HAL
open science

Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface

David Réaux

To cite this version:

David Réaux. Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS174 . tel-01613084

HAL Id: tel-01613084

https://theses.hal.science/tel-01613084

Submitted on 9 Oct 2017

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.

NNT : 2017SACLS174

THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À
L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°575
Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE)

Spécialité de doctorat : PHYSIQUE

par

David RÉAUX

Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si :H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface

Thèse présentée et soutenue
au laboratoire de Génie Électrique et Électronique de Paris (Gif-sur-Yvette)
le 30 juin 2017.

Composition du Jury :
M. ROCA I CABARROCAS Pere, Directeur de recherche CNRS, LPICM, Président de jury
M. PALAIS Olivier, Professeur de l'université d'Aix-Marseille, IM2NP, Rapporteur
M. FOURMOND Erwann, Maître de Conférences INSA, INL, Rapporteur
M. FAVRE Wilfried, Ingénieur de recherche CEA, INES, Examinateur
M. KLEIDER Jean-Paul, Directeur de Recherche CNRS, GeePs, Directeur de thèse
Mme GUEUNIER-FARRET Marie-Estelle, Maître de Conférences UPSUD, GeePs, Encadrante

ÉCOLE DOCTORALE
Physique et ingénierie : électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)

Titre : Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si:H/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface

Mots clés : photovoltaïque, durée de vie, hétérojonctions, silicium amorphe, modélisation

Résumé : Les cellules à hétérojonctions de silicium (HET-Si) sont basées sur un substrat de silicium cristallin (c-Si) dopé n (p), une couche très fine de passivation (en général du silicium amorphe (a-Si:H) non dopé), et une couche d'une dizaine de nanomètres de silicium amorphe dopé p (n). Ces cellules atteignent aujourd'hui des rendements de l'ordre de 26% (record de 26,6% par l'entreprise Kaneka en 2017). Un des axes importants de recherche sur les cellules HET-Si porte sur l'étude de l'interface c-Si/a-Si:H qui est un élément clé dans le rendement des cellules. Ce rendement dépend en particulier de la présence d'états recombinants à l'interface c-Si/a-Si:H. Nous nous sommes donc tout particulièrement intéressés aux défauts d'interface en développant un calcul basé sur le modèle du réservoir de défauts (Defect-Pool Model ou DPM) dans le silicium amorphe et en corrélant nos résultats de modélisation avec des résultats expérimentaux de mesure de durée de vie.

Afin de déterminer les caractéristiques de l'interface c-Si/a-Si:H, nous avons procédé comme suit : (1) Calcul de la densité d'états (DOS) volumique dans les couches de a-Si:H en nous appuyant sur le DPM. Dans ce modèle, la DOS varie notamment en fonction de la position du niveau de Fermi par rapport au bord de bande. La courbure des bandes de la jonction a-Si:H/c-Si implique ainsi une variation spatiale de la DOS dans le a-Si:H. (2) Calcul de la DOS surfacique à l'interface par projection des états volumiques présents à l'interface dans le a-Si:H. (3) Calcul des taux de recombinaison puis de la durée de vie effective sur des structures symétriques a-Si:H/c-Si/a-Si:H et comparaison avec des résultats expérimentaux.

Nous avons ainsi pu étudier l'impact des paramètres matériaux du a-Si:H sur la durée de vie effective des porteurs minoritaires. L'évolution de la durée de vie avec les paramètres du a-Si:H est parfois contre-intuitive car deux phénomènes de passivation liés à la position du niveau de Fermi à l'interface s'opposent : passivation par la diminution de la densité d'états à l'interface et passivation par effet de champ. Le seul calcul de la DOS à l'interface ne suffit pas toujours à expliquer les variations de durées de vie, un calcul complet sous lumière est nécessaire. Nous avons montré que l'impact de certains paramètres du DPM peut-être grand sur la DOS mais faible sur la durée de vie effective à cause de cette compensation entre les phénomènes de passivation.

Nous avons également étudié des structures correspondant aux faces avant : (p)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si (PIn) et arrière : (n)a-Si :H/(i)a-Si :H/(n)c-Si (NIn) des cellules HET-Si. Nos simulations permettent de montrer que les interfaces NIn sont moins critiques en terme de recombinaisons que les interfaces de type PIn. Nous montrons que la recombinaison aux interfaces PIn est dominée par la capture des électrons par les liaisons brisées de silicium chargées positivement. Nous montrons également que l'énergie d'Urbach est un paramètre qui joue de manière importante dans le calcul de la durée de vie effective et que l'utilisation de valeurs fixes de cette énergie d'Urbach dans la couche de passivation ne permet pas de reproduire les tendances expérimentales dans les structures avec des interfaces PIn. Nous proposons un modèle de variation de l'énergie d'Urbach avec l'épaisseur de la couche de passivation, qui permet de reproduire les tendances expérimentales pour les faibles épaisseurs de la couche de passivation mais qui demande à être complété pour de plus grandes épaisseurs.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

Title: Photovoltaic cells with silicon heterojunctions (a-Si: H/c-Si): modeling of defects and recombination at the interface.

Keywords: photovoltaic, lifetime, heterojunctions, amorphous silicon, modeling

Abstract: Silicon heterojunction (Si- HET) solar cells are based on an n-doped (p-doped) crystalline silicon (c-Si) substrate, a very thin (a few nanometers) passivation layer of undoped hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) and a layer of p-doped (n-doped) a-Si:H, approximately 10 nanometer-thick. These cells currently lead the performance of silicon solar cells with conversion efficiencies in the order of 26% (with a record of 26.6% being achieved by the Kaneka company in 2017). One of the major focal points of research in Si- HET cells is the study of the c-Si/a-Si:H interface, which is a key factor in the cells' efficiency. In particular, this efficiency is strongly dependent on the recombination states at the interface between c-Si and a-Si:H. We therefore focused on developing a model of recombination through interface defects, which were evaluated based on the Defect-Pool Model (DPM) in a-Si:H. We calculated the effective lifetime vs excess carrier density curves and their dependence on the undoped a-Si:H passivation layer thickness and compared them to experimental results.

In order to determine the characteristics of the c-Si/a-Si:H interface, we proceeded as follows: (1) Calculation of the volumic density of states (DOS) in a-Si:H layers (doped and undoped) using the DPM. In this model, the DOS varies as a function of the position of the Fermi level in relation to the band edge. The band bending at the a-Si:H/c-Si interface thus implies a spatial variation of the DOS in a-Si:H. (2) Calculation of the surface DOS at the interface by projection from the volumic states present in a-Si:H at the interface. (3) Calculation of the recombination rates and of the effective lifetime curves for symmetrical a-Si:H/c-Si/a-Si:H structures and comparison with experimental results.

Thus we were able to study the impact of material parameters of a-Si:H on the effective lifetime curves. The change in lifetime as a function of a-Si:H parameters is sometimes counter-intuitive because two passivation mechanisms, namely passivation by field-effect or by the reduction of the DOS at the a-Si:H/c-Si interface, have opposed behavior in relation to the position of the Fermi level at the interface. A simple calculation of the DOS at the interface is not, therefore, sufficient to explain variations in lifetime, and a complete calculation of effective lifetime under illumination is required and has been performed. We demonstrate that the impact of certain DPM parameters may have a significant effect on the DOS but only a minor effect on the effective lifetime due to the compensation by the field-effect passivation.

Moreover we have studied both types of silicon heterojunctions, (p)a-Si: H/(i)a-Si:H/(n)c-Si (PIn), and (n)a-Si: H/(i)a-Si:H/(n)c-Si (NIn) that are used as front emitter and back surface field junctions, respectively, in double-side contacted silicon Si-HET solar cells. Our simulations allowed us to emphasize that NIn interfaces are less critical in terms of recombination than PIn interfaces. We demonstrate that recombination at PIn interfaces is dominated by the capture of electrons by positively charged silicon dangling bonds. We further show that the Urbach energy is the major a-Si:H parameter that determines the effective lifetime in Si-HET solar cells and that the use of fixed values for this Urbach energy in the passivation layer whatever the layer thickness does not permit the experimental trends of PIn interfaces to be reproduced. Instead, we propose a model featuring that the Urbach energy decreases with the thickness of the passivation layer, which does allow experimental trends to be reproduced for very thin passivation layers (< 10 nm), but which requires further elaboration for larger thicknesses, for instance with a combined bandgap variation.

Remerciements

Du premier jour au laboratoire à la finalisation du manuscrit, le travail de thèse est un travail de longue haleine qui serait difficilement réalisable sans le soutien de nombreuses personnes. Je vais tenter en quelques lignes de remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces quelques années de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Paul Kleider de m'avoir fait confiance pour cette thèse. Toujours disponible et bienveillant, Jean-Paul m'a accompagné avec la bonne distance, présent mais laissant beaucoup de liberté dans les choix d'approfondissement. Les discussions avec lui m'ont toujours permis de prendre de la hauteur sur les résultats obtenus. Jean-Paul donne parfois l'impression d'être déjà allé au cœur de l'une cellule photovoltaïque et d'avoir pris le rôle d'un des porteurs tellement il a une sensation claire des phénomènes dominants en fonction des situations. J'ai beaucoup apprécié sa grande imagination pour vérifier mes résultats en passant par une méthode tout autre que celle que j'avais employée. Je te remercie également Jean-Paul pour tes encouragements dans les périodes un peu plus difficiles. J'essaye, à ma manière, de transmettre à mes élèves la rigueur, la précision, le soucis de la compréhension fine et la disponibilité dont tu as fait preuve à mon égard.

Je remercie également Marie Gueunier-Farret qui a pris du temps du début de ma thèse pour me faire découvrir et comprendre les nombreux paramètres physiques du silicium amorphe et de m'avoir guidé pour saisir les subtilités des codes de calcul AFORS-HET et ATLAS. Je te remercie également Marie pour le soutien et l'accompagnement durant la période de fin d'écriture et de relecture du manuscrit ainsi que la préparation de la soutenance.

Je remercie Pere Roca i Cabarrocas d'avoir accepté de prendre part au jury de cette thèse et d'en avoir assuré la présidence. Je le remercie également, ainsi qu'Igor Sobkowicz, pour la réalisation des échantillons de cellules que nous avons pu obtenir du LPICM et que nous avons pu étudier au cours de cette thèse.

Je remercie Erwann Fourmond et Olivier Palais d'avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit de thèse. Je les remercie pour leur lecture attentive et les nombreuses remarques constructives apportées. Merci également à Wilfried Favre d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Tristan Carrere et Delfina Muñoz de l'INES pour la fabrication de la majorité des échantillons de cellules qui ont été caractérisées au cours de nos travaux.

Je tiens à remercier également tous les membres, permanents et non-permanents, de l'équipe PHEMADIC qui m'ont accueilli durant ces quelques années. Merci en particulier à José Alvarez pour ses conseils sur l'écriture des articles et l'accompagnement quand Marie était à l'étranger. Merci à Raphaël Lachaume pour ses conseils et astuces en simulations et en particulier sur le code de calcul ATLAS. Merci à Denis Mencaraglia et Arouna Darga qui avaient accepté initialement un autre projet de thèse avec moi, malheureusement non financé. Merci à Aurore Brézard-Oudot pour les manips de caractérisation. Merci à Alexandre Jaffré pour les nombreuses discussions le midi. Merci aux différents doctorants qui sont passés ou encore dans l'équipe pour les différents échanges : Thomas, Amir, Ming, Hakim, Walid, Marko, Nastiti, Alexandra...

Je remercie Frédréric Bouillault et Claude Marchand, directeurs successifs du laboratoire GeePs de m'avoir permis de travailler dans le laboratoire. Je remercie également les membres des services d'accompagnement et d'appui du laboratoire pour la bonne marche technique et administrative. Merci en particulier à Laurent Santandréa pour les conseils sur les outils de calculs et à Olivier Huber pour les nombreuses astuces informatiques. Un merci tout particulier aux *tontons* africains du laboratoire : Demba, Arouna, Abelin ... pour les discussions sur ce continent que j'aime tant.

Merci à Laurent Lefebvre pour son soutien de longue date. Merci à Monique Morin d'avoir accepté l'ingrate mission de relire mon manuscrit de thèse ; merci également pour tes conseils dans ma nouvelle mission d'enseignant.

Mes remerciements vont ensuite à la famille. Merci à mes parents de m'avoir permis de faire des études et de m'avoir toujours fait confiance dans mes choix. Merci à mon épouse et à mes enfants d'avoir toujours compris que je ne pouvais pas toujours être aussi disponible que je l'aurais souhaité.

Enfin merci à toi, lecteur, de te pencher sur mes travaux de thèse. Bonne lecture !

Sommaire

Remerciements **i**

Sommaire **v**

Introduction générale **1**

1 Introduction au photovoltaïque **7**
1.1 Énergie électrique 8
1.1.1 Développement de l'énergie électrique 9
1.1.1.1 Apparition de l'électricité dans la vie courante . . . 9
1.1.1.2 Importance de l'électricité dans le développement . 10
1.1.2 Contexte actuel 10
1.1.2.1 Augmentation de la consommation d'électricité . . 10
1.1.2.2 Filières de production d'électricité 11
1.2 Énergie solaire photovoltaïque 12
1.2.1 La ressource solaire 13
1.2.2 L'électricité photovoltaïque 13
1.2.3 Spécificité et applications de l'énergie photovoltaïque 16
1.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 16
1.3.1 Spectre solaire 17
1.3.2 De l'effet photovoltaïque aux cellules solaires 18
1.3.3 Principe de fonctionnement général d'une cellule 18
1.3.4 Filières photovoltaïques 21

1.4 Structure des cellules solaires en silicium 23
1.4.1 Architecture de la cellule photovoltaïque standard 23
1.4.2 Structures avancées de cellules photovoltaïques silicium . . . 24
1.4.2.1 Cellule standard optimisée : PERL 24
1.4.2.2 Technologie TOPCon 25
1.4.2.3 Structures à contacts interdigités en face arrière . 26
1.4.2.4 Cellule à hétérojonction de silicium 27

2 Propriétés des matériaux des cellules à hétérojonction de silicium 29
2.1 Cellule à hétérojonctions de silicium (HET) 30
2.1.1 Structure des cellules HET 30
2.1.2 Avantages des cellules HET 32
2.1.3 Diagramme des bandes 32
2.2 Silicium cristallin 33
2.2.1 Description générale 34
2.2.2 Dopage du silicium cristallin 34
2.2.3 Propriétés électriques 36
2.2.4 Durée de vie, longueur de diffusion 39
2.3 Silicium amorphe 39
2.3.1 Description générale du matériau 40
2.3.2 Rôle de l'hydrogène 41
2.3.3 Procédé de fabrication 43
2.3.4 Densité d'états 44
2.3.4.1 Défauts amphotères 45
2.3.4.2 Dopage du silicium amorphe 46
2.3.5 Modèle du Defect-Pool 47
2.3.6 Caractérisation du a-Si :H 48

3 Durée de vie des porteurs dans une cellule HET 51
3.1 Durée de vie volumique 52
3.1.1 Recombinaisons radiatives 53
3.1.2 Recombinaisons Auger 54
3.1.3 Recombinaisons SRH 55
3.2 Durée de vie surfacique 58
3.2.1 Caractéristiques des recombinaisons surfaciques 58
3.2.2 Diminution des recombinaisons surfaciques 61
3.3 Calcul de la durée de vie effective 61
3.4 Mesure de durée de vie effective 62
3.4.1 Photoconductance Lifetime Tester 63
3.4.2 Mode transitoire 64
3.4.3 Le mode quasi-statique 65

4 Calcul de durée de vie avec prise en compte du DPM 67
4.1 Impact des paramètres du DPM sur la densité d'états 68
4.1.1 Paramètres du pool 68
4.1.1.1 Largeur du pool 68
4.1.1.2 Position du pool 69
4.1.1.3 Concentration en hydrogène 71
4.1.2 Énergie d'Urbach 73
4.2 Démarche de calcul de la durée de vie effective 76
4.2.1 Variation de la DOS avec la position du niveau de Fermi . . 76
4.2.2 Calcul de la courbure des bandes 80
4.2.3 Charge dans c-Si 82
4.2.4 Charge dans a-Si :H 83
4.2.5 Densité d'états d'interface 85
4.2.6 Calcul de durée de vie effective 87
4.3 Impact des paramètres matériaux sur la durée de vie 89
4.3.1 Paramètres du modèle du Defect-Pool 89
4.3.2 Dopage des couches de a-Si :H 93
4.3.3 Section efficace de capture 95

5 Évolution de la durée de vie avec l'épaisseur de la couche intrinsèque 103
5.1 Comportement expérimental 104
5.1.1 Structure InI 104
5.1.2 Structures PInIP et NInIN 105
5.2 Reproduction des tendances expérimentalesen simulation 108
5.2.1 Simulations avec paramètres matériaux constants 109
5.2.2 Évolution de l'énergie d'Urbach avec l'épaisseur 115
5.2.3 Le problème des grandes épaisseurs de couche de passivation 120

Conclusion et perspectives 123

Annexes 127

A Termes de densité d'états 129
A.1 États de queues de bandes 129
A.2 États profonds 130
A.3 Ensemble des états de la bande interdite 131
A.4 États à l'interface 131

B Paramètres standards de simulation **133**
B.1 Silicium amorphe hydrogéné 134
B.2 Silicium cristallin 135
B.3 Modèle du Defect-Pool 136

Listes des symboles utilisés **137**
1 Paramètres physiques 137
2 Matériaux 139
3 Nomenclature 139

Liste des figures **141**

Références bibliographiques **147**

Introduction

Apparu il a près de deux cent mille ans sur Terre, l'homme moderne a su s'adapter à son environnement et tirer parti des nombreuses ressources offertes par la Nature pour améliorer ses conditions de vie. L'espérance de vie augmente sans cesse, les connaissances sont chaque jour repoussées, le confort atteint des niveaux extrêmement élevés dans certaines régions du monde mais, en passant de la cueillette à l'agriculture intensive, de la chasse à l'élevage excessif, du choc de silex pour allumer un feu au simple appui sur un interrupteur pour allumer la lumière, l'homme a dû profondément modifier son environnement. Les derniers siècles ont été marqués par un emballement de la consommation d'énergie, majoritairement issue de ressources fossiles. L'utilisation de ces ressources est responsable de la majorité des émissions de gaz à effet de serre causant une élévation extrêmement rapide et sans précédent de la température moyenne des océans et à la surface de la Terre [GIEC 13]. Ce réchauffement climatique a des conséquences économiques, sociales et environnementales d'ores et déjà visibles.

La prise de conscience du dérèglement climatique est réelle mais les actions sont mises en place de manière timorée. Dans les pays développés, la consommation d'énergie est devenue très importante et peut être réduite sans que le confort ne soit impacté. L'utilisation de l'énergie doit être repensée et optimisée dans les processus de fabrication ainsi que dans l'utilisation des biens et des services. Cependant, même avec cette augmentation de l'efficacité énergétique, la croissance démographique ainsi que le développement économique et social des pays les moins avancés et des pays émergents devraient engendrer une augmentation de la demande énergétique mondiale pendant encore plusieurs dizaines d'années. Pour éviter un emballement excessif du réchauffement climatique, l'énergie consommée

par l'homme dans les prochaines décennies devra être produite en proportion de plus en plus grande à partir de ressources renouvelables.

Les sources d'énergies renouvelables sont multiples et présentent chacune des caractéristiques particulières. Ces formes de production émettent moins de gaz à effet de serre que la transformation d'énergie à partir des ressources fossiles. Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie reçue du soleil chaque jour est considérable et représente 7 000 fois l'énergie consommée par l'humanité durant la même période. Cette énergie solaire peut-être utilisée pour sa chaleur ou son rayonnement. Les systèmes photovoltaïques, sont des dispositifs inodores, inaudibles et peu polluants qui permettent de produire de l'électricité à partir du rayonnement lumineux. Dans plusieurs pays du monde, le coût de ce mode de production de l'électricité est déjà moins élevé que celle produite à partir des ressources fossiles.

Pour passer des premières cellules qui ont suivi la découverte de l'effet photovoltaïque aux cellules actuelles, un important travail de recherche a été réalisé. Le marché du photovoltaïque est en pleine expansion, 71 GW de systèmes photovoltaïques ont été installés dans le monde en 2016. Plusieurs technologies sont présentes sur le marché mais ce dernier est dominé par les cellules basées sur un substrat en silicium. Bien que la filière ait atteint le stade industriel, les recherches en laboratoire se poursuivent. Plusieurs voies sont explorées pour obtenir les cellules de demain : augmentation de l'absorption de lumière, prise en compte de la disponibilité des ressources naturelles, allongement de la durée de vie, diminution de coûts ... De nombreux points d'optimisation sont obtenus régulièrement dans la recherche et dans l'industrie. Parmi les structures innovantes, on trouve les cellules à hétérojonctions de silicium (HET) conçues à partir d'un substrat en silicium cristallin c-Si qui joue le rôle d'absorbeur sur lequel sont déposées de très fines couches de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) ; ces cellules présentent l'avantage d'avoir un rendement élevé [Yoshikawaa 17] et un coût de fabrication relativement faible.

Le silicium amorphe est un matériau désordonné, défectueux et très absorbant ; il n'a, a priori, pas les caractéristiques attendues d'un matériau pour une application photovoltaïque. Cependant, les couches de a-Si:H déposées sur le substrat de c-Si ont la propriété de réduire fortement la quantité de liaisons insatisfaites à la surface de l'absorbeur. Cette propriété, appelée passivation, permet de réduire les recombinaisons de porteurs à l'interface a-Si:H/c-Si responsables d'une diminution du courant électrique produit par la cellule. La bonne expérience acquise par le domaine industriel sur le silicium cristallin permet d'obtenir maintenant des substrats de silicium cristallin de très bonne qualité. Dans le cas des cellules HET, la majeure partie des recombinaisons a lieu aux interfaces. L'optimisation

des hétéro-interfaces a-Si:H/c-Si est donc une des clés de l'optimisation des cellules pour obtenir de meilleurs rendements.

Ces recombinaisons aux interfaces a-Si:H/c-Si sont provoquées par la présence d'états électroniques dans la bande interdite qui proviennent majoritairement d'états présents dans les couches de a-Si:H. Les distributions d'états dans la bande interdite du a-Si:H et à l'interface sont impactées par les conditions de dépôt du a-Si:H, les caractéristiques du c-Si et les dimensions de la cellule. Nous avons utilisé le modèle du Defect-Pool qui décrit la distribution de densité d'états dans le a-Si:H intimement liée à la position du niveau de Fermi. À l'aide d'outils de simulation, nous avons étudié les paramètres influençant les recombinaisons des matériaux et à l'interface a-Si:H/c-Si. La durée de vie des porteurs minoritaires, grandeur couramment employée pour évaluer la qualité des cellules, a ensuite été calculée pour évaluer l'impact des paramètres matériaux et géométriques. Enfin nous avons identifié quelques pistes d'amélioration permettant de prendre en compte la très faible épaisseur des couches de a-Si:H.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. La premier d'entre-eux est consacré à une introduction du domaine du photovoltaïque ; nous y aborderons l'énergie électrique, le fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque et la structure des cellules en silicium. Dans le second premier chapitre, nous aborderons le cas des cellules à hétérojonctions de silicium, nous détaillerons les propriétés du silicium amorphe hydrogéné et nous ferons une présentation générale du modèle du Defect-Pool qui décrit la densité d'états dans ce matériau. Le troisième chapitre est consacré à la présentation de la durée de vie effective des porteurs dans une cellule solaire ; nous détaillerons le mode de calcul ainsi que l'outil de mesure utilisé dans le cadre de ces travaux. Dans le chapitre quatre, nous étudierons en détail l'impact des différents paramètres du modèle du Defect-Pool sur la densité d'états dans le silicium amorphe, puis nous verrons comment nous avons implémenté ce modèle dans nos outils de simulation pour obtenir un calcul de durée de vie et nous regarderons l'impact des paramètres matériaux sur la durée de vie effective. Enfin dans le dernier chapitre, nous étudierons l'évolution de la durée de vie effective avec l'épaisseur de la couche de passivation à l'aide de résultats expérimentaux et de simulation.

Chapitre 1

Introduction au photovoltaïque

1.1 Énergie électrique . . . 8
1.1.1 Développement de l'énergie électrique . . . 9
1.1.1.1 Apparition de l'électricité dans la vie courante . . . 9
1.1.1.2 Importance de l'électricité dans le développement . . . 10
1.1.2 Contexte actuel . . . 10
1.1.2.1 Augmentation de la consommation d'électricité . . . 10
1.1.2.2 Filières de production d'électricité . . . 11
1.2 Énergie solaire photovoltaïque . . . 12
1.2.1 La ressource solaire . . . 13
1.2.2 L'électricité photovoltaïque . . . 13
1.2.3 Spécificité et applications de l'énergie photovoltaïque . . . 16
1.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque . . . 16
1.3.1 Spectre solaire . . . 17
1.3.2 De l'effet photovoltaïque aux cellules solaires . . . 18
1.3.3 Principe de fonctionnement général d'une cellule . . . 18
1.3.4 Filières photovoltaïques . . . 21
1.4 Structure des cellules solaires en silicium . . . 23
1.4.1 Architecture de la cellule photovoltaïque standard . . . 23
1.4.2 Structures avancées de cellules photovoltaïques silicium . . . 24
1.4.2.1 Cellule standard optimisée : PERL . . . 24
1.4.2.2 Technologie TOPCon . . . 25
1.4.2.3 Structures à contacts interdigités en face arrière . . . 26
1.4.2.4 Cellule à hétérojonction de silicium . . . 27

Durant les quarante dernières années, la consommation d'énergie primaire a doublé et la consommation d'électricité a été multipliée par quatre [IEA 15b]. Tirée par la croissance démographique planétaire et le développement rapide de nombreuses régions du monde, la demande en énergie est appelée à augmenter durant encore au moins plusieurs décennies. À l'échelle mondiale, l'énergie électrique est majoritairement produite à partir des énergies fossiles dont les réserves sont limitées et pour lesquelles la combustion produit de grandes quantités de gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique [GIEC 13]. L'utilisation des énergies renouvelables pour la production d'électricité est une des solutions développées pour faire face à la diminution des ressources, augmenter l'indépendance énergétique des pays et diminuer l'impact anthropique sur l'environnement. L'énergie solaire arrivant sur Terre à chaque instant est gigantesque et peut-être convertie en électricité en utilisant les cellules photovoltaïques, œuvres du génie humain utilisant les lois et cadeaux de la Nature.

Dans ce chapitre, nous regarderons tout d'abord l'importance qu'a pris l'électricité dans le développement et la vie quotidienne d'une grande partie de la population mondiale. Puis nous verrons les spécificités de la ressource solaire et le développement des applications photovoltaïques. Ensuite nous étudierons le fonctionnement d'une cellule solaire et enfin nous nous attarderons sur les innovations ayant permis d'augmenter le rendement des cellules standard en silicium.

1.1 Énergie électrique

En France, la survenue d'une panne générale prolongée du réseau électrique paralyserait une grande partie du pays. En plus de se retrouver sans lumière, il ne serait plus possible de s'informer via les chaînes de radio et télévision, une bonne partie des transports en commun : tramway, RER, TGV seraient à l'arrêt ; la pagaille s'installerait dans les voies de circulation avec les feux tricolores éteints et les barrières de péage fermées. Après quelques tentatives infructueuses d'utilisation des téléphones portables, les batteries seraient vites déchargées. Dans les stations-service, les pompes électriques ne seraient plus capables de délivrer de carburant, le retrait d'argent liquide au distributeur et les achats par carte bancaire deviendraient impossibles. Les réfrigérateurs ne seraient plus capables ni de garder la nourriture au frais dans les foyers, ni de conserver les vaccins et les poches de sang à l'hôpital, les appareils médicaux et de soins deviendraient pour la plupart inutilisables...

La liste des actions quotidiennes rendues presque impossibles pourrait être continuée longtemps tellement l'électricité est au cœur de la vie d'une grande partie de la population mondiale. Si, aujourd'hui, allumer une ampoule peut sembler anodin, au regard de l'Histoire, l'utilisation des phénomènes électriques est relativement récente. Nous verrons dans cette partie comment elle s'est imposée de manière aussi importante, son utilisation actuelle et de quelle manière elle est produite.

1.1.1 Développement de l'énergie électrique

Étudiée dès la fin du XVIe siècle, l'électricité est longtemps restée un objet de curiosité et d'amusement. Cependant depuis plus d'un siècle, une forte corrélation s'est établie entre le développement de l'électricité et le développement économique.

1.1.1.1 Apparition de l'électricité dans la vie courante

Dans la deuxième moitié du XVIIIe siècle, de nouveaux systèmes de production reposant sur l'utilisation de la machine à vapeur et du charbon apparaissent en Europe. Ils permettent de développer rapidement les réseaux ferroviaires et les capacités de production : c'est la première révolution industrielle. Cette mécanisation de l'industrie marque également le point de départ d'un phénomène ininterrompu jusqu'à aujourd'hui, il s'agit de la croissance de la consommation d'énergie.

À partir de 1850 et jusqu'au début du XXe siècle, l'Europe et le Nord du continent américain sont marqués par la deuxième révolution industrielle avec le développement des constructions navales, de l'industrie chimique et l'apparition de l'industrie automobile. Cette nouvelle industrialisation, moteur de la croissance économique, prend, elle aussi, son essor grâce à l'utilisation de nouvelles sources d'énergie. La première d'entre-elles est le pétrole qui fait alors l'objet d'une exploitation et d'une utilisation industrielle. Sa consommation n'a quasiment jamais cessé de croître depuis cette période.

Une seconde forme d'énergie, l'électricité, connaît également un incroyable développement et ses applications se multiplient. En 1879, Thomas Edison met au point la lampe à incandescence qui permet un éclairage durant plusieurs dizaines d'heures. A partir de 1880, les premières lignes électriques font leur apparition dans les capitale et les grandes villes européennes et nord-américaines. En 1881, l'exposition internationale d'électricité permet au monde de découvrir le téléphone de Graham Bell et d'Elisha Gray ainsi que le tramway électrique. En 1899 la voiture électrique de Camille Jenatzy est la première voiture de l'histoire à passer la barre mythique des 100 $km.h^{-1}$. Au début du XXe siècle, l'électricité s'est installée comme une forme d'énergie à part entière.

1.1.1.2 Importance de l'électricité dans le développement

Un lien très fort existe entre l'électrification et le développement économique et social. L'accès à l'électricité permet, de manière peu dangereuse, de s'éclairer et permet l'utilisation des moyens de communication comme le téléphone, la télévision et l'internet. L'énergie électrique offre de nouveaux moyens de conservation et de transformation des aliments. Les conditions d'apprentissage et de soins sont améliorées, le travail domestique est facilité. L'électricité permet de lancer de nouvelles activités génératrices de revenus qui entraînent un développement économique. L'accès à l'énergie électrique est ainsi au cœur d'un cercle vertueux. Derrière le passage rapide de quelques électrons, c'est en fait une nouvelle vie qui prend forme entraînant un développement social, une croissance économique et une augmentation de la qualité de vie.

1.1.2 Contexte actuel

L'énergie électrique, clé de voûte du développement actuel au Nord comme Sud, est de plus en plus utilisée dans le monde. Essentiellement issue d'énergies primaires dont les ressources ne sont pas inépuisables, l'électricité peut aussi être produite à partir d'énergies renouvelables plus respectueuses de l'environnement.

1.1.2.1 Une consommation d'électricité toujours plus importante

Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA), environ 24 000 TWh d'électricité ont été produits durant l'année 2013 [IEA 15a]. La production mondiale d'électricité est en croissance comme le montre la figure 1.1.1 mais la situation est différente en fonction du niveau de développement des pays. Dans les pays de l'OCDE, la production totale d'électricité est quasiment constante depuis une dizaine d'années. Plusieurs raisons expliquent cela : la population n'augmente que très peu dans ces pays, la prolongation de la crise économique démarrée en 2008 limite la demande et les appareils ont une efficacité énergétique de plus en plus grande. Dans les pays non membres de l'OCDE, malgré le récent ralentissement de l'économie des pays émergents, la demande en électricité est en forte augmentation, tirée par la croissance démographique et l'augmentation de la demande électrique individuelle.

De fortes inégalités existent, puisqu'en 2016 près de 1.3 milliard de personnes n'ont toujours pas d'accès à l'électricité, dont 620 millions en Afrique. L'augmentation continue des besoins en électricité combinée à l'augmentation de la population provoquera indéniablement une hausse de la demande électrique mondiale dans les prochaines décennies.

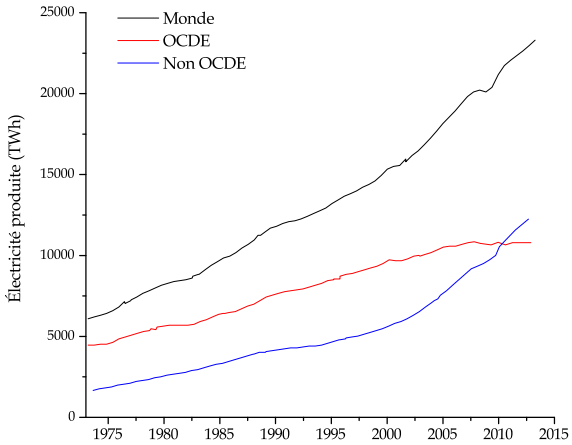

FIGURE 1.1.1 – Évolution de la production mondiale d'électricité au cours des dernières décennies [IEA 15a]

1.1.2.2 Filières de production d'électricité

L'électricité, principal vecteur énergétique, est produite à partir de différentes sources d'énergies primaires. À l'échelle mondiale, près de 67% de l'électricité est produite à partir d'une énergie fossile : charbon, gaz, pétrole. La puissance des centrales thermiques est relativement modulable ce qui permet d'ajuster, en temps réel, la production à la consommation. Cependant la combustion des énergies fossiles libère de grandes quantités de gaz à effet de serre dans l'atmosphère qui sont responsables en grande partie du réchauffement climatique de la planète [GIEC 13].

La production d'électricité par énergie nucléaire, majoritaire en France avec $72,3\,\%$ en 2016 [RTE 16], ne représente que $10.6\,\%$ de l'électricité produite à l'échelle mondiale [IEA 15a]. Les centrales nucléaires émettent très peu de gaz à effet de serre de manière directe mais la gestion des déchets radioactifs produits par ces centrales reste un enjeu majeur pour l'humanité. Plusieurs accidents, dont les plus connus sont ceux de Tchernobyl et Fukushima, ont fait diminuer ou stopper la production d'électricité nucléaire dans plusieurs pays. Cette méthode de production d'électricité est globalement en diminution depuis 2006 [IEA 15b].

Les ressources fossiles et les minerais nécessaires à l'énergie nucléaire sont en quantité limitée sur Terre. L'utilisation des énergies renouvelables pour la production d'électricité apparaît donc comme une alternative intéressante. Il existe de nombreuses formes d'énergies renouvelables utilisables : l'énergie hydraulique, l'énergie éolienne, l'énergie issue de la biomasse, l'énergie des courants et des marées, la géothermie, l'énergie solaire...

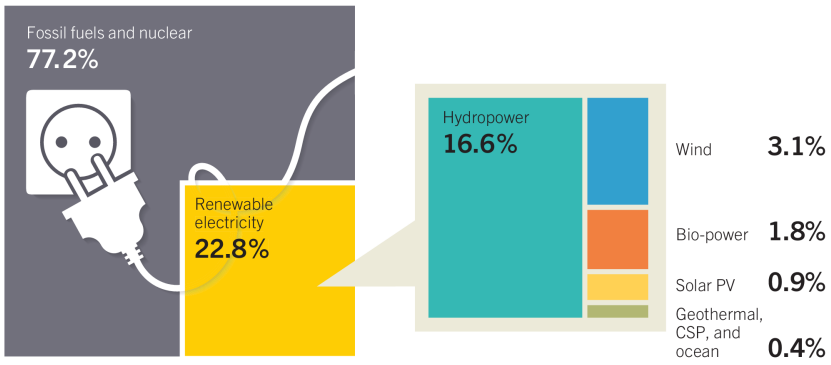

FIGURE 1.1.2 – Répartition mondiale des sources d'énergies primaires utilisées pour la production d'électricité en 2015 [REN21 15]

La figure 1.1.2 indique la répartition actuelle de la production d'électricité sur la planète. L'énergie hydroélectrique est l'énergie renouvelable la plus développée en France et dans le monde. Avec la prise de conscience du réchauffement climatique et la prise en compte de la nécessité d'un développement plus durable, les autres formes d'énergies renouvelables ont également été développées, particulièrement depuis le protocole de Kyoto en 1997 [ONU 97]. L'énergie éolienne s'est développée de manière significative durant les deux dernières décennies. Plus récemment, la 21ème Conférence des Parties (COP 21) à Paris en décembre 2015 a également mis en avant des objectifs ambitieux de développement des énergies renouvelables. C'est lors de cette conférence internationale qu'est née l'*Alliance Solaire Internationale* qui s'est donnée pour mission de traiter les questions de l'accès à l'énergie et du réchauffement climatique grâce à des investissements à très grande échelle dans l'énergie solaire [ONU 15].

L'*énergie solaire* peut-être utilisée à l'aide de technologies très différentes. L'énergie solaire thermique vise à produire de la chaleur pour l'eau chaude sanitaire ou le chauffage. L'énergie solaire thermodynamique emploie des miroirs pour chauffer des fluides qui alimentent un générateur électrique. L'énergie solaire photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité. Cette énergie peut être concentrée afin de diminuer les dimensions de la surface active.

1.2 Énergie solaire photovoltaïque

La source principale de lumière naturelle de notre planète est le Soleil situé à 150 millions de kilomètres. Les systèmes solaires photovoltaïques permettent de convertir cette énergie lumineuse en énergie électrique.

Nous détaillerons dans cette partie la ressource énergétique solaire disponible sur l'ensemble du globe, le développement de la filière photovoltaïque et les applications spécifiques.

1.2.1 La ressource solaire

L'énergie thermonucléaire dégagée par la fusion des noyaux d'hydrogène pour former des noyaux d'hélium au sein de notre étoile est considérable et émise principalement sous forme de photons. La fraction de cette énergie qui atteint notre planète reste extrêmement importante puisqu'elle équivaut à plus de 7 000 fois l'énergie consommée par l'humanité [Lincot 15]. Une partie du rayonnement solaire est absorbée et réfléchie par l'atmosphère terrestre mais l'énergie solaire arrivant au niveau des continents reste de loin le gisement énergétique le plus important de la planète.

Le Soleil ayant encore plus de quatre milliards d'années à vivre et l'homo sapiens-sapiens étant apparu il y a seulement 200 000 ans, l'énergie provenant du Soleil peut-être considérée, à l'échelle humaine, comme inépuisable.

Gisement solaire

L'accès aux ressources énergétiques est crucial pour la souveraineté des états et a fait naître de nombreux conflits dans l'histoire moderne. L'énergie lumineuse émise par le Soleil présente l'avantage d'être gratuite et présente partout mais elle n'est pas répartie de manière uniforme sur la planète. La carte 1.2.1 indique la quantité d'énergie solaire reçue chaque année en fonction de la position à la surface du globe. Une disparité existe entre les pays puisque le gisement solaire annuel varie entre 700 $\mathrm{kWh.m^{-2}}$ et 2 900 $\mathrm{kWh.m^{-2}}$. Globalement l'irradiance moyenne augmente lorsque l'on se rapproche de l'équateur. L'Afrique est sans surprise le continent le plus ensoleillé. À l'intérieur de territoires moyennement étendus comme la France métropolitaine, on peut trouver d'importants écarts puisque le gisement annuel varie entre 1 000 $\mathrm{kWh.m^{-2}}$ à Lille et 1 900 $\mathrm{kWh.m^{-2}}$ à Ajaccio.

Ce gisement est important pour la filière photovoltaïque puisque c'est un des facteurs qui conditionnent la quantité d'énergie électrique produite par une installation solaire.

1.2.2 L'électricité photovoltaïque

Dans le cadre des enjeux actuels liés au réchauffement climatique et au contexte géopolitique tendu, l'utilisation de systèmes capables de transformer l'énergie solaire reçue en énergie électrique, apparaît particulièrement intéressante. La production d'électricité à l'aide d'installations photovoltaïques se fait sans émission

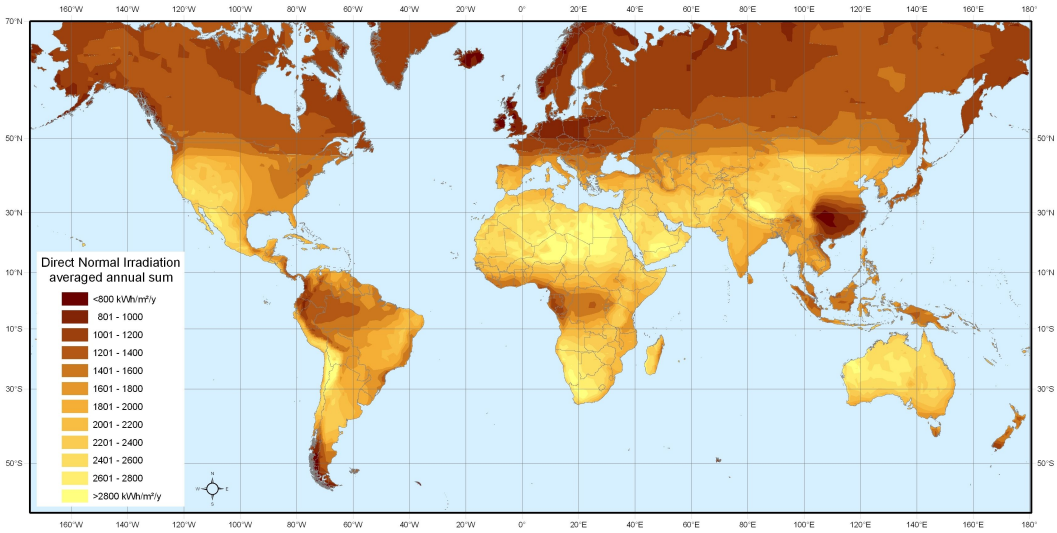

FIGURE 1.2.1 – Gisement annuel à la surface terrestre [Nasa 08]

directe de gaz à effet de serre et avec des émissions indirectes faibles. L'empreinte carbone des nouveaux systèmes diminue régulièrement. La majorité des matériaux constituant les systèmes photovoltaïques peut être recyclée. Les installations photovoltaïques ne présentent pas de dangers extrêmement importants. L'énergie nécessaire à la fabrication d'un système photovoltaïque est restituée au bout d'une à trois années d'exploitation [ADEME 16].

À la fin de l'année 2016, avec environ 300 GW de puissance totale installée, la filière photovoltaïque a atteint un niveau de maturité industrielle. La figure 1.2.2 indique que la puissance photovoltaïque installée progresse de manière importante depuis une dizaine d'année. Le photovoltaïque est une des sources d'énergie qui devrait être la plus déployée à l'avenir dans le monde, avec des perspectives de croissance d'environ 70 GW par an jusqu'en 2020 [ADEME 16].

La première raison de ce développement est qu'à la suite des innovations de la recherche scientifique, le rendement de conversion photovoltaïque, rapport de l'énergie électrique produite et de l'énergie lumineuse reçue, est de plus en plus grand. Le rendement est, avec le gisement solaire, un paramètre important à prendre en compte pour évaluer la quantité d'énergie produite pour une surface active donnée.

La seconde raison du développement de la filière est la baisse significative du prix des installations. Depuis 1980, on observe une décroissance des prix de plus de 20 % à chaque doublement du parc installé. Les cinq dernières années ont été marquées par une réduction des prix d'un facteur cinq [IPVF 15]. Ces gains proviennent aussi bien des innovations technologiques que des progrès industriels et des effets

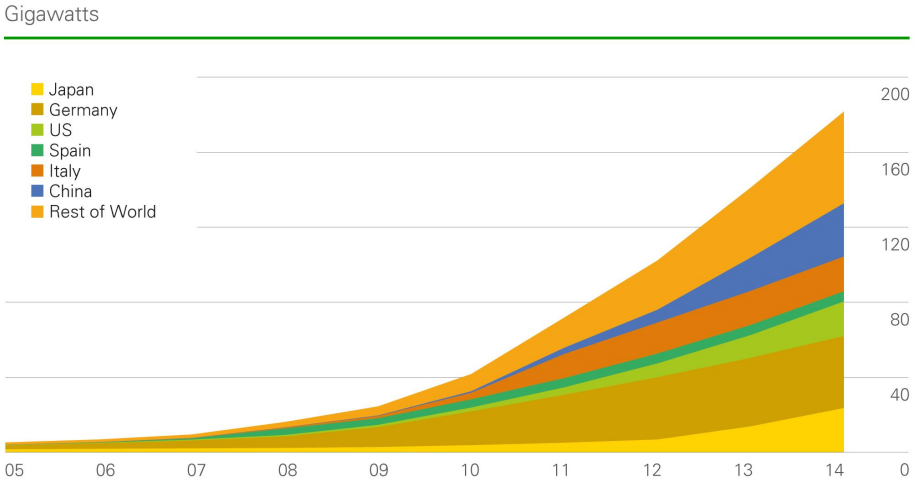

FIGURE 1.2.2 – Évolution de la puissance photovoltaïque installée dans le monde au cours de la dernière décennie [BP 15]

d'échelle.

La figure 1.2.2 indique également que la majorité de la puissance photovoltaïque installée dans le monde est concentrée dans un petit nombre de pays. Ce phénomène s'explique en grande partie par les politiques publiques menées par ces pays.

L'Allemagne qui ne bénéficie pas du meilleur gisement solaire en Europe a pourtant le parc le plus développé avec une puissance totale installée de $39,8\,\mathrm{GW}$ [Obser'ER 16] grâce à une politique favorisant l'autoconsommation. Efficace, cette politique mise en place durant quelques années est maintenant arrêtée puisque la *parité réseau* est atteinte : le coût de l'électricité produite par les nouvelles installations photovoltaïques est inférieur au tarif de l'électricité du réseau électrique.

La France est plutôt à la traîne, même si elle a déjà atteint l'objectif qu'elle s'était fixé lors du Grenelle de l'environnement en 2009 de $5,4\,\mathrm{GW}$ pour 2020 puisque fin 2016 la puissance installée atteignait $6,7\,\mathrm{GW}$ [RTE 16]. L'électricité produite à partir de l'énergie solaire ne représente que $1,6\,\%$ de la consommation nationale d'électricité ce qui classe la France seulement en $13^{\text{ème}}$ position européenne [IEA 14].

L'énergie photovoltaïque étant à présent capable de concurrencer les combustibles conventionnels dans de plus en plus de régions du monde, l'Alliance Solaire Internationale vise à créer les meilleures conditions d'investissement pour les énergéticiens et les institutions financières. Plus de 50 grandes entreprises d'énergie se sont associées lors de la COP 21 pour lancer l'*initiative TerraWatt* qui vise à mettre en place $1\,000\,\mathrm{GW}$ de capacités solaires additionnelles d'ici 2030.

1.2.3 Spécificité et applications de l'énergie photovoltaïque

La présence de la ressource solaire sur l'ensemble des territoires offre l'avantage de permettre une production au plus près des lieux de consommation. Les installations photovoltaïques permettent une production d'électricité en site isolé ou intégrée au réseau électrique.

L'électricité produite par les systèmes photovoltaïques est intermittente, elle varie en fonction de la période de l'année, de l'heure de la journée et des conditions météorologiques.

En site isolé, certaines applications ont été adaptées à cette intermittence. Le pompage de l'eau *au fil du soleil,* très utilisé en Afrique, en est un exemple. L'eau est pompée en profondeur puis stockée dans une cuve de dimensionnement adapté de façon à ce que l'eau soit toujours disponible pour la population même quand il n'y a pas de soleil.

Si l'on souhaite une disponibilité permanente de l'électricité en milieu isolé, deux solutions sont envisageables : le couplage avec une autre forme de production d'énergie comme un groupe électrogène, ou le stockage de l'énergie sous une autre forme à l'aide de batteries chimiques ou à l'aide d'un cycle thermodynamique.

Intégrée au réseau électrique, d'autres formes de production d'énergie peuvent prendre le relais quand la production photovoltaïque diminue. L'exemple de l'Allemagne montre qu'il est possible d'intégrer une forte proportion d'énergies renouvelables et intermittentes sur le réseau électrique. Un récent rapport de l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie montre d'ailleurs que plusieurs mix-énergétique peuvent assurer l'équilibre offre-demande heure par heure, avec une fourniture électrique 80% ou 100% renouvelable, y compris en cas de conditions météorologiques défavorables [ADEME 15].

Les réseaux électriques intelligents *Smarts Grids* qui permettent de piloter certaines applications et de gérer plus efficacement la distribution de l'électricité sont aussi une solution permettant d'augmenter la production d'électricité à partir des énergies renouvelables et donc de diminuer nos rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

1.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La lumière solaire est composée de rayonnements électromagnétiques qui s'apparentent au spectre d'émission d'un corps noir de température d'environ 5 800 K. La cellule photovoltaïque est le composant essentiel qui permet de convertir l'énergie lumineuse reçue en un déplacement de charges électriques formant un courant

électrique. Nous verrons dans cette partie les caractéristiques de la lumière solaire et de quelle manière les physiciens sont parvenus à exploiter l'effet photovoltaïque.

1.3.1 Spectre solaire

Les longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique du spectre solaire sont comprises entre 290 nm et 2 770 nm avec les rayons ultraviolets, la lumière visible et les rayons infrarouges. L'atmosphère terrestre joue le rôle de filtre, les nombreux gaz présents dans l'atmosphère absorbent une partie du rayonnement.

La notion d'*Air Mass* (AM) quantifie la puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle du soleil par rapport au zénith. Le spectre solaire $AM\,0$ représente le spectre solaire hors atmosphère, il est principalement utilisé dans le cadre des applications spatiales. Le spectre $AM\,1.5$ représente le spectre solaire sur Terre au niveau de la mer (soleil au zénith par temps clair avec un angle de 48°) [ASTM 17].

La figure 1.3.1 présente l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde λ des spectres $AM\,0$ et $AM\,1.5\,G$. On remarque l'absorption très importante due à l'atmosphère à certaines longueurs d'ondes. Le spectre $AM\,1.5\,G$ est composé du rayonnement qui arrive de manière directe et du rayonnement diffus.

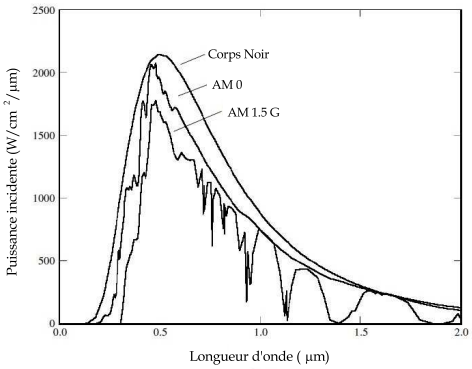

FIGURE 1.3.1 – Irradiance à la surface de l'atmosphère terrestre ($AM\,0$) au niveau du sol ($AM\,1.5\,G$) en fonction de la longueur d'onde λ

Le rendement de conversion standard d'une cellule pour application terrestre est défini avec un spectre solaire $AM\,1.5\,G$ dont la puissance incidente est de $1\,000\,W.m^{-2}$ à 25°C. Ces conditions standard utilisées pour la caractérisation des cellules sont importantes pour la comparaison entre cellules, mais les résultats ne peuvent pas être pris comme des valeurs absolues puisqu'en fonctionnement réel les panneaux solaires peuvent être dans des conditions très différentes d'éclairement et de température.

1.3.2 De l'effet photovoltaïque aux cellules solaires

L'histoire des cellules solaires débute en 1839 avec le chercheur français Alexandre Edmond Becquerel qui découvre l'effet photoélectrique alors expérimenté avec des électrodes de platine et de cuivre plongées dans une solution électrolytique acide [Becquerel 39]. C'est seulement en 1883 que cette découverte sera utilisée pour la première fois, l'Américain Charles Fritts l'utilise pour fabriquer une cellule photovoltaïque en sélénium.

La première interprétation de l'effet photoélectrique est proposée par le physicien allemand Albert Einstein en 1905 ce qui lui vaudra le prix Nobel en 1921 [Einstein 05]. En 1939, l'ingénieur américain Russel Ohl met au point la première cellule solaire en silicium. La première photopile est développée en 1954 par les chercheurs américains Gerald Pearson, Darryl Chapin et Calvin Fuller des laboratoires Bell, qui sont parvenus à afficher un rendement de 6% [Chapin 54].

La filière photovoltaïque se développe à partir de ce moment grâce à la recherche spatiale et aux explorations menées pour améliorer l'approvisionnement en énergie des satellites. En 1958, les premières cellules solaires sont envoyées dans l'espace. Composées de silicium, elles affichaient un rendement de 9 % et fonctionneront durant huit ans.

L'usage des cellules photovoltaïques et des panneaux solaires qui leur sont associés se répand peu à peu notamment à partir des années 1970 grâce à une diminution progressive des coûts.

1.3.3 Principe de fonctionnement général d'une cellule

Une cellule photovoltaïque absorbe les photons de la lumière incidente à l'aide d'un matériau semiconducteur appelé absorbeur. Un semiconducteur est constitué d'une bande de conduction dans laquelle circulent les électrons chargés négativement et d'une bande de valence dans laquelle circulent les trous chargés positivement. Entre ces deux bandes se trouve une bande interdite (gap) dont la largeur (énergie) E_g est définie par la différence entre le bas de la bande de conduction E_c et le haut de la bande valence E_v.

Le schéma 1.3.2 présente le principe de l'effet photovoltaïque. Si un photon incident a une énergie $h\nu$ supérieure à l'énergie E_g de bande interdite, il transmet son énergie à un électron de la bande de valence. Celui-ci est alors promu vers la bande de conduction et laisse un trou dans la bande de valence. L'absorption du photon a ainsi créé une *paire électron-trou*.

Si l'énergie du photon absorbé est plus grande que celle du gap, l'énergie en excès par rapport à E_g est perdue sous forme de chaleur par désexcitation des

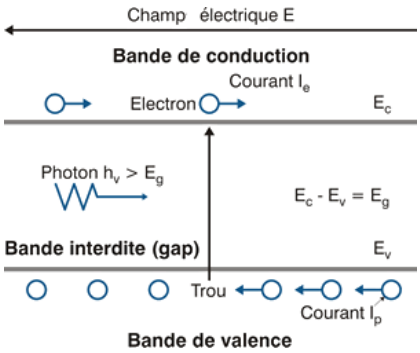

FIGURE 1.3.2 – Principe d'absorption d'un photon incident dans une cellule photovoltaïque

porteurs : c'est le processus de thermalisation. Si à l'inverse, l'énergie du photon n'est pas suffisante, il n'est pas absorbé et traverse le matériau sans transmettre son énergie. La figure 1.3.3 indique une représentation de ces pertes intrinsèques au semiconducteur.

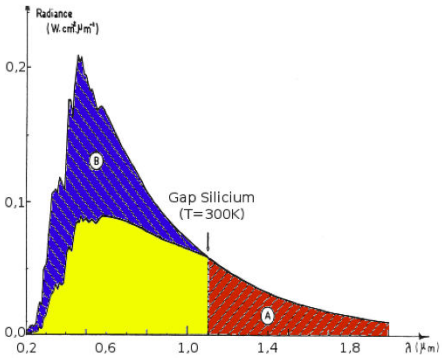

FIGURE 1.3.3 – Pertes dues aux photons ayant une énergie inférieure au gap (A) et dues à la thermalisation (B) pour une cellule photovoltaïque en silicium [Ricaud 96]

Une fois la paire électron-trou créée, le défi est d'extraire chaque type de porteurs de part et d'autre de la cellule. Si les porteurs ne sont pas extraits suffisamment rapidement il y a recombinaison entre l'électron et le trou. Pour séparer les porteurs, on impose un champ électrique interne à la cellule et on oriente ainsi les porteurs chargés positivement et négativement en sens inverse.

Pour créer ce champ électrique interne, on utilise classiquement une jonction P/N constituée de deux matériaux semiconducteurs respectivement dopés positi-

vement et négativement. Une schématisation d'une jonction P/N est donnée à la figure 1.3.4. La mise en contact des ces deux semi-conducteurs fait apparaître trois régions :

— Une région dopée N, neutre, dans laquelle les électrons libres sont majoritaires et les trous minoritaires
— Une région dopée P, neutre, dans laquelle les trous libres sont majoritaires et les électrons minoritaires
— Une région, à l'interface des deux précédentes, dans laquelle les porteurs libres majoritaires ont diffusé et se sont recombinés entre eux, appelée *zone de charge d'espace* ZCE ou *zone de déplétion.* Dans cette région, les atomes dopants ne sont plus situés à proximité d'un porteur libre de charge opposée. Les charges portées par ces atomes dopants sont responsables de la formation d'un champ électrique.

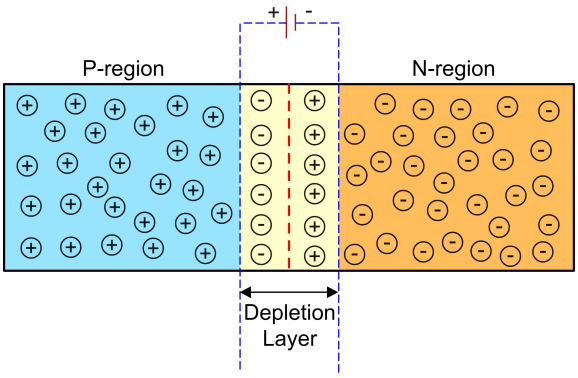

FIGURE 1.3.4 – Schéma d'une jonction P/N

Sous illumination, les paires électron-trou photogénérées vont être séparées par ce champ électrique. Ce dernier va attirer les électrons dans le matériau dopé N et les trous dans celui dopé P ce qui donne naissance à un *photocourant* qui est un courant inverse à la diode. L'éclairement augmente le courant inverse par la création de paires électrons-trous dans la ZCE mais aussi dans les zones dopées. Cette jonction P/N constitue le cœur de la cellule photovoltaïque et lui permet de se comporter comme un générateur électrique sous illumination.

Une cellule est caractérisée par sa caractéristique $I(V)$ sous un éclairement $AM\,1.5\,G$ dont un exemple est donné à la figure 1.3.5.

À partir de cette courbe $I(V)$, on définit trois facteurs de mérite :

— I_{SC} le courant de court-circuit qui correspond au courant produit à tension nulle $V = 0$. Le courant est d'autant plus élevé que l'absorption de la cellule est grande et que les recombinaisons sont faibles.

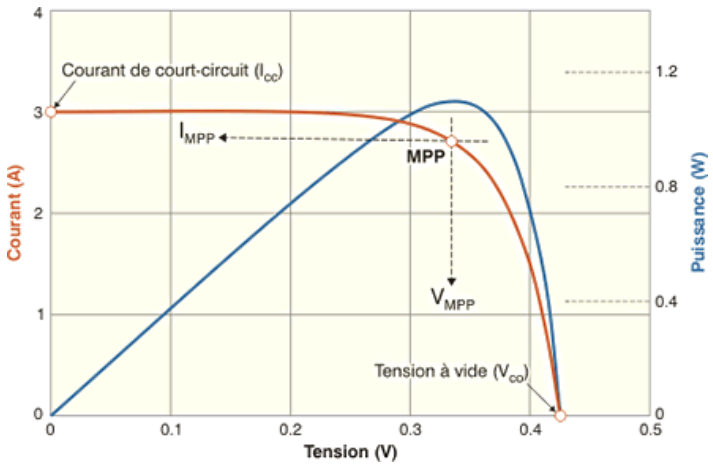

FIGURE 1.3.5 – Caractéristique courant-tension I(V) et courbe de puissance d'une cellule photovoltaïque

— V_{OC} la tension de circuit ouvert ou tension à vide qui correspond à la tension de la cellule à courant nul. Elle dépend en particulier de la température, de l'éclairement, du dopage et des matériaux utilisés.
— FF le facteur de forme défini par :

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{OC} I_{SC}} \tag{1.3.1}$$

où V_{max} et I_{max} sont la tension et le courant obtenus au point de fonctionnement maximal (puissance maximale).

Le rendement η de la cellule peut ensuite être calculé à partir de ces facteurs de mérite :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{SC}}{P_{incidente}} \tag{1.3.2}$$

avec $P_{incidente}$ la puissance lumineuse reçue.

1.3.4 Filières photovoltaïques

De nombreuses technologies de cellules photovoltaïques existent et sont regroupées en filières. Elles se distinguent par les matériaux utilisés, les procédés de fabrication et le nombre de jonctions utilisées au sein de la cellule. La figure 1.3.6 montre l'évolution des rendements dans les principales filières. On remarque l'apparition de nouvelles filières au cours du temps et l'augmentation progressive des rendements.

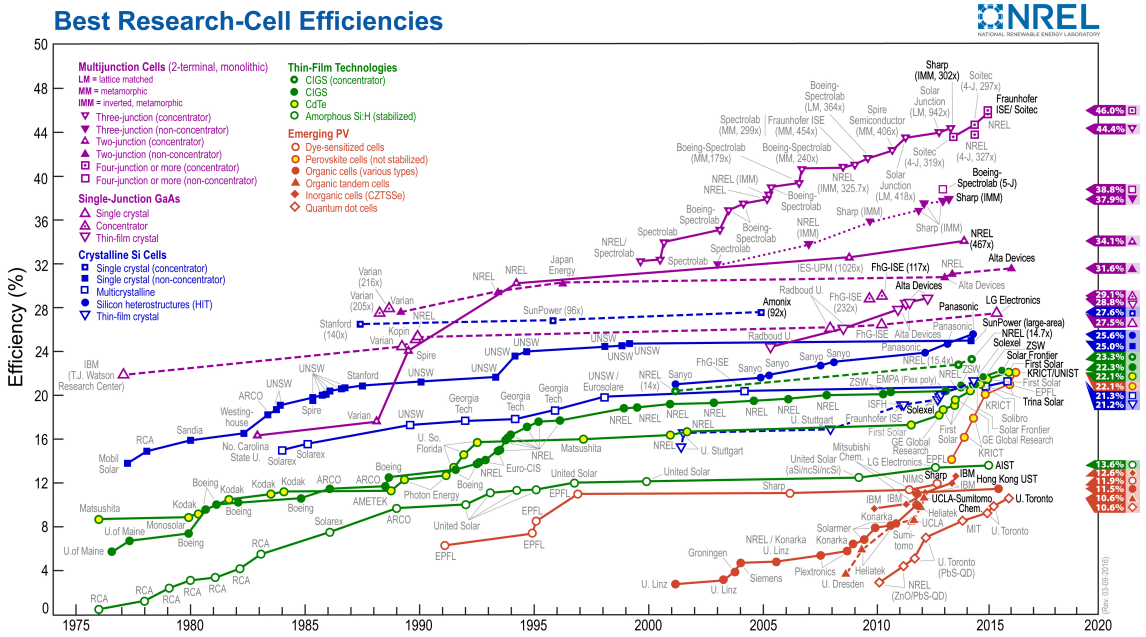

FIGURE 1.3.6 – Évolution des records de rendements de chaque filière de cellules photovoltaïques[NREL 15]

Les meilleures cellules sont actuellement des cellules à quatre jonctions qui optimisent l'absorption des photons et réduisent les pertes par thermalisation. Ces technologies ne sont pas les plus développées sur le marché parce que leur coût de fabrication est très important. Une partie de la recherche est actuellement tournée vers les cellules basée sur les perovskites, l'augmentation récente des rendements est très impressionnante mais la stabilité de ces cellules est encore à améliorer.

La diversité de technologies existantes ne doit pas être vue comme une contrainte mais comme une possibilité d'élargir le champ des applications possibles. Certaines filières sont plus performantes dans le cas d'un rayonnement direct, d'autres en cas de rayonnement plus diffus comme c'est le cas dans certaines régions. Certaines technologies sont moins sensibles à l'effet de la température sur les performances globales. Le coût actualisé de l'énergie produite *LCOE* (Levelized Cost of Energy) est le facteur principal de comparaison des installations, il permet d'évaluer le coût de production d'une quantité donnée d'énergie dans un contexte précis. Le LCOE dépend fortement du rendement et du coût de fabrication de la cellule. Chercheurs et industriels s'attachent donc à trouver les cellules au rendement le plus grand possible avec des coûts de fabrication les plus faibles possibles.

C'est la filière silicium qui domine actuellement le marché avec plus de 90% des cellules vendues (silicium cristallin et multicristallin) [ADEME 16]. Si le déve-

loppement de la filière photovoltaïque est aussi important que les projections de développement le laissent penser, la demande en silicium va augmenter de manière importante. Il n'y a cependant aucun risque de problème de disponibilité de cette ressource puisque le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène.

1.4 Structure des cellules solaires en silicium

L'absorbeur et l'émetteur qui forment la jonction P/N vue précédemment (paragraphe 1.3.3) sont au cœur du fonctionnement de la cellule. Les cellules standard sont basées sur un substrat en silicium cristallin ou multicristallin avec un absorbeur de type P et un émetteur de type N. Plusieurs innovations ont permis d'augmenter le rendement des cellules.

Nous verrons dans un premier temps l'architecture classique avec les éléments clés de la cellule puis nous regarderons quelques améliorations possibles permettant d'optimiser le rendement de conversion photovoltaïque.

1.4.1 Architecture de la cellule photovoltaïque standard

Le schéma 1.4.1 représente une cellule standard en silicium. Le silicium possède un indice de réfraction élevé ce qui entraîne une réflexion en surface importante et donc une diminution de l'absorption. L'ajout d'une couche antireflet basée sur les interférences destructives des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques est une des solutions permettant de réduire la réflexion de la face avant de la cellule.

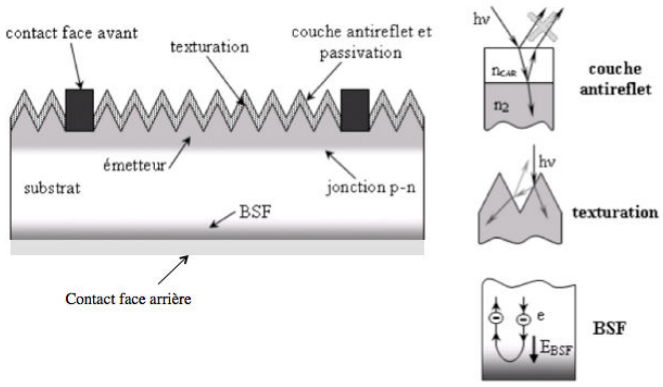

FIGURE 1.4.1 – Structure d'une cellule photovoltaïque standard en silicium

La texturation de surface est également utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface. Le procédé le plus employé pour la texturisation est une attaque chimique créant un ensemble de pyramides de dimensions caractéristiques allant de 5 à 10 μm [Haynos 74]. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique, subissent de multiples réflexions sur les surfaces des pyramides et ont une probabilité plus grande de pénétrer dans la cellule.

Le champ de surface arrière *BSF* (Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel sur la face arrière de la cellule. En dopant plus fortement l'arrière de la cellule, on forme un champ électrique qui va confiner les porteurs minoritaires dans l'absorbeur. Ceci permet de limiter les recombinaisons entre les porteurs qui diminuent le courant électrique produit. Par abus de langage, cette zone fortement dopée est également appelée BSF.

1.4.2 Structures avancées de cellules photovoltaïques silicium

Afin d'évaluer l'augmentation de rendement encore réalisable, il est intéressant de connaître le rendement de conversion maximal théorique. La limite de Schockley-Queisser [Shockley 61] qui utilise une approche thermodynamique vaut ainsi 33% dans le cas d'une cellule à une seule jonction avec l'énergie de bande interdite $E_G = 1.12$ eV du silicium cristallin. Le modèle de calcul peut-être amélioré en tenant compte de l'épaisseur et des recombinaisons intrinsèques des matériaux. La limite développée par Kerr et al. [Kerr 02b] donne un rendement de 29% pour un substrat de 90 μm.

À partir de la cellule standard, différentes optimisations peuvent ensuite être réalisées pour s'approcher de ce rendement maximal théorique.

1.4.2.1 Cellule standard optimisée : PERL

Parmi les cellules à contacts métalliques sur la face avant et arrière, le record mondial est détenu par l'université australienne University of New South Wales depuis une quinzaine d'années avec un rendement de 25 % sur une structure *PERL* (Passivated Emitter, Rear Locally diffused cell) [Zhao 99] dont le schéma est donné figure 1.4.2.

Plusieurs éléments clés ont été utilisés dans la structure PERL. La face avant est texturée en pyramides inversées ce qui permet une réduction de la réflectivité plus importante que la structure obtenue avec une attaque chimique. Les grilles de contact ont une surface réduite ce qui offre l'avantage de diminuer l'ombrage

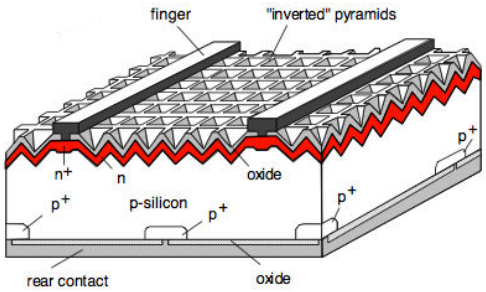

FIGURE 1.4.2 – Structure PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused cell) : cellule solaire silicium à haut rendement [Green 98]

formé par ces grilles et donc d'augmenter la transmission de la lumière dans la cellule.

Une fine couche d'*oxyde thermique* est formée sur l'émetteur pour diminuer les recombinaisons, on parle de *passivation* de surface. Sur la face avant, une double couche antireflet est déposée afin d'optimiser la transmission.

Le principe de l'émetteur sélectif a été utilisé. Le dopage est élevé uniquement sous les contacts et plus faible ailleurs. Ceci permet de réduire les recombinaisons à la surface et dans l'émetteur mais d'assurer un bon contact avec le métal.

La face arrière est également passivée par de l'oxyde thermique. La zone près des contacts métalliques à l'arrière de la cellule est fortement dopée pour réaliser le BSF et assurer un bon contact électrique.

Les dopages des faces avant et arrière sont réalisés par implantation ionique, ce qui permet un très bon contrôle des profils de dopants.

La structure PERL est très intéressante parce qu'elle a permis de valider un certain nombre d'hypothèses et de procédés mais comporte beaucoup d'étapes et utilise des technologies de la microélectronique ce qui semble incompatible avec une fabrication à un coût raisonnable. L'industrie photovoltaïque s'emploie actuellement à utiliser certaines de ces améliorations pour augmenter les rendements sans trop augmenter les coûts de production.

1.4.2.2 Technologie TOPCon

En 2015, des chercheurs de l'institut allemand FRAUNHOFER ISE situé à Fribourg (Allemagne) ont atteint un rendement de conversion de $25,1\%$ avec des

cellules réalisées en utilisant la technologie *TOPCon* (Tunnel Oxide Passivated Contact) [Glunz 15]. Ce rendement est actuellement le meilleur pour une cellule dotée de contacts métallisés sur les deux faces [Green 16].

Dans cette technologie, la face arrière des cellules solaires est constitué d'un contact sans structuration. Ce contact est passivé et sélectif : il laisse passer les porteurs majoritaires sans que les porteurs minoritaires ne se recombinent. La couche de passivation recouvrant l'ensemble de la cellule est très fortement réduite (de 1 à 2 nm) de manière à laisser passer les porteurs par effet tunnel. Le BSF est créé par une fine couche de silicium hautement dopé. Cette structure permet l'extraction des porteurs majoritaires tout en évitant la recombinaison.

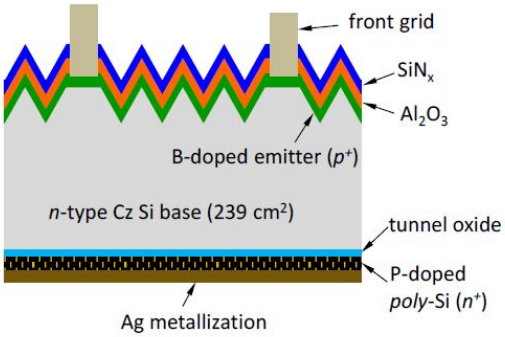

FIGURE 1.4.3 – Structure TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) utilisée par l'institut FRAUNHOFER ISE [Glunz 15]

Un grand avantage de ce concept réside dans le fait que le contact est sur toute la surface arrière ce qui facilite l'extraction du courant. Le procédé de fabrication est aussi facilité ce qui diminue le coût de la cellule.

1.4.2.3 Structures à contacts interdigités en face arrière

L'architecture à contacts arrières interdigités *IBC* (Interdigitated Back Contact), présentée pour la première fois en 1975 [Schwartz 75], peut également être utilisée pour obtenir de hauts rendements. Le schéma 1.4.4 présente une cellule IBC dans laquelle l'émetteur et le BSF sont localisés sur la face arrière de manière alternée . Cette technique permet d'éviter les ombrages liés aux contacts et métallisations sur la face avant et d'augmenter l'absorption. Cette géométrie est également intéressante puisqu'elle facilite l'interconnexion des cellules dans les modules.

Un rendement de 25.2 % a été atteint par l'entreprise SUNPOWER [Green 16] qui fabrique des cellules avec une architecture IBC et qui commercialise les modules associés.

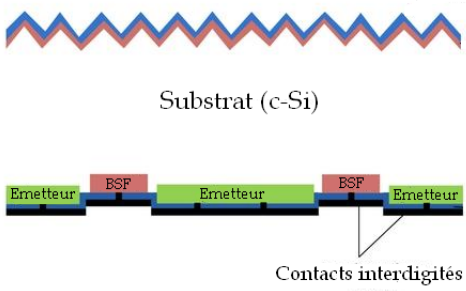

FIGURE 1.4.4 – Schéma d'une cellule à contacts arrières interdigités

1.4.2.4 Cellule à hétérojonction de silicium

Parmi les cellules conçues à partir d'un substrat en silicium cristallin, une autre structure avancée est la cellule à hétérojonction qui se différencie des cellules à homojonctions. Les cellules à homojonctions sont constituées d'un même matériau dopé différemment dans l'émetteur et dans l'absorbeur. Dans le cas des cellules à hétérojonctions, deux semiconducteurs qui ne possèdent pas la même largeur de bande interdite E_G sont utilisés. Les cellules à hétérojonction de silicium sont composées de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H et de le silicium cristallin *c-Si*.

La première hétérojonction de silicium *a-Si:H/c-Si* date de 1974 [Fuhs 74]. Le silicium amorphe est dopé et déposé sur le silicium cristallin afin de retrouver la jonction P/N. Utilisée au départ comme simple diode, l'entreprise japonaise SANYO sera la première à utiliser ce principe pour réaliser une cellule photovoltaïque [Wakisaka 91]. La principale innovation réalisée par cette entreprise réside dans l'insertion d'une couche de *a-Si:H intrinsèque* c'est-à-dire non dopée qui permet une excellente passivation de surface. La marque *HIT* (Heterojunction with Intrinsic Thin film) qui décrit cette structure a été déposée par l'entreprise SANYO qui a depuis été rachetée par le groupe PANASONIC. Dans le cadre de cette thèse nous utiliserons l'abréviation *HET* pour décrire les hétérojonctions a-Si:H/c-Si avec l'introduction d'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque.

Une autre hétérojonction est souvent réalisée en face arrière afin de réaliser le BSF ce qui forme des cellules à double hétérojonction comme le montre le schéma 1.4.5.

Des rendements de $24,7\,\%$ avec une structure à HET ont été atteints par PANASONIC en 2013 [Taguchi 14] . En combinant cette technologie avec une architecture IBC, le record de rendement de $25,6\,\%$ a été atteint par cette même entreprise en 2015 [Masuko 14].

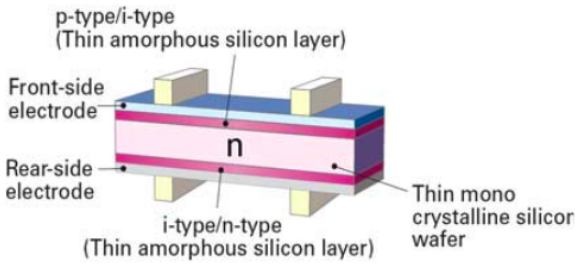

FIGURE 1.4.5 – Schéma d'une structure HET basée sur c-Si de type N

Conclusion

La cellule photovoltaïque est l'élément central des installations solaires et permet de convertir l'énergie lumineuse en électricité. Afin d'anticiper la croissance attendue de la consommation mondiale d'électricité, de faire face à la diminution des ressources actuellement utilisées pour la production de l'électricité et de limiter le réchauffement climatique, l'utilisation de plus en plus grande des technologies photovoltaïques est une des solutions à mettre œuvre. Ces technologies offrent également de nouvelles perspectives pour la production d'électricité dans les zones non connectées au réseau électrique. De plus, dans plusieurs pays du monde, le coût de production de l'électricité par les installations photovoltaïques est déjà moins élevé que le coût de l'électricité produite à partir des ressources fossiles.

De nombreuses innovations ont été nécessaires depuis la découverte de l'effet photovoltaïque pour obtenir les cellules actuellement sur la marché. Plusieurs technologies existent ayant chacune ses spécificités. Les cellules basées sur un substrat en silicium sont les plus répandues et bien que la filière ait atteint le stade industriel, les recherches en laboratoire se poursuivent et de nombreux points d'optimisation sont obtenus régulièrement afin d'augmenter les rendements de conversion et de diminuer le coût de fabrication des cellules de demain.

Chapitre 2

Propriétés des matériaux des cellules à hétérojonction de silicium

2.1 Cellule à hétérojonctions de silicium (HET) 30
2.1.1 Structure des cellules HET 30
2.1.2 Avantages des cellules HET 32
2.1.3 Diagramme des bandes 32
2.2 Silicium cristallin 33
2.2.1 Description générale 34
2.2.2 Dopage du silicium cristallin 34
2.2.3 Propriétés électriques 36
2.2.4 Durée de vie, longueur de diffusion. 39
2.3 Silicium amorphe. 39
2.3.1 Description générale du matériau. 40
2.3.2 Rôle de l'hydrogène 41
2.3.3 Procédé de fabrication 43
2.3.4 Densité d'états 44
2.3.4.1 Défauts amphotères 45
2.3.4.2 Dopage du silicium amorphe 46
2.3.5 Modèle du Defect-Pool. 47
2.3.6 Caractérisation du a-Si :H. 48

Le marché mondial du photovoltaïque est en pleine croissance et actuellement dominé par les cellules basées sur un substrat en silicium. À l'intérieur de cette filière, les cellules les plus vendues sont les cellules à homojonctions en silicium polycristallin puis les cellules en silicium monocristallin. L'industrie électronique a acquis une grande expérience sur ce matériau et les coûts de production diminuent sans cesse.

D'autres technologies –non silicium– sont également présentes sur le marché et prennent de plus en plus de place mais, tirée par la croissance de l'ensemble du marché photovoltaïque, la production de cellules en silicium est amenée à continuer sa progression durant les prochaines années. La forte disponibilité du silicium sur la planète reste un avantage majeur pour cette technologie.

Au sein de la filière silicium, les travaux de recherche continuent afin d'améliorer le rendement des cellules. Parmi les structures innovantes, les cellules à hétérojonctions de silicium (HET) présentent des caractéristiques intéressantes puisque le record de la filière silicium est actuellement détenu par une cellule HET. Dans ce chapitre, nous approfondirons dans un premier temps la structure d'une cellule HET. Nous étudierons ensuite les propriétés physiques du silicium cristallin et nous nous attarderons sur les caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné.

2.1 Cellule à hétérojonctions de silicium

Les cellules à hétérojonctions de silicium, basées sur un substrat de silicium cristallin, mettent à profit la très bonne passivation des interfaces par le silicium amorphe hydrogéné. Nous détaillerons dans cette partie la structure des cellules HET, leurs avantages et le diagramme des bandes de ces cellules.

2.1.1 Structure des cellules à hétérojonctions de silicium

Le substrat en silicium cristallin c-Si dopé, d'une épaisseur d'une centaine de microns, joue le rôle d'absorbeur. Bien qu'il soit possible de réaliser des cellules HET sur substrat de type P, l'industrie et la recherche se sont essentiellement concentrées sur les cellules HET sur substrat de type N car elles permettent de meilleurs rendements.

La figure 2.1.1 présente les différentes couches de matériaux d'une structure standard d'une cellule HET. Après l'attaque chimique réalisée sur les deux faces de c-Si pour créer la texturation et diminuer la réflectivité, les couches de silicium

amorphe hydrogéné a-Si:H d'une dizaine de nanomètres sont déposées. En face avant, la couche de a-Si:H est composée de deux parties :

— une couche intrinsèque (i)a-Si:H utilisée pour passiver la surface du c-Si.
— une couche fortement dopée de type P qui joue le rôle d'émetteur de la jonction P/N

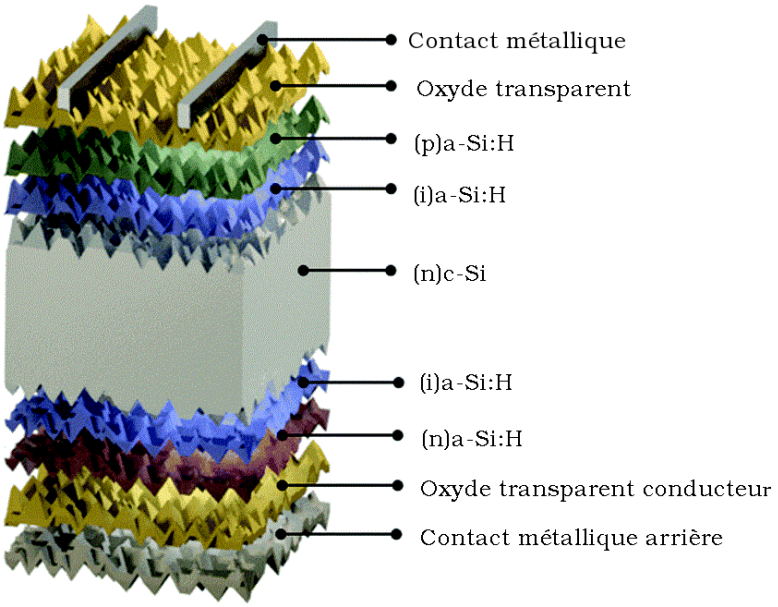

FIGURE 2.1.1 – Structure d'une cellule standard HET [Battaglia 16]

Sur le même principe, on retrouve également deux fines couches en face arrière :

— la couche (i)a-Si:H pour la passivation
— une couche a-Si:H fortement dopée de type N pour réaliser le champ de surface arrière.

La double fonction remplie par les dépôts de a-Si:H, en face avant comme en face arrière, permet de réduire la complexité de la structure et le nombre d'étapes de fabrication. Pour la réalisation de cellules, on dépose ensuite une centaine de nanomètres d'oxyde transparent conducteur TCO, généralement de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, qui joue le rôle de couche antireflet et permet d'augmenter la conduction latérale insuffisante dans le a-Si:H même lorsque celui-ci est dopé. Une étape de métallisation est ensuite nécessaire pour réaliser les électrodes qui serviront à collecter les porteurs chargés.

L'ajout de la couche (i)a-Si:H à la surface du c-Si est essentiel. Sans cette couche de passivation, la concentration de centres recombinants est tellement élevée que les porteurs photogénérés dans l'absorbeur sont recombinés avant d'être extraits

de la cellule. Le dépôt d'une couche de a-Si:H non dopée permet de réduire cette concentration et permet donc une meilleure passivation de la surface du silicium cristallin.

2.1.2 Avantages des cellules HET

La croissance de a-Si:H sur c-Si et les autres étapes de fabrication d'une cellule HET se déroulent à basse température (moins de 250°C). Cette température peu élevée permet de réduire les risques de dégradation du substrat au cours du procédé. Le second avantage est que l'énergie nécessaire pour la fabrication de la cellule est moins importante que pour une cellule à homojonctions ce qui réduit également le coût de la cellule.

Il est également possible de réduire la quantité de matériau utilisé pour diminuer le coût de la cellule. Avec l'amincissement du substrat, le rôle des interfaces est de plus en plus important, la passivation de surface joue donc un rôle essentiel. Du fait de la présence des couches de a-Si:H, les passivations des cellules HET sont plutôt meilleures que les passivations des cellules standard. Nous reviendrons en détail sur cet aspect un peu plus loin.

En conditions réelles, la température de fonctionnement est généralement supérieure à la température de caractérisation des cellules de 25°C. Pour évaluer les performances en fonctionnement, on utilise le c*oefficient de température* qui est le paramètre qui caractérise la variation du rendement avec la température. Pour toutes les cellules photovoltaïques, ce coefficient est négatif puisque le rendement diminue lorsque la température augmente mais les cellules HET voient leur performances diminuer moins rapidement avec la température que les cellules à homojonctions ou les cellules en couches minces.

2.1.3 Diagramme des bandes

À partir des énergies de bord de bande de conduction E_C et de valence E_V associées à l'énergie du niveau de Fermi E_F – potentiel électrochimique des électrons –, il est possible de construire le diagramme des bandes d'un semiconducteur. Ce diagramme est défini à partir d'un niveau de référence $E_{vide} = 0$ appelé *niveau d'énergie du vide.*

L'affinité électronique $q\chi$ est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la bande de conduction vers le niveau du vide. Elle vaut 4.05 eV pour le silicium cristallin et 3.87 eV pour le silicium amorphe.

Le niveau de Fermi varie en fonction de la température mais surtout du dopage. Le travail de sortie $q\Phi$ est l'énergie qu'il faut fournir au système pour extraire un

électron. Il caractérise la position du niveau de Fermi par rapport au niveau du vide. La largeur de bande interdite du silicium cristallin vaut 1.12 eV à 300 K et celle du silicium amorphe hydrogéné est comprise entre 1.55 eV et 2.10 eV [Fukutani 88].

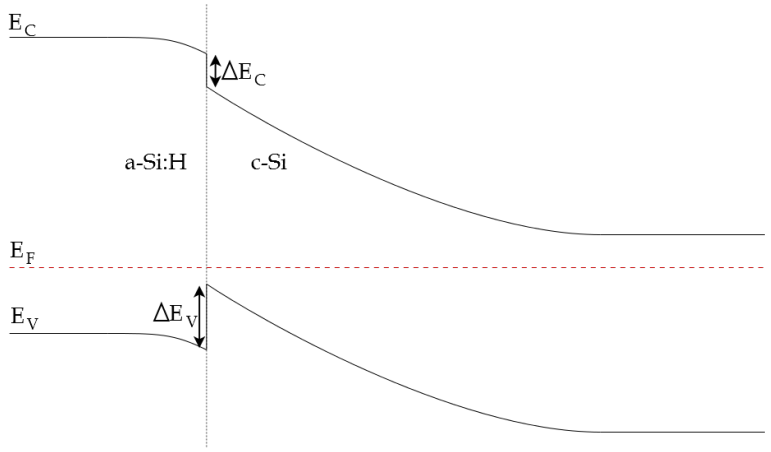

Figure 2.1.2 – Diagramme schématique de la position, à l'équilibre, des bandes de conduction E_C et de valence E_V par rapport à la position du niveau de Fermi E_F pour une hétérojonction (p)a-Si:H/(n)c-Si.

À l'équilibre, le niveau de Fermi est le même dans toute la structure. En raison de la disparité du dopage dans chaque couche et des valeurs différentes du travail de sortie, une courbure des bandes apparaît. Le schéma 2.1.2 montre un diagramme des bandes type d'une hétérojonction (p)a-Si:H/(n)c-Si à l'équilibre. À cause de la différence de largeur de bande interdite des deux semiconducteurs, il existe un désaccord des bords de bande de valence caractérisé par :

$$\Delta E_V = E_V^{c-Si} - E_V^{a-Si:H} \,, \tag{2.1.1}$$

et un écart des bords de bande de conduction quantifié par :

$$\Delta E_C = E_C^{a-Si:H} - E_C^{c-Si} \,. \tag{2.1.2}$$

2.2 Silicium cristallin

La cellule à hétérojonctions de silicium est majoritairement constituée d'un substrat en silicium cristallin. Le silicium, même si on ne le trouve pas à l'état de corps pur dans la nature est extrêmement présent sous forme de composés en particulier dans la silice. Les propriétés de ce semiconducteur sont maintenant assez bien connues puisqu'il a fait la renommée de la *Silicon Valley* aux États-Unis et qu'il est massivement utilisé pour la fabrication des nombreux appareils électroniques utilisés quotidiennement sur la planète.

2.2.1 Description générale

Le silicium est un semiconducteur simple et appartient à la colonne IV de la classification périodique des éléments. À température ambiante, il cristallise dans une structure diamant dans laquelle chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes dans un réseau cubique à faces centrées.

La relation de dispersion $E_{C,V}(\overrightarrow{k})$ du silicium donnée à la figure 2.2.1 fait apparaître que le minimum de la bande de conduction E_C est décalé par rapport au maximum de la bande de valence E_V ce qui est caractéristique des semiconducteurs à gap indirect. À travers cette transition, l'interaction avec un phonon est nécessaire pour qu'un photon puisse être absorbé et produire une paire électron-trou. La largeur du premier gap direct vaut 3.4 eV ce qui est beaucoup plus grand que la largeur de 1.12 eV du gap indirect. Les transitions radiatives sont donc largement défavorisées dans le silicium cristallin par rapport aux semiconducteurs à gap direct.

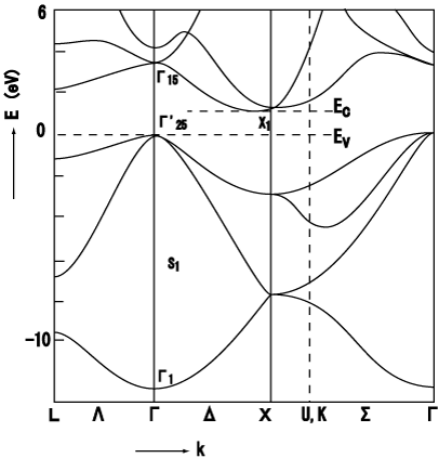

FIGURE 2.2.1 – Structure de bandes du silicium cristallin

2.2.2 Dopage du silicium cristallin

Pour réaliser le dopage du silicium, on introduit d'autres atomes dans le réseau cristallin. Si l'on souhaite réaliser un dopage de type N, on introduit des atomes situés dans la colonne V de la classification périodique (phosphore, azote , arsenic ...). Les atomes dopants se lient à quatre atomes de silicium via des liaisons covalentes, huit électrons sont mis en commun et le neuvième électron de l'atome dopant, en excès, est délocalisé sur le réseau cristallin. L'atome dopant est ionisé X^+ et qualifié de *donneur* d'électrons. L'électron supplémentaire est *libre* dans le

réseau. Dans ce type de dopage, les électrons sont les *porteurs majoritaires* et les trous les *porteurs minoritaires*.

En introduisant des atomes situés dans la colonne III de classification périodique (bore, aluminium, gallium ...), les atomes dopants se lient également à quatre atomes de silicium via des liaisons covalentes et huit électrons sont alors nécessaires. L'atome dopant s'ionise X^- en utilisant un électron du réseau cristallin. Cet atome est qualifié d'atome *accepteur* d'électrons. Un trou libre apparaît dans le réseau. Dans cette configuration, les trous sont porteurs majoritaires et les électrons porteurs minoritaires.

Pour les applications photovoltaïques, le silicium est généralement dopé avec des atomes de phosphore (type N) et de bore (type P).

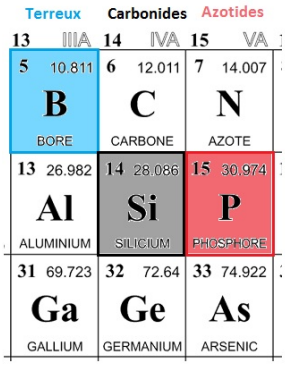

FIGURE 2.2.2 – Extrait de la classification périodique

Les premières recherches sur les cellules photovoltaïques en silicium ont essentiellement été effectuées pour alimenter les premiers satellites envoyés dans l'espace. En dehors de l'atmosphère terrestre, les matériaux subissent un plus fort bombardement de particules. Les cellules photovoltaïques à homojonctions basée sur du silicium cristallin de type P se sont montrées plus résistantes à ce type de rayonnement que les cellules de type N [Smith 63]. L'industrie photovoltaïque des cellules à homojonctions s'est alors tournée vers l'utilisation du silicium de type P et c'est ce qui explique que le marché actuel est encore dominé par les cellules basées sur un absorbeur de type P. Cependant, pour des application terrestres, de meilleurs résultats sont obtenus, à structure identique, sur des cellules basées sur des absorbeurs de type N . La principale raison est la présence de défauts très recombinants dans le silicium de type P, notamment les paires bore-oxygène créées sous illumination et responsables de la perte de rendement des cellules les premiers mois de fonctionnement (on parle alors de vieillissement causé par la lumière LID

(Light Induced Degradation). Les cellules basées sur du silicium de type N dopé avec du phosphore ne présentent pas ce type de défauts [Cotter 06, Saitoh 00].

2.2.3 Propriétés électriques

Les propriétés électroniques du silicium cristallin dépendent de plusieurs paramètres qui ne sont pas complètement indépendants. Un premier paramètre à prendre en compte est la densité de porteurs libres à l'équilibre notée n_0 pour les électrons et p_0 pour les trous et dont les expressions sont les suivantes :

$$n_0 = N_C \exp(-\tfrac{E_C - E_F}{k_B T}) \qquad p_0 = N_V \exp(-\tfrac{E_F - E_V}{k_B T})$$

où N_C et N_V sont respectivement les densités d'états effectives des bandes de conduction et de valence, k_B la constante de Boltzmann et T la température. À l'aide de ces concentrations, on définit également la densité de porteurs intrinsèques n_i avec l'expression suivante :

$$n_i = \sqrt{n_0 p_0} = \sqrt{N_C N_V} \exp(-\frac{E_g}{2k_B T}) \tag{2.2.1}$$

Les densités d'états aux bords de bandes N_C et N_V sont données par les expressions suivantes :

$$N_C = 2(\tfrac{2\pi m_c kT}{h^2})^{3/2} \qquad N_V = 2(\tfrac{2\pi m_v kT}{h^2})^{3/2}$$

avec m_c et m_v respectivement la masse effective des électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence.

La largeur de bande interdite du silicium cristallin varie avec la température. Sa paramétrisation est donnée par :

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \tag{2.2.2}$$

avec l'énergie de bande interdite à température nulle $E_g(0) = 1,17\,\text{eV}$ et les coefficients $\alpha = 4,73 \times 10^{-4}\,\text{eV.K}^{-1}$ et $\beta = 636 \pm 50\,\text{K}$ [Alex 96].

Afin de satisfaire la condition de neutralité électrique du matériau, les concentrations de charges positives et de charges négatives doivent être égales. En tenant compte des charges des atomes dopants, cette condition s'écrit :

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \tag{2.2.3}$$

où N_a^- et N_d^+ sont respectivement les concentrations d'atomes accepteurs ionisés et d'atomes donneurs ionisés avec $N_a^- = 0$ en cas de dopage de type N et $N_d^+ = 0$

pour le dopage de type P. En régime d'épuisement des impuretés (typiquement $T > 100\,K$), tous les atomes donneurs et accepteurs sont ionisés, et, pour des valeurs de $|N_a - N_d|$ grandes devant n_i, les concentrations n_0 et p_0 peuvent s'écrire simplement :

dopage type N	dopage type P
$n_0 = N_d$	$n_0 = \frac{n_i^2}{Na}$
$p_0 = \frac{n_i^2}{Nd}$	$p_0 = N_a$

La mobilité μ des porteurs libres est également un autre paramètre important qui caractérise la facilité qu'ont les porteurs à se déplacer dans le matériau. Elle peut être mesurée par effet Hall ou par temps de vol [Norton 73, Canali 75]. La paramétrisation de la mobilité des porteurs majoritaires en fonction de la concentration d'atomes dopants dans c-Si est donnée par la relation suivante [Masetti 83] :

$$\mu = \mu_{i,min_1} \exp(-\frac{P_{c,i}}{N_{dop}}) + \frac{\mu_{i,max} - \mu_{i,min_2}}{1 + \frac{N_{dop}}{N_{i,ref_1}} x_{i,1}} - \frac{\mu_{i,1}}{1 + \frac{N_{i,ref_2}}{N_{dop}} x_{i,2}} \tag{2.2.4}$$

avec N_{dop} la concentration d'atomes dopants. Les autres paramètres sont donnés dans le tableau 2.1 :

paramètre	unité	électrons $i = n$	trous $i = p$
μ_{min_1}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	68.5	44.9
μ_{min_2}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$		0
μ_{max}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	1414	470.5
μ_1	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	56.1	29.0
P_C	cm^{-3}	0	$9,23 \times 10^{16}$
N_{ref_1}	cm^{-3}	$9,20 \times 10^{16}$	$2,23 \times 10^{17}$
N_{ref_2}	cm^{-3}	$3,41 \times 10^{20}$	$6,10 \times 10^{20}$
x_1	-	0.711	0.719
x_2	-	1.98	2.00

Table 2.1 – Paramètres utilisés dans le calcul de mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium cristallin [Masetti 83]

La mobilité des électrons est ainsi de l'ordre de $1360\,cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et celle des trous de l'ordre de $480\,cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour un dopage de type N avec une concentration $N_{dopants} = 10^{15}\,cm^{-3}$ à la température de 300 K.

Les matériaux semiconducteurs sont souvent classés d'après leur conductivité ou résistivité. La conductivité σ est liée à la concentration des porteurs de charge et à leur mobilité :

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \tag{2.2.5}$$

avec e la charge élémentaire. La résistivité est l'inverse de la conductivité :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{2.2.6}$$

Ces paramètres dépendent comme les autres essentiellement du dopage et de la température. Pour un substrat c-Si dopé avec $N_{dop} = 10^{15} cm^{-3}$ à la température de 300 K, la résistivité vaut $4,5\,\Omega$.cm pour un dopage de type N et $13,2\,\Omega$.cm pour un dopage de type P.

Photogénération

Lorsqu'un photon est absorbé par le semiconducteur, il y a création d'une paire électron-trou. Le rayonnement lumineux modifie donc la concentration de porteurs n et p dans le matériau. Les nouvelles expressions des concentrations sont :

$$n = n_0 + \triangle n \qquad p = p_0 + \triangle p$$

avec $\triangle n$ et $\triangle p$ les concentrations de porteurs photogénérés. La quantité d'électrons et de trous photogénérés dans la cellule est la même, on a donc $\Delta p = \Delta n$.

En utilisant des expressions similaires à celles des concentrations de porteurs à l'équilibre, les concentrations des porteurs sous éclairement peuvent être écrites :

$$n = N_C \exp(-\frac{E_C - E_{F_n}}{k_B T}) \qquad p = N_V \exp(-\frac{E_{F_p} - E_V}{k_B T}) \tag{2.2.7}$$

en introduisant les quasi-niveaux de Fermi E_{Fn} pour les électrons et E_{F_p} pour les trous.

Dans les cellules en c-Si, le champ électrique est quasi nul dans la majorité du dispositif (sauf près des interfaces), et la neutralité électrique ainsi que la création par paires entraîne $\Delta n = \Delta p$. On définit alors deux principaux régimes de fonctionnement en comparant Δp à la concentration de porteurs majoritaires à l'équilibre (égale à la concentration de dopants actifs) :

- ☼ régime de faible injection : $\Delta p < N_{dop}$
- ☼ régime de forte injection : $\Delta p > N_{dop}$. Dans cette situation, les concentrations de porteurs minoritaires et majoritaires sont proches.

2.2.4 Durée de vie, longueur de diffusion

La durée de vie des porteurs minoritaires est un paramètre permettant de quantifier la qualité des matériaux. Elle est caractéristique des recombinaisons des paires électrons-trous qui réduisent les performances des cellules.

La durée de vie des porteurs minoritaires τ peut être définie comme le temps moyen entre la formation d'un porteur par photogénération et sa disparition par recombinaison. Plus la durée de vie est grande, plus le porteur aura le temps d'être extrait de la cellule et de participer au courant électrique généré. Cette durée est définie par :

$$\tau = \frac{\Delta p}{U} \tag{2.2.8}$$

avec U le taux de recombinaison et Δp (ou Δn) la concentration de trous (ou d'électrons) excédentaires. Il existe plusieurs mécanismes de recombinaison au sein du matériau et en surface que nous détaillerons dans le chapitre suivant.

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires, distance moyenne parcourue par un porteur avant sa recombinaison en l'absence de champ électrique, se calcule à l'aide de la durée de vie τ et de la diffusivité D_n :

$$L_D = \sqrt{D_n \tau} \tag{2.2.9}$$

Afin d'optimiser l'extraction des porteurs minoritaires, cette longueur de diffusion doit être la plus grande possible et comparée à l'épaisseur de la cellule.

Bien que la quantité de silicium amorphe soit très faible dans une cellule HET, ses propriétés sont importantes puisque les couches a-Si:H jouent le rôle d'émetteur, de BSF et de passivation. Nous décrirons, dans la section suivante, les propriétés caractéristiques de ce matériau.

2.3 Silicium amorphe

Les études sur les matériaux semiconducteurs amorphes se sont développées grâce à la recherche sur l'électrophotographie avec le sélénium dans un premier temps puis sur le silicium [Ngô 12]. Les premières couches de silicium amorphe étaient déposées par pulvérisation ou évaporation et n'étaient pas hydrogénées [Street 91]. À la fin des années 1960, de nouvelles techniques de dépôt utilisant la décomposition chimique du silane SiH_4 par décharge luminescente apparaissent et permettent l'utilisation de l'hydrogène qui modifie radicalement les propriétés du matériau [Spear 75, Chittick 69].

Les premières cellules à base de silicium amorphe hydrogéné apparaissent en 1976 [Carlson 76] et seront utilisées quelques années plus tard dans les calculatrices. D'autres applications de ces matériaux apparaissent ensuite : transistors en couches minces, scanners optiques, écrans à cristaux liquides.

2.3.1 Description générale du matériau

Le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H est composé d'atomes de silicium et d'hydrogène en configuration désordonnée comme le montre la figure 2.3.1. À cause de sa configuration désordonnée et de la présence d'hydrogène, les propriétés du silicium amorphe sont très différentes de celles du silicium cristallin : on trouve des défauts dans la matrice cristalline, de nombreux atomes de silicium non tétragonaux ainsi que des déformations des angles et longueurs des liaisons entres les atomes.

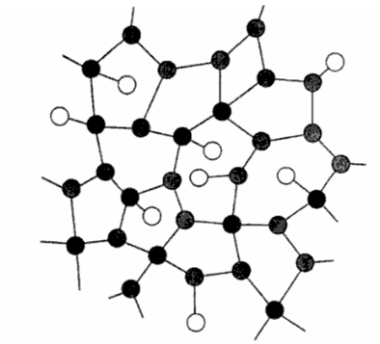

FIGURE 2.3.1 – Représentation du silicium amorphe hydrogéné. Les atomes de silicium sont représentés en noir et les atomes d'hydrogène en blanc [Damon-Lacoste 07].

Le théorème de BLOCH utilisé pour la structure des bandes nécessite une structure périodique. Or, il n'existe pas de périodicité à grande échelle dans le silicium amorphe comme c'est le cas dans le réseau du silicium cristallin. Il existe cependant un ordre à courte distance ce qui signifie qu'un atome de silicium et ses plus proches voisins sont dans une configuration proche de celle qu'ils auraient eue au sein d'un réseau cristallin. Au-delà des quatre premiers voisins, les positions relatives des atomes sur le réseau sont totalement aléatoires et il n'est plus possible de parler de matrice cristalline ; il n'existe pas d'ordre à grande distance. Cet ordre à courte distance permet de retrouver une structure de bandes, cependant la configuration désordonnée du a-Si:H modifie fortement la structure électronique par rapport à celle du silicium cristallin.

Dans un réseau cristallin, les défauts sont une rupture de la périodicité du réseau comme une lacune, une dislocation ou un atome en position interstitielle. Ces défauts n'ont pas de sens dans un matériau dans lequel il n'y a pas de réseau. La notion de défaut utilisée dans le a-Si:H fait référence aux défauts de coordination : un atome de silicium peut avoir un excès ou un défaut de liaisons covalentes.

Le nombre de liaisons excédentaires ou en défaut de chaque atome de silicium par rapport à la configuration tétravalente est caractérisé par l'indice i_C de coordination :

— $i_C = -2$: Lacune double $Si_{(2)}$
— $i_C = -1$: Liaison pendante $Si_{(3)}$
— $i_C = 0$: Liaison faible $Si_{(4)}$
— $i_C = 1$: Liaison flottante $Si_{(5)}$

Les défauts du type liaisons pendantes ou *Dangling Bond*s sont les plus nombreux dans le a-Si:H et sont notés D [Stutzmann 89b].

2.3.2 Rôle de l'hydrogène

Le silicium amorphe non hydrogéné a une densité de défauts profonds dus aux liaisons pendantes de l'ordre de $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$. L'hydrogène incorporé passive la majorité des liaisons pendantes à travers l'équilibre représenté à la figure 2.3.2. Hydrogéné, le silicium amorphe est donc beaucoup moins défectueux puisque la densité de défauts profonds est de l'ordre de $10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [Stutzmann 87]. Il devient donc bien meilleur photoconducteur.

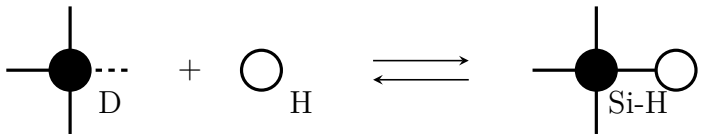

FIGURE 2.3.2 – Équilibre de passivation des liaisons pendantes des atomes de silicium par l'hydrogène dans a-Si:H

La réduction des défauts augmente l'efficacité des atomes dopants. L'introduction d'hydrogène facilite donc la variation du niveau de FERMI avec le dopage des couches [Spear 75].

L'hydrogène a également la capacité d'élargir le gap du silicium amorphe. La largeur de bande interdite de a-Si vaut environ $1,2\,\mathrm{eV}$ et peut atteindre $2.10\,\mathrm{eV}$ pour les matériaux a-Si:H comportant une forte concentration d'hydrogène [Fukutani 88].

Néanmoins l'hydrogène n'a pas que des bienfaits dans le silicium amorphe puisqu'il peut également être à l'origine de la rupture de liaisons faibles $Si - Si$ selon l'équilibre donné à la figure 2.3.3

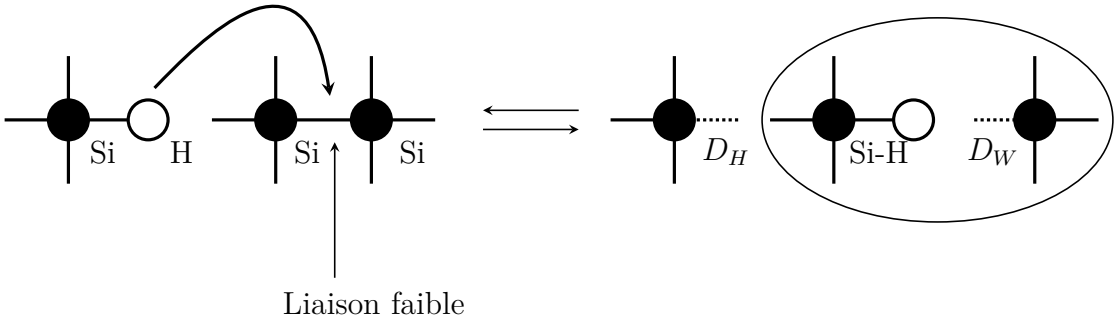

FIGURE 2.3.3 – Équilibre de rupture des liaisons faibles $Si - Si$ par l'hydrogène dans a-Si:H

Dans cet équilibre, $Si - H \cdots D$ doit être considérée comme une seule espèce dans laquelle une liaison $Si - Si$ a été hydrogénée. On caractérise les réactions de formation des liaisons pendantes à l'aide d'un indice i correspondant au nombre de liaisons $Si - H$ intervenant dans la réaction. Dans le cas de l'équilibre 2.3.3, l'indice vaut $i = 1$.

Une liaison faible $Si - Si$ peut également être dissociée pour former deux liaisons pendantes D selon l'équilibre suivant :

$$2\,Si - H + Si - Si \rightleftarrows 2\,D + Si - H \cdots H - Si \tag{2.3.1}$$

dans lequel l'espèce $Si - H \cdots H - Si$ est formée. Dans cet équilibre, l'indice est $i = 2$. L'hydrogène n'est pas le seul responsable de la formation des liaisons pendantes puisqu'il existe également un équilibre entre les atomes de silicium liés par une liaison simple $Si - Si$ et ces mêmes atomes avec chacun une liaison pendante :

$$Si - Si \rightleftarrows 2D \tag{2.3.2}$$

Puisqu'il n'y a pas d'intervention de liaisons $Si - H$ l'indice i vaut $i = 0$ dans cet équilibre.

La densité de liaisons pendantes dans le a-Si:H est donc le résultat d'un équilibre thermochimique entre la formation et la stabilisation des liaisons pendantes par ces différentes transitions. Cependant la réaction associée à l'indice $i = 2$ serait la réaction prépondérante dans la formation des liaisons pendantes [Street 91].

La proportion d'hydrogène au sein de a-Si:H est comprise entre 6% et 40% mais la concentration d'atomes actifs d'hydrogène est beaucoup plus faible dans

a-Si:H puisque la majorité des atomes d'hydrogène n'intervient pas dans des liaisons $Si - H$ mais s'assemble pour former des agrégats. Le rapport des atomes d'hydrogène actifs sur le total des atomes d'hydrogène est généralement pris égal à $1/10$ [Street 91] .

2.3.3 Procédé de fabrication

Depuis les années 1970, la technique adoptée industriellement et dans les laboratoires pour la synthèse des couches de a-Si:H est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence [Street 91] dit *PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). La figure 2.3.4 présente un schéma de réacteur PECVD.

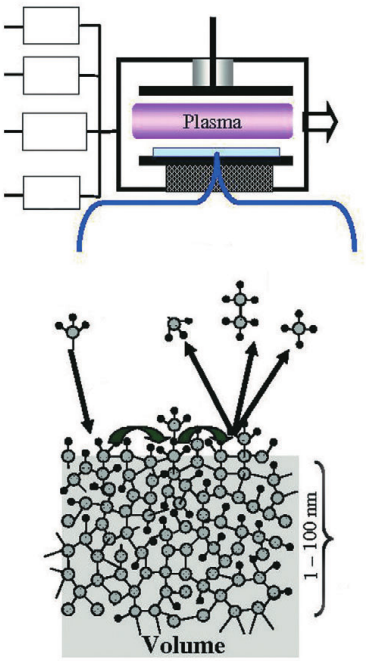

FIGURE 2.3.4 – Dépôt de a-Si:H par décomposition chimique des gaz réactifs dans un plasma de décharge [Roca i Cabarrocas 07]

Le silane et le dihydrogène sont utilisés comme gaz-sources et sont complétés par un gaz dopant, généralement le diborane B_2H_6 ou la phosphine PH_3. Dans le plasma, les collisions inélastiques entre les électrons de haute énergie — accélérés par le champ électrique radiofréquence — et le silane génèrent des radicaux, des ions et des espèces excitées [Bourée 07]. Les espèces réactives produites dans le plasma se condensent sur le substrat en formant une couche mince désordonnée. Le dépôt se déroule à relativement basse température et peut se réaliser sur une très grande surface.

Il existe d'autres méthodes de dépôt chimique en phase vapeur *CVD* (Chemical Vapor Deposition) comme la CVD à plasma micro-ondes qui est un plasma à haute densité ou la CVD assistée par filament chaud qui engendre une formation plus importante de radicaux.

2.3.4 Densité d'états

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des électrons de valence est découplé de celui des ions de cœur. Les électrons de valence subissent un potentiel effectif résultant des ions de cœur et des autres électrons de valence.

La distorsion des angles des liaisons et la modification des distances interatomiques modifient les potentiels effectifs et conduisent à la création d'états électroniques localisés dans la bande interdite à proximité des bandes de valence et de conduction que l'on appelle *queues de bandes*.

Les liaisons pendantes et les impuretés font apparaître des états électroniques vers le milieu de la bande interdite que l'on qualifie de *défauts profonds*.

La figure 2.3.5 représente une distribution d'états typique dans le silicium amorphe hydrogéné. Les bords de bandes de a-Si:H sont moins abrupts que ceux de c-Si. Les états dans ces queues de bandes sont localisés et participent à l'absorption des photons. Le gap optique E_g est principalement défini de deux manières :

— gap E_{04} pour lequel on définit la largeur du gap optique comme l'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption vaut $\alpha = 10^{-4}\text{cm}^{-1}$

— gap de Tauc [Tauc 67] qui suppose des bandes d'absorption paraboliques ce qui implique

$$\alpha\, E = B(E - E_{g,Tauc})^2 \tag{2.3.3}$$

avec E l'énergie des photons et $E_{g,tauc}$ la largeur de bande interdite au sens de Tauc.

Entre E_V et E_C , la conduction se fait par transition entre les états localisés, la mobilité y est donc très faible et c'est ainsi que l'on définit le gap de mobilité $E_\mu = E_C - E_V$. Le gap optique E_g est donc plus petit que le gap de mobilité E_μ avec une différence comprise entre 0.1 et 0.2 eV dans le cas de a-Si:H [Wronski 89].

Les densités d'états de la queue de bande de valence $N_{QBV}(E)$ et de la queue de bande de conduction $N_{QBC}(E)$ sont généralement définies à l'aide de distribution exponentielles :

$$N_{QBV}(E) = N_V \exp(-\frac{E - E_V}{k_B T_V}) \quad \text{et} \quad N_{QBC}(E) = N_C \exp(-\frac{E_C - E}{k_B T_C}), \tag{2.3.4}$$

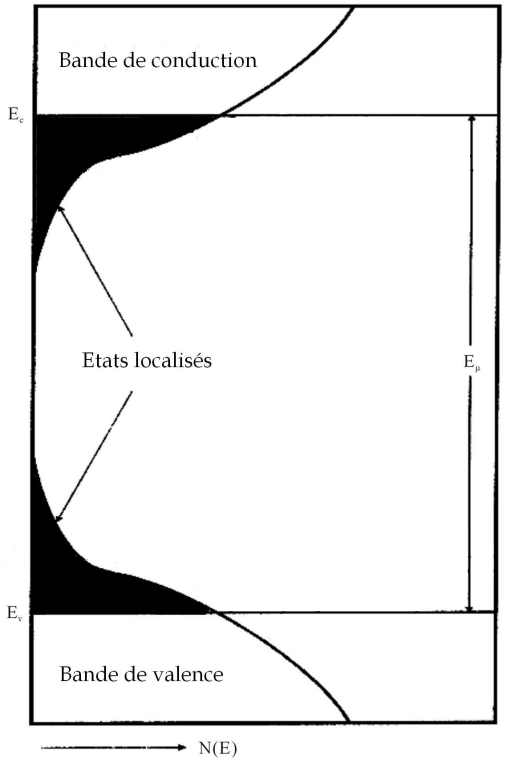

FIGURE 2.3.5 – Densité d'états $N(E)$ typique de a-Si:H [Al-Ani 12].

avec N_V et N_C les densités d'états d'intersection en bord de bande et T_V et T_C des grandeurs de la dimension d'une température et caractéristiques de la largeur des queues de bandes. La largeur de la queue de bande de valence – aussi appelée *énergie d'Urbach* – $E_u = k_B T_V$ est associée au désordre dans le matériau. Les états de la bande de valence sont généralement associés à des défauts donneurs (0/+) et ceux de la bande de conduction à des défauts accepteurs (0/-).

Les défauts profonds et les queues de bandes n'étant pas complètement indépendants, un modèle complet a été initié par WINER en 1990 [Winer 90] et a ensuite surtout été développé par POWELL et DEANE [Powell 93, Powell 96] sous le nom de réservoir de défauts *DPM* (*Defect-Pool Model*).

2.3.4.1 Défauts amphotères

D'après le principe d'exclusion de PAULI, deux électrons ne peuvent pas se trouver au même endroit dans le même état quantique, ce qui signifie qu'un état électronique peut contenir au maximum deux électrons qui sont alors de spin opposé.

Un état localisé dans la bande interdite peut donc être successivement : vide d'électrons, occupé par un seul électron, rempli avec deux électrons. Ces défauts, qui peuvent ainsi avoir trois niveaux de charges différents, sont qualifiés d'*amphotères*. Dans le cas des liaisons pendantes, les trois états possibles sont donc :

— D^+ : état sans électron, chargé positivement
— D^0 : état neutre occupé par un seul électron
— D^- : état occupé par deux électrons , chargé négativement

Lors de la transition $D^0 + e^- \rightleftharpoons D^-$, il existe une interaction entre l'électron déjà capturé et l'électron libre ce qui modifie l'énergie de cette transition par rapport à la transition $D^+ + e^- \rightleftharpoons D^0$. La différence d'énergie qui sépare ces deux transitions est appelée *énergie de corrélation* U et se définit par la relation :

$$U = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon d} - W_r \tag{2.3.5}$$

où ε est la permittivité du matériau, d la distance entre les deux électrons et W_r est l'énergie de relaxation qui traduit la possibilité qu'un changement de configuration ait lieu lors de la capture d'un électron supplémentaire. Cette énergie de corrélation est difficile à calculer par manque de valeurs précises de la distance inter-électronique d et de la permittivité locale ε. La valeur de l'énergie de corrélation est estimée expérimentalement à $U = 0.3 \pm 0.1$ eV pour a-Si:H [Stutzmann 87].

2.3.4.2 Dopage du silicium amorphe

Dans le cas du silicium cristallin, nous avons vu que l'introduction des atomes dopants dans la structure cristalline entraîne l'apparition de porteurs libres dans la bande de conduction ou de valence. Dans le cas du silicium amorphe, à cause de l'absence de matrice cristalline, la configuration tétraédrique n'est plus la configuration privilégiée par les atomes dopants. Même si le dopage est facilité dans a-Si:H par rapport à a-Si grâce à la passivation des défauts, l'efficacité reste faible. Une grande proportion – de l'ordre de 99% – des atomes dopants ne s'ionisent pas et ne libèrent donc pas de porteurs libres.

De plus, parmi la quantité relativement faible de porteurs libérés par les atomes dopants, la majorité est piégée par les liaisons pendantes [Stutzmann 87]. Au final, la proportion de porteurs libres par rapport à la quantité d'atomes dopants est de l'ordre de 10^{-4} [Street 91].

Comme dans le silicium cristallin, le dopage fait varier le niveau de Fermi. L'introduction d'une grande concentration de dopants dans a-Si:H provoque l'augmentation de la densité des défauts profonds [Street 82]. Il est intéressant de noter que a-Si:H est intrinsèquement légèrement de type N puisque le niveau de Fermi est plus proche de E_C que de E_V. Un micro-dopage de type P permet donc de réduire légèrement la quantité de défauts profonds [Street 81].

2.3.5 Modèle du Defect-Pool

Le modèle du Defect-Pool prévoit la distribution de la densité d'états localisés dans la bande interdite en fonction des paramètres vus précédemment et en particulier du niveau de Fermi. Il est le modèle de référence de calcul de densité d'états dans le a-Si:H. C'est sur ce modèle que nous nous sommes appuyés pour réaliser nos travaux.

Ce modèle prévoit une distribution gaussienne des potentiels niveaux de défauts $P(E)$, appelée *réservoir de défauts* ou *Pool,* dont la relation est donnée par :

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\sigma_{DB}^2\pi}} \exp[-\frac{(E-E_p)^2}{2\sigma_{DB}^2}] \tag{2.3.6}$$

avec E_p l'énergie la plus probable de formation des niveaux de défauts et σ_{DB}^2 la largeur de la distribution. La densité des états profonds $D(E)$ est donnée par l'expression

$$D(E) = \gamma\,(\frac{2}{f^0(E)})^{k_BT/2E_U}\, P(E + \frac{\sigma_{DB}^2}{2\,E_U})\,, \tag{2.3.7}$$

dans laquelle le paramètre γ vaut :

$$\gamma = N_{v0}\,(\frac{N_H}{N_{SiSi}})^{kT/4Ev0}\,(\frac{2E_U^2}{2E_U^2 - k_BT})\,\exp[-\frac{1}{2E_U}(E_p - E_V - \frac{\sigma_{DB}^2}{4E_U})] \tag{2.3.8}$$

avec N_H la concentration d'atomes actifs d'hydrogène et N_{SiSi} la concentration d'électrons de valence partagés par les atomes de silicium.

En dessous d'une température T^* appelée température d'équilibre, la densité d'états se fige. Pour calculer une densité $D(E)$ à une température $T < T^*$ il faut alors remplacer la température T par la température d'équilibre T^* dans les expressions de $D(E)$, $f^0(E)$ et γ.

Les probabilités d'occupation des états amphotères f^0, f^+ et f^- sont données par

$$f^+(E) = \frac{1}{1 + 2\exp(\frac{E_F-E}{k_BT}) + \exp(\frac{2E_F-2E-U}{k_BT})}\,, \tag{2.3.9}$$

$$f^0(E) = \frac{2\exp(\frac{E_F-E}{kT})}{1 + 2\exp(\frac{E_F-E}{k_BT}) + \exp(\frac{2E_F-2E-U}{k_BT})}\,, \tag{2.3.10}$$

$$f^-(E) = \frac{\exp(\frac{2E_F-2E-U}{kT})}{1+2\exp(\frac{E_F-E}{k_BT})+\exp(\frac{2E_F-2E-U}{k_BT})} \,. \tag{2.3.11}$$

Combinées à la densité des états profonds $D(E)$, ces probabilités d'occupation permettent de calculer les répartitions en énergie des états chargés et neutres :

$$D^+ = f^+(E)\times D(E) \qquad D^0 = f^0(E)\times D(E) \qquad D^- = f^-(E)\times D(E)\,. \tag{2.3.12}$$

Ces densités d'états amphotères peuvent ensuite être converties en densité effective à un électron $g(E)$ en faisant intervenir des transitions mono-électroniques [Powell 93] :

$$g(E) = D(E+k_BT\ln 2) + D(E-U-k_BT\ln 2)\,, \tag{2.3.13}$$

le premier terme étant traduit sous forme de distribution d'états donneurs (+/0) notée $g_d(E)$, le second est représenté par une distribution d'états accepteurs (0/-) notée $g_a(E)$. Ces densités d'états *monovalentes* ne sont plus traitées avec les probabilités d'occupation f^+, f^0 et f^- mais avec la statistique de Fermi-Dirac.

La distribution complète d'états à un électron $N(E)$ est la somme des distributions liées aux états profonds et des distributions de queues de bandes.

$$N(E) = g_d(E) + g_a(E) + N_{QBC}(E) + N_{QBV}(E) \tag{2.3.14}$$

La figure 2.3.6 indique des distributions d'états typiques pour deux positions du niveau de Fermi qui correspondent à un matériau dopé N (a) et à un matériau dopé P (b).

Ajoutée seule sur le silicium cristallin, une couche de a-Si:H dopée serait très défectueuse et les recombinaisons à l'interface a-Si:H/c-Si des porteurs créés dans c-Si deviendraient trop importantes. Dans une cellule HET, l'insertion de la couche non dopée (i)a-Si:H a donc pour rôle de diminuer les défauts d'interface et d'augmenter par conséquent le rendement. Une couche de quelques nanomètres suffit à cela.

2.3.6 Caractérisation du a-Si:H

L'ellipsométrie est très utilisée pour caractériser les couches minces de a-Si :H. C'est une technique de mesure polyvalente, rapide, non destructive, sans contact qui donne accès à l'épaisseur, la structure, la rugosité de surface et les propriétés optiques.

De nombreuses autres techniques de caractérisation de matériau et de cellules solaires ont été développées au laboratoire GeePs. Parmi ces techniques, essentiellement basées sur les propriétés photoconductrices des films minces, on trouve des

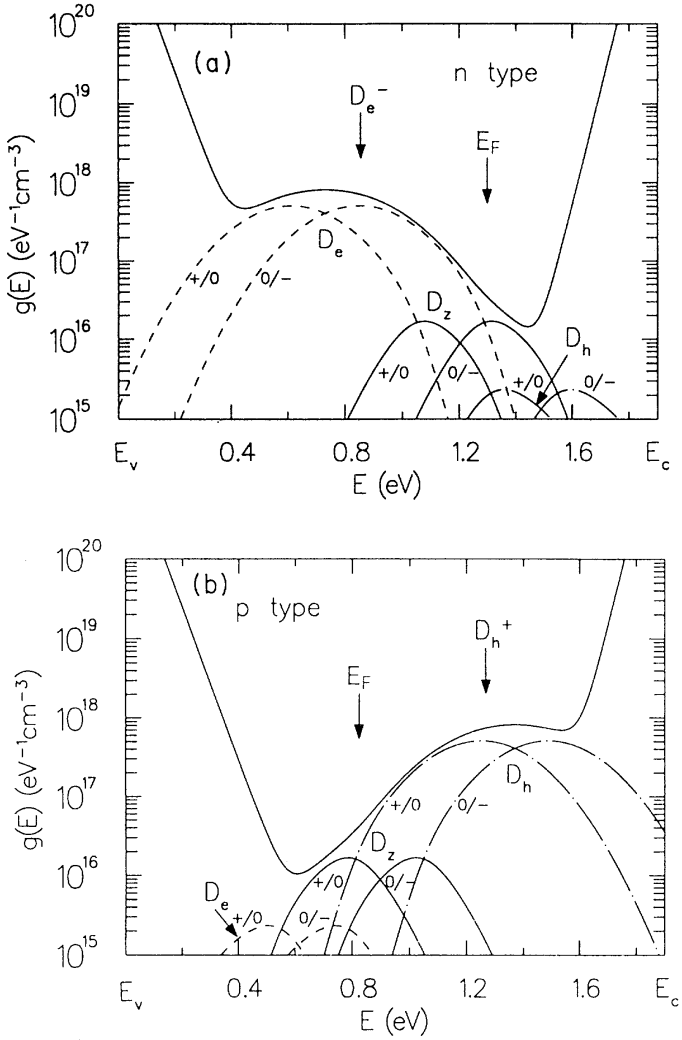

FIGURE 2.3.6 – Densité d'états effective à un électron $N(E)$ pour un matériau a-Si:H faiblement dopé de type N (a) et de type P (b). E_V et E_C indiquent respectivement le bord de bande de valence et de conduction et E_F est la position du niveau de Fermi. Les symboles +/0 et 0/- représentent les densités associées respectivement aux transitions mono-électroniques $D^+ + e^- \rightleftharpoons D^0$ et $D^0 + e^- \rightleftharpoons D^-$ [Powell 93].

mesures de conductivité et photo-conductivité qui donnent accès à l'énergie d'activation et au produit mobilité-durée de vie des porteurs majoritaires. La technique de *photo-courant modulé* MPC a également été développée, elle permet d'accéder à la densité d'états dans la bande interdite. Il est aussi possible d'utiliser une technique d'interférométrie laser ou *steady state photocarrier grating* (SSPG) qui donne une estimation du produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires.

Conclusion

Les cellules à hétérojonctions de silicium tirent parti des propriétés du silicium cristallin et du silicium amorphe. Le silicium cristallin est un matériau bien maitrisé par l'industrie, qui possède une bonne mobilité et dont la largeur de bande interdite est bien adaptée pour une cellule photovoltaïque à une seule jonction.

Les propriétés du silicium amorphe varient beaucoup en fonction de la concentration d'hydrogène et de la position du niveau de Fermi. Le rôle de l'hydrogène au sein de a-Si:H est multiple et complexe mais il offre l'avantage d'élargir la bande interdite et de réduire considérablement les défauts de coordination, principalement les liaisons pendantes, en formant des liaisons Si-H. Cette réduction des défauts permet aussi le dopage du matériau. Le dépôt de a-Si:H sur le silicium cristallin se réalise à température peu élevée et permet de réduire les coûts de fabrication. Le modèle de référence de calcul de densité d'états dans le a-Si:H est le modèle du Defect-Pool.

Les propriétés physiques des cellules HET ne se limitent cependant pas aux phénomènes ayant lieu à l'intérieur de ces deux matériaux mais dépend également des interfaces. En particulier, il est important de tenir compte de l'interface entre a-Si:H et le silicium cristallin. Le décalage de bandes entre a-Si:H et c-Si et les défauts d'interface influencés par la courbure de bandes jouent un rôle essentiel dans la recombinaison des porteurs et le rendement global de la cellule.

Chapitre 3

Durée de vie des porteurs dans une cellule à hétérojonctions de silicium

3.1 Durée de vie volumique . . . 52
3.1.1 Recombinaisons radiatives. . . . 53
3.1.2 Recombinaisons Auger . . . 54
3.1.3 Recombinaisons SRH. . . . 55
3.2 Durée de vie surfacique . . . 58
3.2.1 Caractéristiques des recombinaisons surfaciques . . . 58
3.2.2 Diminution des recombinaisons surfaciques . . . 61
3.3 Calcul de la durée de vie effective . . . 61
3.4 Mesure de durée de vie effective . . . 62
3.4.1 Photoconductance Lifetime Tester . . . 63
3.4.2 Mode transitoire . . . 64
3.4.3 Le mode quasi-statique . . . 65

La durée de vie effective des porteurs minoritaires est un paramètre fréquemment utilisé pour caractériser la qualité d'une cellule photovoltaïque. Cette durée de vie effective est liée aux multiples phénomènes de recombinaisons ayant lieu au sein des matériaux constituant la cellule mais également aux interfaces entre les différentes couches.

L'absorbeur des cellules étant dopé, il y a des porteurs minoritaires et des porteurs majoritaires. Dans le régime de faible injection, la photogénération impacte peu la concentration des porteurs majoritaires mais la concentration des porteurs majoritaires est, elle, fortement modifiée. Les recombinaisons des porteurs minoritaires sont les phénomènes limitants des cellules, ce qui explique que l'on s'intéresse particulièrement à la durée de vie des porteurs minoritaires.

Nous définirons dans ce chapitre les mécanismes de recombinaison en volume et leur durée de vie associée. Nous étudierons dans un second temps les phénomènes liés à la recombinaison, puis nous verrons la notion de durée de vie effective. Enfin, nous nous attarderons sur les équations qui régissent les mesures du *Lifetime Tester*, l'instrument utilisé pour caractériser la durée de vie des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse.

3.1 Durée de vie volumique

Lorsque l'on s'intéresse à la durée de vie en volume dans les HET, on s'intéresse en premier lieu à la durée de vie dans l'absorbeur en silicium cristallin puisque la cellule est essentiellement constituée de ce matériau. La durée de vie en volume τ_{vol} est définie en fonction du taux de recombinaison volumique U_{vol} et de la concentration Δp d'excès de porteurs minoritaires, les trous dans le cas d'une cellule HET basée sur un absorbeur dopé N :

$$\tau_{vol} = \frac{\Delta p}{U_{vol}} \,. \tag{3.1.1}$$

Les recombinaisons volumiques sont dues à des phénomènes différents, chacun étant lié à un taux de recombinaison propre :

— Les recombinaisons radiatives liées à U_{Rad}
— Les recombinaisons Auger liées à U_{Auger}
— Les recombinaisons Shockley-Read-Hall liées à U_{SRH}.

Nous détaillerons dans cette partie les caractéristiques de chacune de ces recombinaisons qui s'additionnent pour former la recombinaison en volume :

$$U_{vol} = U_{Rad} + U_{Aug} + U_{SRH} \,. \tag{3.1.2}$$

Les taux de recombinaison en volume s'expriment couramment en $\mathrm{cm}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$.

3.1.1 Recombinaisons radiatives

Une recombinaison radiative, bande à bande, correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence avec l'émission d'un photon. Le taux de recombinaison radiative U_{Rad} est proportionnel aux concentrations des deux types de porteurs

$$U_{Rad} = B\, n\, p \,, \tag{3.1.3}$$

où B est le coefficient de recombinaison radiative. Dans le cas des cellules HET sur substrat de type N de concentration de dopants N_d, la concentration de porteurs peut s'écrire $n \simeq N_d + \Delta n$ et $p \simeq \Delta p$. En considérant $\Delta p = \Delta n$, on obtient :

$$U_{Rad} \simeq B(N_d + \Delta p)\Delta p \,. \tag{3.1.4}$$

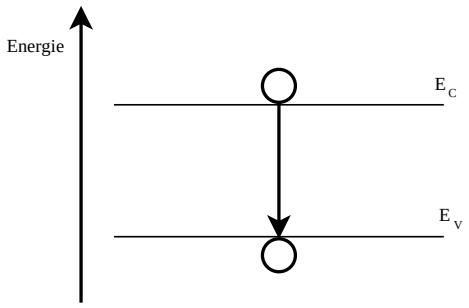

FIGURE 3.1.1 – Schéma d'une recombinaison radiative.

La durée de vie liée aux recombinaisons radiatives τ_{Rad} vaut donc

$$\tau_{Rad} \simeq \frac{1}{B(N_d + \Delta p)} \,. \tag{3.1.5}$$

On remarque qu'à faible niveau d'injection ($\Delta p < N_d$), la durée de vie radiative ne dépend que du dopage N_d tandis qu'à forte injection τ_{Rad} est inversement proportionnel à la concentration d'excès de porteurs. Dans des conditions classiques d'illumination ($AM\,1.5\,G$), l'excès de porteurs et le dopage sont du même ordre

de grandeur $\Delta p \sim N_d \sim 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ et il n'est pas possible de faire plus de simplifications.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, le gap de c-Si est indirect, un phonon doit nécessairement être impliqué dans la transition, la probabilité des transitions radiatives est donc relativement faible. Le coefficient de recombinaison radiative B mesuré expérimentalement vaut $9,5.10^{-15}\,\mathrm{cm}^{-3}.\mathrm{s}^{-1}$ à 300 K [Schlangenotto 74] soit environ 10^5 fois moins que pour les matériaux à gap direct. La valeur du coefficient B peut légèrement varier avec la température et le dopage. Toutefois, le taux de recombinaison radiative n'est que très rarement le terme dominant dans la recombinaison totale.

3.1.2 Recombinaisons Auger

La recombinaison Auger est décrite par un mécanisme faisant intervenir trois entités [Hangleiter 90]. Lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence, l'énergie excédentaire est transférée sous forme d'énergie cinétique à un autre porteur libre (électron ou trou). Ce porteur perd alors progressivement son énergie par thermalisation. Le taux de recombinaison U_{Aug} se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$U_{Aug} = C_n\, n^2\, p + C_p\, n\, p^2\,, \tag{3.1.6}$$

avec C_n et C_p les coefficients Auger pour les électrons et les trous dont les valeurs mesurées expérimentalement sont $C_p = 9,9.10^{-32}\,\mathrm{cm}^6.\mathrm{s}^{-1}$ et $C_n = 2,8.10^{-31}\,\mathrm{cm}^6.\mathrm{s}^{-1}$ à 300 K [Dziewior 77].

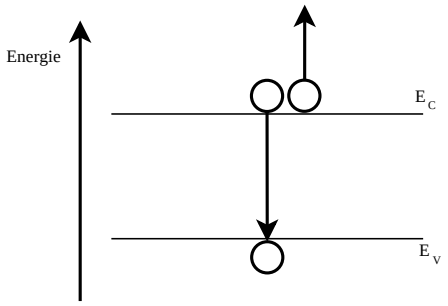

Figure 3.1.2 – Schéma d'une recombinaison Auger faisant intervenir deux électrons de la bande de conduction et un trou de la bande de valence.

Dans le cas des cellules HET sur substrat de type N, les concentrations peuvent, comme dans la section précédente, être exprimées en fonction de la densité de

dopants N_d et de la concentration de porteurs photogénérés Δp. On peut ainsi réécrire l'expression de la recombinaison U_{Aug} et calculer la durée de vie associée :

$$U_{Aug} \simeq C_n(N_d + \Delta p)^2 \Delta p + C_p(N_d + \Delta p)\Delta p^2 \,, \tag{3.1.7}$$

$$\tau_{Aug} \simeq \frac{1}{C_n(N_d + \Delta p)^2 + C_p(N_d + \Delta p)\Delta p} \,. \tag{3.1.8}$$

À faible injection ($\Delta p < N_d$), l'expression de la durée de vie associée aux recombinaison AUGER se simplifie en un terme indépendant du niveau d'injection Δp :

$$\tau_{Aug} \simeq \frac{1}{C_n N_d^2}, \tag{3.1.9}$$

tandis qu'à forte injection, la durée de vie AUGER devient :

$$\tau_{Aug} \simeq \frac{1}{C_a \Delta p^2} \,, \tag{3.1.10}$$

avec $C_a = C_n + C_p$ le coefficient AUGER ambipolaire. Cependant, ces coefficients varient eux-même avec le dopage et la concentration de porteurs. La paramétrisation la plus couramment utilisée est celle de KERR & CUEVAS dans laquelle la recombinaison AUGER est paramétrisée selon l'expression suivante [Kerr 02a] :

$$U_{Aug} = n\,p\,(1,8.10^{-24} n_0^{0,65} + 6.10^{-25} p_0^{0,65} + 3.10^{-27} \Delta p^{0,8}) \,. \tag{3.1.11}$$

La durée de vie AUGER varie peu en régime de basse injection mais décroît fortement en régime de haute injection. La recombinaison AUGER est prédominante devant les autres recombinaisons en volume à forte injection [Nilsson 73, Krausse 74].

3.1.3 Recombinaisons SRH

Les défauts présents dans le réseau cristallin peuvent jouer le rôle de centres recombinants pour les charges libres. La figure 3.1.3 présente un schéma de ce type de recombinaison, appelée SHOCKLEY-READ-HALL (SRH). Ces centres recombinants ont une énergie E_t située vers le milieu de la bande interdite.

On distingue le taux de recombinaison des électrons r_n donnée par l'expression :

$$r_n = c_n\, n\, N_{RV} - e_n\, N_{RO} \,, \tag{3.1.12}$$

et le taux de recombinaison des trous r_p :

$$r_p = c_p\, p\, N_{RO} - e_p\, N_{RV} \,, \tag{3.1.13}$$

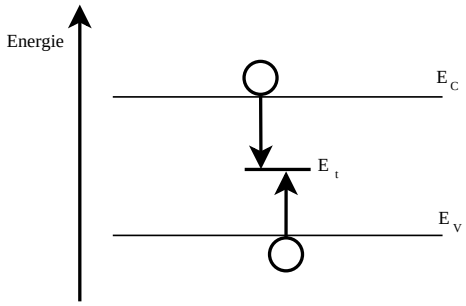

FIGURE 3.1.3 – Schéma d'une recombinaison SRH faisant intervenir un défaut à l'énergie E_t.

dans lesquels $N_{RO} = N_R f_R$ et $N_{RV} = N_R(1 - f_R)$ sont respectivement les densités de centres recombinants occupés et vides, avec N_R la concentration de centres recombinants et f_R la fonction d'occupation donnée à l'équilibre thermodynamique par :

$$f_R = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_t\text{-}E_F}{kT}} \,. \tag{3.1.14}$$

Les termes e_n et e_p sont les taux d'émission (en s^{-1}) des électrons et des trous. Les termes $c_p = v_{th}\sigma_p$ et $c_n = v_{th}\sigma_n$ sont les coefficients d'absorption des trous et des électrons calculés à l'aide de la vitesse thermique et des sections efficaces de capture des trous σ_p et des électrons σ_n.

À l'équilibre, les expressions des concentrations de porteurs sont connues :

$$n = n_0 \ , \ p = p_0 \tag{3.1.15}$$

et les taux de recombinaisons sont nuls :

$$r_n = r_p = 0 \,. \tag{3.1.16}$$

Les expressions des taux d'émission peuvent donc être déduites et utilisées dans les expression générales des taux de recombinaisons. On obtient ainsi :

$$r_p = N_R\, c_p[p\, f_R - N_V(1\text{-}f_R)\exp(\frac{E_t - E_V}{kT})] \,, \tag{3.1.17}$$

$$r_n = N_R\, c_n[n(1 - f_R) - N_V f_R \exp(-\frac{E_C - E_t}{kT})] \,. \tag{3.1.18}$$

Il y a recombinaison des porteurs libres lorsque les taux de recombinaison des trous et des électrons sont égaux $r_n = r_p$. On peut alors isoler la fonction d'occupation du centre de recombinaison et en déduire son expression. Au final, l'expression

de la recombinaison SRH est donc :

$$\begin{aligned} U_{SRH} &= c_n\, c_p\, N_R \frac{np - n_i^2}{c_n(n + N_c \exp -(\frac{E_C - E_t}{kT})) + c_p(n + N_v \exp(-\frac{E_t - E_V}{kT}))} \\ &= v_{th}\, \sigma_n\, \sigma_p N_R \frac{np - n_i^2}{\sigma_n(n + n_1) + \sigma_p(p + p_1)}\,, \end{aligned}$$

avec n_1 (respectivement p_1) défini comme la densité d'électrons (respectivement de trous) lorsque la position du niveau de Fermi E_F coïncide avec le niveau du piège recombinant E_t soit $n_1 = N_C \exp\left[-\frac{E_C\text{-}E_t}{kT}\right]$ (respectivement $p_1 = N_V \exp\left[-\frac{E_t - E_V}{kT}\right]$).

De la même manière que pour les autres types de recombinaisons, il est aussi possible de calculer la durée de vie τ_{SRH} propre aux recombinaisons SRH :

$$\begin{aligned} \tau_{SRH} &= \frac{\Delta p}{U_{SRH}} \\ &= \frac{\Delta p}{v_{th}\sigma_n\sigma_p N_R} \frac{\sigma_n(n + n_1) + \sigma_p(p + p_1)}{np - n_i^2} \\ &= \frac{1}{v_{th}\sigma_n\sigma_p N_R} \frac{\sigma_n(n_0 + \Delta p + n_1) + \sigma_p(p_0 + \Delta p + p_1)}{n_0 + p_0 + \Delta p}\,. \end{aligned}$$

En introduisant une durée de vie propre aux électrons $\tau_{n_0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_R}$ et une durée de vie propre aux trous $\tau_{n_0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_R}$, on peut simplifier les expressions de la durée de vie SRH en régime de haute injection par :

$$\tau_{SRH} \simeq \tau_{n_0} + \tau_{p_0}\,, \tag{3.1.19}$$

et à basse injection, dans le cas d'un dopage de type N de concentration N_d par :

$$\tau_{SRH} \simeq \tau_{n_0}(\frac{p_1}{N_d}) + \tau_{p_0}(1 + \frac{n_1}{N_d})\,. \tag{3.1.20}$$

Pour un défaut au milieu du gap, on a $p_1 \simeq n_1 \sim 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-3}$ négligeable devant la concentration d'atomes dopants N_d. À faible injection, pour un matériau dopé N, on a donc $\tau_{SRH} \simeq \tau_{p_0}$.

La durée de vie en volume, tenant compte des différents mécanismes de recombinaison, se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{vol}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}\,. \tag{3.1.21}$$

Les porteurs photogénérés peuvent aussi être recombinés à l'interface a-Si:H/c-Si. Nous étudierons ces recombinaisons dans la partie suivante.

3.2 Durée de vie surfacique

Il est fondamental d'avoir le moins de recombinaisons possibles au niveau de la surface du substrat de c-Si puisque c'est cette surface qui devient l'interface a-Si:H/c-Si dans une cellule HET et qu'elle doit laisser passer un maximum de porteurs photogénérés dans le substrat.

3.2.1 Caractéristiques des recombinaisons surfaciques

En l'absence de traitement, on peut trouver à la surface du silicium cristallin des impuretés métalliques provenant de la découpe du substrat. De plus, suite à cette découpe, de nombreux atomes à proximité de la surface vont posséder des liaisons insatisfaites. Enfin, laissé à l'air libre pendant quelques heures, le substrat de silicium subit un phénomène d'oxydation qui créé de nouveaux défauts. Le traitement chimique permet d'éliminer une majorité des défauts, mais il reste cependant de nombreuses liaisons pendantes en surface responsables des recombinaisons surfaciques.

Les recombinaisons liées aux défauts à la surface du substrat de silicium sont considérées comme des recombinaisons de type SRH. Le taux de recombinaison à la surface, qui s'exprime couramment en cm^2.s^{-1}, est défini par l'expression suivante :

$$U_{Surf} = v_{th}\,\sigma_n\,\sigma_p\,N_S \frac{n_S\,p_S - n_i^2}{\sigma_n(n_S + n_1) + \sigma_p(p_S + p_1)}\,,$$

avec N_s la densité de défauts à l'interface (valeur par unité de surface), p_s et n_s les concentrations de trous et d'électrons à l'interface. Pour rendre compte de l'influence de chaque type de porteur, on définit couramment une vitesse de recombinaison S_n pour les électrons et S_p pour les trous :

$$S_n = v_{th}\sigma_n N_S \quad \text{et} \quad S_p = v_{th}\sigma_p N_S\,. \tag{3.2.1}$$

L'expression du taux de recombinaison surfacique devient alors :

$$U_{Surf} = \frac{n_S\,p_S - n_i^2}{\frac{n_S+n_1}{S_p} + \frac{p_S+p_1}{S_n}}\,. \tag{3.2.2}$$

Ces expressions, qui présentent l'avantage d'être simples, dissimulent cependant une éventuelle distribution en énergie des états d'interface. Les techniques utilisées pour caractériser la distribution de la densité d'états dans le silicium amorphe ne permettent pas de sonder la distribution de la densité d'états uniquement à

l'interface mais l'hypothèse la plus couramment utilisée est de considérer que les défauts présents à l'interface proviennent en majorité des défauts dans le volume de a-Si:H. Pour toute la suite du travail, c'est avec cette hypothèse que nous avons travaillé et nous avons considéré une distribution en énergie des défauts d'interface. La densité d'états surfaciques N_S est donc :

$$N_S = \int_{E_V}^{E_C} D_{it}(E)\, dE\,, \tag{3.2.3}$$

avec $D_{it}(E)$ la distribution de densité d'états à l'interface composée d'états donneurs $D_{it}^{don}(E)$ et d'états accepteurs $D_{it}^{acc}(E)$. En tenant compte de cette distribution, le taux de recombinaison surfacique global est donc :

$$\begin{aligned} U_{Surf} &= v_{th}\,(n_S\, p_S - n_i^2) \\ &\times \int_{E_V}^{E_C} \left[\frac{\sigma_n^+\, \sigma_p^0\, D_{it}^{don}(E)}{\sigma_n^+(n_S + n_1) + \sigma_p^0(p_S + p_1)} + \frac{\sigma_n^0\, \sigma_p^-\, D_{it}^{acc}(E)}{\sigma_n^0(n_S + n_1) + \sigma_p^-(p_S + p_1)} \right] dE\,, \end{aligned}$$

avec $\sigma_n^0 \,/\, \sigma_n^+$ et $\sigma_p^0 \,/\, \sigma_p^-$ les sections efficaces des états neutres/chargés des électrons et des trous.

Afin de distinguer les deux interfaces d'une cellule HET, nous nous sommes appuyés sur deux structures différentes :
— (p)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si notée PIn pour la face avant,
— (n)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si notée NIn pour la face arrière.
Dans ces notations, les lettres capitales se réfèrent au semiconducteur ayant le gap le plus grand, le a-Si:H dans notre cas.

Sous illumination, les expressions des concentrations de porteurs à l'interface n_S et p_S sont données par :

$$n_S = N_C \exp(-\frac{E_{C_S} - E_F}{k_B T}) + \Delta n_S \quad \text{et} \quad p_S = N_V \exp(-\frac{E_F - E_{V_S}}{k_B T}) + \Delta p_S\,, \tag{3.2.4}$$

avec Δn_S et Δp_S les excès d'électrons et de trous à l'interface. Le phénomène de photogénération implique la création d'autant d'électrons que de trous, il y a donc égalité des concentrations moyennes d'excès de porteurs $\Delta p_{moy} = \Delta n_{moy}$. Toutefois, localement, la répartition entre les excès de porteurs peut-être différente et l'on peut avoir $\Delta n_S \neq \Delta p_S$. La figure 3.2.1 montre le comportement de Δn et de Δp en fonction de la position dans c-Si.

À proximité de l'interface PIn, on observe $\Delta p_S > \Delta n_S$ ce qui renforce la forte concentration locale des trous dans un matériau dopé N appelée *inversion forte*.

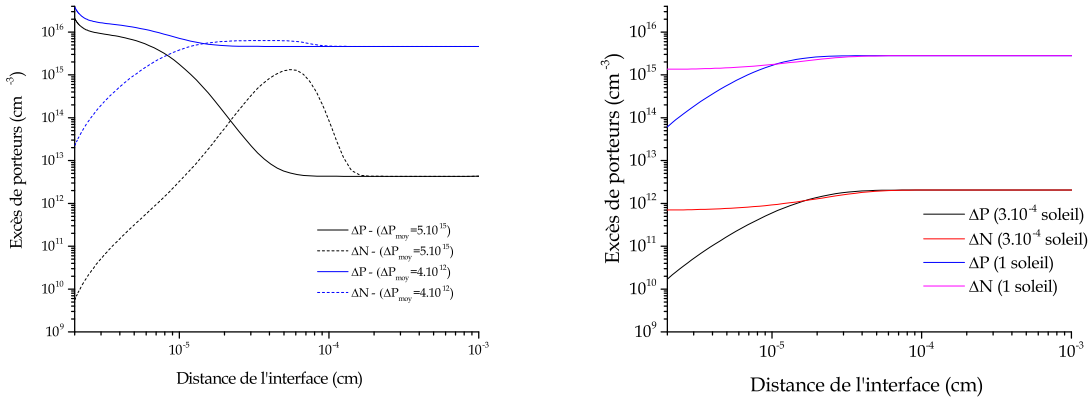

FIGURE 3.2.1 – Concentration de porteurs dans c-Si en fonction de la distance à l'interface dans une structure PIn (a) et NIn (b).

Au dénominateur du taux de recombinaison, le terme $\sigma_n^0\, n_S$ (respectivement $\sigma_n^+\, n_S$) devient négligeable devant le terme $\sigma_p^-\, p_S$ (respectivement $\sigma_p^0\, p_S$) [Kleider 08]. De plus, en première approximation, pour $E > E_F^n$, on a $n_1 \gg n_S$ et $N_S \simeq 0$. De même pour $E < E_F^p$, on a $p_1 \gg p_S$ et $N_S \simeq 0$. L'intégration de la densité d'états recombinants peut donc se faire sur la plage $[E_F^p; E_F^n]$. Le taux de recombinaison surfacique U_{Surf} peut, en première approximation, être simplifié pour une structure a-Si:H/c-Si de type PIn :

$$U_{Surf} \simeq v_{th}\, n_S \int_{E_F^n}^{E_F^p} \left[\sigma_n^+\, D_{int}^{don}(E) + \sigma_n^0\, D_{int}^{acc}(E)\right] dE\,. \tag{3.2.5}$$

La recombinaison surfacique est donc majoritairement due aux états profonds. Il est également intéressant de noter que la concentration de porteurs qui intervient dans cette dernière expression est celle des électrons ; bien que nous soyons dans un matériau dopé de type N, à proximité de l'interface les porteurs minoritaires sont les électrons et leur concentration impacte directement la recombinaison surfacique.

À l'inverse, à proximité de l'interface a-Si:H/c-Si de type NIn, on observe que $\Delta p_S < \Delta n_S$ ce qui renforce la faible accumulation d'électrons. Cependant les écarts sont nettement moins importants et les simplifications ne peuvent pas se faire aussi facilement dans ce cas.

3.2.2 Diminution des recombinaisons surfaciques

La diminution des recombinaisons à l'interface a-Si:H/c-Si est un des éléments clés permettant l'augmentation de la durée de vie des cellules HET. Deux voies permettent de minimiser les recombinaisons surfaciques :

— *La diminution des défauts.* Les densités de défauts à l'interface peuvent être réduites en déposant une couche diélectrique qui passive les liaisons pendantes : SiN_x:H, SiO_2 ou a-Si:H. Dans le cas des cellules HET, l'utilisation de a-Si:H engendre la formation de liaisons $Si - H$ à la surface et permet ainsi de réduire de manière importante la quantité de liaisons insatisfaites à la surface du c-Si. Cette réduction est tout de même limitée puisque la couche a-Si:H est elle-même formée de nombreux défauts et en particulier de liaisons pendantes.

— *La diminution de la concentration des porteurs minoritaires à la surface par effet de champ.* En appliquant une charge fixe à la surface ou en dopant la couche déposée sur le silicium cristallin, on impose une courbure des bandes qui provoque une diminution de la concentration d'un des deux types de porteurs dans le c-Si à proximité de la surface ce qui réduit les recombinaisons à l'interface.

Ces deux voies sont rarement simultanément compatibles. Dans le cas des cellules HET, la couche (i)a-Si:H permet une plus grande réduction des défauts à l'interface mais ne favorise pas la réduction des recombinaisons par effet de champ. Cette couche intrinsèque ne doit donc pas être trop épaisse.

3.3 Calcul de la durée de vie effective

Le taux de recombinaison global U_{eff} est calculé à partir de la moyenne sur l'ensemble du volume des taux de recombinaisons volumique et surfacique :

$$U_{\text{eff}} = \frac{1}{L_{c-Si}} \left[U_{Surf}^{FAV} + U_{Surf}^{FAR} + \int_0^{L_{c-Si}} U_{vol}(x)\, dx \right] , \tag{3.3.1}$$

avec L_{c-Si} l'épaisseur du substrat de silicium cristallin, U_{Surf}^{FAV} et U_{Surf}^{FAR} les taux de recombinaisons surfaciques de la face avant et de la face arrière.

On calcule ensuite la durée de vie effective à l'aide du taux de recombinaison et de la concentration moyenne d'excès de porteurs Δp_{moy} dans le substrat :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta p_{moy}}{U_{\text{eff}}} \,. \tag{3.3.2}$$

En utilisant les expressions de vitesse surfacique, on obtient :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} &= \frac{U_{\text{eff}}}{\Delta p_{moy}} \\
&= \frac{1}{L_{c-Si}}\left(\int_0^{L_{c-Si}} \frac{U_{bulk}(x)dx}{\Delta p_{moy}} + \frac{U_{Surf}^{FAV}}{\Delta p_{moy}} + \frac{U_{Surf}^{FAR}}{\Delta p_{moy}}\right) \\
&= \frac{1}{L_{c-Si}}\left(\int_0^{L_{c-Si}} \frac{U_{bulk}(x)dx}{\Delta p_{moy}} + \frac{S_{FAV}\,\Delta p_S^{FAV}}{\Delta p_{moy}} + \frac{S_{FAR}\,\Delta p_S^{FAR}}{\Delta p_{moy}}\right)
\end{aligned}$$

Dans le cas où la vitesse de recombinaison S_{FAV} et S_{FAR} sont égales, il est possible de simplifier un peu cette expression mais dans le cas d'une cellule HET standard, le dépôt de a-Si:H dopé N ou dopé P sur un substrat de c-Si n'entraîne pas la même distribution de défauts et donc pas la même vitesse de recombinaison en face avant ou en face arrière.

Néanmoins, dans le cas d'échantillons symétriques et en régime de basse injection, il est possible de faire ces simplifications et l'expression de la durée de vie effective devient alors :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} &= \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2\,S}{L_{c-Si}} \\
&= \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_S}
\end{aligned}$$

avec $S = S_{FAV} = S_{FAR}$.

3.4 Mesure de durée de vie effective

Il existe plusieurs techniques de mesure de durée de vie des porteurs minoritaires pour des échantillons basés sur des semi-conducteurs.

Dans notre cas, nous nous sommes essentiellement appuyés sur l'outil de caractérisation le plus communément utilisé, le *Photoconductance Lifetime Tester* de l'entreprise Sinton Consulting [Sinton 96b].

3.4.1 Photoconductance Lifetime Tester

Le Lifetime Tester un outil simple et rapide d'utilisation qui permet la détermination, sans contact, de la durée de vie effective des porteurs minoritaires générés par un flash lumineux.

FIGURE 3.4.1 – Outil de caractérisation de durée de vie effective WCT-120 [SINTON CONSULTING].

Ce système, représenté à la photo 3.4.1, est constitué d'une source de flash lumineux, d'une cellule étalon, d'une bobine électromagnétique et d'un pont radiofréquence (RF) qui permettent de mesurer la conductance de l'échantillon, ainsi qu'une interface informatique. L'échantillon est placé sur la plateforme comportant le circuit RF et la cellule étalon. Le pont est asservi en température et un étalonnage est réalisé lors de chaque série de mesures. Durant l'acquisition, le flash provoque la création de porteurs excédentaires $\Delta p(t)$ au sein de l'échantillon, ce qui affecte sa conductance ainsi que l'inductance de la bobine. Une tension proportionnelle à la conductance est alors mesurée par le pont RF et transmise à l'interface informatique. La variation de l'intensité lumineuse du flash provoque une variation de la photoconductance $\Delta\sigma(t)$. Son expression est donnée par :

$$\begin{aligned}
\Delta\sigma(t) &= \int_0^L q\,\left[\Delta n(x,t)\,\mu_n + \Delta p(x,t)\,\mu_p\right]\,dx \\
&= q\,(\mu_p + \mu_n)\int_0^L \Delta p(x,t)dx \\
&= q\,(\mu_p + \mu_n)\,\Delta p_{moy}(t)
\end{aligned}$$

où L représente l'épaisseur de l'échantillon testé. Dans le cas de cellules HET ou de structures PInIP ou NInIP, nous pouvons confondre L et L_{c-Si} pour plusieurs raisons :

— la mobilité des porteurs dans le a-Si:H ($\sim$ 2-5 cm^2.V^{-1}.s^{-1}) est beaucoup plus faible que celle de c-Si ($\sim$ 1 000 cm^2.V^{-1}.s^{-1}),
— l'excédent de porteurs dans le a-Si:H est également plus faible que dans le c-Si,
— l'épaisseur des couches de a-Si:H ($\sim$ 10 nm) est petite devant celle de c-Si ($\sim$ 100 μm).

Le niveau d'injection est ensuite calculé par la relation :

$$\Delta p_{moy}(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{q\, L_{c-Si}\,(\mu_n + \mu_p)}\,. \tag{3.4.1}$$

Pour calculer la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans l'échantillon, on utilise l'équation de continuité locale :

$$\frac{d\Delta p(x)}{dt} = G(x) - U(x) - \frac{1}{q}\frac{dJ_p}{dx}\,, \tag{3.4.2}$$

avec G et U les taux de photogénération et de recombinaison et J_p la densité de courant de porteurs minoritaires. En intégrant sur l'ensemble de l'échantillon, on obtient :

$$\frac{d\Delta p_{moy}}{dt} = G_{moy} - U_{\text{eff}}\,, \tag{3.4.3}$$

avec $G_{moy} = \int_{0^-}^{L^+_{c-Si}} G(x)\,dx$ le taux de photogénération moyen de l'ensemble de l'échantillon (surfaces comprises), U_{eff} le taux de recombinaison défini précédemment et en supposant nuls les courants traversant les surfaces. La durée de vie effective τ_{eff} s'écrit alors :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta p_{moy}}{G_{moy} - \frac{d\Delta p_{moy}}{dt}}\,. \tag{3.4.4}$$

Le taux de génération s'écrit : $G(t) = \frac{N_{ph}\, f_{abs}}{L_{c-Si}}$ avec N_{ph} le nombre de photons incidents par seconde et par unité de surface ayant une énergie supérieure à la largeur de bande interdite et f_{abs} la fraction de photons absorbés qui dépend de la réflectivité et du coefficient d'absorption de l'échantillon.

Nous détaillons ensuite les deux principaux modes d'utilisation du Lifetime Tester possibles : le *mode transitoire* et le *mode quasi-statique*.

3.4.2 Mode transitoire

La méthode de mesure en mode transitoire consiste à envoyer un flash très court ($< 0,5$ ms) sur l'échantillon et à enregistrer la variation de conductivité au sein de

l'échantillon après le flash. Le terme de photogénération est alors nul dans ce cas et l'expression théorique de cette mesure devient :

$$\tau_{\text{eff}} = -\frac{\Delta p(t)}{\frac{d\Delta p(t)}{dt}} \,. \tag{3.4.5}$$

Cette méthode de mesure suppose que la durée de vie des porteurs soit suffisamment élevée pour que l'on puisse encore mesurer une conductivité alors qu'on ne génère plus de porteurs. Elle n'est applicable que pour des échantillons dont la durée de vie est supérieure à $100\,\mu$s. La mesure de la durée de vie ne dépend que de la mesure de la conductivité, il n'est pas nécessaire d'évaluer l'intensité lumineuse. Cependant la densité de porteurs minoritaires est généralement plus faible dans ce cas car il n'y a pas de génération lors de la mesure.

3.4.3 Le mode quasi-statique

Cette méthode de mesure a été développé comme une combinaison d'un mode stationnaire et d'un mode transitoire [Sinton 96a]. Dans le cas d'une mesure en mode parfaitement stationnaire, à éclairement constant, il n'y a pas de variation de la concentration des porteurs minoritaires ; la durée de vie s'exprime donc par :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta p}{G} \,. \tag{3.4.6}$$

Dans le mode quasi-statique (QSS), la durée de vie est déterminée pour différentes intensités lumineuses en utilisant l'équation précédente. Le mode quasi-statique utilise un flash long (1 s) ce qui permet, pour un échantillon avec une faible durée de vie ($< 200\,\mu$s), d'être proche de la condition stationnaire.

Le facteur d'absorption f_{abs} contenu dans l'évaluation du taux de photogénération n'est pas évident à évaluer mais il peut parfois être déterminé en ajustant le recouvrement des mesures QSS et transitoires. Un mode généralisé existe également et permet de prendre en compte les deux modes.

Conclusion

Obtenue rapidement et de manière non destructive, la durée de vie effective des porteurs minoritaires est une caractéristique qui permet d'évaluer la qualité d'une cellule photovoltaïque. Cette valeur globale est la composition de paramètres de différentes natures : géométrie de la cellule, phénomènes intrinsèques aux matériaux, caractéristiques du substrat et des interfaces, conditions d'éclairement de la

cellule. La durée de vie effective est donc d'un intérêt particulier pour la comparaison d'un lot de cellules similaires avec quelques paramètres de conception différents.

Dans le cas des cellules HET que nous avons étudiées, les substrats étant de très bonne qualité, la majorité des recombinaisons sont dues aux recombinaisons d'interface a-Si:H/c-Si. La mesure de la durée de vie effective nous permet donc d'obtenir quelques informations sur les recombinaisons d'interface.

Chapitre 4

Calcul de la durée de vie avec prise en compte du modèle du Defect-Pool.

4.1 Impact des paramètres du DPM sur la densité d'états 68

4.1.1 Paramètres du pool 68

4.1.1.1 Largeur du pool 68

4.1.1.2 Position du pool 69

4.1.1.3 Concentration en hydrogène 71

4.1.2 Énergie d'Urbach 73

4.2 Démarche de calcul de la durée de vie effective 76

4.2.1 Variation de la DOS avec la position du niveau de Fermi 76

4.2.2 Calcul de la courbure des bandes 80

4.2.3 Charge dans c-Si 82

4.2.4 Charge dans a-Si :H 83

4.2.5 Densité d'états d'interface 85

4.2.6 Calcul de durée de vie effective 87

4.3 Impact des paramètres matériaux sur la durée de vie 89

4.3.1 Paramètres du modèle du Defect-Pool 89

4.3.2 Dopage des couches de a-Si :H 93

4.3.3 Section efficace de capture. 95

Les cellules HET permettent de bénéficier des bonnes propriétés d'absorption et de la faible recombinaison au sein du c-Si d'une part, et de la grande largeur de bande interdite et des facultés de passivation du a-Si:H d'autre part. À l'heure actuelle, les recombinaisons à l'interface a-Si:H/c-Si sont un des éléments limitants du rendement de cellules HET.

Le modèle du Defect-Pool (DPM) décrit la distribution des états profonds de la bande interdite du a-Si:H en fonction de la position du niveau de Fermi. Nous avons utilisé ce modèle pour calculer la distribution spatiale de la densité d'états (*DOS* ou *Density of States*) en volume dans a-Si:H et la densité d'états à l'interface a-Si:H/c-Si afin de pouvoir évaluer les recombinaisons et calculer la durée de vie effective.

Dans cette partie, nous étudierons l'impact des paramètres du DPM sur la densité d'états, puis nous expliciterons la démarche utilisée pour calculer la durée de vie en tenant compte du DPM ; enfin nous mettrons en avant l'impact des paramètres du modèle sur les recombinaisons interfaciales et la durée de vie.

4.1 Impact des paramètres du modèle du Defect-Pool sur la densité d'états

Les paramètres propres au DPM ne sont pas intrinsèques aux couches de a-Si:H et peuvent varier dans une certaine plage de valeurs. Physiquement ces paramètres sont très interdépendants, néanmoins nous avons fait varier ces paramètres individuellement de manière à pouvoir apprécier leur impact sur la densité d'états volumique et à l'interface.

4.1.1 Paramètres du pool

Les liaisons pendantes présentes dans les couches de a-Si:H et présentes à l'interface sont responsables de la création d'états au cœur de la bande interdite. La distribution de cette densité d'états est fortement liée aux paramètres du DPM utilisés.

4.1.1.1 Largeur du pool

La *largeur du pool* σ_{DB} qui correspond à la largeur de la distribution du réservoir de défauts $P(E)$ dépend de la nature des équilibres chimiques responsables de la

formation des liaisons pendantes.

La figure 4.1.1 représente les densité des états $D^+(E)$, $D^0(E)$ et $D^-(E)$ calculées avec le DPM pour trois valeurs de largeur de pool $0,16$ eV $< \sigma_{DB} < 0,22$ eV et dans le cas de deux positions du niveau de Fermi. Dans ce cas et dans les cas qui suivent, les valeurs des écarts $E_F - E_V$ choisies correspondent à des valeurs typiques de la position du niveau de Fermi à l'interface dans des structures PIn ($E_F - E_V = 0.5\,\text{eV}$) et NIn ($E_F - E_V = 1.35\,\text{eV}$). Les autres paramètres sont regroupés en annexe (page 133).

On remarque bien sûr que l'augmentation de largeur du pool σ_{DB} provoque l'élargissement des densités d'états. On note également que dans le cas d'un écart $E_F - E_V$ faible, la variation de σ_{DB} implique une faible variation des états chargés positivement $D^+(E)$ mais une variation importante des états neutres $D^0(E)$ et chargés négativement $D^-(E)$. Néanmoins la charge est peu impactée puisque les états $D^0(E)$ et $D^-(E)$ sont minoritaires dans ce cas là.

Dans le cas d'un écart $E_F - E_V$ grand (correspondant à un matériau où les électrons sont majoritaires), c'est la distribution $D^-(E)$ qui est la plus impactée. On remarque toujours une variation importante du maximum de la distribution et aussi un décalage en énergie de ce maximum. Ces modifications entraînent une modification de la charge dans a-Si:H et des recombinaisons à l'interface a-Si:H /c-Si.

4.1.1.2 Position du pool

La position du pool E_p est l'énergie la plus probable de formation des défauts. Dans le DPM, cette énergie E_p est liée à la position du niveau de Fermi E_F^i du a-Si:H non dopé :

$$E_p = E_F^i + \frac{\Delta}{2} \tag{4.1.1}$$

avec Δ l'écart entre le maximum des distributions d'états chargés $D^+(E)$ et $D^-(E)$. Les valeurs de Δ utilisées habituellement et issues de mesures sont comprises dans la gamme 0.4 eV $< \Delta < 0.7$ eV [Street 80, Pierz 91, Winer 88].

La position du niveau de Fermi E_F^i dans (i)a-Si:H ne peut pas être calculée de manière indépendante des autres paramètres de densité d'états ; dans la littérature, les valeurs obtenues expérimentalement varient dans la plage 0.89 eV $< E_F^i - E_V < 1.1$ eV et dépendent de la concentration en hydrogène H [Powell 93, Gunes 93, Larbi 11].

La figure 4.1.2 représente les densité d'états $D^+(E)$, $D^0(E)$ et $D^-(E)$ calculées avec le DPM pour trois valeurs de la position du pool $1,12$ eV $< E_P < 1,42$ eV et

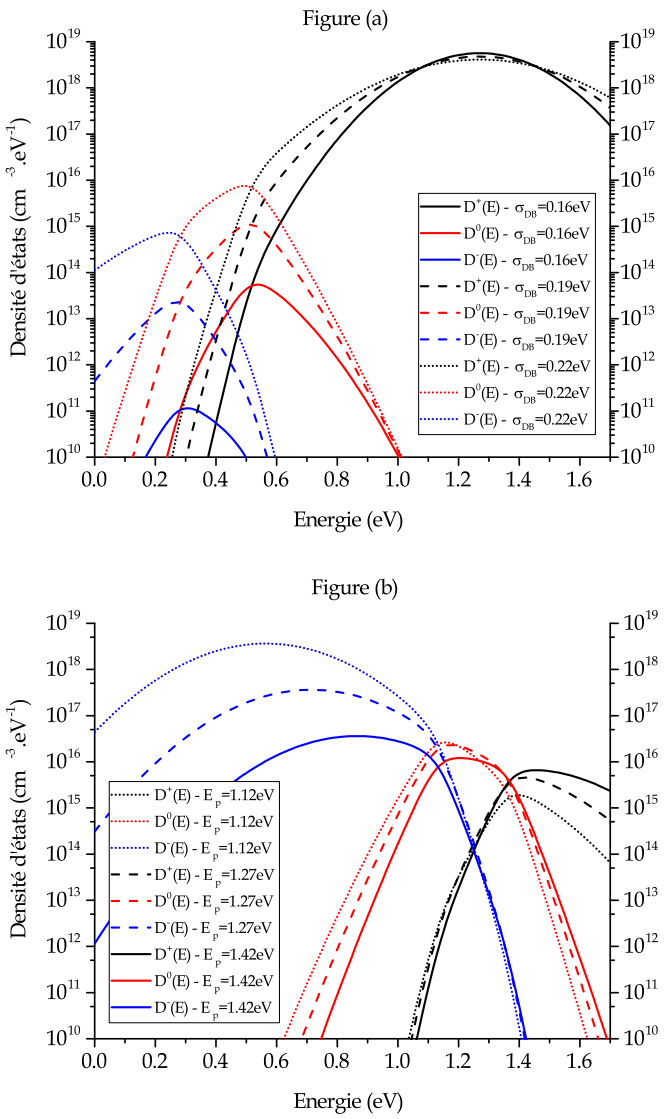

FIGURE 4.1.1 – Densités d'états $D^+(E)$ en noir, $D^0(E)$ en rouge et $D^-(E)$ en bleu calculées pour $\sigma_{DB} = 0.16\,\text{eV}$ (trait plein), $\sigma_{DB} = 0.19\,\text{eV}$ (ligne discontinue), $\sigma_{DB} = 0.22\,\text{eV}$ (pointillés). La figure (a) est calculée pour $E_F - E_V = 0.5\,\text{eV}$ et la figure (b) pour $E_F - E_V = 1.35\,\text{eV}$. L'origine des énergies est prise en E_V pour l'axe des énergies.

pour deux valeurs de $E_F - E_V$.

Dans le cas d'un écart $E_F - E_V$ faible, lorsque E_p diminue, on observe, un décalage de la distribution des états chargés positivement $D^+(E)$ vers les basses énergies, un léger décalage en énergie et une forte augmentation de la valeur du maximum des distributions $D^0(E)$ et $D^-(E)$. Une diminution de E_p provoque, à travers la variation des densités d'états, une augmentation sensible de la charge dans a-Si:H et de la recombinaison à l'interface a-Si:H/c-Si.

Dans le cas d'un grand écart $E_F - E_V$, lorsque E_p diminue, la distribution $D^-(E)$ est particulièrement impactée, la position du maximum est décalée vers les basses énergies et la valeur de ce maximum augmente de manière notable. Une diminution de E_p provoque dans ce cas une augmentation importante de la charge dans a-Si:H et de la recombinaison à l'interface.

4.1.1.3 Concentration en hydrogène

La concentration en hydrogène intervient de plusieurs manières dans la définition de la densité d'états du a-Si:H. Une plus grande concentration en hydrogène permet d'élargir le gap. Cet élargissement peut provoquer une modification des courbures de bandes et du calcul de la concentration d'états à l'interface. Cette modification de la largeur de bande interdite fera l'objet d'une partie complète.

L'hydrogène présent dans le a-Si:H passive la majorité des liaisons pendantes des atomes de silicium. La concentration totale en hydrogène peut être évaluée mais elle n'intervient pas de manière directe dans le DPM. En effet le terme N_H de concentration en hydrogène présent dans le DPM correspond à la concentration d'atomes en hydrogène intervenant dans des liaisons avec des atomes de silicium. Cette proportion représente environ 10% de la concentration totale d'hydrogène mais cette valeur ne peut pas être connue avec précision.

L'impact de cette concentration en hydrogène N_H dans le modèle est contre-intuitive puisque lorsque N_H augmente la densité de défauts est augmentée. Si les atomes d'hydrogène passivent les liaisons pendantes des atomes de silicium, une augmentation de la concentration en hydrogène déplace également l'équilibre des réactions de formation des liaisons pendantes vues au chapitre 2.

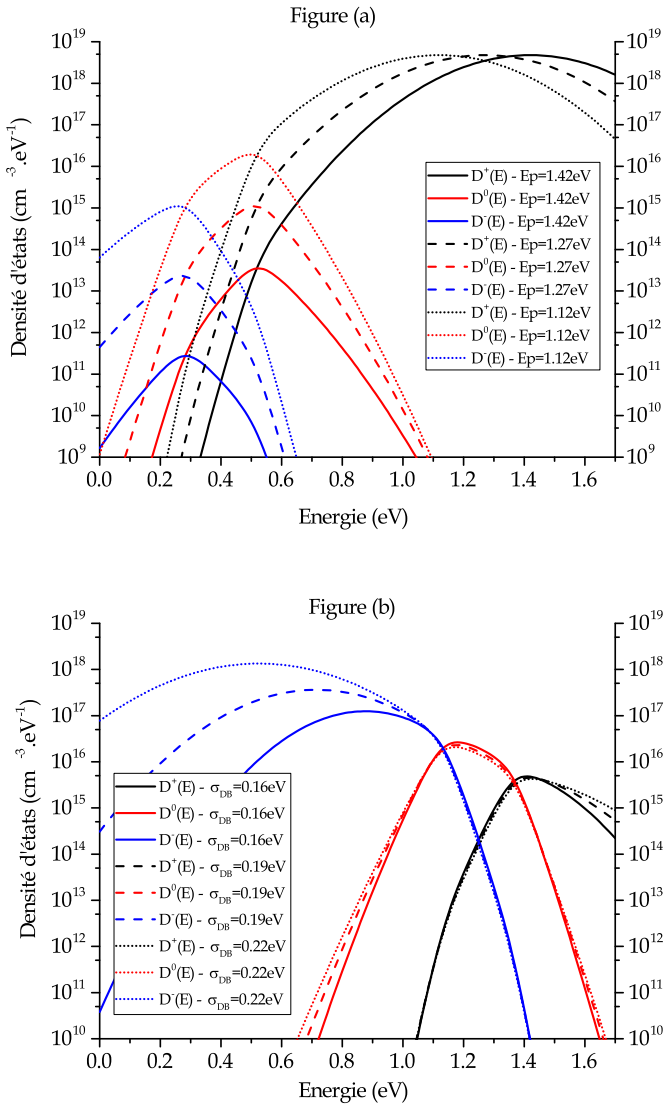

FIGURE 4.1.2 – Densités d'états $D^+(E)$ en noir, $D^0(E)$ en rouge et $D^-(E)$ en bleu calculées pour $E_P = 1.42\,\text{eV}$ (trait plein), $E_P = 1.27\,\text{eV}$ (ligne discontinue), $E_P = 1.12\,\text{eV}$ (pointillés). La figure (a) est calculée pour $E_F - E_V = 0.5eV$ et la figure (b) pour $E_F - E_V = 1.35eV$. L'origine des énergies est prise en E_V pour l'axe des énergies.

4.1.2 Énergie d'Urbach

L'énergie d'Urbach E_U est un autre paramètre constitutif de la densité d'états. Elle intervient comme paramètre de décroissance de la queue de bande de valence :

$$N_{QBV}(E) = N_V \exp(-\frac{E - E_V}{E_U}) \,, \tag{4.1.2}$$

et comme paramètre dans le DPM. Caractéristique du désordre dans le silicium amorphe, la valeur de E_U varie en fonction du dopage et de la température. La variation en fonction de la température couramment utilisée est [Stutzmann 92] :

$$E_U^2 = E_{U(T=0)}^2 + (k_B T)^2 \tag{4.1.3}$$

avec $E_{U(T=0)}$ la valeur d'énergie d'Urbach à température nulle.

Le paramètre T de température doit être manié avec précaution. En effet, puisque la densité d'états profonds $D(E)$ se fige lorsque la température est inférieure à la température d'équilibre T^* qui est de l'ordre de 500 K, l'énergie d'Urbach du matériau à température ambiante T utilisée dans le DPM est celle calculée à la température d'équilibre T^*. En revanche, la température qui apparaît dans les expressions des fonctions d'occupation f^0, f^+ et f^- est bien la température T du matériau. La densité d'états $N_{QBV}(E)$ liée à la queue de bande de valence n'est pas figée et varie avec la température.

À température ambiante, les valeurs mesurées de l'énergie d'Urbach E_U issues de la littérature sont [Pan 08] :

dopage	énergie d'Urbach
N	$0.065\,\text{eV} < E_U^{(n)} < 0.085\,\text{eV}$
-	$0.030\,\text{eV} < E_U^{(i)} < 0.065\,\text{eV}$
P	$0.080\,\text{eV} < E_U^{(p)} < 0.095\,\text{eV}$

On observe que l'énergie d'Urbach est plus élevée pour les couches dopées que pour les couches intrinsèques ce qui correspond bien à la notion de désordre puisque même dans un matériau cristallin les atomes dopants introduisent des défauts dans le réseau.

La figure 4.1.3 présente la densité d'états monovalents totale $N(E)$ calculée pour différentes valeurs de l'énergie d'Urbach que l'on trouve dans la littérature et pour

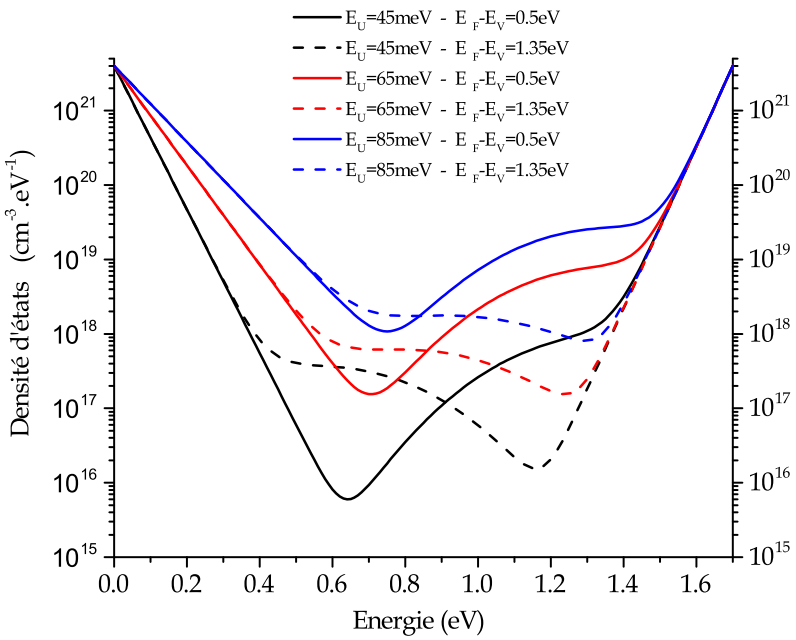

FIGURE 4.1.3 – Densité d'états en fonction de l'énergie référencée par rapport au bord de bande de valence de a-Si:H pour différentes valeurs de l'énergie d'Urbach E_U et deux positions du niveau de FERMI E_F.

deux écarts $E_F - E_V$.

On observe que la densité d'états décroît lorsque l'énergie d'Urbach diminue. La diminution de la queue de bande est sensible, mais l'intérêt principal réside certainement dans la diminution des états profonds puisque ce sont eux qui participent majoritairement à la recombinaison. Leur diminution est particulièrement intéressante lorsque l'énergie d'activation est faible puisque la densité d'états profonds est importante dans ce cas là. L'impact de la variation de E_U sera donc plus important pour la structure PIn.

L'innovation majeure qui a permis à Sanyo/Panasonic de prendre une longueur d'avance durant près d'une vingtaine d'années en terme de rendement des cellules à hétérojonction de silicium et qui participe toujours à atteindre des rendements aussi importants aujourd'hui est l'introduction de la couche (i)a-Si:H entre la couche a-Si:H dopée et le c-Si dans les cellules HET. Cette couche intrinsèque favorise la diminution des recombinaisons de plusieurs manières :

— L'énergie d'Urbach de la couche (i)a-Si:H est plus faible que celle des couches dopées et permet une réduction de la densité d'états.
— L'introduction d'une épaisseur supplémentaire de a-Si:H engendre une chute de potentiel plus importante dans l'ensemble du a-Si:H ; la position du niveau de Fermi à l'interface se déplace donc vers le milieu de la bande interdite ce qui favorise également la diminution de la densité d'états.

Cette réduction de la DOS liée à la présence de la couche intrinsèque est d'autant plus intéressante qu'elle impacte la distribution des états d'interface qui participent majoritairement à la diminution de la durée de vie effective.

La figure 4.1.3 montre également que les distributions d'états calculées pour un grand écart $E_F - E_V$ et que l'on retrouve à proximité de l'interface d'une structure NIn sont globalement moins élevées que les distributions associées à un écart $E_F - E_V$ faible caractéristique d'une interface d'une structure PIn. Dans les structures classiques de cellules HET, la face arrière, en structure NIn, est donc moins critique en terme de recombinaisons d'interface que la face avant, en structure PIn.

Les valeurs d'énergie d'Urbach relevées dans la littérature proviennent de mesures effectuées sur des couches épaisses. Dans notre cas, nous étudions des couches a-Si:H extrêmement fines (généralement moins d'une dizaine de nanomètres) pour lesquelles les paramètres sont très mal connus. Une incertitude peut donc apparaître à ce niveau entre les valeurs utilisées dans les modèles et les valeurs réelles des cellules que nous étudions.

4.2 Démarche de calcul de la durée de vie effective

La figure 4.2.1 présente une schématisation de la courbure des bandes d'une structure PIn à l'équilibre. L'écart entre le niveau de FERMI et le bord de bande de valence $E_F - E_V$ varie tout au long de la structure.

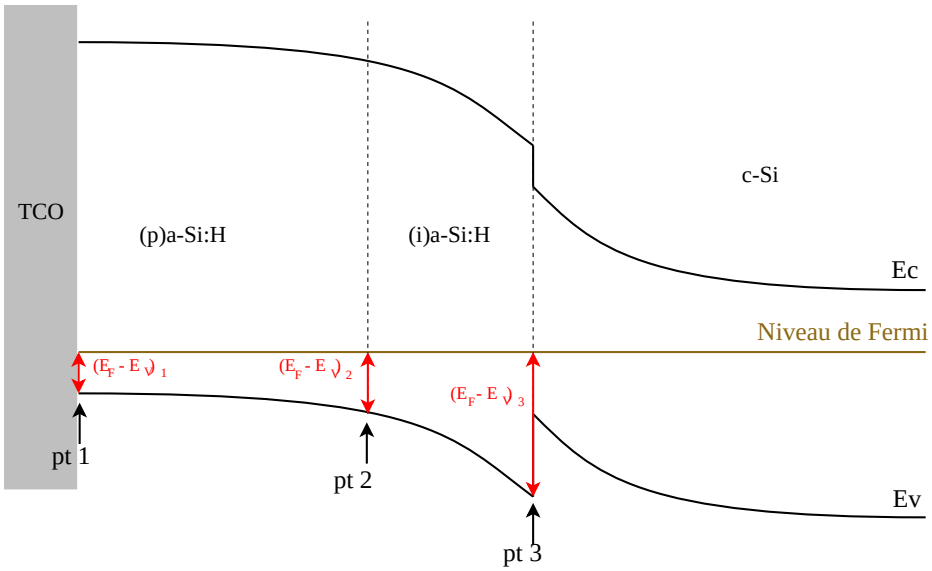

FIGURE 4.2.1 – Schématisation d'une courbure des bandes de valence E_V et de conduction E_C sur une structure PIn. L'écart entre le niveau de FERMI E_F et E_V est représentée à l'interface TCO/(p)a-Si:H (pt 1), à l'interface (p)a-Si:H/(i)a-Si:H (pt 2) et à l'interface (i)a-Si:H/c-Si (pt 3).

Puisque dans le DPM, la densité d'états dans a-Si:H dépend de la différence $E_F - E_V$, l'existence de la courbure des bandes implique une dépendance spatiale de la densité des états profonds $D(E, x)$ dans a-Si:H.

4.2.1 Variation de la densité d'états avec la position du niveau de Fermi

La figure 4.2.2 représente la densité d'états totale à un électron $N(E)$ calculée pour différentes valeurs de l'écart $E_F - E_V$, les autres paramètres étant maintenus fixes et résumés en annexe (page 133)

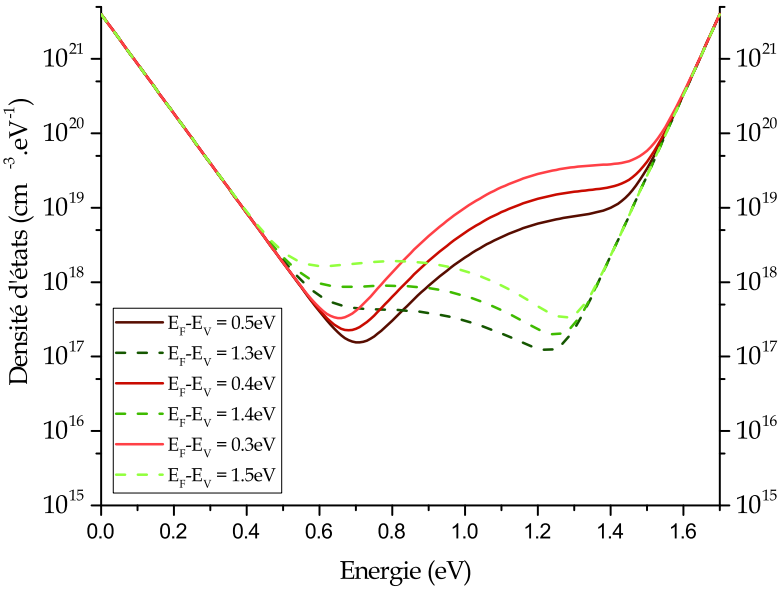

FIGURE 4.2.2 – Densité d'états monovalents $N(E)$ calculée avec le DPM pour différents écarts $E_F - E_V$.

Les états profonds sont impactés par la position du niveau de Fermi. On observe pour les matériaux où les électrons sont majoritaires (grand écart $E_F - E_V$) que la densité d'états profonds augmente lorsque $E_F - E_V$ augmente ; à l'inverse, on observe pour les matériaux où les trous sont majoritaires (faible écart $E_F - E_V$) que la densité d'états profonds augmente lorsque $E_F - E_V$ diminue. Le dopage augmente la densité d'états profonds.
Nous définissons la concentration $\mathfrak{N}^g$ (respectivement $\mathfrak{N}^N$) par l'intégrale de la distribution d'états à un électron $g(E)$ (respectivement de la distribution complète d'états $N(E)$) sur la largeur de la bande interdite :

$$\mathfrak{N}^g = \int_{E_V^{a-Si:H}}^{E_C^{a-Si:H}} g(E)\,dE \qquad \mathfrak{N}^N = \int_{E_V^{a-Si:H}}^{E_C^{a-Si:H}} N(E)\,dE \tag{4.2.1}$$

$$g(E) = D(E + k_B T \ln 2) + D(E - U - k_B T \ln 2)\,, \tag{4.2.2}$$

$$N(E) = g_d(E) + g_a(E) + N_{QBC}(E) + N_{QBV}(E) \tag{4.2.3}$$

La figure 4.2.3 présente les concentrations $\mathfrak{N}^N$ et $\mathfrak{N}^g$ en fonction de l'écart $E_F - E_V$ calculées pour différentes valeurs de l'énergie d'Urbach E_U.

La densité d'états intégrée présente un minimum vers le milieu du gap. On remarque que la variation de la densité d'états intégrée varie beaucoup plus fortement lorsque les états de queues de bandes ne sont pas intégrés. Les courbes de densités des états profonds $g(E)$ intégrées sont à regarder prioritairement puisque ce sont les états profonds qui participent majoritairement à la recombinaison de type SRH.

On remarque également que la position du minimum varie en fonction de la valeur de l'énergie d'Urbach. Ceci n'a cependant pas d'influence pour les positions du niveau de Fermi avec lesquelles nous avons travaillé.

Cette évolution de la densité d'états profonds avec l'écart $E_F - E_V$ couplée à la courbure des bandes implique que la densité d'états profonds dans a-Si:H est d'autant plus faible que l'on se trouve à proximité de l'interface a-Si:H/c-Si. Cette diminution de la densité d'états est importante puisqu'elle peut permettre une diminution des recombinaisons à l'interface. On observe en particulier que la variation de la densité d'états intégrée est d'autant plus rapide que l'énergie d'Urbach est faible. Ceci nous permet d'insister à nouveau sur le rôle joué par la couche de passivation (i)a-Si:H.

Même si le DPM décrit la variation de la densité d'états en fonction de $E_F - E_V$, il ne suffit pas pour autant de calculer cette densité d'états après avoir calculé la courbure des bandes. En effet, la variation spatiale de la densité d'états entraîne une variation spatiale de la charge qu'il faut inclure dans le calcul de courbure des

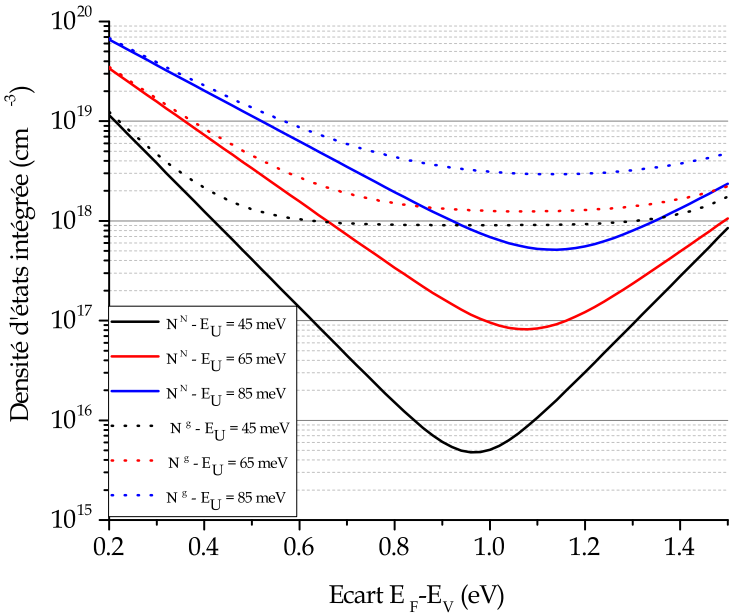

FIGURE 4.2.3 – Évolution des concentrations $\mathfrak{N}^N$ (trait plein) et $\mathfrak{N}^g$ (pointillés) en fonction de l'écart $E_F - E_V$ calculée pour $E_U = 45\,\text{meV}$ (noir), $E_U = 65\,\text{meV}$ (rouge) et $E_U = 85\,\text{meV}$ (bleu) .

bandes.

Le schéma 4.2.4 résume les principales étapes de calcul de la DOS dans a-Si:H.

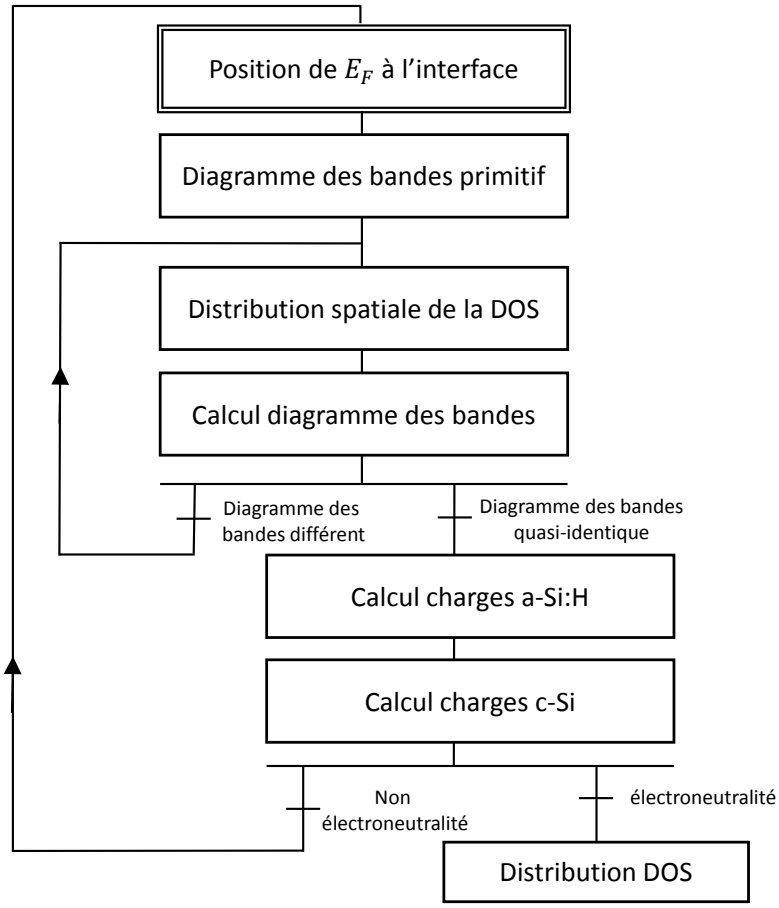

FIGURE 4.2.4 – Schématisation du principe de fonctionnement du progamme de calcul de la densité d'états dans a-Si:H.

4.2.2 Calcul de la courbure des bandes

Nous avons développé un programme permettant de calculer simultanément la densité d'états $D(E)$ et la courbure des bandes en incluant le DPM. Pour cela nous avons résolu l'équation de POISSON en chaque point du volume et imposé la neutralité électrique à la structure globale, ce qui nous permet d'obtenir simultanément l'évolution spatiale de $D(E)$ et celle du potentiel électrostatique $V(x)$ à

l'origine de la courbure des bandes. La densité d'états surfacique est ensuite obtenue par projection des défauts volumiques de a-Si:H sur l'interface a-Si:H/c-Si.

La concentration d'atomes dopants dans le a-Si:H et dans le c-Si permet de calculer la position du niveau de Fermi au cœur de chacune de ces couches. L'écart de la position du niveau de Fermi E_F par rapport au bord de bande de valence $E_V^{a-Si:H}$ dans a-Si:H est noté $\delta^{a-Si:H}$; par rapport à la bande de conduction, l'écart $E_C^{c-Si} - E_F$ dans le c-Si est noté δ^{c-Si}.

La différence de potentiel V_{bi} entre deux points éloignés de part et d'autre de la jonction à l'équilibre, généralement appelée potentiel interne, est calculée selon l'expression :

$$V_{bi} = \Delta E_V + E_g^{c-Si} - \delta^{c-Si} - \delta^{a-Si:H} , \tag{4.2.4}$$

avec ΔE_V le désaccord des bandes de valence entre c-Si et a-Si:H. La figure 4.2.5 représente un diagramme des bandes schématique d'une hétérojonction (p)a-Si:H/(n)c-Si.

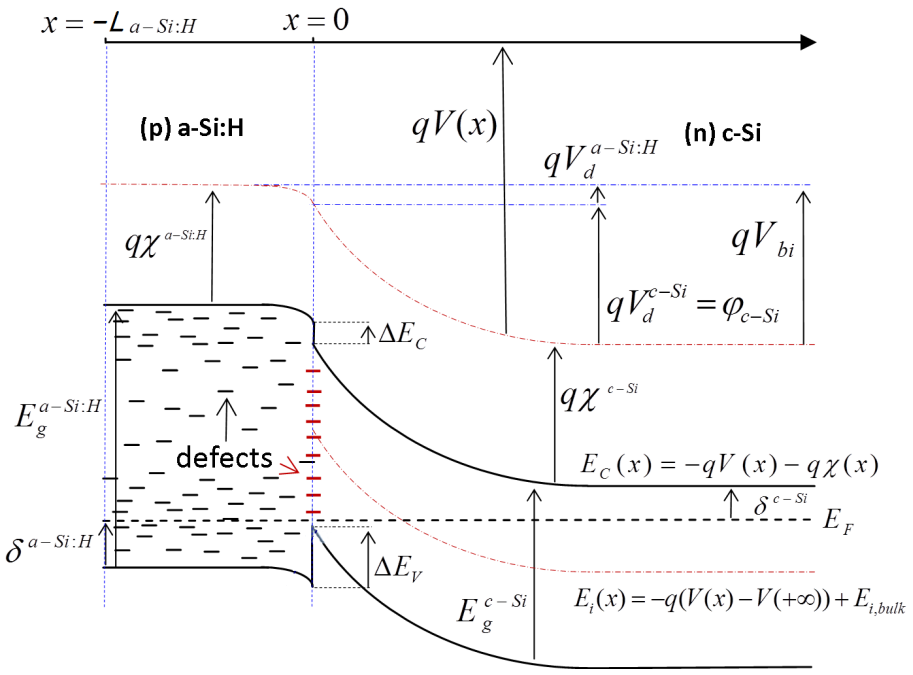

Figure 4.2.5 – Diagramme des bandes schématique pour une hétérojonction (p)a-Si:H/(n)c-Si [Varache 12a].

Les valeurs $q\,V_d^{a-Si:H}$ et $q\,V_d^{c-Si}$ qui représentent respectivement les chutes de potentiel dans a-Si:H et dans c-Si sont calculées en résolvant l'équation de neutralité

électrique dans l'ensemble de la structure :

$$Q_{a-Si:H} + Q_{c-Si} = 0\,, \tag{4.2.5}$$

avec $Q_{a-Si:H}$ et Q_{c-Si} la charge dans a-Si:H et dans c-Si en couplage avec l'équation de Poisson. Cette résolution, détaillée dans la suite, permet en particulier de calculer la position du niveau de Fermi à l'interface. L'origine de l'axe Ox perpendiculaire à la jonction est prise à l'interface a-Si:H/c-Si, le a-Si:H ayant son extrémité en $x = -L_{a-Si:H}$. Le c-Si est supposé semi-infini, l'épaisseur du substrat de silicium est en effet très largement supérieure à la zone de charge d'espace à la jonction avec le a-Si:H.

Dans nos simulations des structures PIn et NIn, les deux couches a-Si:H déposées sur c-Si étant de dopage différent (une couche intrinsèque et une couche dopée), nous avons pris en compte une différence d'énergie d'Urbach entre ces deux couches. Cela implique une discontinuité dans la distribution spatiale de la queue de bande de valence et des défauts profonds au niveau de l'interface entre la a-Si:H dopé et le a-Si:H intrinsèque.

4.2.3 Charge dans c-Si

L'expression de la densité de charge $\rho(x)$ dans c-Si dépend des concentrations de porteurs libres et du dopage qui est homogène dans c-Si :

$$\rho(x) = q\,[\,p(x) - n(x) + N_d - N_a]\,. \tag{4.2.6}$$

Au cœur du substrat de c-Si (matériau homogène sans champ électrique interne), la densité de charge est nulle :

$$\rho_0 = 0 = q\,[\,p_{vol} - n_{vol} + N_d - N_a]\,. \tag{4.2.7}$$

Dans l'expression de la densité de charge $\rho(x)$, les termes liés au dopage peuvent donc être substitués par les concentrations d'électrons et de trous en volume :

$$\rho(x) = q\,[\,p(x) - p_{vol} - (n(x) - n_{vol})\,]\,. \tag{4.2.8}$$

On introduit la variable adimensionnée $u(x)$ définie par :

$$u(x) = \frac{E_F - E_i(x)}{k_B T}\,, \tag{4.2.9}$$

avec E_F la position du niveau de Fermi, constante dans toute la structure et $E_i(x)$ la position du niveau de Fermi intrinsèque liée au potentiel électrostatique $V(x)$.

En traitant la statistique des trous dans la zone d'inversion par la statistique de Boltzmann, la charge totale Q_{c-Si} contenue dans c-Si est donnée par [Varache 12a] :

$$Q_{c-Si} = (2\,q\,n_i\,L_D^{c-Si})\,F(u_s, u_{vol}) \tag{4.2.10}$$

avec n_i la densité de porteurs intrinsèques, L_D^{c-Si} la longueur de Debye définie par :

$$\frac{1}{(L_D^{c-Si})^2} = \frac{2q^2 n_i}{\varepsilon k_B T}\,, \tag{4.2.11}$$

$$\text{et } F(u_s, u_{vol}) = \pm\sqrt{2\,\left[cosh(u) - cosh(u_{vol}) - (u - u_{vol})\,sinh(u_{vol})\right]}\,, \tag{4.2.12}$$

dans laquelle le signe positif est utilisé lorsque $u < u_{vol}$ et le signe négatif lorsque $u > u_{vol}$ [Sze 07].

Dans le cas d'une forte courbure des bandes, la concentration de trous devient très importante à proximité de l'interface, les effets quantiques doivent être pris en considération et la statistique de Boltzmann ne parvient plus à décrire correctement les phénomènes en jeu. Il est nécessaire d'utiliser la statistique de Fermi-Dirac. Dans le cas d'une interface PIn, la charge Q_{c-Si} peut être approximée par [Varache 12b] :

$$Q_{c-Si} \simeq q\,P_s\,(1 + \frac{Q_{c-Si,depl}^2}{q^2 P_s^2})\,, \tag{4.2.13}$$

avec

$$P_s = \int_0^{+\infty} (p(x) - p_{vol})\,dx \tag{4.2.14}$$

$$\text{et } Q_{c-Si,depl}^2 = (2\,q\,n_i\,L_D^{c-Si})\,\left[\exp(u_s) - \exp(u_b) - (u_s - u_b)\,\exp(u_b)\right]\,. \tag{4.2.15}$$

4.2.4 Charge dans a-Si:H

La densité de charge $\rho(x)$ dans a-Si:H dépend du dopage et de la densité d'états. Nous avons calculé la densité d'états $D(E)$ à l'aide du modèle du Defect-Pool (DPM) et transcrit cette densité en densité d'états mono-électroniques. L'expression de $\rho(x)$ est donnée par :

$$\rho(x) = q\int_{E_V}^{E_C} \left[N_d(E,x)\,\left[1 - f(E, E_F(x))\right] + N_a(E,x)\,f(E, E_F(x))\right] dE \tag{4.2.16}$$

avec $N_d(E,x)$ la densité d'états de type donneurs :

$$N_d(E,x) = N_{QBV}(E) + g_d(E,x) + N_{dop}^d(E,x)\,, \tag{4.2.17}$$

et $N_a(E,x)$ la densité d'états de type accepteurs :

$$N_a(E,x) = N_{QBC}(E) + g_a(E,x) + N^a_{dop}(E,x)\,. \tag{4.2.18}$$

$N^d_{dop}(E,x)$ et $N^a_{dop}(E,x)$ sont les distributions associées aux atomes dopants. La fonction $f(E)$ est la fonction d'occupation de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1+\exp\frac{E-E_F}{kT}}\,. \tag{4.2.19}$$

La densité de charge $\rho(x)$ est donc liée à la position du niveau de Fermi E_F à travers les densités d'états et la fonction d'occupation. Le niveau de Fermi variant avec la courbure des bandes, il existe une distribution spatiale de la charge. On note E^0_F la position du niveau de Fermi qui permet d'obtenir une charge nulle (neutralité électrique). On a alors :

$$\int_{E_V}^{E_C} \left[N_d(E,x)\,\left[1-f(E,E^0_F)\right] + N_a(E,x)\,f(E,E^0_F(x))\right] dE = 0\,. \tag{4.2.20}$$

En utilisant cette expression, il est possible de réécrire $\rho(x)$ en substituant les termes liés au dopage :

$$\rho(x) = \int_{E_V}^{E_C} N(E,x)\left[f(E,E_F(x)) - f(E,E^0_F)\right] dE\,. \tag{4.2.21}$$

Cette expression dépend uniquement de la densité totale dans a-Si:H,

$$N(E,x) = N_d(E,x) + N_a(E,x)\,, \tag{4.2.22}$$

mais ne dépend pas des distributions particulières $N_d(E,x)$ et $N_a(E,x)$. Il n'existe pas d'expression analytique de $\rho(x)$ tenant compte du DPM dans a-Si:H. La charge totale $Q_{a-Si:H}$ est calculée par intégration de la densité de charge $\rho(x)$ sur le volume de a-Si:H :

$$Q_{a-Si:H} = S\int_{-L_{a-Si:H}}^{0} \rho(x)\,dx\,, \tag{4.2.23}$$

avec S la section de la structure et $L_{a-Si:H}$ l'épaisseur de la couche de a-Si:H.

Le potentiel électrostatique $V(x)$ est calculé de manière à être continu et dérivable dans l'ensemble du a-Si:H et en particulier au point de contact entre la couche dopée et la couche intrinsèque. Cependant, en ce point particulier, à cause de la différence de dopage dans les deux couches, il existe une discontinuité de charge.

4.2.5 Densité d'états d'interface

Les porteurs qui se recombinent à l'interface a-Si:H/c-Si sont des porteurs photogénérés dans l'absorbeur c-Si de la cellule. Nous avons donc fixé la largeur de bande interdite de l'interface égale à la largeur du gap de c-Si. Nous avons calculé la densité d'états à l'interface a-Si:H/c-Si par projection des états de volume dans a-Si:H sur l'interface. Puisque E_g^{c-Si}, la largeur de bande interdite de c-Si, est plus petite que $E_g^{a-Si:H}$, la largeur de bande interdite de a-Si:H, la densité d'états volumique $D(E)$ distribuée sur l'ensemble de la bande interdite de a-Si:H ne peut être projetée en totalité sur la bande interdite de c-Si.

Nous avons défini la densité d'états volumique à l'interface $N_{it}(E)$ par une restriction de la densité d'états $N(E)$ calculée dans a-Si:H à proximité de l'interface sur une largeur de bande interdite égale au gap du c-Si et ayant pour borne inférieure le bord de bande de valence E_V^{c-Si} de c-Si.

$$N_{it}(E) = \begin{cases} 0 & \text{pour } E < E_V^{c-Si} \\ N(E, x=0) & \text{pour } E_V^{c-Si} \leq E \leq E_C^{c-Si} \\ 0 & \text{pour } E_C^{c-Si} \leq E \end{cases} \tag{4.2.24}$$

La figure 4.2.6 représente les densités d'états monovalentes $g(E)$ calculées pour $E_F - E_V = 0.5\,\text{eV}$ et $E_F - E_V = 1.5\,\text{eV}$ qui correspondent à des positions typiques du niveau de Fermi à l'interface d'une structure PIn et NIn. Les traits verticaux en pointillés représentent les bornes de la bande interdite choisie comme gap à l'interface. On remarque que la majeure partie des états des queues de bandes présents dans les distributions volumiques n'est pas intégrée dans la distribution d'états $N_{it}(E)$. Ceci n'est pas limitant puisque, comme nous l'avons vu précédemment, les recombinaisons de type SRH sont majoritairement dues aux états profonds.

À cause de la courbure des bandes, le niveau de Fermi à l'interface est toujours plus proche du milieu du gap que dans le cœur du volume du a-Si:H. Le choix de l'utilisation de la distribution des états volumiques proches de l'interface comme modèle de projection pour la DOS d'interface a donc pour conséquence d'imposer une DOS d'interface plus faible que la DOS au cœur du volume. Ceci ne provient pas d'une volonté de notre part de diminuer les recombinaisons à l'interface mais est issu de l'utilisation du DPM.

Les recombinaisons d'interfaces n'ont pas été observées à l'échelle atomique, cependant plusieurs aspects permettent de penser que les recombinaisons sont un phénomène volumique ayant lieu dans une couche extrêmement fine :

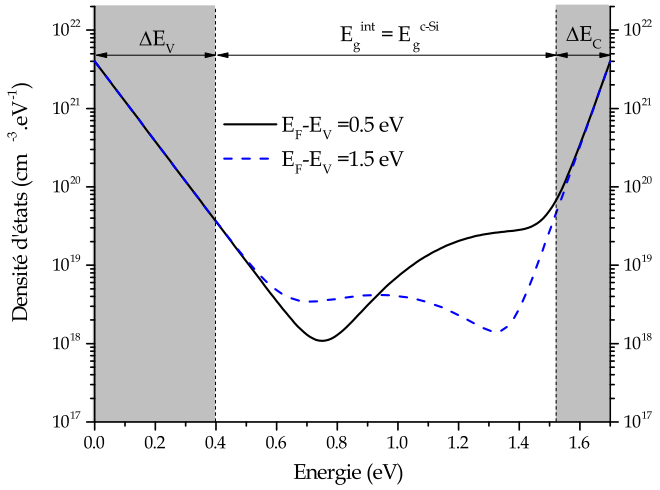

FIGURE 4.2.6 – Densités d'états monovalentes totales $g(E)$ calculées pour $E_F - E_V = 0.5\,\text{eV}$ (trait continu noir) et $E_F - E_V = 1.5\,\text{eV}$ (tiretés bleus). La distribution choisie comme densité d'états à l'interface est comprise entre les deux traits verticaux en pointillés qui délimitent le gap de c-Si.

— La découpe du substrat de c-Si ayant lieu à la scie, la surface n'est pas nécessairement parfaitement plane, même après traitement chimique.
— Lors du dépôt de a-Si:H sur le substrat, les liaisons entre les atomes du a-Si:H et ceux de c-Si se forment de manière désordonnée au gré des liaisons pendantes du c-Si sur cette surface non plane.

De manière pratique, le logiciel utilisé pour le calcul des recombinaisons nous permet également plus de liberté dans le choix des paramètres en optant pour une fine couche défectueuse plutôt qu'une simple interface. Pour simuler l'interface, nous avons donc utilisé une couche de c-Si défectueuse avec une densité d'états $N_{it}(E)$. L'épaisseur d_{int} de cette couche est un paramètre a priori flottant qui détermine la concentration surfacique de défauts N_S :

$$N_S = d_{int} \int_{E_V^{c-Si}}^{E_C^{c-Si}} N_{it}(E)\, dE\,. \tag{4.2.25}$$

Dans la plupart des cas, nous avons choisi $d_{int} = 0,5$ nm. Cette valeur nous semble raisonnable au regard de la « pénétration » des états du a-Si:H dans c-Si compte tenu de la localisation de leur fonction d'onde. Cette valeur engendre une concentration surfacique d'états N_S de l'ordre de 10^{11} cm^{-2}.

Si la largeur de la fenêtre d'intégration (zone blanche sur la figure 4.2.6) ne peut pas être modifiée puisqu'elle est égale à la largeur de bande interdite du c-Si, la position des bornes dépend de la valeur choisie de désaccord de bandes ΔE_V (ou ΔE_C). Une modification de la valeur de ΔE_V va déplacer cette zone d'intégration et faire varier la valeur de la concentration surfacique N_S. Ceci est particulièrement vrai pour l'intégration des états profonds dans le cas d'un faible écart $E_F - E_V$ à l'interface. On trouve dans la littérature des valeurs de ΔE_V assez différentes, nous avons choisi par défaut $\Delta E_V = 0.4$ eV [Varache 12a], ce qui correspond à la valeur la plus couramment admise dans la communauté aujourd'hui.

4.2.6 Calcul de durée de vie effective

Une fois l'équation de neutralité électrique résolue, nous obtenons le diagramme des bandes des structures PIn et NIn à l'équilibre ainsi que la distribution spatiale de la densité d'états.

La figure 4.2.7 représente les valeurs extrêmes de la distribution spatiale des densités d'états $N(E)$ et $g(E)$ pour une structure PIn et NIn. La densité la plus importante est obtenue en volume, à proximité de l'interface avec le TCO. La valeur la plus faible est obtenue à l'interface a-Si:H/c-Si. Ces densités d'états ont été calculées pour la structure PIn avec $E_U = 45$ meV et $E_F - E_V = 0,54$ eV

pour la couche (i)a-Si:H ainsi que $E_U = 85\,\text{meV}$ et $E_F - E_V = 0,30\,\text{eV}$ pour la couche (p)a-Si:H. Pour la structure NIn, les densités ont été calculées avec $E_U = 45\,\text{meV}$ et $E_F - E_V = 1,50\,\text{eV}$ pour la couche (i)a-Si:H ainsi que $E_U = 65\,\text{meV}$ et $E_F - E_V = 1,41\,\text{eV}$ pour la couche (n)a-Si:H.

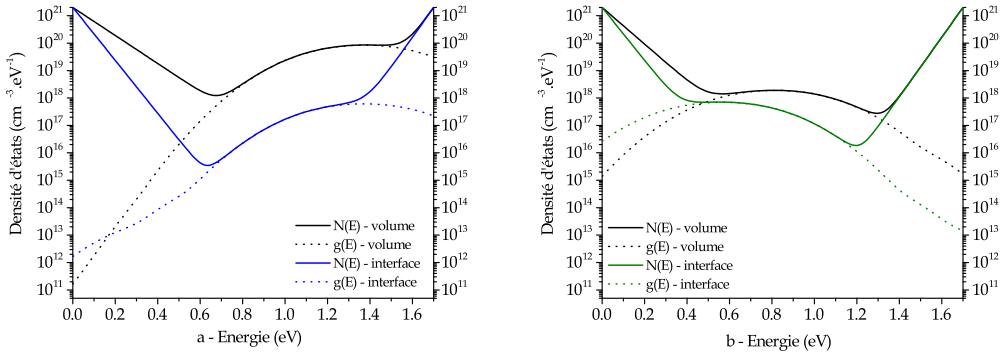

FIGURE 4.2.7 – Densités d'états N(E) et g(E) en volume et à l'interface a-Si:H/c-Si calculées pour des structures PIn (a) et NIn (b).

On remarque une diminution notable de la densité d'états $N(E)$ entre le volume et l'interface. Pour la structure PIn, il y a une diminution importante de la densité d'états de queue de bandes et des états profonds. Pour la structure NIn, on note une faible diminution des états de faible énergie et une diminution plus importante des états situés à une énergie légèrement supérieure à la moitié du gap.

La distribution spatiale de $N(E)$ est ensuite introduite dans une structure symétrique complète :

$$\text{(dopé)a-Si:H / (i)a-Si:H / (n)c-Si / (i)a-Si:H / (dopé)a-Si:H} \tag{4.2.26}$$

notée PInIP ou NInIN en fonction du dopage des couches de a-Si:H. Cette distribution spatiale de $N(E)$ a été calculée à l'aide d'un programme réalisé par nos soins à l'aide du logiciel de calcul MATLAB. Le logiciel de calcul ATLAS de la société SILVACO a ensuite été utilisé pour simuler les phénomènes physiques de cette structure. Le logiciel ATLAS ne permettant pas d'avoir une variation de la densité d'états en fonction de la position, nous avons découpé les couches a-Si:H en de multiples sous-couches dans lesquelles nous avons introduit des paramètres de DOS variant avec la position. Nous avons réalisé des calculs à l'obscurité et sous illumination, et extrait les données permettant le calcul de durée de vie effective comme le rapport de l'excès de porteurs au taux de recombinaison global. En vue de comparer les simulations avec les résultats expérimentaux obtenus avec

le Lifetime Tester, nous faisons varier l'intensité lumineuse pour reproduire des courbes de durée de vie effective τ_{eff} des porteurs minoritaires en fonction du taux d'injection Δp.

4.3 Impact des paramètres du modèle du Defect-Pool et des caractéristiques des matériaux sur la durée de vie effective

Nous avons observé dans la première section de ce chapitre que les paramètres du DPM avaient un impact non négligeable sur la densité d'états. On peut donc légitimement penser que leur impact sur la durée de vie effective peut être sensible. En plus des paramètres propres au DPM, la densité d'états dépend également de paramètres matériaux liés aux conditions de dépôt des couches de a-Si:H.

4.3.1 Paramètres du modèle du Defect-Pool

En utilisant la méthode exposée dans la section précédente, nous avons calculé la durée de vie effective en faisant varier plusieurs paramètres du modèle du Defect-Pool. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur une structure du type PInIP basée sur un substrat de c-Si de 180 μm et une épaisseur de 10 nm pour les couches en a-Si:H non dopées et dopées de type P. La figure 4.3.1 présente l'évolution de la durée de vie pour différentes largeurs du pool : $0,15\,\text{eV} < \sigma_{DB} < 0,35\,\text{eV}$.

Bien que l'on ait vu dans la section 4.1.1.1 que la largeur du pool σ_{DB} avait un impact important sur la DOS dans a-Si:H, on observe sur la figure 4.3.1 que l'impact de la largeur du pool est très faible sur la durée de vie. Lorsque le paramètre σ_{DB} augmente la quantité d'états profonds dans a-Si:H augmente et, ce faisant, la distribution des charges dans l'ensemble de la structure PInIP est modifiée ce qui implique une modification de la position du niveau de Fermi dans la couche de (p)a-Si:H mais également à l'interface (i)a-Si:H/c-Si. La distribution d'états $N(E)$ dans a-Si:H et à l'interface a-Si:H/c-Si est donc modifiée à la fois par la variation de σ_{DB} mais également par la modification de E_F qu'elle implique. Les deux phénomènes se compensent quasiment et l'impact de σ_{DB} sur la durée de vie effective τ_{eff} peut-être considéré comme négligeable.

Nous avons également étudié l'impact de l'énergie de corrélation U qui est la différence d'énergie qui sépare les deux transitions $+/0$ et $0/-$. Expérimentalement, elle est estimée à $U = 0.3 \pm 0.1\,\text{eV}$ dans a-Si:H [Stutzmann 87]. La figure 4.3.2 représente la durée de vie calculée pour différentes valeurs d'énergie de corrélation

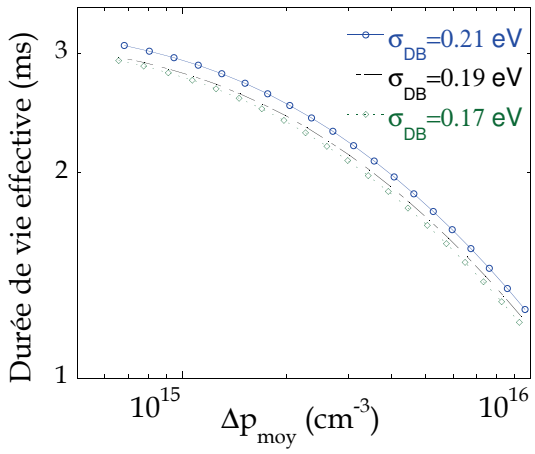

FIGURE 4.3.1 – Durée de vie effective τ_{eff} calculée pour une structure PInIP pour différentes valeurs de largeur du pool $0,17\,\text{eV} < \sigma_{DB} < 0,21\,\text{eV}$. [Reaux 15]

$0,15\,\text{eV} < U < 0,35\,\text{eV}$.

On observe que la durée de vie effective est très peu impactée par la valeur de l'énergie de corrélation. Pour un matériau en a-Si:H avec un faible écart $E_F - E_V$, la transition $+/0$ des états profonds est plus proche du centre de la bande interdite que la transition $0/-$. Lorsque l'énergie de corrélation augmente, la transition $0/-$ des états profonds est décalée vers la bande de conduction et son efficacité est réduite. À l'interface a-Si:H/c-Si, l'effet est renforcé puisque comme la largeur de bande interdite de c-Si est plus faible que celle de a-Si:H, une partie des états profonds liés à la transition $0/-$ est en dehors du gap de c-Si. L'impact négligeable de l'énergie de corrélation sur la durée de vie tend à montrer que les états liés à la transition $0/-$ participent peu aux phénomènes de recombinaison à l'interface PIn.

Parmi les paramètres du DPM, nous avons également étudié l'impact de l'énergie de séparation Δ qui est une autre manière de modifier la position du pool E_p, l'énergie la plus probable de formation des défauts puisque dans le DPM on trouve : $E_p = E_i + \Delta/2$ avec E_i la position du niveau de Fermi pour un matériau en a-Si:H non dopé [Powell 93]. La figure 4.3.3 présente l'évolution de la durée de vie effective τ_{eff} en fonction de la concentration en excès de porteurs Δp pour

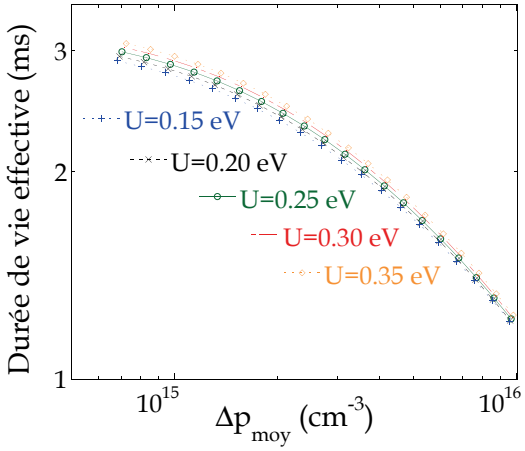

FIGURE 4.3.2 – Durée de vie effective τ_{eff} calculée pour une structure PInIP pour différentes valeurs de l'énergie de corrélation $0,15\,\text{eV} < U < 0,35\,\text{eV}$.

différentes valeurs de l'énergie de séparation $0,35\,\text{eV} < \Delta < 0,50\,\text{eV}$.

Lorsque l'énergie de séparation Δ varie, la distribution d'états $N(E)$ dans le a-Si:H est impactée à travers la variation de la position du pool E_p. On observe sur la figure 4.3.3 que la durée de vie effective calculée est assez faiblement impactée par la variation de l'énergie de séparation Δ même si l'effet est plus sensible que pour σ_{DB} et U. Le sens de variation de la durée de vie avec l'énergie de séparation Δ est cependant à étudier de près. Lorsque l'énergie de séparation diminue, E_p se rapproche du centre du gap et les états sont plus recombinants. On s'attend à une augmentation de la recombinaison et donc une diminution de la durée de vie. On observe l'inverse. À l'instar de la variation de la largeur du pool σ_{DB}, la modification de la distribution d'états liée à la variation de l'énergie de séparation Δ entraîne une modification de la courbure de bandes qui modifie elle-même de nouveau la densité d'états dans le a-Si:H. L'effet global est donc composé de deux effets antagonistes. Les simulations montrent que l'effet de champ l'emporte ici sur la variation de la densité d'états.

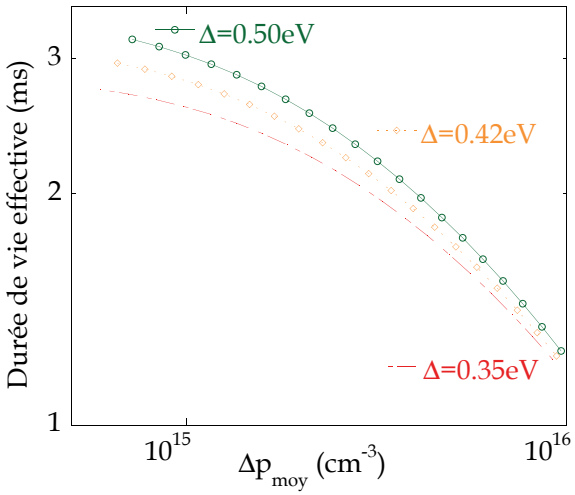

FIGURE 4.3.3 – Durée de vie en fonction de l'excès de porteurs calculée pour une structure PIn pour différentes valeurs de l'énergie de séparation $0,35\,\text{eV} < \Delta < 0,50\,\text{eV}$.

4.3.2 Dopage des couches de a-Si:H

Dans le DPM, la position du niveau de Fermi est le paramètre clé de la variation de la densité d'états dans le a-Si:H. La position du niveau de Fermi à l'interface a-Si:H/c-Si est le résultat du calcul de neutralité électrique dans le matériau vu précédemment et dépend en particulier de l'écart $E_F - E_V$ nominal, noté $(E_F - E_V)_{vol}$, dans le volume du a-Si:H au contact avec le TCO. Nous rappelons que, pour simplifier, nous avons pris le travail de sortie du TCO égal à celui du a-Si:H.

La figure 4.3.4 présente des courbes de durée de vie effective calculées pour différentes valeurs de $(E_F - E_V)_{vol}$ des couches dopées de a-Si:H pour des structures PInIP et NInIN. Ces courbes ont été calculées avec une épaisseur de 10 nm pour les couches de a-Si:H dopées, $d_i = 5$ nm pour les couches non dopées et un substrat de c-Si avec $L_{c-Si} = 180\,\mu$m. Les valeurs de $\sigma_{DB} = 0.19$ eV, $E_p = 1.27$ eV et $U = 0.2$ eV ont été choisies pour le DPM. Les énergies d'Urbach utilisées sont $E_U = 65$ meV pour la couche (i)a-Si:H, $E_U = 75$ meV pour la couche (n)a-Si:H et $E_U = 85$ meV pour la couche (p)a-Si:H. Dans cette simulation, nous avons affecté au substrat de c-Si une durée de vie en volume particulièrement élevée ($\tau_{vol} = 100$ ms) de manière à être certain que les recombinaisons en volume ne viennent pas fausser l'interprétation des résultats. Les autres paramètres utilisés pour la simulation sont regroupés en annexe (pages 133 et suivantes).

Il est important de noter que les courbes de durée de vie ont été calculées en fonction du taux d'injection qui représente la concentration moyenne de l'excès de porteurs Δp_{moy}. Les recombinaisons à l'interface sont, elles, sensibles à la concentration locale d'excès de porteurs minoritaires qui peut être différente.

En régime de forte injection, le comportement est identique pour les deux structures, et le régime de recombinaison Auger l'emporte sur les recombinaisons de type SRH.

En régime de faible injection, on observe que les durées de vie calculées sur des structures NInIN sont globalement supérieures à celles calculées pour des structures PInIP. Ceci est à mettre en lien avec l'analyse faite sur les densités d'états plus faibles au niveau des interfaces NIn par rapport aux interfaces PIn. On observe également un comportement différent en fonction de $(E_F - E_V)_{vol}$ dans la couche de a-Si:H dopée.

Pour les interfaces PIn, on observe que la durée de vie diminue lorsque l'écart $(E_F - E_V)_{vol}$ augmente. En première analyse, on pourrait penser que lorsque $(E_F - E_V)_{vol}$ augmente dans la couche dopée, le niveau de Fermi à l'interface est plus proche du milieu du gap et que la DOS à l'interface est plus faible. Ce

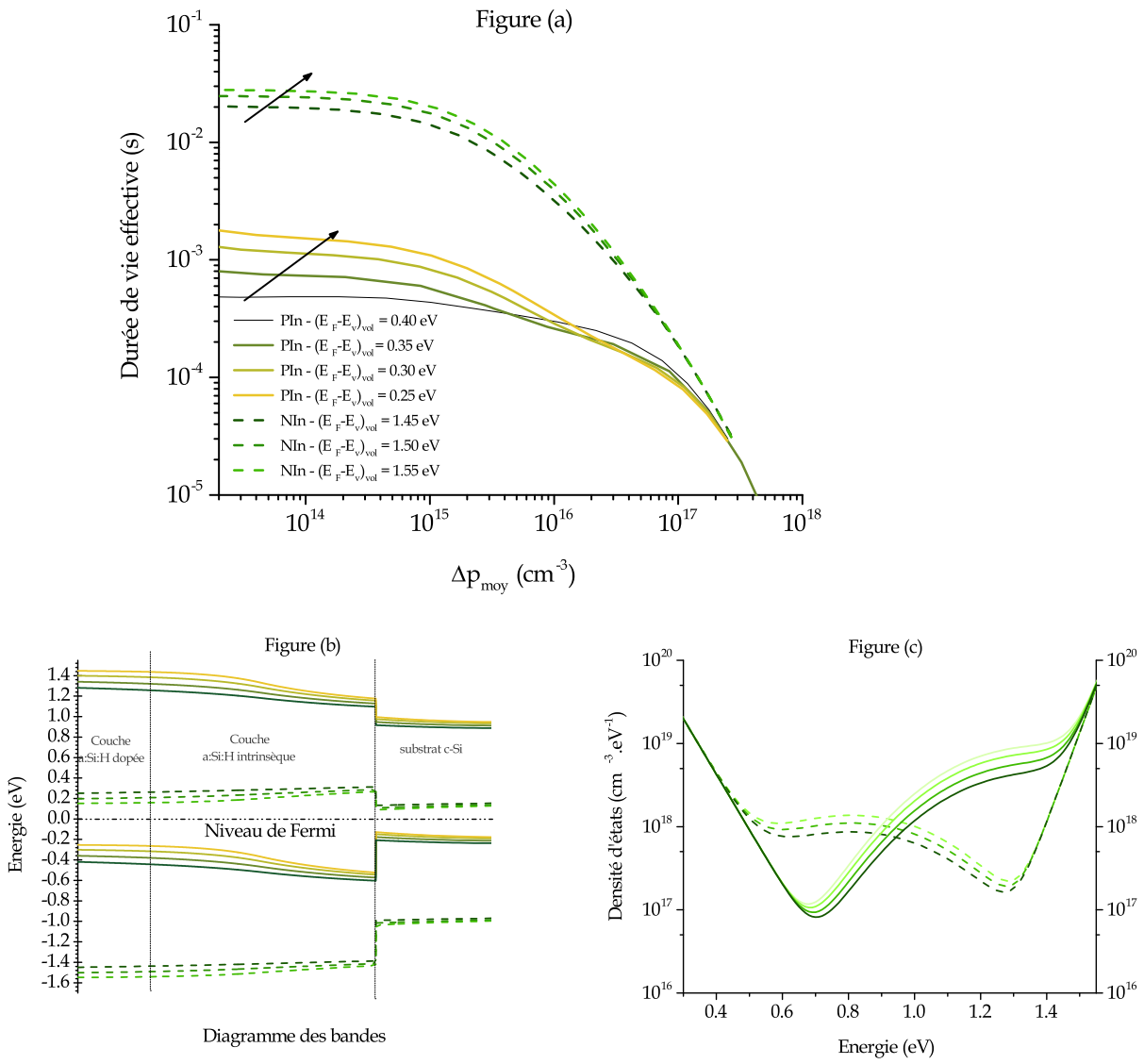

FIGURE 4.3.4 – Durée de vie effective (a), diagramme des bandes (b) et densités d'états $N(E)$ à l'interface (c) calculés pour différentes valeurs de la position du niveau de FERMI des couches de a-Si :H dopées. Sur la figure (a), les flèches indiquent un dopage croissant.

raisonnement est exact mais il n'implique pas pour autant une diminution de la recombinaison à l'interface. En effet, le déplacement du niveau de Fermi vers le milieu du gap diminue l'importance de l'inversion forte. L'effet de champ est donc moins important. Localement, la concentration en porteurs minoritaires (les électrons dans ce cas précis) est augmentée et favorise les recombinaisons. En régime de faible injection, lorsque l'écart $(E_F - E_V)_{vol}$ augmente dans la couche de a-Si:H dopée P, la perte d'efficacité de l'effet de champ l'emporte sur l'amélioration de la passivation et la durée de vie diminue. Dans le régime intermédiaire ($10^{16} \leq \Delta p \leq 10^{17}$), dans lequel l'effet de champ joue moins, on a effectivement une diminution de la durée de vie lorsque $(E_F - E_V)_{vol}$ diminue, à corréler avec une augmentation de la concentration en défauts d'interface.

Dans le cas des interfaces NIn, on observe que la durée de vie augmente lorsque $(E_F - E_V)_{vol}$ augmente. Il est important de noter au passage que le lien avec le dopage n'est pas le même, puisque lorsque le dopage augmente dans le a-Si:H,$(E_F - E_V)_{vol}$ diminue dans une couche dopée P et augmente dans un matériau dopé N. Lorsque $(E_F - E_V)_{vol}$ dans la couche dopée N augmente, le niveau de Fermi à l'interface se déplace vers le bord de bande de conduction, et la DOS augmente. Dans le même temps, l'accumulation locale d'électrons se renforce, ce qui augmente légèrement l'effet de champ. En régime de faible injection, lorsque $(E_F - E_V)_{vol}$ augmente dans la couche de a-Si:H dopée N, l'augmentation de la passivation par effet de champ l'emporte sur l'augmentation de la densité d'états, la durée de vie augmente.

4.3.3 Section efficace de capture

En plus des paramètres de la densité d'états, il est nécessaire de considérer les paramètres des mécanismes de recombinaison. Comme nous l'avons vu précédemment, les états présents dans la bande interdite sont traités avec le mécanisme de Shockley-Read-Hall (SRH).

Les sections efficaces de capture des porteurs σ_n et σ_p sont alors également à prendre en considération. En tenant compte des deux types de porteurs, des états liés aux queues de bandes et des états profonds ainsi que du caractère amphotère des états, on compte huit paramètres de sections efficaces de capture. Le tableau 4.1 indique la notation que nous avons utilisée pour chacune d'entre elles.

	états	section efficace de capture	
		électrons	trous
Défauts profonds	$D^+ + e^- \rightleftharpoons D^0$	$\sigma_n^{+\,(DB)}$	$\sigma_p^{0\,(DB)}$
	$D^0 + e^- \rightleftharpoons D^-$	$\sigma_n^{0\,(DB)}$	$\sigma_p^{-\,(DB)}$
Queues de bande	valence	$\sigma_n^{+\,(QB)}$	$\sigma_p^{0\,(QB)}$
	conduction	$\sigma_n^{0\,(QB)}$	$\sigma_p^{-\,(QB)}$

TABLE 4.1 – Notation des sections efficaces de capture des porteurs.

Puisque la nature des états de volume du a-Si:H et celle des états d'interface a-Si:H/c-Si sont différentes par essence, il aurait également été possible de distinguer la section efficace de capture de ces deux types d'états. Nous avons choisi de ne pas opter pour cette solution pour plusieurs raisons :

— Notre hypothèse principale repose sur le principe que les états d'interface sont une projection des états situés dans le volume a-Si:H. Par corollaire nous faisons également l'hypothèse que leur nature ne devrait pas être trop différente.

— Il n'y a pas de valeurs issues de résultats expérimentaux pour l'ensemble des sections efficace de capture d'interface. De plus, même la détermination des valeurs des sections efficaces en volume est en débat dans la littérature [Meaudre 04].

Dans un souci de simplification, une hypothèse fréquemment utilisée [Leendertz 11] est de considérer uniquement deux valeurs de sections efficaces, l'une pour les états chargés $\sigma_n^{+\,(DB)} = \sigma_n^{+\,(QB)} = \sigma_p^{-\,(DB)} = \sigma_p^{-\,(QB)} = \sigma^{+/-}$, l'autre pour les états neutres $\sigma_n^{0\,(DB)} = \sigma_n^{0\,(QB)} = \sigma_p^{0\,(DB)} = \sigma_p^{0\,(QB)} = \sigma^0$.

La figure 4.3.5 représente la durée de vie effective en fonction de la concentration moyenne d'excès de porteurs Δp_{moy} calculée pour des structures PInIP et NInIN. Pour chacune de ces structures, nous avons réalisé un premier calcul de durée de vie effective (trait plein noir) avec deux valeurs de section efficace, une pour les états neutres $\sigma^0 = 1.10^{-17}\,cm^{-2}$ et une pour les états chargés $\sigma^{+/-} = 1.10^{-16}\,cm^{-2}$. Afin de tester l'influence de chaque état, nous avons ensuite effectué un nouveau calcul de durée de vie en multipliant seulement la section efficace de l'état considérée par 10. Tous les autres paramètres (et en particulier les distributions de densités d'états) sont inchangés et tel que défini en annexe (page 133). Puisqu'une section efficace de capture est augmentée, la durée de vie calculée est plus faible ; cependant en fonction de la section efficace modifiée, l'impact est plus ou moins sensible. Nous obtenons ainsi huit nouvelles courbes de durée de vie effective.

Pour la structure PInIP, on peut classer par ordre décroissant, les courbes les plus impactées : la courbe associée à l'augmentation de $\sigma_n^{+\,(DB)}$, puis celle associée à l'augmentation de $\sigma_p^{0\,(DB)}$, puis celle de $\sigma_n^{+\,(QB)}$ et enfin celle de $\sigma_n^{0\,(DB)}$.

Pour la structure NInIN, l'ordre est complètement différent, par ordre décroissant d'impact, on observe : la courbe associée à l'augmentation de $\sigma_p^{-\,(QB)}$, puis la courbe liée à $\sigma_p^{-\,(DB)}$, puis celle correspondant à $\sigma_p^{0\,(QB)}$, puis la courbe associée à $\sigma_p^{0\,(DB)}$, et la courbe de $\sigma_n^{+\,(QB)}$.

De manière générale, on observe que la capture des électrons influe de manière prépondérante dans le processus de recombinaison des interfaces PIn. Ceci s'explique par la présence de l'inversion forte dans c-Si. La concentration d'électrons à cet endroit est faible et critique, une légère variation de la concentration impacte directement les performances globales de la cellule.

Les courbes liées aux sections efficaces $\sigma_n^{+\,(DB)}$ et $\sigma_p^{0\,(DB)}$ sont les plus modifiées puisqu'elles concernent les états les plus nombreux et les plus proches du milieu du gap, qui participent majoritairement au mécanisme de recombinaison SRH.

La position des courbes permet de conclure que l'influence de la capture des électrons par la transition $D^+ + e^- \rightarrow D^0$ est dominante dans les processus de recombinaisons à l'interface avant des cellules HET à structure classique (sur silicium cristallin de type n).

Nous avons effectué la même analyse en utilisant un ensemble de valeurs de sections efficaces provenant de résultats expérimentaux sur des couches épaisses de a-Si:H [Street 91] :

	états	section efficace de capture	
		électrons	trous
Défauts profonds	$D^+ + e^- \rightleftharpoons D^0$	$\sigma_n^{+\,(DB)} = 1,3.10^{-14}$	$\sigma_p^{0\,(DB)} = 8,0.10^{-15}$
	$D^0 + e^- \rightleftharpoons D^-$	$\sigma_n^{0\,(DB)} = 2,7.10^{-15}$	$\sigma_p^{-\,(DB)} = 2,0.10^{-14}$
Queues de bande	valence	$\sigma_n^{+\,(QB)} = 1.10^{-16}$	$\sigma_p^{0\,(QB)} = 1.10^{-18}$
	conduction	$\sigma_n^{0\,(QB)} = 1.10^{-18}$	$\sigma_p^{-\,(QB)} = 1.10^{-16}$

Table 4.2 – Section efficaces de capture des porteurs utilisées [Street 91].

Les valeurs de sections efficaces varient sur une très grande plage dans ce nouvel ensemble (facteur proche de 10^4 entre la plus grande et la plus petite section

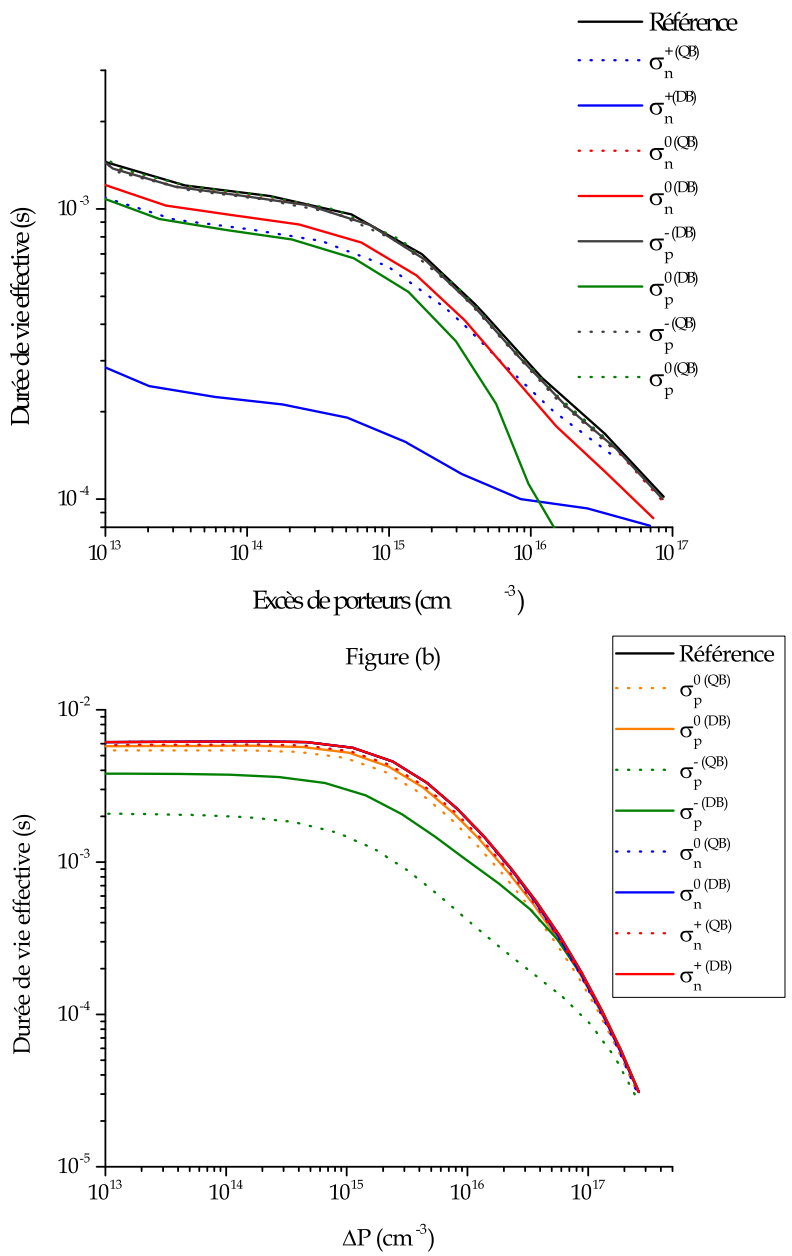

FIGURE 4.3.5 – Durée de vie effective calculée sur des structures PInIP (a) et NInIN (b). La courbe de référence (noire) est calculée avec les paramètres standards (disponibles page 133), $\sigma^{+/-} = 1.10^{-16}\,cm^{-2}$ et $\sigma^{0} = 1.10^{-17}\,cm^{-2}$. Les autres courbes sont calculées avec la même configuration mise à part la multiplication par 10 d'une valeur de section efficace.

efficace). Les mécanismes de recombinaison sont donc fortement impactés et les durées de vies calculées sont très différentes.

Nous avons effectué un premier calcul de durée de vie effective en fonction de l'excès de porteurs sur des structures NIn et PIn en utilisant ce nouvel ensemble de sections efficaces. En suivant la méthodologie précédente, nous avons repris les calculs en multipliant une seule valeur de section efficace par 10 pour étudier l'impact de l'état associé à cette valeur. La figure 4.3.6 représente les durées de vie effectives calculées en utilisant ces nouveaux ensembles de sections efficaces.

Puisque les valeurs de sections efficaces sont différentes du cas précédent, les taux de recombinaisons calculés diffèrent et les valeurs absolues de durées de vie présentées à la figure 4.3.6 sont différentes de celles présentées à la figure 4.3.5. Néanmoins on observe que l'ordre d'impact des états sur la recombinaison totale n'est pas modifié en ce qui concerne la structure PInIP, ce qui permet de confirmer que ce sont les électrons qui influent de manière prépondérante dans le processus de recombinaison des interfaces PIn par le fait de la présence de l'inversion forte dans c-Si. Les courbes liées aux sections efficaces $\sigma_n^{+\,(DB)}$ et $\sigma_p^{0\,(DB)}$ restent les plus impactées, puisqu'elles concernent les états les plus nombreux et les plus proches du milieu du gap, et les valeurs de départ ($\sigma_n^{+\,(DB)} = 1,3.10^{-14}\,\mathrm{cm}^{-2}$ et $\sigma_p^{-\,(DB)} = 2,0.10^{-14}\,\mathrm{cm}^{-2}$) sont les plus importantes.

En ce qui concerne la structure NInIN, on observe que l'ordre d'impact des sections efficaces liées aux états recombinants est différent sur la figure 4.3.6 que sur la figure 4.3.5. Au contraire de la structure PInIP, le mécanisme critique est la capture des trous. Ceci peut s'expliquer en observant la figure 4.3.4, les courbures de bandes des structures NInIN révèlent la présence d'une légère accumulation d'électrons dans c-Si à proximité de l'interface NIn. Les trous sont donc les porteurs minoritaires et leur concentration impacte donc prioritairement la recombinaison.

La dissymétrie du DPM vis-à-vis de la position du niveau de Fermi illustrée aux figures 4.2.2 et 4.2.3 implique que dans le cas de l'interface NIn, les états profonds sont beaucoup moins nombreux que dans le cas de l'interface PIn. La quantité d'états de queues de bandes n'est plus tout à fait négligeable, devant celle des états profonds. C'est ce qui explique que pour des sections efficaces égales (figure 4.3.5), la diminution de durée de vie liée aux recombinaisons des états de queue de bande est du même ordre que la diminution de durée de vie liée aux recombinaisons des états profonds.

Néanmoins, les états de queues de bande sont moins proches du milieu du gap que les états profonds et participent donc moins aux mécanismes de recombinaisons. De plus, le second ensemble de sections efficaces (figure 4.3.6), impose un important facteur entre les valeurs : $\sigma_p^{-\,(QB)} = 1.10^{-16}\mathrm{cm}^{-2} \ll \sigma_p^{-\,(DB)} = 2.10^{-14}\mathrm{cm}^{-2}$. La

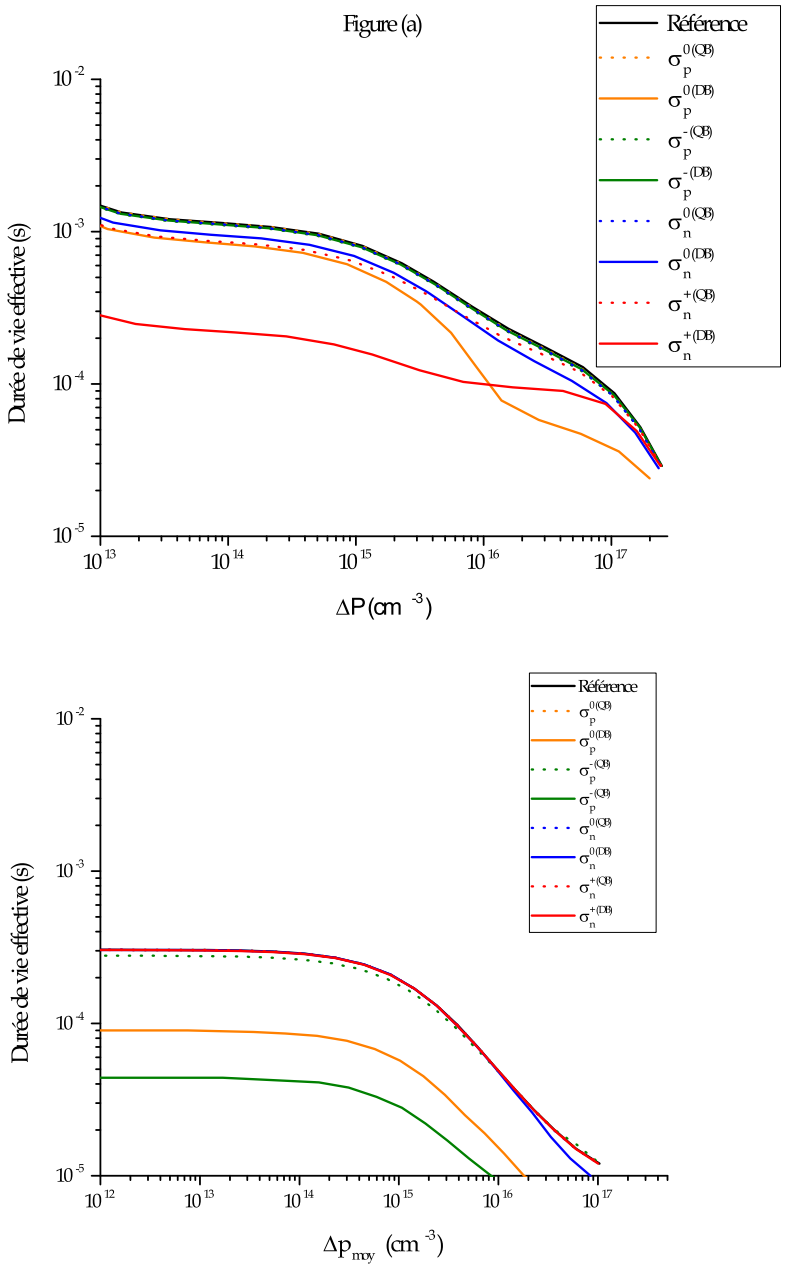

FIGURE 4.3.6 – Durée de vie effective calculée sur des structures PInIP (a) et NInIN (b). La courbe de référence (noire) est calculée avec les paramètres standards (disponibles page 133) et les sections efficaces données par [STREET 91]. Les autres courbes sont calculées avec la même configuration mise à part la multiplication par 10 d'une valeur de section efficace.

capture des trous par la transition $D^- + p^+ \rightarrow D^0$ est alors favorisée dans cet ensemble de sections efficaces.

Les valeurs de sections efficaces ne sont pas connues sur des épaisseurs de a-Si:H aussi faibles mais les états recombinants sont, a priori, de même nature que pour des couches de a-Si:H plus épaisses. Le facteur $\frac{\sigma_p^{-(QB)}}{\sigma_p^{-(DB)}}$ est probablement important, ce qui favoriserait l'influence de $D^- + p^+ \rightarrow D^0$ dans les processus de recombinaisons à l'interface arrière des cellules HET à structure classique (interface NIn).

Les mesures de densité d'états dans a-Si:H montrent que la décroissance de la queue de bande de conduction est beaucoup plus rapide que celle de la queue de bande de valence ($k_B\,T_V \sim 0.04\,\mathrm{eV} < E_U = k_B\,T_C \sim 0.06\,\mathrm{eV} - 0.085\,\mathrm{eV}$). Les états majoritairement recombinants sont donc en assez faible proportion au niveau des interfaces NIn ce qui offre là encore une meilleure passivation de ces interfaces par rapport aux interfaces PIn.

Conclusion

La prise en compte du DPM dans le calcul de densité d'états associée à la courbure des bandes implique une variation spatiale de cette densité d'états dans a-Si:H qui détermine, en partie, la position du niveau de Fermi à l'interface. Nous avons calculé la DOS d'interface comme une projection des états volumiques présents dans la bande interdite de a-Si:H au voisinage de l'interface. Ces hypothèses impliquent une forte dépendance de la distribution d'états à l'interface avec les paramètres internes du modèle du DPM et des paramètres matériaux des couches a-Si:H déposées. Cependant le seul calcul de la DOS à l'interface ne suffit pas à expliquer les variations de durées de vie, et il est nécessaire de faire un calcul complet sous lumière qui intègre la variation de concentration des porteurs et des différentes recombinaisons.

Le dopage des couches et les sections efficaces de capture interviennent de manière sensible dans les calculs de recombinaison. Comme dans toute simulation, il est important d'avoir des données expérimentales fiables pour espérer reproduire et comprendre les mécanismes physiques. En utilisant les données de la littérature, et la dissymétrie de la densité d'états dans le a-Si:H avec le DPM, nous retrouvons avec nos simulations que l'interface avant d'une cellule HET (PIn) est la plus critique en terme d'impact sur la durée de vie en particulier à cause de la recombinaison des électrons dans la réaction $D^+ + e^- \rightarrow D^0$.

Chapitre 5

Évolution de la durée de vie avec l'épaisseur de la couche de passivation

5.1 Comportement expérimental 104
5.1.1 Structure InI 104
5.1.2 Structures PInIP et NInIN 105
5.2 Reproduction des tendances expérimentalesen simulation 108
5.2.1 Simulations avec paramètres matériaux constants 109
5.2.2 Évolution de l'énergie d'Urbach avec l'épaisseur 115
5.2.3 Le problème des grandes épaisseurs de couche de passivation. 120

La couche de a-Si:H non dopée introduite entre le substrat en c-Si et les couches de a-Si:H dopées jouant le rôle d'émetteur ou de BSF a pour but de passiver la surface du c-Si. Dans les cellules HET, l'épaisseur d_i de cette couche de (i)a-Si:H est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Deux phénomènes antagonistes se produisent lors de l'augmentation de l'épaisseur d_i :

— le mécanisme de passivation par la diminution de la densité d'états à l'interface a-Si:H/c-Si est renforcé,
— le mécanisme de passivation par effet de champ est diminué car une partie de la différence de potentiel interne est absorbée par la couche de (i)a-Si:H.

Nous nous sommes attachés à étudier le rôle de cette couche de passivation et en

particulier l'influence de son épaisseur sur la recombinaison à l'interface a-Si:H/c-Si et sur la durée de vie effective des porteurs minoritaires. Nous présentons dans une première partie les résultats expérimentaux de mesure de durée de vie puis dans une seconde partie les résultats de simulation ainsi que les différents modèles développés qui permettent de reproduire, en partie, les tendances expérimentales.

5.1 Comportement expérimental

Nous avons fait réaliser à l'INES (Institut National de l'Énergie Solaire), des échantillons symétriques avec différentes épaisseurs de couches de (i)a-Si:H déposées sur des substrats aux caractéristiques identiques, d'épaisseur $L_{c-Si} = 180\,\mu$m.

5.1.1 Structure InI

Dans un premier temps, nous avons étudié des échantillons avec une structure de type (i)a-Si:H / (n)c-Si / (i)a-Si:H notés InI pour lesquels il n'y a pas de couche de a-Si:H dopée. La figure 5.1.1 présente la durée de vie effective τ_{eff}, mesurée à l'aide du Lifetime Tester, pour des structures InI avec une épaisseur variable $5\,\text{nm} < d_i < 50\,\text{nm}$ des couches de (i)a-Si:H.

On observe une forte augmentation de la durée de vie mesurée τ_{eff} lorsque l'épaisseur d_i augmente. L'augmentation de τ_{eff} est particulièrement notable en régime de faible injection dans lequel les recombinaisons de type SRH sont majoritaires.

Lors du dépôt de a-Si:H sur le substrat, les premiers atomes sont, a priori, déposés de manière non uniforme et plutôt par amas, en fonction de la géométrie laissée par la découpe et des interactions chimiques locales. Un certain nombre d'atomes doivent être déposés pour que l'ensemble de la surface du substrat soit recouverte et que les effets de la passivation par a-Si:H soient sensibles. Nous avions ainsi un échantillon qui aurait dû correspondre à une épaisseur nominale $d_i = 2\,\text{nm}$, mais nous n'avons pas réussi à mesurer la durée de vie effective puisqu'elle était trop petite pour notre instrument de mesure. Une fois la surface complètement recouverte, ce sont les premiers nanomètres de a-Si:H, qui correspondent aux quelques dizaines des premières couches atomiques, qui interviennent le plus efficacement dans l'augmentation de la durée de vie. Ceci se comprend aisément puisque, sans couche de passivation, on trouve uniquement le substrat de c-Si sans aucune protection et aucune passivation des liaisons pendantes en surface.

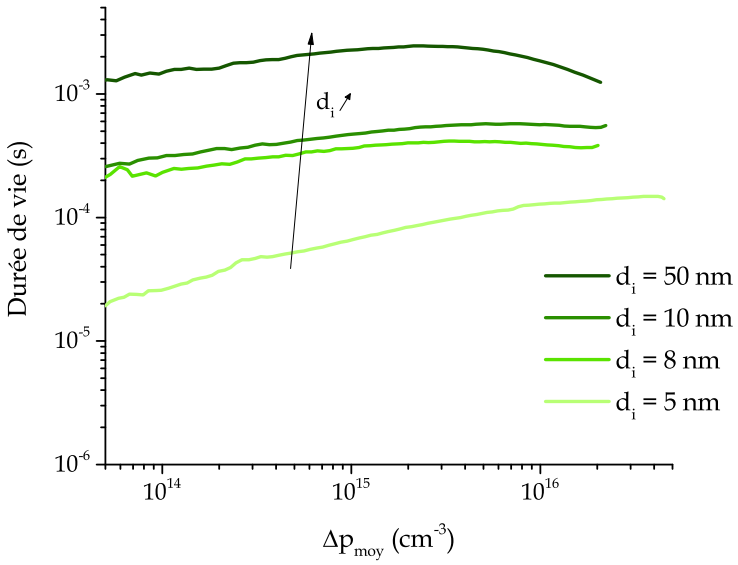

FIGURE 5.1.1 – Durée de vie effective mesurée pour des structures InI d'épaisseur d_i de la couche de (i)a-Si:H variable. Le mode transitoire du SINTON Lifetime Tester a été utilisé.

5.1.2 Structures PInIP et NInIN

Nous avons également étudié des échantillons possédant une structure PInIP et NInIN avec une épaisseur d_i de la couche de passivation variable, sur un substrat d'épaisseur $L_{c-Si} = 180\,\mu$m. La figure 5.1.2 présente la durée de vie effective mesurée pour ces structures avec des épaisseurs $0\,\text{nm} < d_i < 50\,\text{nm}$ de la couche de passivation de (i)a-Si:H. La courbe avec une épaisseur $d_i = 0\,\text{nm}$ correspond à une structure PnP sans couche de passivation (i)a-Si:H.

On observe sur la figure 5.1.2 que pour les structures PInIP, il existe une forte corrélation entre l'épaisseur de la couche de a-Si:H intrinsèque et la durée de vie effective τ_{eff} : la durée de vie augmente lorsque l'épaisseur de la couche de passivation augmente. La durée de vie est de l'ordre de $0,2\,\text{ms}$ à $\Delta p_{moy} = 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$ sans couche de passivation et augmente de manière importante lorsque d_i augmente pour atteindre environ $5\,\text{ms}$ à $\Delta p_{moy} = 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$ pour une épaisseur $d_i = 50\,\text{nm}$.

La figure 5.1.3 représente sur un graphique avec une échelle identique au graphique 5.1.2 l'évolution de la durée de vie effective mesurée sur des structures NInIN. On observe que la durée de vie effective τ_{eff} est beaucoup moins sensible

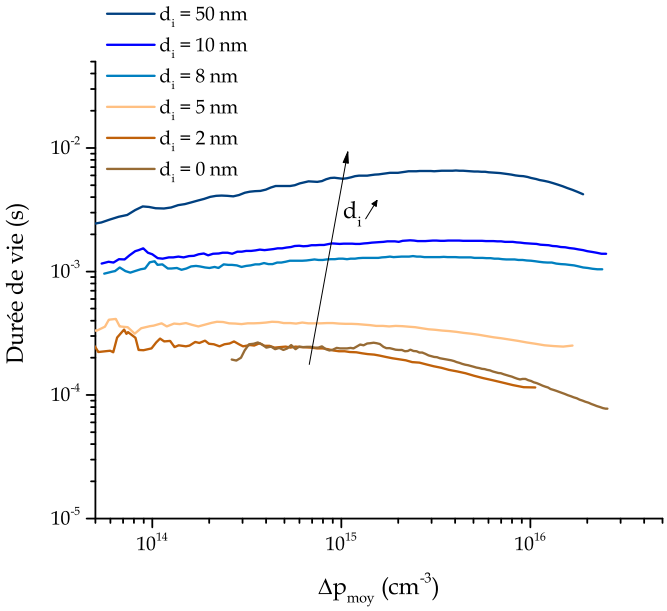

FIGURE 5.1.2 – Durée de vie effective de structures PInIP mesurées pour différentes épaisseurs d_i de la couche de passivation. Le mode transitoire du SINTON Lifetime Tester a été utilisé.

à la variation d'épaisseur de la couche de passivation de (i)a-Si:H dans le cas des structures NInIN que dans le cas PInIP. La durée de vie effective mesurée est grande ($\sim 3\,\text{ms}$ à $\Delta p_{moy} = 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$) même sans couche de passivation.

On remarque une augmentation de la durée de vie entre $d_i = 0\,\text{nm}$ et $d_i = 2\,\text{nm}$ ainsi qu'entre $d_i = 2\,\text{nm}$ et $d_i = 5\,\text{nm}$. Les courbes liées à $d_i = 5\,\text{nm}$, $d_i = 8\,\text{nm}$, $d_i = 10\,\text{nm}$ sont proches les unes des autres mais dans un ordre différent de celui attendu. À un taux d'injection $\Delta p_{moy} = 5.10^{15}\,\text{cm}^{-3}$, le classement des courbes, par ordre croissant de durée de vie effective, est le suivant : $d_i = 0\,\text{nm}$, $d_i = 2\,\text{nm}$, $d_i = 10\,\text{nm}$, $d_i = 8\,\text{nm}$, $d_i = 5\,\text{nm}$ et $d_i = 50\,\text{nm}$.

Nous nous sommes interrogés sur ce classement inattendu. Nous avons d'abord voulu vérifier l'épaisseur des couches déposées. L'épaisseur d_i indiquée précédemment est l'épaisseur visée lors de la réalisation des échantillons qui s'appuie sur les protocoles habituels utilisés lors de dépôts de a-Si:H sur c-Si. L'épaisseur des couches de a-Si:H a été mesurée par ellipsométrie pour quelques échantillons mais sans que nous puissions mesurer indépendamment les épaisseurs de la couche de a-Si:H dopée et de la couche (i)a-Si:H. Les valeurs obtenues montrent un écart significatif entre les valeurs attendues et les valeurs mesurées (jusqu'à 40%) mais il n'y a pas pour autant inversion de l'ordre des épaisseurs des couches par rapport

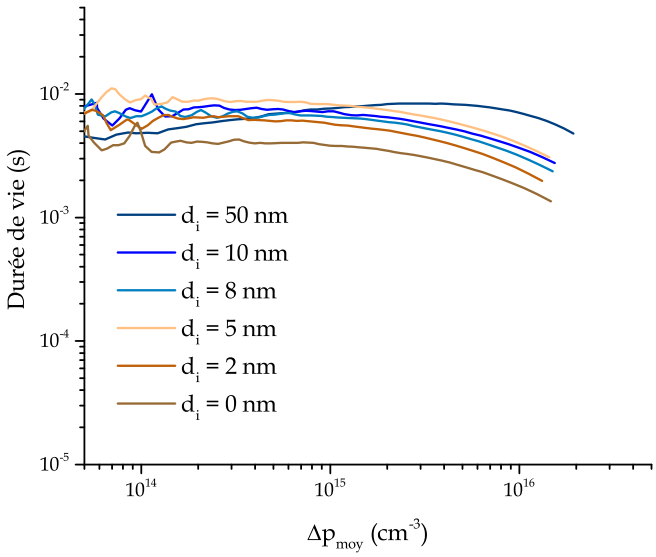

FIGURE 5.1.3 – Durée de vie effective de structures NInIN mesurée pour différentes épaisseurs d_i de la couche de passivation. Le mode transitoire du SINTON Lifetime Tester a été utilisé.

à ce qui est attendu.

Le protocole suivi lors de la réalisation des échantillons peut peut-être donner une explication supplémentaire. Le tableau 5.1 indique l'ordre dans lequel les couches de a-Si:H ont été déposées sur le substrat en c-Si. On note, par exemple, que la couche en (i)a-Si:H de 10 nm a été déposée après celle de 8 nm, ce qui signifie que le substrat en c-Si qui a été utilisé pour réaliser l'échantillon avec une épaisseur $d_i = 10\,\text{nm}$ est resté à l'air libre un peu plus longtemps que l'échantillon avec une épaisseur $d_i = 8\,\text{nm}$. La contamination peut donc être plus importante et peut éventuellement expliquer l'inversion des courbes de durées de vie correspondant à $d_i = 8\,\text{nm}$ et $d_i = 10\,\text{nm}$ par rapport à ce qui était attendu.

Dans le cas de la structure PInIP, on observe, en régime de faible injection, un changement du comportement de l'évolution de la durée de vie effective avec le taux d'injection : la pente de la courbe $\tau_{\text{eff}} = f(\Delta p_{moy})$ augmente avec l'épaisseur de la couche de passivation. Ce changement de pente est particulièrement visible sur la courbe associée à $d_i = 50\,\text{nm}$ en comparaison avec les autres courbes. Sur la figure 5.1.3 correspondant aux structures NInIN, ce changement de pente associé à la courbe de $d_i = 50\,\text{nm}$ est également bien visible. Ce changement de pente est lié à l'effet de champ. Lorsque l'épaisseur d_i de la couche de (i)a-Si:H augmente,

		Épaisseur d_i des échantillons					
Ordre des dépôts		0 nm	2 nm	5 nm	8 nm	10 nm	50 nm
Dépôts couches (i)a-Si:H	1			I/P/N			
	2		I/P/N				
	3				I/P/N		
	4					I/P/N	
	5						I/P/N
Dépôt couche a-Si:H dopée	6	PnP/NnN	P/N	P/N	P/N	P/N	P/N

Table 5.1 – Tableau de synthèse de l'ordre de dépôts des couches de a-Si:H sur le substrat en c-Si lors de la réalisation des échantillons I (InI), P (PInIP), N (NInIN), PnP et NnN .

les porteurs à proximité de l'interface dans le c-Si sont moins sensibles à l'effet de la couche de a-Si:H dopée et les porteurs minoritaires sont moins repoussés, par effet de champ, de l'interface (i)a-Si:H/c-Si : la recombinaison a tendance à augmenter. Ce phénomène s'observe lorsque l'écart de concentration entre les porteurs minoritaires et les porteurs majoritaires est sensible ce qui est le cas lorsque le taux de photogénération est faible, ce qui correspond bien à la définition du régime de faible injection.

5.2 Reproduction des tendances expérimentales avec les outils de simulation

Pour tenter de simuler le comportement expérimental, nous avons utilisé la méthode de calcul présentée au chapitre précédent : (1) nous calculons la distribution d'états dans la structure que nous étudions, (2) nous projetons les états à l'interface a-Si:H/c-Si , (3) nous effectuons une simulation sous lumière, (4) nous calculons la durée de vie effective. Sauf mention contraire, nous utilisons une épaisseur de couche défectueuse $d_{int} = 0,5\,\text{nm}$ dans nos simulations. Nous nous intéressons aux structures pour lesquelles $d_i \leq 10\,\text{nm}$ parce que pour des couches de passivation de (i)a-Si:H plus épaisses, nous rencontrons des problèmes de convergence numérique qui ne nous permettent pas d'établir des courbes $\tau_{\text{eff}}(\Delta p)$ fiables.

5.2.1 Simulations avec paramètres matériaux constants

Nous avons réalisé les premières simulations en utilisant une durée de vie SRH en volume dans le substrat en c-Si $\tau_{vol} = 10\,\text{ms}$ de manière à s'approcher des valeurs de durée de vie mesurées expérimentalement. Nous avons utilisé $\sigma_{DB} = 0.19\,\text{eV}$, $E_p = 1.27\,\text{eV}$ et $U = 0.2\,\text{eV}$ comme paramètres pour le DPM. Les énergies d'Urbach utilisées sont $E_U = 45\,\text{meV}$ pour la couche de (i)a-Si:H, $E_U = 75\,\text{meV}$ pour la couche de (n)a-Si:H et $E_U = 85\,\text{meV}$ pour la couche de (p)a-Si:H. Dans la littérature on trouve $E_U \simeq 50\,\text{meV}$ voire moins pour des matériaux de (i)a-Si:H de très bonne qualité [Stutzmann 89a, Theye 91]. En outre, certains travaux ont montré que l'énergie d'Urbach est plus grande dans les couches de a-Si:H dopées que dans les couches non dopées notamment pour les couches dopées de type P [Pierz 91]. Associées à un dopage de $N_A = 2,8 \times 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ et $N_D = 2,0 \times 10^{18}\,\text{cm}^{-3}$ dans les couches de a-Si:H dopées, les valeurs de E_U utilisées permettent d'obtenir des écarts $(E_F - E_V)_{vol} = 0,3\,\text{eV}$ dans la couche de (p)a-Si:H et $(E_C - E_F)_{vol} = 0,2\,\text{eV}$ dans la couche de (n)a-Si:H. Les autres paramètres de simulation sont regroupés en annexe. La figure 5.2.1 présente l'évolution de la durée de vie effective simulée pour différentes épaisseurs de la couche de passivation 0 nm $< d_i <$ 10 nm avec des structures PInIP et NInIN.

Pour la structure NInIN, nous observons un comportement de même type que les résultats expérimentaux : lorsque l'épaisseur de la couche de passivation d_i augmente, la durée de vie effective augmente. Les valeurs absolues ne sont pas rigoureusement identiques mais du même ordre de grandeur puisque, pour la structure NnN — sans couche en (i)a-Si:H — nous mesurons $\tau_{\text{eff}} \simeq 3 \times 10^{-3}\,\text{s}$ et nous calculons avec ces paramètres $\tau_{\text{eff}} \simeq 1 \times 10^{-3}\,\text{s}$ à $\Delta p_{moy} = 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$. On observe un écart important entre les courbes correspondant à $d_i = 0\,\text{nm}$ et $d_i = 2\,\text{nm}$ et faible ensuite lorsque d_i augmente. Sur les courbes expérimentales (figure 5.1.3) la dispersion est plus faible et l'écart relatif entre la courbe correspondante à $d_i = 0\,\text{nm}$ et les autres est plus faible.

Pour les structures PInIP, nous observons également un écart relatif important entre la courbe correspondant à $d_i = 0\,\text{nm}$ et les autres courbes. Les valeurs de durée de vie ne correspondent pas du tout aux valeurs expérimentales puisque pour la structure PnP à $\Delta p_{moy} = 10^{15}\,\text{cm}^{-3}$ nous mesurons $\tau_{\text{eff}} \simeq 2 \times 10^{-4}\,\text{s}$ et nous calculons avec ces paramètres $\tau_{\text{eff}} \simeq 1 \times 10^{-3}\,\text{s}$. Le principal problème de cette simulation est la position relative des courbes les unes par rapport aux autres. En effet, on observe une augmentation de la durée de vie lors de l'introduction de la couche de passivation de (i)a-Si:H (courbes correspondant à $d_i = 0\,\text{nm}$ et $d_i = 2\,\text{nm}$) mais cette durée de vie calculée diminue ensuite lorsque l'épaisseur de la couche de (i)a-Si:H augmente. Cette évolution de la durée de vie avec l'épaisseur

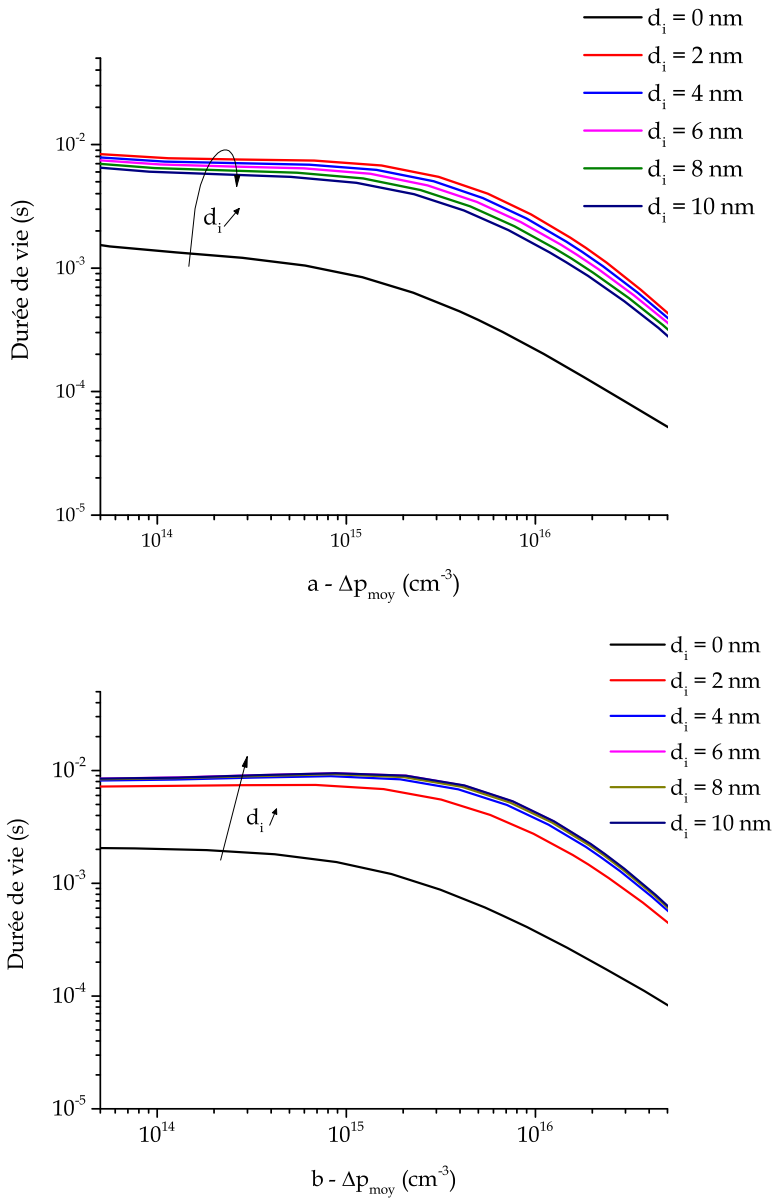

FIGURE 5.2.1 – Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. La durée de vie SRH en volume est $\tau_{vol} =$ 10 ms. L'énergie d'Urbach de la couche de (i)a-Si:H est gardée constante, $E_U = 45\,meV$.

de la couche de passivation ne reproduit pas du tout ce que l'on observe expérimentalement.

Les paramètres choisis pour ces simulations, conformes à ce que l'on peut trouver dans la littérature, ne permettent pas de reproduire des caractéristiques de passivation correctes. Pour une interface PIn, lorsque l'épaisseur d_i de la couche de passivation augmente, la chute de potentiel $V_d^{a-Si:H}$ augmente ce qui engendre un écart $E_F - E_V$ plus grand à l'interface a-Si:H/c-Si. Les deux effets de passivation s'opposent alors :

— *Passivation par diminution de la DOS :* L'augmentation de l'écart $E_F - E_V$ à l'interface provoque, d'après le DPM, la diminution de la densité à l'interface ce qui diminue le taux de recombinaison.
— *Passivation par effet de champ :* L'augmentation de l'écart $E_F - E_V$ à l'interface augmente la concentration de porteurs minoritaires dans le c-Si à proximité de l'interface ce qui augmente le taux de recombinaison.

Sur le cas de nos échantillons, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de (i)a-Si:H est toujours favorable à l'augmentation de la durée de vie ce qui signifie que l'effet de la passivation par diminution de la DOS est plus important que l'effet de la passivation par effet de champ.

En simulation, la durée de vie effective varie très rapidement lors de l'introduction de la couche de passivation et plus faiblement ensuite, alors qu'expérimentalement les variations avec l'épaisseur d_i sont plus modérées faisant penser que les paramètres introduits dans la simulation pour la couche de passivation ne sont pas corrects. Parmi les paramètres influençant le plus la DOS, nous avons montré, au chapitre précédent, qu'en dehors de la variation de la position du niveau de Fermi, le paramètre le plus influent est l'énergie d'Urbach. Nous avons effectué de nouvelles simulations en imposant une nouvelle valeur de largeur de queue d'Urbach dans la couche de (i)a-Si:H. Il faut remarquer que ce choix n'est pas complètement déconnecté de la réalité physique puisque l'énergie d'Urbach étant associée au désordre dans les couches amorphes, il ne semble pas, a priori, incohérent que le désordre soit plus important dans une couche très mince de (i)a-Si:H déposée sur un substrat de nature différente que dans une couche épaisse de (i)a-Si:H. La figure 5.2.2 présente les variations de durée de vie pour différentes épaisseurs d_i de la couche de passivation pour des structures de type PInIP et NInIN avec une énergie d'Urbach $E_U = 65\,\text{meV}$.

Sur les structures PInIP, les valeurs absolues de durée de vie sont plus faibles que lors des calculs précédents avec $E_U = 45\,\text{meV}$ ce qui signifie que la DOS à l'interface a-Si:H/c-Si joue de manière sensible sur l'ensemble des recombinaisons de cette

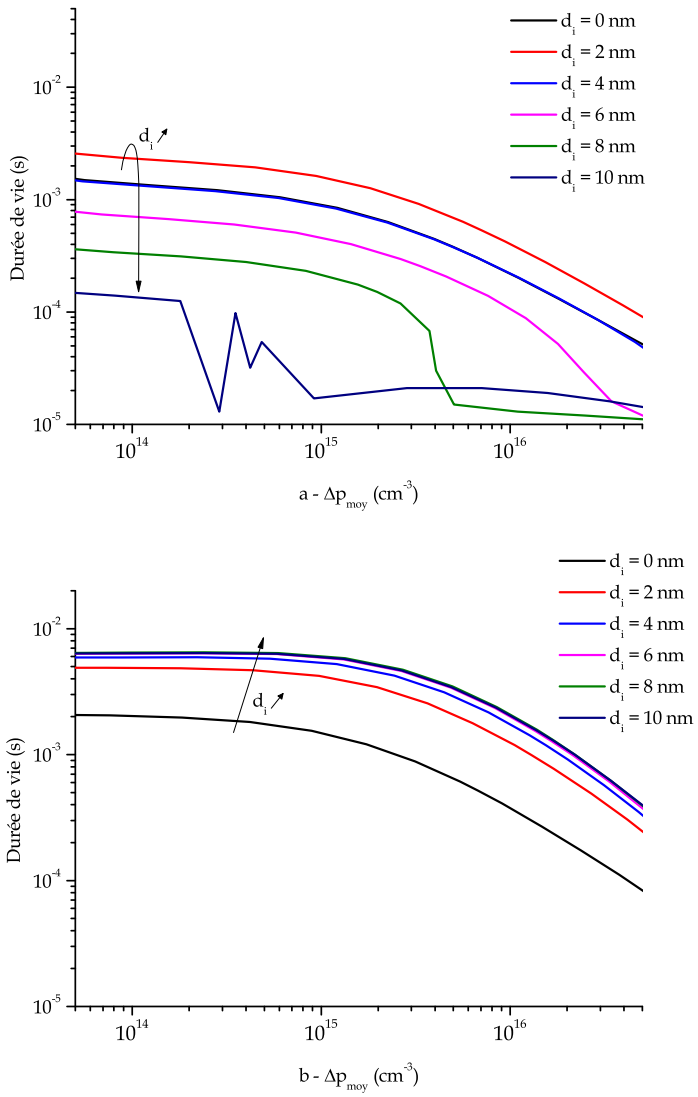

FIGURE 5.2.2 – Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. L'énergie d'Urbach de la couche de (i) a-Si:Hest gardée constante, $E_U = 65$ meV. La durée de vie en volume est $\tau_{vol} = 10$ ms. Des problèmes de convergence numérique apparaissent pour les structures de plus grande épaisseur d_i mais ne modifient pas les tendances.

structure ce qui correspond bien aux observations des résultats expérimentaux. Cependant nous observons toujours le même phénomène d'augmentation puis de diminution de la durée de vie avec l'épaisseur de la couche de passivation.

Sur les structures NInIN, nous observons un comportement très proche de ce que l'on avait précédemment avec $E_U = 45\,\text{meV}$ indiquant qu'avec ces paramètres les recombinaisons à l'interface jouent faiblement. On observe également un effet de saturation de la durée de vie pour les plus grandes épaisseurs de couches imposée par la durée de vie en volume du substrat de c-Si. La dispersion et les valeurs absolues des durées de vie effectives calculées sont globalement satisfaisantes à l'exception du cas $d_i = 0\,\text{nm}$. Dans ce cas précis, la recombinaison est trop importante à l'interface (n)a-Si:H/(n)c-Si. Une piste possible serait de diminuer également l'énergie d'Urbach dans la couche de (n)a-Si:H afin de diminuer la DOS à l'interface (n)a-Si:H/(n)c-Si mais cela entrainerait d'imposer une valeur relativement faible d'énergie d'Urbach ($E_U < 50\,\text{meV}$) pour une couche dopée en contradiction avec le fait que le dopage des couches de a-Si:H augmente le désordre.

Afin de donner davantage de poids à la recombinaison à l'interface a-Si :H/c-Si par rapport à la recombinaison en volume, nous avons repris les simulations en imposant une durée de vie en volume plus grande ($\tau_{vol} = 100\,\text{ms}$) dans le substrat. La figure 5.2.3 présente ces résultats pour des structures de type PInIP et NInIN avec différentes épaisseurs d_i.

On observe sur la figure 5.2.3 que les durées de vie calculées avec une meilleure qualité de substrat sont quasiment inchangées sur les structures PInIP, ce qui n'est pas surprenant puisque nous avions vu que les recombinaisons à l'interface jouaient déjà un rôle prépondérant par rapport à la recombinaison en volume.

En revanche, pour la structure NInIN, nous calculons des valeurs de durée de vie bien meilleures que celles obtenues avec une durée de vie SRH en volume $\tau_{vol} = 10\,\text{ms}$.

Les résultats obtenus en simulation avec les paramètres des couches de a-Si:H utilisés, caractéristiques de couches (i)a-Si:H épaisses (supérieures à 100 nm), ne permettent pas du tout de retrouver des résultats en accord avec ceux de l'expérience. Dans le cas des cellules solaires HET et des échantillons étudiés, les couches de a-Si:H sont relativement fines (inférieures à 10 nm pour les cellules HET et inférieures à 100 nm pour nos échantillons). Nous avons donc voulu explorer l'impact des paramètres matériaux sur l'évolution de la durée de vie effective en fonction de l'épaisseur de la couche de passivation.

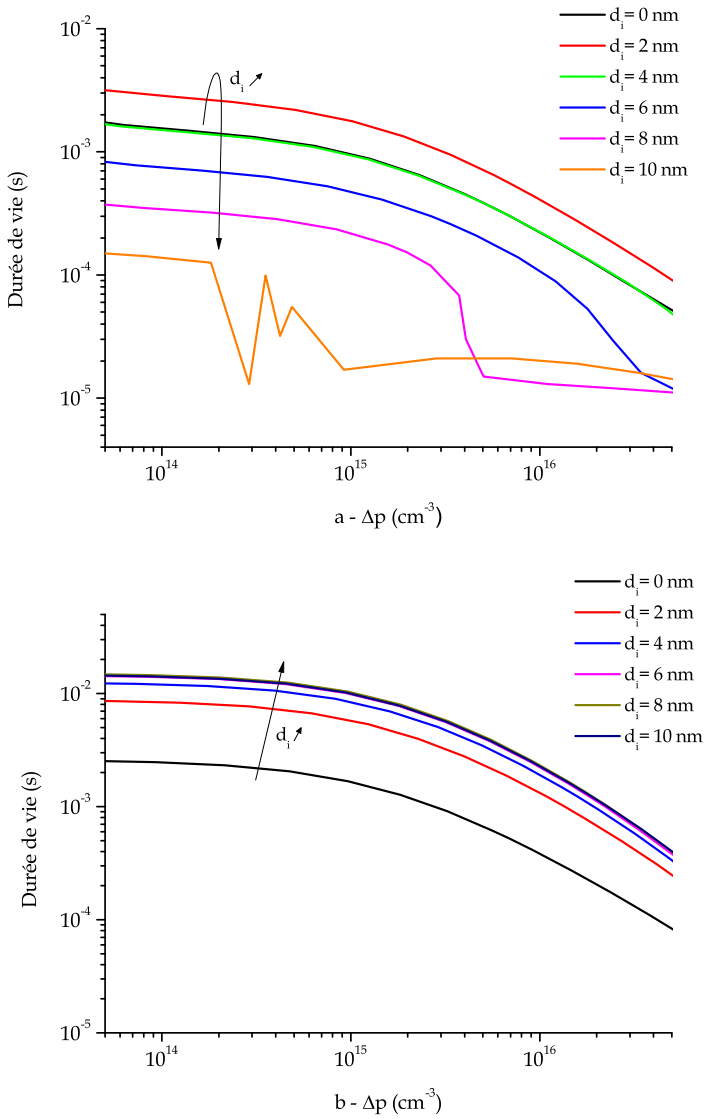

FIGURE 5.2.3 – Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. La valeur E_U est gardée constante, $E_U = 65$ meV. La durée de vie SRH en volume est $\tau_{vol} = 100$ ms. Des problèmes de convergence numérique apparaissent pour les structures de plus grande épaisseur d_i mais ne modifient pas les tendances.

5.2.2 Évolution de l'énergie d'Urbach avec l'épaisseur

Nous nous sommes de nouveau appuyés sur la modification de la largeur de queue d'Urbach E_U dans la couche de passivation mais en supposant, cette fois-ci que, pour les faibles épaisseurs de couches de (i)a-Si:H, le désordre varie en fonction de l'épaisseur d_i de la couche de (i)a-Si:H. Nous avons donc imposé une variation du paramètre E_U en fonction de l'épaisseur de la couche de passivation. La figure 5.2.4 représente la variation de l'énergie d'Urbach $E_U(d_i)$ que nous avons choisie selon une loi exponentielle :

$$E_U(d_i) = E_U^{\infty} + (E_U^{\infty} - E_U^{dopée}) \times (1 - \exp(-\frac{d_i}{d_{type}})) \tag{5.2.1}$$

dans laquelle E_U^{∞} représente la valeur de E_U dans une couche épaisse de (i)a-Si:H, $E_U^{dopée}$ correspond à la valeur de E_U dans la couche de a-Si:H dopée et d_{type} la distance caractéristique de décroissance de la largeur de queue d'Urbach en fonction de l'épaisseur. La variation de type exponentielle décroissante permet de traduire que plus la couche est épaisse, moins le désordre lié à l'interface est important. Pour $d_i = 0\,\text{nm}$ (respectivement pour $d_i \gg d_{type}$), on retrouve les valeurs de E_u d'une couche de a-Si:H dopée et donc plus désordonnée (respectivement d'une couche de (i)a-Si:H très épaisse).

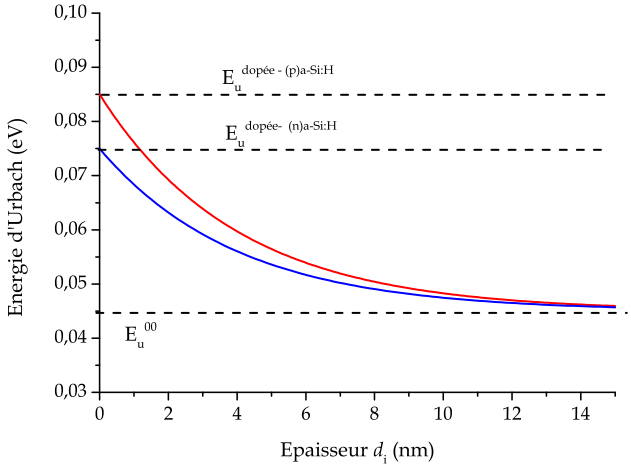

FIGURE 5.2.4 – Variation exponentielle de l'énergie d'Urbach en fonction de l'épaisseur d_i.

La figure 5.2.5 présente la durée de vie effective calculée pour des structures PInIP et NInIN avec une durée de vie dans le substrat de $\tau_{vol} = 10\,\text{ms}$. Les

valeurs $E_U^{dopée-(p)a-Si:H} = 85\,\text{meV}$, $E_U^{dopée-(n)a-Si:H} = 75\,\text{meV}$, $E_U^{\infty} = 45\,\text{meV}$ et $d_{type} = 4\,\text{nm}$ ont été choisies pour ces simulations.

Sur les structures PInIP, on observe, par rapport au calcul précédent avec une énergie d'Urbach constante, une augmentation beaucoup moins violente de la durée de vie entre les courbes correspondant à $d_i = 0\,\text{nm}$ et $d_i = 2\,\text{nm}$ et surtout on obtient une croissance de la durée de vie avec l'épaisseur d_i comme ce que l'on observe expérimentalement.

Pour les structures NInIN, l'augmentation de la durée de vie avec l'épaisseur d_i est également plus douce lorsque l'énergie d'Urbach diminue en fonction de l'épaisseur par rapport au cas où E_U est fixe.

Ces résultats sont donc beaucoup plus proches du comportement observé sur les résultats expérimentaux. Néanmoins ils ne sont pas pleinement satisfaisants, particulièrement pour la structure PInIP pour laquelle les valeurs calculées de durée de vie sont trop élevées pour les faibles valeurs de d_i par rapport aux résultats expérimentaux. La recombinaison à l'interface a-Si:H/c-Si est trop faible avec ces paramètres.

Nous avons exploré plusieurs voies pour augmenter la recombinaison à l'interface a-Si:H/c-Si. La première piste consiste à augmenter la DOS calculée à l'interface. Pour cela, nous avons modifié la largeur de queue d'Urbach dans la couche en a-Si:H dopée de type P et avons fixé sa valeur à $E_U^{dopée-(p)a-Si:H} = 100\,\text{meV}$. L'argument qui nous permet de faire cela est toujours le même : s'il existe dans la littérature des valeurs de la largeur de queue d'Urbach qui peuvent varier déjà sur un certaine plage pour des couches épaisses de a-Si:H, les caractéristiques des couches minces d'épaisseurs variables sont encore moins bien connues. La figure 5.2.6 présente la durée de vie calculée avec cette nouvelle énergie d'Urbach dans la couche de (p)a-Si:H et une énergie d'Urbach variable avec l'épaisseur selon la loi exponentielle 5.2.1 utilisée précédemment. La plage de variation est cependant plus large puisqu'elle s'étend de $E_U^{dopée-(p)a-Si:H} = 100\,\text{meV}$ à $E_U^{\infty} = 65\,\text{meV}$.

On observe sur la figure 5.2.6 que le comportement de la durée de vie avec l'épaisseur est en accord avec ce qui est attendu et les valeurs de durée de vie calculées sont approximativement les mêmes que celles mesurées.

Parmi les voies permettant d'augmenter la recombinaison à l'interface, nous avons aussi la possibilité de modifier l'épaisseur de la couche défectueuse. Nous rappelons que dans le calcul de la DOS à l'interface a-Si:H/c-Si, nous projetons la DOS calculée dans la couche de (i)a-Si:H vers une fine couche en c-Si défectueuse dont l'épaisseur d_{int} est un paramètre flottant qui détermine la concentration sur-

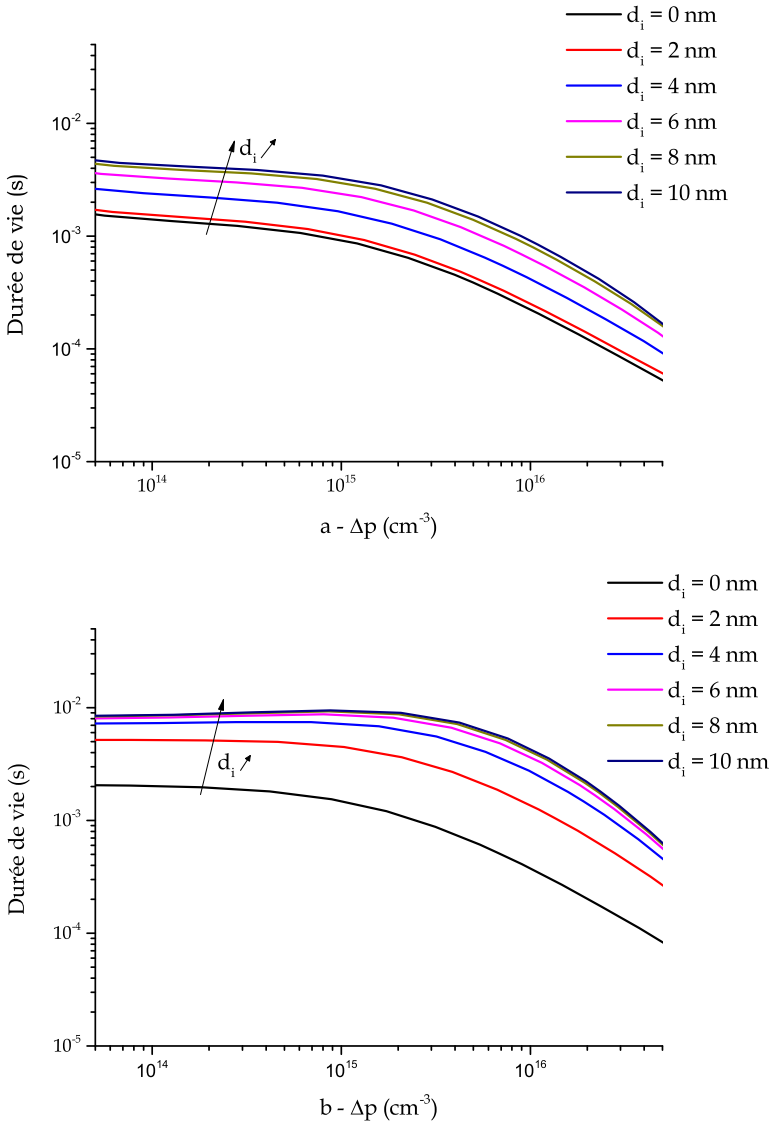

FIGURE 5.2.5 – Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. L'énergie d'Urbach E_U dans la couche de passivation varie exponentiellement en fonction de l'épaisseur d_i de 85 meV à 45 meV pour la structure PInIP et de 75 meV à 45 meV pour la structure NInIN.

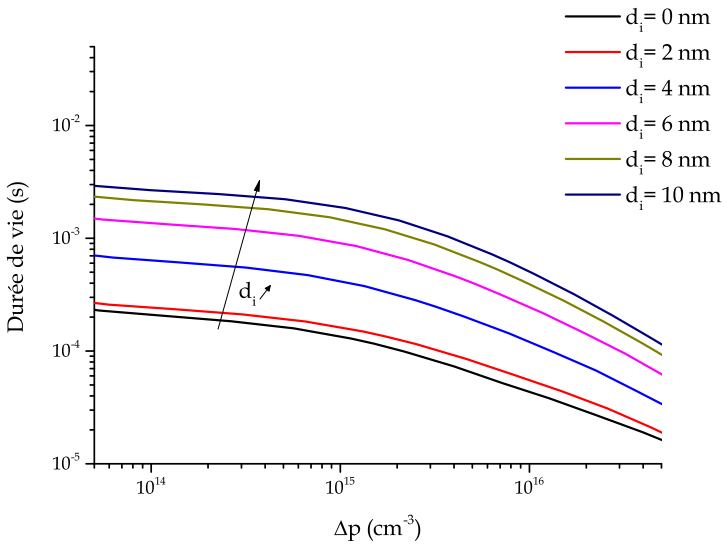

FIGURE 5.2.6 – Durée de vie effective de structures PInIP calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation avec variation de l'énergie d'Urbach de plus forte amplitude que pour la figure 5.2.5, de 100 meV à 45 meV.

facique d'états N_S. Pour toutes les simulations précédentes, nous avons utilisé $d_{int} = 0,5$ nm. Nous présentons à la figure 5.2.7 les résultats de calcul de durée de vie présentés à la figure 5.2.5 mais avec une couche défectueuse de largeur $d_{int} = 1$ nm.

Sur la figure 5.2.7, on observe des résultats assez satisfaisants pour la structure PInIP, du même type que ceux obtenus avec $E_U^{dopée-(p)a-Si:H} = 100$ meV mais avec une dispersion plus faible. L'épaisseur d_{int} étant un paramètre propre à la simulation, nous ne pouvons pas prendre un paramètre différent pour étudier les structures PInIP et les structures NInIN. La calcul effectué sur les structures NInIN donne des durées de vie faibles par rapport aux valeurs mesurées. Il faut observer que cette épaisseur de couche défectueuse joue de manière importante sur les valeurs absolues de durée de vie puisque la multiplication par 2 de ce paramètre a divisé les durées de vie par un facteur 4 à 7 selon les structures. La concentration de porteurs minoritaires variant très fortement à proximité de l'interface dans le substrat, la recombinaison surfacique calculée est fortement influencée par ce paramètre. Nous ne retiendrons pas cette valeur $d_{int} = 1$ nm pour la suite de nos calculs mais nous gardons en tête qu'il est néanmoins un paramètre influant.

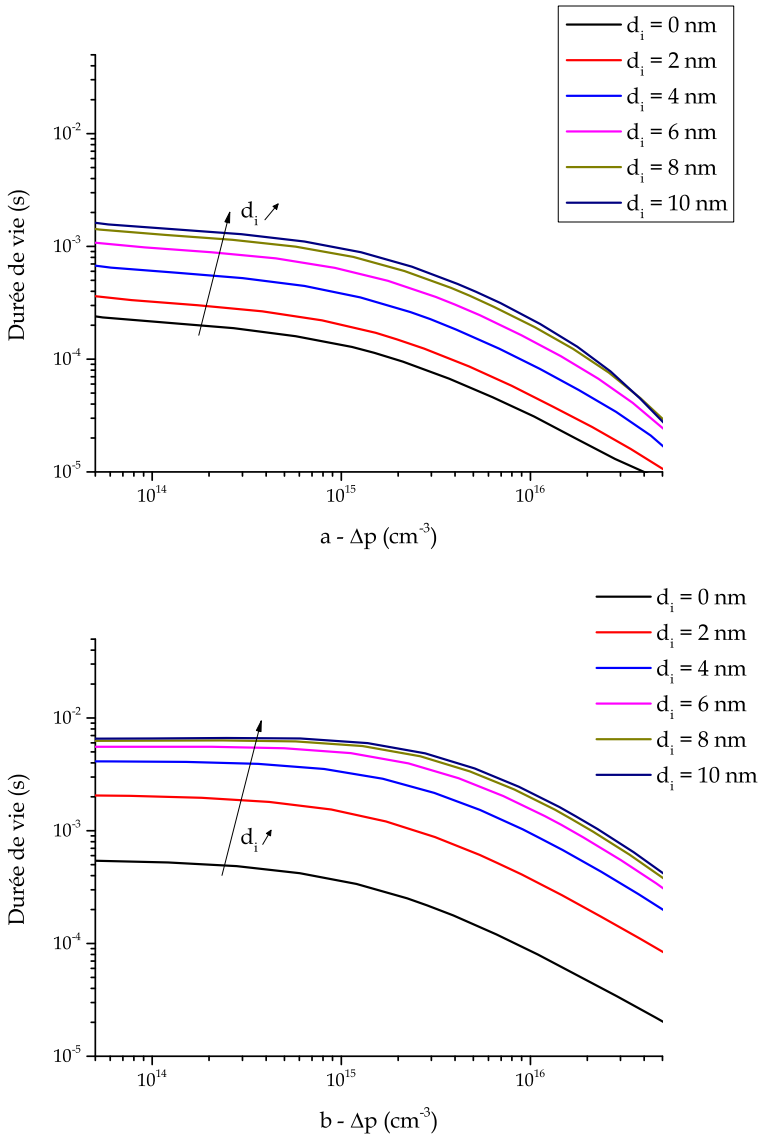

FIGURE 5.2.7 – Durée de vie effective simulée pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation avec variation de l'énergie d'Urbach identique à celle présentée à la figure 5.2.5 et une épaisseur de couche défectueuse $d_{int} = 1$ nm.

La dernière piste que nous avons explorée pour augmenter la recombinaison à l'interface PIn est de modifier les sections efficaces de capture des porteurs. Si nous modifions l'ensemble des sections efficaces, nous allons augmenter la recombinaison à la fois à l'interface NIn et PIn. Pour n'augmenter que celle à l'interface qui nous intéresse, nous choisissons d'augmenter uniquement le facteur $\sigma_n^{+\,(DB)}$ que nous avions identifié, dans le chapitre précédent, comme étant principalement responsable de la recombinaison à l'interface PIn. La figure 5.2.8 présente les durées de vie calculées avec les mêmes paramètres que pour la figure 5.2.5 à l'exception de la section efficace de capture $\sigma_n^{+\,(DB)}$ qui a été multipliée par 10 et prend la valeur $\sigma_n^{+\,(DB)} = 1,3 \times 10^{-13}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Pour ces simulations nous avons modifié la section efficace de capture $\sigma_n^{+\,(DB)}$ dans les couches en a-Si:H et dans la couche défectueuse

Sur la figure 5.2.8, nous observons que les valeurs de durée de vie calculées avec ces paramètres sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales à la fois pour la structure PInIP et NInIN.

5.2.3 Le problème des grandes épaisseurs de couche de passivation

La durée de vie effective calculée dans nos simulations dépend de nombreux paramètres. Nous n'avons présenté des résultats de simulations que pour des épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm parce que nous rencontrons des soucis de convergence des codes de calculs pour les plus grandes épaisseurs de couche en (i)a-Si:H. Néanmoins, sur les quelques résultats que nous avons obtenus (non présentés ici), nous observons que la durée de vie décroît de nouveau avec l'épaisseur d_i à partir d'une épaisseur de l'ordre de 15 à 20 nm. Dans l'expression de la variation de la largeur de queue d'Urbach avec l'épaisseur, nous avons utilisé $d_{type} = 4\,\mathrm{nm}$. Après une dizaine de nanomètres, la valeur de queue d'Urbach ne diminue que très faiblement et on retrouve une situation similaire à la situation dans laquelle le paramètre E_U est fixe. Dans nos simulations, nous sommes à nouveau dans des situations dans lesquelles l'effet de champ l'emporte sur la passivation liée à la DOS à l'interface a-Si:H/c-Si. La variation de l'énergie d'Urbach avec l'épaisseur de la couche de passivation va dans le bon sens pour que la simulation puisse reproduire les résultats expérimentaux mais n'est pas suffisante.

Parmi les autres paramètres qui peuvent jouer favorablement, il existe la largeur de bande interdite. Une récente publication [Carstens 16] montre que pour les couches très faiblement dopées, la densité d'états à l'interface diminue avec le gap de a-Si:H. Dans nos simulations, nous avons utilisé la même valeur $E_G = 1,7\,\mathrm{eV}$

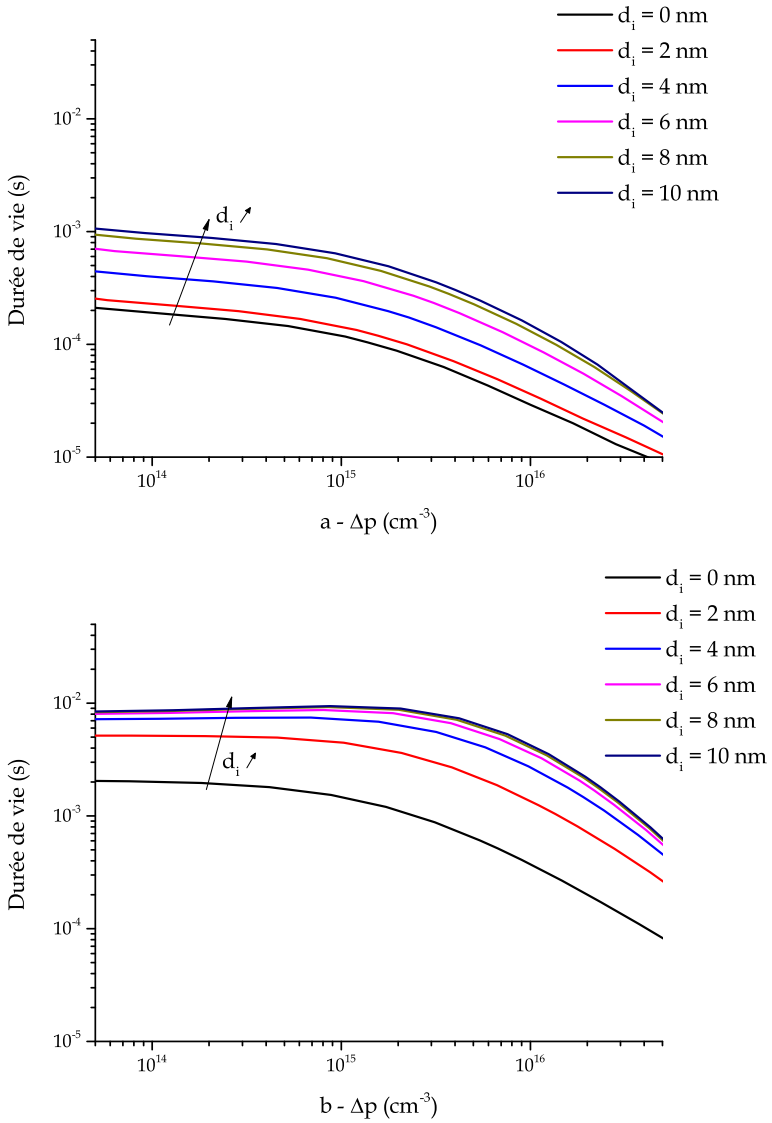

FIGURE 5.2.8 – Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. L'énergie d'Urbach E_U dans la couche de passivation varie exponentiellement en fonction de l'épaisseur d_i de 85 meV à 45 meV pour la structure PInIP et de 75 meV à 45 meV pour la structure NInIN. La valeur de la section efficace de capture $\sigma_n^{+(DB)}$ qui a été multipliée par 10 par rapport à la figure 5.2.5, $\sigma_n^{+(DB)} = 1,3 \times 10^{-13}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

dans toutes les couches de a-Si:H. Dans la littérature, il est courant de trouver des valeurs plus élevées ($1,6\,\text{eV} < E_G = 1,7\,\text{eV} < 2,0\,\text{eV}$) et en particulier pour les matériaux a-Si:H non dopés. Il faut noter également que le gap augmente lorsque la teneur en hydrogène augmente [Theye 91] ce qui va également dans le sens d'une plus grande passivation avec l'augmentation du gap. Nous n'avons pas eu le temps d'explorer plus en détail cette voie, mais il semble, a priori, tout à fait cohérent d'augmenter la largeur de bande interdite dans la couche de passivation ou de la faire évoluer avec l'épaisseur d_i afin de faire varier la durée de vie calculée et notamment de l'augmenter pour les plus fortes valeurs de d_i.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la très fine couche de passivation de (i)a-Si:H qui fait la spécificité de la cellule HET. En s'appuyant sur des mesures de durée de vie effective et des outils de simulation, nous avons étudié l'impact de l'épaisseur de la couche de passivation sur des échantillons symétriques a-Si:H/c-Si/a-Si:H. Les mesures montrent que l'augmentation de l'épaisseur d_i est toujours favorable à une augmentation de la durée de vie effective, de manière très marquée sur des échantillons de type PInIP, et faiblement marquée sur des échantillons de type NInIN.

Nous avons montré, en simulation, qu'il n'était pas possible de reproduire les résultats expérimentaux en conservant pour les couches en a-Si:H des paramètres matériaux mesurés sur des couches épaisses. Nous avons proposé un modèle de variation de la largeur de queue d'Urbach avec l'épaisseur de la couche de passivation qui permet de s'approcher des résultats expérimentaux pour les faibles épaisseurs mais qui montre cependant des limites pour les plus grandes épaisseurs de couche de passivation. Une combinaison des variations des deux paramètres matériaux avec d_i, à savoir une diminution de la largeur de la queue d'Urbach associée à une augmentation du gap lorsque d_i augmente, permettrait vraisemblablement de mieux simuler encore les résultats expérimentaux.

Conclusion et perspectives

Rappel du contexte

L'Homme est en grande partie responsable d'un bouleversement climatique planétaire commencé à l'époque pré-industrielle [GIEC 13]. L'année 2016 a ainsi été l'année la plus chaude sur la planète depuis le début des relevés de température en étant le troisième record annuel consécutif de chaleur [NASA 17]. Pour maintenir un niveau de vie élevé dans les pays développés et permettre un développement de l'ensemble des pays du monde, les besoins en énergie électrique sont nombreux. L'utilisation des énergies renouvelables pour la production d'électricité présente un certain nombre d'avantages et leur emploi est en forte croissance depuis quelques dizaines d'années. Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque est un des moyens de production d'électricité qui permet de répondre aux enjeux de demain.

Nous avons étudié plus particulièrement les cellules à hétérojonctions de silicium utilisant une couche de passivation (HET). Ces cellules atteignent des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 26 % [Yoshikawaa 17] sur de grandes surfaces et présentent également l'avantage de bénéficier de procédés de fabrication à basse température par rapport aux structures cristallines classiques. Les cellules HET tirent parti des deux principaux composants de l'hétérostructure : le silicium cristallin (c-Si) et le silicium amorphe (a-Si:H). Les rendements des cellules HET sont, en partie, limités par les phénomènes de recombinaisons aux interfaces a-Si:H/c-Si.

Les propriétés du c-Si sont connues et bien maitrisées par l'industrie, il possède

en particulier une bonne mobilité et une largeur de bande interdite bien adaptée pour une cellule photovoltaïque à une seule jonction. En revanche, le a-Si:H est beaucoup plus complexe. Ses propriétés dépendent de la concentration en hydrogène, de la position du niveau de Fermi et de caractéristiques intrinsèques au a-Si:H. Le rôle de l'hydrogène au sein de a-Si:H est multiple et complexe mais il offre l'avantage d'élargir la bande interdite et de réduire considérablement les défauts de coordination, principalement les liaisons pendantes, en formant des liaisons Si-H.

Apports des travaux effectués

Nous nous sommes appuyés sur le modèle du Defect-Pool (DPM) qui permet de calculer les densités d'états (DOS) dans a-Si:H. La prise en compte du DPM dans le calcul de densité d'états associée à la courbure des bandes à la jonction a-Si:H/c-Si implique une variation spatiale de cette densité d'états dans a-Si:H qui implique elle-même une variation de la courbure des bandes et de la position du niveau de Fermi à l'interface. La DOS à l'interface a-Si:H/c-Si a été calculée comme une projection des états volumiques présents dans la bande interdite de a-Si:H au voisinage de l'interface. Nous avons ensuite calculé les taux de recombinaison des porteurs dans des structures symétriques a-Si:H/c-Si/a-Si:H et calculé la durée de vie effective afin d'identifier les paramètres qui influencent de manière prépondérante cette durée de vie.

L'évolution de la durée de vie avec les paramètres du a-Si:H est parfois contre-intuitive parce que les deux phénomènes de passivation – la passivation par effet de champ et la passivation liée à la diminution de la DOS à l'interface – sont liés tous les deux à la position du niveau de Fermi à l'interface. Le seul calcul de la DOS à l'interface ne suffit donc pas toujours à expliquer les variations de durée de vie, un calcul complet sous lumière est alors nécessaire. Ainsi nous avons montré, pour plusieurs paramètres du DPM, que l'impact de ces paramètres sur la DOS peut être grand mais que la durée de vie effective est relativement peu impactée à cause de la forte corrélation entre les phénomènes de passivation.

Les mesures de durée de vie effectuées montrent que la durée de vie augmente avec l'épaisseur de la couche de passivation de (i)a-Si:H de manière très marquée sur les structures PInIP et pratiquement pas sur les structures NInIN. La simulation permet de reproduire que les interfaces a-Si:H/c-Si de type NIn sont moins critiques en terme de recombinaisons que les interfaces de type PIn. Ceci s'explique par la dissymétrie de la DOS entre les couches de a-Si:H dopées de type P et de type N. Nous avons montré que la recombinaison aux interfaces PIn est dominée par la recombinaison des électrons dans la réaction $D^+ + e^- \rightarrow D^0$ pour deux rai-

sons principales : (i) les états D^+/D^0 sont les plus proches du centre de la bande interdite, (ii) à cause de la courbure des bandes, les électrons sont minoritaires dans le (n)c-Si à proximité de l'interface.

Nous avons montré que la largeur de la queue de bande de valence ou énergie d'Urbach est un paramètre qui joue de manière importante dans le calcul de la durée de vie effective et que l'utilisation de valeurs fixes de cette énergie d'Urbach dans la couche de passivation ne permettait pas de reproduire les tendances expérimentales dans les structures PInIP. En introduisant un modèle de variation de l'énergie d'Urbach avec l'épaisseur de la couche de passivation en (i)a-Si:H, nous réussissons à reproduire les tendances expérimentales pour les faibles épaisseurs de la couche de passivation.

Perspectives

Il est possible d'aller plus loin dans les études des variations de l'énergie d'Urbach en particulier en étudiant sa variation dans les couches de a-Si:H dopées. L'étude de la variation du gap avec l'épaisseur de la couche de passivation ouvre sur de multiples pistes puisque l'évolution de la densité d'états dans la bande interdite et à l'interface avec le gap peut être modélisée de nombreuses manières. Nous n'avons pas traité dans cette thèse de l'impact du contact a-Si:H/TCO mais il est certain qu'en fonction des caractéristiques du TCO, le champ électrique au niveau de ce contact peut-être non nul et impacter de manière importante la position du niveau de Fermi à l'interface a-Si:H/c-Si pour des épaisseurs de a-Si:H très faibles.

Il pourrait également être intéressant de reprendre les études avec des structures un peu différentes de celles étudiées durant cette thèse, on peut penser par exemple aux structures à homo-hétérojonction en silicium.

Pour reproduire de manière plus fidèle les résultats expérimentaux, on pourrait s'appuyer sur des algorithmes de type réseaux de neurones artificiels. Cette approche est différente de la nôtre puisque nous avons toujours souhaité associer une explication physique à l'impact d'un paramètre sur les résultats donnés par la simulation mais nous avons vu que nous nous sommes souvent heurtés à l'important couplage des deux phénomènes de passivation. Cette technique, qui fonctionne en *boîte noire*, a cependant montré un grand potentiel dans de nombreux domaines scientifiques.

Annexes

Annexe A

Termes de densité d'états

A.1 États de queues de bandes 129
A.2 États profonds 130
A.3 Ensemble des états de la bande interdite 131
A.4 États à l'interface 131

Il est beaucoup fait allusion au terme de *densité d'états* dans cette thèse avec des notations et des significations différentes. Le sens de chaque terme est expliqué au fur et à mesure de leur apparition dans le manuscrit, néanmoins, pour faciliter la compréhension du lecteur, nous répertorions ici les notations utilisées et leur signification.

A.1 États de queues de bandes

La distorsion des angles des liaisons et la modification des distances interatomiques dans le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H sont responsables de la création d'états électroniques localisés dans la bande interdite à proximité des bandes de valence et de conduction.

Densité volumique d'états de queues de bandes

Les distributions de ces états en fonction de l'énergie sont appelées *queues de bandes.* On définit ainsi :

— $N_{QBV}(E)$ la densité d'états de queue de bande de valence choisie de type donneur (+/0),
— $N_{QBC}(E)$ la densité d'états de queue de bande de conduction choisie de type accepteur (0/-).

Les densités volumiques d'états de queues de bandes s'expriment en $cm^{-3}.eV^{-1}$.

A.2 États profonds

Les liaisons pendantes des atomes de silicium et les impuretés dans le a-Si:H font apparaître des états électroniques vers le milieu de la bande interdite que l'on qualifie d'*états profonds.*

Densité volumique d'états profonds

La densité volumique d'états profonds $D(E)$ a été modélisée avec le modèle du Defect-Pool (DPM). Les densités volumiques d'états profonds s'expriment en $cm^{-3}.eV^{-1}$.

Densité d'états chargés et neutres

Les états profonds sont de nature amphotères et peuvent se trouver sous trois états de charge différents. On a ainsi trois distributions associées :
— $D^+(E)$ la densité volumique des états profonds chargés positivement,
— $D^0(E)$ la densité volumique des états profonds nons chargés,
— $D^-(E)$ la densité volumique des états profonds chargés négativement.

Ces distributions s'expriment en $cm^{-3}.eV^{-1}$. On a :

$$D^+(E) + D^0(E) + D^-(E) = D(E). \tag{A.2.1}$$

Densité d'états monovalents

Afin d'obtenir une distribution d'états monovalents (à un électron) les auteurs du DPM proposent une conversion de la densité d'états profonds en deux distributions, l'une de nature donneur, l'autre de nature accepteur. On note :
— $g_d(E) = D(E + k_BT \ln 2)$ la densité d'états monovalents de type donneur,
— $g_a(E) = D(E - U - k_BT \ln 2)$ la densité d'états monovalents de type accepteur.

La somme de ces deux distributions est notée $g(E)$. Les densités d'états monovalents s'expriment en $cm^{-3}.eV^{-1}$.

Concentration volumique d'états profonds

On définit la concentration volumique d'états profonds monovalents $\mathfrak{N}^g$ à partir de l'intégrale de la densité d'états profonds $g(E)$ sur la largeur de bande interdite du a-Si:H :

$$\mathfrak{N}^g = \int_{E_V^{a-Si:H}}^{E_C^{a-Si:H}} g(E)\, dE\,. \tag{A.2.2}$$

La concentration volumique d'états profonds monovalents $\mathfrak{N}^g$ s'exprime en cm^{-3}.

A.3 États de la bande interdite

Les états de la bande interdite du a-Si:H sont constitués des états de queues de bande et des états profonds.

Densité d'états monovalente

La densité totale d'états à un électron $N(E)$ est la somme des densités liées aux états profonds et des densités de queues de bande :

$$N(E) = g_d(E) + g_a(E) + N_{QBC}(E) + N_{QBV}(E)\,. \tag{A.3.1}$$

La densité totale d'états monovalents s'exprime en $\mathrm{cm}^{-3}.\mathrm{eV}^{-1}$.

Concentration volumique d'états profonds

La concentration volumique d'états $\mathfrak{N}^N$ est définie à partir de l'intégrale de la densité totale d'états monovalents $N(E)$ sur la largeur de bande interdite du a-Si:H :

$$\mathfrak{N}^N = \int_{E_V^{a-Si:H}}^{E_C^{a-Si:H}} N(E)\, dE\,. \tag{A.3.2}$$

La concentration volumique d'états monovalents $\mathfrak{N}^N$ s'exprime en cm^{-3}.

A.4 États à l'interface

Densité volumique d'états à l'interface

Afin de déterminer la densité volumique d'états $N_{it}(E)$ qui intervient à l'interface a-Si:H/c-Si ($x = 0$) nous faisons une sélection en énergie sur une largeur égale à la

largeur de bande interdite du c-Si choisie comme gap à l'interface.

$$N_{it}(E) = \begin{cases} 0 & \text{pour } E < E_V^{c-Si} \\ N(E, x=0) & \text{pour } E_V^{c-Si} \leq E \leq E_C^{c-Si} \\ 0 & \text{pour } E_C^{c-Si} \leq E \end{cases} \tag{A.4.1}$$

avec E_V^{c-Si} et E_C^{c-Si} la position des bords de bande de c-Si. Cette distribution $N_{it}(E)$ est composée d'états de type donneurs et d'états de type accepteurs.

Concentration volumique d'états à l'interface

La concentration volumique d'états à l'interface $\mathfrak{N}^{N_{it}}$ est définie à partir de l'intégrale de la densité volumique des états à l'interface $N_{it}(E)$ sur la largeur de bande interdite du c-Si :

$$\mathfrak{N}^{N_{it}} = \int_{E_V^{c-Si}}^{E_C^{c-Si}} N_{it}(E)\, dE\,. \tag{A.4.2}$$

La concentration volumique d'états à l'interface $\mathfrak{N}^{N_{it}}$ s'exprime en cm^{-3}.

Concentration surfacique d'états

La concentration surfacique N_S d'états à l'interface a-Si:H/c-Si est égale au produitorrespond à la multiplication de la concentration volumique d'états à l'interface $\mathfrak{N}^{N_{it}}$ et de la largeur de la couche défectueuse d_{int} :

$$N_S = d_{int}\, \mathfrak{N}^{N_{it}}\,. \tag{A.4.3}$$

La concentration surfacique d'états à l'interface N_S s'exprime en cm^{-2}.

Annexe B

Paramètres standards de simulation

B.1 Silicium amorphe hydrogéné. 134
B.2 Silicium cristallin 135
B.3 Modèle du Defect-Pool 136

Nous répertorions dans les pages qui suivent les données numériques utilisées par défaut dans nos simulations comme paramètres du modèle du Defect-Pool et comme paramètres propres aux couches a-Si:H et c-Si.

B.1 Silicium amorphe hydrogéné

paramètre	(n)a-Si:H	(i)a-Si:H	(p)a-Si:H	unité
épaisseur	10	5	10	nm
E_g	$1,7$	$1,7$	$1,7$	eV
dopage	$1,4.10^{18}$	0	$2,8.10^{19}$	cm^{-3}
$(E_F - E_V)_{vol}$	$0,2$	1,1	0,35	eV
ε_r	11,9			-
$q\chi$	3,87			eV
N_C	5.10^{19}			cm^{-3}
N_V	5.10^{19}			cm^{-3}
μ_N	20			$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
μ_P	5			$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Queue de bande de valence	donneur	donneur	donneur	
$E_U = k_B T_V$	0,065	0,045	0,085	eV
N_V	2.10^{21}			$cm^{-3}.eV^{-1}$
$\sigma_n^{+\,(QB)}$	1.10^{-16}			cm^2
$\sigma_p^{0\,(QB)}$	1.10^{-18}			cm^2
Queue de bande de conduction	accepteur	accepteur	accepteur	
$E_C = k_B T_C$	0,065	0,045	0,085	eV
N_V	2.10^{21}			$cm^{-3}.eV^{-1}$
$\sigma_n^{0\,(QB)}$	1.10^{-18}			cm^2
$\sigma_p^{-\,(QB)}$	1.10^{-16}			cm^2
Défauts profonds				
$\sigma_p^{-\,(DB)}$	$2,0.10^{-14}$			cm^2
$\sigma_p^{0\,(DB)}$	$8,0.10^{-15}$			cm^2
$\sigma_n^{+\,(DB)}$	$1,3.10^{-14}$			cm^2
$\sigma_n^{0\,(DB)}$	$2,7.10^{-15}$			cm^2

TABLE B.1 – Données numériques utilisées par défaut pour les couches a-Si:H

B.2 Silicium cristallin

paramètre	symbole	valeur	unité
épaisseur	L_{c-Si}	180	μm
énergie du gap	E_g	1.124	eV
dopage	N_D	$1,7.10^{15}$	cm^{-3}
permittivité	ε_r	11,9	-
affinité électronique	$q\chi$	4.05	eV
Densité bord de bande de valence	N_V	$3,1.10^{19}$	cm^{-3}
Densité bord de bande de conduction	N_C	$2,85.10^{19}$	cm^{-3}
mobilité des électrons	μ_N	1 339	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
mobilité des protons	μ_P	461	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
durée de vie en volume des électrons	τ_{n0}	20	ms
durée de vie en volume des trous	τ_{p0}	20	ms

Table B.2 – Données numériques utilisées par défaut pour le c-Si

B.3 Modèle du Defect-Pool

paramètre	symbole	valeur	unité
énergie du pool	E_p	1.27	eV
largeur du pool	σ_{DB}	0.19	eV
écart entre les niveaux $D^+(E)$ et $D^-(E)$	Δ	0.44	eV
énergie de corrélation	U	0.2	eV
température du matériau	T	300	K
température d'équilibre	T^*	500	K
concentration d'hydrogène	H	5.10^{21}	cm^{-3}
concentration de liaisons faibles $Si - Si$	N_{SiSi}	2.10^{23}	cm^{-3}
nombre de liaisons $Si - H$ intervant dans la formation des DB	i	2	-

Table B.3 – Données numériques utilisées par défaut pour le DPM

Listes des symboles utilisés

1 **Paramètres physiques** 137
2 **Matériaux.** 139
3 **Nomenclature** 139

1 Paramètres physiques

ΔE_C /ΔE_V	écart des bords de bandes de conduction et de valence
$\Delta n_{(S)}$ /$\Delta p_{(S)}$	concentration d'électrons / trous excédentaires (à l'interface)
$\varepsilon/\varepsilon_0$	permittivité du matériau / vide
η	rendement de conversion photovoltaïque
λ	longueur d'onde
μ_n /μ_p	mobilité des électrons / des trous
ρ	charge
σ	conductivité
σ_{DB}	largeur du pool
σ_n/σ_p	section efficace de capture des électrons / des trous
τ_{Aug} / τ_{Rad} / τ_{SRH}	durée de vie Auger / Radiative / Shockley-Read-Hall
τ_{int} /τ_{vol} /τ_{eff}	durée de vie interfaciale / volumique / effective

B	coefficient de recombinaison radiative
C_n / C_p /C_a	coefficients AUGER pour les électrons / trous / ambipolaire
d_i	épaisseur de la couche de passivation (i)a-Si:H
d_{int}	épaisseur de la couche défectueuse à l'interface a-Si:H/c-Si
$D(E)$	densité d'états
$D^-(E)$ / $D^0(E)$ / $D^+(E)$	densité d'états chargés et neutres du DPM
e	charge élementaire
E	énergie
E_a	énergie d'activation
E_C / E_V	énergie de bord de bande de conduction / valence
E_F	niveau de FERMI
$E_F^{n/p}$	quasi-niveau de FERMI des électrons / trous
E_g	énergie de bande interdite du semi-conducteur
E_P	énergie la plus probable de formation des défauts
E_U	énergie d'Urbach, largeur de la bande de valence
$g(E)$	distribution d'états profonds monovalente
$g_a(E)$ / $g_d(E)$	distribution d'états profonds de type accepteur / donneur
G	taux de photogénération
k_B	constante de BOLTZMANN
L_D	longueur de diffusion
m_c/m_v	masse effective des électrons / trous
$n_{(0)}$	concentration d'électrons (à l'équilibre)
$N_A^{(-)}$	concentration d'atomes accepteurs (ionisés)
N_C / N_V	densité d'états au bord des bandes de conduction
$N_D^{(+)}$	concentration d'atomes donneurs (ionisés)
N_{dop}	concentration d'atomes dopants
$N(E)$	densité d'états monovalente totale
$N_{it}(E)$	densité d'états à l'interface
N_{QBC} / N_{QBV}	densité d'états de la queue de bande de conduction / valence
N_S	densité d'états surfacique
S_{FAV}/S_{FAR}	vitesse de recombinaison en face avant / face arrière
T	température
$p_{(0)}$	concentration de trous (à l'équilibre)
U	énergie de corrélation
U_{Aug} / U_{rad}/ U_{SRH}	recombinaison AUGER / radiative / SHOCKLEY-READ-HALL
U_{vol} / U_{Surf}	recombinaison volumique / Recombinaison surfacique
V_{OC}	tension à vide

2 Matériaux

a-Si:H	silicium amorphe hydrogéné
c-Si	silicium cristallin
(i)	matériau intrinsèque / non dopé
(n)	matériau avec dopage de type N
(p)	matériau avec dopage de type P

3 Nomenclature

AFORS-HET	logiciel de simulation de cellules photovoltaïque à hétérojonctions
ATLAS	code de calcul de la société Silvaco
BSF	champ de surface arrière ou *Back Surface Field*
DOS	densité d'états ou *Density Of States*
DPM	modèle de la piscine de défauts ou *Defect-Pool Model* dans a-Si:H
GEEPS	Laboratoire de Génie Électrique et Électronique de Paris
HET	hétérojonction de silicium avec une couche a-Si:H intrinsèque
InI	structure (i)a-Si:H/(n)c-Si/(i)a-Si:H
INES	Institut National de l'Énergie Solaire
ITO	oxyde d'indium dopé à l'étain ou *Indium Tin Oxyde*
NIn[IN]	structure (n)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si [/(i)a-Si:H/(n)a-Si:H]
NnN	structure (n)a-Si:H/(n)c-Si / (n)a-Si:H
PV	photovoltaïque
PIn[IP]	structure (p)a-Si:H/(i)a-Si:H/(n)c-Si [/(i)a-Si:H/(p)a-Si:H]
PnP	structure (p)a-Si:H/(n)c-Si / (p)a-Si:H
SRH	Schokley-Read-Hall
TCO	oxyde conducteur transparent ou *Transparent Conductive Oxyde*

Liste des figures

1.1.1 Évolution de la production mondiale d'électricité au cours des dernières décennies [IEA 15a] 11
1.1.2 Répartition mondiale des sources d'énergies primaires utilisées pour la production d'électricité en 2015 [REN21 15] 12
1.2.1 Gisement annuel à la surface terrestre [Nasa 08] 14
1.2.2 Évolution de la puissance photovoltaïque installée dans le monde au cours de la dernière décennie [BP 15] 15
1.3.1 Irradiance à la surface de l'atmosphère terrestre ($AM\,0$) au niveau du sol ($AM\,1.5\,G$) en fonction de la longueur d'onde λ 17
1.3.2 Principe d'absorption d'un photon incident dans une cellule photovoltaïque 19
1.3.3 Pertes dues aux photons ayant une énergie inférieure au gap (A) et dues à la thermalisation (B) pour une cellule photovoltaïque en silicium [Ricaud 96] 19
1.3.4 Schéma d'une jonction P/N 20
1.3.5 Caractéristique courant-tension I(V) et courbe de puissance d'une cellule photovoltaïque 21
1.3.6 Évolution des records de rendements de chaque filière de cellules photovoltaïques[NREL 15] 22
1.4.1 Structure d'une cellule photovoltaïque standard en silicium 23
1.4.2 Structure PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused cell) : cellule solaire silicium à haut rendement [Green 98] 25
1.4.3 Structure TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) utilisée par l'institut Fraunhofer ISE [Glunz 15] 26

1.4.4 Schéma d'une cellule à contacts arrières interdigités 27
1.4.5 Schéma d'une structure HET basée sur c-Si de type N 28

2.1.1 Structure d'une cellule standard HET [Battaglia 16] 31
2.1.2 Diagramme schématique de la position, à l'équilibre, des bandes de conduction E_C et de valence E_V par rapport à la position du niveau de Fermi E_F pour une hétérojonction (p)a-Si :H/(n)c-Si. . 33
2.2.1 Structure de bandes du silicium cristallin 34
2.2.2 Extrait de la classification périodique 35
2.3.1 Représentation du silicium amorphe hydrogéné. Les atomes de silicium sont représentés en noir et les atomes d'hydrogène en blanc [Damon-Lacoste 07]. 40
2.3.2 Équilibre de passivation des liaisons pendantes des atomes de silicium par l'hydrogène dans a-Si :H 41
2.3.3 Équilibre de rupture des liaisons faibles $Si - Si$ par l'hydrogène dans a-Si :H 42
2.3.4 Dépôt de a-Si :H par décomposition chimique des gaz réactifs dans un plasma de décharge [Roca i Cabarrocas 07] 43
2.3.5 Densité d'états $N(E)$ typique de a-Si :H [Al-Ani 12]. 45
2.3.6 Densité d'états effective à un électron $N(E)$ pour un matériau a-Si :H faiblement dopé de type N (a) et de type P (b). E_V et E_C indiquent respectivement le bord de bande de valence et de conduction et E_F est la position du niveau de Fermi. Les symboles +/0 et 0/- représentent les densités associées respectivement aux transitions mono-électroniques $D^+ + e^- \rightleftharpoons D^0$ et $D^0 + e^- \rightleftharpoons D^-$ [Powell 93]. 49

3.1.1 Schéma d'une recombinaison radiative. 53
3.1.2 Schéma d'une recombinaison Auger faisant intervenir deux électrons de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. 54
3.1.3 Schéma d'une recombinaison SRH faisant intervenir un défaut à l'énergie E_t. 56
3.2.1 Concentration de porteurs dans c-Si en fonction de la distance à l'interface dans une structure PIn (a) et NIn (b). 60
3.4.1 Outil de caractérisation de durée de vie effective WCT-120 [Sinton Consulting]. 63

4.1.1 Densités d'états $D^+(E)$ en noir, $D^0(E)$ en rouge et $D^-(E)$ en bleu calculées pour $\sigma_{DB} = 0.16\,\text{eV}$ (trait plein), $\sigma_{DB} = 0.19\,\text{eV}$ (ligne discontinue), $\sigma_{DB} = 0.22\,\text{eV}$ (pointillés). La figure (a) est calculée pour $E_F - E_V = 0.5\,\text{eV}$ et la figure (b) pour $E_F - E_V = 1.35\,\text{eV}$. L'origine des énergies est prise en E_V pour l'axe des énergies. . . . 70
4.1.2 Densités d'états $D^+(E)$ en noir, $D^0(E)$ en rouge et $D^-(E)$ en bleu calculées pour $E_P = 1.42\,\text{eV}$ (trait plein), $E_P = 1.27\,\text{eV}$ (ligne discontinue), $E_P = 1.12\,\text{eV}$ (pointillés). La figure (a) est calculée pour $E_F - E_V = 0.5eV$ et la figure (b) pour $E_F - E_V = 1.35eV$. L'origine des énergies est prise en E_V pour l'axe des énergies. . . . 72
4.1.3 Densité d'états en fonction de l'énergie référencée par rapport au bord de bande de valence de a-Si :H pour différentes valeurs de l'énergie d'Urbach E_U et deux positions du niveau de Fermi E_F. . 74
4.2.1 Schématisation d'une courbure des bandes de valence E_V et de conduction E_C sur une structure PIn. L'écart entre le niveau de Fermi E_F et E_V est représentée à l'interface TCO/(p)a-Si :H (pt 1), à l'interface (p)a-Si :H/(i)a-Si :H (pt 2) et à l'interface (i)a-Si :H/c-Si (pt 3). 76
4.2.2 Densité d'états monovalents $N(E)$ calculée avec le DPM pour différents écarts $E_F - E_V$. 77
4.2.3 Évolution des concentrations $\mathfrak{N}^N$ (trait plein) et $\mathfrak{N}^g$ (pointillés) en fonction de l'écart $E_F - E_V$ calculée pour $E_U = 45\,\text{meV}$ (noir), $E_U = 65\,\text{meV}$ (rouge) et $E_U = 85\,\text{meV}$ (bleu) 79
4.2.4 Schématisation du principe de fonctionnement du progamme de calcul de la densité d'états dans a-Si :H. 80
4.2.5 Diagramme des bandes schématique pour une hétérojonction (p)a-Si :H/(n)c-Si [Varache 12a]. 81
4.2.6 Densités d'états monovalentes totales $g(E)$ calculées pour $E_F - E_V = 0.5\,\text{eV}$ (trait continu noir) et $E_F - E_V = 1.5\,\text{eV}$ (tiretés bleus). La distribution choisie comme densité d'états à l'interface est comprise entre les deux traits verticaux en pointillés qui délimitent le gap de c-Si. 86
4.2.7 Densités d'états N(E) et g(E) en volume et à l'interface a-Si :H/c-Si calculées pour des structures PIn (a) et NIn (b). 88
4.3.1 Durée de vie effective τ_{eff} calculée pour une structure PInIP pour différentes valeurs de largeur du pool $0,17\,\text{eV} < \sigma_{DB} < 0,21\,\text{eV}$. [Reaux 15] 90
4.3.2 Durée de vie effective τ_{eff} calculée pour une structure PInIP pour différentes valeurs de l'énergie de corrélation $0,15\,\text{eV} < U < 0,35\,\text{eV}$. 91

4.3.3 Durée de vie en fonction de l'excès de porteurs calculée pour une structure PIn pour différentes valeurs de l'énergie de séparation $0,35\,\text{eV} < \Delta < 0,50\,\text{eV}$. 92
4.3.4 Durée de vie effective (a), diagramme des bandes (b) et densités d'états $N(E)$ à l'interface (c) calculés pour différentes valeurs de la position du niveau de Fermi des couches de a-Si :H dopées. Sur la figure (a), les flèches indiquent un dopage croissant. 94
4.3.5 Durée de vie effective calculée sur des structures PInIP (a) et NInIN (b). La courbe de référence (noire) est calculée avec les paramètres standards (disponibles page 133), $\sigma^{+/-} = 1.10^{-16}\,cm^{-2}$ et $\sigma^0 = 1.10^{-17}\,cm^{-2}$. Les autres courbes sont calculées avec la même configuration mise à part la multiplication par 10 d'une valeur de section efficace. 98
4.3.6 Durée de vie effective calculée sur des structures PInIP (a) et NInIN (b). La courbe de référence (noire) est calculée avec les paramètres standards (disponibles page 133) et les sections efficaces données par [Street 91]. Les autres courbes sont calculées avec la même configuration mise à part la multiplication par 10 d'une valeur de section efficace. 100

5.1.1 Durée de vie effective mesurée pour des structures InI d'épaisseur d_i de la couche de (i)a-Si:H variable. Le mode transitoire du SINTON Lifetime Tester a été utilisé. 105
5.1.2 Durée de vie effective de structures PInIP mesurées pour différentes épaisseurs d_i de la couche de passivation. Le mode transitoire du SINTON Lifetime Tester a été utilisé. 106
5.1.3 Durée de vie effective de structures NInIN mesurée pour différentes épaisseurs d_i de la couche de passivation. Le mode transitoire du SINTON Lifetime Tester a été utilisé. 107
5.2.1 Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs $0\text{ nm} < d_i < 10\text{ nm}$ de la couche de passivation. La durée de vie SRH en volume est $\tau_{vol} = 10\,\text{ms}$. L'énergie d'Urbach de la couche de (i)a-Si :H est gardée constante, $E_U = 45\,meV$. 110
5.2.2 Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs $0\text{ nm} < d_i < 10\text{ nm}$ de la couche de passivation. L'énergie d'Urbach de la couche de (i) a-Si :Hest gardée constante, $E_U = 65\,\text{meV}$. La durée de vie en volume est $\tau_{vol} = 10\,\text{ms}$. Des problèmes de convergence numérique apparaissent pour les structures de plus grande épaisseur d_i mais ne modifient pas les tendances. 112

5.2.3 Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. La valeur E_U est gardée constante, $E_U =$ 65 meV. La durée de vie SRH en volume est $\tau_{vol} = 100$ ms. Des problèmes de convergence numérique apparaissent pour les structures de plus grande épaisseur d_i mais ne modifient pas les tendances. . 114
5.2.4 Variation exponentielle de l'énergie d'Urbach en fonction de l'épaisseur d_i. 115
5.2.5 Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. L'énergie d'Urbach E_U dans la couche de passivation varie exponentiellement en fonction de l'épaisseur d_i de 85 meV à 45 meV pour la structure PInIP et de 75 meV à 45 meV pour la structure NInIN. 117
5.2.6 Durée de vie effective de structures PInIP calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation avec variation de l'énergie d'Urbach de plus forte amplitude que pour la figure 5.2.5, de 100 meV à 45 meV. 118
5.2.7 Durée de vie effective simulée pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation avec variation de l'énergie d'Urbach identique à celle présentée à la figure 5.2.5 et une épaisseur de couche défectueuse $d_{int} = 1$ nm. 119
5.2.8 Durée de vie effective pour des structures PInIP (a) et NInIN (b) calculée pour différentes épaisseurs 0 nm $< d_i <$ 10 nm de la couche de passivation. L'énergie d'Urbach E_U dans la couche de passivation varie exponentiellement en fonction de l'épaisseur d_i de 85 meV à 45 meV pour la structure PInIP et de 75 meV à 45 meV pour la structure NInIN. La valeur de la section efficace de capture $\sigma_n^{+(DB)}$ qui a été multipliée par 10 par rapport à la figure 5.2.5, $\sigma_n^{+(DB)} = 1,3 \times 10^{-13}\,\mathrm{cm}^{-3}$. 121

Références bibliographiques

[ADEME 15] Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie ADEME. *Un mix électrique 100% renouvelable ? Analyses et optimisations.* 2015. www

[ADEME 16] Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie ADEME. *Le solaire photovoltaïque.* Les Avis de l'ADEME, 2016.

[Al-Ani 12] Salwan Kamal Jamil Al-Ani, Abdullah Ibrahim & Subhi Saeed Al-Rawi. *The High Energy Region of the Absorption Edge of a-Si :H, a Theoretical Study—III.* Materials Sciences and Applications, vol. 3, no. 8, page 21803, 2012.

[Alex 96] V Alex, S Finkbeiner & J Weber. *Temperature dependence of the indirect energy gapin crystalline silicon.* Journal of Applied Physics, vol. 79, page 6943, 1996.

[ASTM 17] American Society for Testing ASTM & Materials. *Solar spectral irradiance : Air mass 1.5.* 2017. www

[Battaglia 16] Corsin Battaglia, Andres Cuevas & Stefaan Stefaan De Wolf. *High-efficiency crystalline silicon solar cells : status and perspectives.* Energy Environ. Sci., 2016,, no. 9, pages 1552–1576, 2016.

[Becquerel 39] Edmond Becquerel. *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires.* Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires - Académie des Sciences, vol. 9, pages 561–567, 1839.

[Bourée 07] Jean-Eric Bourée & Pere Roca i Cabaroccas. *"Cellules solaire en couches minces à base de silicium"*. Reflets de la Physique, vol. 6, pages 12–15, 2007.

[BP 15] British Petroleum BP. *BP statistical review of world energy*. 2015. www

[Canali 75] C Canali, C Jacoboni, G Ottaviani & A Alberigi-Quaranta. *High field diffusion of electrons in silicon*. Applied Physics Letters, vol. 27, page 278, 1975.

[Carlson 76] D. E. Carlson & C. R. Wronski. *Amorphous silicon solar cell*. Applied Physics Letters, vol. 28, pages 671–673, 1976.

[Carstens 16] K. Carstens & M. Dahlinger. *Surface passivation of heavily boron or phosphorus doped crystalline silicon utilizing amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, vol. 119, no. 18, page 185303, 2016. www

[Chapin 54] Darryl Chapin, Calvin C. Fuller & Gerald Pearson. *A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*. Journal of Applied Physics, vol. 25, page 676, 1954.

[Chittick 69] R. C. Chittick, J. H. Alexander & H. F. Sterling. *The preparation and proper- ties of amorphous silicon*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 116, page 77–81, 1969.

[Cotter 06] JE Cotter, JH Guo, PJ Cousins, FW Abbott MD Chen & KC Fisher. *P-Type Versus n-Type Silicon Wafers : Prospects for High-Efficiency Commercial Silicon Solar Cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 53 :8, pages 1893 – 1901, 2006.

[Damon-Lacoste 07] Jérôme Damon-Lacoste. *Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si :H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2007.

[Dziewior 77] J. Dziewior & W. Schmid. *Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon*. Applied Physics Letters, vol. 31, no. 5, pages 346–348, 1977.

[Einstein 05] Albert Einstein. *Uber einsein die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtpunkt*. Annalen der Physik, 1905.

[Fuhs 74] Walter Fuhs, K Niemann & J Stuke. *Heterojunctions of Amorphous Silicon and Silicon Single Crystals*. American

Institute of Physics conference proceedings, vol. 20, page 345, 1974.

[Fukutani 88] K. Fukutani, M. Kanbe, W. Futako, B. Kaplan, T. Kamiya, C. Fortmann & I Shimizu. *Band gap tuning of a-Si :H from 1.55 ev to 2.10 ev by intentionally promoting structural relaxation.* Journal of Non-Crystalline Solids,, vol. 227–230, Part 1, page 63–67, 1988.

[GIEC 13] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat GIEC. *Résumé à l'intention des décideurs.* Contribution du groupe de travail 1 au cinquième rapport d'évaluation, 2013.

[Glunz 15] Stefan Glunz. *The Irresistible Charm of a Simple Current Flow Pattern – Approaching 25% with a Solar Cell Featuring a Full-Area Back Contact.* European Photovoltaic Conference EU PVSEC, 2015.

[Green 98] Martin Green & J Hansen. *Catalogue of Photovoltaic Drawings.* Photovoltaics Special Research Centre, University of New South Wales, Sydney, 1998.

[Green 16] Martin Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta & Ewan Dunlop. *Solar cell efficiency tables (version 47).* Progress in photovoltaics, vol. 24, pages 3–11, 2016.

[Gunes 93] M. Gunes, Y. M. Li, R. M. A. Dawson, C. M. Fortmann & C. R. Wronski. *Investigation of intrinsic defect states in hydrogenated amorphous silicon films using steady-state photoconductivity and sub-bandgap absorption.* In Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE, pages 885–890, May 1993.

[Hangleiter 90] A. Hangleiter & R. Häcker. *Enhancement of band-to-band Auger recombination by electron-hole correlations.* Phys. Rev. Lett., vol. 65, pages 215–218, Jul 1990. www

[Haynos 74] J Haynos, J Allison, R Arndt & A Meulenberg. *The Comsat non-reflective silicon solar cell : a second generation improved cell.* International Conference on Photovoltaic Power Generation, Hamburg, 1974.

[IEA 14] International Energy Agency IEA. *Snaspshot of global photovoltaic market.* Photovoltaic power system programme, vol. Report IEA PVPS T1-29 :2016, 2014.

[IEA 15a] International Energy Agency IEA. *Electricity Information.* 2015 edition, 2015.

[IEA 15b] International Energy Agency IEA. *Key Worls Energy Statistic.* 2015.

[IPVF 15] Institut du Photovoltaïque d'Ile-de-France IPVF. *Objectif 30/30/30 pour les modules.* 2015.

[Kerr 02a] M. J. Kerr & A. Cuevas. *General parameterization of auger recombination in crystalline silicon.* Journal of Applied Physics, no. 91, page 2473–2480, 2002.

[Kerr 02b] MJ Kerr, P Campbell & A Cuevas. *Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells.* Conference Record of the 29 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pages 438–441, 2002.

[Kleider 08] J. P. Kleider & A. S. Gudovskikh. *Characterization of amorphous/crystalline silicon interfaces from electrical measurements.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 1066, 2008.

[Krausse 74] J. Krausse. *Auger-rekombination im mittelgebiet durchlassbelasteter silizium-gleichrichter und -thyristoren.* Solid-State Electronics, vol. 17, no. 5, pages 427 – 429, 1974. www

[Larbi 11] F Larbi, Belfedal Abdelkader, J. D. Sib, Y. Bouizem, L. Chahed & A. Amaral. *Density of States in Intrinsic and n/p-Doped Hydrogenated Amorphous and Microcrystalline Silicon.* Journal of Modern Physics, no. 9, page 7145, 2011.

[Leendertz 11] C. Leendertz, T. F. Mingirulli N. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech & L. Korte. *Discerning passivation mechanisms at a -Si : H / c -Si interfaces by means of photoconductance measurements.* Applied Physics Letters, vol. 98, page 202108, 2011.

[Lincot 15] Daniel Lincot. *Lumière du ciel, énergie de la Terre. La conversion photovoltaïque au service des Hommes.* Raison présente les Lumières et les Hommes, 2015.

[Masetti 83] G. Masetti, M. Severi & S. Solmi. *Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon.* IEEE Transactions on Electron Devices, vol. ED-30, no. 7, pages 764–9, 1983.

[Masuko 14] Keiichiro Masuko, Masato Shigematsu, Taiki Hashiguchi, Daisuke Fujishima, Motohide Kai, Naoki Yoshimura, Tsutomu Yamaguchi, Yoshinari Ichihashi, Takahiro Mishima, Naoteru Matsubara, Tsutomu Yamanishi, Tsuyoshi Takahama, Mikio Taguchi, Eiji Maruyama & Shingo Okamoto. *Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell.* Proceedings of the IEEE International Electron Devices Meeting, vol. 4, pages 1433–1435, 2014.

[Meaudre 04] R. Meaudre & M. Meaudre. *Method for the determination of the capture cross sections of electrons from space-charge-limited conduction in the dark and under illumination in amorphous semiconductors.* Applied Physics Letters, vol. 85, page 245, 2004.

[Nasa 08] SSE 6.0 Nasa & Deutsches Zentrum für Luft-aund Ramfahrt. *World Map - Annual global irradiance.* 2008. www

[NASA 17] NASA. *NOAA Data Show 2016 Warmest Year on Record Globally.* 2017. www

[Ngô 12] Christian Ngô & Hélène Ngô. Physique des semiconducteurs, volume 4ème édition. Dunod, 2012.

[Nilsson 73] N G Nilsson. *Band-to-band Auger Recombination in Silicon and Germanium.* Physica Scripta, vol. 8, no. 4, page 165, 1973.

[Norton 73] P Norton, T Braggins & H. H. Levinstein. *Impurity and Lattice Scattering Parameters as Determined from Hall and Mobility Analysis in n-Type Silicon.* Physical Review B, vol. 8, page 5632, 1973.

[NREL 15] National Center for Photovoltaics NREL. *Best research-cell efficiencies.* 2015. www

[Obser'ER 16] Observatoire européen des énergies renouvelables Obser'ER. *Baromètre photovoltaïque.* 2016. www

[ONU 97] Organisation des Nations Unies ONU. *Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nation unies sur les changements climatiques.* Conférence des Parties - Troisième session, vol. FCCC/INFORMAL/83 GE.05-61647, 1997.

[ONU 15] Organisation des Nations Unies ONU. *Convention-cadre sur les changements climatiques.* Conférence des Parties - Vingt et unième session, vol. FCCC/CP/2015/L.9, 2015.

[Pan 08] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang & D. A. Drabold. *Atomistic Origin of Urbach Tails in Amorphous Silicon.* Physical Review Letters, vol. 100, no. 20, page 206403, 2008.

[Pierz 91] K. Pierz, W. Fuhs & H. Mell. *On the mechanism of doping and defect formation in a-Si : H.* Philosophical Magazine Part B, vol. 63, no. 1, pages 123–141, 1991. www

[Powell 93] M.J. Powell & S.C. Deane. *Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon.* Physical Review B, vol. 48, page 10815–10827, 1993.

[Powell 96] M. J. Powell & S. C. Deane. *Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon.* Physical Review B, vol. 53, no. 15, pages 10121–10132, 04 1996.

[Reaux 15] David Reaux, José Alvarez, Marie-Estelle Gueunier-Farret & Jean-Paul Kleider. *Impact of defect-pool model parameters on the lifetime in c-Si/a-Si :H heterojunction solar cells.* Energy Procedia, vol. 77, pages 153–158, 2015.

[REN21 15] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century REN21. *Annuel Reporting on Renewables : Ten years of excellenceR.* Renewables 2015 - Global status report, 2015. www

[Ricaud 96] Alain Ricaud. *Photopiles solaires.* Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996.

[Roca i Cabarrocas 07] Pere Roca i Cabarrocas, Th Nguyen-Tran, Y Djeridane, A Abramov, Eric Johnson & G Patriarche. *Synthesis of silicon nanocrystals in silane plasmas for nanoelectronics and large area electronic devices.* Journal of Physics D : Applied Physics,, vol. Volume 40, Number 8, no. 8, 04 2007.

[RTE 16] Réseau de transport d'électricité RTE. *Bilan électrique 2015.* 2016. www

[Saitoh 00] T Saitoh, H Hashigami, S Rein & S Glunz. *Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells.* Progress in photovoltaics, vol. 8, pages 537–547, 2000.

[Schlangenotto 74] H. Schlangenotto, H. Maeder & W Gerlach. *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon.* Physica Status Solidi, page 357–367, 1974.

[Schwartz 75] RJ Schwartz & MD. Lammert. *Silicon Solar Cell for high concentration application.* Proceedings of the IEEE International Electron Devices Meeting, pages 350–352, 1975.

[Shockley 61] William Shockley & Hans-Joachim Queisser. *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells.* Journal of Applied Physics, vol. 32, pages 510–519, 1961.

[Sinton 96a] R A Sinton & A. Cuevas. *Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data.* Applied Physics Letters, 1996,, vol. 69, no. 17, pages 2510–2512, 1996.

[Sinton 96b] R A Sinton, A Cuevas & M Stuckings. *Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cellmaterial and device characterization.* Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 1996.

[Smith 63] K Smith, H Gummel, C Bode J Cuttriss & W Nielsen R et Rosenzweig. *The solar cells and their mounting.* The Bell System Technical Journal,, vol. 42, page 1765–1816, 1963.

[Spear 75] P. G. Spear W. E. et Lecomber. *Substitutional doping of amorphous silicon.* Solid State Communications, vol. 117, page 1193, 1975.

[Street 80] R.A Street & D.K Biegelsen. *Luminescence and ESR studies of defects in hydrogenated amorphous silicon.* Solid State Communications, vol. 33, no. 12, pages 1159 – 1162, 1980. www

[Street 81] R. A. Street, D. K. Biegelsen & J. C. Knights. *Defect states in doped and compensated a-Si : H.* Physical Review B, vol. 24, pages 969–984, Jul 1981. www

[Street 82] R. A. Street. *Doping and the Fermi Energy in Amorphous Silicon.* Physical Review Letters, vol. 49, pages 1187–1190, Oct 1982. www

[Street 91] R. A. Street. Hydrogenated amorphous silicon. Cambridge Solid State Science Series, 1991.

[Stutzmann 87] M. Stutzmann, D. K. D. K. Biegelsen & R. A. Street. *Detailed investigation of do- ping in hydrogenated amorphous silicon and germanium.* Physical Review B, vol. 35, no. 11, page 5666–5701, 04 1987.

[Stutzmann 89a] M Stutzmann. *The defect density in amorphous silicon.* Philosophical Magazine Part B, vol. 60, no. 4, pages 531–546, 1989. www

[Stutzmann 89b] Martin Stutzmann & David K. Biegelsen. *Microscopic nature of coordination defects in amorphous silicon.* Physical Review B, vol. 40, no. 14, page 9834–9840, 1989.

[Stutzmann 92] Martin Stutzmann. *A comment on thermal defect creation in hydrogenated amorphous silicon.* Philosophical Magazine Letters, vol. 66, no. 3, pages 147–150, 1992. www

[Sze 07] S. M. Sze & Kwok K. Ng. Physics of semiconductor devices. John Wiley & Sons, 3ème édition edition, 2007.

[Taguchi 14] Mikio Taguchi, Ayumu Yano, Satoshi Tohoda, Kenta Matsuyama, Yuya Nakamura, Takeshi Nishiwaki, Kazunori Fujita & Eiji Maruyama. *24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer.* IEEE Journal of photovoltaics, vol. 4, page 96–99, 2014.

[Tauc 67] Jan Tauc. *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.* Materials Research Bulletin, vol. 3, no. 1, pages 37–46, 1967.

[Theye 91] M. L. Theye, L. Chahed, P. Roca I Cabarrocas & K. Zellama. *Studies by photothermal deflection spectroscopy of defect formation in a-Si :H.* Philosophical Magazine Part B, vol. 63, no. 1, pages 143–150, 1991. www

[Varache 12a] R. Varache, J. P. Kleider, W. Favre & L. Korte. *Band bending and determination of band offsets in amorphous/crystalline silicon heterostructures from planar conductance measurements.* Journal of Applied Physics, vol. 112, no. 123717, 2012.

[Varache 12b] Renaud Varache. *Development, characterization and modeling of interfaces for high efficicency silicon heterojunction solar cells.* PhD thesis, Université Paris-Sud et Technical University of Berlin, 2012.

[Wakisaka 91] K. Wakisaka, M. Taguchi, T. Sawada, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi & Y Kuwano. *More than 16doped a-Si/crystalline Si) structure.* Proceddings of the 22nd IEEE PSC, vol. 2, page 897–892, 1991.

[Winer 88] K. Winer, I. Hirabayashi & L. Ley. *Distribution of occupied near-surface band-gap states in a -Si :H.* Phys. Rev. B, vol. 38, pages 7680–7693, Oct 1988. www

[Winer 90] K Winer. *Defect formation in a-Si :H.* Physical Review B, no. 17, page 12150–12161, 1990.

[Wronski 89] C. R. Wronski, S. Lee, M. Hicks & S. Kumar. *Internal photoemission of holes and the mobility gap of hydrogenated amorphous silicon.* Physical Review Letters, vol. 63, no. 13, 1989.

[Yoshikawaa 17] Kunta Yoshikawaa, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu & Kenji Yamamoto. *Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%.* Nature Energy, vol. 2, page 17032, 2017.

[Zhao 99] Jianhua Zhao, Aihua Wang & Martin Green. *24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates.* Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol. 7, page 471–474, 1999.