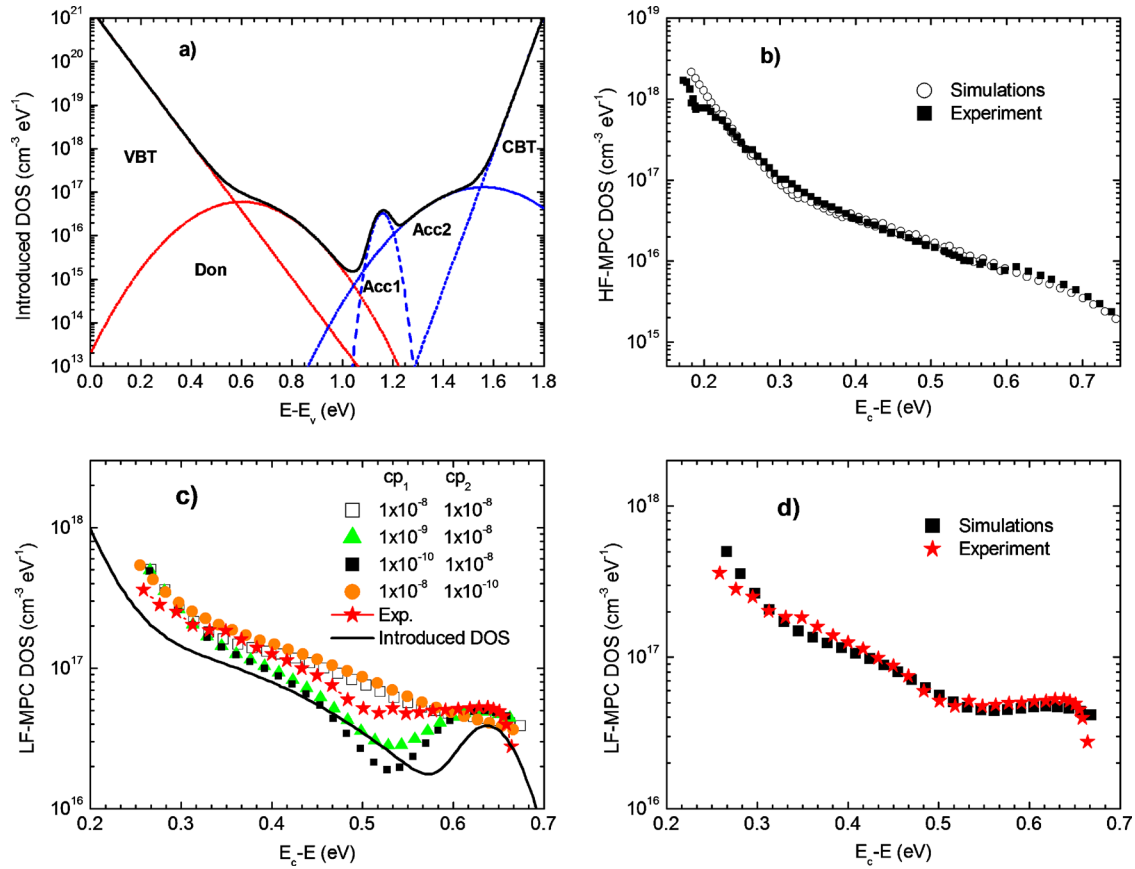


FIG. 8. (Color online) (a) DOS distribution introduced in the numerical modeling for the HDR pm-Si:H samples. It is made of two exponential band tails (VBT and CBT) and three Gaussian deep defects distributions, one distribution of donors (Don) and two distributions of acceptors states (Acc1 and Acc2). The detailed parameters are given in Table II. (b) The DOS reconstructed in the HF regime from experimental data (experiments) is compared to the calculated one (simulations) with the introduced DOS shown in (a). (c) The DOS reconstructed in the LF regime from experimental data is compared to the calculated one with different values of the capture coefficient for holes of the states Acc1 and Acc2. The introduced DOS in this energy range (plain line) is also given for comparison. The best matching between the LF-MPC DOS spectra reconstructed from experimental data and from numerical modeling is presented in (d).

and Don on the calculated ambipolar diffusion length  $L_d$ . Some results are presented in Table III and show that the ambipolar diffusion length is more sensitive to  $c_{p2}$  and  $c_{pDon}$  (capture coefficients for holes of Acc2 and Don, respectively). Thus, these parameters had also to be correctly chosen in order to find a value for  $L_d$  around 205 nm (experimental result). Actually, with the parameters given in Table II and a dc flux equal to  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , a value of  $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$  is found for the mobility-lifetime product for electrons ( $\mu_n \tau_n$ ) which is in the same order of magnitude as that deduced from SSPC measurements.

Figure 9 gives a summary of the simulated DOS reconstructions obtained with the introduced DOS shown in Fig. 8(a) and the defect parameters given in Table II. Both HF and LF experimental MPC-DOS are well reproduced.

The same procedure was applied for the standard a-Si:H sample: the introduced DOS and parameters are given in Fig.

10(a) and Table II, respectively. The calculated HF- and LF-MPC-DOS are compared to the ones reconstructed from experimental data in Fig. 10(b). One can observe that the experimentally reconstructed DOS is again well reproduced by the simulations.

Finally, the calculated values of the diffusion length, the activation energy and the Urbach energy are compared to the experimental results in Table IV for both samples.

The main difference in the introduced densities of states between the HDR-pm-Si:H and a-Si:H samples remains in the deep defect distribution of acceptors states: the a-Si:H sample presents a large Gaussian distribution with a standard deviation  $\sigma=0.22 \text{ eV}$  and a maximum density of  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  whereas it is necessary to introduce two Gaussian distributions for the pm-Si:H layer, the deepest one (Acc1) being narrow ( $\sigma=0.03 \text{ eV}$ ) with a maximum density around  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . The corresponding capture coef-

TABLE III. Calculated ambipolar diffusion length ( $L_d$ ) of the HDR pm-Si:H sample for different values of the capture coefficient for holes of the states Don ( $c_{pDon}$ ), Acc1 ( $c_{p1}$ ) and Acc2 ( $c_{p2}$ ) indicated in Fig. 8(a).

	$c_{p1}=1 \times 10^{-8}$	$c_{p1}=1 \times 10^{-10}$	$c_{p1}=1 \times 10^{-10}$	$c_{p1}=1 \times 10^{-8}$	$c_{p1}=1 \times 10^{-10}$
	$c_{p2}=1 \times 10^{-8}$	$c_{p2}=1 \times 10^{-8}$	$c_{p2}=1 \times 10^{-10}$	$c_{p2}=1 \times 10^{-10}$	$c_{p2}=1 \times 10^{-10}$
	$c_{don}=1 \times 10^{-10}$	$c_{don}=1 \times 10^{-10}$	$c_{don}=1 \times 10^{-10}$	$c_{don}=1 \times 10^{-10}$	$c_{don}=1 \times 10^{-8}$
$L_d$ (nm)	212	218	288	277	200

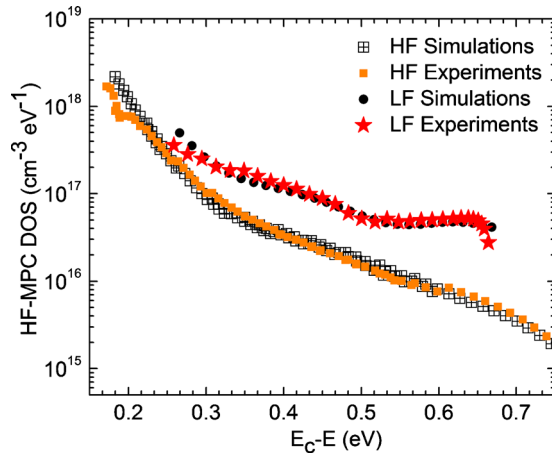


FIG. 9. (Color online) For the HDR pm-Si:H sample, the DOS reconstructed in both frequency regimes from experimental data are compared to the calculated ones for a new set of introduced parameters given in Table II.

ficients for electrons that were introduced for both layers are in the range  $0.66-4 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  which is in the order of magnitude usually reported for this type of material.<sup>24,25</sup> However, for the HDR pm-Si:H sample, these coefficients are significantly smaller than that deduced from capacitance measurements (as described in Sec. III B 2, we found an attempt-to-escape frequency  $\nu_n$  equal to  $1.8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  corresponding to  $c_n = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  at 300 K). Moreover, the introduced DOS of this sample leads to a DOS at the Fermi level  $N(E_F)$  equal to  $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , which is higher than what we found experimentally [ $N(E_F) = 4.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ]. One way to obtain a lower value of  $N(E_F)$  without changing the energy position of  $E_F$  in the gap is to reduce the maximum density of the Gaussian distributions of the donors (Don) and acceptors (Acc2) states. In that

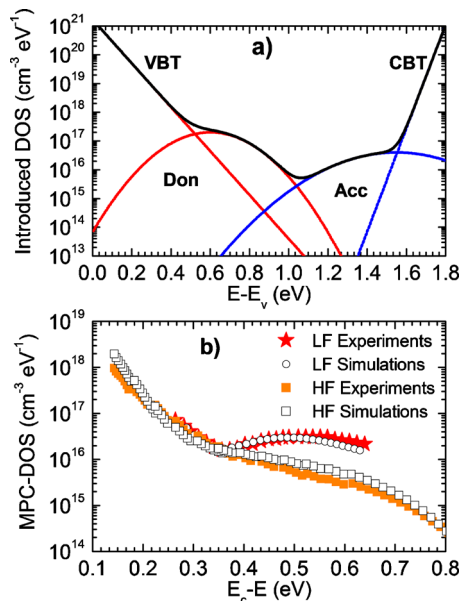


FIG. 10. (Color online) (a) DOS distribution introduced in the numerical modeling for the device grade a-Si:H sample. (b) The DOS reconstructed in both frequency regimes from experimental data are compared to the calculated ones for the introduced DOS shown in (a) and a set of parameters given in Table II.

TABLE IV. Comparison of the experimental and calculated results of the ambipolar diffusion length ( $L_d$ ), the activation energy ( $E_a$ ), and the Urbach energy ( $E_u$ ).

Sample	Measure	$L_d$ (nm)	$E_a$ (eV)	$E_u$ (meV)
A8202051	Experiment	160	0.80	57
Std a-Si:H	Simulation	165	0.80	60
A8202045	Experiment	205	0.74	58
pm-Si:H	Simulation	210	0.78	60

case, the DOS in the HF regime still can be correctly reconstructed if a higher value of the capture coefficient for electrons of Acc2 is introduced. Nevertheless, the experimental MPC-DOS in the LF regime could not be correctly reproduced by the simulation if we introduced a lower Acc2 defect density. These results suggest that the capacitance space charge spectroscopy data treatment could overestimate the attempt-to-escape frequency or that the DOS at the Fermi level inferred from this simple treatment<sup>25</sup> might be underestimated. Work is under way to address these issues.

Inspection of Table IV shows that experimental transport properties are very well reproduced by the simulation performed with the defect parameters given in Tables II and III. Results from SSPC and SSPG techniques, in addition to being useful to refine the parameters of the introduced DOS, were also used to adjust the carrier mobilities  $\mu_n$  and  $\mu_p$  in the extended states. In fact, as soon as the DOS is defined in the numerical modeling, lifetimes of electrons and holes can be calculated at any temperature and dc flux. Thus,  $\mu_n$  and  $\mu_p$  could be chosen such that calculated values of the mobility-lifetime product for electrons  $\mu_n \tau_n$  and the ambipolar diffusion length  $L_d$  correctly matched the measured ones. We found that  $\mu_n$  and  $\mu_p$  are twice higher in pm-Si:H than in a-Si:H. Time-of-flight measurements previously performed by others authors<sup>33,34</sup> on amorphous and polymorphous silicon layers had lead to the same trend for the mobility of holes.

## V. CONCLUSION

Structural, transport, and defect-related properties of hydrogenated silicon thin films deposited at high rates up to  $9 \text{ \AA/s}$  by rf-PECVD technique were characterized using complementary techniques. Structural characterization presents the same features as those observed on pm-Si:H samples deposited at low rates ( $\sim 1 \text{ \AA/s}$ ), which confirms the polymorphous nature of our samples. Indeed, the differences between a-Si:H and pm-Si:H can be related to the presence of Si nanocrystallites embedded in the amorphous matrix. In previous studies on pm-Si:H deposited at low rates, this peculiar structure was correlated with good electronic properties. This is also observed for our samples. In particular, good transport properties for holes and electrons have been measured as well as a very low DOS at the Fermi level.

For a standard a-Si:H sample and a pm-Si:H sample deposited at high rate, some materials characteristics deduced from the experimental results have been introduced in a numerical modeling which calculates the photocurrent in differ-

ent regimes. A very large number of simulation runs have been done, refining step by step the introduced material parameters until a good reproduction of the MPC, CPM, SSPG, and SSPC data could be obtained for both samples. Through this work, differences between a-Si:H and pm-Si:H properties could be highlighted as follows: (i) the deep defect density above the Fermi level is composed of one large Gaussian distribution for a-Si:H whereas pm-Si:H presents two narrower Gaussian distributions; (ii) the mobility in the extended states for electrons and holes is higher in pm-Si:H than in a-Si:H.

Finally, our results show that deposition of pm-Si:H at high rates can lead to a material with electronic properties that are suitable for solar cells. Parameters deduced from this study, such as capture cross sections and mobilities in the extended states, will be used in future solar cell device modeling.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partly supported by ANR project ATOS. The authors would like to thank P. Roca i Cabarrocas and E. V. Johnson at LPICM, Ecole Polytechnique for providing samples.

<sup>1</sup>J. P. Kleider, C. Longeaud, M. Gauthier, M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli, and P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3351 (1999).

<sup>2</sup>M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli, C. Longeaud, J. P. Kleider, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **86**, 946 (1999).

<sup>3</sup>S. Vignoli, A. Fontcuberta i Morral, R. Butté, R. Meaudre, and M. Meaudre, *J. Non-Cryst. Solids* **299–302**, 220 (2002).

<sup>4</sup>S. Lebib and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **26**, 17 (2004).

<sup>5</sup>R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **266–269**, 263 (2000).

<sup>6</sup>P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, G. Viera Bertan, and J. Costa, *J. Non-Cryst. Solids* **227–230**, 871 (1998).

<sup>7</sup>A. V. Kharchenko, V. Suendo, and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **427**, 236 (2003).

<sup>8</sup>P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **266–269**, 31 (2000).

<sup>9</sup>D. Ritter, E. Zeldow, and K. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 791 (1986).

<sup>10</sup>F. Wang and R. Schwarz, *J. Appl. Phys.* **71**, 791 (1992).

<sup>11</sup>C. Longeaud and J. P. Kleider, *Phys. Rev. B* **45**, 11672 (1992).

<sup>12</sup>M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).

<sup>13</sup>T. Kaneko, M. Wagashi, K. Onisawa, and T. Minemura, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1865 (1994).

<sup>14</sup>P. Gogoi, P. N. Dixit, and P. Agarwal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1253 (2007).

<sup>15</sup>A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, *Phys. Rev. B* **45**, 13367 (1992).

<sup>16</sup>S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, and R. Bremer, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7185 (2003).

<sup>17</sup>S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, P. Roca, and I. Cabarrocas, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8749 (1999).

<sup>18</sup>R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, C. Longeaud, J. P. Kleider, and P. Roca i Cabarrocas, *Philos. Mag. B* **79**, 1079 (1999).

<sup>19</sup>A. Fontcuberta i Morral, H. Hofmeister, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **299–302**, 284 (2002).

<sup>20</sup>M. E. Gueunier-Farret, C. Bazin, J. P. Kleider, C. Longeaud, P. Bulkin, D. Daineka, T. H. Dao, P. Roca i Cabarrocas, P. Descamps, T. Kervyn de Meerendre, P. Leempoel, M. Meaudre, and R. Meaudre, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1913 (2006).

<sup>21</sup>C. Koch, M. Ito, and M. Schubert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **68**, 227 (2001).

<sup>22</sup>R. Brüggemann, *Thin Solid Films* **427**, 355 (2003).

<sup>23</sup>J. David Cohen and V. David Lang, *Phys. Rev. B* **25**, 5321 (1982).

<sup>24</sup>J. P. Kleider, *Thin Solid Films* **427**, 127 (2003).

<sup>25</sup>D. V. Lang, J. D. Cohen, and J. P. Harbison, *Phys. Rev. B* **25**, 5285 (1982).

<sup>26</sup>Y. M. Soro, A. Abramov, M. E. Gueunier-Farret, E. V. Johnson, C. Longeaud, P. Roca i Cabarrocas, and J. P. Kleider, *Thin Solid Films* **516**, 6888 (2008).

<sup>27</sup>M. E. Gueunier, C. Longeaud, and J. P. Kleider, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **26**, 75 (2004).

<sup>28</sup>N. Wyrsh, F. Finger, T. J. McMahon, and M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids* **137–138**, 347 (1991).

<sup>29</sup>D. Gracin, A. Gajovic, K. Juraic, M. Ceh, Z. Remes, A. Poruba, and M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2286 (2008).

<sup>30</sup>K. Pierz, W. Fuhs, and H. Mell, *Philos. Mag. B* **63**, 123 (1991).

<sup>31</sup>J. G. Simmons and G. W. Taylor, *Phys. Rev. B* **4**, 502 (1971).

<sup>32</sup>E. A. Davis and N. F. Mott, *Philos. Mag. B* **22**, 903 (1970).

<sup>33</sup>M. Brinza, G. J. Adriaenssens, and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **427**, 123 (2003).

<sup>34</sup>E. A. Schiff, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1087 (2006).



# Geometrical optimization and electrical performance comparison of thin-film tandem structures based on pm-Si:H and $\mu\text{c-Si:H}$ using computer simulation

F. Dadouche<sup>1,a</sup>, O. Béthoux<sup>2</sup>, M.E. Gueunier-Farret<sup>2</sup>, E.V. Johnson<sup>3</sup>, P. Roca i Cabarrocas<sup>3</sup>, C. Marchand<sup>2</sup>, and J.P. Kleider<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS), CNRS, 23 rue du Loess, BP 20 CR, 67037 Strasbourg Cedex 2, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Génie Électrique de Paris, CNRS UMR 8507, SUPELEC, Université Paris-Sud, UPMC Univ Paris VI, 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>3</sup> Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, École polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France

Received: 1st July 2010 / Accepted: 10 January 2011

Published online: 1 April 2011

**Abstract** This article investigates the optimal efficiency of a photovoltaic system based on a silicon thin film tandem cell using polymorphous and microcrystalline silicon for the top and bottom elementary cells, respectively. Two ways of connecting the cells are studied and compared: (1) a classical structure in which the two cells are electrically and optically coupled; and (2) a new structure for which the “current-matching” constraint is released by the electrical decoupling of the two cells. For that purpose, we used a computer simulation to perform geometrical optimization of the studied structures as well as their electrical performance evaluation. The simulation results show that the second structure is more interesting in terms of efficiency.

## 1 Introduction

The technological progress that has been made in the development of thin film silicon solar cells has led to a significant reduction in the cost per peak watt generated by such devices. Thin film silicon materials such as hydrogenated amorphous (a-Si:H), polymorphous (pm-Si:H) and microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) have become a serious alternative to monocrystalline silicon for the fabrication of solar cells, as the production cost can be drastically reduced through numerous mechanisms: (i) in contrast to the high temperature process ( $>1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) used in preparing mono or polycrystalline silicon, the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique, which is a widely used deposition process to fabricate thin film solar cells, needs relatively low temperatures ( $<300\text{ }^\circ\text{C}$ ); (ii) the thin film semiconductor can be deposited directly on low-cost large-area substrates; (iii) high deposition rates combined with low defect density silicon thin films have been obtained using PECVD or other deposition techniques [1–4] leading to good efficiency solar cells.

To further decrease the cost per watt for thin film devices, a common design strategy is to increase conversion efficiency through the use of multijunction cells. In tandem devices, two PIN cells made with materials of dif-

ferent bandgap energies are fabricated in series [5–7]. A low bandgap material such as microcrystalline silicon can be used as the bottom cell in conjunction with amorphous silicon (top cell) to extend the spectral range of high collection efficiency [5,8]. Also used as the top cell in such structures is polymorphous silicon, a nanostructured material deposited by PECVD at high pressure and RF power, in a regime where silicon clusters and nanocrystals synthesized in the plasma contribute to the growth along with silicon radicals [9]. It has been reported in previous studies that pm-Si:H has better electronic properties and stability than conventional a-Si:H [10–13]. Moreover, the pm-Si:H optical gap being slightly larger than the a-Si:H one, the use of pm-Si:H in a tandem structure in place of a-Si:H allows one the possibility to increase the open-circuit voltage of the entire device and therefore to increase the electric output of the photovoltaic modules.

We present herein a comparative numerical modeling study of two tandem pm-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  cell structures: (1) a conventional tandem cell for which the two elementary PIN cells are superimposed by successive layer deposition; and (2) an assembly of two electrically decoupled PIN cells. After having introduced the two structures in detail, including the relevant cell parameters, we report on the simulation procedure used to optimize the power delivered by each structure, and finally discuss our results.

<sup>a</sup> e-mail: foudil.dadouche@iness.c-strasbourg.fr

## 2 Technical details

In a conventional tandem device, the two elementary cells are directly stacked by successive layer deposition, which means that they are both optically and electrically coupled [5–7]. To provide the current to the load, this structure requires only two contact electrodes connected to the top cell P layer and to the bottom cell N layer. In the following, we will call this design the “two-wire structure”. Using this interconnection design, the two cells are physically series connected and thus have the same current flowing through them. This introduces an important constraint, because the thickness of each cell has to be precisely chosen in order to share the same short circuit current. Otherwise, the cell with the higher short circuit current will have to work at a shifted operating point due to the lower current of the other cell. This will lead to a degraded performance compared to the optimal, current-matched situation.

This design requirement leads to the idea of an electrical cell decoupling in order to independently target the maximum power of each cell, the current-matching constraint being released. In this configuration, each cell has its own electrodes connected to its own P and N layers. Thus, the two cells in such a combination are optically coupled and electrically decoupled, and we will refer to this design as a “four-wire structure”. These two tandem cell structures are presented in Figure 1.

We focus here on tandem pm-Si:H/ $\mu$ c-Si:H cells. The pm-Si:H PIN cell needs a small intrinsic layer (i-layer) thickness (several hundreds of nm) to convert its useful spectrum. This property is linked to the high absorption coefficient of this material due to its direct-like band-gap. On the other hand, the  $\mu$ c-Si:H PIN cell requires a thicker i-layer (a few  $\mu$ m) so as to compensate its lower absorption coefficient. In the tandem configuration, the solar spectrum is more used more efficiently, as the top pm-Si:H cell will absorb the energy of photons with less thermalization loss, whereas the bottom  $\mu$ c-Si:H cell will transfer the infrared energy that would normally go unabsorbed.

In order to quantify the power benefit one can expect from using the four-wire structure instead of the traditional two-wire one, we have used numerical modelling software dedicated to studying heterojunction solar cells, “AFORS-HET” (Automat FOR Simulation of HETerostructures). This software has been developed by the Hahn-Meitner Institut (now Helmholtz Zentrum) in Berlin [14]. Macroscopic characteristics of different layer structures and layer interfaces can be simulated in the dark or under illumination, taking into account optical reflections at any existing interfaces. A different sub-gap defect density spectrum can be introduced for each layer.

In the case of a two-wire structure, the tunnel-recombination effect which occurs at the N(pm-Si:H)/P( $\mu$ c-Si:H) interface and which allows the passage of current between the two sub-cells is not included in the simulation. Thus, it is well adapted to the simulation of independent individual solar cells (four-wire structure) since the elementary cells are decoupled. For the two-wire structure simulation, we calculated the

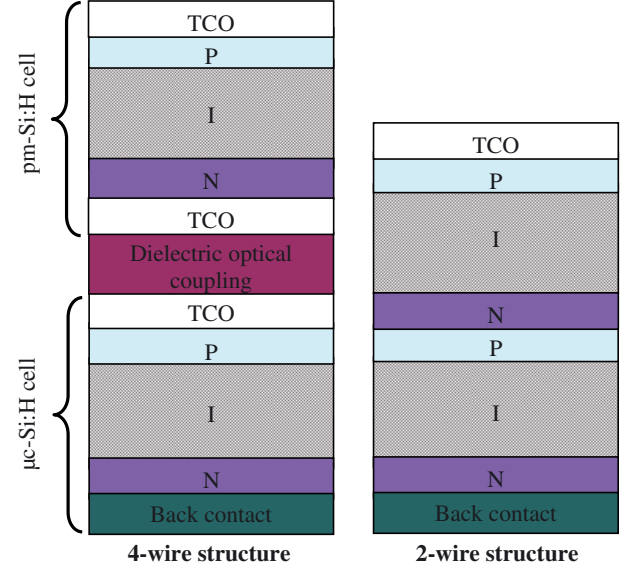


Fig. 1. Two-wire versus four-wire tandem structures.

$J$ - $V$  characteristics of each cell separately, taking into account the optical coupling. The  $J$ - $V$  characteristics of the two-wire structure are then reconstructed considering that the current is the same in each sub-cell (fundamental characteristic of a conventional tandem cell). The maximal power can then be calculated and compared to that of the four-wire tandem structure. Note that this procedure neglects the losses that might be due in practice from a non ideal tunnel-recombination between the cells, so the solar cell performance calculated on the two-wire tandem might be somewhat overestimated.

Polymorphous silicon and microcrystalline silicon are both characterized by defects in their energy bandgap. Two kinds of defects can be mainly observed: the deep defects linked to the dangling bonds and the network defects linked to the weak bonds.

The first defect category, even if it is known to be of amphoteric type [15,16], can be modelled by two Gaussian continuous distributions of monovalent states [17]:

$$D(E) = D_{\max} \exp \left[ -\frac{(E - E_{\max})^2}{2E_0^2} \right]$$

with a peak value  $D_{\max}$ , peak position  $E_{\max}$  and the standard deviation  $\sigma_0$  that depend on the quality of the film (that depends itself on the deposition conditions) as well as on the doping.

The second category is represented by an extension of the valence band and the conduction band on either side of the forbidden band. Those extensions are modelled by two exponential bandtails. The description of the valence bandtail is given by:

$$g_{Vbt}(E) = G_{V0} \exp \left[ -\frac{E - E_V}{E_{UV}} \right]$$

where  $E_{UV}$  is the characteristic energy width of the tail, and  $G_{V0}$  the DOS at the valence band edge. An analogous

**Table 1.** Main electrical parameters of the pm-Si:H and  $\mu\text{c-Si:H}$  intrinsic layers introduced in the simulation.

Parameter	pm-Si:H intrinsic layer	$\mu\text{c-Si:H}$ intrinsic layer
Mobility gap $E_G$ (eV)	1.85	1.23
Donor characteristic energy $E_{UD}$ (eV)	0.047	0.02
Acceptor characteristic energy $E_{UV}$ (eV)	0.03	0.01
Prefactor $G_{D0}, G_{V0}$ ( $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ )	$4 \times 10^{21}$	$4 \times 10^{21}$
Donor density of states Gaussian peak $D_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ )	As-deposited state: $5 \times 10^{15}$ Light soaked state: $1 \times 10^{17}$	$1.7 \times 10^{16}$
Donor position of the Gaussian peak $E_{\text{max}}$ (eV), $E_V$ taken as reference	0.8	0.5
Acceptor density of states Gaussian peak $D_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ )	As-deposited state: $5 \times 10^{15}$ Light soaked state: $1 \times 10^{17}$	$1.7 \times 10^{16}$
Acceptor position of the Gaussian peak $E_{\text{max}}$ (eV)	1.3	0.8
Standard deviation $\sigma_{0D}, \sigma_{0V}$ (eV)	0.2	0.18

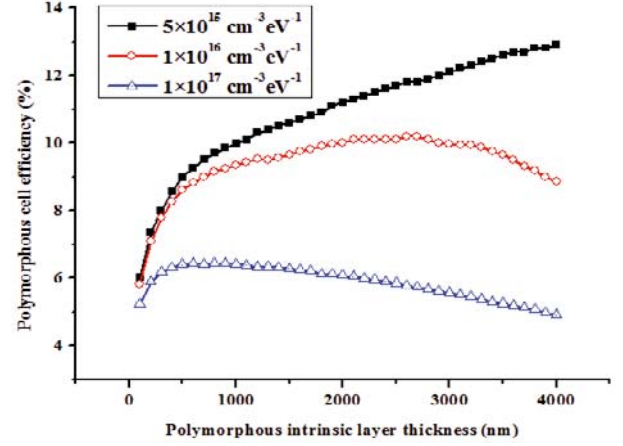
expression holds for the conduction band tail, with a characteristic energy width  $E_{UD}$ .

The material parameters for the  $\mu\text{c-Si:H}$  and pm-Si:H cells used in the numerical calculations originate from several references [18–21]. The main parameters of intrinsic layers introduced in our simulation are given in Table 1.

The refractive index of each layer, from which the absorption and the reflection of the incoming photons according to their wavelength can be calculated, has been derived from spectroscopic ellipsometry measurements. It should be noted that no light scattering due to texturing was used in this study, and therefore the absolute values of current-density for a given layer thickness will be lower than typically observed in devices using textured substrates.

### 3 Simulation procedure

To optimize the two cells so that the global structure (two- or four-wire structures) can produce the maximum power, it is necessary to tune the thickness of each pm-Si:H and  $\mu\text{c-Si:H}$  i-layer. The thickness of the top pm-Si:H cell plays the key role, as it additionally determines the part of the incident photon flux that is transmitted to the bottom  $\mu\text{c-Si:H}$  cell. Moreover, in the micromorph tandem a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  cell approach, the thickness of the  $\mu\text{c-Si:H}$  cell is on the order of several micrometers [7, 22]. However, in order to reduce production costs, one should reduce the thickness of the  $\mu\text{c-Si:H}$  layer as much as possible. Therefore, we have decided to fix the thickness of the intrinsic part of the  $\mu\text{c-Si:H}$  cell at a reasonable value of  $1.5 \mu\text{m}$  and to sweep the width of the intrinsic pm-Si:H layer. The P and N layers are mainly used to create the junctions and the internal electrical field in the I-layers, and should be kept as thin as possible. We also therefore fixed the thickness of these very thin layers at values that are typical for PIN cells. These values are summarized in Table 2. Moreover, both junctions are sandwiched between two  $\text{SnO}_2$  transparent electrodes. In order to enhance the photon



**Fig. 2.** Pm-Si:H cell efficiency as a function of pm-Si:H intrinsic layer thickness for three values of the Gaussian distribution peak value  $D_{\text{max}}$  (expressed in  $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ ):  $5 \times 10^{15}$  (■),  $1 \times 10^{16}$  (○) and  $1 \times 10^{17}$  (△).

absorption probability in the bottom cell, the microcrystalline cell is designed with an Ag back reflector.

To define the thickness range of the pm-Si:H intrinsic layer, we took into account the ageing process, which occurs during the first months of solar illumination. Exposure to solar illumination causes the creation of new dangling bonds created by breaking weak bonds, observed as the so-called light-soaking (LS) or Staebler-Wronski effect [23]. The DOS of pm-Si:H after light-soaking was modeled by increasing the magnitude of the dangling bond Gaussian distribution ( $D_{\text{max}}$ ). We present in Figure 2 the pm-Si:H cell efficiency as a function of the pm-Si:H layer thickness for different values of  $D_{\text{max}}$  introduced in the simulation.

It can be observed that for a constant i-layer thickness, the cell efficiency deteriorates with an increase in defect density, as caused by the light soaking process, as the DOS increase shortens the charged carriers' diffusion length. For a given DOS, the efficiency shows an optimum

**Table 2.** Layer thicknesses for pm-Si:H and  $\mu\text{c-Si:H}$  cells as used in simulation.

pm-Si:H cell			$\mu\text{c-Si:H}$ cell	
	Material	Thickness (nm)	Material	Thickness (nm)
P-Layer	a-SiC:H	15	$\mu\text{c-SiC:H}$	25
Buffer I-layer	a-SiC:H	2	–	–
I-layer	pm-Si:H	Variable	$\mu\text{c-Si:H}$	1500
N-layer	a-Si:H	20	$\mu\text{c-Si:H}$	20

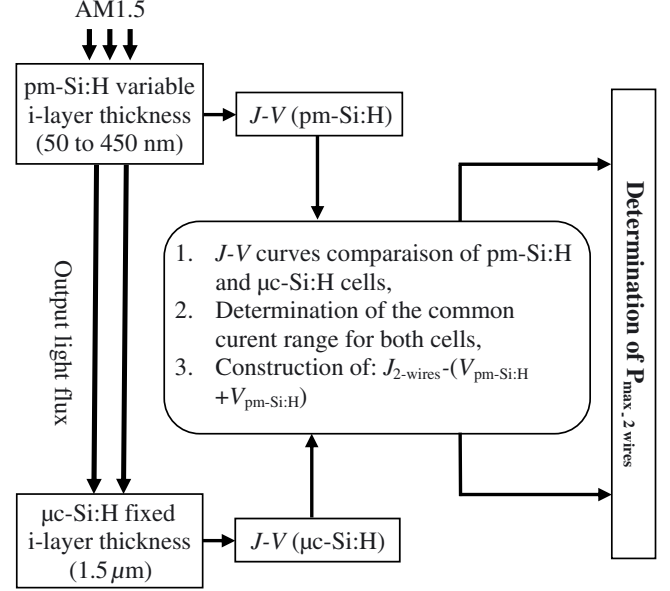
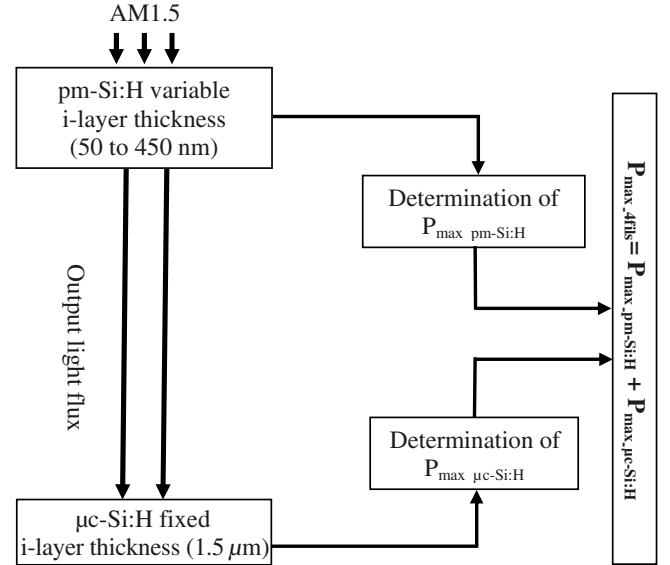
in i-layer thickness due to recombination growing more quickly with thickness than the number of photogenerated electron-hole pairs. This optimal thickness is lowered by an increase of the DOS. In our simulation, this optimal thickness is located beyond  $4 \mu\text{m}$  for a low peak DOS in the pm-Si:H I layer, representative of a cell in the as-deposited state ( $D_{\text{max}} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ), then decreases to  $2.7 \mu\text{m}$  after intermediate degradation caused by light-soaking ( $D_{\text{max}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ), and finally stabilizes around  $0.5 \mu\text{m}$  for a fully light-soaked cell ( $D_{\text{max}} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ). We need to take into account this last data which represents the point that will guarantee us the good function of the cell. After several months of utilization, a cell with I-layer more than  $500 \text{ nm}$  thick would work far less efficiently than one with a thinner I-layer.

To conclude, when thinking of a long term use, the i-layer thickness of the pm-Si:H cell must not exceed  $500 \text{ nm}$ . This maximal thickness value is even thinner for greater values of the DOS. In this study, our light-soaked cell is described by a  $D_{\text{max}}$  of  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , and so the maximal i-layer thickness is chosen as  $450 \text{ nm}$ . At the opposite side of the sweep range, technological considerations limit the thinnest possible i-layer to  $50 \text{ nm}$ . Consequently, we have varied the I-layer thickness of the pm-Si:H cell from  $50 \text{ nm}$  to  $450 \text{ nm}$  with a step of  $50 \text{ nm}$ .

Regarding the former results, we have optimized the top cell intrinsic layer thickness in both two- and four-wire structures following the procedure illustrated in Figure 3 for the two-wire cell and in Figure 4 for the four-wire cell.

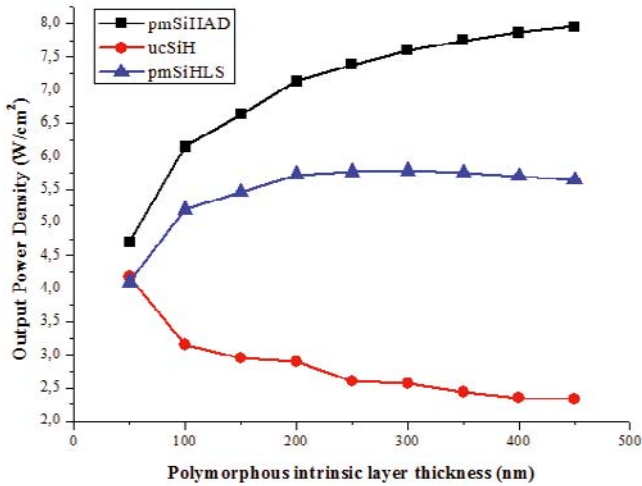
The different steps can be summarized as follows:

1. Application of standard AM1.5 illumination at the top pm-Si:H cell.
2. Variations of the intrinsic layer thickness from  $50 \text{ nm}$  to  $450 \text{ nm}$  with a  $50 \text{ nm}$  step.
3. For each thickness, the output light flux of the pm-Si:H cell is calculated and is used as an input flux of the  $\mu\text{c-Si:H}$  cell.  $J$ - $V$  and  $P$ - $V$  curves are then computed for both cells.
4. For the four-wire structure, using the  $P$ - $V$  curves, the maximum power is determined by adding the maximum power of elementary cells.
5. For the two-wire structure, the output currents have to be matched. So, we first determine the common current range in both cells. We then get for each current density  $J$ , the voltage of the global multi-junction structure  $V_{\text{pm-Si:H}} + V_{\mu\text{c-Si:H}}$ . We hence plot the  $J - (V_{\text{pm-Si:H}} + V_{\mu\text{c-Si:H}})$  and  $P - (V_{\text{pm-Si:H}} + V_{\mu\text{c-Si:H}})$  curves of the two-wire tandem structure. From this data, we can establish the maximum power of the structure.


**Fig. 3.** Simulation steps for a two-wire tandem structure.

**Fig. 4.** Simulation steps for a four-wire tandem structure.

## 4 Results and discussion

We present in this section simulation results for both elementary cells and for both two- and four-wire tandem structures.



**Fig. 5.** Maximum output power of elementary cells versus pm-Si:H i-layer thickness.

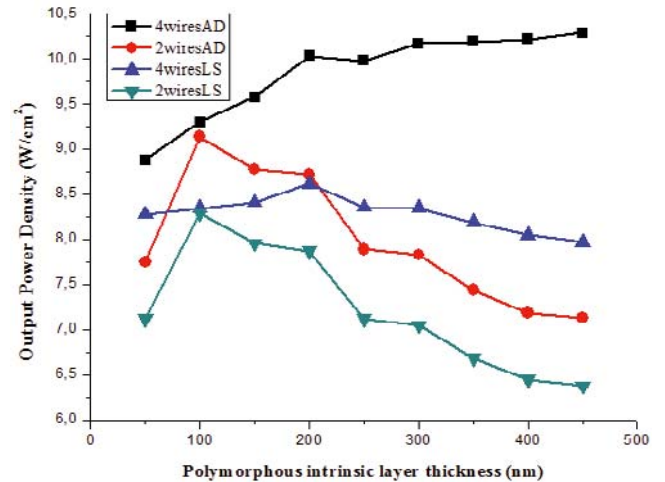
The pm-Si:H and  $\mu\text{c-Si:H}$  PIN cell simulations allow us to compute the variation in maximum device output power with polymorphous cell i-layer thickness. These variations are plotted in Figure 5 for the thickness range under consideration (50 nm to 450 nm) for the pm-Si:H i-layer. Our initial assumptions are confirmed:

- for a pm-Si:H cell in the as-deposited (AD) state, the wider the intrinsic layer, the better the efficiency,
- the LS pm-Si:H cell provides its maximum power for a 300 nm thick intrinsic layer,
- the  $\mu\text{c-Si:H}$  cell maximum power is directly linked to the number of photons coming out of the top pm-Si:H cell. By this simple fact, the thinner the top cell, the more efficient the bottom cell.

As described in Figures 3 and 4, we determined the maximal power of two- and four-wire structures as a function of the pm-Si:H i-layer thickness. These results are presented in Figure 6 in both the AD and LS state.

This figure reveals interesting differences between the two structures. In the case of the as-deposited top pm-Si:H cell, we notice that the four-wire structure is always more efficient, regardless of top cell thickness. The maximum power delivered by the four-wire structure monotonically increases with increasing top cell thickness, as all photons absorbed in the top cell are used more efficiently than those in the bottom cell due to less thermalization loss. No offsetting effect is present due to very low defect density. The two-wire structure must cope with the current matching constraint, so the two-wire structure performance depicts a maximum point around 100 nm as this constraint prevents the pm-Si:H cell from operating at its maximum power point. Under the condition of good pm-Si:H electronic properties, we can draw a 12.6% gain by using the four-wire structure in comparison to the traditional two-wire structure. This gain may be even greater in the case of a thicker top pm-Si:H cell.

In reality, the pm-Si:H cell thickness will be limited by the Staebler-Wronski effect. This is observed for the case



**Fig. 6.** Maximum output power of both tandem structures as a function of pm-Si:H i-layer thickness (AD and LS state shown).

of a light-soaked pm-Si:H cell, where the four-wire device output power exhibits a maximum at 200 nm. Again, the absolute value of these numbers will be shifted with respect to actual values, as no light-diffusion by textured substrates is included.

We must also underline that in the four-wire structure, the total device efficiency is more robust with respect to variations of the pm-Si:H thickness. The maximum power fluctuations do not exceed 7.5% for this structure, whereas for the two-wire structure the decrease is more pronounced and reaches 23%. This parametric robustness of the four-wire structure is typical of the fact that even though one cell faces electronic defects, the second one is not modified.

In the light-soaked case, the benefit of using a four-wire structure instead of a two-wire one seems to be small, about 4% for the optimum thickness. But this value may be actually much more important. First, the simulation software does not take into account the tunnel-recombination junction effect which occurs in the N(pmSi:H)/P( $\mu\text{cSi:H}$ ) junction and which degrades the two-wire tandem structure performance. Second, all the simulations have been implemented with the standard AM1.5 solar flux whereas the incident solar spectrum is subject to extensive variations due to influences such as incidence angle, cloud cover, etc. These variations influence the power delivered by of each cell and hence make the “current-matching” condition that much more limiting. As shown by the above simulations, the four-wire structure will be much less sensitive to such variations due to the decoupling of the elementary cells.

## 5 Summary and conclusions

Through numerical simulation, we have performed a comparative study of thin film pm-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  tandem cells with two different interconnection designs: a conventional, “two-wire” structure where the two PIN cells are

superimposed and electrically coupled, and a “four-wire” structure where the two PIN cells are optically coupled but electrically decoupled. The aim of this study was to quantify the output power benefit one can expect from using the four-wire structure instead of the traditional two-wire one. This benefit was studied both before and after material degradation through light soaking.

The results reveal that the four-wire structure is more efficient in both as-deposited and light-soaked state, although the obtained power benefit of the four-wire structure is only 4% when comparing optimized structures in the light-soaked state. However, this benefit may be underestimated, as variations in the photon flux due to outdoor conditions were not modeled. Moreover, we note the robustness of the four-wire design to i-layer thickness variations; its peak output power fluctuations do not exceed 7.5% for the range studied, whereas the thickness effect on the two-wire structure is more pronounced, and results in an output power decrease up to 23%. This may have important consequences regarding robustness to fluctuations during the cell fabrication process.

The work was carried out under the project “*Association Tandem Optimisée pour le Solaire (ATOS)*” supported by “*Agence Nationale de la Recherche (ANR)*”.

## References

1. Y.M. Soro, A. Abramov, M.E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, C. Longeaud, P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2092 (2008)
2. A. Matsuda, M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78**, 3 (2003)
3. H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 741 (2005)
4. A.H. Mahan, Y. Xu, E. Iwaniczko, D.L. Williamson, B.P. Nelson, Q. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **299–302**, 2 (2002)
5. J. Meier, E. Vallat-Sauvain, S. Dubail, U. Kroll, J. Dubail, S. Golay, L. Feitknecht, P. Torres, S. Fay, D. Fischer, A. Shah, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **66**, 73 (2001)
6. T. Matsui, H. Jia, M. Kondo, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **18**, 48 (2010)
7. A.V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **12**, 113 (2004)
8. P.D. Veneri, P. Aliberti, L.V. Mercaldo, I. Usatii, C. Privato, *Thin Solid Films* **516**, 6979 (2008)
9. P. Roca i Cabarrocas, Th. Nguyen-Tran, Y. Djeridane, A. Abramov, E. Johnson, G. Patriarche, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 2258 (2007)
10. C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre, M. Meaudre, *J. Non-Cryst. Solids* **227–230**, 96 (1998)
11. R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, *Philos. Mag. B* **79**, 1079 (1999)
12. M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **86**, 946 (1999)
13. J.P. Kleider, C. Longeaud, M. Gauthier, M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli, P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3351 (1999)
14. R. Stangl, A. Froitzheim, M. Kriegel, T. Brammer, S. Kirste, L. Elstner, H. Stiebig, M. Schmidt, W. Fuhs, in *Proc. of the 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., 2004, Paris, France*, pp. 1497–1500
15. R.A. Street, N.F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1293 (1975)
16. R.A. Street, K. Winer, *Phys. Rev. B* **40**, 6236 (1989)
17. J. Meier, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, J. Spitznagel, U. Graf, A. Shah, *Sol. Energy* **77**, 983 (2004)
18. S. Tchakarov, U. Dutta, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, *J. Non-Cryst. Solids* **338–340**, 766 (2004)
19. E. Klimovsky, A. Sturiale, F.A. Rubinelli, *Thin Solid Films* **515**, 4826 (2007)
20. E.V. Johnson, M. Nath, P. Roca i Cabarrocas, A. Abramov, P. Chatterjee, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2455 (2008)
21. M. Nath, P. Roca i Cabarrocas, E.V. Johnson, A. Abramov, P. Chatterjee, *Thin Solid Films* **516**, 6974 (2008)
22. S. Lee, M. Gunes, C.R. Wronsky, N. Maley, M. Bennet, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1578 (1991)
23. D.L. Staebler, C.R. Wronsky, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977)

# Device quality a-Si:H deposited from electron cyclotron resonance at very high deposition rates

M.E. Gueunier-Farret <sup>a,\*</sup>, C. Bazin <sup>a</sup>, J.P. Kleider <sup>a</sup>, C. Longeaud <sup>a</sup>, P. Bulkin <sup>b</sup>,  
D. Daineka <sup>b</sup>, T.H. Dao <sup>b</sup>, P. Roca i Cabarrocas <sup>b</sup>, P. Descamps <sup>c</sup>,  
T. Kervyn de Meerendre <sup>c</sup>, P. Lempoel <sup>c</sup>, M. Meaudre <sup>d</sup>, R. Meaudre <sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Génie Électrique de Paris (UMR 8507, CNRS), Universités Paris VI et Paris-Sud XI, SUPELEC,  
11 Rue Joliot-Curie Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette cedex, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (UMR 7647, CNRS), Ecole Polytechnique,  
F-91128 Palaiseau cedex, France*

<sup>c</sup> *Dow Corning ATVB Energy – Europe, Senefte, Belgium*

<sup>d</sup> *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (UMR 5586, CNRS), Université Claude Bernard – Lyon 1,  
43 Bld du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne cedex, France*

Available online 18 April 2006

## Abstract

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) samples were produced by Electron Cyclotron Resonance (ECR) plasma at very high deposition rates (up to 38 Å/s). The transport and defect-related properties were inferred on 0.1–4.3 μm thick samples in coplanar and sandwich geometries using a set of complementary techniques. The best samples deposited around 25 Å/s exhibit electronic properties comparable to those of solar device quality a-Si:H deposited by RF PECVD at deposition rates around 1 Å/s.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 71.55.Jv; 73.61.Jc; 81.05.Gc

Keywords: Amorphous silicon; High deposition rates; Defects; Transport properties

## 1. Introduction

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using standard RF glow discharge is a widely used deposition process to fabricate thin film silicon solar cells with a high conversion efficiency. However, cost-effective mass production of thin silicon films requires high deposition rate technologies. Since the ability of RF-PECVD to reach high deposition rates is limited mainly due to the formation of powders in the plasma [1,2], a lot of research has been devoted to develop other plasma techniques. High deposition rates combined with good quality amorphous silicon (a-Si:H) films or good conversion efficiency solar cells have

already been achieved using different CVD methods such as very high frequency (VHF) PECVD [3], atmospheric pressure plasma CVD (AP-PCVD) [4], hot wire CVD (HWCVD) [5], or expanding thermal plasma CVD (ETP CVD) [6]. For instance, stabilized conversion efficiency of 8.2% has been obtained on a-Si:H-based single junction cell with intrinsic layer deposited at 2 nm/s using the very high frequency VHF PECVD technique [3].

In this paper, we present transport and defect-related properties of a-Si:H samples deposited by another plasma deposition technique: electron cyclotron resonance (ECR) plasma CVD, which is of great industrial interest due to its easy scalability for big reactors. We show that the properties of our optimized samples deposited at rates up to 38 Å/s are comparable to those of device quality a-Si:H and hydrogenated polymorphous silicon (pm-Si:H) sam-

\* Corresponding author. Tel.: +33 1 69851641; fax: +33 1 69418318.  
E-mail address: [farret@lgep.supelec.fr](mailto:farret@lgep.supelec.fr) (M.E. Gueunier-Farret).

ples deposited by the classical RF-PECVD technique at low rates (around 1 Å/s).

## 2. Samples and experiments

The a-Si:H samples were deposited by ECR plasma technique. Very high deposition rates in the range 25–38 Å/s have been obtained, depending on the silane gas flow. Our films can be divided into two sets: the first one consists of samples in coplanar or sandwich configurations with thickness higher than 0.5 μm; the second one consists of three samples in coplanar configuration with thickness lower than 0.3 μm. In the coplanar configuration two strips of Cr (length 8 mm, separation 2 mm) were evaporated after deposition of a-Si:H on Corning 1737 glass. Sandwich geometries consist of n<sup>+</sup>i n<sup>+</sup> structures, deposited on glass and provided with Cr or SnO<sub>2</sub> as the bottom electrode and 2 mm diameter Al dots as the top electrodes. Thicknesses of the n<sup>+</sup> layer and i layers are 50 nm and in the range 2–3 μm, respectively.

Information on the optical-absorption edge, film thickness ( $d$ ) and optical gap ( $E_g$ ) was obtained by optical transmission measurements using a Perkin Elmer Lambda 950 spectrophotometer over the wavelength range 190–3000 nm. Several types of experiments were used to characterize the transport and defect-related properties. Dark conductivity (DC), steady-state photoconductivity (SSPC), steady-state photocarrier grating (SSPG), modulated photocurrent (MPC), and photothermal deflection spectroscopy (PDS) measurements were used to investigate the properties of both types of carriers in the coplanar configuration samples while space charge limited current (SCLC) measurements were performed on sandwich configuration films. SSPC and MPC were carried out with a dc photon flux ( $F_{dc}$ ) ranging from  $10^{13}$  to  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> under blue ( $\lambda = 450$  nm) or red ( $\lambda = 640$  nm) illumination. SSPG measurements were performed using a red ( $\lambda = 678$  nm) laser with  $F_{dc} = 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Before any experiment, samples have been annealed for 1 h at 453 K in order to remove any metastable defects.

## 3. Results and discussion

We first consider the transport and defect-related properties of the thickest samples ( $d \geq 0.5$  μm), which are compared to those of a-Si:H and pm-Si:H samples of comparable thickness and prepared by RF-PECVD at deposition rates around 1 Å/s. Deposition conditions of these a-Si:H and pm-Si:H samples are described elsewhere [7–10].

Dark conductivity ( $\sigma_d$ ) and its activation energy ( $E_a$ ) were deduced from DC measurements performed in the temperature range 303–453 K. In Table 1 are reported the values of  $\sigma_d$  at 303 K and of  $E_a$ , which are both characteristic of undoped samples.

The mobility lifetime product of electrons ( $\mu_n \tau_n$ ) at 303 K and the ambipolar diffusion length ( $L_d$ ) deduced from SSPC and SSPG measurements, respectively, are plotted against the thickness in Fig. 1 (right part of the figure for this set of samples). It can be observed that  $L_d$ , which is limited by the transport of holes in this type of material, increases when  $d$  increases, reaching a maximum value of 180 nm. These results compare favorably to those found for good quality a-Si:H samples and pm-Si:H samples [9]. The room temperature values of  $\mu_n \tau_n$  are found in the range  $1.6 \times 10^{-7}$  and  $2.7 \times 10^{-7}$  cm<sup>-2</sup> V<sup>-1</sup> for a dc generation rate ( $G_{dc}$ ) around  $2 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (Fig. 1) and in the range  $2.6 \times 10^{-7}$ – $2.5 \times 10^{-6}$  cm<sup>-2</sup> V<sup>-1</sup> for  $G_{dc} \approx 2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (not shown). Though these values are much lower than those obtained for pm-Si:H samples having equivalent  $\sigma_d$  and  $E_a$  [7,8], they are found in the same order of magnitude as those of a-Si:H samples [7,10].

Information on the density of states (DOS) above the Fermi level  $E_F$  has been obtained by MPC measurements (MPC–DOS). The shape of the density of electron trapping states deduced from MPC data is shown in Fig. 2 for the 4.3 μm thick sample (see Table 1). MPC–DOS values have been calculated assuming that the mobility of electrons in the extended states and the capture coefficient of electrons are equal to 10 cm<sup>-2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> and  $4 \times 10^{-8}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, respectively, and using equations involving the phase shift and

Table 1  
Deposition rate and characteristics of the samples

Samples	$r$ (Å/s)	$d$ (μm)	$\sigma_d$ ( $10^{-10}$ S cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)	$N(E_F)$ ( $10^{15}$ cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )
C 140904_1	25	1.2	0.1	0.86	–
C 140904_2	25	0.5	0.2	0.87	–
C 140904_3	25	2.2	23	0.76	–
C 140904_4	25	4.3	6.9	0.80	–
S 070205_1 (Cr/SnO <sub>2</sub> )	26	3	2/1.2	0.70/0.78	4.7/6.9
S 070205_2 (Cr/SnO <sub>2</sub> )	38	2.3	1/19	0.70/0.64	8.3/18.5
C 241104_4	25	0.1	230	0.80	–
C 241104_5	25	0.2	0.15	0.87	–
C 241104_6	25	0.3	0.10	1.10	–

$r$  is the deposition rate,  $d$  is the thickness,  $\sigma_d$  is the dark conductivity at 303 K,  $E_a$  is the activation energy of the dark conductivity as measured during slow cooling between 453 and 303 K. The C or S in the name of the samples indicates a coplanar or a sandwich configuration. The DOS at the Fermi level  $N(E_F)$  has been extracted from SCLC measurements performed on n<sup>+</sup>i n<sup>+</sup> structures with either Cr or SnO<sub>2</sub> as the injecting bottom electrode.



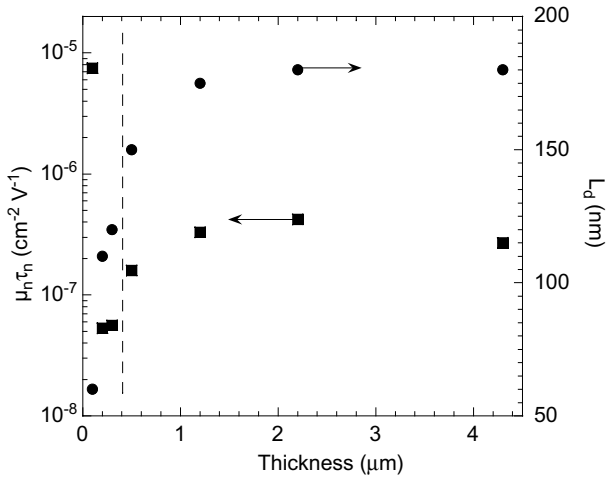


Fig. 1. Electron mobility-lifetime product  $\mu_n\tau_n$  (squares) and ambipolar diffusion length  $L_d$  (circles) measured at 303 K as a function of the thickness  $d$  of the samples.  $\mu_n\tau_n$  was measured under blue illumination ( $\lambda = 450$  nm) with a photon flux equal to  $10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ .  $L_d$  was measured under red illumination ( $\lambda = 678$  nm) with a photon flux equal to  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ .

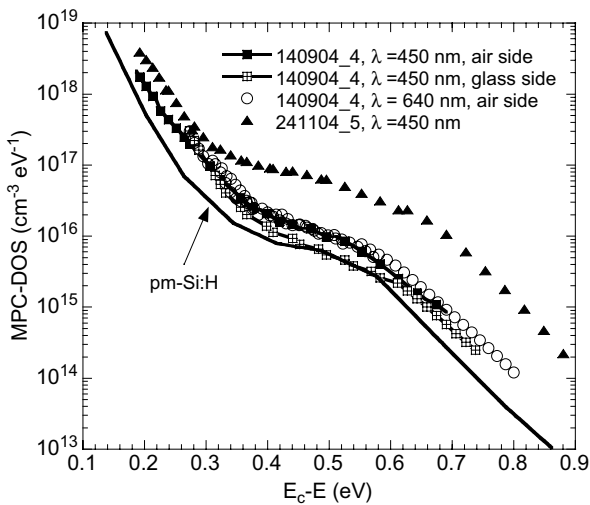


Fig. 2. Density of states (MPC-DOS) deduced from MPC experiments on a 4.3  $\mu\text{m}$ -thick sample (140904\_4) and on a 0.2  $\mu\text{m}$ -thick sample (241104\_5). For the thickest sample, the MPC experiment has been performed under blue ( $\lambda = 450$  nm) or red ( $\lambda = 678$  nm) illumination on air or substrate side. MPC-DOS of both samples are compared to the DOS of a 3.3  $\mu\text{m}$ -thick pm-Si:H sample.

amplitude of the modulated photocurrent [11]. The MPC-DOS deduced from these equations can be considered as a mean value within the light absorption depth  $1/\alpha$ , where  $\alpha$  is the absorption coefficient. Then, by varying the light wavelength, it is possible to investigate the spatial homogeneity of the defect distribution. For the 4.3  $\mu\text{m}$  thick sample, three MPC-DOS are reported in Fig. 2 corresponding to MPC data obtained in different conditions:  $\lambda = 450$  nm or 640 nm, air side or substrate side illumination. It can be observed that there are very little

differences between these three MPC-DOS, showing that the sample is homogeneous as far as electronic properties are concerned. In Fig. 2 the MPC-DOS of a 3.3  $\mu\text{m}$  thick pm-Si:H sample as a reference film having very good electron transport properties is also presented [8]. The DOS of our sample is slightly higher (by a factor of 2) than that of the pm-Si:H sample. It gives evidence of the good quality of our sample deposited at 25  $\text{\AA}/\text{s}$ . The same conclusion is obtained for the thinner samples (0.5, 1.2 and 2.2  $\mu\text{m}$ ) even if the deep defects density slightly increases when  $d$  decreases. Values of the DOS at the Fermi level  $N(E_F)$  deduced from SCLC measurements on sandwich configuration samples are reported in Table 1. They also confirm the good quality of our thick samples as these values are in the same range as those previously reported for a-Si:H [7], even for the sample deposited at 38  $\text{\AA}/\text{s}$ . The values of  $N(E_F)$  have been derived from SCLC curves corresponding to electron injection at the Cr/glass or the SnO<sub>2</sub>/glass substrate so it is observed in Table 1 that samples are slightly more defective near the SnO<sub>2</sub> electrode. This could be due to SnO<sub>2</sub> reduction which is more important for the highest deposition rate (38  $\text{\AA}/\text{s}$ ) [12]. Complementary insight into the defect distribution in the samples is obtained from PDS experiments. The energy dependence of the absorption coefficient  $\alpha$  is shown in Fig. 3. The data have been calibrated using the optical transmission results. The characteristic width of the Urbach tail is  $52.5 \pm 2$  meV. The thinnest sample exhibits the highest absorption at low energy (photon energy  $< 1.3$  eV) but here again these PDS results are comparable to those found on a-Si:H films [13]. All these experimental data obtained on samples thicker than 0.5  $\mu\text{m}$  and deposited at very high deposition rates (between 25 and 38  $\text{\AA}/\text{s}$ ) are very comparable to those of a-Si:H films deposited by PECVD at much lower deposition rate (around 1  $\text{\AA}/\text{s}$ ). Thus, our films are particularly well suited for applications requiring large material thickness ( $> 0.5$   $\mu\text{m}$ ) like image sensors or particle detectors, where

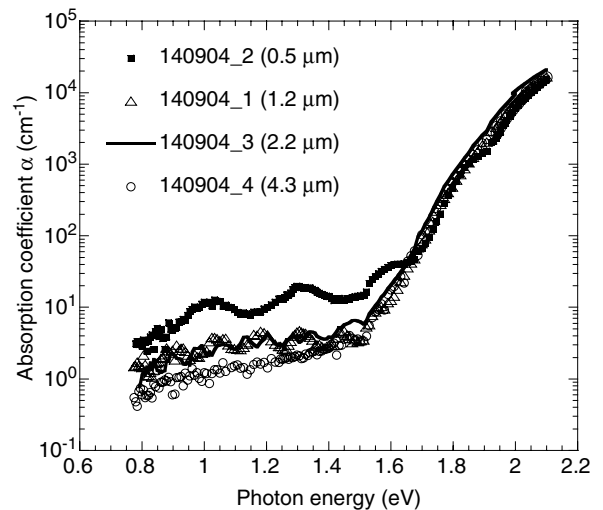


Fig. 3. Energy dependence of the absorption coefficient  $\alpha$  deduced from PDS measurements on the first set of samples ( $d \geq 0.5$   $\mu\text{m}$ ).

deposition time becomes a key issue. However, for photovoltaic devices, thinner intrinsic layers are needed. That is why we also studied samples with decreasing thickness ( $d \leq 0.3 \mu\text{m}$ ). It can be observed in Fig. 1 (left part of the figure) that the evolution of  $L_d$  is the same as mentioned before. Except for the very thin sample ( $0.1 \mu\text{m}$ ),  $\mu_n\tau_n$  values are lower than for the other set of samples. Degradation of the electron transport properties compared with those of the previously studied samples is also observed from MPC experiments as shown in Fig. 2 where the MPC–DOS of the  $0.2 \mu\text{m}$  thick sample is given. Thus, deposition conditions have to be improved for very thin samples in order to obtain transport properties of both types of carriers as good as those measured on thicker films.

#### 4. Conclusions

Transport and defect-related properties of a-Si:H samples deposited at very high deposition rates from 25 to  $38 \text{ \AA/s}$ , have been characterized using a set of complementary techniques in both coplanar and sandwich configurations. After optimization, samples of thickness greater than  $0.5 \mu\text{m}$  exhibit electronic properties comparable to those of standard a-Si:H deposited by RF-PECVD at deposition rates around  $1 \text{ \AA/s}$ . Decreasing the thickness of the films below  $0.3 \mu\text{m}$  leads to the increase of deep defect densities and to the decrease of the diffusion length of holes. Work is under way to find a solution to improve the quality of those very thin films.

#### Acknowledgement

This work was partly supported by the ACI TGV-SIC-OMAT from the CNRS Interdisciplinary Energy Program.

#### References

- [1] P. Roca i Cabarrocas, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 439.
- [2] V. Suendo, A.V. Kharchenko, P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* 451&452 (2004) 259.
- [3] A. Matsuda, M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, *Solar Energ. Mater. Solar Cells* 78 (2003) 3.
- [4] H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 741.
- [5] A.H. Mahan, Y. Xu, E. Iwaniczko, D.L. Williamson, B.P. Nelson, Q. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* 299–302 (2002) 2.
- [6] W.M.M. Kessels, R.J. Severens, A.H.M. Smets, B.A. Korevaar, G.J. Adriaenssens, D.C. Schram, M.C.M. Van de Sanden, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2404.
- [7] M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 946.
- [8] J.P. Kleider, M. Gauthier, C. Longeaud, D. Roy, O. Saadane, R. Brüggemann, *Thin Solid Films* 403&404 (2002) 188.
- [9] D. Roy, C. Longeaud, O. Saadane, M.E. Gueunier, S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, *J. Non-Cryst. Solids* 299–302 (2002) 482.
- [10] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 266–269 (2000) 263.
- [11] J.P. Kleider, C. Longeaud, *Solid State Phenom.* 44 (1995) 597.
- [12] B. Drévillon, S. Kumar, P. Roca i Cabarrocas, J.M. Siefert, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 2088.
- [13] T. Globus, G. Ganguly, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1907.

# Understanding inversion layers and band discontinuities in hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions from the temperature dependence of the capacitance

O. Maslova,<sup>1,a)</sup> A. Brézard-Oudot,<sup>1</sup> M. E. Gueunier-Farret,<sup>1</sup> J. Alvarez,<sup>1</sup> W. Favre,<sup>2</sup> D. Muñoz,<sup>2</sup> and J. P. Kleider<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LGEP; CNRS UMR 8507; SUPELEC; Univ Paris-Sud; UPMC Univ Paris 06; 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup>CEA-INES; 50 avenue du lac leman, 73375 le Bourget-du-lac, France

(Received 10 July 2013; accepted 9 October 2013; published online 30 October 2013)

The temperature dependence of the capacitance of very high efficiency silicon heterojunction solar cells exhibits an anomalously large increase with temperature that cannot be explained under the usual depletion approximation. Based on a full calculation of the capacitance, we show that this large increase of capacitance with temperature of p-type hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)/n-type crystalline silicon (c-Si) heterojunctions occurs when a strong inversion layer at the c-Si surface appears. It is further shown that due to the promotion of inversion as the temperature increases, the temperature at which strong inversion appears depends on the valence band offset and position of the Fermi level in a-Si:H. Therefore, a simple analysis of the temperature dependence of silicon heterojunction solar cells' capacitance can be used to reveal the presence of a strong inversion, to study details of the band diagram and to get insight into the heterointerface.

© 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4826920>]

Hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon (a-Si:H/c-Si) heterojunctions have proved to be very interesting for solar cell fabrication while combining low cost manufacturing, passivation properties of a-Si:H and high electronic quality of c-Si. Several groups have obtained solar cell conversion efficiencies above 22%,<sup>1–3</sup> with a record at 24.7% on large area cells (see <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2013/02/en130212-7/en130212-7.html>) close to the absolute record of 25% for a small size silicon solar cell.<sup>4</sup> Recently, some attention has been paid to the possibilities of capacitance measurements for studying a-Si:H/c-Si heterojunctions. Capacitance versus voltage ( $C$ - $V$ ) or capacitance versus frequency and temperature ( $C$ - $\omega$ - $T$ ) and DLTS techniques at low temperatures were proposed in order to study defects at the a-Si:H/c-Si interface.<sup>5–7</sup> In this Letter, we study the temperature dependence of the capacitance of (p) a-Si:H/(n) c-Si solar cells in a wide temperature range, from 100 K up to 400 K. We show that there is an overall increase with temperature that is frequency independent and much larger than expected from the usual depletion approximation model. This unexpected strong capacitance increase can be well reproduced by our explicit analytical calculation of the junction capacitance taking into account the existence of the strongly inverted layer at the c-Si surface that was earlier evidenced from other experimental techniques.<sup>8</sup>

A schematic view of the equilibrium band diagram of a (p) a-Si:H/ (i) a-Si:H/(n) c-Si heterojunction is shown in Fig. 1(a). The total diffusion potential,  $V_d$ , reads

$$qV_d = E_g^{c-Si} - \delta^{c-Si} + \Delta E_V - \delta^{a-Si:H}, \quad (1)$$

where  $E_g^{c-Si}$  is the c-Si band gap,  $\delta^{a-Si:H}$  and  $\delta^{c-Si}$  are the positions of the Fermi level referred to the majority

carrier band in (p) a-Si:H and (n) c-Si, respectively, with  $\delta^{c-Si} = k_B T \ln(N_C/N_d)$ ,  $k_B$  being Boltzmann's constant,  $N_C$  being the effective density of states (DOS) in the conduction band and  $N_d$  the donor density in c-Si. In this expression,  $\Delta E_V$  is the band offset between the valence bands in (n) c-Si and (p) a-Si:H. It has to be stressed that Eq. (1) remains valid even if the band gap of (i) a-Si:H is different from that of (p) a-Si:H, or if the (i) a-Si:H buffer is replaced by another material whatever the bandgap.

Our solar cells with conversion efficiencies over 21% are fabricated on c-Si wafers with donor doping density  $N_d = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; the (i) buffer and (p) layers are typically 4–7 nm thick, other details being given elsewhere.<sup>2</sup> We first point that in such high efficiency solar cells, the passivation of the crystalline silicon surface by a-Si:H leads to interface defect densities that are in the  $10^{10}$ – $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  range.<sup>5,6</sup> This is low enough that no significant contribution of interface defects can be found in the device capacitance at zero bias in the dark (this has been verified by running full simulations using the AFORS-HET software).<sup>9</sup> Capacitance measurements were performed at different DC biases and frequencies using Agilent 4284A and E4980A precision LCR meters. Measurements were performed in two different cryogenic systems (one under gas exchange and the other with a cold finger chamber pumped down to  $10^{-6}$  millibars). We found the same results within less than 5% variations when repeating the measurements in one set-up or from one set-up to the other. Also, we measured several samples that all exhibited the same overall capacitance increase with temperature, as shown in Fig. 2, while changes of capacitance when changing the frequency from 90 Hz to 200 kHz were less than 3% in the whole temperature range (90–400 K), thus, expressing a so-called quasistatic behaviour.

While the depletion approximation is well known for the determination of the capacitance in crystalline junctions,

<sup>a)</sup>olga.maslova@lgep.supelec.fr

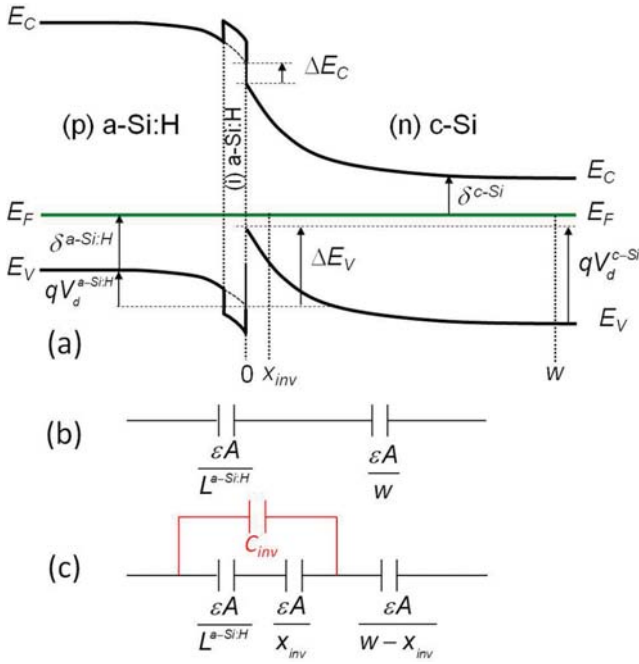


FIG. 1. (a) Equilibrium band diagram of the (p) a-Si:H/(i) a-Si:H/(n) c-Si heterojunction; (b) corresponding quasistatic capacitance equivalent circuit in the depletion approximation; (c) modified circuit to take account of a strong hole inversion surface layer.

here one has to take care of the specificities of a-Si:H. The quasistatic capacitance can be described by the equivalent circuit of Fig. 1(b) and expressed as  $C_{depl} = \varepsilon A / (L^{a-Si:H} + w)$ , where  $\varepsilon$  is the permittivity (taken identical for c-Si and a-Si:H),  $A$  is the junction area,  $w$  is the depletion width in c-Si, and  $L^{a-Si:H}$  is the width of the distribution of charge variation in a-Si:H implied by the small signal voltage applied to the device for the capacitance measurement. This width depends on both the thickness of the doped and buffer a-Si:H layers and their corresponding DOS in the bandgap. We verified in simulations that introducing thin (<10 nm) buffer layers does not change significantly the temperature

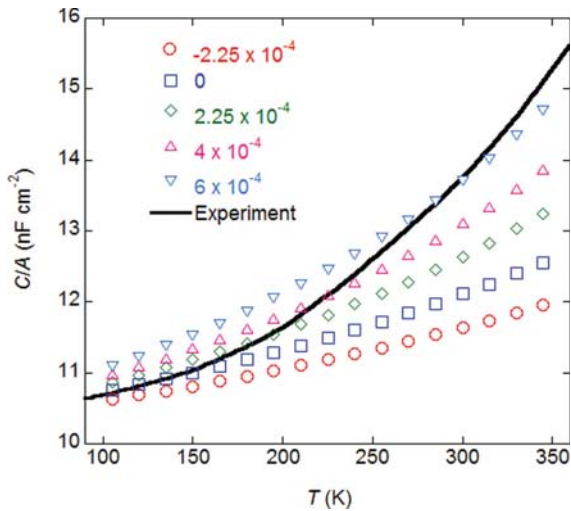


FIG. 2. Temperature dependent capacitance curves calculated within the depletion approximation for various values of  $\alpha$  in eV/K (symbols), compared to experimental data (plain line) obtained on a high efficiency silicon heterojunction solar cell at zero bias and 956 Hz.

dependence of the capacitance, so that this layer will not be further considered in the following. The DOS at the Fermi level,  $N(E_F)$ , in thin a-Si:H layers is well above  $10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  for energies closer than 0.5 eV from the valence band edge,<sup>10</sup> so that a good estimate of  $L^{a-Si:H}$  is given by the Debye length  $L_D = \sqrt{\varepsilon/q^2 N(E_F)}$  rather than by the a-Si:H thickness, where  $q$  is the unit charge.

Since the variations with temperature of  $L_D$  and  $\varepsilon$  can be neglected, the temperature dependence of the capacitance comes from that of the space charge region in c-Si,  $w$ , which is related to the potential drop in c-Si,  $V_d^{c-Si} = qN_d w^2 / (2\varepsilon) + k_B T / q$ . The potential drop in c-Si is obtained from the total potential drop,  $V_d$ , by solving Poisson's equation in both c-Si and a-Si:H. To this purpose, we approximated the DOS in the a-Si:H bandgap by a constant value (that at the Fermi level), as it was shown that the band bending is almost insensitive to details in the shape of the DOS and only depends on the DOS at the Fermi level.<sup>11</sup> We then find a simple expression for the potential drop in c-Si as a function of the total potential drop  $V_d$

$$V_d^{c-Si} = V_d - \frac{1}{2} \left[ \sqrt{V_1 \times \left( 4V_d + V_1 - \frac{4k_B T}{q} \right)} - V_1 \right], \quad (2)$$

with  $V_1$  given by

$$V_1 = \frac{2qN_d}{\varepsilon} L_D^2. \quad (3)$$

Together with Eq. (1), this allows us to calculate  $w$  and the capacitance  $C_{depl} = \varepsilon A / (L^{a-Si:H} + w)$  as a function of temperature within the depletion approximation. The temperature dependence of  $E_g^{c-Si}$  and  $N_C$  (and thus of  $\delta^{c-Si}$ ) is well known,<sup>12,13</sup> and a linear dependence can be used for the two last terms in Eq. (1):  $\Delta E_V - \delta^{a-Si:H} = E_0 - \alpha T$ .  $\Delta E_V$  was found independent of temperature,<sup>11</sup> while different values for the temperature coefficient of  $\delta^{a-Si:H}$  were proposed in the literature, from zero up to  $5 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,<sup>14,15</sup> so we decided to broaden the range of input values for  $\alpha$  in our calculations in order to cover all physically acceptable values.

Fig. 2 compares the calculated depletion capacitance to typical experimental data. It is obvious that the increase with temperature of the capacitance calculated within the depletion layer approximation is always smaller than experimentally observed, even for very large  $\alpha$  values. Curves in Fig. 2 were calculated with the following parameters in a-Si:H:  $N(E_F) = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ,  $\delta^{a-Si:H} = 0.45 \text{ eV}$ , and  $\Delta E_V = 0.4 \text{ eV}$ , which are typical values that can be found in literature.<sup>16,17</sup> However, here we stress that the temperature dependence is not sensitive to these parameters. Changing  $N(E_F)$  from  $10^{18}$  to  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  has almost no effect. We have also verified that changing  $\delta^{a-Si:H}$  or  $\Delta E_V$  affects the absolute values of the capacitance but has no significant influence on its temperature dependence. We now demonstrate that the large increase with temperature that is experimentally found on high efficiency silicon heterojunction solar cells is related to the strong hole inversion layer existing at the c-Si surface of the heterojunction. To this purpose, we took into account the contribution of holes in the space charge density in c-Si that is neglected in the depletion approximation, and solved Poisson's equation in both a-Si:H

and c-Si using the same approach as in Ref. 11, with the applied voltage introduced as the splitting of quasi Fermi levels assumed constant across the junction. We calculated the charge of extracted electrons from the n-side of the junction, and the capacitance from its derivative with respect to applied voltage.<sup>18</sup> Note that in this analytical calculation, it is easy to suppress the contribution of holes in the space charge density, and we verified that doing so gives results that almost perfectly correspond to that obtained with the formulas given above under the depletion approximation.

In Fig. 3, the  $C$ - $T$  curves calculated for different values of the valence band offset with and without taking account of the holes in the space charge density are shown. The a-Si:H parameters were fixed and we changed the valence band offset in order to change the total diffusion potential across the junction. One can see that the importance of taking holes into account in the calculation depends on the valence band offset. For a low valence band offset,  $\Delta E_V = 0.1$  eV, the contribution of holes is negligible in the whole temperature range because no strong inversion layer exists. On the contrary, for  $\Delta E_V = 0.5$  eV, the curves calculated with and without holes are different in the whole temperature range, due to the presence of a strong inversion layer at the c-Si surface in the whole temperature range. The case of  $\Delta E_V = 0.3$  eV is intermediate: the inversion layer does not exist at low temperature and appears above  $T = 250$  K. This is because the hole concentration at the c-Si surface strongly increases with temperature, and it becomes larger than  $N_d$  above 250 K. Once strong inversion exists, the capacitance increases the same way as for  $\Delta E_V = 0.5$  eV. We checked that the obtained capacitance curves are independent of  $N(E_F)$  in the range of  $10^{18}$ – $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$   $\text{eV}^{-1}$ , and that they only depend on  $\Delta E_V - \delta^{a\text{-Si:H}}$ . Clearly, the curves obtained for  $(\Delta E_V - \delta^{a\text{-Si:H}}) > -0.05$  eV with holes included in the calculation reproduce very well the experimental data,

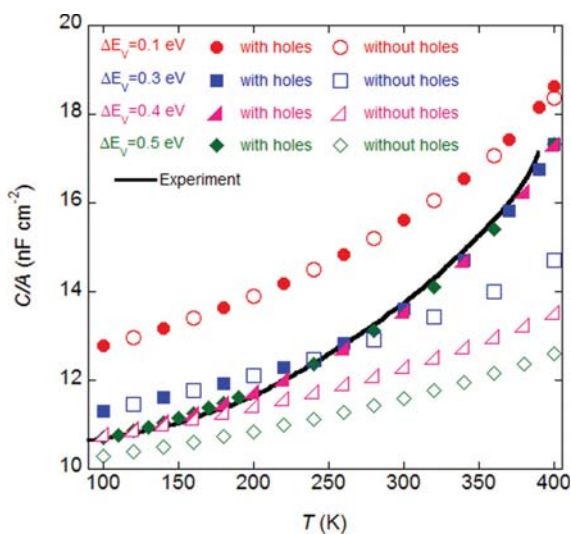


FIG. 3. Calculated  $C$ - $T$  dependencies for various  $\Delta E_V$  with (full symbols) and without (open symbols) taking account of holes in the c-Si space charge density. Parameters in a-Si:H were taken as  $N(E_F) = 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$   $\text{eV}^{-1}$  and  $\delta^{a\text{-Si:H}} = 0.45$  eV. Experimental data (plain line) are well reproduced by the full calculation for  $\Delta E_V - \delta^{a\text{-Si:H}} > -0.05$  eV if one takes account of the contribution of holes.

and the existence of a strong inversion layer provides the explanation for the larger capacitance increase compared to what is obtained in the widely used depletion approximation.

If one changes the DC bias, the experimental data are still well reproduced only by the full calculation that takes into account the contribution of holes, as shown in Fig. 4. Note that the weight of the strong inversion layer decreases under reverse bias but increases at forward bias; therefore, the departure from the depletion approximation is even more pronounced at  $+0.2$  V (large forward bias causes large DC current and enhances the diffusion capacitance, which should be avoided here).

Now, we discuss the link of the  $C$ - $T$  curves to a-Si:H parameters and band offsets and explain the physical origin of the large temperature increase in the presence of the hole strong inversion layer in c-Si. A strong inversion layer forms when the concentration of holes at the surface becomes larger than  $N_d$ . If  $x = 0$  corresponds to the interface, we designate by  $x_{inv}$  the abscissa that separates the strong inversion layer ( $x < x_{inv}$ ) from the depleted region ( $x_{inv} < x < w$ ), as illustrated in Fig. 1(a). An additional branch should then be added to the simple equivalent circuit of Fig. 1(b) to account for the charge changes in the strong inversion layer, as shown in Fig. 1(c). If inversion is strong enough,  $C_{inv}$  becomes very large, meaning that the main contribution to the flow of holes extracted from the  $p$ -side of the junction that compensates the flow of electrons extracted from the  $n$ -side following a change in applied voltage comes actually from the hole inversion layer rather than from changes in the a-Si:H defect occupation. The total junction capacitance can then be approximated by  $C = \epsilon A / (w - x_{inv})$ . This capacitance has a stronger  $T$  dependence than the capacitance  $\epsilon A / w$  calculated within the depletion approximation. Indeed, if strong inversion exists the potential drop in the depleted region of c-Si can be approximated by

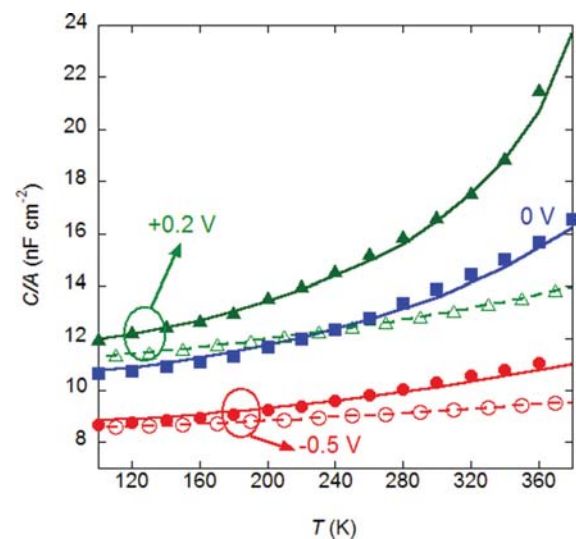


FIG. 4. Experimental  $C$ - $T$  dependencies at  $+0.2$  V forward bias, zero bias, and  $-0.5$  V reverse bias (full symbols) are compared with the calculated data taking account of the contribution of holes (plain lines), and  $N(E_F) = 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$   $\text{eV}^{-1}$ ,  $\Delta E_V = 0.4$  eV, and  $\delta^{a\text{-Si:H}} = 0.45$  eV. Also shown at  $+0.2$  V and  $-0.5$  V are the data calculated within the depletion approximation (open symbols and dashed lines).

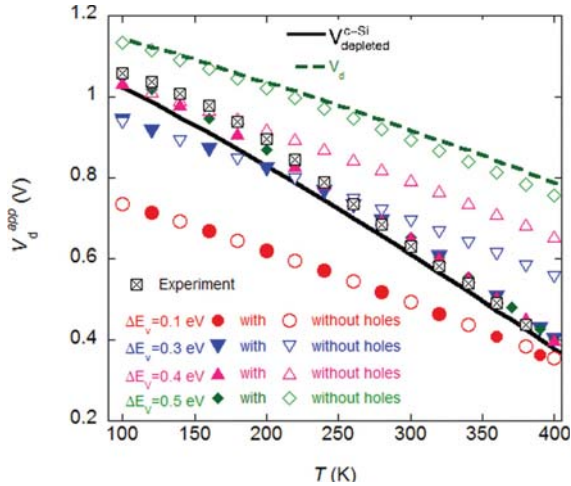


FIG. 5. Temperature dependence of the apparent diffusion potential,  $V_d^{app}$ , obtained from Eq. (5) with the capacitance calculated for various valence band offsets with holes included (full symbols) or without holes included (open symbols) compared to experimental data (□). Also shown are the curves corresponding to the potential drop  $V_d^{c-Si}$  in the depleted region when strong inversion exists as given by Eq. (4) (plain curve) and to the total diffusion potential from Eq. (3) for  $\Delta E_V = 0.5$  eV (dashed line).

$$qV_{depleted}^{c-Si} = E_g^{c-Si} - 2k_B T \ln(\sqrt{N_C N_V} / N_d), \quad (4)$$

where  $N_V$  is the effective density of states in the valence band. When the temperature increases, apart from the decrease of the bandgap, the decrease of this potential drop is almost twice that of the total potential drop across the junction ( $V_d$ ). This can be seen from the second term in the right hand side of Eq. (4) that is almost twice the equivalent term in  $V_d$ , namely,  $\delta^{c-Si}$  (it would be exactly twice if  $N_C$  would be equal to  $N_V$ ). This can be further evidenced if one considers the temperature dependence of the apparent diffusion voltage obtained from the capacitance by

$$V_d^{app} = \frac{qN_d \varepsilon}{2} \left( \frac{A}{C} \right)^2. \quad (5)$$

Within the depletion approximation this apparent voltage should be close to the actual total diffusion voltage (since the voltage drop in a-Si:H is expected to be much smaller than in c-Si). In Fig. 5, it is plotted against temperature for the various calculated capacitances and compared to  $V_d$  and to  $V_d^{c-Si}$ , together with experimental data.

The curves calculated without taking account of holes are mainly vertically shifted when changing the valence band offset, and almost correspond to  $V_d$  (illustrated in the figure only for  $\Delta E_V = 0.5$  eV for clarity reasons). When strong inversion exists curves tend to gather and align with that corresponding to  $V_d^{c-Si}$  obtained from Eq. (4) with a slope that is almost twice that observed when no inversion layer exists or when the contribution of holes is not taken into account. For  $\Delta E_V = 0.3$  eV, we observe a distinct change in the slope around 250 K due to the appearance of strong

inversion. It is thus particularly interesting (and easy) to plot this apparent voltage deduced from experimental data and to compare it with  $V_d^{c-Si}$  calculated from Eq. (4) because it can reveal either the absence or the presence of strong inversion, or its occurrence above some temperature. It can then further be used to get insight into the valence band offset. Clearly, our experimental data can only be reproduced for  $\Delta E_V - \delta^{a-Si:H} > -0.05$  eV. With  $\delta^{a-Si:H}$  being of the order of 0.35 eV,<sup>19</sup> it implies that the valence band offset be larger than 0.3 eV, in good agreement with conclusions obtained from planar conductance measurements on dedicated samples that were precursors to solar cells.<sup>11</sup> It is to be emphasized that the technique exposed in this work is simple, based on steady-state capacitance measurements that are easier to perform than DLTS and can also be used directly on the solar cell itself. It can easily be extended to reverse type silicon heterojunction cells and more generally to any type of p/n heterojunction device to get insight into band discontinuities.

This work was partly funded through OSEO in the Solar Nano Crystal project. O. Maslova is grateful to the French embassy in Russia and to University Paris-Sud 11 for financial support during the Ph.D. thesis.

- <sup>1</sup>T. Kinoshita, D. Fujishima, A. Yano, A. Ogane, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, N. Tokuoka, H. Kanno, H. Sakata, M. Taguchi, and E. Maruyama, in *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, September 2011* (WIP Wirtschaft und Infrastruktur GmbH & Co Planungs KG, 2011), pp. 871–874.
- <sup>2</sup>S. M. de Nicolas, J. Coignus, W. Favre, J. P. Kleider, and D. Muñoz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **115**, 129 (2013).
- <sup>3</sup>A. Descoedres, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, and C. Ballif, *IEEE J. Photovoltaics* **3**, 83 (2013).
- <sup>4</sup>M. A. Green, *Prog. Photovoltaics* **17**, 183 (2009).
- <sup>5</sup>X. Garros, G. Reimbold, J. Cluzel, D. Muñoz, and P.-J. Ribeyron, *Microelectron. Eng.* **88**, 1247 (2011).
- <sup>6</sup>N. H. Thoan, M. Jivanescu, B. J. O'Sullivan, L. Pantisano, I. Gordon, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 142101 (2012).
- <sup>7</sup>J. V. Li, R. S. Crandall, D. L. Young, M. R. Page, E. Iwaniczak, and Q. Wang, *J. Appl. Phys.* **110**, 114502 (2011).
- <sup>8</sup>O. A. Maslova, J. Alvarez, E. V. Gushina, W. Favre, M. E. Gueunier-Farret, A. S. Gudovskikh, A. V. Ankudinov, E. I. Terukov, and J. P. Kleider, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 252110 (2010).
- <sup>9</sup>R. Stangl, M. Kriegel, K. V. Maydell, L. Korte, M. Schmidt, and W. Fuhs, *Conference record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2005), pp. 1556–1559.
- <sup>10</sup>M. Schmidt, A. Schoepke, L. Korte, O. Milch, and W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids* **338–340**, 211 (2004).
- <sup>11</sup>R. Varache, J. P. Kleider, W. Favre, and L. Korte, *J. Appl. Phys.* **112**, 123717 (2012).
- <sup>12</sup>M. A. Green, *J. Appl. Phys.* **67**, 2944 (1990).
- <sup>13</sup>V. Alex, S. Finkbeiner, and J. Weber, *J. Appl. Phys.* **79**, 6943 (1996).
- <sup>14</sup>R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- <sup>15</sup>A. G. Kazanski and S. V. Kuznetsov, *Phys. Status Solidi B* **167**, K39 (1991).
- <sup>16</sup>K. Pierz, W. Fuhs, and H. Mell, *Philos. Mag. B* **63**, 123 (1991).
- <sup>17</sup>M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, Ch. Schubert, H. Angermann, E. Conrad, and K. V. Maydell, *Thin Solid Films* **515**, 7475 (2007).
- <sup>18</sup>H. K. Gummel and D. L. Scharfetter, *J. Appl. Phys.* **38**, 2148 (1967).
- <sup>19</sup>W. Favre, M. Labrune, F. Dadouche, A. S. Gudovskikh, P. R. i Cabarrocas, and J. P. Kleider, *Phys. Status Solidi C* **7**, 1037 (2010).



# Silicon heterojunction solar cells: Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation

R. Varache<sup>a,b</sup>, J.P. Kleider<sup>a</sup>, M.E. Gueunier-Farret<sup>a</sup>, L. Korte<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Génie Electrique de Paris, Centre National de la Recherche Scientifique - Unité Mixte de Recherche 8507; Ecole Supélec; Université Paris-Sud 11; Université Pierre et Marie Curie - Paris 6; 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>b</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Institut Silizium Photovoltaik, Kekuléstrasse 5, D-12489 Berlin, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 June 2012

Received in revised form 7 November 2012

Accepted 25 November 2012

Available online 7 December 2012

### Keywords:

Amorphous silicon

Heterojunction

Emitter

Defects

Solar cells

## ABSTRACT

The key constituent of silicon heterojunction solar cells, the amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction (*a*-Si:H/*c*-Si), offers a high open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) potential providing that both the interface defect passivation and the band bending in the *c*-Si absorber are sufficient. We detail here analytical calculations of the equilibrium band bending in *c*-Si ( $\psi_{c-Si}$ ) in Transparent Conductive Oxide (TCO)/*a*-Si:H emitter/*c*-Si absorber structures. We studied the variation of some electronic parameters (density of states, work function) according to relevant experimental values. This study introduces a discussion on the optimization of the doped emitter layer in relation with the work function of the TCO. In particular, we argue on the advantage of having a highly defective (p)*a*-Si:H emitter layer that maximizes  $\psi_{c-Si}$  and reduces the influence of the TCO on  $V_{oc}$ .

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Amorphous silicon/crystalline silicon (*a*-Si:H/*c*-Si) heterojunction solar cells have been intensively studied over the past decade. Indeed, they are good candidates to provide low cost and highly efficient devices based on silicon technology. A power conversion efficiency of 23.7% has been achieved [1], and several research groups demonstrated efficiencies close to or above 20% [2,3], even on large surfaces [4]. Among the key steps in device optimization, the lowering of the interface defect density through the insertion of an (i)*a*-Si:H buffer layer has been applied successfully and has led to an increase of the open-circuit voltage  $V_{oc}$ . Values above 730 mV have been achieved [3,4] and a  $V_{oc}$  as high as 745 mV has been reached by Sanyo [1]. Now, more and more efforts are devoted to increasing the short circuit current  $J_{sc}$  by reducing the absorption losses in the front transparent conductive oxide (TCO) and/or in the amorphous silicon layers [5], as well as to understand the differences in charge carrier transport and the resulting differences in the fill factor between hetero- and conventional homojunction cells [6]. However, to our knowledge, the required electronic properties of the doped emitter layer to reach high power conversion efficiency have rarely been studied. Centurioni commented on the importance of having a high front contact work function in order to maximize the built-in voltage [7], but did not argue on which properties the *a*-Si:H emitter should have to complete an efficient charge separation and transport.

In this paper, we present a discussion on the influence of the band bending in *c*-Si on silicon heterojunction solar cells performance. Our procedure was the following:

- (I) Simulations of *a*-Si:H/*c*-Si solar cells with the software AFORS-HET enlighten a correlation between the equilibrium band bending in *c*-Si and the open-circuit voltage. This is described in Section 2.
- (II) In order to maximize the equilibrium band bending for a  $V_{oc}$  optimization, an analytical model has been developed. The influence on the band bending of some parameters such as the density of states and the thickness of the *a*-Si:H emitter could be studied. This is developed in Section 3.
- (III) To confirm one of the main tendencies of step (II), namely that a high density of states in the *a*-Si:H emitter is beneficial for solar cells performance, we performed full numerical simulations of solar cells with AFORS-HET. This discussion is presented in Section 4.

## 2. Simulation of solar cells

### 2.1. Cell structures

The influence of some material parameters on *a*-Si:H/*c*-Si cell performance was studied through 1D numerical simulations using the software AFORS-HET [8]. The complete TCO/(p)*a*-Si:H/(i)*a*-Si:H/(n)*c*-Si/(n<sup>+</sup>)*a*-Si:H structure was modeled. The (n)*c*-Si absorber

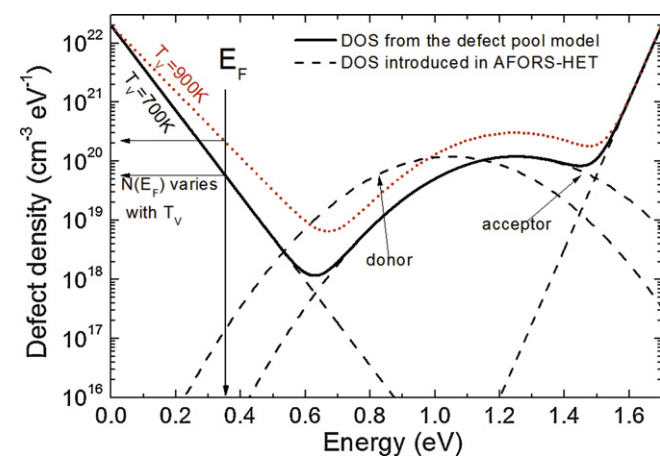
**Table 1**  
Parameters of the *a*-Si:H layers in a (p)*a*-Si:H/(n)*c*-Si solar cells for the simulation software AFORS-HET: characteristics of the density of states (DOS), position of the Fermi level ( $E_F$ ), doping density and thickness. The DOS of the *a*-Si:H layers is determined by the conduction band tail and the valence band tail that are characterized by their respective characteristic temperatures  $T_v$  and  $T_c$ ; the distribution of dangling bonds (DB) is given by two Gaussian distributions with a maximum of the DOS distribution  $D_{max}$  at an energy position  $E_{max}$  referred to the valence band edge.

Parameter	Emitter (p) <i>a</i> -Si:H	Buffer layer (i) <i>a</i> -Si:H	BSF (n <sup>+</sup> ) <i>a</i> -Si:H
$T_v/T_c$ (K)	700/400	500/400	700/400
$D_{max}$ (cm <sup>-3</sup> eV <sup>-1</sup> )	$1.19 \times 10^{20}$	$1.36 \times 10^{16}$	$1.54 \times 10^{19}$
$E_{max}$ (donor/acceptor) (eV)	1.05/1.25	1.05/1.25	0.45/0.65
$E_F$ (closest band) (eV)	0.35 (valence)	0.7 (conduction)	0.2 (conduction)
Doping density (type) (cm <sup>-3</sup> )	$6.12 \times 10^{19}$ (acceptor)	$5 \times 10^{15}$ (acceptor)	$1.7 \times 10^{19}$ (donor)
Thickness (nm)	10	3	20

is standard 300  $\mu\text{m}$  thick *c*-Si, with a donor density of  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . It is characterized by a single acceptor-type defect centered at mid-gap with a density of  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  and the capture cross section for electrons ( $\sigma_n$ ) and for holes ( $\sigma_p$ ) is equal to  $10^{-14} \text{ cm}^2$ , leading to a bulk minority carrier lifetime of 10 ms at an excess carrier density of  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Band-to-band and Auger recombination are taken into account according to Kerr's and Cuevas' parameterization [9]. For all the *a*-Si:H layers in the cell, the band gap was set to 1.7 eV and the density of states (DOS) was described according to the defect pool model (DPM) [10]. The defect distribution calculated using the defect pool model is shown in Fig. 1 for two values of the valence band tail characteristic temperature  $T_v$ . The deep defects, even if they are known to be amphoteric, were modeled by two Gaussian distributions of monovalent states [11–13], i.e., one donor-like with  $\sigma_p = 10 \times \sigma_n = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  and one acceptor-like with  $\sigma_n = 10 \times \sigma_p = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . The two Gaussian distributions are 0.2 eV separated, which is the correlation energy in the case of true amphoteric defects (see an example of the DOS introduced in AFORS-HET for (p)*a*-Si:H: dashed lines in Fig. 1). The standard deviation of the Gaussian distributions was set equal to 0.19 eV; the maximum DOS values ( $D_{max}$ ) at the energy position  $E_{max}$  (referred to the valence band edge) are given in Table I for all the *a*-Si:H layers in the cell. The valence and conduction band tails states were modeled by two exponential band tails with characteristic temperature  $T_v$  and  $T_c$ , respectively, reported in Table I. Recombination was accounted for by the Shockley-Read-Hall model [14]. The defect density at the Fermi level in (p)*a*-Si:H ( $N(E_F)$ ) is varied by changing the valence band tail parameter  $T_v$  (see Fig. 1), which is the relevant parameter describing the density of states in *a*-Si:H [10,15]. In order to counterbalance the charge

variation in the valence band tail defects, the doping density is adjusted to keep the Fermi level position constant.

The emitter/absorber interface defects were simulated by introducing a 1 nm-thick, highly defective (n)*c*-Si layer at the (i)*a*-Si:H/(n)*c*-Si interface [16]. Two Gaussian distributions with a standard deviation of 0.19 eV were introduced: the donor-like Gaussian is centered at mid-gap (0.56 eV) and the acceptor-like Gaussian is 0.2 eV higher (0.76 eV). Their height was adjusted to yield an equivalent  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  interface defect density. The valence and conduction band offsets were set equal to 0.35 eV and 0.23 eV, respectively. Thermionic emission and tunneling through the conduction or valence band spike at *a*-Si:H/*c*-Si interfaces were taken into account according to Yang's model [17]. The front Schottky contact includes reflection and absorption in the TCO according to experimental values measured on ZnO:Al layers deposited on glass in our institute. Reflection and parasitic absorption losses have an effect only on the short circuit current and are not discussed here. Only the work function of the TCO at the front contact is modified, which is a way to vary the equilibrium band bending in *c*-Si ( $\psi_{c-Si}$ ) without modifying strongly the *a*-Si:H/*c*-Si sub-structure [7]. Indeed, modifying the emitter doping density or interface properties like the band offsets would have an impact on the carrier transport and recombination at the interface and it would be difficult to isolate the contribution of  $\psi_{c-Si}$  on the cell performance. Thus, our study relies on variations of the work function of the TCO. The band bending  $\psi_{c-Si}$  was extracted from structures simulated at equilibrium (no illumination, no applied voltage). Current–Voltage characteristics under AM1.5 illumination were calculated to extract solar cell performances: the open-circuit voltage  $V_{oc}$ , the short-circuit current density  $J_{sc}$ , the fill factor  $FF$  and the power conversion efficiency  $\eta$ .

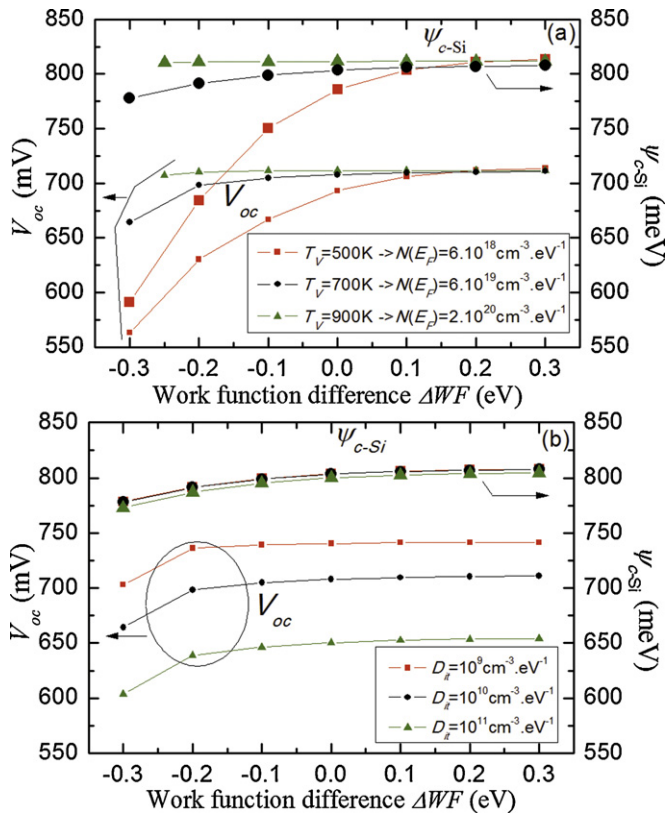


**Fig. 1.** Distribution of gap defects in (p)*a*-Si:H as calculated from the defect pool model. The DOS is calculated for  $T_v = 700 \text{ K}$  (black solid line) and  $T_v = 900 \text{ K}$  (red dots), keeping the Fermi level position constant at 0.35 eV above the valence band edge. The band tails and Gaussian distributions fitting the DOS and inserted in AFORS-HET are shown for  $T_v = 700 \text{ K}$  (black dashed lines). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

## 2.2. Simulation results

In Fig. 2 we plotted  $\psi_{c-Si}$  and  $V_{oc}$  as determined by AFORS-HET simulations versus  $\Delta WF$  for different defect densities in the bulk of the (p)*a*-Si:H layer (Fig. 2a) and at the *a*-Si:H/*c*-Si interface (Fig. 2b).  $\Delta WF$  is the difference between the TCO and (p)*a*-Si:H work functions ( $\Delta WF = WF_{TCO} - WF_{a-Si:H}$ ). As outlined in Ref. [7], a variation of  $WF_{TCO}$  leads to a variation of the band bending in *c*-Si. More precisely, an increase of  $WF_{TCO}$  leads to an increase of  $\psi_{c-Si}$  and  $V_{oc}$  as observed in both Fig. 2a and b. Indeed, a change of  $WF_{TCO}$  strongly modifies the band diagram in *a*-Si:H and thus influences the charge in *a*-Si:H ( $Q_{a-Si:H}$ ). Considering the charge neutrality (Eq. (9), see further), the charge in crystalline silicon,  $Q_{c-Si}$  is therefore influenced. With the standard set of parameters used here, the work function of *a*-Si:H is  $WF_{a-Si:H} = 5.17 \text{ eV}$ . Only a few materials (e.g. platinum with  $WF = 5.3 \text{ eV}$ ) would lead to  $\Delta WF > 1 \text{ eV}$  and values of  $\Delta WF$  greater than 0.1 eV are not realistic for TCO. However,  $WF_{a-Si:H}$  could vary by several 0.1 eV around 5.17 eV depending on the *a*-Si:H band gap and doping density. It can be observed in Fig. 2a that there is a strong correlation between the evolutions of  $V_{oc}$  and  $\psi_{c-Si}$  for the considered set of (p)*a*-Si:H bulk DOS. Indeed, in solar cells, the  $V_{oc}$





**Fig. 2.** Variation of the open circuit voltage  $V_{oc}$  and the equilibrium band bending in  $c$ -Si  $\psi_{c-Si}$  as a function of  $\Delta WF = WF_{TCO} - WF_{a-Si:H}$  for (a) different bulk defect densities in  $(p)a$ -Si:H and (b) different interface defect densities ( $D_{it}$ ) at the  $a$ -Si:H/ $c$ -Si hetero-interface.

gives an indication on how efficiently the photo-generated charges are separated. In a simple one-diode model, it can be expressed as  $V_{oc} = nk_B T / q \ln((J_{sc} / J_0) + 1)$  where  $n$  is the diode ideality factor and  $J_0$  the dark saturation current density.  $q$  is the elementary charge,  $k_B$  is Boltzmann's constant and  $T$  the temperature. For a given  $J_{sc}$ , the lower is  $J_0$ , the greater is  $V_{oc}$ . In a  $(p)a$ -Si:H/ $(n)c$ -Si heterojunction, the electrons reaching the  $(p)a$ -Si:H emitter layer (or more

generally, the amorphous stack consisting of an  $(i)a$ -Si:H layer and a  $(p)a$ -Si:H layer) have a higher probability to recombine through gap defects than being repelled backwards to the rear side. This recombination current tends to increase the saturation current  $J_0$  and thus decrease  $V_{oc}$ . In order to minimize  $J_0$ , electrons have to be repelled *before* they reach the  $a$ -Si:H layer. This phenomenon is directly related to the value of the band bending in  $c$ -Si.

The expected decrease of  $V_{oc}$  with the increase of the interface defect density ( $D_{it}$ ) at the  $a$ -Si:H/ $c$ -Si interface is illustrated in Fig. 2b. It is of particular interest to relate the values and the variations of the  $V_{oc}$  in Fig. 2a and b: although a decrease of  $D_{it}$  leads to an increase of  $V_{oc}$  whatever  $\Delta WF$ , a non-optimized TCO/emitter structure could seriously reduce the cell performance obtainable for a given  $D_{it}$ . In particular, according to the results shown in Fig. 2a, it seems interesting to favor a high bulk defect density in the  $(p)a$ -Si:H layer. This sounds, at first, like a paradox but can be explained with the help of our analytical development presented in the next paragraph.

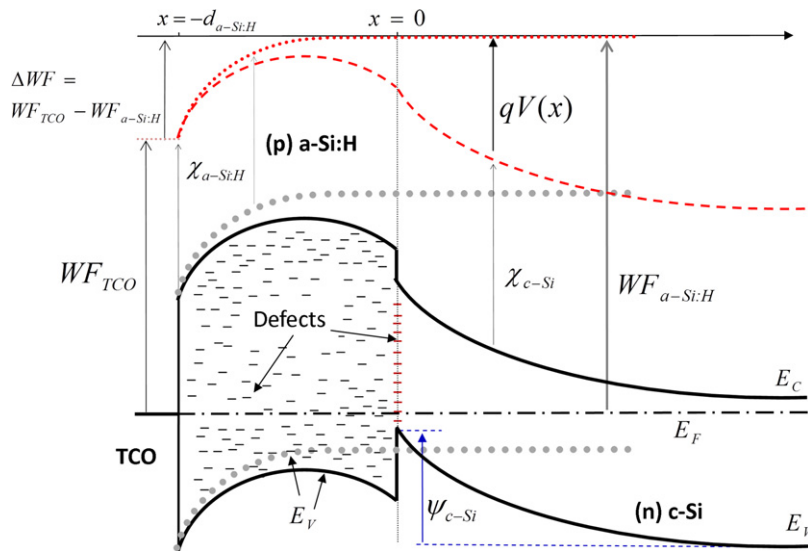
### 3. Analytical development

Numerical modeling is an unavoidable tool to model the behavior of a full cell structure especially under non-equilibrium conditions. However, in simplified structures at equilibrium, analytical calculations help to study rapidly and accurately the influence of some specific parameters on cell performances. Here, we describe analytical calculations of the equilibrium band bending in  $c$ -Si,  $\psi_{c-Si}$ , which is based on the calculation of the charge components in the cell. A more detailed version of these calculations can be found in references [18,19]. A schematic band diagram of the TCO/ $(p)a$ -Si:H/ $(n)c$ -Si is sketched in Fig. 3 where some parameters used in the calculation are defined.

#### 3.1. Analytical calculations of $\psi_{c-Si}$

The charge in  $c$ -Si results from the analytical solution of Poisson's equation and can be found in text books [20]. Defining the variable  $u$  as

$$u(x) = \frac{E_F - E_i(x)}{k_B T}, \quad (1)$$



**Fig. 3.** Band diagram of a TCO/ $(p)a$ -Si:H/ $(n)c$ -Si heterojunction (solid black lines). Gray big points are conduction and valence band edges of the same thick  $(p)a$ -Si:H contacted only with the TCO (infinite layer toward  $x > 0$ ): for  $x > 0$  the flat band regime is reached and the  $a$ -Si:H work function can be defined as the energy separating the Fermi level to the vacuum level. Thin red dashed and dotted lines reference the electrostatic potential in both structures. Here,  $WF_{TCO} - WF_{a-Si:H} = \Delta WF$  is negative, which results in the formation of a Schottky-like barrier at the TCO/ $(p)a$ -Si:H interface. For visibility, the band curvature in  $a$ -Si:H is exaggerated.  $\chi_{a-Si:H}$  and  $\chi_{c-Si}$  are the electron affinities setting the band offsets in Anderson's model [22]. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

where  $E_F$  is the Fermi level (constant through the structure at equilibrium) and  $E_i$  the intrinsic Fermi level position which depends on  $x$  via the electrostatic potential  $V(x)$ , the charge in  $c$ -Si reads

$$Q_{c-Si} = 2qn_i L_D^{c-Si} F(u_S, u_B), \quad (2)$$

where

$$\frac{1}{(L_D^{c-Si})^2} = \frac{2q^2 n_i}{\varepsilon k_B T}, \quad (3)$$

and

$$F(u, u_B) = \pm \sqrt{2[\cosh(u) - \cosh(u_B) - (u - u_B) \sinh(u_B)]}. \quad (4)$$

$L_D^{c-Si}$  is the Debye length with  $n_i$  the intrinsic carrier concentration, and  $\varepsilon$  the  $c$ -Si dielectric constant.  $u_S$  and  $u_B$  are the values of  $u$  at the interface and in the bulk respectively and  $F(u, u_B)$  is positive when  $u < u_B$  and negative when  $u > u_B$ .  $Q_{c-Si}$  depends on the equilibrium band bending in  $c$ -Si ( $\psi_{c-Si}$ ) through  $u_S$  since  $\psi_{c-Si} = k_B T(u_B - u_S)$ . Assuming that the charge in doped  $a$ -Si:H comes mainly from equally distributed defects in the gap, the charge density can be written as

$$\rho(x) = q^2 N(E_F)(V(-\infty) - V(x)), \quad (5)$$

where  $N(E_F)$  is the constant density of states (DOS) in the gap of  $a$ -Si:H. Solving Poisson's equation leads to the potential profile from  $x = -d_{a-Si:H}$  to  $x = 0$ . The boundary conditions are the following:

- $V(-d_{a-Si:H}) - V(-\infty) = \frac{1}{q}(WF_{TCO} - WF_{a-Si:H}) = \frac{1}{q} \Delta WF$  where  $WF$  is used for work function (see Fig. 3).
- $V(0) - V(-\infty) = -V_{bi} - \frac{k_B T}{q}(u_S - u_B)$  where  $V_{bi} = V(-\infty) - V(+\infty)$  is the built-in voltage across the structure when  $WF_{TCO} = WF_{a-Si:H}$ .

The integration of the charge density from  $x = -d_{a-Si:H}$  to  $x = 0$  leads finally to the charge  $Q_{a-Si:H}$  in  $a$ -Si:H:

$$Q_{a-Si:H} = \frac{\varepsilon}{L_D^{a-Si:H}} \left[ -V_{bi} - \frac{k_B T}{q}(u_S - u_B) - \Delta WF \right] \times \left[ \frac{1 - \cosh(d_{a-Si:H}/L_D^{a-Si:H})}{\sinh(d_{a-Si:H}/L_D^{a-Si:H})} \right] \quad (6)$$

where  $L_D^{a-Si:H}$  is the Debye length in  $a$ -Si:H defined by

$$L_D^{a-Si:H} = \sqrt{\varepsilon/q^2 N(E_F)}. \quad (7)$$

The electric field is assumed to be equal to zero in TCO (metallic behavior) but not in  $a$ -Si:H such that a charge builds up at the surface of  $a$ -Si:H and is given by

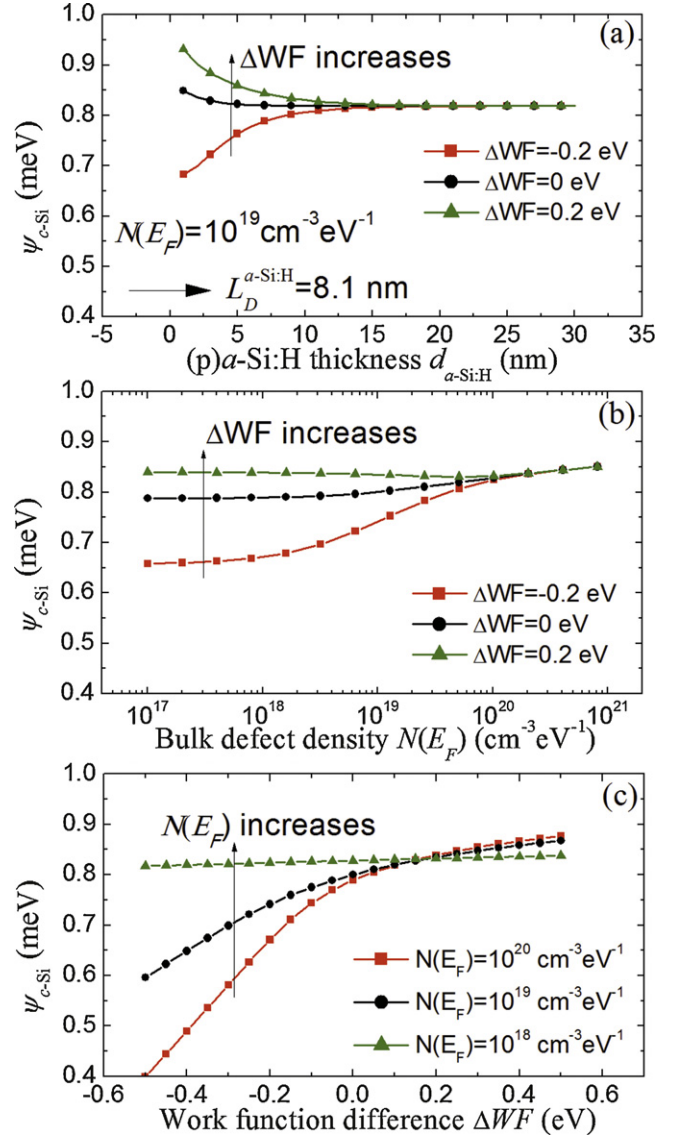
$$Q_{surface} = \varepsilon \times E(-d_{a-Si:H}) = \varepsilon \left[ -V_{bi} - \frac{k_B T}{q}(u_S - u_B) - \frac{\Delta WF}{q} \cosh\left(\frac{d_{a-Si:H}}{L_D^{a-Si:H}}\right) \right] \times \frac{1}{L_D^{a-Si:H} \sinh(d_{a-Si:H}/L_D^{a-Si:H})}. \quad (8)$$

$Q_{a-Si:H}$  and  $Q_{surface}$  also depend on  $u_S$ . The charge neutrality in the whole structure,

$$Q_{c-Si} + Q_{a-Si:H} + Q_{surface} = 0, \quad (9)$$

is solved for  $u_S$  to find  $\psi_{c-Si} = k_B T(u_B - u_S)$ .

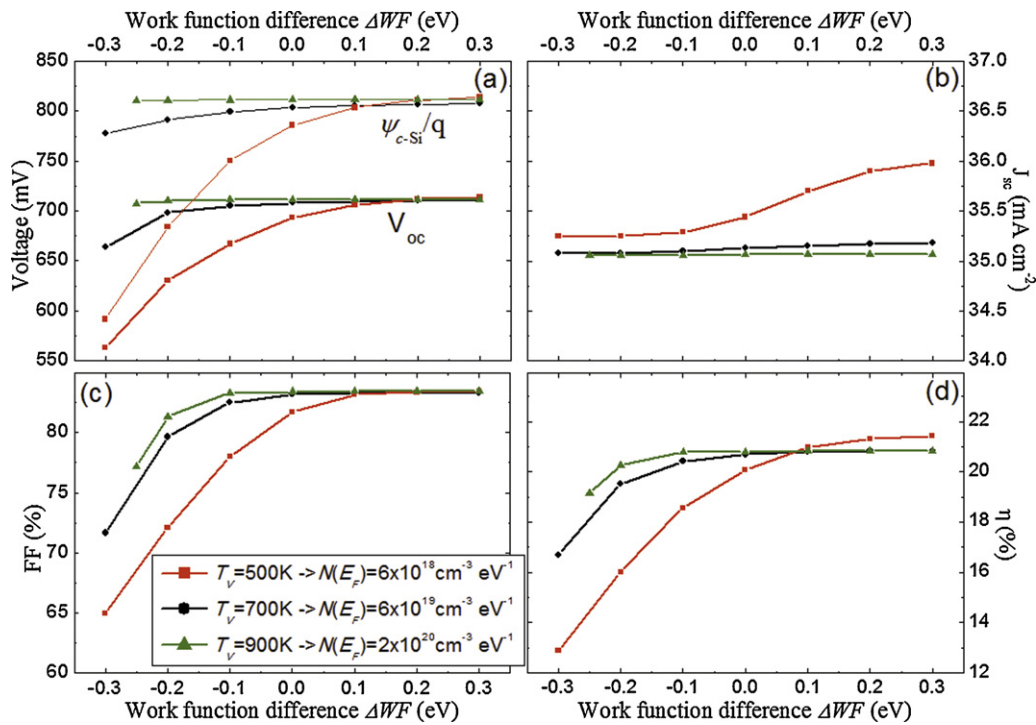
These equations were implemented in a numerical calculation tool which is used in the following to study the influence of some physical parameters of the  $a$ -Si:H/ $c$ -Si heterojunction on cell performances. From a comparison with numerical simulations we checked that the assumptions made in the analytical calculations are valid [18,19].



**Fig. 4.** Results from analytical calculations of the equilibrium band bending in  $c$ -Si  $\psi_{c-Si}$  as a function of: (a) the  $(p)a$ -Si:H layer thickness with  $\Delta WF = -0.2, 0$  and  $0.2$  eV; (b) the  $a$ -Si:H bulk defect density at the Fermi level with  $\Delta WF = -0.2, 0$  and  $0.2$  eV; (c) the work function difference  $\Delta WF$  with  $N(E_F) = 10^{18}, 10^{19}$  and  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ .

### 3.2. Parameters to maximize $\psi_{c-Si}$

Considering the direct dependence of  $V_{oc}$  on  $\psi_{c-Si}$  that we previously observed in Section 2, one way to optimize heterojunction solar cells is to maximize the equilibrium band bending in  $c$ -Si. We used our analytical model to calculate  $\psi_{c-Si}$  and to find out which set of parameters can maximize  $\psi_{c-Si}$ . Fig. 4 shows the variations of  $\psi_{c-Si}$  as a function of the thickness  $d_{a-Si:H}$  (Fig. 4a), the bulk defect density  $N(E_F)$  of the  $(p)a$ -Si:H layer (Fig. 4b), and the work function difference  $\Delta WF$  (Fig. 4c). In these calculations, the DOS in the  $(p)a$ -Si:H layer is constant in the  $a$ -Si:H band gap, the Fermi level position  $E_F$  in  $a$ -Si:H is set at  $0.35$  eV above the valence band edge, the doping density in  $(n)c$ -Si is equal to  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and the valence band offset  $\Delta E_v$  is equal to  $0.35$  eV. Moreover,  $\Delta WF$  is modified by changing the work function of the TCO. Neither interface defects nor  $(i)a$ -Si:H layers were considered. A set of standard parameters was used as reference (black curves with filled circles in the figures):  $N(E_F) = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ,  $d_{a-Si:H} = 10$  nm,



**Fig. 5.** Solar cell parameters extracted from I–V simulations under AM1.5 illumination as a function of  $\Delta WF$  for different values of the density of states at the Fermi level ( $N(E_F)$ ) in the (p)a-Si:H layer: (a) Equilibrium band bending (extracted from simulations at equilibrium) and open-circuit voltage, (b) short-circuit current, (c) fill factor and (d) power conversion efficiency.  $N(E_F)$  is modified by changing the valence band tail parameter  $T_V$  (see legend).

$\Delta WF = 0$  eV. In Fig. 4a, the evolution of  $\psi_{c-Si}$  with increasing thickness depends on the value of  $\Delta WF$ : for  $\Delta WF > 0$ ,  $\psi_{c-Si}$  decreases with increasing thickness whereas  $\psi_{c-Si}$  increases when  $\Delta WF < 0$ . It can be observed that  $\psi_{c-Si}$  depends on the (p)a-Si:H layer thickness only for  $d_{a-Si:H} \leq 10$  nm. In fact, as soon as  $d_{a-Si:H}$  is a few times higher than the Debye length in a-Si:H,  $L_D^{a-Si:H}$  (see Eq. (7)), the flat band regime is reached in the a-Si:H layer and the TCO/(p)a-Si:H and (p)a-Si:H/(n)c-Si interfaces do not influence each other via the electric field. Consequently,  $\psi_{c-Si}$  stays constant whatever  $d_{a-Si:H}$  and  $\Delta WF$ . More details concerning these results can be found in Ref. [19]. Fig. 4b shows that  $\psi_{c-Si}$  increases with  $N(E_F)$ . This increase is independent of  $\Delta WF$  for values of  $N(E_F)$  above  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . For high values of  $\Delta WF$ ,  $\psi_{c-Si}$  is almost independent of  $N(E_F)$ . Moreover, Fig. 4c shows that, like in Fig. 4b,  $\psi_{c-Si}$  increases with  $N(E_F)$  for low values of  $\Delta WF$ ; however, for high  $\Delta WF$  values  $\psi_{c-Si}$  decreases as  $N(E_F)$  increases. All these figures illustrate in particular the influence of the TCO work function on  $\psi_{c-Si}$ . Indeed, increasing  $WF_{TCO}$  (and thus increasing  $\Delta WF$ ,  $WF_{a-Si:H}$  being kept constant) moves the valence band edge closer to the Fermi level. More defects are then discharged which makes the total (negative) charge increase (in absolute value). Moreover, to reach a given charge value, the higher is the defect density in bulk (p)a-Si:H, the weaker is the band bending in (p)a-Si:H, leading to an increase of  $\psi_{c-Si}$  since the built-in voltage remains constant. Consequently, (i) for a fixed value of  $N(E_F)$ , an increase of  $WF_{TCO}$  is associated with an increase of  $\psi_{c-Si}$  except at very high defect density for which modification in the charge with  $WF_{TCO}$  is not significant and  $\psi_{c-Si}$  keeps the same whatever  $WF_{TCO}$ , (ii) for low values of  $WF_{TCO}$ ,  $\psi_{c-Si}$  increases with  $N(E_F)$  because of a decrease of the band bending in a-Si:H. For the highest values of  $WF_{TCO}$ , there is almost no band bending in a-Si:H such that increasing  $N(E_F)$  has only very little influence on  $\psi_{c-Si}$ . Thus, in almost all cases, higher values of  $\psi_{c-Si}$  are calculated in highly defective (p)a-Si:H layer and increasing  $N(E_F)$  is a way to reduce the influence of the TCO on the band diagram.

#### 4. Discussion

Fig. 5 shows the cell performances calculated with AFORS-HET as a function of the work function difference at the TCO/(p)a-Si:H contact,  $\Delta WF$ , for three values of bulk defect density at the Fermi level in (p)a-Si:H which are directly related to the values of  $T_V$  (see Fig. 1). We already commented on the evolution of the band bending in c-Si. High  $V_{oc}$  values can be expected for the highest values of  $\psi_{c-Si}$  and thus, considering the last results of Section 3.2, for a high defect density in (p)a-Si:H. Here, we also observe an increase of  $J_{sc}$  with  $\Delta WF$  which is more pronounced for the lowest DOS. Indeed, a low DOS and a favorable contact work function lead to a strong increase of the electric field in (p)a-Si:H such that the electrons generated in (p)a-Si:H can be collected in c-Si and by the external circuit.  $FF$  increases with increasing  $\Delta WF$  because holes can flow through a lower series resistance toward the contact; for low  $\Delta WF$  values a Schottky-like contact forms at the TCO/a-Si:H interface. When  $N(E_F)$  increases, the low value of the screening Debye length in a-Si:H (where  $L_D^{a-Si:H} = 1.8 \text{ nm}$  for  $N(E_F) = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) prevents this Schottky contact from depleting the (p)a-Si:H layer, maintaining its conductivity. Moreover, for high  $N(E_F)$  values, the TCO/(p)a-Si:H interface does not influence the (p)a-Si:H/c-Si interface. Consequently,  $FF$  strongly increases with  $N(E_F)$ . In the end, the power conversion efficiency of the cell increases with (i)  $\Delta WF$  and (ii)  $N(E_F)$  except for high values of  $\Delta WF$  (however high  $\Delta WF$  values are not technologically relevant).

One of the usual approaches in the fabrication of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells is to obtain a-Si:H layers with very low defect density to reduce undesirable recombination. Thus, our results, which show that a possible optimization of the cell consists in having a high defect density in the amorphous emitter, are quite in contradiction with this. However, Holman and Jensen [5,21] independently showed that the (p)a-Si:H emitter layer can

be considered as a “dead” layer because the absorbed light in this layer is not converted into a current, the electric field being too low to separate the photo-generated charges. Thus electron-hole pairs recombine as soon as they have been generated because of the high defect density in *a*-Si:H. As charges photo-generated in *a*-Si:H cannot be extracted, leading to a limit of the short circuit current, the emitter can be optimized to maximize other cell parameters (open circuit voltage and fill factor). In view of this study, this can be achieved by a high density of states in the *a*-Si:H emitter.

However, we would like to point out the weaknesses of our simulations. At its current stage of development, the software AFORS-HET does not include tunneling-assisted recombination phenomena, which could couple the *a*-Si:H/*c*-Si interface with the emitter bulk properties. Thus, we could not take into account any variations of the interface defect density in the interfacial layer (see above) in relation with the emitter bulk defect density. Nevertheless, the (i)*a*-Si:H layer is added to prevent any coupling between the interface and the bulk properties such that we can assume that it is experimentally possible to tune the emitter bulk property without affecting the interface. Additionally, hopping through *a*-Si:H defects is neglected in AFORS-HET. Yet, the high DOS and the possible formation of a Schottky contact at the TCO/*a*-Si:H interface suggest that hopping could favor holes transport through the emitter, lowering the series resistance: our approach certainly underestimates the *FF* and the  $J_{sc}$ , in particular for high defect densities.

## 5. Conclusion

From 1D numerical simulations of TCO/(p)*a*-Si:H/(i)*a*-Si:H/(n)*c*-Si/(n<sup>+</sup>)*a*-Si:H cells, we established a correlation between the open circuit voltage and the equilibrium band bending in *c*-Si  $\psi_{c-Si}$ : both quantities evolve in the same way when changing the TCO work function. We developed an analytical model to calculate  $\psi_{c-Si}$  such that we could study the influence of some heterojunction parameters on  $\psi_{c-Si}$ . In particular, we show that a high defect density in the bulk of the *a*-Si:H emitter is beneficial for solar cell performance. In the light of full numerical simulations, we finally discussed the optimization of the emitter properties with respect to the contact properties, and came to the conclusion that in many ways a

high defect density in the emitter layer is necessary to manufacture high quality silicon heterojunction solar cells. Further experimental studies are required to confirm our results.

## Acknowledgement

Renaud Varache is thankful toward the French-German University for supporting his joint PhD program.

## References

- [1] T. Kinoshita, et al., Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2011, p. 874.
- [2] A. Descoedres, et al., Tech. Digest 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2011, 3A-10-02.
- [3] D. Bätzner, et al., 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2011, p. 1073.
- [4] P.J. Ribeyron, et al., Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2011, p. 853.
- [5] Z.C. Holman, A. Descoedres, L. Barraud, F.Z. Fernandez, J.P. Seif, S. De Wolf, C. Ballif, IEEE Journal of Photovoltaics 2 (2012) 7–15.
- [6] S. de Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, Green 2 (2012) 17–24.
- [7] E. Centurioni, D. Iencinella, IEEE Electron Device Letters 24 (2003) 177–179.
- [8] A. Froitzheim, R. Stangl, L. Elstner, M. Kriegel, W. Fuhs, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2003), 1P-D3-34.
- [9] M.J. Kerr, A. Cuevas, Journal of Applied Physics 91 (2002) 2473–2480.
- [10] M.J. Powell, S.C. Deane, Physical Review B 53 (1996) 10121.
- [11] C. Longeaud, J.P. Kleider, Physical Review B 48 (1993) 8715.
- [12] V. Halpern, Philosophical Magazine Part B 54 (1986) 473–482.
- [13] S. Steingrube, R. Brendel, P.P. Altermatt, Physica Status Solidi A 209 (2012) 390–400.
- [14] W. Shockley, W.T. Read, Physical Review 87 (1952) 835.
- [15] R.A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon, Cambridge university press, Cambridge, 1991.
- [16] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, J.C. Muller, P.J. Ribeyron, E. Rolland, Thin solid films 511–512 (2006) 385–389.
- [17] K. Yang, J.R. East, G.I. Haddad, Solid State Electronics 36 (1993) 321–330.
- [18] R. Varache, J.P. Kleider, W. Favre, L. Korte, Journal of Applied Physics (2012), accepted.
- [19] R. Varache, Development, characterization and modelisation of interfaces for high efficiency silicon heterojunction solar cells, University Paris-Sud 11/Technical University Berlin, Phd Thesis 2012.
- [20] D.R. Frankl, Electrical Properties of Semiconductor Surfaces, 1st ed., Pergamon Press, New York, 1967.
- [21] N. Jensen, U. Rau, R.M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R.B. Bergmann, J.H. Werner, Journal of Applied Physics 87 (2000) 2639–2645.
- [22] R.L. Anderson, Solid State Electronics 5 (1962) 341.

# Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions

O. A. Maslova,<sup>1,2,a)</sup> J. Alvarez,<sup>1</sup> E. V. Gushina,<sup>3</sup> W. Favre,<sup>1</sup> M. E. Gueunier-Farret,<sup>1</sup> A. S. Gudovskikh,<sup>2</sup> A. V. Ankudinov,<sup>3</sup> E. I. Terukov,<sup>3</sup> and J. P. Kleider<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Génie Électrique de Paris, CNRS UMR8507, SUPELEC, Univ. Paris-Sud, UPMC Univ. Paris 06; 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup>St. Petersburg Academic University-Nanotechnology Research and Education Centre, RAS, Hlopina str. 8/3, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup>A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, Polytechnicheskaya str. 26, 194021 St. Petersburg, Russia

(Received 22 July 2010; accepted 16 November 2010; published online 21 December 2010)

Heterojunctions made of hydrogenated amorphous silicon (*a*-Si:H) and crystalline silicon (*c*-Si) are examined by conducting probe atomic force microscopy. Conductive channels at both (*n*)*a*-Si:H/(*p*)*c*-Si and (*p*)*a*-Si:H/(*n*)*c*-Si interfaces are clearly revealed. These are attributed to two-dimension electron and hole gases due to strong inversion layers at the *c*-Si surface in agreement with previous planar conductance measurements. The presence of a hole gas in (*p*)*a*-Si:H/(*n*)*c*-Si structures implies a quite large valence band offset ( $E_V^{c-Si} - E_V^{a-Si:H} > 0.25$  eV). © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3525166]

Much attention has been paid in the past years to *n/p* and *p/n* heterojunctions between hydrogenated amorphous silicon (*a*-Si:H) and crystalline silicon (*c*-Si). Indeed, solar cells with open-circuit voltage values larger than 740 mV and efficiencies higher than 22% have been fabricated with such heterojunctions.<sup>1,2</sup> While these outstanding solar cell properties are generally attributed to excellent surface passivation of *c*-Si by *a*-Si:H, band offsets also play a major role because they help to reflect carriers back to the *c*-Si thus avoiding interface recombination.

To study the *a*-Si:H/*c*-Si interfaces here we used the conducting probe atomic force microscopy (CP-AFM) technique.<sup>3,4</sup> Measurements were carried out using the setups at Ioffe Physical-technical Institute (NT-MDT Ntegra Aura) and at Laboratoire de Génie Électrique de Paris (Digital Instruments Nanoscope IIIa Multimode AFM). These setups allow one to apply a stable dc bias voltage to the device and to measure the resulting current flowing through the grounded tip as the sample surface is scanned in contact mode. Thereby, in both setups, *simultaneous* topographical and current (or resistance) mapping can be performed. An electric scheme of the CP-AFM setup can be found in Ref. 3. We used diamond coated conductive silicon probes. The applied force was in the range of 100–500 nN, and the applied bias to the sample was chosen in the range from –3 to +3 V in order to provide well defined images and a good signal to noise ratio.

The *a*-Si:H layers were deposited at a substrate temperature of 200 °C in a 13.56 MHz radiofrequency (rf) plasma enhanced chemical vapor deposition reactor. The *p*-type layers were obtained from a gas mixture of silane (50 sccm) and trimethylboron (20 sccm) at a pressure of 60 mTorr and at 5 mW/cm<sup>2</sup> rf power, while the *n*-type layers were obtained from a gas mixture of silane (50 sccm) and phosphine (10 sccm) at a pressure of 110 mTorr and at 5 mW/cm<sup>2</sup> rf power (sccm denotes standard cubic centimeters per minute at

STP). Layers were deposited on both glass (Corning 1737) and *c*-Si (<100> oriented wafers,  $\rho=1-5$  and 14–22  $\Omega$  cm, for the *n*-type and *p*-type wafers, respectively). It is well known that epitaxial growth may occur on *c*-Si wafers under certain conditions, leading to poor interface quality.<sup>5,6</sup> Spectroscopic ellipsometry measurements showed that our thin layers deposited on *c*-Si were truly amorphous. In addition, effective lifetime values above 300  $\mu$ s at 1 sun excitation were measured from the quasi-steady-state photoconductance technique,<sup>7</sup> indicating that the *a*-Si:H/*c*-Si interfaces are of good electronic quality.

Cleaved sections of ITO/(*n*)*a*-Si:H/(*p*)*c*-Si/ITO and ITO/(*p*)*a*-Si:H/(*n*)*c*-Si/ITO samples with different thickness of the *a*-Si:H layer (20, 100, and 300 nm) were investigated. An example of simultaneous topography and current images is shown in Fig. 1. The current image clearly reveals an interface layer that appears more conductive than both the *c*-Si substrate and the *a*-Si:H film. Such a conductive interface layer was detected on all samples, whatever the *a*-Si:H layer thickness. In order to prove that these results truly express an intrinsic property of the *a*-Si:H/*c*-Si interface, an-

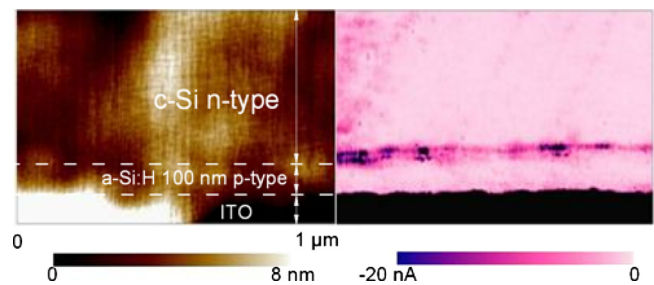


FIG. 1. (Color online) CP-AFM image showing a  $0.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  surface scan depicting (a) the topography and (b) the current map of a heterojunction based on *c*-Si (*n*-type, 250  $\mu\text{m}$ )/*a*-Si:H (*p*-type, 100 nm)/ITO (100 nm) from top to bottom. The bias applied to the sample was –2.5 V. In the current map darker regions correspond to higher negative current, i.e., more conductive regions.

<sup>a)</sup>Electronic mail: olga.maslova@lgep.supelec.fr.

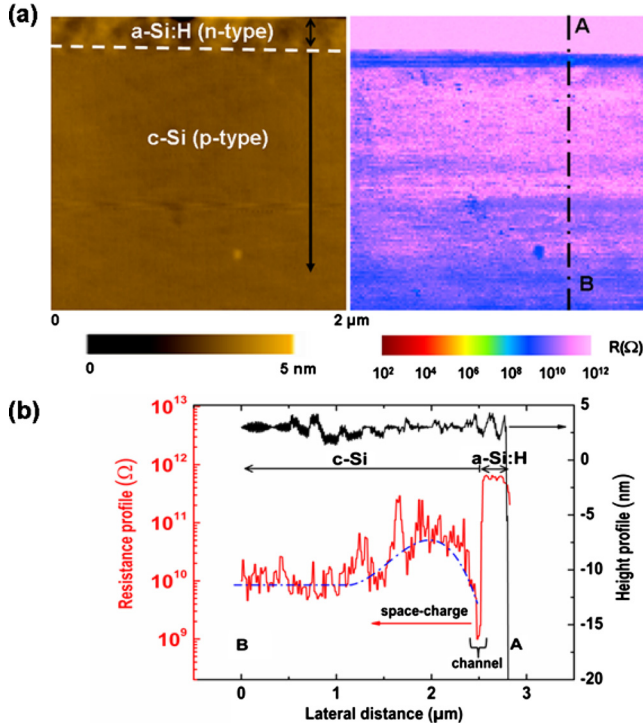


FIG. 2. (Color online) (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  surface map illustrating the topography and the local resistance and (b) height and resistance profiles along the line AB of the  $c\text{-Si}$  ( $p$ -type,  $250 \mu\text{m}$ )/ $a\text{-Si:H}$  ( $n$ -type,  $300 \text{ nm}$ ) heterointerface.

other series of measurements was performed changing the setup and the measurement procedure.

We note that current or resistance values measured by CP-AFM can be influenced by a surface oxide layer, the presence of surface states that can induce defect-related surface band bending,<sup>8</sup> and the presence of a water meniscus between the tip and the surface. Thus, to avoid or at least minimize these effects, cleaved samples were dipped in a hydrofluoric acid (HF) solution and subsequently measured under the nitrogen atmosphere. An example of topography and resistance image obtained in such conditions is illustrated in Fig. 2(a) with, from top to bottom, the  $n$ -type  $a\text{-Si:H}$  layer ( $\approx 300 \text{ nm}$ ) and the  $p$ -type  $c\text{-Si}$  substrate. A conductive channel at the heterointerface is again clearly observed.

In addition to the conductive channel, the resistance profile across the heterointerface (from A to B) presented on Fig. 2(b) reveals a  $1 \mu\text{m}$  width region where the measured local resistance is larger than that of bulk  $c\text{-Si}$ . This thickness corresponds to the depleted region of the junction in the  $14\text{--}22 \Omega \text{ cm}$  resistivity  $c\text{-Si}$ . It can also be seen in Fig. 2(a) that the cleaved surface is flat with very low roughness ( $< 3 \text{ nm}$ ) indicating that the conductive channel is not linked to a topographic artifact.

The influence of oxide surface layer and formation of a water meniscus at the tip interface have been reduced by the HF dip and by measurements performed under nitrogen flow. In addition, the influence of surface states has been reduced by the HF dip that leads to hydrogen passivation of surface dangling bonds. This is expected to improve observation of low charge density regions, and it can explain why the depletion region of the junction could be detected in Fig. 2, while it was not detected in Fig. 1. In the strong inversion layer at

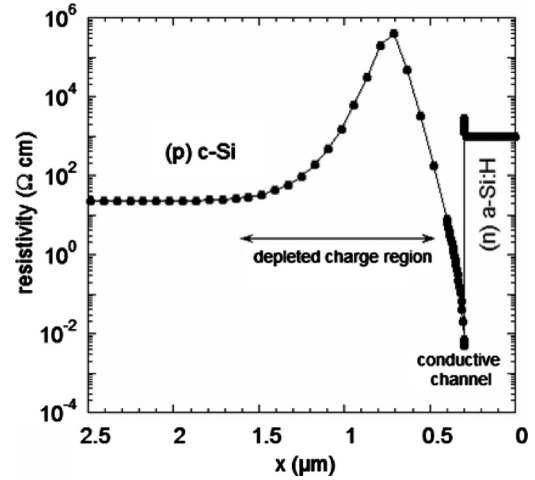


FIG. 3. Calculated resistivity profile at the  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  heterojunction for  $\Delta E_C = 0.15 \text{ eV}$ .

the  $c\text{-Si}$  surface, the charge density is so large that it allows the conductive channel to be detected even without any specific treatment of the cleaved surface.

In the  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  samples, the interface channel can be ascribed to a two-dimensional electron gas, while a two-dimensional hole gas forms at the  $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$  interface. In both cases, this is due to the presence of a strong inversion layer at the  $c\text{-Si}$  surface. Indeed, a careful look at Fig. 2(a) reveals that the channel lies on the  $c\text{-Si}$  part of the junction. Moreover, for the  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  structure the existence of this strong inversion layer was previously suggested by macroscopic planar conductance measurements.<sup>9</sup> Indeed, this was considered to explain the much higher conductance measured on  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  structures as compared to that measured on  $(n)a\text{-Si:H}$  layer deposited on glass. Since band bending in this structure depends on the conduction band offset,  $\Delta E_C = E_C^{a\text{-Si:H}} - E_C^{c\text{-Si}}$ , numerical calculations allowed us to determine the value  $\Delta E_C = 0.15 \text{ eV}$ .<sup>10</sup> The resistivity profile across the  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  heterojunction calculated with the help of the AFORS-HET simulator<sup>11</sup> is shown in Fig. 3. One can see that the shape of the calculated profile is the same as that measured by CP-AFM [Fig. 2(b)].

Similar calculations were also performed on  $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$  structures in order to confirm the existence of the strong interface inversion layer revealed by the CP-AFM measurements. We introduced density of states and doping parameters typical of  $p$ -type  $a\text{-Si:H}$  leading to a position of the Fermi level  $\delta^{a\text{-Si:H}} = E_F - E_V^{a\text{-Si:H}} = 0.45 \text{ eV}$ , corresponding to the activation energy of the conductivity of  $(p)a\text{-Si:H}$  deposited on glass.

Calculated band diagram and evaluated hole concentration profiles for different values of valence band offset  $\Delta E_V = E_V^{c\text{-Si}} - E_V^{a\text{-Si:H}}$  are shown in Figs. 4(a) and 4(b), respectively. A significant increase of hole concentration is observed at the  $(n)c\text{-Si}$  surface for increasing values of band offset. This is due to an increase of the band bending and of the diffusion potential across the heterojunction,  $V_d$ , which is related to the band offset through<sup>12</sup>

$$qV_d = \Delta E_V - \delta^{c\text{-Si}} - \delta^{a\text{-Si:H}} + E_g^{c\text{-Si}}. \quad (1)$$

Here  $q$  is the absolute value of the electron charge,  $\delta^{c\text{-Si}} = E_C^{c\text{-Si}} - E_F = 0.25 \text{ eV}$ , and  $E_g^{c\text{-Si}} = 1.12 \text{ eV}$  is the  $c\text{-Si}$

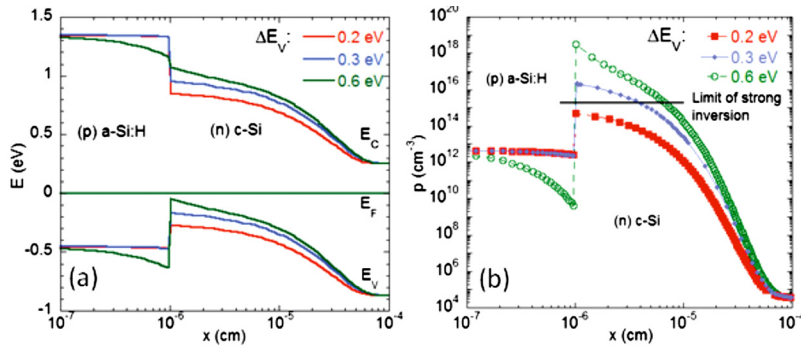


FIG. 4. (Color online) (a) Equilibrium band diagram at the  $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$  heterojunction calculated for various values of the valence band offset and (b) corresponding free hole concentration profile.

band gap energy. The total diffusion potential is dispatched between  $c\text{-Si}$  and  $a\text{-Si:H}$  ( $V_d^{c\text{-Si}}$  and  $V_d^{a\text{-Si:H}}$ , respectively). Strong inversion occurs when  $qV_d^{c\text{-Si}}$  is larger than  $E_g^{c\text{-Si}} - 2\delta^{c\text{-Si}}$ . This sets a lower limit on value of the valence band offset allowing for the interface conduction channel to occur:  $\Delta E_V > \delta^{a\text{-Si:H}} - \delta^{c\text{-Si}} + qV_d^{a\text{-Si:H}}$ , i.e.,  $\Delta E_V > qV_d^{a\text{-Si:H}} + 0.2$  eV. This is in good agreement with the calculated results of Fig. 4 showing  $\Delta E_V$  larger than 0.25 eV is required, due to the potential drop in  $a\text{-Si:H}$ . The conductive channel revealed by CP-AFM is a direct proof that the valence band offset is larger than 0.25 eV. By measuring the temperature dependence of macroscopic planar conductance and comparing it to calculations from the band bending in  $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$  structures using the same procedure as previously followed for  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  structures,<sup>10</sup> a more precise determination of  $\Delta E_V$  could be obtained:  $\Delta E_V = 0.40$  eV.

In conclusion, silicon heterojunctions were characterized by the CP-AFM technique. A conductive channel between the  $a\text{-Si:H}$  layer and the  $c\text{-Si}$  substrate was detected in both  $(n)a\text{-Si:H}/(p)c\text{-Si}$  and  $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$  heterostructures, related to two-dimensional electron and hole gases, respectively. This is a direct proof of the existence of a strong inversion layer in  $c\text{-Si}$  at  $n/p$  and  $p/n$   $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$  interfaces, the latter implying that the valence band offset is larger than 0.25 eV. Additional numerical calculations and planar conductance measurements allowed us to deduce values of the conduction and valence band offsets of 0.15 and 0.40 eV, respectively.

This work was partly supported by the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement No. 211821 (HETSI project), by the OSEO's Solar Nanocrystal project as well as by the CNRS and the Russian Foundation for Basic Research in the frame-

work of a joint Russian-French project (Project No. 07-08-92163) by the Program of Fundamental Research of Russian Academy of Sciences (Program No. 27). Two of the authors, W.F. and O.M. would like to thank ADEME and SUPELEC, and the French embassy in Russia, respectively, for their grant. We also want to thank P. Roca i Cabarrocas and M. Labrunne at LPICM, Ecole Polytechnique and D. Muñoz and P.-J. Ribeyron at INES for providing samples.

<sup>1</sup>M. Taguchi, Y. Tsunomura, H. Inoue, S. Taira, T. Nakashima, T. Baba, H. Sakata, and E. Maruyama, Proceedings of the 24th EPVSEC, Hamburg, Germany, 2009, pp. 1690–1693.

<sup>2</sup>Y. Tsunomura, Y. Yoshimimi, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, and M. Tanaka, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 670 (2009).

<sup>3</sup>F. Houz , O. Schneegans, and L. Boyer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1975 (1996).

<sup>4</sup>J. Alvarez, F. Houz , J. P. Kleider, M. Y. Liao, and Y. Koide, *Superlattices Microstruct.* **40**, 343 (2006).

<sup>5</sup>H. Fujiwara and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 013503 (2007).

<sup>6</sup>T. H. Wang, E. Iwaniko, M. R. Page, D. H. Levi, Y. Yan, H. M. Branz, and Q. Wang, *Thin Solid Films* **501**, 284 (2006).

<sup>7</sup>R. A. Sinton and A. Cuevas, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2510 (1996).

<sup>8</sup>P. Eyben, W. Vandervorst, D. Alvarez, M. Xu, and M. Fouchier, in *Scanning Probe Microscopy*, edited by S. Kalinin and A. Gruverman (Springer, New York, 2007), pp. 31–87.

<sup>9</sup>J. P. Kleider, Y. M. Soro, R. Chouffot, A. S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas, J. Damon-Lacoste, D. Eon, and P.-J. Ribeyron, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2641 (2008).

<sup>10</sup>J. P. Kleider, A. S. Gudovskikh, and P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162101 (2008).

<sup>11</sup>R. Stangl, M. Kriegel, and M. Schmidt, Proceedings of the Fourth World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 2006, pp. 1350–1353.

<sup>12</sup>S. R. Forrest, in *Heterojunction Band Discontinuities—Physics and Device Applications*, edited by F. Capasso and G. Margaritondo (North-Holland, Amsterdam, 1987), pp. 311–375.

# Modelling on c-Si/a-Si:H wire solar cells: some key parameters to optimize the photovoltaic performance

I. Ngo, M.E. Gueunier-Farret<sup>a</sup>, J. Alvarez, and J.P. Kleider

LGEF, UMR 8507 CNRS, SUPELEC, UPMC, Université Paris-Sud 11, 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Received: 21 November 2011 / Accepted: 23 April 2012  
Published online: 18 July 2012

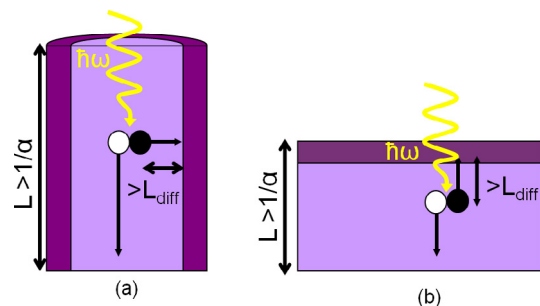
**Abstract** Solar cells based on silicon nano- or micro-wires have attracted much attention as a promising path for low cost photovoltaic technology. The key point of this structure is the decoupling of the light absorption from the carriers collection. In order to predict and optimize the performance potential of *p*- (or *n*-) doped c-Si/ *n*- (or *p*-) doped a-Si:H nanowire-based solar cells, we have used the Silvaco-Atlas software to model a single-wire device. In particular, we have noticed a drastic decrease of the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) when increasing the doping density of the silicon core beyond an optimum value. We present here a detailed study of the parameters that can alter the  $V_{oc}$  of c-Si(*p*)/a-Si:H (*n*) wires according to the doping density in c-Si. A comparison with simulation results obtained on planar c-Si/a-Si:H heterojunctions shows that the drop in  $V_{oc}$ , linked to an increase of the dark current in both structures, is more pronounced for radial junctions due to geometric criteria. These numerical modelling results have led to a better understanding of transport phenomena within the wire.

## 1 Introduction

Solar cells based on Si micro- or nanowire arrays with radial *p-n* junction are of great interest as potentially low-cost solutions in solar cell production and have been extensively studied in the last years [1–6]. Unlike planar structures, photon absorption and minority carrier collection are decoupled as shown in Figure 1, and are not anymore in competition when optimizing the cell dimensions. In fact, the wires can be grown long enough to optimize light absorption while being small enough in radius to collect photo-generated carriers. This last property enables the use of low purity Si substrates with a short minority carrier diffusion length.

The vapour-liquid-solid (VLS) technique [7] assisted by gold catalyst is one of the most current methods to grow micro- and nano-wires for photovoltaic applications. Despite many advantages in using Au as VLS catalyst (non toxicity, chemical stability, availability), Au is known to diffuse in the nanowires [8] creating deep-level defects in Si and leading to an increase of the carrier recombination rate. Among the large number of catalyst materials that have been tested to replace Au [9], aluminium is a good candidate since it does not create deep-level defects. Nevertheless, Al is a *p*-type dopant and the wires can be strongly *p*-doped. It is not obvious to know whether the performances of the solar device are strongly influenced by such a *p*-type doping level. In that case,

<sup>a</sup> e-mail: farret@lgef.supelec.fr



**Fig. 1.** Structures of solar cells based on (a) a radial *p-n* junction, (b) a planar *p-n* junction. Light penetration into the cell is characterized by the parameter  $1/\alpha$ ,  $\alpha$  being the wavelength-dependent absorption coefficient. The diffusion length of the generated minority carriers is given by  $L_{diff}$ . In the case of the radial junction, light absorption and carrier collection are decoupled.

numerical modelling can be of great help. In this modelling work, we have studied one single-wire Si solar cell which consists in a *p*-type crystalline silicon (c-Si) core surrounded by a *n*-type hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin layer. Cell efficiency, open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current ( $I_{sc}$ ) and fill factor (FF) under AM 1.5 spectrum have been calculated as a function of the *p*-type doping density ( $N_a$ ) in the core. A drastic decrease in  $V_{oc}$  has been observed when  $N_a$  reaches values higher than  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . An insight into the transport properties of the wire in the dark can help to understand this behavior.



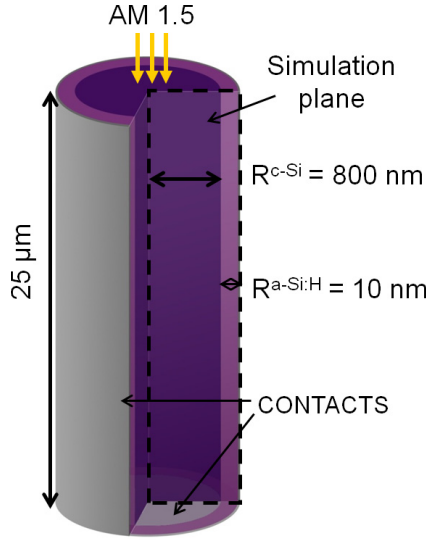


Fig. 2. Single-wire geometry of the model.

## 2 Silicon nanowire modelling: geometry and physical parameters

Simulations of the electrical characteristics of a single-wire *c*-Si/*a*-Si:H radial heterojunction solar cell were performed using ATLAS Silvaco software [10]. The geometry of the radial *p-n* junction studied here is given in Figure 2. The design was defined as a simulation plane in 2-dimensional cylindrical coordinates which models the 3D cylindrical structure. The wire dimensions were chosen according to experimental data of fabricated wire array cells, with a wire length of 25  $\mu\text{m}$  and a radius of 810 nm. The *p*-type *c*-Si core (radius of 800 nm) is surrounded by a thin layer (10 nm) of *n*-type doped *a*-Si:H. Ohmic contacts were used, one at the bottom of the structure on the crystalline base and another one around the wire on the amorphous layer. At the bottom contact, the electron surface recombination velocity has been taken equal to 50  $\text{cm s}^{-1}$ . For the surrounded contact, flat band conditions were imposed.

For the *a*-Si:H layer, the distribution of the density of states (DOS) is made of two exponential band tails (valence and conduction band tails) and two Gaussian distributions of deep defect states, one donor-like and one acceptor-like. The DOS and doping concentration were adjusted such that the Fermi level at room temperature was set at 0.2 eV below the conduction band edge  $E_c$ . The electron and hole mobilities were taken equal to  $\mu_n = 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $\mu_p = 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively. In the *c*-Si core, we fixed a value of 1 ms for the carrier lifetime which corresponds to a diffusion length much bigger than the wire radius. The doping density  $N_a$  was varied between  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  such that the Fermi level at room temperature moves from 0.25 eV above the valence band edge  $E_v$  to a position very close to  $E_v$ , respectively.

The simulation is based on the resolution of Poisson's equation and electron and hole continuity equations. The

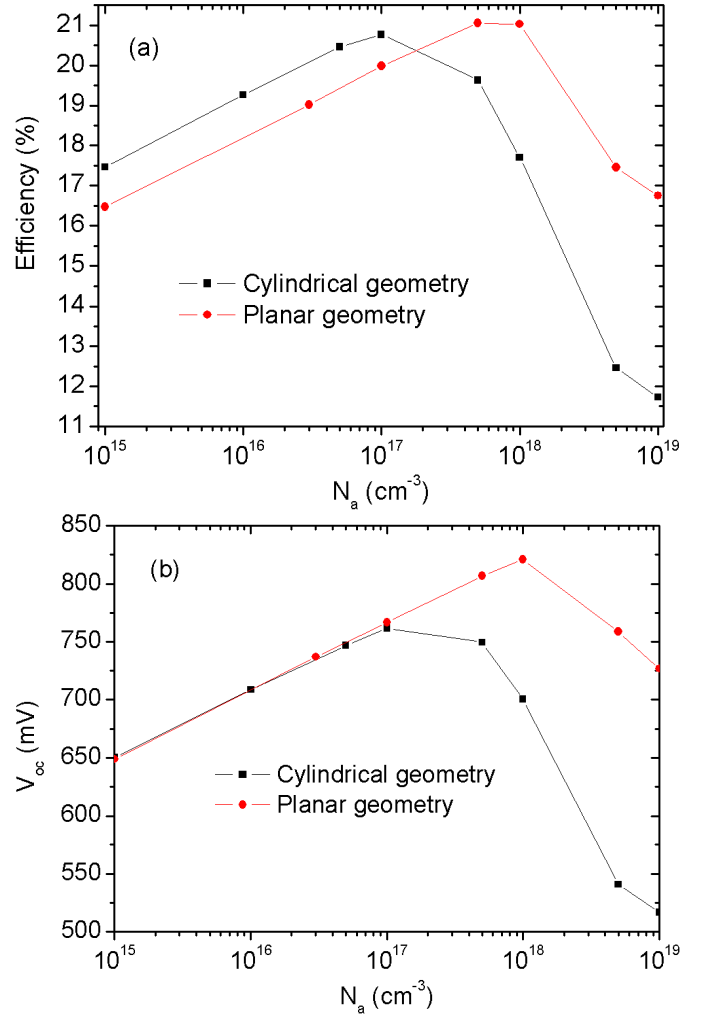
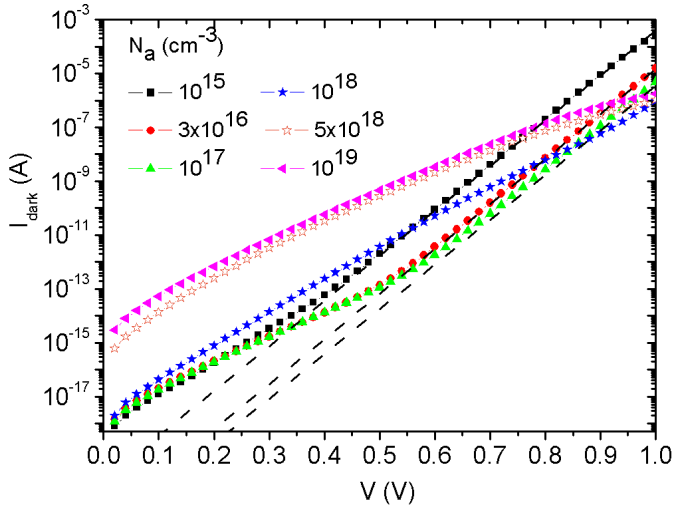


Fig. 3. Variations of the efficiency (a) and of the open-circuit voltage  $V_{oc}$  (b) of the modeled single-wire cell as a function of the *p*-type doping density  $N_a$  in the *c*-Si core. These results are compared to those calculated for an equivalent *c*-Si(*p*)/*a*-Si:H(*n*) planar structure.

Boltzmann statistics is used with the drift-diffusion model in ATLAS, and Shockley-Read-Hall recombination was considered. The AM1.5 solar spectrum was used for the optical generation, the wire being under vertical illumination (see Fig. 2). Current-voltage characteristics ( $I(V)$ ) were calculated in the dark and under standard one-sun illumination conditions. The open-circuit voltage, the short-circuit current, and the efficiency of the cell were deduced from the  $I(V)$  curves under illumination.

## 3 Simulation results and discussion

The variations of the efficiency and of the open-circuit voltage of the single-wire device is given as a function of the doping density  $N_a$  in Figures 3a and 3b, respectively. These variations are compared to those of an equivalent planar solar cell. The planar structure was defined as a thin *a*-Si:H(*n*) layer (10 nm) on a 25  $\mu\text{m}$ -thick *c*-Si(*p*)



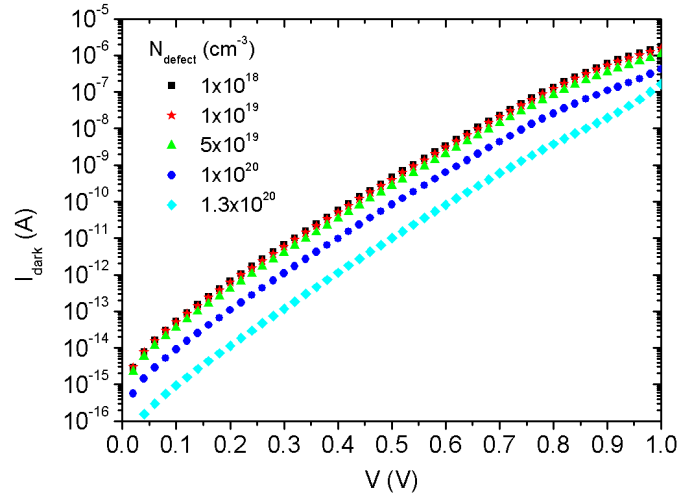
**Fig. 4.** Forward dark current characteristics  $I_{dark}(V)$  for different doping density  $N_a$  in the c-Si( $p$ ) core of the wire. For  $N_a \leq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , the fits of the curves with the exponential law  $I_0 \exp(qV/kT)$  corresponding to an ideal diode behavior is also given (dash lines).

wafer. The material properties and the illuminated surface are strictly the same in both structures. Moreover, whatever the doping density in the studied range, the short-circuit current density was found constant and equal to  $32.1 \text{ mA/cm}^2$  for both cylindrical and planar geometries.

It can be observed on Figures 3a and 3b that the efficiency and  $V_{oc}$  increase with  $\log(N_a)$  when  $N_a$  increases until an optimum value  $N_{aopt}$  which differs in both structures. In the case of the wire cell,  $N_{aopt}$  is found equal to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Beyond  $N_{aopt}$ , there is a strong decrease of the efficiency which is mainly due to a heavy drop in the  $V_{oc}$ , and this behavior is more important in the silicon wafer than in the planar device.

The  $V_{oc}$  is given by the relationship:  $V_{oc} = nkT/q \ln(I_{sc}/I_o)$ , where  $n$  is the diode ideality factor,  $k$  the Boltzmann's constant,  $T$  the temperature,  $q$  the electronic charge and  $I_o$  the dark reverse saturation current. Since  $I_{sc}$  remains constant with  $N_a$ , the variation of the  $V_{oc}$  is related to the dark current. Thus, for the single-wire structure, the  $I(V)$  characteristics in the dark ( $I_{dark}$ ) were calculated for different values of  $N_a$  between  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and the results are presented in Figure 4.

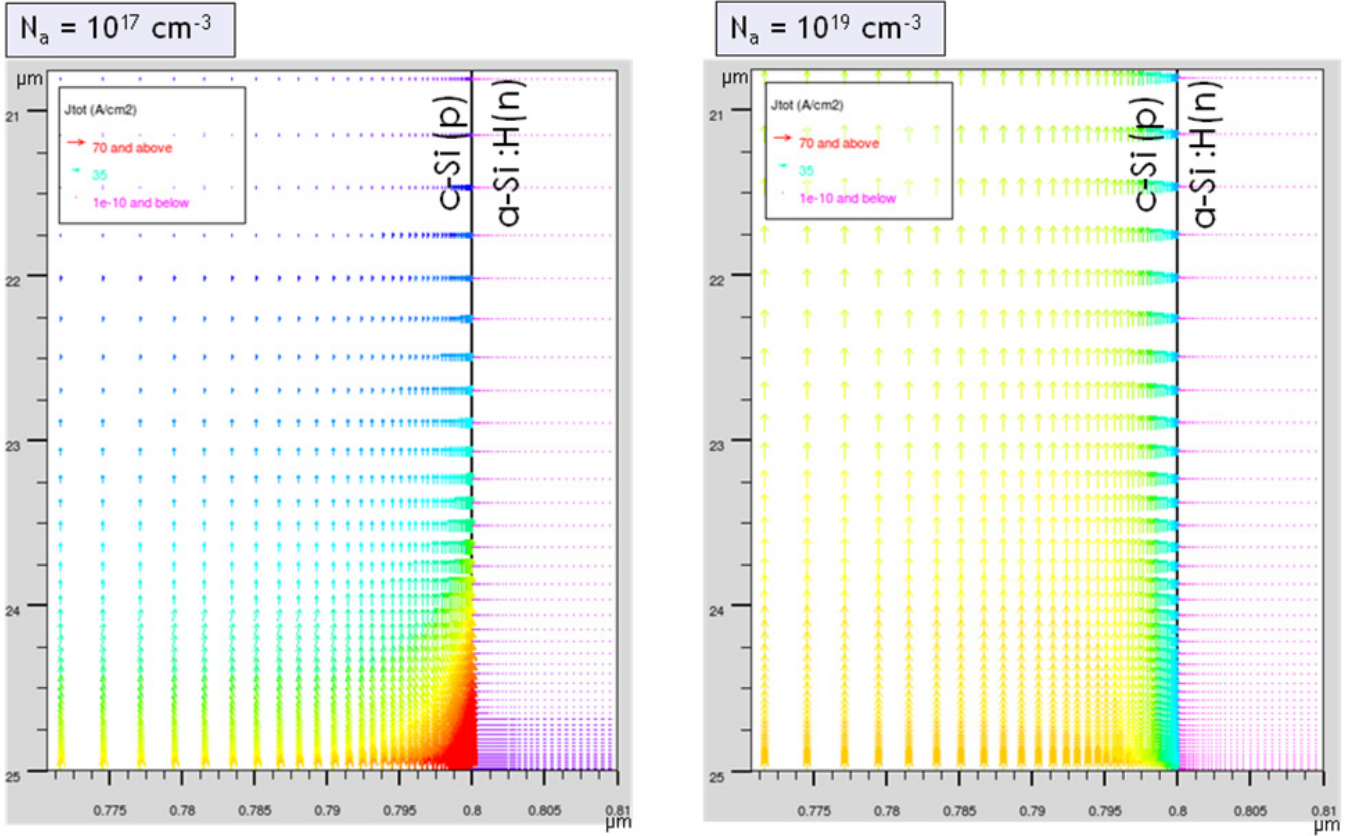
At low doping concentration ( $N_a \leq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), the trend of the curves remains the same and  $I_{dark}$  decreases when  $N_a$  increases, which is a classical behavior in a  $p-n$  junction. A change in the slope of the curves can be observed, which indicates two current regimes: at high forward bias ( $V \geq 0.5 \text{ V}$ ), the  $I_{dark}(V)$  curves can be fitted by the expression  $I_{dark} = I_0 \exp(qV/kT)$  as shown in Figure 4, which corresponds to an ideal diode behavior with a diffusion current. The values of  $I_0$  deduced from these fits are found inversely proportional to  $N_a$ , which explains the variations of the  $V_{oc}$  previously described in this range of  $N_a$ . At low forward bias, the dark current seems to be dominated by a recombination/generation current in the



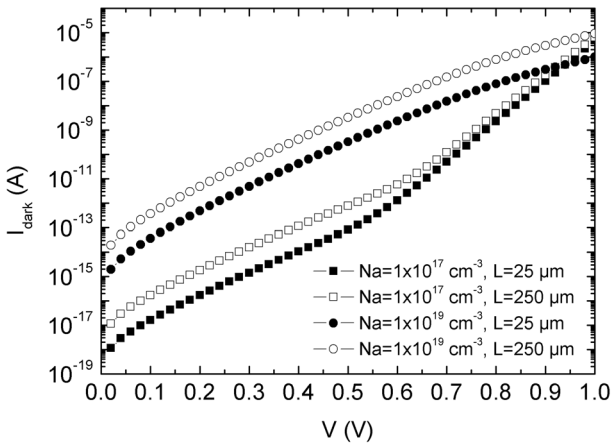
**Fig. 5.** Forward dark current characteristics  $I_{dark}(V)$  for various values of the defect density  $N_{defect}$  in the a-Si:H layer and a given doping density  $N_a$  in the c-Si( $p$ ) core equal to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

a-Si:H layer. At high doping density ( $N_a > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), no part of the  $I_{dark}(V)$  characteristic at forward bias can be fitted by the previous exponential law and the recombination current in the a-Si:H shell becomes predominant all over the forward bias range. This is illustrated in Figure 5 where  $I_{dark}(V)$  characteristics are calculated for various defect density  $N_{defect}$  in the a-Si:H layer and a given value of  $N_a$  equal to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . It can be observed that the dark current in the wire decreases when  $N_{defect}$  increases.

The heavy drop in  $V_{oc}$  at high doping density of the c-Si( $p$ ) core is directly related to a strong increase of the dark current which, at such  $N_a$  values, mainly becomes a recombination current in the defect-states rich a-Si:H layer. However, according to Figure 3b, this behavior is much more pronounced for the radial junction than for the planar one (it has to be reminded that this comparison is presented for the same illuminated area in both structures). A mapping of the dark current components near the c-Si( $p$ )/a-Si:H( $n$ ) heterointerface of the single wire is presented in Figure 6 for  $N_a = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_a = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . It can be observed that for the lowest  $N_a$  value, most of the current is concentrated at the bottom interface of the structure whereas it is homogeneously spread all over the junction for  $N_a = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Simulations have shown that this difference in the current distribution appears around  $N_a = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Consequently, the active junction surface that really contributes to the dark current becomes wider when  $N_a$  increases and it is expected that the ratio between the radius  $R$  of the wire (related to the illuminated area) and the wavelength  $L$  (related to the  $p-n$  junction) will affect the photovoltaic performance of the wire solar cell as soon as high doping density in the core is reached. This is also illustrated in Figure 7 where the dark current characteristics are plotted for two wavelength values  $L = 25 \mu\text{m}$  and  $L = 250 \mu\text{m}$ . For  $N_a = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , the high forward bias dark current does not depend on the wavelength



**Fig. 6.** Mapping of the dark current density distribution near the c-Si(p)/a-Si:H(n) heterointerface of the wire for  $N_a = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_a = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Most of the current is concentrated at the bottom interface for the lowest value of  $N_a$  whereas it is homogeneously spread all over the  $p$ - $n$  junction for the highest one.

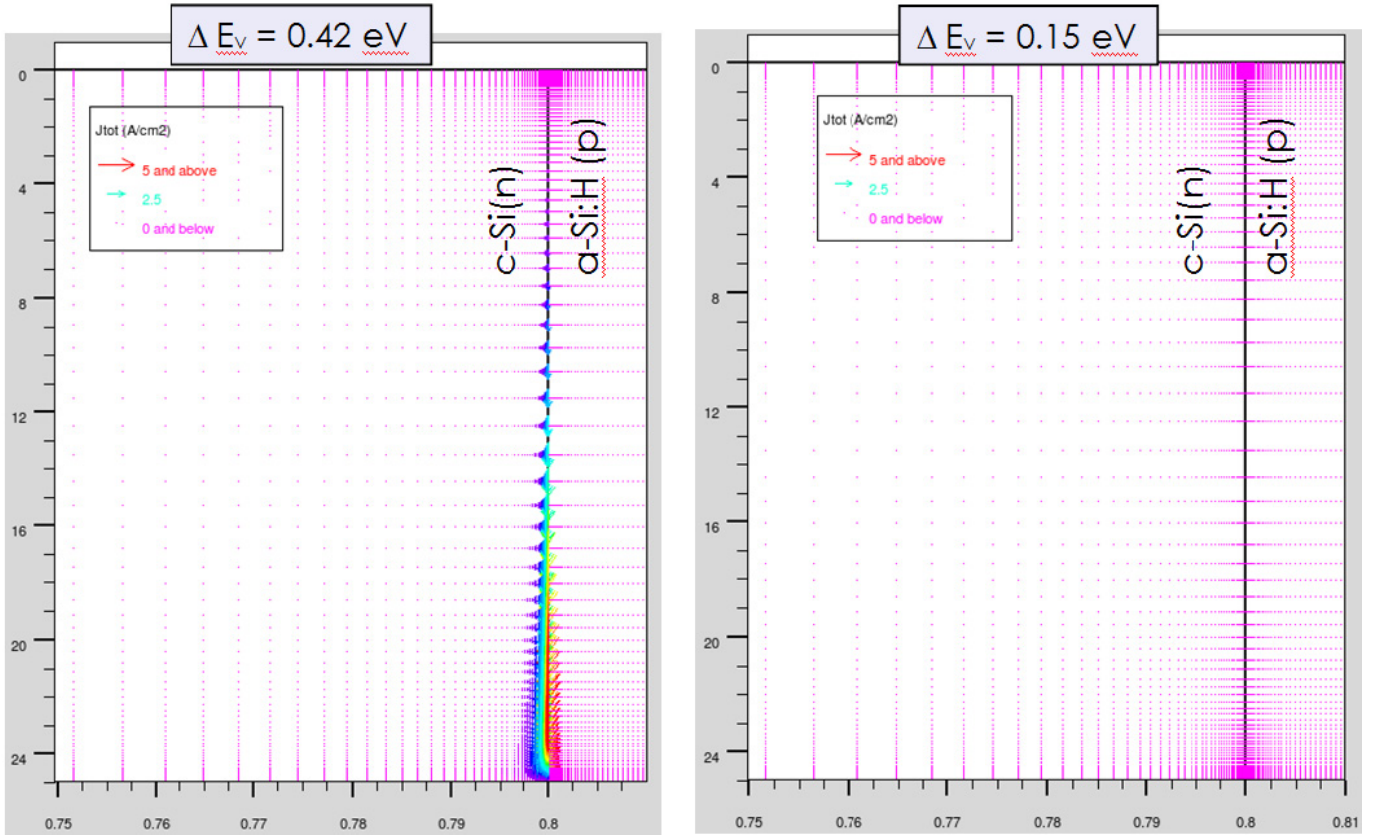


**Fig. 7.** Forward dark current characteristics  $I_{\text{dark}}(V)$  for two wirelength values ( $L = 25 \mu\text{m}$  and  $L = 250 \mu\text{m}$ ) at  $N_a = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_a = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

whereas it increases with  $L$  for  $N_a = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  due to an homogeneous current distribution all over the wirelength. Thus, at high values of  $N_a$ , we should obtain a comparable decrease in  $V_{oc}$  between a planar and a radial junction for an aspect ratio (ratio between the illuminated

area and the junction area) of the wire equal to 1. In the wire structures we have studied, the junction area is bigger than the illuminated area (ratio  $R/L$  much smaller than 1) such that the drop in  $V_{oc}$  with an increasing doping density is much more pronounced for the single-wire cell than for the planar one.

At low doping density, the current is dominated by the minority carriers diffusion and it mainly runs through a small active surface of the junction at the bottom of the structure as shown in Figure 6. This specific behavior seems to be related to the presence of a highly conductive electron interface layer at the c-Si(p) surface. Indeed, the band offsets between a-Si:H and c-Si can provide a strong band bending which results in a strong inversion layer at the c-Si surface [11–13]. For c-Si(p)/a-Si:H(n) structures, it has been shown from numerical calculations that the inversion layer occurs even at low values of the conduction band offset  $\Delta E_c$  and that the electron concentration in the interface region of c-Si strongly increases with  $\Delta E_c$  as soon as  $\Delta E_c \geq 0.1 \text{ eV}$  [12]. In the case of c-Si(n)/a-Si:H(p) structures, a lower limit of the valence band offset  $\Delta E_v$  has been found equal to 0.25 eV [13] such that  $\Delta E_v$  can be varied in a wider range than  $\Delta E_c$  to observe or not an interface inversion layer. Thus, in



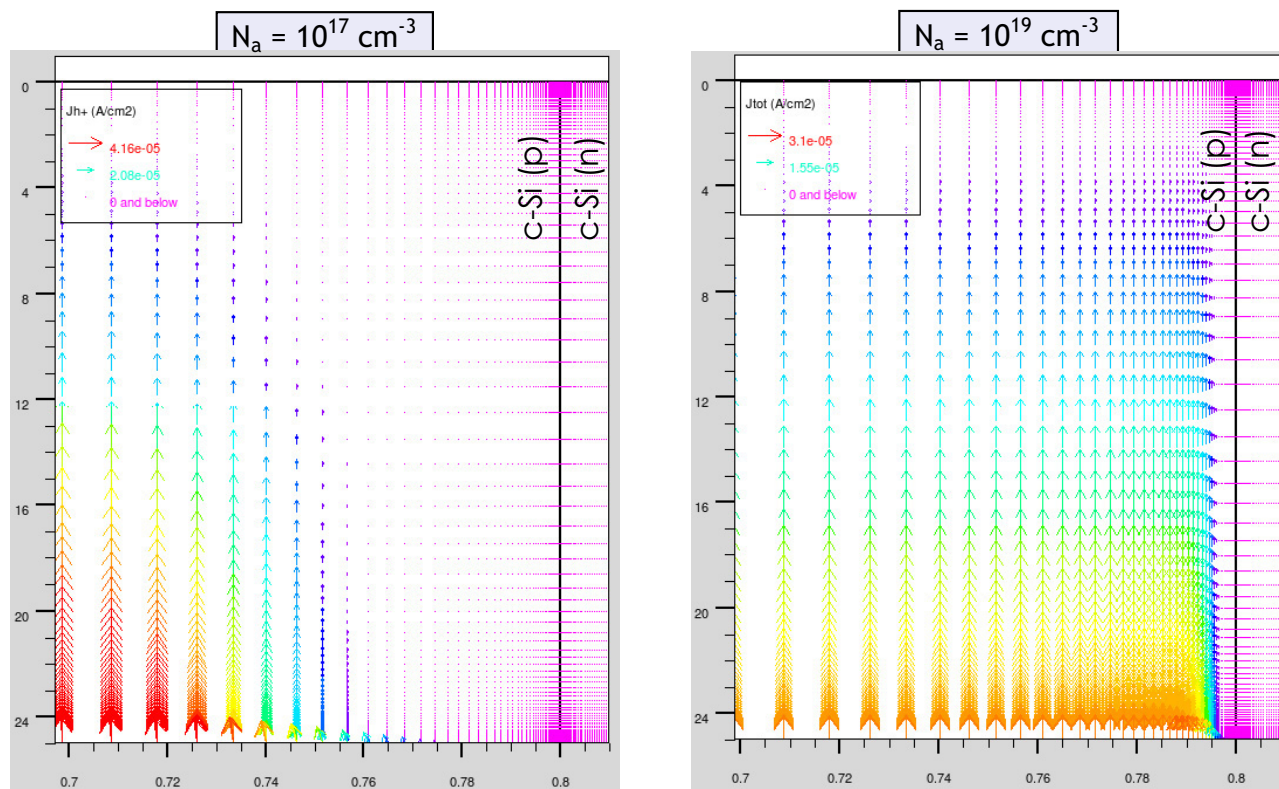
**Fig. 8.** Mapping of the dark current density distribution near the c-Si(n)/a-Si:H(p) heterointerface of the wire with  $\Delta E_v = 0.42$  eV and  $\Delta E_v = 0.15$  eV. For the highest value of  $\Delta E_v$ , most of the current is concentrated at the bottom interface in the crystalline core. For  $\Delta E_v = 0.15$  eV, an homogeneous current distribution is obtained all along the heterointerface.

order to establish a link between the current distribution at the wire heterointerface and the presence-or not of an inversion surface layer, we have made some calculations on a c-Si(n)/ a-Si:H(p) radial cell for different values of the valence band offset. A mapping of the dark current components near the c-Si(n)/a-Si:H(p) interface is given in Figure 8 for  $\Delta E_v = 0.42$  eV, and  $\Delta E_v = 0.15$  eV. It can be observed that the current distribution is homogeneous along the wire for  $\Delta E_v = 0.15$  eV whereas it is concentrated at the bottom of the cell for  $\Delta E_v = 0.42$  eV which can be explained by a charge accumulation in the inversion layer at the interface. Furthermore, calculations performed on a single wire crystalline homojunction also show an homogeneous current distribution all along the wire interface whatever the doping density in the *p*-type core as shown in Figure 9. The  $I_{dark}(V)$  characteristics follow the exponential law given above with a dependence on the wirelength (not shown here). To come back to our c-Si(p)/a-Si:H(n) wire structures, high values of the doping density in the crystalline core lead to a modification of the band bending such that no strong inversion layer occurs. An homogeneous current distribution is thus observed along the wire for  $N_a \geq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Further studies have to be done to explain more precisely the location of the “hot spot” at the bottom of the interface

in the case of a non homogeneous current distribution. In particular, the geometry and position of the contacts can play a important role in that feature.

## 4 Conclusion

We have studied the potential performance of a single c-Si(p)/a-Si:H(n) wire based solar cell through 2D numerical modelling. We have noticed in particular a drastic drop of the open-circuit voltage when the *p*-type doping density  $N_a$  of the wire core increases beyond an optimum value equal to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . This loss in  $V_{oc}$  is linked to an increase of the dark current with  $N_a$ , the transport in the forward bias region being dominated by recombination current in the a-Si:H layer at high values of  $N_a$ . Moreover, the decrease in  $V_{oc}$  is less pronounced for an equivalent planar c-Si(p)/a-Si:H(n) heterojunction, the illuminated area of the planar and the radial modelled structures being the same. This difference can be explained by a dependence of the dark current in the wire with the wirelength. Thus, for  $N_a \geq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  the wire based solar cell performance strongly depend on the ratio between the radius, which is linked to the illuminated area, and the wirelength, which is related to the *p-n* junction area. In conclusion, this study shows that the doping density  $N_a$  of the c-Si core should



**Fig. 9.** Mapping of the dark current density distribution near the interface of a silicon crystalline homojunction wire with a doping density of the core  $N_a = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_a = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

be kept below an optimum value of  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and that any VLS catalyst which introduces a higher  $p$ -type doping density in the core should be avoided.

This work has been supported by French Research National Agency (ANR) through Habitat intelligent et solaire photovoltaïque program (Projet Siflex No. ANR-08-HABISOL-010).

## References

1. M. Law, J. Goldberger, P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 83 (2004)
2. B.M. Kayes, H.A. Atwater, N.S. Lewis, *J. Appl. Phys.* **97**, 114302 (2005)
3. L. Tsakalacos, J. Balch, J. Fronheiser, B.A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233117 (2007)
4. B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C.M. Lieber, *Nature* **449**, 885 (2007)
5. T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, S. Christiansen, *Nanotechnology* **19**, 295203 (2008)
6. M. Kelzenberg, S. Boettcher, J. Petykiewicz, D.B. Turner-Evans, M.C. Putman, E.L. Warren, J.M. Spurgeon, R.M. Briggs, N.S. Lewis, H.A. Atwater, *Nat. Mater.* **9**, 239 (2010)
7. R.S. Wagner, C.W. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964)
8. D.E. Perea, J.E. Allen, S.J. May, B.W. Wessels, D.N. Seidman, L.J. Lauhon, *Nano Lett.* **6**, 181 (2006)
9. V. Schmidt, J.V. Wittemann, U. Gösele, *Chem. Rev.* **110**, 361 (2010)
10. *ATLAS Users' Manual* (Silvaco International, 2010)
11. J.P. Kleider, A.S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162101 (2008)
12. J.P. Kleider, Y.M. Soro, R. Chouffot, A.S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas, J. Damon-Lacoste, D. Eon, P.J. Ribeyron, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2641 (2008)
13. O.A. Maslova, J. Alvarez, E.V. Gushina, W. Favre, M.E. Gueunier-Farret, A.S. Gudovskikh, A.V. Ankudinov, E.I. Terukov, J.P. Kleider, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 252110 (2010)

# Nanowire solar cells using hydrogenated amorphous silicon: A modeling study

D. Diouf\*, I. Ngo, J.-P. Kleider, M. Gueunier-Farret, and J. Alvarez

Laboratoire de Génie Electrique de Paris (L.G.E.P.), UMR 8507, CNRS-SUPELEC-UPMC, Université Paris-Sud 11, 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Received 17 October 2011, accepted 24 January 2012  
Published online 27 March 2012

**Keywords** amorphous silicon, modeling, nanowire

\* Corresponding author: e-mail djicknoum.diouf@lgep.supelec.fr, Phone: +33 -(0)1 69 85 16 33, Fax: +33 -(0)1 69 41 83 18

An interesting example of device combining amorphous material and nano- or microstructure is the wire solar cell. Solar cells based on silicon nano- or microwires have attracted much attention as a promising path for low cost photovoltaic technology. The key point of this structure is the decoupling of the light absorption from the carriers collection. In this work, we use numerical modeling to study two types of radial junction structures: (i) a p–n heterojunction for which p- or n-type crystalline silicon (c-Si) wires are covered by a conformal n- or p-doped amorphous silicon (a-Si:H) thin layer and (ii) thin film a-Si:H p–i–n radial structures realized by conformal covering on thinner c-Si wires. In the first structure, the a-Si:H layer is

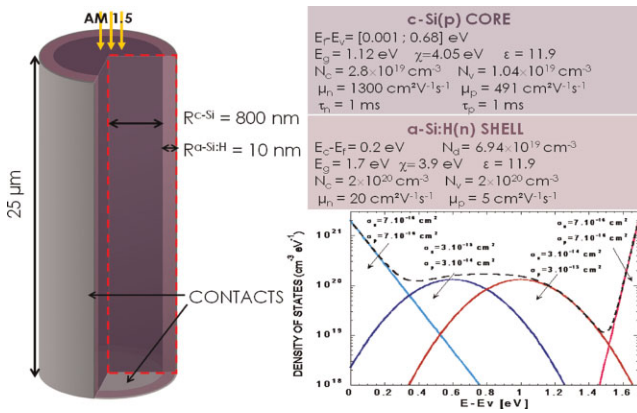
only intended to form the heterojunction and light absorption takes place in the c-Si wires, whereas in the second one, the absorber material is the a-Si:H i-layer and its thickness can be optimized to facilitate the carrier separation and collection. The potential of those both types of Si wires based solar cells will be compared according to the structure design and material properties. Furthermore, the sensitivity of the a-Si:H p–i–n radial cells to the light-soaking effect, i.e., the increase of deep defect density resulting from the breaking of weak silicon bonds, will be studied and compared to what is commonly observed on classical a-Si:H planar p–i–n cells.

© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

**1 Introduction** The wire architecture attracted much interest in recent years for photovoltaic applications [1–5]. The radial p–n junction obtained with the cylindrical structure allows one to decouple light absorption along the wire axis and the minority carrier collection along the radial direction. The wire dimensions are tuneable with such architecture and cost production can be reduced because less material with lower quality is required and the deposition process can be done at low temperature [6]. Conversion efficiency of 17% is predicted with radial p–n silicon heterojunction nanowires that consist in p-type crystalline silicon (c-Si) wires covered by a conformal n-doped amorphous silicon (a-Si:H) thin layer [7]. The most current fabrication method is the vapor liquid solid method assisted by a catalyst growth [8, 9]. One possible catalyst is aluminum. However, aluminum can induce strong p-type doping in c-Si due to diffusion during the growth process. The influence of this high dopant concentration in the crystalline silicon core on the device performance of c-Si/a-

Si:H heterojunction wire solar cells is first studied. In a second part, we focus on p–i–n a-Si:H wire solar cells and determine the optimal configuration for electrical transport and carrier collection. Simulations are performed with 2&3 D ATLAS Silvaco software that allows both c-Si and a-Si:H to be modeled [10].

**2 Modeling of c-Si/a-Si:H heterojunction nanowire solar cells** The design of the heterojunction nanowire solar cell used for our numerical simulations is shown in Fig. 1. We consider a wire length,  $L_{\text{wire}}$ , of 25  $\mu\text{m}$ , with a p-type doped c-Si core of radius  $R^{\text{c-Si}} = 0.8 \mu\text{m}$  surrounded by a 10 nm thick layer of n-doped a-Si:H. Two contacts are defined, one at the bottom of the structure on the crystalline base and another one around the wire on the amorphous layer. Keeping the same wire dimensions and material parameters (Fig. 1), we calculated  $I(V)$  characteristics under AM 1.5 illumination for various values of the c-Si doping concentration,  $N_{\text{a}}$ . The same calculations have also been



**Figure 1** (online color at: www.pss-a.com) (n) a-Si:H/(p) c-Si wire heterojunction showing the 2D cross-section. The c-Si core and a-Si:H shell properties are indicated, along with the density of states in the a-Si:H shell. At the bottom contact, surface recombination velocities  $S_p = 10^7$  cm/s and  $S_n = 50$  cm/s were taken for holes and electrons, respectively. Flat band conditions are imposed on the a-Si:H outer shell surface.

performed for a planar structure consisting in 10 nm thick n-type a-Si:H on 25  $\mu$ m thick p-type c-Si with the same corresponding material properties.

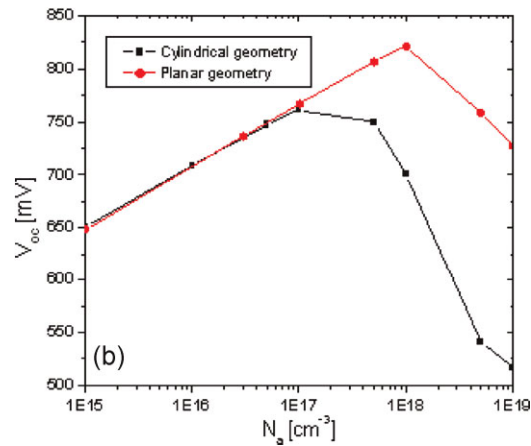
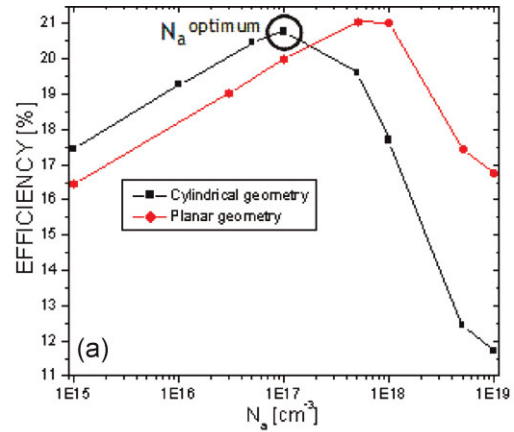
In Fig. 2 we present the simulation results. The efficiency increases like  $\log(N_a)$  as  $N_a$  increases. Beyond an optimum value of around  $10^{17}$  cm $^{-3}$ , the efficiency strongly decreases. A heavy drop in the open circuit voltage,  $V_{OC}$ , is also observed beyond this optimum. The short circuit current,  $I_{SC}$  (not shown here) remains constant for all considered  $N_a$  values. So, the drop in efficiency is due mainly to the drop in  $V_{OC}$ . The same observations can be done for the planar structure. However, the drops in  $V_{OC}$  and in efficiency are less important than in the wire case.

To explain the observed evolution of  $V_{OC}$ , we remind that  $V_{OC}$  depends on both dark- and photocurrent and can be written as

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_0}\right), \quad (1)$$

where  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  the temperature,  $q$  the unit charge,  $n$  the diode ideality factor, and  $I_0$  the saturation value of the dark current,  $I_{dark}$ . Since  $I_{SC}$  remains constant, the variation in  $V_{OC}$  is related to the dark current. In Fig. 3,  $I_{dark}$  is plotted against the applied bias,  $V$ , for various values of  $N_a$ .

At low doping concentration, there is a change of slope around 0.5 V, which defines two current regimes. At low forward bias,  $I_{dark}$  is dominated by recombination in the a-Si:H layer and  $n > 1$ . At high forward bias, the curve exhibits an ideal diode behavior and  $n = 1$ .  $I_{dark}$  is then inversely proportional to the doping concentration as expected in the diffusion theory. As a consequence,  $V_{OC}$  increases like  $\log(N_a)$ , and so does the efficiency. At high doping concentration,  $I_{dark}$  does not exhibit an ideal diode



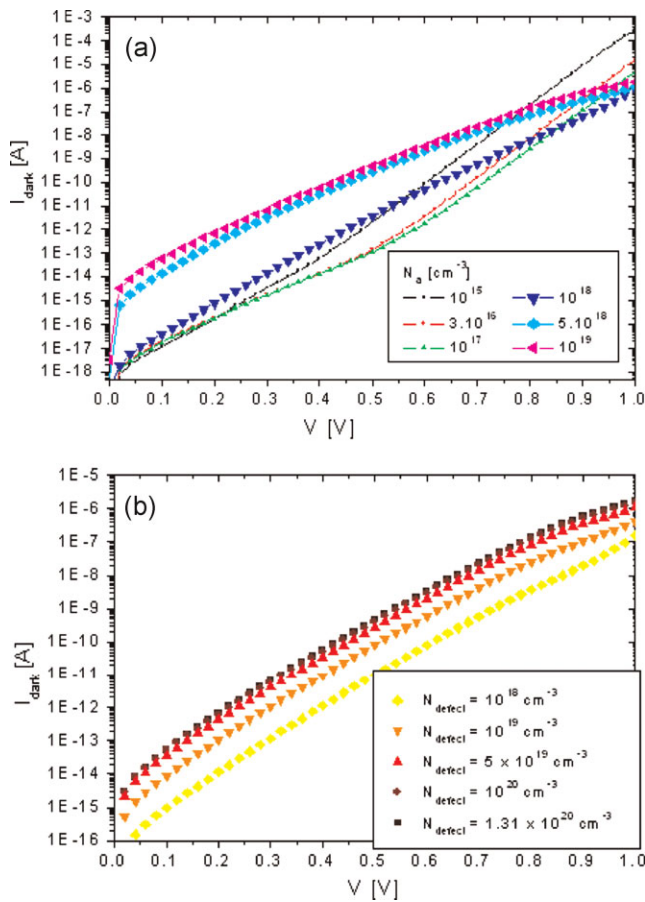
**Figure 2** (online color at: www.pss-a.com) Efficiency (a) and open circuit voltage (b) as a function of the p-type doping concentration in the c-Si core.

behavior anymore. Like in the case of low doping concentration at low forward bias,  $I_{dark}$  becomes dominated by the recombination current in the a-Si:H layer. In order to make this clear, we changed the defect concentration in a-Si:H while keeping the c-Si doping concentration at  $10^{19}$  cm $^{-3}$ . As can be seen in Fig. 3b the shape of the curves remains the same but they are shifted to higher current values when the defect concentration is increased.

As noted above, the drop in  $V_{OC}$  observed when increasing  $N_a$  is more pronounced for the wire structure as compared to the planar one. This is because at large  $N_a$  the whole junction area contributes to the dark current in the wire structure, which is thus enhanced by a ratio  $(2L_{wire}/R^{c-Si})$  as compared to that of the planar structure.

Thus, we can conclude that using aluminum as a catalyst for the formation of the silicon heterojunction nanowires, which induces high  $N_a$  ( $\approx 10^{19}$  cm $^{-3}$ ), will strongly limit the efficiency of c-Si/a-Si:H heterojunction nanowire solar cells.

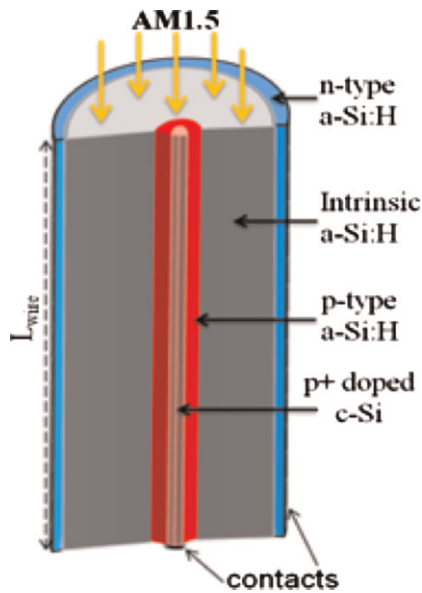
**3 Modeling of p-i-n a-Si:H nanowire solar cells** In this part, we focus on the nanowire structure using the a-Si:H material to form p-i-n radial junctions. We introduce an undoped, so-called intrinsic layer (i-layer)



**Figure 3** (online color at: [www.pss-a.com](http://www.pss-a.com)) Dark current as a function of the applied bias. In (a) the defect concentration in a-Si:H is kept constant while the doping concentration in c-Si is varied. In (b) the c-Si core doping concentration is set at  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  while the defect concentration in the a-Si:H shell is varied.

between the p- and n-doped layers, where most carriers will be generated and the space region is created by the doped layers. The performance of such structures strongly depends on the quality of the i-layer. In 1D standard p-i-n a-Si:H structures, an i-layer thickness around 400 nm is found to be the best trade-off between absorption and carrier collection. With the cylindrical structure, the absorption in the i-layer is expected to be more important than for the planar p-i-n structure. The wire dimensions (i-layer thickness and wire length) can be also optimized [6]. A sketch of the nanowire structure simulated here is shown in Fig. 4.

The central core (10 nm radius) is modeled by heavily doped c-Si. This region does not contribute to the photocurrent, and in practice it could also be replaced by a metal core. We study two a-Si:H nanowire configurations. The first one named n-core is composed by a central n-doped c-Si surrounded by an n-doped a-Si:H layer, an i a-Si:H layer and finally a p-doped a-Si:H layer. The second one named p-core is composed by a central p-doped c-Si surrounded by a



**Figure 4** (online color at: [www.pss-a.com](http://www.pss-a.com)) Design structure of the p-core a-Si:H nanowire structure.

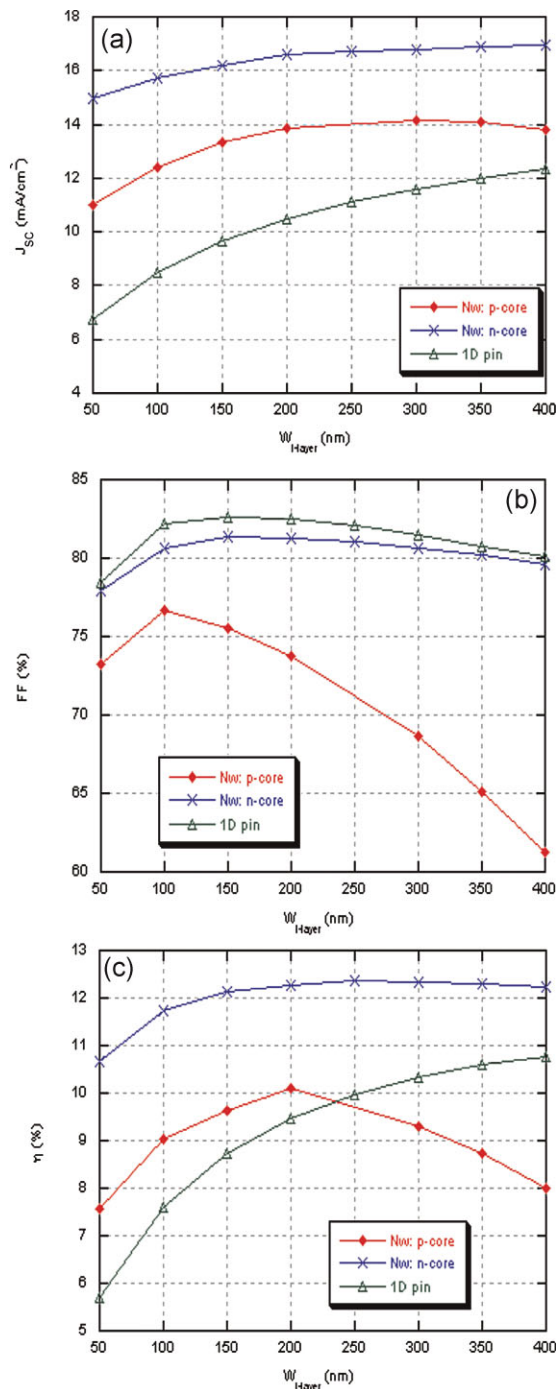
p-doped a-Si:H layer, an i a-Si:H layer and finally an n-doped a-Si:H layer. The doped a-Si:H layers are taken very thin (10 nm) and their parameters are extracted from experimental measurements [11]. Two contacts are defined, one at the bottom of the structure on the heavily doped c-Si and another at the external doped a-Si:H outer shell surface around the nanowire. Optimization studies of these nanowires are performed by varying the i-layer thickness, wire length and deep defect density in the i-layer. We also study the light soaking degradation.

### 3.1 Influence of the i-layer thickness, $W_{i\text{-layer}}$

The i-layer thickness is varied from 50 to 400 nm for both types of nanowire structures. Results are also shown for the standard 1D planar p-i-n structure using same material parameters. Figure 5 shows the impact on  $J_{SC}$ , the fill factor (FF) and the efficiency. When the i-layer thickness increases, the absorption also increases, resulting in improved  $J_{SC}$  as we can see in Fig. 5. We can also notice that compared to the 1D structure  $J_{SC}$  is enhanced in the nanowire structures. For  $W_{i\text{-layer}} = 350 \text{ nm}$ ,  $J_{SC}$  is  $12 \text{ mA cm}^{-2}$  in the planar 1D structure, while it reaches  $14.1 \text{ mA cm}^{-2}$  in the p-core nanowire structure and  $16.9 \text{ mA cm}^{-2}$  in the n-core nanowire structure. The influence of the i-layer thickness on the carrier collection is shown in Fig. 5a. For the n-core nanowire structure and the 1D structure, high FF values up to 80% are obtained with slight variation of the FF: this reflects a good carrier collection in these two cases. For the p-core nanowire structure, FF strongly decreases beyond 100 nm due to worse carrier collection in this case.

The efficiency varies from 10.66% for 50 nm thick i-layer to 12.3% for 300 nm thick i-layer. The efficiency of





**Figure 5** (online color at: [www.pss-a.com](http://www.pss-a.com)) Short circuit current (a), fill factor (b) and efficiency (c) of both types of nanowires (Nw) and of the 1D p-i-n planar structure as a function of the i-layer thickness. The wire length was  $L_{wire} = 25 \mu\text{m}$ .

the p-core nanowire structure increases with  $W_{i-layer}$  and reaches his maximum value of 10.1% at 200 nm i-layer thickness. Beyond this maximum value, the efficiency decreases due to poor carrier collection. For the 1D standard p-i-n structure, the efficiency increases as expected with  $W_{i-layer}$

and reaches 10.8% at 400 nm which is consistent with experimentally results [12].

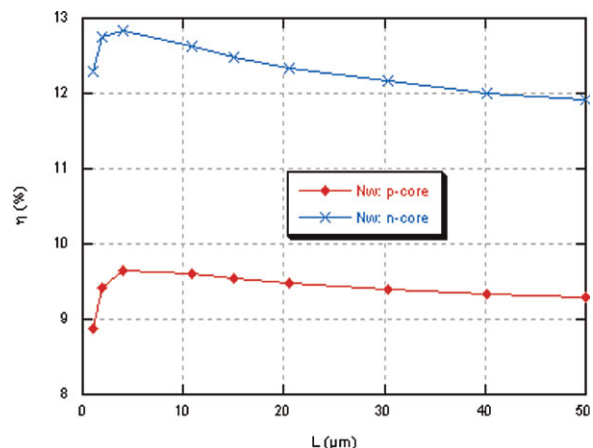
These results show that we obtain better performances with the n-core nanowire. The advantage of the n-core is a specific effect of the wire geometry: electrical field is enhanced towards the core. So, electrical field profile is favored in the n-core nanowire structure as compared to the p-core nanowire structure.

**3.2 Influence of the wire length,  $L_{wire}$**  The wire length is varied here.  $J_{SC}$  increases and reaches his maximum value  $J_{SC,max}$  at about  $10 \mu\text{m}$ . However 90% of  $J_{SC,max}$  is already obtained for a length of  $1 \mu\text{m}$ . The evolution of  $J_{SC}$  is related to the fact that the absorption decreases sharply as the wire length increases.  $V_{OC}$  decreases as the wire length increases mainly due to an increase of the dark current, as expected from Eq. (1).

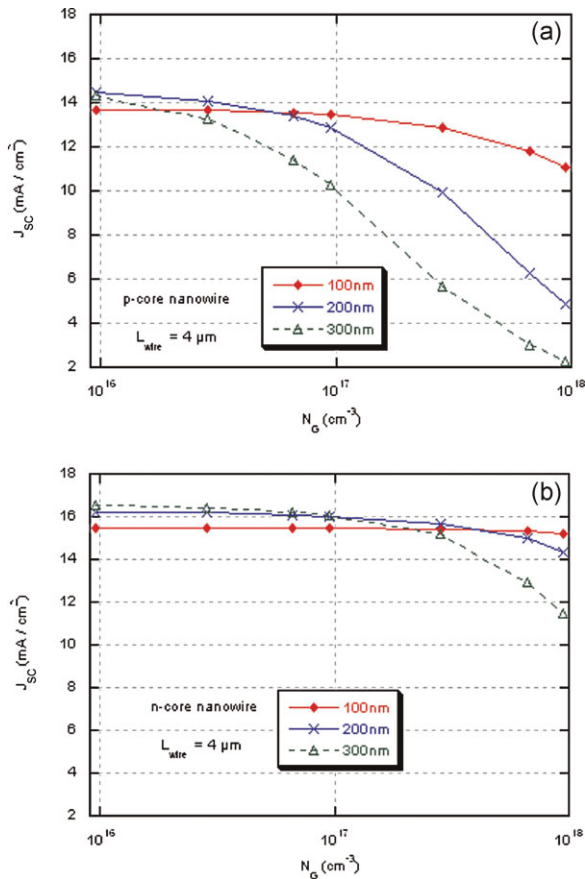
These variations of FF and  $J_{SC}$  yield the efficiency curves shown in Fig. 6. It is worth emphasizing that the efficiency of the nanowire structures does not strongly depend on the wire length. A length of only  $1 \mu\text{m}$  already provides 90% of the maximum reachable efficiency. We can also notice that the n-core nanowire structure gives much better results than the p-core structure.

**3.3 Influence of the light-soaking** In p-i-n a-Si:H structures, it is well known that light-soaking results in a degradation of the solar cell performance that is mainly related to an increase of the deep defect density in the i-a-Si:H layer.

To simulate this effect, we increased the density of defects in the Gaussian distribution of deep defects,  $N_G$ , in the i-layer. Increasing  $N_G$  yields to higher recombination in the i-layer. In Fig. 7, we show that  $J_{SC}$  decreases as  $N_G$  increases. We can also notice that the light-soaking effect is more important with thicker i-layer. Also, the impact of the light-soaking effect is more detrimental with the p-core nanowire structure, due to a less favorable electric field



**Figure 6** (online color at: [www.pss-a.com](http://www.pss-a.com)) Evolution of the efficiency of the p-core and n-core nanowire structures when the wire length is varied.  $W_{i-layer} = 300 \text{ nm}$ .



**Figure 7** (online color at: [www.pss-a.com](http://www.pss-a.com)) Impact on the short circuit current of the p-core (a) and n-core (b) nanowire structures when the deep Gaussian defect density  $N_G$  (cm<sup>-3</sup>) is varied for 100, 200, and 300 nm thick i-layer.  $L_{wire} = 4 \mu\text{m}$ .

profile. In experimental p–i–n a-Si:H 1D solar cells, light soaking results in a relative efficiency loss of about 20%. This can be simulated by increasing  $N_G$  from  $10^{16}$  to  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. In comparison, for the same increase in  $N_G$ , the nanowire structures with a 100 nm thick i-layer exhibit a smaller loss in efficiency. For the n-core structure, efficiency decreases from 12.5 to 11.1% (11.3% relative loss). For the p-core structure, efficiency decreases 10.5–8.9% (16.3% relative loss).

Taking into account this light soaking effect, the use of n-core nanowire structures with thickness around 100 nm is recommended.

**4 Conclusions** In this paper, we have modeled the radial c-Si/a-Si:H heterojunction solar cells and the radial p–i–n a-Si:H solar cells. Results show that the use of aluminum catalyst for the formation of the c-Si/a-Si:H heterojunction nanowires that induces high doping concentration in the p-type c-Si core ( $N_a \approx 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) is a strong limiting factor of the solar cell performance yielding efficiencies below 12%. For radial p–i–n a-Si:H solar cells, results show that the n-core nanowire structure can give better performances than the p-core nanowire structure and the standard 1D structure. We found that the wire length of a-Si:H nanowires is not a critical parameter. We also showed that the n-core wire structure is more robust against light-soaking than the planar 1D and p-core wire structures.

**Acknowledgements** This work has been supported by the French Research National Agency (ANR) through Habitat intelligent et solaire photovoltaïque program (projet SiFlex no. ANR-08-HABISOL-010).

## References

- [1] B. M. Kayes, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *J. Appl. Phys.* **97**, 114302 (2005).
- [2] B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233117 (2007).
- [3] T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andra, F. Falk, E. Ose, and S. Christiansen, *Nanotechnology* **19**, 295203 (2008).
- [4] V. Sivakov, G. Andrä, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, and S. H. Christiansen, *Nano Lett.* **9**, 1549 (2009).
- [5] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber, *Nature* **449**, 885 (2007).
- [6] M. D. Kelzenberg, M. A. Filler, B. M. Kayes, M. C. Putnam, D. B. Turner-Evans, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, in: *Proceedings of the 33rd IEEE PVSC*, San Diego, CA, USA, 2008, pp. 1–10.
- [7] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, *Nature Mater.* **9**, 239 (2010).
- [8] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- [9] B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 103110 (2007).
- [10] User's manual for ATLAS from Silvaco International, version 5.12.1.
- [11] Y. M. Soro, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud, May 2010.
- [12] J. Meier, S. Dubail, S. Golay, U. Kroll, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, J. Dubail, and A. Shah, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74**, 457 (2002).

SiliconPV: 17-20 April 2011, Freiburg, Germany

## Development of Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunction (IBC Si-HJ) Solar Cells

Desrues Thibaut<sup>a</sup>, De Vecchi Sylvain<sup>a</sup>, Souche Florent<sup>a</sup>, Diouf Djicknoum<sup>b</sup>,  
Muñoz Delfina<sup>a</sup>, Gueunier-Farret<sup>b</sup> Marie, Kleider Jean-Paul<sup>b</sup>, Ribeyron Pierre-  
Jean<sup>a</sup>

<sup>a</sup>INES-CEA, 50 Avenue du Lac Léman, BP332, F-73310 Le Bourget du Lac, France

<sup>b</sup>LGEP, CNRS UMR8507; SUPELEC; Univ Paris-Sud ; UPMC Univ Paris 06 ; 11 rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

---

### Abstract

This study deals with the development and optimization of Interdigitated Back Contact (IBC) Silicon Heterojunction (Si-HJ) solar cells based on n-type crystalline silicon (c-Si) substrates. Both one-dimensional (1D) and 2D aspects of IBC Si-HJ cells are explored in this work. Rear Emitter (RE) Si-HJ cells are fabricated to study the influence of the emitter stack on 1D resistive losses. It is shown that the rear emitter stack has to be carefully designed to maintain a high surface passivation level without inducing series resistance ( $R_{Series}$ ). On IBC Si-HJ structures, the influence of 2D features such as emitter contact fraction are confirmed both experimentally and by modeling. Using the screen printing technology, 25 cm<sup>2</sup> IBC Si-HJ structures have been fabricated with an efficiency of 15.7%.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of SiliconPV 2011.

*Keywords: Silicon solar cells, Heterojunctions, Back contact*

---

### 1. Introduction

Conventional IBC solar cells involve c-Si doped regions (homojunction technology) and reach experimentally more than 24% efficiency [1]. An alternative approach for IBC devices fabrication has been proposed in 2007 [2] by introducing the Silicon Heterojunction (Si-HJ) technology. Both the emitter and the Back Surface Field (BSF) of IBC Si-HJ devices are indeed fabricated with hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) layers. With this approach, IBC cells are expected to reach up to 26% efficiency [3]. Moreover, with the very high surface passivation level achievable with a-Si:H / c-Si heterojunctions, no point contact and thus less patterning steps should be necessary. This could simplify the heavy process of IBC cells and make those high efficiency devices cheaper to fabricate [3]. However

IBC Si-HJ solar cells performances are up to now mainly limited by a trade off between Fill Factor (FF) and Open Circuit Voltage ( $V_{OC}$ ) values. The rear emitter of such devices can be fabricated with an a-Si:H buffer layer between the a p-type a-Si:H layer and the crystalline substrate. Both experimental and modeling results show that this buffer layer may cause an enhancement of  $V_{OC}$  while decreasing FF values [3][4]. This trend can be considered as a 1D problem since it is also observed on planar devices (not IBC) having the emitter at the rear side [5]. Further resistive losses of IBC Si-HJ cells may be linked with a non-optimized rear geometry [5-6]. These 2D problems need also to be solved to reach high FF values on such devices. In this work we explore different ways to solve both 1D and 2D resistive losses and reach simultaneously high FF and  $V_{OC}$  values on IBC Si-HJ cells. We first fabricate and compare 25 cm<sup>2</sup> Si-HJ cells having the emitter stack located at the front (FE) or at the rear (RE) side (FIG.1). Then, an optimization of RE cells is done by studying the influence of the rear contact material and the buffer layer thickness. Finally, the influence of the contact geometry is tested on IBC Si-HJ solar cells fabricated either with metal masks [7] and/or screen-printing steps [6].

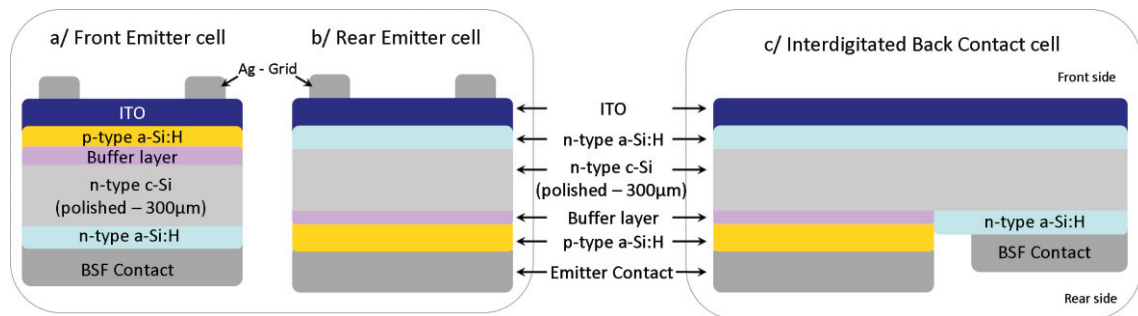


FIG. 1. Sketches of the different Si-HJ structures fabricated in this work.

## 2. Experimental

The whole study is performed on FZ n-type 4 inches polished wafers (300 µm, 1-5 Ω·cm). After a 30 s dip in HF (2%), a-Si:H layers are deposited in a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 13.56 MHz RF reactor at 200°C. SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are used as precursor gases. Different Transparent Conductive Oxides (TCO) are compared in this study: sputtered ITO (Indium Tin Oxide) and ZnO:B (Boron-doped Zinc Oxide) obtained by MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). On FE and RE cells, the front Ag-grid is screen printed on the ITO layer and 1 µm thick Al is sputtered on the rear. On IBC cells, the metallization is performed by Al evaporation through shadow masks. The rear side of IBC cells consists in interdigitated comb-shaped emitter and Back Surface Field (BSF) areas, patterned either by metallic masks or screen-printing steps. Laser scribing is used at the end of the process to separate 25 cm<sup>2</sup> cells from the 4 inch wafers. Table 1 shows the matrix of experiments for this study.

TABLE I. Experimental matrix of the study

Cell type	Buffer Layer Thickness	Emitter Contact	Emitter Contact Fraction
Front Emitter	0 to 7 nm	ITO	100%
Rear emitter	0 to 10 nm	ITO or ZnO:B	100%
IBC	0 to 4 nm	ZnO:B	64 to 100%

The band gap energy of the a-Si:H layers is determined by fitting the pseudo-dielectrical function obtained by spectroscopic ellipsometry measurements (using the Tauc-Lorentz model). Current-Voltage (J–V) characteristics are obtained at 25°C under AM1.5 illumination (1000 W.m<sup>-2</sup>). SunsVOC measurements [8] are performed to get the Pseudo Fill Factor (PFF) value of the fabricated devices, i.e. the FF value that could be obtained if there were no series resistance effects. The displayed data are an average of three different cells measurement for each condition. Based on our previous studies [9], the ATLAS software from Silvaco International is used to determine the influence of the emitter stack layers and geometry on the illuminated J-V curves of IBC Si-HJ cells.

### 3. Study of front and rear emitter Si-HJ cells

#### 3.1. Comparison of front and rear emitter Si-HJ cells

On Si-HJ cells a buffer layer between the c-Si substrate and the p-type a-Si:H emitter is typically used to enhance the surface passivation and thus  $V_{OC}$  values of Si-HJ cells. In this work we use an intrinsic a-Si:H material showing a conductivity ( $\sigma$ ) value below 10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup> in the dark and more than two orders of magnitude higher under illumination. Different behaviors can therefore be expected when the emitter stack is located at the front or the rear side of Si-HJ cells. FIG.2 shows the influence of the buffer layer thickness on  $V_{OC}$  and FF values for both devices. In this experiment the same ITO layer is used at the front and the rear side of the cells. These results clearly show a greater impact of the buffer layer thickness on resistive losses for RE cells than FE cells. When no buffer is used, almost the same FF and  $V_{OC}$  values are obtained. However the FF value decreases faster with the buffer thickness when the emitter is located at the rear – i.e. not illuminated – side of the device. The  $V_{OC}$  value is enhanced in both cases but slightly more for FE devices. This tends to prove that our buffer layer induces more conduction problems on RE cells. With this first approach, it appears difficult to reach at the same time high FF and  $V_{OC}$  values on RE devices. A specific optimization of the emitter stack has therefore to be done for RE cells, in a slightly different way than for FE cells.

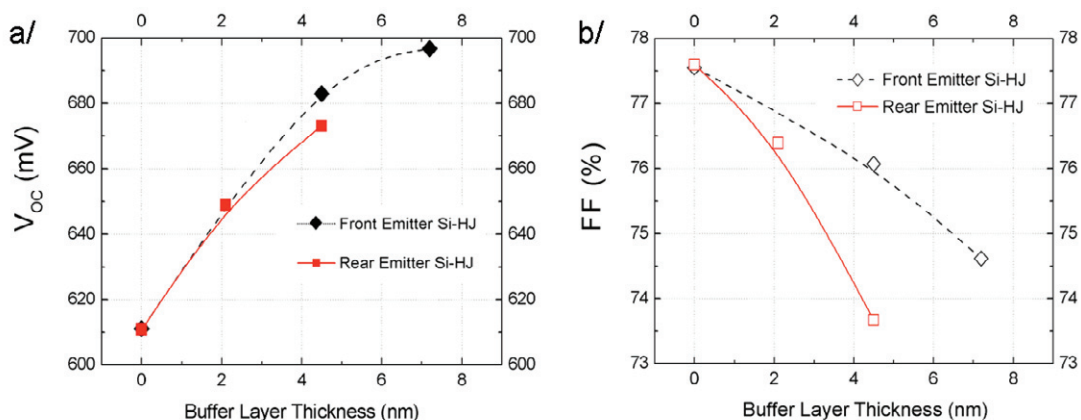


FIG. 2. Evolution of a/ the  $V_{OC}$  and b/ the FF value for different buffer layer thicknesses on FE and RE cells.

### 3.2. Optimization of RE Si-HJ cells

#### 3.2.1. Influence of the emitter contact material

The main advantage of RE cells compared to FE ones is the possibility to use different emitter contact materials with a wider choice of optical and electrical properties. FIG.3 presents the influence of the contact material (ITO and ZnO:B) on FF and  $V_{OC}$  values for RE cells, with respect to the buffer layer thickness.

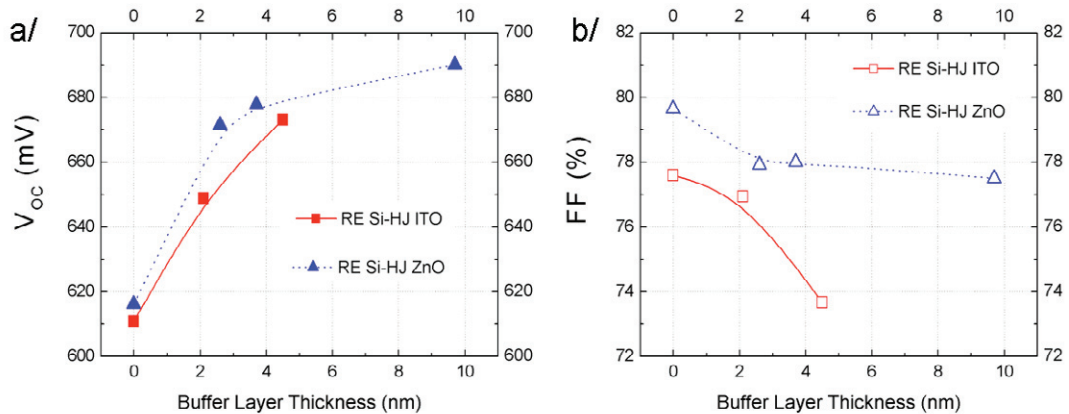


FIG. 3. Evolution of a/ the  $V_{OC}$  and b/ the FF value for different buffer layer thicknesses on RE cells having either a ZnO or ITO as emitter contact material.

The FF value is much less impacted by the buffer layer thickness with a ZnO:B contact compared to an ITO one. This contact material allows therefore the use of thicker buffer (up to 10 nm) with reduced FF losses (<2%). Moreover higher  $V_{OC}$  values are obtained with a ZnO:B contact, showing that this layer enhances the built-in voltage of the junction. Further study is needed to explain the origin of this behaviour, probably due to the deposition process and/or the electronic structure of the materials. This tends to prove that with an optimized contact material, reaching simultaneously high  $V_{OC}$  and FF values on RE devices is feasible.

#### 3.2.2. Influence of the rear buffer layer

To enhance the surface passivation level of Si-HJ cells, the emitter buffer layer has to be well designed. Its doping, thickness and bandgap energy ( $E_G$ ) may have a great influence on the cell efficiency [3-4]. The buffer layer is here studied by 1D modeling on RE devices. On FIG. 4, the impact of its thickness on the FF value and the band structure is observed up to 10 nm. High FF values are obtained in the simulation because our model does not include additional resistive losses that exist in experimental devices. These results use tunneling effect at the different interfaces. The p-type a-Si:H of our emitter stack shows experimentally a value of  $E_G=1.70$  eV. As shown in FIG. 4.a, the FF value decreases with the buffer layer thickness. But this trend strongly depends on the band gap energy of the buffer layer -  $E_G(i)$ . Assuming the same electronic affinity for the buffer and the emitter layers, the influence of the buffer layer thickness is slight if  $E_G(i)$  is lower than  $E_G(\text{emitter})$ . If  $E_G(i)$  is higher than  $E_G(\text{emitter})$ , we observe an additional barrier at the heterointerface (FIG 4.b) which decreases the FF value. Our results indicate that a further optimization of the buffer is possible by decreasing its band gap energy below  $E_G(\text{emitter})$ .

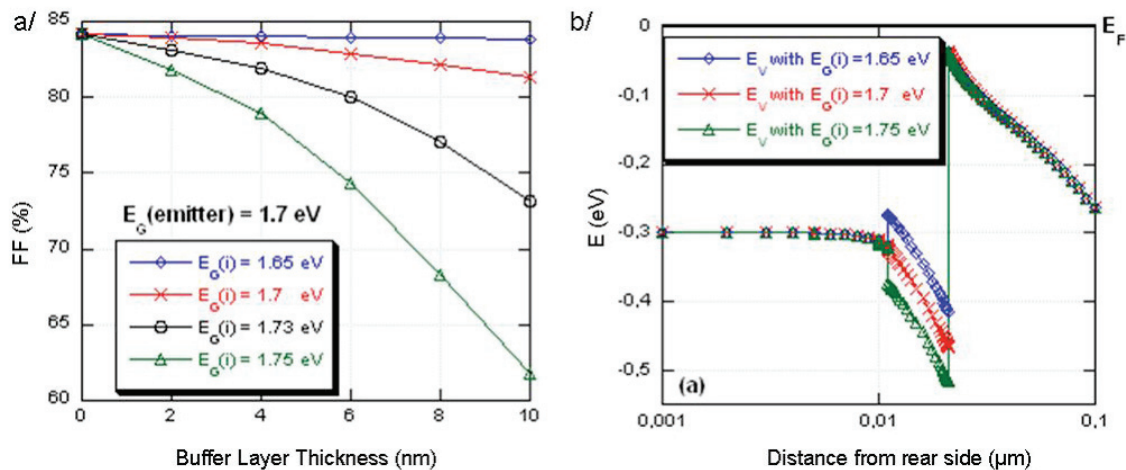


FIG. 4. a/ Influence of the buffer layer thickness on the FF of RE S-HJ solar cell for different buffer  $E_g$  values. b/ Evolution of the valence band mismatch at the rear heterointerface emitter/buffer/n-type c-Si with different buffer  $E_g$  values.

#### 4. IBC Si-HJ cells: Influence of the emitter contact geometry

Compared to RE cells, IBC cells fabrication implies patterning steps to define emitter, BSF and contact regions at the rear surface. It may be difficult to cover the whole emitter surface with the contact material due to possible short-circuits between emitter and base contacts. Experimentally a fraction of the emitter and BSF layers may therefore be left non-contacted. We fabricate IBC Si-HJ cells with different Emitter Contact Fraction ( $F_{Em}$ ): 0.64, 0.79 and 1 to check the influence of this parameter. The  $F_{Em}$  value is defined as the ratio between the emitter contact width and the emitter width. FIG. 5 shows both modeling and experimental results of illuminated (J-V) curves of IBC Si-HJ devices with different  $F_{Em}$ .

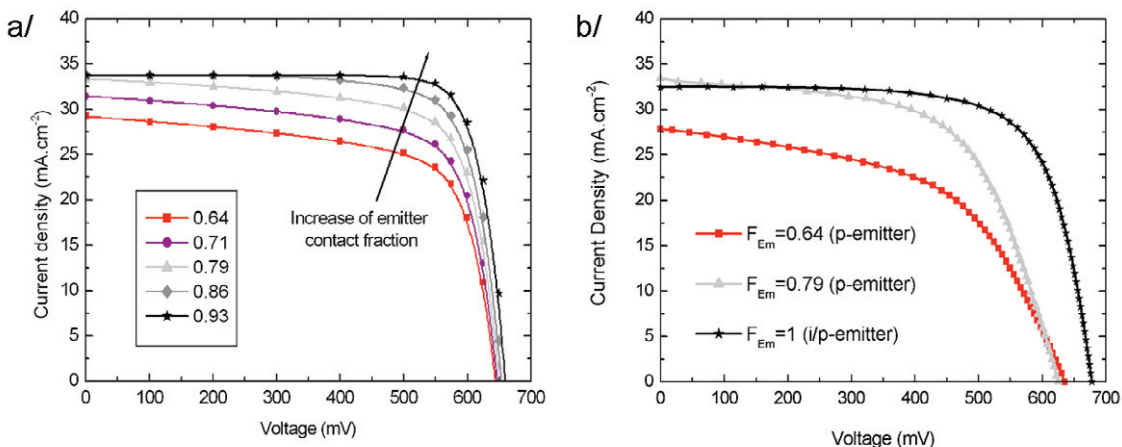


FIG 5. a/ Modeling and b/ Experimental results showing the influence of the emitter contact fraction on illuminated J-V curves of IBC Si-HJ solar cells.

Our results show that a low emitter contact fraction value is detrimental not only for the FF value but also for the  $J_{SC}$  value. The J-V curves show a permanent current decrease even near the  $J_{SC}$ . According to the double diode model this is usually attributed to low shunt resistance values. However, we measure high shunt resistance values above  $10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  by the SunsVoc implied J-V curves. This indicates that the device only suffers from resistive losses and no shunt resistance problems. Such behavior of an illuminated I-V curve has already been observed on standard homojunction cells having no grid metallization on the emitter surface [10]. It may be explained by the voltage drop in the non contacted emitter layer which causes additional recombination. The emitter contact of IBC Si-HJ devices has therefore to be carefully designed ( $F_{Em}$  value closed to unity) to avoid FF as well as  $J_{SC}$  losses. For IBC Si-HJ cells having a  $F_{Em}$  value below 100%, the emitter only consist in a p-type layer covered by Al metallization. For the devices with the highest  $F_{Em}$  ( $F_{Em}=1$ ), the emitter stack uses a 4nm buffer layer as well as a ZnO:B layer between the Al metallization and the p-type layer. A highest  $V_{OC}$  value is reached on these devices (678mV) and an efficiency of 15.7% is obtained.

## 5. Conclusion

IBC Si-HJ structures suffer from more resistive losses than planar Si-HJ cells. Both 1D and 2D effects are up to now limiting the cells efficiency. Concerning 1D losses, the rear emitter stack optimization is critical since it may induce FF and/or  $V_{OC}$  losses. The emitter contact material as well as the buffer layer play a great role in the trade-off between FF and  $V_{OC}$  values. On the other hand, 2D losses can be attributed to the rear geometry where emitter and BSF regions are no more on the full wafer surface but in localized areas. Parameters such as the contact geometry, its specific resistivity as well as line resistance have a major influence on these devices. Further 1D and 2D optimizations are therefore needed to obtain higher efficiency on IBC Si-HJ cells.

## Acknowledgement

This work has been supported by ANR (French National Research Agency) within the frame of the SHARCC project (Silicon Heterojunctions for Advanced Rear Contact Cells).

## References

- [1] Cousins PJ, Smith DD, Hsin-Chiao L, Manning J, Dennis TD, Waldhauer A et al. Generation 3: Improved performance at lower cost. *Conference records of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Hawaii, USA 2010*; 275-278
- [2] Lu M, Bowden S, Das U, Birkmire R. Interdigitated back contact silicon heterojunction solar cell and the effect of front surface passivation. *Appl. Phys. Lett.* 2007; **91**: 063507-3
- [3] Lu M, Das U, Bowden S, Hegedus S, Birkmire R. Optimization of interdigitated back contact silicon heterojunction solar cells: tailoring hetero-interface band structures while maintaining surface passivation. *Prog. Photovolt.: Res. & Appl.* 2011; **19**: 326-338
- [4] Mingirulli N, Haschke J, Gogolin R, Ferré R, Schulze TF, Düsterhöft J et al. Efficient Interdigitated Back-Contacted Silicon Heterojunction solar cells. *Phys. Status Solidi RRL* 2011; **5**: 159-161
- [5] Desrués T, Souche F, Vandeneynde A, Munoz D, Ozanne AS, Ribeyron PJ. Emitter optimization for Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunctions solar cells. *Proc. 25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., Valencia, Spain 2010*; 2374-2377



- [6] Tucci M, De Iuliis S, Serenelli L, Izzi M, Salza E, De Luca et al. BEHIND 2.0: The Back Enhanced Heterostructure With Interdigitated Contact solar cell evolution. *Proc. 25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., Valencia, Spain* 2010; 2089-2093
- [7] Desrues T, Ribeyron PJ, Vandeneuynde A, Ozanne AS, Munoz D, Souche F et al. Progress in contacting a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells and its application to interdigitated back contact structure. *Proc. 24<sup>th</sup> Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., Hamburg, Germany* 2009; 2202-2205
- [8] Sinton RA, Cuevas A. A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization. *Proc 16th Photovolt. Sol. Energy Conf., Glasgow, United Kingdom* 2000; 1152-1155
- [9] Diouf D, Kleider JP, Desrues T, Ribeyron PJ. Study of Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunctions solar cells by two-dimensional numerical simulations *Mat. Sc. And Eng.: B* 2009; **159-160**: 291-294
- [10] Wolf M, Rauschenbach M. Series resistance effects on solar cell measurements. *Advanced Energy Conversion* 1963; **3**: 455-479