



Université de Neuchâtel

Institut de microtechnique

Cellules solaires en couches minces de silicium amorphe :
Effets du substrat réflecteur texturé et de la couche intrinsèque
sur le courant photo-généré

Thèse

Présentée à la Faculté des Sciences

Pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

Par

Vanessa Terrazzoni-Daudrix

IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Cellules solaires en couches minces de silicium amorphe:
effets du substrat réflecteur texturé et de la couche
intrinsèque sur le courant photo-généré**

Mme Vanessa TERRAZZONI-DAUDRIX

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel, sur le rapport des membres du jury

MM. A. Shah (directeur de thèse), H.P. Herzig,
R. Deschenaux, M. Vanecek (Prague CZ)
et A. Hadjadj (Reims F)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 19 mai 2004

La doyenne:



Martine Rahier

Sommaire

1	Introduction	1
2	Matériaux et méthodes.....	5
2.1	Les cellules solaires.....	5
2.1.1	Description des cellules.....	5
2.1.2	Fonctionnement.....	7
2.1.3	Dégradation du a-Si:H.....	9
2.2	Méthodes.....	10
2.2.1	Traitements de surface et dépôts	10
2.2.2	Caractérisations	12
3	Effet de la température de dépôt sur l'efficacité des cellules solaires	25
3.1	Motivations.....	25
3.2	Etude des couches intrinsèques de a-Si:H.....	26
3.2.1	Vitesse de dépôt du a-Si:H	26
3.2.2	Contenu en hydrogène et porosité des couches de a-Si:H	27
3.2.3	Transport électronique dans les couches de a-Si:H.....	28
3.2.4	Coefficient d'absorption $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)}$ et bande interdite du a-Si:H.....	30
3.2.5	Facteur de mérite " $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)} \times \mu^0 \tau^0$ "	32
3.2.6	Conclusions concernant les couches de a-Si:H	32
3.3	Effet de la température de dépôt et de la dilution H ₂ dans le plasma sur les performances des cellules.....	34
3.3.1	Introduction	34
3.3.2	Reproductibilité des performances des cellules	35
3.3.3	Performances des cellules solaires avant dégradation.....	36
3.3.4	Performance des cellules solaires après dégradation	37
3.3.5	Dégradation	39
3.3.6	Comparaison entre les propriétés des couches intrinsèques et des cellules dans lesquelles elles ont été incorporées.	41
3.4	Conclusions du chapitre 3.....	47

3.5	Perspectives	48
4	Les substrats réflecteurs texturés.....	49
4.1	Introduction	49
4.2	Théorie.....	50
4.2.1	Réflexion spéculaire, réflexion diffuse et diffraction.....	50
4.2.2	Théorie scalaire de la lumière	52
4.2.3	Absorption de la lumière dans le matériau.....	53
4.3	Les substrats.....	55
4.3.1	Présentation schématique des différents substrats	55
4.3.2	Fabrication des différentes catégories de substrats	56
4.3.3	Mesures	62
4.4	Les cellules solaires.....	72
4.4.1	Précision de mesure du paramètre "gain en J_{sc} "	72
4.4.2	Conformité de la texture de l'interface "silicium/contact avant" avec celle du substrat	74
4.4.3	Gain en courant : résultats.....	76
4.5	Interprétation des résultats	82
4.5.1	Les substrats	82
4.5.2	Les cellules solaires.....	86
4.6	Conclusions du chapitre 4.....	99
5	Conclusion générale.....	101
6	Perspectives.....	105

Résumé

Les buts de ce travail de thèse sont, tout d'abord, de comparer les efficacités stabilisées des cellules en a-Si:H déposées à différentes températures comprises entre 190°C et 325°C, deuxièmement, d'augmenter leur courant de court-circuit (J_{sc}) en utilisant des substrats rugueux réflecteurs et diffuseurs de lumière, et troisièmement, d'examiner différentes méthodes pour caractériser la couche intrinsèque et le substrat avant leur incorporation dans les cellules.

Ainsi, des cellules solaires en couches minces de silicium amorphe (a-Si:H) ont été déposées dans la configuration n-i-p par la technique de dépôt chimique assisté d'un plasma haute fréquence (VHF-PECVD). L'épaisseur des cellules a été maintenue inférieure à un demi-micron et différentes catégories de substrats ont été utilisées pour cette étude.

Dans un premier temps, deux paramètres de dépôt (température et rapport des flux des gaz précurseurs SiH_4 sur H_2) ont systématiquement été variés pendant la fabrication du matériau intrinsèque. Les couches déposées sur verre ont été caractérisées dans l'air et ensuite incorporées dans les cellules. Ce travail a montré que la largeur de la bande interdite (E_{gap}) du a-Si:H augmente lorsque la température diminue. De plus, les cellules déposées à 275°C ont une efficacité stabilisée plus élevée que celle des cellules déposées à plus basse température. Les valeurs d'efficacité plus faibles à 190°C sont directement liées aux plus faibles courants J_{sc} photo-générés, ce dernier étant corrélé avec les variations de la largeur de la bande interdite du a-Si:H mentionné ci-dessus.

Ensuite, des substrats réflecteurs et diffuseurs, réalisés à partir d'une couche métallique et d'une couche d'oxyde transparent conducteur avec différentes rugosités, ont été fabriqués sur verre et sur PolyEthyleneTerephtalate (PET). Différents procédés, c'est-à-dire différentes méthodes de traitement de surface et de dépôt, conduisant à quatre catégories de textures aléatoires et une texture périodique ont été étudiés. Les échantillons ont été caractérisés dans l'air par spectrophotométrie et par Microscopie à Force Atomique (AFM), avant d'être incorporés dans des cellules solaires en a-Si:H d'épaisseur 250nm.

Concernant la morphologie des différents types de textures, la forme de cette dernière dépend de la catégorie de substrat considérée. Les dimensions varient entre 0.5 μ m et 2 μ m pour les périodes moyennes et entre 60nm et 350nm pour les hauteurs moyennes. Tous les substrats testés ont conduit à une augmentation du courant J_{sc} généré par les cellules. Néanmoins, les plus performants, pour lesquels le courant J_{sc} est augmenté de 20%, ont une rugosité RMS proche de 55nm et des hauteurs moyennes proches de 180nm. De plus, dans le cas des

substrats dont la rugosité RMS est inférieure à 60nm, le rapport hauteur moyenne sur période moyenne s'est révélé être un paramètre important pour augmenter le J_{sc} des cellules : en effet, ce dernier augmente avec le rapport et atteint son maximum pour une valeur de 0.2 environ.

Concernant les propriétés optiques mesurées dans l'air, elles dépendent à la fois de la forme et de la taille des textures ; en effet, la rugosité RMS et le facteur de Haze (c'est-à-dire le rapport entre le coefficient de réflexion diffuse et coefficient de réflexion total) sont corrélés seulement si les différentes catégories de substrats sont considérées séparément. Dans ce cas, une relation entre ces deux paramètres peut être définie et la rugosité RMS, qui a un effet significatif sur le courant de court circuit J_{sc} généré par les cellules, peut être estimée à partir des mesures optiques.

Summary

The goals of this thesis work are threefold: First, to compare the stabilized efficiency of a-Si:H solar cells deposited at different temperature between 190°C and 325°C, second, to increase their short circuit currents (J_{sc}) by using reflecting and rough light-scattering substrates, and third, to investigate methods for characterizing the intrinsic material and the substrates before their incorporation into cells.

Therefore, thin-film amorphous silicon (a-Si:H) solar cells were deposited by Very High Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (VHF-PECVD) in the n-i-p configuration and on different categories of substrates. Their thickness was set below half a micron.

Two deposition parameters (temperature and ratio of the precursor gas SiH_4 over H_2) have first been systematically varied during the fabrication of the intrinsic material. The layers deposited on glass were characterized in air and then incorporated into cells. This work has shown that the optical band-gap energy values (E_{gap}) of the material deposited on glass increase when the temperature decreases. Furthermore, cells deposited at 275°C have higher stabilized efficiencies than those deposited at 190°C: the lower value of efficiency at 190°C is the consequence of the lower J_{sc} generated by cells deposited at this temperature, the latter being correlated with the higher optical band-gap energy value (E_{gap}) mentioned above.

Second, light scattering and reflecting substrates, consisting of metal and TCO layers with different roughness, were fabricated on glass and PolyEthyleneTerephtalate (PET). Different processes i.e. different deposition and surface treatment methods, leading to four different categories of randomly textured surfaces have been investigated. The samples were characterized in air by Optical Spectrometry and by Atomic Force Microscopy (AFM), before being incorporated into 250nm thick a-Si:H solar cells.

Concerning the morphology of the substrate roughness, each category of surface exhibits constant texture shapes of varying dimensions, which are contained between 0.5 μm et 2 μm for the average periods of surface texture and between 60nm and 350nm for their average heights. All the tested substrates led to an increase in the short-circuit current J_{sc} generated by the cells. Nevertheless, the most performing ones, for which J_{sc} is enhanced to around 20%, exhibit RMS roughness close to 55nm and average heights close to 180nm. Furthermore, for the substrates which RMS roughness is inferior to 60nm, the ratio of the average height on the average period appears being an important parameter for increasing the cell J_{sc} : indeed, the latter increases with the ratio and reaches its maximum value near 0.2.

Concerning the optical properties measured in air, they depend both on the shape and size of the textures; Indeed, RMS roughness and Haze factors (i.e. ratio between scattered and total reflectivity) are correlated only if the different categories of substrates are considered separately. In this case, a relation between both parameters could be defined and the RMS roughness, which has a significant effect on the short-circuit current J_{sc} generated by the cells, can be estimated from the optical measurements.

1 Introduction

L'évolution des activités humaines au cours du 20^{ème} siècle a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Au jour d'aujourd'hui, ce sont les sources d'énergies fossiles qui sont les plus exploitées, entraînant pollutions, réchauffement de la planète et disparition de la couche d'ozone. Le phénomène est d'autant plus inquiétant que tous les modèles s'accordent à dire que, si rien n'est fait, les émissions de gaz à effet de serre pourraient tripler d'ici 2050 et entraîneraient des problèmes d'environnement dramatiques pour les prochaines générations.

Dans ce contexte, certains pays industrialisés comme les pays de l'Union Européenne et la Suisse, certains organismes et individus tentent de développer la conscience énergétique des populations ainsi que de promouvoir les énergies renouvelables dont fait parti le photovoltaïque.

L'énergie du soleil a l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité non limitée et les cellules solaires sont un des principaux moyens de récupérer cette énergie puisqu'elles sont capables de convertir directement la lumière du soleil en électricité sans quasiment générer de pollution. De plus, les panneaux photovoltaïques s'intègrent très bien aux éléments de construction existants (façades, toits, isolations phoniques) et peuvent facilement être raccordés au réseau pour bénéficier du courant qu'ils produisent.

Cependant, pour s'imposer dans nos pays grands consommateurs d'énergie, l'électricité photovoltaïque doit encore être rendue économiquement plus compétitive car actuellement, en Suisse par exemple, l'électricité du réseau (provenant pour 58% des centrales hydrauliques et 38% des centrales nucléaires) est vendue environ 23 centimes/kWh contre environ 1CHF/kWh pour le photovoltaïque.

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux procédés de fabrication et des matériaux meilleur marché permettant d'optimiser la structure des cellules solaires pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Grâce à ces efforts, le marché est aujourd'hui très prometteur et enregistre déjà une croissance de la production mondiale avoisinant 33% pour l'année 2002 (Observ'ER 2003)(Figure 1)

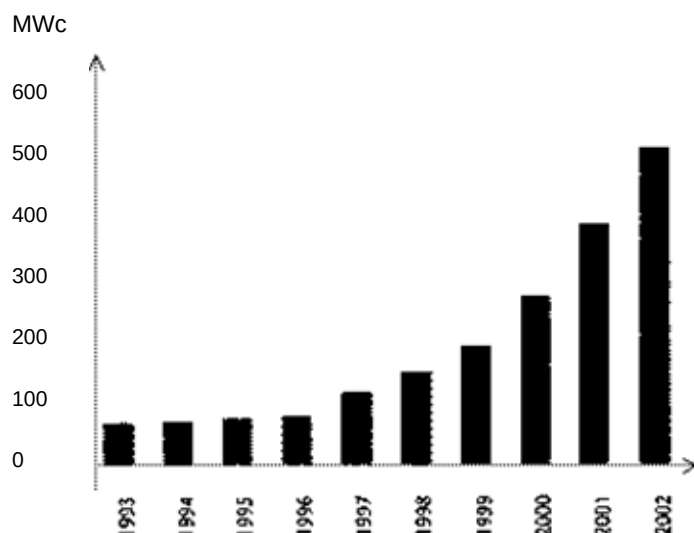


Figure 1 : Evolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques en MWc (Observ'ER 2003)

Dans le cadre de ce travail, le matériau utilisé pour la fabrication des cellules solaires est le silicium : il présente plusieurs avantages :

- il n'est pas toxique,
- il est l'un des principaux constituants de l'écorce terrestre (27% en masse) ce qui en fait un matériau inépuisable.

Les modules photovoltaïques en silicium cristallin (c-Si) sont actuellement les plus commercialisés (Figure 2) car ils permettent d'atteindre des rendements intéressants de l'ordre de 15% (rendement proche de 25% en laboratoire).

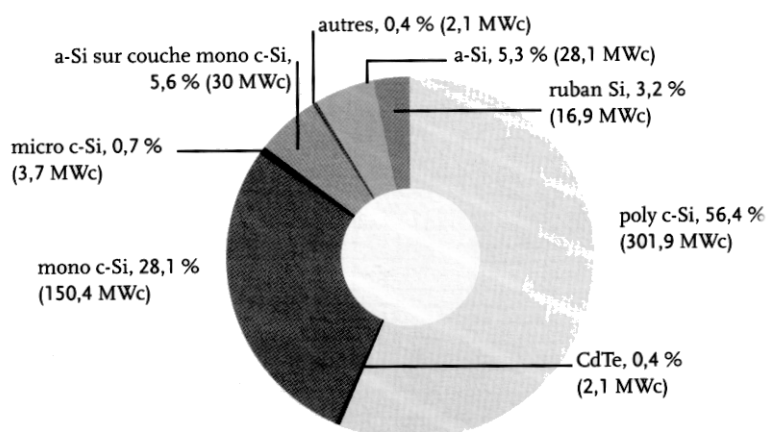


Figure 2 : Parts de marché des différentes technologies photovoltaïques en 2002 (Observ'ER 2003)

Toutefois, les hautes températures requises, les nombreuses étapes de fabrication et la quantité de matière première hautement purifiée nécessaires entraînent des coûts élevés (Green 1998).

Les modules photovoltaïques déposés en couches minces de silicium sont beaucoup plus économiques :

- Ils sont fabriqués par dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un plasma (PECVD) sur une large variété de substrats tels que le verre, des films métalliques ou plastiques.
- Ils sont beaucoup moins gourmands en matière première puisque les cellules ainsi fabriquées ont des épaisseurs comprises entre $0.5\mu\text{m}$ (cellules en silicium amorphe hydrogéné) et $2\mu\text{m}$ (cellules en silicium microcristallin hydrogéné ou cellules micromorphes (Meier, Dubail et al. 1994)).
- Les températures de dépôt sont relativement faibles, de l'ordre de 250°C .

Ils peuvent être déposés sur des grandes surfaces comme des plaques de verre de dimension de l'ordre de $100*100\text{mm}^2$ ou des rouleaux de film métalliques ou plastiques de plusieurs centaines de mètres. VHF-Technologies, entreprise créée par des anciens collaborateurs de notre groupe avec qui nous avons collaboré pour la réalisation de ce travail, ainsi que des grandes entreprises telles que Uni-solar, Mitshubishi, Canon, Kaneka, RWE Schott Solar commercialisent déjà de tels modules. Aujourd'hui, l'efficacité des modules en silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) commercialisés est de l'ordre de 6.5%. Par ailleurs, l'entreprise japonaise Kaneka a commencé la fabrication de modules tandem micromorphes dont les rendements sont très prometteurs : en effet, un de leur module prototype est actuellement testé par notre groupe et un rendement de 8% a été mesuré après trois années d'utilisation dans les conditions climatiques de notre région.

Ce rapport de thèse concerne l'étude en laboratoire de cellules solaires en a-Si :H déposées par PECVD. Le but de ce travail est d'augmenter l'efficacité de cette catégorie de cellule solaire tout en testant la possibilité de les fabriquer sur des substrats meilleur-marché à plus basse température.

Dans un premier temps, les différentes techniques utilisées pour la fabrication et la caractérisation de ces cellules seront présentées. Ensuite, l'efficacité des cellules sera étudiée en fonction de la température de dépôt et de la concentration relative des gaz précurseurs pendant la fabrication de la couche intrinsèque. Pour finir, différentes catégories de substrats plats et texturés, déposés sur verre et sur PET, vont être caractérisés et testés dans les cellules. Les courants générés par les cellules réalisées sur ces différents substrats seront comparés.

2 Matériaux et méthodes

Ce chapitre décrit dans un premier temps la structure et les principales étapes du fonctionnement des cellules solaires déposées en couches minces. Ensuite, seront présentés le principe de la technique de dépôt chimique assistée d'un plasma haute fréquence (VHF-PECVD) ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

2.1 Les cellules solaires

Ce chapitre a pour but, tout d'abord, de présenter les cellules solaires réalisées pour ce travail c'est à dire leur configuration, les matériaux utilisés et leurs épaisseurs. Ensuite, le principe de fonctionnement des cellules sera brièvement exposé et pour finir, les principales possibilités pour augmenter le courant des cellules solaires seront définies.

2.1.1 Description des cellules

Contrairement aux cellules photovoltaïques conventionnelles en silicium cristallin dont la structure est celle d'une diode p-n, les cellules solaires déposées en couches minces de a-Si:H ou $\mu\text{c-Si:H}$ sont obligatoirement des jonctions n-i-p (*Figure 3*). Ceci est dû à la qualité des matériaux déposés en couches minces qui diminue avec le dopage et qui ne permet alors plus la diffusion des charges électriques vers les contacts comme dans le cas des cellules en c-Si.

Dans les jonctions n-i-p, le seul matériau actif du point de vue de l'effet photovoltaïque est le matériau intrinsèque (i) dans lequel les couches dopées n et p établissent un champ permettant d'extraire les charges électriques (chapitre 2.1.2).

N.B. Ce rapport concerne essentiellement l'étude des cellules en a-Si:H : les cellules en $\mu\text{c-Si:H}$ seront seulement mentionnées à titre comparatif.

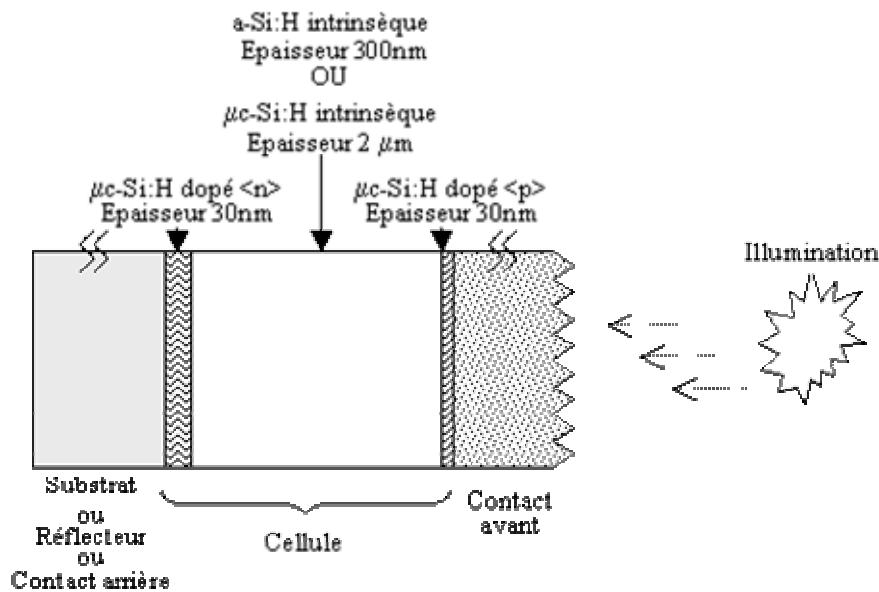


Figure 3: Représentation schématique des cellules solaires déposées en couches minces pour cette étude.

Les cellules solaires réalisées pour cette étude sont des cellules en a-Si:H et peuvent schématiquement être scindées en trois parties :

- Le substrat ou réflecteur/contact arrière. Les cellules sont déposées sur un substrat rigide (acier inoxydable ou verre) ou flexible (plastique) qui est ensuite recouvert d'un dépôt métallique (Ag ou Al) et d'un oxyde transparent conducteur (ZnO) afin d'obtenir des surfaces réfléchissantes plus ou moins rugueuses.
- La cellule. Trois dépôts de silicium sont réalisés successivement sur le substrat. Dans le cas de cette étude, la configuration n-i-p a été choisie car elle permet de réaliser les cellules sur une grande variété de substrats différents transparents ou opaques. Dans cette configuration, la couche en $\mu\text{c-Si:H}$ dopée n (épaisseur $\sim 30\text{nm}$), la couche intrinsèque en a-Si:H (épaisseurs environ égales à 300nm) puis la couche microcristalline dopée p (épaisseur $\sim 30\text{nm}$) sont successivement déposées.
- Le contact avant. Dans le cadre de cette étude, il s'agit d'une couche de ZnO d'épaisseur environ $2\mu\text{m}$ déposée par LPCVD. L'épaisseur de $2\mu\text{m}$ permet d'obtenir un dépôt ayant à la fois des propriétés électriques (conductivité) et optiques (transmission) suffisantes pour permettre le bon fonctionnement des cellules.

2.1.2 Fonctionnement

2.1.2.1 Principe

Les étapes successives lors du fonctionnement d'une cellule solaire déposée en couche mince sont les suivantes :

- La lumière et donc les photons entrent dans la cellule par le contact avant et la couche de silicium dopée p avant d'atteindre la couche de silicium intrinsèque.
- Les photons dont l'énergie est suffisante, c'est à dire supérieure ou environ égale à l'énergie de la bande interdite (E_{gap}), sont absorbés dans la couche de silicium intrinsèque. L'énergie des photons permet à un électron de passer d'un état de la bande de valence à un état de la bande de conduction (propriétés des matériaux semi-conducteurs) : une paire électron-trou est ainsi créée. Grâce au champ électrique généré par les couches dopées dans la couche intrinsèque, la charge négative est attirée vers la couche dopée n et la charge positive est attirée vers la couche dopée p.
- Dans le cas où ces charges ont une mobilité (μ) et un temps de vie (τ) assez longs pour atteindre les contacts avant et arrière, elles sont collectées pour générer le courant.

Dans le cas contraire, on parle de recombinaison des porteurs libres.

Par conséquent, les photons sont d'abord absorbés, des porteurs libres (ou paires électrons-trous) sont générés. Un certain nombre d'entre eux sont collectés et participent au courant J_{sc} généré par la cellule. Pour augmenter le courant J_{sc} généré par les cellules solaires, il faut augmenter le nombre de photons absorbés et/ou améliorer la collection des électrons et des trous.

2.1.2.2 Absorption

L'intensité de la lumière absorbée (I) après une distance x parcourue par les photons dans un matériau vérifie l'équation ci-dessous : plus le produit $\alpha(\lambda) \times x$ est grand, plus l'intensité de lumière absorbée est grande.

$$I(\lambda, x) = I_0(1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot x}) \quad \text{Eq. 1}$$

avec $\alpha(\lambda)$ =coefficient d'absorption du matériau pour une longueur d'onde λ ,
 x =distance parcourue par les photons dans le matériau, I =intensité de la lumière absorbée à une profondeur x , I_0 =intensité de la lumière au moment de son entrée dans le matériau.

Par ailleurs, les coefficients d'absorption $\alpha(\lambda)$ des siliciums amorphes, microcristallins, et cristallins dépendent de l'énergie des photons incidents considérés (*Figure 4*).

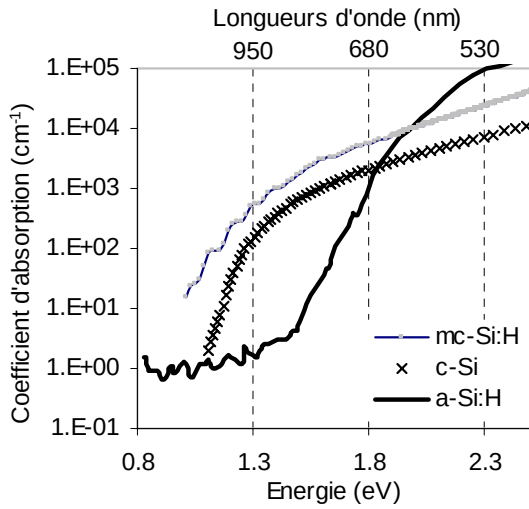


Figure 4 : Coefficients d'absorption des siliciums amorphe, micro-cristallin et cristallin représentés en fonction de l'énergie des photons incidents et de leur longueurs d'onde considérées dans l'air (λ_{air})

Trois domaines différents peuvent être différenciés :

- $E_{ph} \geq E_{lim}^+$. Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ est élevé et la lumière est rapidement absorbée par le matériau. E_{lim}^+ est de l'ordre de 2eV pour le silicium amorphe.
- $E_{ph} \leq E_{lim}^-$. Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ est très faible et la quasi-totalité de la lumière est transmise par le matériau. E_{lim}^- est de l'ordre de 1eV pour le a-Si :H.
- $E_{lim}^- < E_{ph} < E_{lim}^+$. Il s'agit de la zone de transition entre les deux domaines précédents appelée "seuil d'absorption".

Les énergies pour lesquelles ce seuil d'absorption est observé dépendent de E_{gap} du matériau. En effet, le a-Si :H ayant une bande interdite d'environ 1.75eV, le seuil d'absorption est observé pour des énergies comprises entre 1.4eV et 2eV. Dans le cas du μc -Si:H, E_{gap} est d'environ 1.1eV et le seuil d'absorption est observé entre 1.1eV et 1.7eV. Dans cette gamme d'énergie, $\alpha(\lambda)$ augmente lorsque le E_{gap} du matériau diminue selon l'Eq. 2 .

$$\alpha(E_{ph}) = \frac{C}{h\nu} (h\nu - E_{gap})^2 \quad \text{Eq. 2}$$

E_{gap} étant l'énergie de la bande interdite du matériau, $\nu = \frac{c}{\lambda_0}$ avec c la vitesse de la

lumière dans le vide égale à 3.10^8 m/s et λ_0 la longueur d'onde dans le vide, $\alpha(E_{ph})$

étant le coefficient d'absorption des photons d'énergie E_{ph} , h étant la constante de Planck égale à $6.62.10^{-34}$ J.s et C étant un coefficient de proportionnalité.

Dans le cadre de ce travail, nous avons considéré des photons dont les longueurs d'onde se situent dans la zone de transition c'est-à-dire $\lambda_{air}=650\text{nm}$ dans le cas des cellules solaires en a-Si:H et $\lambda_{air}=930\text{nm}$ dans le cas des cellules solaires en $\mu\text{c-Si:H}$: en effet, dans ce domaine, le coefficient d'absorption dépend fortement de la bande interdite du matériau ainsi que de distance parcourue par les photons dans celui-ci.

2.1.2.3 Collection des charges électriques

Lorsque les couches p, i, et n sont mises en contact, les porteurs libres dus aux donneurs de la région n et aux accepteurs de la région p diffusent vers la zone intrinsèque sous l'effet du gradient de concentration. Suite à cette diffusion, il apparaît une charge d'espace fixe négative dans la couche p et positive dans la couche n. Il s'établit alors un champ électrique interne qui permet d'atteindre une situation d'équilibre où les flux de porteurs (électrons et trous) s'annulent.

Dans le cas des cellules en a-Si :H, ce champ électrique permet la séparation des porteurs photo-générés dans la région intrinsèque et leur collection. Idéalement, ce champ interne est uniforme. En réalité, le a-Si :H intrinsèque présente des défauts, notamment des liaisons pendantes, qui influencent la collection des charges puisque d'une part, elles se comportent comme des centres de recombinaison et d'autre part, elles peuvent induire une déformation du champ interne qui n'est alors plus uniforme.

2.1.3 Dégradation du a-Si:H

A l'état initial, c'est à dire avant toute exposition du a-Si :H à la lumière, les liaisons pendantes citées dans le chapitre précédent sont passivées ou saturées par les atomes d'hydrogène : elles n'agissent alors pas comme centres de recombinaison. Sous l'effet de la lumière, le a-Si:H se dégrade lentement (effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronsky 1977)) : des liaisons saturées par l'hydrogène sont alors brisées et simultanément de nouvelles liaisons pendantes sont créées. De nouveaux centres de recombinaison apparaissent et la collection des porteur photo-générés diminue.

Cet effet de dégradation a un comportement asymptotique dans le temps et, de plus, il est réversible : si la cellule est recuite à des températures de 100°C à 200°C , les liaisons pendantes créées par l'effet Staebler-Wronski peuvent être passivées.

2.2 Méthodes

2.2.1 Traitements de surface et dépôts

Concernant les substrats réflecteurs texturés, plusieurs méthodes de dépôt telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique, ainsi que la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) ont été employées. De plus, les surfaces des substrats en polymère ont été traitées par exposition à un plasma d'O₂. Ces méthodes ayant été déjà largement décrites dans la littérature (Bunshah 1982; Faÿ 2003), elles ne seront pas développées dans ce rapport. Seuls les paramètres qui ont un effet important sur les propriétés des substrats ont été mentionnés chapitre 4.3.2.

Concernant la partie silicium des cellules, la technique de dépôt chimique assistée d'un plasma haute fréquence (VHF-PECVD) a été utilisée (Heintze and Zedlitz 1993; Kroll, Shah et al. 1997) ; cette technique, pour laquelle les fréquences utilisées sont bien supérieures aux fréquences standards du PECVD, a été développée dans notre institut. Une brève description du principe ainsi qu'une représentation schématique du système de dépôt (*Figure 5*) font l'objet de ce chapitre.

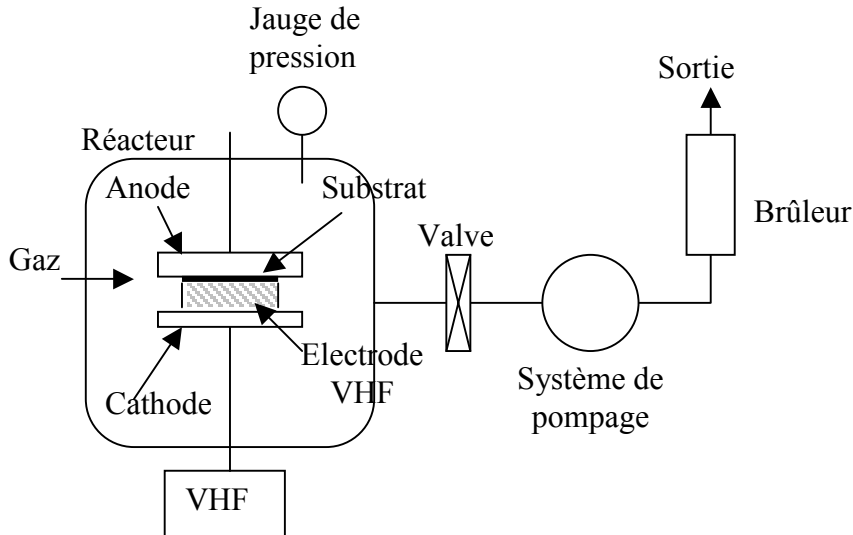


Figure 5: Représentation schématique d'un système de dépôt par VHF-PECVD

Après avoir inséré le substrat dans le réacteur (l'électrode VHF permet d'obtenir un meilleur confinement du plasma), celui-ci est porté sous vide à l'aide d'une pompe primaire puis turbomoléculaire. Lorsqu'une pression de l'ordre de 5.10^{-8} mbar est atteinte, les précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat pour former les différentes couches sont introduits dans la chambre de dépôt. Pour les dépôts intrinsèques, les gaz nécessaires pour la fabrication du

matériau sont le silane (SiH_4) et l'hydrogène (H_2). Pour les couches dopées n et p, de la phosphine (PH_3) et du diborane (B_2H_6) sont respectivement ajoutés. Un plasma est utilisé afin d'apporter l'énergie nécessaire pour le déclenchement de la réaction chimique des précurseurs gazeux sur le substrat qui est également chauffé pour assurer une mobilité et une réactivité suffisante des adatoms sur sa surface. Cette méthode de dépôt par PECVD permet néanmoins de maintenir des températures de dépôt plus faibles que lors d'un procédé conventionnel sans plasma.

Remarque :

Le plasma utilisé pour le PECVD est un plasma froid non-équilibre généré dans un gaz par un champ électrique haute fréquence à basse pression. Ceci signifie que les gaz précurseurs sont ionisés en électrons et ions dans un champ haute fréquence : les électrons qui sont considérablement plus légers que les autres espèces sont rapidement accélérés pour atteindre des hautes énergies. Grâce à leur faible masse, ils n'augmentent pas la température du plasma. Les ions, plus lourds, avec leur inertie plus grande ne peuvent pas répondre au changement rapide de direction du champ. Par conséquent, leur température et donc la température du plasma reste faible. Les électrons avec une haute énergie rentrent en collision avec les molécules du gaz précurseur ce qui permet, d'une part, de dissocier et générer des espèces réactives, et d'autre part, d'initier les réactions chimiques.

Six différents paramètres de dépôt peuvent être contrôlés :

- la concentration relative des gaz précurseurs. Pour cette étude, on parlera de dilution H_2 définie comme le rapport des flux de H_2 (ϕ_{H_2}) et SiH_4 (ϕ_{SiH_4}),
- le flux total des gaz précurseurs (ϕ_{tot}),
- la fréquence du champ électrique (f). Dans le cadre de ce travail, la fréquence du plasma est de 70MHz c'est-à-dire supérieure à la fréquence standard de 13.56MHz utilisée habituellement pour les dépôts par PECVD.
- la puissance RF fournie au plasma (P),
- la pression des gaz précurseurs (p),
- la température du substrat pendant le dépôt (T_s). Les valeurs mentionnées dans ce rapport sont les valeurs affichées. Ce paramètre T_s a cependant été mesuré : la valeur affichée est très proche de la température réelle du substrat juste avant le dépôt (écart de 10°C maximum).

L'avantage de la méthode de dépôt par PECVD est de permettre la fabrication des couches de a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$ à des températures suffisamment basses pour pouvoir utiliser des substrats tels que les polymères thermoplastiques (PE, PET par exemple) qui ne supportent pas les hautes températures. De plus, les problèmes de contamination dus essentiellement à l' O_2 résiduel dans le réacteur, de diffusion des dopants, ainsi que de tensions mécaniques aux interfaces entre deux matériaux sont minimisés.

2.2.2 Caractérisations

Dans ce chapitre, les différentes méthodes utilisées pour caractériser les substrats réflecteurs texturés, les couches intrinsèques des cellules et les cellules elles-mêmes vont être décrites. Tout d'abord, les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés optiques, structurales et électriques seront présentées. Ensuite, le principe de la microscopie à force atomique (AFM) et la définition des différents paramètres utilisés pour caractériser la morphologie des substrats réflecteurs seront décrits. Pour finir, les méthodes de caractérisation utilisées pour déterminer les performances des cellules seront brièvement rappelées.

2.2.2.1 Propriétés optiques

Dans le cadre de ce travail, la spectrophotométrie (UV-Vis-IR) a été utilisée afin de mesurer les coefficients de transmission (Eq. 3) et de réflexion (Eq. 4) des différents échantillons. Le modèle du spectrophotomètre employé est le Lamda 900 commercialisé par Perkin Elmer.

Les échantillons mesurés sont des couches de a-Si:H, non-rugueuses, d'épaisseur $1\mu\text{m}$ déposées sur verre ou des substrats réflecteurs de rugosité variable. Pour ces derniers, une sphère d'intégration a été utilisée afin de pouvoir déterminer le rapport entre les coefficients de réflexion diffuse et de réflexion spéculaire définis au chapitre 4.2.1.

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{Eq. 3}$$

$T(\lambda)$ étant le coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde des photons, I_T étant l'intensité de la lumière transmise et I_0 étant l'intensité lumineuse incidente sur l'échantillon.

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{Eq. 4}$$

$R(\lambda)$ étant le coefficient de réflexion pour une longueur d'onde donnée, I_R étant l'intensité de la lumière réfléchie et I_0 étant l'intensité de la lumière.

Les valeurs $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ obtenues à partir des couches de a-Si:H ont été utilisées pour calculer les coefficients d'absorption $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})}$ et les valeurs de E_{gap} .

Coefficient d'absorption du a-Si :H

A partir des coefficients de transmission et réflexion des couches de a-Si:H, les coefficients d'absorption ont été calculés dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 500nm et 700nm.

Dans la région des fortes absorptions ($\lambda_{\text{air}} < 600\text{nm}$), les photons ne traversent qu'une fois le dépôt de a-Si:H avant d'être totalement absorbés. Dans cette gamme de longueurs d'onde, le spectre de transmission ne présente pas d'interférence et le coefficient d'absorption peut directement être obtenu pour une longueur d'onde donnée à partir des coefficients de transmission et réflexion mesurés (Eq. 5):

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \times \ln \frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad \text{Eq. 5}$$

où d est l'épaisseur de la couche, $R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ sont les coefficients de réflexion et transmission pour une valeur donnée de longueur d'onde.

Pour des longueurs d'onde comprises entre 600nm et 700nm, les photons sont moins rapidement absorbés que dans le cas précédent : ils sont réfléchis plusieurs fois aux interfaces air/a-Si:H et a-Si:H/verre et traversent donc plusieurs fois le dépôt. Par conséquent, pour calculer le coefficient d'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde, les coefficients de réflexion aux deux interfaces ($R_{\text{air/a-Si:H}}(\lambda)$ et $R_{\text{a-Si:H/verre}}(\lambda)$) doivent être pris en compte. Dans ce cas, l'Eq. 5 n'est plus valable et l'Eq. 6 doit être appliquée.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \frac{(-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC})}{2A} \quad \text{Eq. 6}$$

où d est l'épaisseur de la couche, $A = R_{\text{air/a-Si:H}}(\lambda) * R_{\text{a-Si:H/verre}}(\lambda) * T(\lambda)$, $B = (1 - R_{\text{air/a-Si:H}}(\lambda))(1 - R_{\text{a-Si:H/verre}}(\lambda))$, $C = -T(\lambda)$.

Les coefficients de réflexion $R_{\text{air/a-Si:H}}(\lambda)$ et $R_{\text{a-Si:H/verre}}(\lambda)$ ont été déterminés à partir des équations de Fresnel, l'indice de réfraction $n(\lambda)$ du a-Si:H vérifiant la formule ci-dessous (Poruba, Fejtar et al. 2000):

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2 - 0.028} \quad \text{Eq. 7}$$

où n_1 et n_2 sont des constantes propres au a-Si:H déterminées expérimentalement, λ est la longueur d'onde considérée dans l'air, 0.028 est une constante choisie arbitrairement indépendante de matériau.

Bande interdite du a-Si:H ou E_{gap}

Les valeurs de E_{gap} ont été calculées selon la méthode de Tauc (Tauc, Grigorovici et al. 1966) pour des longueurs d'onde comprises entre 500nm et 700nm.

2.2.2.2 Structure chimique

La structure chimique des couches de a-Si:H a été déterminée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'appareil utilisé est un Perkin Elmer FT-IR 1720X. Un spectre d'absorption typique du a-Si:H a été représenté ci-dessous.

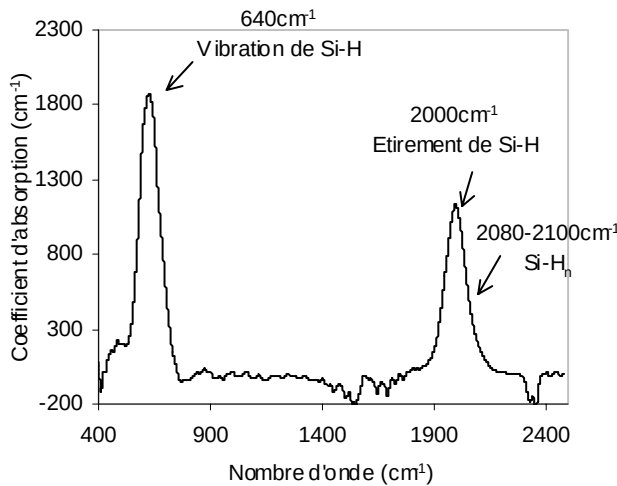


Figure 6 : Spectre d'absorption IR d'une couche de a-Si:H déposée sur une tranche de silicium cristallin.

La spectrométrie FTIR permet de déterminer (Shanks, Fang et al. 1980):

- La concentration d'atomes d'hydrogène (N_H) dans le matériau.

Selon H. Shanks et al, la surface du pic d'absorption observé pour un nombre d'onde égal à 640cm^{-1} (*Figure 6*) peut être utilisée pour déterminer la concentration en hydrogène dans le matériau, selon l'Eq. 8.

$$N_H (\text{cm}^{-3}) = A I_{640} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\text{avec } I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

A étant une constante égale à $1.6 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-2}$, $\alpha(\omega)$ le coefficient d'absorption mesuré en fonction du nombre d'onde.

- Le facteur de microstructure (R) du matériau.

Il peut être calculé à partir des pics d'absorption observés pour les nombres d'onde 2000cm^{-1} et 2080cm^{-1} selon l'Eq. 9 :

$$R = \frac{I_{2080}}{I_{2080} + I_{2000}} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec I_{2080} représentant la surface du pic d'absorption dû aux liaisons multiples Si-H_x et I_{2000} la surface du pic d'absorption dû aux liaisons Si-H.

Ces deux pics sont respectivement reliés aux liaisons monohydrides (Si-H) et multi-hydrides (Si-H₂ ou Si-H₃) du matériau. Plus R est petit, plus le nombre de liaisons multi-hydrides est faible et plus son potentiel pour les cellules solaires est fort. En effet, ces liaisons étant facilement brisées car peu stables d'un point de vue énergétique, elles génèrent un matériau qui dégrade beaucoup à la lumière (effet Staebler-Wronski). Ces liaisons multi-hydrides sont de plus favorables à l'apparition de micro-vides qui rendent le matériau poreux.

2.2.2.3 Propriétés électriques

Pour un matériau semi-conducteur idéalement intrinsèque, c'est-à-dire avec le niveau de Fermi positionné au milieu du gap, les propriétés de transport électronique d'une couche peuvent être évaluées à partir de sa photoconductivité (σ_{ph}). L'Eq. 10 définit σ_{ph} en fonction de la mobilité et du temps de vie des porteurs majoritaires et minoritaires.

$$\sigma_{ph} = eG(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \quad \text{Eq. 10}$$

μ_n et μ_p sont les mobilités respectives des électrons et des trous, τ_n et τ_p leurs temps de vie, G le taux de génération des porteurs.

Cependant, N. Beck a montré que σ_{ph} seul n'était pas adapté pour caractériser le transport électronique des couches de a-Si:H déposées par PECVD (Beck, Wyrsh et al. 1996). En effet ce matériau n'est pas totalement intrinsèque à cause d'impuretés (oxygène) incorporées non-intentionnellement qui agissent comme dopant type n et donc sur le niveau de Fermi du matériau. σ_{ph} n'étant pas indépendant du niveau de Fermi, il augmente avec la concentration d'impuretés.

Le produit normalisé "mobilité×temps de vie" ($\mu^0\tau^0$) des porteurs (électrons et trous) générés dans le matériau a donc été introduit : il est calculé de telle façon qu'il ne dépend pas du niveau de Fermi. Il combine $\mu_n\tau_n$ déterminé à partir d'une mesure de photoconductivité et $\mu_p\tau_p$ évalué à partir de la longueur ambipolaire (L_{amb}) mesurée par la technique du réseau de porteurs stationnaires (SSPG) $\mu^0\tau^0$ est défini selon l'équation suivante :

$$\mu^0\tau^0 = \frac{\sigma_{ph}}{eG} \times \frac{1}{z} \quad \text{Eq. 11}$$

σ_{ph} étant la photoconductivité, G le taux de génération des porteurs environ égale à $10^{21} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, z le facteur de correction qui permet d'obtenir un paramètre indépendant du niveau de Fermi.

Le facteur de correction est défini par l'Eq. 12.

$$z = \frac{\sigma_n^0}{\sigma_n^+} \frac{1}{b} + 1 + \frac{\sigma_p^0}{\sigma_p^-} b \quad \text{Eq. 12}$$

$$\text{avec } \frac{b}{(b+1)^2} = \frac{L_{amb}^2 e^2 G}{kT \sigma_{ph} C}$$

σ_n et σ_p étant les sections efficaces de capture pour les électrons et les trous, L_{amb} la longueur ambipolaire, C un facteur de correction compris entre 1 et 2.

$\mu^0\tau^0$ donne donc une information sur la qualité du matériau en terme de collection des porteurs photo-générés indépendamment de la concentration des impuretés. Rainer Platz (Platz 1999) et Natalie Beck et al (Beck, Wyrsh et al. 1996) ont démontré une corrélation logarithmique entre ce paramètre mesuré sur des couches de a-Si:H fabriquées sur verre et les performances des cellules solaires.

2.2.2.4 Morphologie

Pour caractériser la texture des substrats réflecteurs texturés, des mesures de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées. Dans un premier temps, le principe de cette microscopie va être présenté et ensuite, chaque paramètre utilisé pour caractériser les surfaces sera défini.

2.2.2.4.1 Principe de la microscopie à force atomique (AFM)

La *Figure 7* décrit le fonctionnement d'un AFM commercial type "Vista-100 Scanning Probe Microscope". L'échantillon est placé sur un support mobile dont le mouvement est contrôlé par un système piézo-électrique piloté par un ordinateur. Un micro-levier au bout duquel est placée une fine pointe de Si est positionné au voisinage de la surface à caractériser : pour la mesure, la pointe peut être statiquement en contact avec la surface (mode de contact) ou vibrer à quelques Angströms de cette dernière (mode non-contact). Le principe de l'AFM est de mesurer les forces inter-atomiques (forces de Van der Waals) entre les atomes de la surface et l'extrémité de la pointe. En fonction de cette force, le micro-levier va se déformer (torsion et flexion) et les déformations sont mesurées par la déflection d'un faisceau laser qui est réfléchi sur son extrémité. Le détecteur utilisé est une photodiode à quatre quadrants qui permet de mesurer la flexion (déformation dans le plan perpendiculaire au micro-levier) et la torsion du micro-levier.

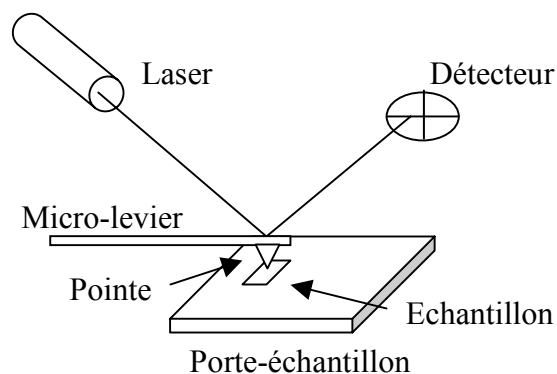


Figure 7: Représentation schématique du fonctionnement de la microscopie AFM.

Il existe deux modes de fonctionnement :

- Le mode de contact. Pendant le balayage de l'échantillon par la pointe, une boucle de réglage permet d'ajuster la position verticale du micro-levier de manière à maintenir sa flexion (due à la force d'interaction pointe-échantillon) constante. La tension

appliquée au système piézo-électrique, nécessaire pour maintenir la flexion du micro-levier constante lorsqu'il se déplace sur l'échantillon, constitue alors le signal utilisé pour l'imagerie de la topographie de la surface.

- Le mode non-contact. Dans ce cas, le micro-levier vibre, via une modulation périodique de la tension appliquée au piézo-électrique. La fréquence d'excitation appliquée au piézo-électrique est proche de la fréquence de résonance du micro-levier. Dans ces conditions, une faible modification de la force agissant sur la pointe modifie notablement l'amplitude du mouvement de cette dernière. Lors de la mesure, cette amplitude, c'est-à-dire la distance entre la surface et la pointe, est maintenue constante et le signal utilisé pour l'imagerie de la topographie est mesuré optiquement par la déflexion du faisceau laser.

2.2.2.4.2 Définition des paramètres

Pour chaque substrat, la rugosité RMS, les hauteur et période moyennes de la texture ainsi que le facteur de forme vont être définis ci-dessous.

La rugosité RMS

Il s'agit de l'écart type de la distribution des hauteurs des surfaces. Cette quantité est définie selon l'équation ci-dessous :

$$\delta_{\text{RMS}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i,j=1}^N (\xi_{ij} - \bar{\xi})^2} \quad \text{Eq. 13}$$

Où N est le nombre de pixels de l'image numérisée, ξ_{ij} la hauteur de la surface pour le pixel (i,j) et $\bar{\xi}$ la hauteur moyenne de la surface.

Hauteur moyenne

Afin de déterminer les hauteurs moyennes caractéristiques des différentes textures étudiées au cours de ce travail, deux outils statistiques ont été utilisés :

- *La fonction de distribution des amplitudes ou fonction d'Abbott-Firestone* des images obtenues par AFM à partir de surfaces de balayage de dimension 10×10µm. Par définition, cette distribution représente la probabilité pour chaque point de la surface (ou chaque pixel de l'image) de se situer à une hauteur comprise entre z et z+Δz, avec Δz fixe et égal à 21nm dans le cadre de cette étude. Cette distribution est représentée par le diagramme en colonne de la *Figure 8b*.

- La *courbe de portance* des textures considérées (Figure 8b) déterminée à partir de la distribution des amplitudes et représentant le pourcentage de points situés au-dessus d'une hauteur z donnée.

Ces outils permettent de définir les trois paramètres suivants :

- La *hauteur maximale* z_{max} de chaque texture (c'est-à-dire sa hauteur pic à vallée) qui est la différence de hauteur entre le point le plus bas et le point le plus haut de l'image.
- La *position verticale des 5% des points de l'image qui sont les plus hauts*. La limite inférieure de ces points est notée $z_{5\%}$.
- La *position verticale des 5% des points les plus bas de l'image*, la limite supérieure de ces points étant notée $z_{95\%}$ (Figure 8).

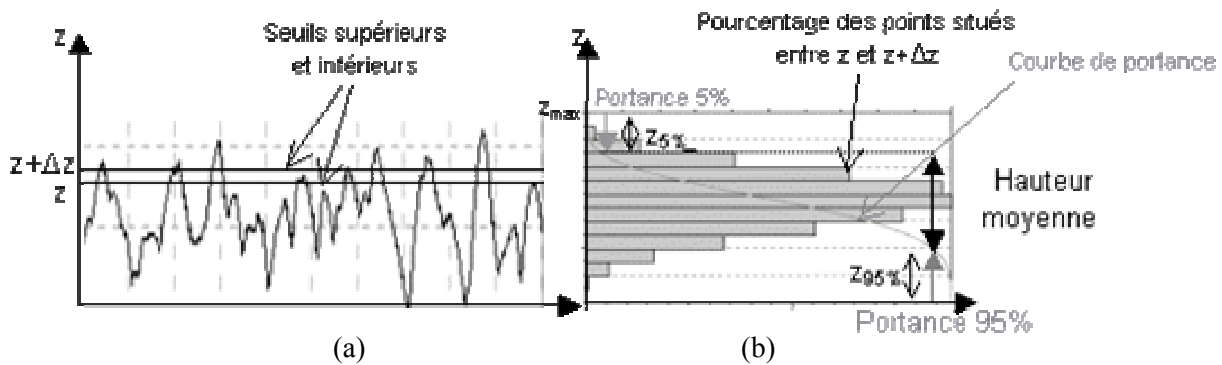


Figure 8 : Représentation du profil d'une surface rugueuse (a) et de la fonction de distribution des amplitudes ou d'Abbott-Firestone (b) correspondante. La courbe de portance correspond à l'intégrale de la fonction de distribution des amplitudes.

Les hauteurs moyennes caractéristiques des différentes textures sont alors calculées selon l'Eq. 14.

$$\text{"Hauteur moyenne"} = z_{max} - (z_{5\%} + z_{95\%}) \quad \text{Eq. 14}$$

$z_{5\%}$ et $z_{95\%}$ sont soustraits de la hauteur maximale z_{max} afin de ne pas considérer dans la hauteur moyenne les pics les plus hauts et les vallées les plus profondes les moins représentatifs de la texture.

La période moyenne

Afin de déterminer les périodes moyennes caractéristiques des différentes textures étudiées au cours de ce travail, la distribution statistique des pics, représentée par le diagramme en colonne de la Figure 9b, a été calculée à partir d'une image AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de surface. Cette distribution représente le nombre de pics par unité de surface en fonction de la hauteur

des seuils considérés. En effet, chaque pic est défini par rapport à deux seuils, le seuil inférieur étant noté z et le seuil supérieur étant noté $z+\Delta z$: pour être comptabilisé, un pic doit traverser à la fois le seuil inférieur et le seuil supérieur autrement dit son sommet doit se situer au-dessus du seuil $z+\Delta z$ et sa base au-dessous du seuil noté z . La Figure 9(a) représente le nombre de pics comptabilisés pour un profil caractéristique d'une texture aléatoire et deux seuils z et $z+\Delta z$ arbitrairement choisis.

Δz a été varié d'un échantillon à l'autre afin de maintenir un nombre constant d'intervalles c'est-à-dire 17 intervalles pour toutes les textures caractérisées dans le cadre de cette étude.

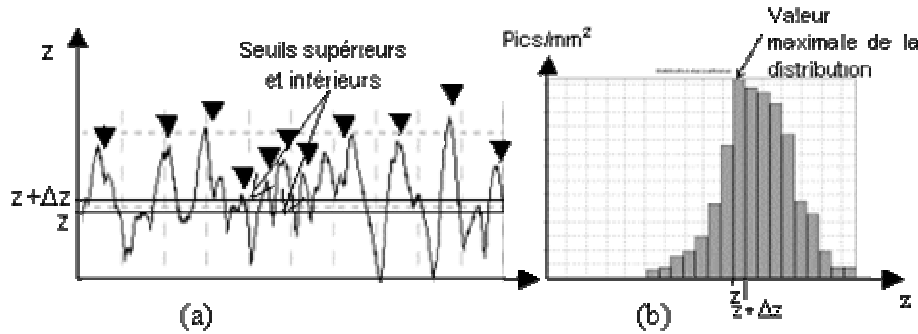


Figure 9 : Représentation d'un profil (a) et de la distribution des pics (b) caractéristiques d'une surface dont la texture est aléatoire. Les triangles noirs signalent les pics comptabilisés dans la distribution pour z compris entre z et $z+\Delta z$.

L'inverse de la valeur maximale de la distribution des pics caractéristique d'une texture donnée est définie comme le carré de sa période moyenne (Figure 9b).

Le coefficient de forme (R_{Sk})

Ce coefficient R_{Sk} décrit la forme de la fonction de distribution des amplitudes définie au chapitre précédent : il s'agit d'une simple mesure de l'asymétrie de cette distribution exprimée selon l'équation ci-dessous :

$$R_{Sk} = \frac{1}{N\delta_{RMS}^3} \sqrt{\sum_{i,j=1}^N (\xi_{ij} - \bar{\xi})^3} \quad \text{Eq. 15}$$

Où N est le nombre de pixels de l'image numérisée, δ_{RMS} la rugosité RMS définie par l'Eq. 13, ξ_{ij} la hauteur de la surface pour le pixel (i,j) et $\bar{\xi}$ la hauteur moyenne de la surface.

Trois types de textures peuvent être différenciés selon que R_{Sk} est positif, négatif ou nul (Figure 10). Dans le premier cas, la variation des hauteurs suit la loi normale autour de la moyenne. Dans les cas b) et c), des bosses et cratères sont respectivement répartis sur la

surface. Lorsque $R_{Sk} \neq 0$, une sous-texture de plus petite dimension que les bosses ou les cratères a parfois pu être caractérisée : deux valeurs de δ_{RMS} et de hauteur moyennes ont alors été définies.

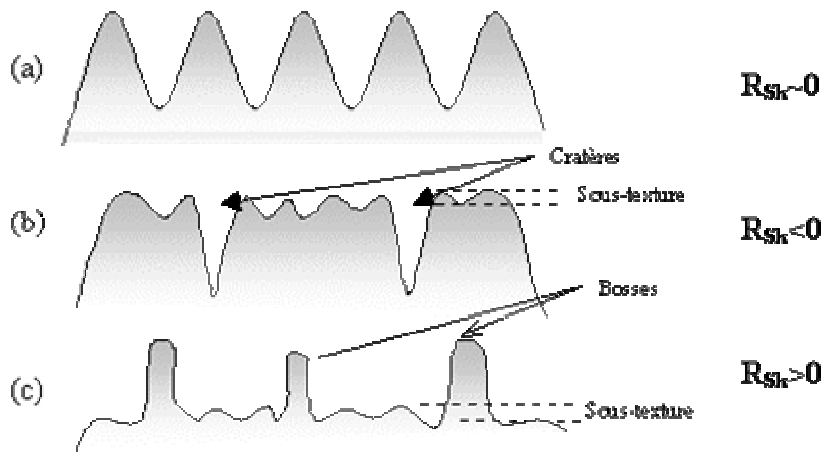


Figure 10: Représentation schématique des échantillons avec un coefficient de forme R_{Sk} nul (a), négatif (b) et positif (c).

2.2.2.5 Cellules

Les méthodes usuelles pour caractériser les cellules solaires sont les mesures de courant-tension ou I-V sous illumination ainsi que les mesures d'efficacité quantique (QE). Ces deux méthodes font l'objet de ce chapitre.

2.2.2.5.1 Mesures I-V

Les mesures I-V ont été réalisées à 25°C sous une double source de lumière simulant le spectre solaire (Wacom WXS-140S) qui fournit une intensité de lumière de 100mW/cm² avec un spectre proche de AM1.5 (conditions standard de test). Une courbe I-V typique des cellules en a-Si :H est représentée Figure 11.

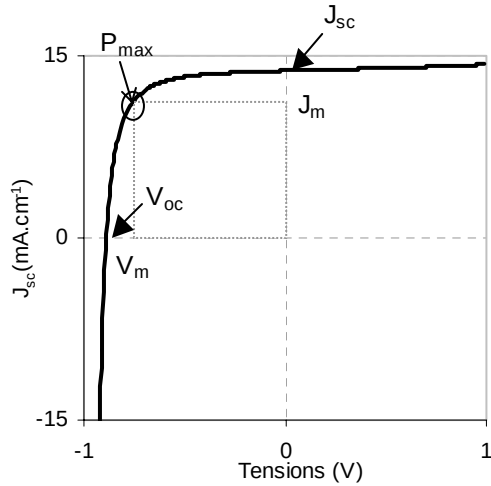


Figure 11: Courbe I-V typique d'une cellule solaire en a-Si:H.

Les courants et tensions notés J_{sc} et V_{oc} sont respectivement la densité de courant J_{sc} mesurée dans des conditions de court-circuit et la tension évaluée en circuit ouvert. V_m et J_m sont la tension et le courant au point de puissance maximale. Le point de puissance maximale est celui pour lequel la puissance de sortie, c'est-à-dire le produit courant tension, est maximum. Le facteur de remplissage (FF) est défini par l'équation ci-dessous :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{Eq. 16}$$

L'efficacité (η) de la cellule solaire est le rapport entre la densité de puissance maximale qui peut être générée par la cellule et la densité de puissance de l'illumination généralement égale à 100mW/cm^2 du spectre AM1.5.

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{J_{AM1.5}} \quad \text{Eq. 17}$$

2.2.2.5.2 Efficacité quantique (QE)

Nous avons vu au chapitre 1.1.2 que les photons incidents sur une cellule solaire ont une certaine probabilité d'être absorbés puis de générer une paire électron-trou qui participe au courant J_{sc} fourni par la cellule : cette probabilité est déterminée expérimentalement par Efficacité Quantique (QE). En effet, chaque valeur du spectre de QE correspond, pour chaque longueur d'onde, à la probabilité pour un photon incident de pénétrer dans la cellule et d'y être absorbé multipliée par la probabilité pour les porteurs de charges photo-générés de participer au J_{sc} de la cellule. Dans le cas des cellules en a-Si:H, les longueurs d'onde considérées sont comprises entre 300nm et 800nm.

Le courant J_{sc} des cellules peut être calculé à partir du spectre d'QE mesuré dans des conditions de court-circuit selon l'équation ci-dessous :

$$J_{sc} = e \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQ(\lambda) \cdot \Phi_{AM1.5}(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Eq. 18}$$

$\Phi_{AM1.5}$ étant le flux de photons incidents sur la cellule lorsque celle-ci est exposée au spectre AM1.5.

Lorsqu'une tension de polarisation négative est appliquée à la cellule pendant la mesure, le champ électrique permettant la collection des porteurs libres vers les contacts de la cellule est accentué : la collection est alors artificiellement augmentée et les pertes par recombinaison deviennent négligeables. A l'inverse, lorsqu'une tension positive est appliquée aux bornes des cellules pendant la mesure, les pertes par recombinaison sont accentuées.

Efficacité quantique (QE) normalisée

Les spectres de QE normalisée sont déterminés en calculant le rapport des spectres de QE mesurés sous des tensions de polarisation nulles et +0.6V. Ils permettent d'obtenir des informations concernant le champ électrique dans les cellules : il est ainsi possible de différencier les pertes dues à des problèmes optiques (réflexion, transmission ou absorption parasites) ou à des problèmes de collection (recombinaison des porteurs due à un champ électrique trop faible dans la couche intrinsèque).

3 Effet de la température de dépôt sur l'efficacité des cellules solaires

3.1 Motivations

Pour diminuer le prix de revient des cellules solaires, nous avons déjà mentionné l'intérêt d'utiliser des matériaux bon marché d'une part, et de minimiser l'énergie nécessaire à la production d'autre part. Une température de 190°C permet d'utiliser des substrats polymères thermoplastiques type PolyÉthylèneTéréphtalate (PET) qui sont peu coûteux et compatibles avec des procédés "roll-to-roll".

Plusieurs études concernant l'effet de la température de dépôt et de la dilution H_2 pendant la fabrication de la couche intrinsèque sur l'efficacité des cellules solaires en a-Si:H ont été réalisées ((Yang, Xu et al. 1994; Stuzmann 1989; Platz 1999) par exemple). Elles ont montré que plus les températures de dépôt sont basses, plus les performances des cellules après dégradation à la lumière (effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronsky 1977)) sont faibles, et que cet effet pouvait être atténué en augmentant la dilution H_2 quelle que soit la fréquence d'excitation du plasma utilisée DC, RF ou VHF (Platz 1999). Il est cependant essentiel de noter que ces résultats ont été obtenus pour des configurations de cellules différentes de celles qui ont été utilisées pour cette étude : ils concernent essentiellement des cellules p-i-n avec des épaisseurs égales ou supérieures à 450nm c'est à dire très supérieures aux épaisseurs les mieux adaptées pour les cellules solaires en a-Si:H (inférieures à 250nm selon R. Platz (Platz 1999)). Les mêmes tendances ont été observées par C. Koch et al qui ont étudié le comportement de cellules n-i-p d'épaisseur 320nm, déposées par PECVD, dans une gamme de température de dépôt comprise entre 50°C et 150°C (Koch, Ito et al. 2000)

L'étude qui suit concerne donc l'effet de la température de dépôt comprise entre 325°C et 190°C sur les performances des cellules n-i-p d'épaisseur 300nm déposées par VHF-PECVD (chapitre 2.2.1). Des séries de couches intrinsèques ont d'abord été réalisées à différentes températures de dépôt variant de 120°C à 350°C et à différentes dilutions H_2 comprises entre 0 et 9. Des couches intrinsèques équivalentes ont ensuite été incorporées dans des cellules.

3.2 Etude des couches intrinsèques de a-Si:H

Pour ce chapitre concernant les couches intrinsèques de a-Si:H, chaque échantillon a été réalisé par VHF-PECVD (cf. chapitre 1.2.1) sur des substrats en verre "Dow Corning AF45" ou sur des morceaux de wafer de silicium monocristallin pour les mesures de spectrométrie infrarouge FTIR (cf. chapitre 1.2.2.2). L'épaisseur de ces couches est d'environ 1 μm . Deux paramètres de dépôt ont été variés pour ce travail: la température de dépôt (valeurs comprises entre 120°C et 350°C) et la dilution H_2 comprise entre 0 et 9. Tous les autres paramètres ont été maintenus constants : La puissance, la pression, la fréquence et le flux total ont été fixés respectivement à 5W, 0.3mbar, 70MHz et 20sccm.

3.2.1 Vitesse de dépôt du a-Si:H

L'influence de la température de dépôt et de la dilution H_2 sur la vitesse de dépôt a été mesurée et représentée *Figure 12*.

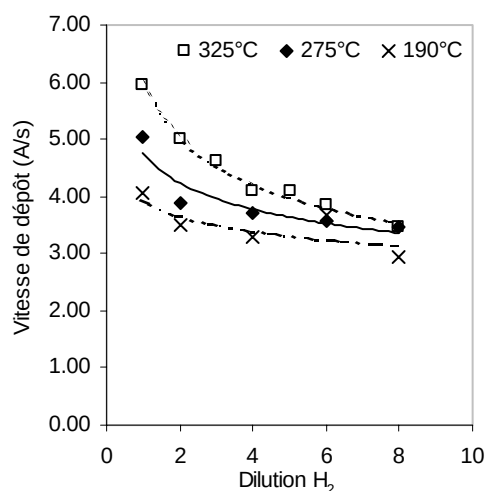


Figure 12: Vitesse de dépôt du a-Si:H en fonction de la dilution H_2 et de la température de dépôt.

Il apparaît clairement que plus la dilution est faible, plus la vitesse de dépôt décroît avec la température. Cette décroissance relative quand la température est variée entre 325°C et 190°C est d'environ 20% pour la dilution 1 et 10% pour la dilution 9. Elle est certainement due à la désorption thermique des atomes d'hydrogène de la surface de la couche pendant sa croissance, ce qui favorise l'accrochage des radicaux et donc une plus grande vitesse de dépôt (Kroll, Meier et al. 1993).

La vitesse de dépôt chute quand la dilution augmente: ceci s'explique aisément car dans ce cas le flux de silane diminue alors que le flux de H_2 augmente: Il en résulte une diminution de la quantité de radicaux et une augmentation de la gravure du a-Si:H par l' H_2 simultanément.

Remarque

La vitesse de dépôt des couches intrinsèques de a-Si:H n'a pas été optimisée dans le cadre de cette étude pour atteindre une vitesse maximale ; c'est pourquoi les valeurs mesurées ici, comprises entre 3Å/s et 6Å/s, sont faibles par rapport à celles qui ont déjà été mentionnées par U. Kroll & al (Kroll, A. Shah et al. 1997) qui sont de l'ordre de 10Å/s à 30Å/s.

3.2.2 Contenu en hydrogène et porosité des couches de a-Si:H

Les échantillons représentés *Figure 13* sont des couches de a-Si:H déposées sur des wafers (10*10mm) de silicium. Pendant la fabrication du dépôt, les morceaux de wafer sont fixés avec de la colle d'argent sur un substrat en verre. Pour des raisons pratiques, les épaisseurs des couches co-déposées sur verre et wafer ont été mesurées sur verre.

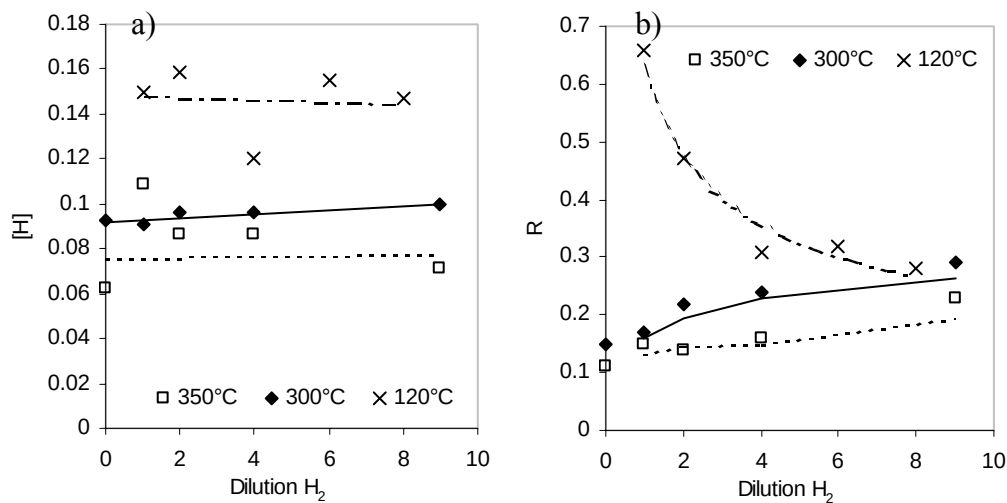


Figure 13: Contenu en H (a) et facteur de microstructure R (b) en fonction de la dilution H_2 et de la température de dépôt.

En comparant le a-Si:H synthétisé à 120°C, 300°C et 350°C, il apparaît que pour une même dilution H_2 , le contenu d'hydrogène $[H]$ dans le matériau est plus important à basse température ($[H]=16\%$) qu'à haute température ($[H]=9\%$). Par ailleurs, quelle que soit la température de dépôt, la dilution H_2 ne semble pas avoir d'effet significatif sur le contenu en H de ces couches. Ces observations confirment celles de J. Yang & all (Yang, Xu et al. 1994).

Concernant le paramètre de microstructure **R** (cf. définition chapitre 1.2.2.2), il a été démontré que plus la valeur de ce dernier est faible, meilleures sont les propriétés de transport électronique dans le a-Si:H après dégradation (Guha and Yang 1992). La *Figure 13b* montre que pour les dépôts réalisés dans le cadre de cette étude, **R** dépend de la dilution H₂ de manière significative à basse température (120°C): la variation relative de ce paramètre est d'un facteur 2 lorsque la dilution varie de 1 à 9.

Ces observations vont dans le sens des interprétations suivantes:

- Les basses températures et faibles dilutions H₂ favorisent la formation de chaînes polymérisées [SiH_x]_n dans le plasma (radicaux intervenant dans la croissance du matériau plus riches en H que les radicaux SiH₃ majoritairement présents dans le plasma à plus haute température) et donc la formation d'un matériau riche en H et poreux (Kroll, Meier et al. 1993).
- Pendant la croissance de la couche, la température de dépôt et la dilution H₂ favorisent le rejet des atomes d'H présents à sa surface selon deux mécanismes différents appelés procédé de désorption thermique (l'énergie thermique casse une partie des liaisons Si-H pour que les atomes d'H se combinent entre eux et forment une molécule H₂) et procédé d'abstraction (les radicaux hydrogène du plasma réagissent avec les atomes de la surface pour former une molécule) (Flewitt, Milne et al. 1998).

Néanmoins, il est intéressant de noter qu'à 120°C, les fortes dilutions (supérieures à 4) permettent d'obtenir un matériaux avec un **R** comparable à celui des matériaux fabriqués à plus haute température (300°C). A l'état dégradé, les propriétés de transport électronique dans le a-Si:H fabriqué à 120°C devraient donc être meilleures pour les fortes dilutions H₂ que pour les faibles dilutions puisqu'il s'agit d'un matériau qui devrait moins dégrader et dans lequel il devrait y avoir moins de défauts. Ce point fait, en partie, l'objet du chapitre 2.2.3.

3.2.3 Transport électronique dans les couches de a-Si:H

Le paramètre $\mu^0\tau^0$ introduit par N. Beck & al (Beck, Wyrsh et al. 1996) et mesuré après dégradation (méthode de dégradation rapide par laser pulsé Nd:YAG (Hof, Ziegler et al. 1998) donne une information sur le transport électronique dans les couches de a-Si:H (cf. chapitre 1.2.2.3). R. Platz (Platz 1999) et N. Beck & al (Beck, Wyrsh et al. 1996) ont démontré une corrélation linéaire entre ce paramètre, mesuré sur des couches de a-Si:H fabriquées sur verre, et les performances de cellules solaires d'épaisseur supérieure à 450 nm

(cas pour lequel les performances des cellules solaires sont limitées par les propriétés d'absorption et de collection de la couche intrinsèque).

Afin d'avoir une information concernant l'effet de la température de dépôt et de la dilution H_2 sur la qualité du transport électronique dans les couches de a-Si:H, le paramètre $\mu^0\tau^0$ a été mesuré pour chaque échantillon à l'état dégradé. Les résultats sont présentés *Figure 14*. Des contacts électriques en Al ont été évaporés sur les échantillons pour permettre la mesure.

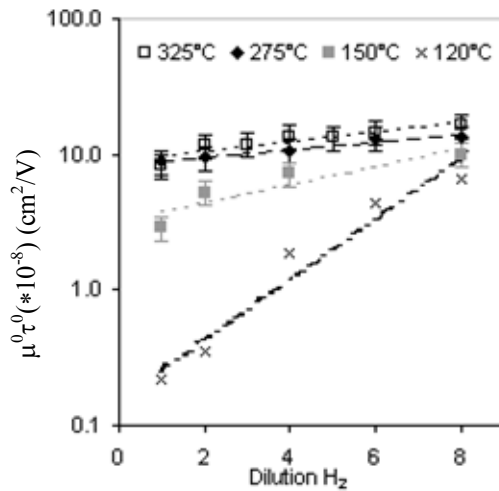


Figure 14: Valeur du paramètre $\mu^0\tau^0$ mesuré après dégradation sur des couches de a-Si:H fabriquées à différentes dilutions H_2 et différentes températures de dépôt.

Il apparaît que quelle que soit la température de dépôt, la qualité des couches de a-Si:H en terme de transport électronique à l'état dégradé augmente avec la dilution H_2 . De plus, plus la température de dépôt est haute, plus le transport électronique après dégradation dans la couche de a-Si:H est favorisé.

Concernant la corrélation attendue entre le facteur de microstructure R mesuré précédemment (chapitre 2.2.2) et la qualité du transport électronique dans le matériau après dégradation, les résultats obtenus montrent que lorsque la porosité du matériau diminue (c'est-à-dire le paramètre R diminue), le transport électronique estimé à l'état dégradé à l'aide du paramètre $\mu^0\tau^0$ augmente (*Figure 15*).

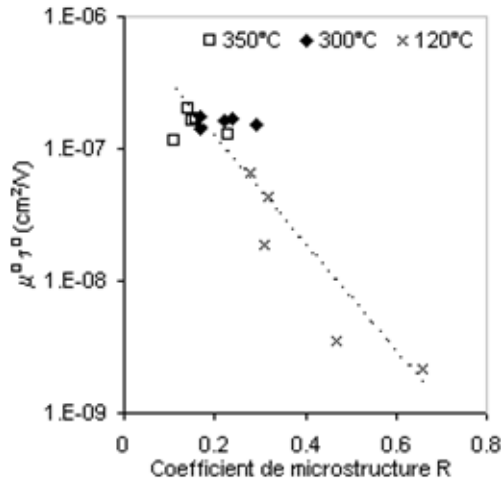


Figure 15: Corrélation entre le coefficient de microstructure R mesuré par FTIR (chapitre 2.2.2) et le paramètre $\mu\rho\tau$ à l'état dégradé.

Cette observation s'explique par le fait que plus R est grand, plus la densité de micro-vides est grande. Ces micro-vides contenant une large proportion de liaisons Si-H₂ faciles à briser car peu énergétiques, ils donnent lieu à une dégradation prononcée c'est à dire à l'apparition d'un plus grand nombre de liaisons pendantes agissant comme centres de recombinaison pour les porteurs électroniques.

3.2.4 Coefficient d'absorption $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})}$ et bande interdite du a-Si:H

Pour toute cette étude, le coefficient d'absorption des couches intrinsèques de a-Si:H est considéré pour une longueur d'onde λ_{air} égale à 650nm dans l'air (chapitre 1.1.2.2). La Figure 16 présente les variations de E_{gap} et $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})}$ en fonction de la dilution H₂ et de la température de dépôt.

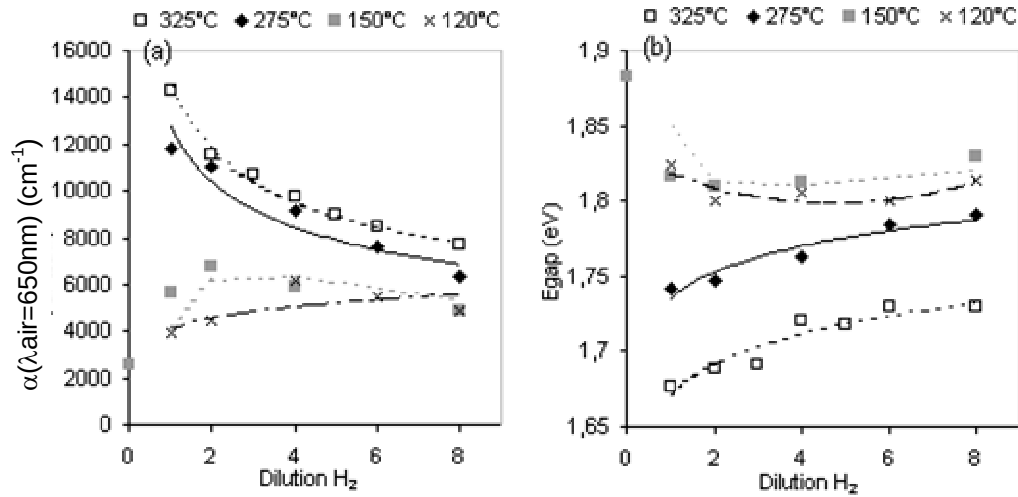


Figure 16: (a) $\alpha(\lambda_{air}=650nm)$ du a -Si:H en fonction de la dilution H_2 et de la température de dépôt. (b) E_{gap} du a -Si:H fabriqué avec différentes dilutions H_2 et à différentes températures de dépôt.

Pour les plus hautes températures (325 et 275°C), plus la dilution H_2 est élevée, plus $\alpha(\lambda_{air}=650nm)$ est faible. Pour les plus basses températures de dépôt (150°C et 120°C), l'absorption reste presque constante quelle que soit la dilution H_2 . Pour toutes les dilutions, $\alpha(\lambda_{air}=650nm)$ augmente avec la température ce qui confirme les résultats de Rainer Platz (Platz 1999).

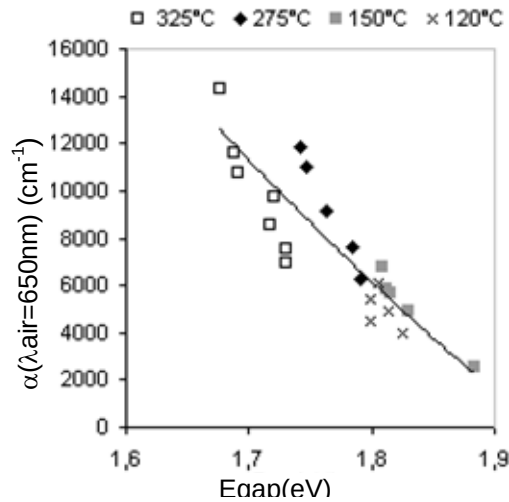


Figure 17 : Coefficients d'absorption déterminés pour $\lambda_{air}=650nm$ en fonction des E_{gap} des couches de a -Si:H.

Par ailleurs, la *Figure 17* montre que les paramètres $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})}$ dépend bien de E_{gap} du a-Si:H : plus E_{gap} est grand, plus $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})}$ est faible. Ce résultat est en accord avec le chapitre 1.1.2.2.

3.2.5 Facteur de mérite " $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})} \times \mu^0 \tau^0$ "

Considérant que les paramètres $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})}$ et $\mu^0 \tau^0$ à l'état dégradé ont tous les deux un effet sur l'efficacité des cellules solaires (chapitre 1.1.2.1), un nouveau paramètre appelé "facteur de mérite" ($\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})} \times \mu^0 \tau^0$) combinant ces deux informations a été introduit dans cette étude. Les variations de ce produit en fonction des paramètres "température de dépôt" et "dilution H_2 " sont présentées *Figure 18*.

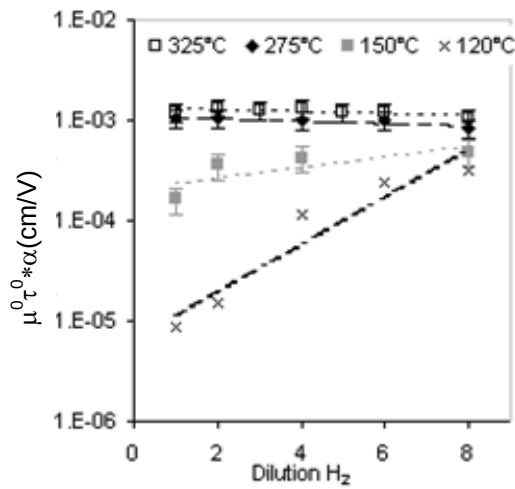


Figure 18: Paramètre $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})} \times \mu^0 \tau^0$ en fonction de la dilution H_2 et de la température de dépôt.

Il apparaît clairement que $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})} \times \mu^0 \tau^0$ augmente avec la température de dépôt quelle que soit la dilution. Par contre, l'effet de la dilution sur ce paramètre semble dépendre de la température de dépôt utilisée. L'erreur de mesure sur le paramètre $\mu^0 \tau^0$ à l'état dégradé ayant été estimée à $\pm 20\%$, l'effet de la dilution H_2 n'est significatif que pour les basses températures 120°C et 150°C.

3.2.6 Conclusions concernant les couches de a-Si:H

Pour les basses températures de dépôt, les fortes dilutions H_2 dans le plasma sont favorables à l'obtention de couches de a-Si:H de bonne qualité en terme de transport électronique et d'absorption. En effet pour des températures de dépôt de 150°C, $\alpha_{(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})} \times \mu^0 \tau^0$ augmente de $1.9 \cdot 10^{-4}$ cm/V à $4.2 \cdot 10^{-4}$ cm/V quand la dilution passe de 1 à 8, soit une augmentation

supérieure à un facteur 2. Pour les hautes températures, le fait d'augmenter la dilution permet d'améliorer le transport électronique dans le matériau mais entraîne simultanément une chute importante de $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)}$ (due à une forte augmentation du E_{gap}). Pour cette raison, le paramètre $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)} \times \mu^0 \tau^0$ ne varie pas de manière significative en fonction de la dilution H_2 pour ces plus hautes températures.

L'effet de la température de dépôt sur le paramètre $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)} \times \mu^0 \tau^0$ est important, en particulier pour les faibles dilutions. Pour une dilution 8, $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)} \times \mu^0 \tau^0$ augmente d'un facteur 2 environ quand la température varie entre 150°C et 275°C contre un facteur 10 pour une dilution 1 (*Figure 18*).

Par conséquent, si l'efficacité des cellules solaires n-i-p d'épaisseur 300nm dépend essentiellement de la qualité du transport électronique et du coefficient d'absorption $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)}$ de la couche intrinsèque, les cellules à basse température (120°C et 150°C) devraient avoir des efficacités plus grandes à haute dilution H_2 . Elles devraient cependant rester inférieures à celles des cellules fabriquées à plus haute température (275°C). Ceci sera vérifié dans le chapitre 3.3.

3.3 Effet de la température de dépôt et de la dilution H_2 dans le plasma sur les performances des cellules.

Le chapitre 2.2 a présenté les variations des caractéristiques électriques, optiques et de microstructure de séries de couches de a-Si:H d'épaisseur $1\mu m$ en fonction de la dilution H_2 et de la température de dépôt.

L'effet de ces couches de a-Si:H intrinsèque va maintenant être étudié dans des cellules solaires dont le procédé de fabrication a été simplifié au maximum: par conséquent, aucun réflecteur arrière performant, aucune couche "buffer" (tampon en français) ainsi qu'aucun gradient de concentration des gaz précurseurs n'a été utilisé. L'utilisation d'un procédé simplifié pour la fabrication des cellules permet de minimiser les effets parasites incontrôlés qui augmentent avec le nombre d'étapes du procédé de fabrication.

3.3.1 Introduction

Les cellules présentées dans ce chapitre sont des cellules en a-Si:H de type n-i-p, d'épaisseur 300nm, déposées sur acier inoxydable (cf. chapitre 1.1.1). L'épaisseur est proche de la valeur optimale pour obtenir un J_{sc} maximum après dégradation (Platz 1999).

Les paramètres de dépôt variés pour cette étude sont reportés dans le *Tableau 1*: trois séries en dilution H_2 ont été réalisées à différentes températures de dépôt (T_d) $190^\circ C$, $275^\circ C$ et $325^\circ C$.

Tableau 1: Températures de dépôt et dilutions H_2 dans le plasma utilisées pour la réalisation des couches dopées n, intrinsèques et dopées p des cellules dites fabriquées à $190^\circ C$, $275^\circ C$ et $325^\circ C$.

		n	i	p
Cellules "fabriquées à $190^\circ C$ "	T_d	$190^\circ C$	$190^\circ C$	$170^\circ C$
	Dilution H_2		1-8	
Cellules "fabriquées à $275^\circ C$ "	T_d	$350^\circ C$	$275^\circ C$	$170^\circ C$
	Dilution H_2		1-8	
Cellules "fabriquées à $325^\circ C$ "	T_d	$350^\circ C$	$325^\circ C$	$170^\circ C$
	Dilution H_2		1-8	

Les paramètres non mentionnés dans ce tableau sont identiques pour toutes les cellules présentées dans ce chapitre.

3.3.2 Reproductibilité des performances des cellules

Afin de vérifier la validité des tendances observées sur les cellules mesurées à l'état initial et à l'état dégradé (dégradation systématique des cellules pendant 1000 heures à 50°C sous lumière AM1.5), la reproductibilité des performances des cellules fabriquées sur inox a été testée dans ce chapitre.

Dans ce but, cinq cellules ont été réalisées en cinq manipulations différentes avec des conditions de dépôt identiques (dilution H_2 égale à 2, température de dépôt égale à 190°C pendant le dépôt de la couche intrinsèque). Les performances des cellules représentatives (définition du terme "cellules représentatives d'une manipulation" présentée en annexe) ont été déterminées à l'état initial (*Tableau 2*).

Tableau 2: Performances à l'état initial de cinq cellules identiques réalisées en cinq dépôts successifs dans le but de déterminer l'incertitude des valeurs obtenues.

	$V_{oc}(V)$	FF(%)	$J_{sc} (0V)$ mA/cm^2	Efficacité (%)
1	0.87	69.7	11.79	7.17
2	0.9	70.7	11.49	7.33
3	0.89	69.4	11.49	7.07
4	0.89	71.3	11.93	7.58
5	0.89	71.3	11.79	7.45
moyenne	0.89	70	11.7	7.32
Ecart-type	0.01	0.8	0.2	0.2

A l'état initial, les incertitudes maximales sur le V_{oc} , FF, J_{sc} et η sont estimés de 2.24% pour le V_{oc} (V), 2.28% pour le FF(%), 3.4% pour le J_{sc} (mA/cm^2) et 5.46% pour η (%)

De même, les résultats obtenus à l'état dégradé sont présentés *Tableau 3*.

Tableau 3: Performances à l'état dégradé de cinq cellules identiques réalisées en cinq dépôts successifs utilisées pour déterminer l'incertitude des valeurs obtenues à l'état dégradé.

	$V_{oc}(V)$	FF(%)	$J_{sc} (0V)$ mA/cm^2	Efficacité (%)
1	0.865	58.1	10.53	5.3
2	0.868	58.7	10.6	5.4
3	0.863	59.2	10.61	5.42
4	0.852	57.2	10.4	5.06
5	0.856	59.8	10.89	5.57
moyenne	0.86	58.6	10.54	5.35
Ecart-type	0.007	0.98	0.18	0.18

A l'état dégradé, les incertitudes maximales sur le V_{oc} , FF, J_{sc} et η sont estimées de 1.51% pour le V_{oc} (V), 3.34% pour le FF (%), 3.41% pour J_{sc} (mA/cm²) et 6.9% pour η (%).

En conclusion, les valeurs de V_{oc} , FF, J_{sc} et η seront considérées à l'état initial et à l'état dégradé à $\pm 2.3\%$, $\pm 3.4\%$, $\pm 3.4\%$ et 6.9% près respectivement.

3.3.3 Performances des cellules solaires avant dégradation

Les trois séries de cellules présentées dans le *Tableau 1* ont été réalisées. Les résultats obtenus avant dégradation sont présentés *Figure 19*.

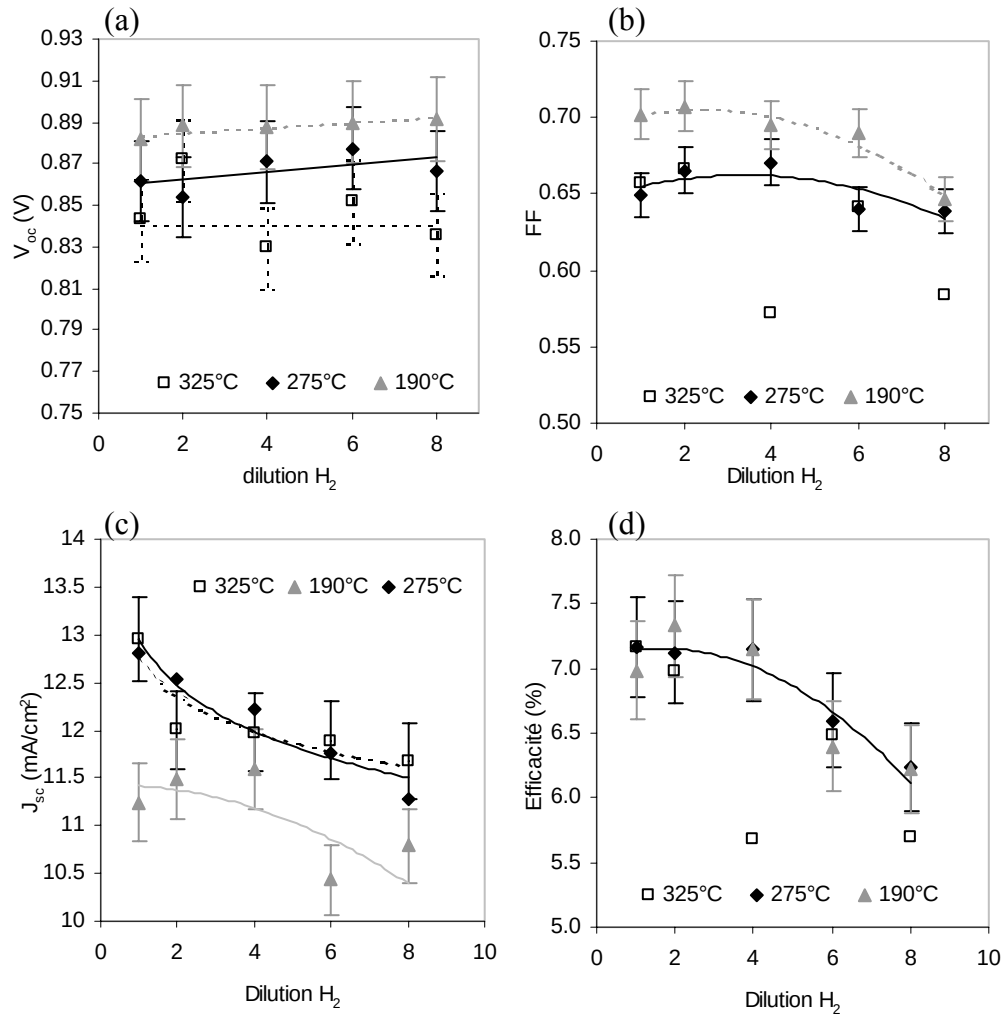


Figure 19: Les V_{oc} , FF, J_{sc} et η des cellules solaires mesurées avant dégradation et fabriquées à différentes dilutions H_2 et différentes températures de dépôt sont représentés respectivement sur les graphes a, b, c, d.

En ce qui concerne le V_{oc} et le J_{sc} à l'état initial, le V_{oc} augmente et le J_{sc} diminuent simultanément quand la température de dépôt diminue et la dilution H_2 augmente.

Le FF mesuré à l'état initial diminue pour les faibles dilutions lorsque la température de dépôt augmente et pour les faibles températures de dépôt lorsque la dilution H_2 augmente.

L'efficacité de ces cellules n-i-p calculée à l'état initial ne dépend pas de la température de dépôt lorsque celle-ci reste comprise entre 190 et 325°C: la perte de courant observée à plus basse température est compensée par le gain en V_{oc} (quelle que soit la dilution H_2) et en FF (pour les faibles dilutions H_2). Cependant, quelle que soit la température de dépôt, l'efficacité chute quand la dilution H_2 augmente.

Il est important de noter que les couches dopées des cellules présentées *Figure 19* et *Figure 20* ont été optimisées à l'état initial pour une dilution H_2 égale à 2 pendant le dépôt de la couche intrinsèque. Ces couches dopées pourraient être moins performantes lorsqu'elles sont incorporées dans des cellules dont la couche intrinsèque est déposée avec des dilutions plus élevées et ceci pourrait être la raison pour laquelle l'efficacité à l'état initial est alors plus faible.

Remarque:

La dispersion des points obtenus à partir des cellules fabriquées à 325°C montre qu'il est possible d'obtenir de bonnes cellules à de telles températures de dépôt mais que le procédé est moins robuste qu'à 275°C et ne permet donc pas de définir de manière fiable le comportement du V_{oc} , FF et de l'efficacité des cellules en fonction de la dilution H_2 . Les hypothèses les plus probables à cette observation sont les suivantes

- la contamination en oxygène difficilement contrôlable à de telles températures,
- le dégazage important du substrat pendant le procédé,
- la diffusion de phosphore à l'interface n-i plus importante et plus rapide à 325°C qu'à 275°C.

3.3.4 Performance des cellules solaires après dégradation

Les cellules présentées au chapitre précédent ont maintenant été dégradées (dégradation systématique pendant 1000 heures à 50°C sous lumière blanche AM1.5). Les performances de ces cellules sont représentées *Figure 20*.

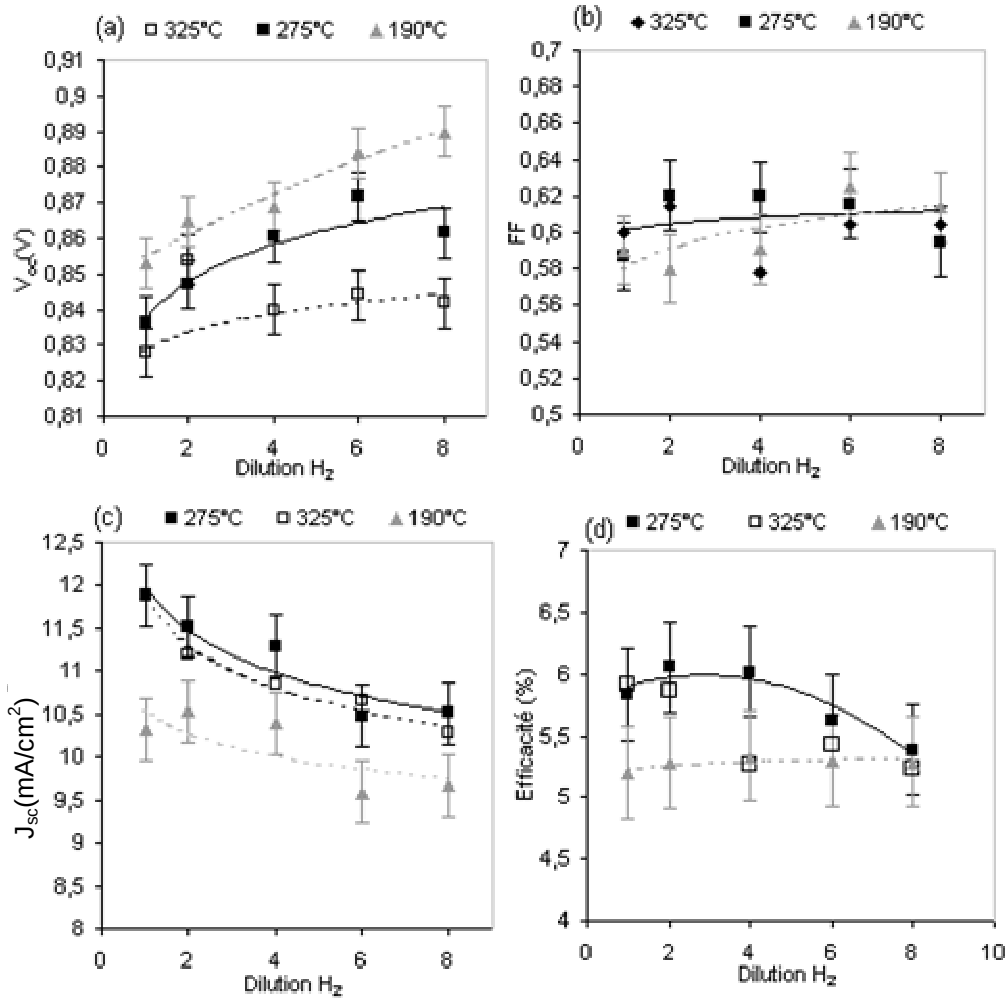


Figure 20: V_{oc} , FF, J_{sc} et efficacité des cellules solaires mesurées après dégradation et fabriquées à différentes dilutions H₂ et différentes températures de dépôt.

Le FF ne dépend de façon significative ni de la température de dépôt, ni de la dilution.

Cependant, à 190°C, il semble être légèrement plus haut à forte dilution (4 et 6) qu'à plus basse dilution ce qui confirme les résultats de J.Yang & al (Yang, Xu et al. 1994) et de R. Platz (Platz 1999) obtenus pour des cellules plus épaisses (épaisseurs respectives 500 et 450 nm). Après dégradation, le FF de ces cellules atteint 62% à l'état dégradé (dil2 ou 4 à 275°C, dil6 à 190°C). Bien que les FF des cellules étudiées dans le cadre de ce travail mesurés à l'état initial soient identiques, ou même inférieures, aux valeurs obtenues par J.Yang & al et R. Platz, les valeurs des FF à l'état dégradé sont supérieures: la dégradation des cellules présentées dans ce chapitre est donc plus faible ce qui est certainement dû à la plus faible épaisseur du a-Si:H intrinsèque utilisé.

Comme il avait déjà été observé pour ces cellules à l'état initial (chapitre 2.3.3), **quand la température de dépôt diminue, le V_{oc} augmente et le J_{sc} diminue simultanément quelle que soit la dilution H₂. De même, quand la dilution H₂ augmente, le V_{oc} augmente et le courant**

J_{sc} diminue. Ces résultats confirment encore une fois ceux de Rainer Platz et de J. Yang & all obtenus pour des cellules en a-Si:H plus épaisses et fabriquées en configuration p-i-n.

Enfin, ***l'efficacité à l'état dégradé diminue avec la dilution H_2 pour les plus hautes températures de dépôt alors qu'elle reste constante à 190°C. Les meilleures cellules obtenues à 190°C ont une efficacité de 5.3% contre environ 6% (dilutions 2 et 4) à 275°C et 325°C, soit une chute relative de l'efficacité de 12.4%, essentiellement due à celle du courant J_{sc} qui n'est pas compensée par le gain en V_{oc} observé après dégradation pour les cellules réalisées à basse température.***

N.B. Les valeurs d'efficacité mentionnées ici ne sont pas des valeurs record mais des valeurs représentatives d'un procédé de fabrication permettant de réaliser une étude comparative comme celle-ci..

3.3.5 Dégradation

Comme il a déjà été mentionné plus haut, toutes les cellules réalisées pour cette étude ont systématiquement été dégradées pendant 1000 heures à 50°C sous lumière blanche AM1.5. La *Figure 21* représente la chute relative de leurs performances due à l'exposition à la lumière (effet Staebler-Wronski). Le paramètre dégradation (Δ) des FF, V_{oc} , J_{sc} ou η est défini par l'expression ci-dessous.

$$\Delta(FF, V_{oc}, I_{sc}, \eta) = \frac{2[(FF, V_{oc}, I_{sc}, \eta)_{initial} - (FF, V_{oc}, I_{sc}, \eta)_{dégradé}]}{(FF, V_{oc}, I_{sc}, \eta)_{initial} + (FF, V_{oc}, I_{sc}, \eta)_{dégradé}} \quad \text{Eq. 19}$$

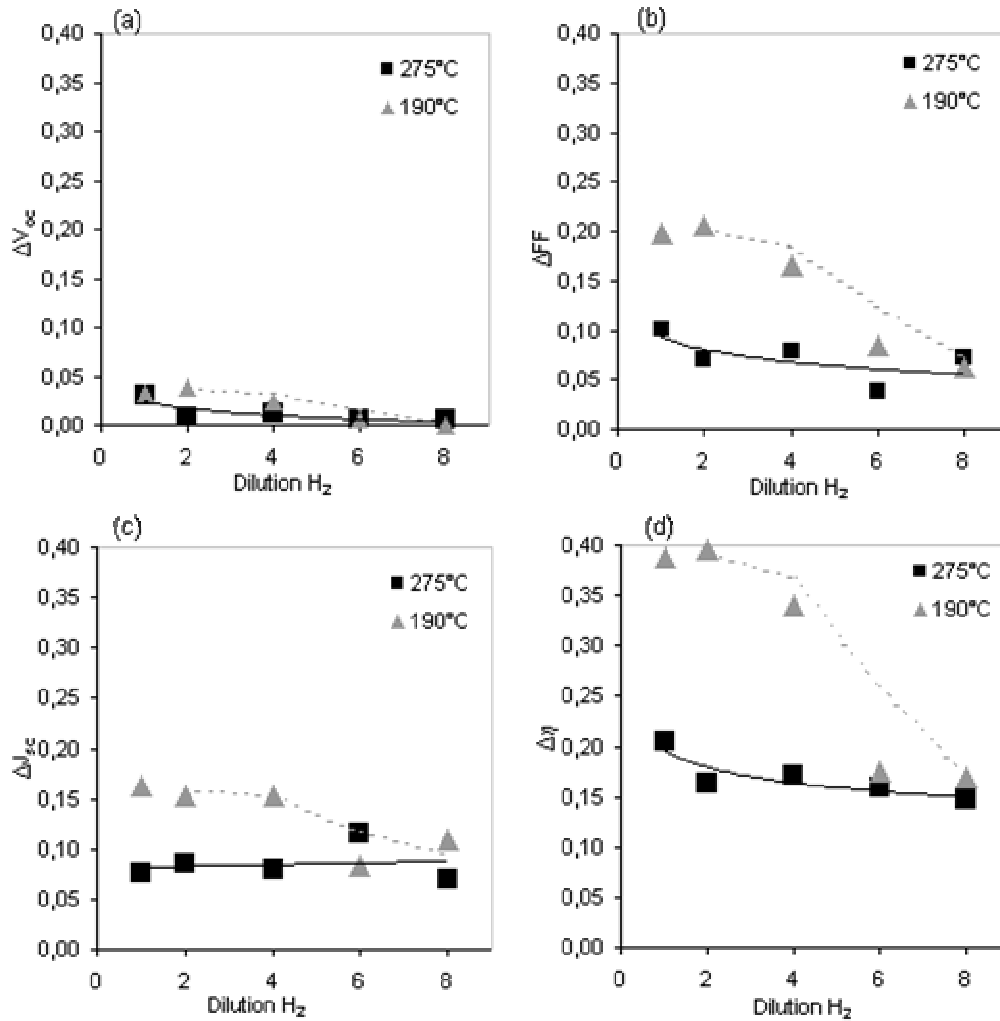


Figure 21: Valeurs de dégradation des performances (ΔV_{oc} , ΔFF , ΔJ_{sc} , $\Delta \eta$) des cellules solaires fabriquées à 190°C et 275°C (exposition au spectre AM1.5 de la lumière, 50°C).

Concernant le V_{oc} , le FF et l'efficacité (η), il apparaît clairement que la dégradation des performances des cellules due à leur exposition à la lumière blanche AM1.5 diminue lorsque la température de dépôt et la dilution H_2 augmentent. En ce qui concerne le courant J_{sc} des cellules solaires réalisées pour ce travail, la dégradation semble ne pas dépendre de la dilution H_2 dans le cas des cellules réalisées à 275°C alors qu'elle en dépend à plus basse température. Par ailleurs, l'effet de la dilution sur la dégradation est plus important à basse qu'à haute température de dépôt quel que soit le paramètre considéré (V_{oc} , FF , J_{sc} ou η): la dégradation de l'efficacité des cellules réalisées à 275°C varie de $\Delta \eta = 20\%$ à $\Delta \eta = 16\%$ quand la dilution H_2 augmente de 2 à 8 alors que pour cette même variation de la dilution, la dégradation chute de $\Delta \eta = 40\%$ à $\Delta \eta = 16\%$ à 190°C.

Ces observations impliquent tout d'abord que les tendances observées à l'état initial sont différentes de celles observées à l'état dégradé. De plus, **les performances des cellules**

fabriquées à 190°C avec de fortes dilutions (6 ou 8) ne dégradent pas plus que les cellules réalisées à 275°C (dégradation du V_{oc} inférieure à 1%, dégradation du FF d'environ 5%, dégradation du J_{sc} d'environ 10% et de η d'environ 15%).

3.3.6 Comparaison entre les propriétés des couches intrinsèques et des cellules dans lesquelles elles ont été incorporées.

Les effets de la dilution H_2 et de la température de dépôt sur les caractéristiques des couches intrinsèques d'épaisseur $1\mu m$ fabriquées sur verre ont été présentés dans le chapitre 2.2. Les effets de ces mêmes paramètres sur les caractéristiques des cellules solaires fabriquées à partir de ces mêmes couches intrinsèques ont été étudiés au chapitre 2.3.4. Dans le but de déterminer si les performances des cellules n-i-p d'épaisseur 300 nm sont essentiellement limitées par les propriétés de leur couche intrinsèque, les effets des paramètres "dilution H_2 " et "température de dépôt" sur les performances des couches et des cellules correspondantes vont être comparés dans ce chapitre.

Il est cependant important de noter que seules des tendances pourront être discutées. En effet, une corrélation précise entre les performances des couches et des cellules ne peut pas être mise en évidence à partir de ces échantillons puisque les plus basses températures utilisées pour les cellules (190°C) sont différentes de celles utilisées pour les couches (120°C et 150°C). Ceci vient du fait que les couches et les cellules déposées à ces températures ont fait l'objet de deux projets différents avec des spécifications différentes.

3.3.6.1 Comparaison entre le FF et le $\mu^0\tau^0$ stabilisés

R. Platz (Platz 1999) et N. Beck et al (Beck, Wyrsh et al. 1996) ont démontré qu'il existait une corrélation linéaire entre le paramètre $\mu^0\tau^0$ mesuré sur des couches de a-Si:H déposées sur verre et les performances des cellules solaires (FF et η). Dans ce chapitre, le produit $\mu^0\tau^0$ des couches et le FF des cellules correspondantes ont été comparés à l'état dégradé (Figure 22).

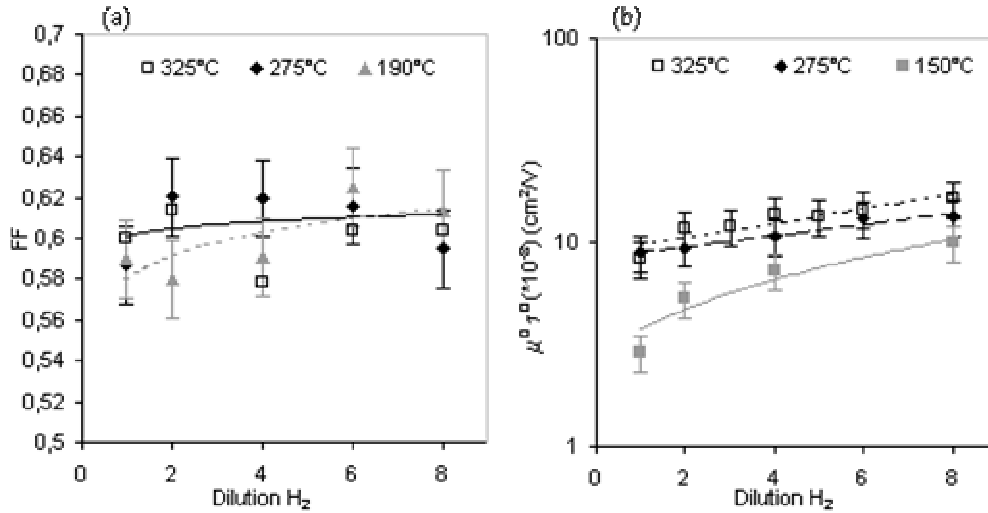


Figure 22: (a) FF mesurés sur des cellules en a-Si:H réalisées à différentes températures de dépôt et différentes dilutions H₂ (b) $\mu^0\tau^0$ mesurés sur les couches de silicium intrinsèques équivalentes à celles qui ont été incorporées dans les cellules de la figure (a) et déposées sur verre.

Comme mentionné dans le chapitre 2.3.4, le FF des cellules fabriquées à 190°C semble être légèrement plus haut à forte dilution (4 et 6) qu'à faible dilution. De plus, pour les basses dilutions, il augmente avec la température. Ces tendances vont dans le même sens que celles observées pour le paramètre $\mu^0\tau^0$ des couches fabriquées à 150°C et 275°C.

Par contre, les variations du paramètre $\mu^0\tau^0$ des couches intrinsèques réalisées à 275°C et 325°C (variations entre 8 10⁻⁸ cm²/V à 16 10⁻⁸ cm²/V) n'influencent pas de manière significative le FF des cellules dans lesquelles elles sont incorporées. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation:

- la couche de a-Si:H intrinsèque incorporée dans la cellule est trop fine pour pouvoir être le facteur limitant au niveau du FF. L'effet de la qualité des interfaces serait alors prépondérant,

- les variations du paramètre $\mu^0\tau^0$ mesuré après dégradation sont trop faibles pour pouvoir influencer de manière significative le FF des cellules.

En comparant les valeurs du paramètre $\mu^0\tau^0$ et les FF obtenus dans le cadre de cette étude aux résultats de R. Platz, la deuxième hypothèse semble se vérifier (*Figure 23*).

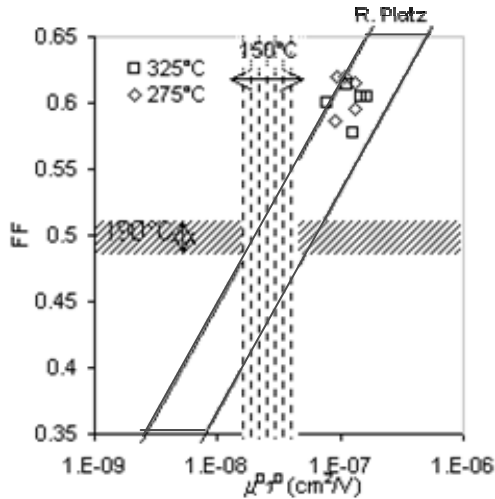


Figure 23: FF des cellules déposées à 275°C et 325°C ($\square$, $\diamond$) représentées en fonction des produits $\mu^0\tau^0$ mesurés sur des couches de a-Si:H intrinsèque identiques à celles qui sont incorporées dans les cellules. L'extrapolation de la courbe déterminée par R. Platz $\square$ permet de comparer les résultats de cette étude à la tendance qu'il avait obtenue (Platz 1999). Les doubles flèches horizontales et verticales représentent la gamme des $\mu^0\tau^0$ $\square$ et FF $\square$ mesurés sur les couches et cellules déposées à plus basse température (respectivement 150°C et 190°C). La relation définie par R. Platz est vérifiée.

En effet, il apparaît sur ce graphe que, malgré la différence dans la configuration des cellules (n-i-p au lieu de p-i-n) et bien que les épaisseurs du dépôt intrinsèque soient différentes, la relation entre le FF et le produit $\mu^0\tau^0$ déterminée par R. Platz est vérifiée. Il est cependant essentiel de noter que cette relation ne peut pas être généralisée puisque, par définition, le FF ne dépend pas seulement du produit $\mu^0\tau^0$ c'est-à-dire des propriétés de transport électronique du matériau intrinsèque : il dépend d'une part des résistances parallèles et séries au niveau des interfaces, et d'autre part du produit $\mu^0\tau^0 \times E$ dans le matériau intrinsèque, E étant le champ interne dans la couche de a-Si:H généré par les couches dopées. Le fait que la relation entre le FF et le paramètre $\mu^0\tau^0$ déterminée par R. Platz soit vérifiée (c.f. *Figure 23*) signifie que les cellules réalisées pour cette étude et celles réalisées par R. Platz présentent un produit "résistances (série et parallèle) $\times E$ " équivalent.

3.3.6.2 Comparaison du V_{oc} des cellules et du E_{gap} mesuré sur les couches

La Figure 24 permet la comparaison des paramètres V_{oc} et E_{gap} mesurés respectivement sur les cellules à l'état dégradé et sur les couches.

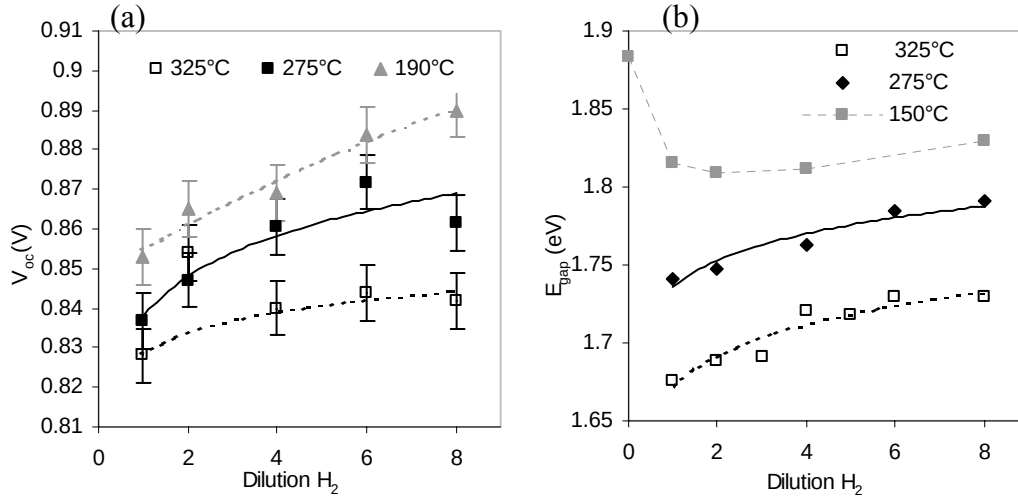


Figure 24: (a) V_{oc} mesurés sur les cellules de a-Si:H à l'état dégradé représenté en fonction des paramètres "la température de dépôt" et "dilution H_2 " (b) E_{gap} mesurés sur des couches de silicium intrinsèques équivalentes à celles qui sont incorporées dans les cellules de la figure (a) et déposées sur du verre.

Le V_{oc} des cellules et le E_{gap} des couches présentent les mêmes tendances en fonction de la température de dépôt: plus la température (comprise entre 190°C et 325°C) est faible, plus E_{gap} et V_{oc} sont grands. De même, pour les séries fabriquées à 275°C et 325°C, E_{gap} et V_{oc} augmentent avec la dilution H_2 . Ces observations confirment celles qui ont déjà été rapportées dans la littérature pour des cellules plus épaisses.

A plus basse température, le V_{oc} des cellules fabriquées à 190°C augmente avec la dilution alors que le E_{gap} du matériau intrinsèque synthétisé à 150°C présente un minimum pour une dilution 2. Les températures de dépôt des cellules (190°C) et des couches (150°C) n'étant pas les mêmes, ces observations ne permettent cependant pas de conclure quant à une possible corrélation entre le V_{oc} et E_{gap} à ces températures.

3.3.6.3 Comparaison du J_{sc} des cellules et du coefficient $\alpha_{(\lambda_{air}=650nm)}$ mesuré sur les couches

La Figure 25 permet de comparer le comportement du J_{sc} des cellules dégradées avec celui du coefficient d'absorption ($\alpha_{(647nm)}$) des couches de a-Si:H.

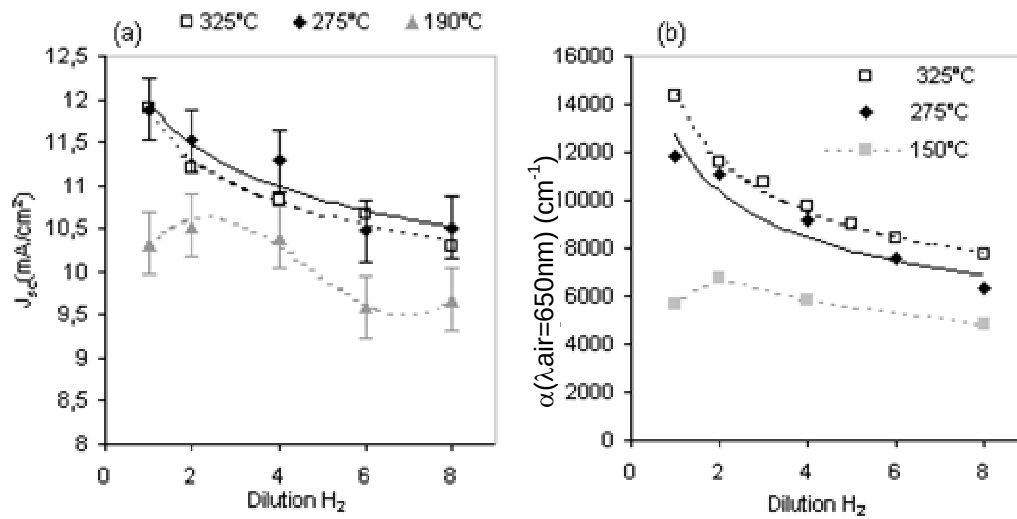


Figure 25: (a) J_{sc} mesurés sur des cellules de $a\text{-Si:H}$ réalisées à différentes températures et différentes dilutions H_2 dans le plasma. (b) Coefficients d'absorption $\alpha(\lambda_{air}=650nm)$ mesurés sur des couches de silicium intrinsèques équivalentes à celles qui ont été incorporées dans les cellules de la figure (a) et déposées sur du verre.

Le courant J_{sc} des cellules d'épaisseur 300nm déposées sur acier inoxydable dépend de manière très significative du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda_{air}=650nm)$ de la couche intrinsèque et donc du E_{gap} du matériau (chapitre 2.2.4). Pour les plus basses températures, les dilutions H_2 comprises entre 2 et 4 sont les plus favorables pour l'absorption et donc pour le J_{sc} dans la cellule.

La Figure 25 montre que le facteur limitant le courant J_{sc} des cellules fabriquées sur acier inoxydable est le coefficient $\alpha(\lambda_{air}=650nm)$ et donc l'énergie de la bande interdite E_{gap} du $a\text{-Si:H}$ intrinsèque.

3.3.6.4 Comparaison de l'efficacité des cellules et du facteur de mérite $\mu^0\tau^0 \times \alpha(\lambda_{air}=650nm)$ des couches

La Figure 26 montre que, lorsque la température varie entre 190°C et 275°C pour les cellules et 150°C et 275°C pour les couches, les comportements du facteur de mérite $\mu^0\tau^0 \times \alpha(\lambda_{air}=650nm)$ et de l'efficacité mesurés à l'état dégradé, présentent les mêmes tendances: l'efficacité et le produit $\mu^0\tau^0 \times \alpha(\lambda_{air}=650nm)$ augmentent avec la température. Cette observation est vraie pour toutes les dilutions H_2 excepté la dilution 8 pour laquelle la variation du paramètre $\mu^0\tau^0 \times \alpha(\lambda_{air}=650nm)$ semble trop faible pour avoir un effet significatif sur l'efficacité des cellules.

Par ailleurs, aucune corrélation entre les deux paramètres n'a été observé pour les températures de dépôt de 275°C et 325°C.

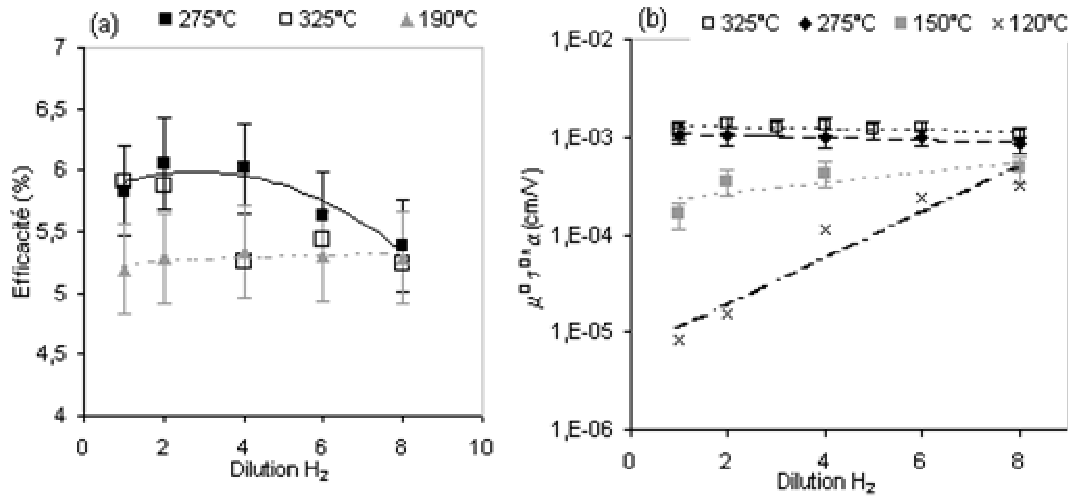


Figure 26: (a) Efficacités des cellules en a-Si:H réalisées à différentes températures de dépôt et différentes dilutions H₂ (b) $\mu^0\tau^0*\alpha_{(647nm)}$ mesurés sur des couches de a-Si:H intrinsèque équivalentes à celles qui ont été incorporées dans les cellules de la figure (a) et déposées sur du verre.

Il est important de noter que dans le cas des échantillons réalisés à 325°C, le procédé de fabrication est moins fiable : les effets parasites semblent être alors plus importants que l'effet de la dilution H₂. Ceci peut être dû à une diffusion du phosphore de la couche dopée n vers la couche intrinsèque ou à une contamination, ces deux phénomènes étant favorisés par les plus hautes températures.

3.3.6.5 Conclusions du chapitre 2.3.6

Pour des cellules n-i-p d'épaisseur 300nm, le E_{gap} du matériau intrinsèque incorporé dans la cellule semble avoir un effet important sur le courant J_{sc} et le V_{oc} : J_{sc} augmente et V_{oc} diminue quand E_{gap} diminue. Par ailleurs, des variations importantes de μ⁰τ⁰ (de l'ordre d'un facteur 2) sont nécessaires pour pouvoir observer l'effet de ce paramètre au niveau du FF des cellules (Figure 23). Il en est de même pour l'effet du produit μ⁰τ⁰*α sur l'efficacité des cellules.

3.4 Conclusions

Etats initial/dégradé

Pour les cellules solaires en couches minces de a-Si:H d'épaisseur 300 nm et fabriquées en configuration n-i-p, il apparaît essentiel d'optimiser leurs performances après dégradation puisque leur comportement en fonction de la température de dépôt et de la dilution H_2 est différent selon l'état (initial ou dégradé) dans lequel la cellule est considérée. La dégradation des cellules à la lumière dépend de la dilution et de la température de dépôt: elle diminue quand la température de dépôt et la dilution H_2 augmentent. Il est essentiel de noter que pour les plus fortes dilutions H_2 dans le plasma, les cellules fabriquées à 190°C ne dégradent pas plus que celles réalisées à 275°C.

J_{sc} - V_{oc}

Le V_{oc} et le courant J_{sc} des cellules après dégradation varient avec la dilution H_2 et avec la température de dépôt. Lorsque la température augmente ou lorsque la dilution H_2 diminue, le V_{oc} diminue et le J_{sc} augmente. Les variations du V_{oc} étant plus faibles que celles du courant J_{sc} pour des mêmes variations de température de dépôt et de dilution H_2 . Ce comportement simultané des V_{oc} et J_{sc} est directement relié à la largeur du E_{gap} du matériau intrinsèque de la cellule, lorsque celle-ci est fabriquée sur un substrat non-réfléchissant.

FF

Le FF des cellules étudiées au cours de ce travail ne varie pas de manière significative en fonction des paramètres de dépôt testés. Seuls, les FF des cellules fabriquées à 190°C semblent être légèrement plus haut à forte dilution (4 et 6) qu'à faible dilution. De plus, pour les basses dilutions, il semble augmenter avec la température.

Aucune corrélation entre le paramètre $\mu^0\tau^0$ mesuré sur les couches intrinsèques fabriquées à 275°C/325°C et le FF des cellules correspondantes n'a pu être observée. En effet, les variations du paramètre $\mu^0\tau^0$ des différentes couches utilisées pour cette étude sont trop faibles pour que ce paramètre soit prépondérant sur les trois autres dont dépend le FF des cellules (la résistance série, la résistance parallèle et le champ interne de la cellule).

Efficacité

Les efficacités des cellules réalisées à plus haute température (275°C et 325°C) diminuent lorsque la dilution H_2 augmente et restent constantes en fonction de la dilution à 190°C. Les cellules fabriquées à 190°C pour cette étude sont cependant moins efficaces à l'état dégradé que les cellules solaires réalisées à plus haute température de dépôt. A 275°C, des efficacités

de 6% (état dégradé sur inox) ont été atteintes pour des dilutions H_2 de 2 et 4 contre 5.3% à 190°C. Le fait que les cellules fabriquées à plus basse température aient des efficacités plus faibles est la conséquence directe du plus faible courant qu'elles génèrent.

3.5 Perspectives

Dans le but d'augmenter l'efficacité des cellules fabriquées à des températures inférieures ou égales à 190°C, deux possibilités peuvent maintenant encore être exploitées:

- Afin de compenser les plus faibles densités de courant générées par ces cellules déposées à 190°C, leur FF devrait être amélioré,
- La fabrication des cellules solaires sur différents substrats réflecteurs et diffuseurs (principe expliqué dans le chapitre suivant) doit être étudiée dans le but d'augmenter le J_{sc} produit par ces cellules. Ce travail fait l'objet du chapitre suivant.

4 Les substrats réflecteurs texturés

4.1 Introduction

Le chapitre précédent a montré que l'efficacité à l'état dégradé des cellules solaires en a-Si:H chute lorsque la température de dépôt diminue. En effet, les cellules test réalisées à 275°C ont une efficacité de 6% contre 5.3% pour celles réalisées à 190°C (cf. chapitre 2). Ce comportement est la conséquence directe du plus faible courant J_{sc} généré par les cellules fabriquées à plus basse température : J_{sc} diminue de 11% lorsque l'efficacité diminue de 12%.

Par ailleurs, de nombreuses études expérimentales (Nakada, Ohkubo et al. 1991; Schropp and Zeman 1999; Rebien, Henrion et al. 2001; Springer, rech et al. 2001; Iida, Mishuku et al. 1987; Ikeo, Morooka et al. 1996; Poruba, Remes et al. 1997) et théoriques (Gale, Curtis et al. 1990; Springer, rech et al. 2001; Rowlands, Livingstone et al. 2002) ont montré que des gains en J_{sc} importants pouvaient être obtenus grâce à l'incorporation de substrats réflecteurs diffuseurs dans les cellules.

Dans ce chapitre, la possibilité de fabriquer et d'utiliser dans les cellules déposées à 190°C des substrats réflecteurs texturés sur verre et sur PET a été explorée. Les textures sont aléatoires. Seul un substrat avec une texture périodique a été testé pour un essai préliminaire : il ne sera mentionné qu'à titre comparatif au cours de ce travail. Les cellules ont été déposées à 190°C car au-delà de cette température, la déformation du PET devient critique.

Il est à noter que ce projet a été conduit en collaboration avec VHF-Technologies qui fabrique, selon le procédé "roll-to-roll", des modules photovoltaïques sur Poly-Imide (PI). L'intérêt pour cette entreprise était de tester, en laboratoire, la faisabilité de substrats réflecteurs texturés sur PET (matériau dont la température maximale d'utilisation est basse) ainsi que la possibilité de les incorporer dans les cellules. Le PET étant un matériau bon marché, il permettrait de diminuer les coûts de production.

Le plan est le suivant :

- Notions théoriques concernant les propriétés optiques des surfaces texturées (textures aléatoires ou périodiques).

- Présentation des différents substrats réalisés sur verre et sur PET ainsi que de leurs propriétés optiques et morphologiques.
- Analyse des cellules solaires déposées sur ces substrats.
- Synthèse et bilan des résultats permettant de dégager les paramètres importants pour évaluer les textures avant leur incorporation dans les cellules solaires.

4.2 Théorie

Pour des surfaces texturées dont les dimensions sont proches de la longueur d'onde incidente, les lois de l'optique géométrique ne peuvent plus être appliquées. Dans un premier temps, les définitions de la réflexion spéculaire, réflexion diffuse et de la diffraction vont être rappelées. Le principe de la théorie scalaire utilisée par P. Beckman (Beckmann and Spizzichino 1963) et J. Springer (Springer, Poruba et al. 2000) dans leurs travaux concernant la diffusion de la lumière par des surfaces aléatoires sera présenté. Enfin, quelques informations concernant le piégeage de la lumière dans les cellules solaires en a-Si :H seront mentionnées.

4.2.1 Réflexion spéculaire, réflexion diffuse et diffraction

Dans le cas d'une interface idéalement plane, les directions des faisceaux incidents et réfléchis font un même angle θ_1 avec la normale à la surface (loi de Descartes): la réflexion est spéculaire (*Figure 27a*).

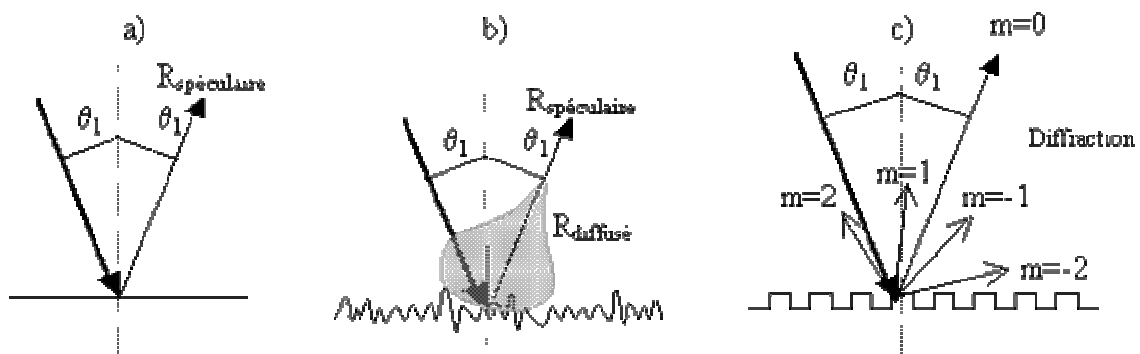


Figure 27: Réflexion dans les cas d'une interface idéalement plane (a) d'une interface avec une texture aléatoire (b) et d'une interface avec texture périodique (c).

Si l'interface est texturée avec des variations de hauteur aléatoires (*Figure 27b*), une partie de la lumière est réfléchie de façon spéculaire selon un angle θ_1 égal à l'angle d'incidence et le reste est diffusé selon différentes directions. La distribution angulaire de la réflexion diffuse et

son amplitude dépendent des caractéristiques de la texture et de la longueur de l'onde incidente.

N.B. La limite entre surface plane ou texturée a été définie par le critère de Rayleigh. En effet, la hauteur minimale pour qu'une surface texturée réfléchisse la lumière de manière diffuse et non pas seulement de manière spéculaire dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence de cette dernière sur la surface selon l'Eq. 20.

$$h > \lambda / 8 \sin \theta_1 \quad \text{Eq. 20}$$

avec h =hauteur de la texture, λ =longueur de l'onde incidente,

$\frac{\pi}{2} - \theta_1$ =angle d'incidence de la lumière en radian.

Dans le cas des textures périodiques, l'énergie lumineuse réfléchie est concentrée selon quelques directions particulières appelées ordres de diffraction (*Figure 27c*) et données par la loi des réseaux ci dessous :

$$\sin \theta_m - \sin \theta_i = m \left(\frac{\lambda}{\Lambda} \right) \quad \text{Eq. 21}$$

avec m =ordre de diffraction, Λ =période du réseau, λ =longueur de l'onde incidente, θ_m =direction de l'onde diffractée d'ordre m , θ_i =direction du faisceau incident.

N.B. Dans le cas d'une interface texturée ni totalement aléatoire, ni idéalement périodique, la distribution angulaire de l'intensité de la lumière diffuse présente des directions privilégiées et plus la texture est périodique, plus ces directions particulières sont marquées. Si l'on considère le cas d'une textures totalement aléatoire (diffuseur lambertien), la distribution de l'intensité de la lumière diffuse suit une loi de distribution sinusoïdale.

4.2.2 Théorie scalaire de la lumière

La théorie la plus utilisée pour décrire la réflexion de la lumière par une surface dont les dimensions de la texture sont inférieures ou de l'ordre de celle de la longueur d'onde incidente, est la théorie scalaire (Beckmann and Spizzichino 1963; Springer, Poruba et al. 2000).

La lumière est traitée comme une onde électromagnétique polarisée linéairement. Les différents éléments finis (notés dS sur la *Figure 28*) de la surface texturée réfléchissante sont considérés comme des sources secondaires de lumière (principe de Huygens-Fresnel): la lumière incidente, c'est-à-dire le champ incident noté E_1 , induit sur chaque élément dS de la surface un champ secondaire réfléchi E_2 élémentaire. D'autre part, les variations de hauteur de la surface texturée conduisent à des différences de phase entre les champs E_2 re-émis. L'intensité de la réflexion totale est définie en chaque point de l'espace par la somme de toutes les ondes électromagnétiques secondaires réfléchies modulées par les différences de phase générées par les variations de hauteur. Cette intensité dépend de l'angle d'incidence et de la polarisation de la lumière incidente ainsi que des propriétés électromagnétiques du matériau réfléchissant.

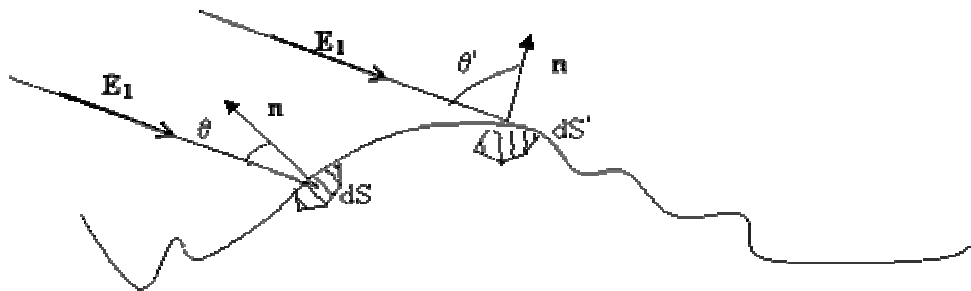


Figure 28: Géométrie de la réflexion de la lumière par un élément fini d'une surface réfléchissante texturée. Les angles d'incidences θ et θ' dépendent de l'orientation $\mathbf{n}$ des éléments de surface considérés. De plus, les variations de hauteur engendrent des différences de phase et une modification de la dispersion du champ réfléchi.

Cette théorie est valable à condition que les rayons de courbure de la texture soient larges comparés aux longueurs d'onde incidentes : la texture ne doit en particulier pas contenir un grand nombre de discontinuités à l'échelle de la longueur d'onde.

Si l'on considère une lumière incidente normale à une interface plane entre deux milieux i et j d'indices de réfraction complexes N_i et N_j , la réflexion à cette interface peut être décrite par le coefficient de réflexion défini par Fresnel (Eq. 22) :

$$R_{\text{tot}} = r_{i,j} r_{i,j}^* \quad \text{Eq. 22}$$

$$\text{avec } r_{i,j} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}$$

Si l'interface entre les milieux i et j est rugueuse, la quantité de lumière réfléchie de manière diffuse peut être calculée selon l'Eq. 23 (Beckmann and Spizzichino 1963; Poruba, Fejtár et al. 2000).

$$\frac{R_{\text{dif}}}{R_{\text{tot}}} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{4\pi n_i \delta_{\text{RMS}}}{\lambda_0}\right)^2\right) \quad \text{Eq. 23}$$

avec n_i = indice de réfraction du milieu i , δ_{RMS} = rugosité RMS de l'interface, λ_0 = longueur de l'onde incidente dans le vide, R_{tot} = coefficient de réflexion totale c'est-à-dire spéculaire plus diffuse, R_{dif} = coefficient de réflexion diffuse.

4.2.3 Absorption de la lumière dans le matériau

Nous avons vu au chapitre 1.1.2.2 que l'intensité de lumière absorbée dépend du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et de la distance parcourue par les photons dans le matériau (Eq. 1).

Dans le cas des cellules solaires en a-Si:H fabriquées à 190°C (température de dépôt des cellules étudiées dans le cadre de ce chapitre), le coefficient d'absorption pour les longueurs d'onde égales à 650nm a été mesuré : il est égal à environ 7000cm⁻¹ (Figure 4) ce qui signifie qu'après un parcours de 250nm dans le a-Si:H, seulement 15% des photons de $\lambda_{\text{air}}=650\text{nm}$ ont été absorbés.

Dans le cas des cellules déposées sur un substrat absorbant (Figure 29(a)), la totalité de la lumière non-absorbée après une traversée de la couche de a-Si:H, soit 85% de la lumière incidente, est absorbée par le substrat et donc perdu pour la cellule. Dans le cas des cellules déposées sur un substrat réflecteur plat (Figure 29(b)), la lumière non absorbée après une traversée de la couche de a-Si:H est réfléchie par le substrat dans la cellule et traverse alors une deuxième fois la couche de a-Si:H avant de s'échapper par le contact avant : la probabilité pour les photons de longueur d'onde 650nm d'être absorbés est alors augmentée par deux.

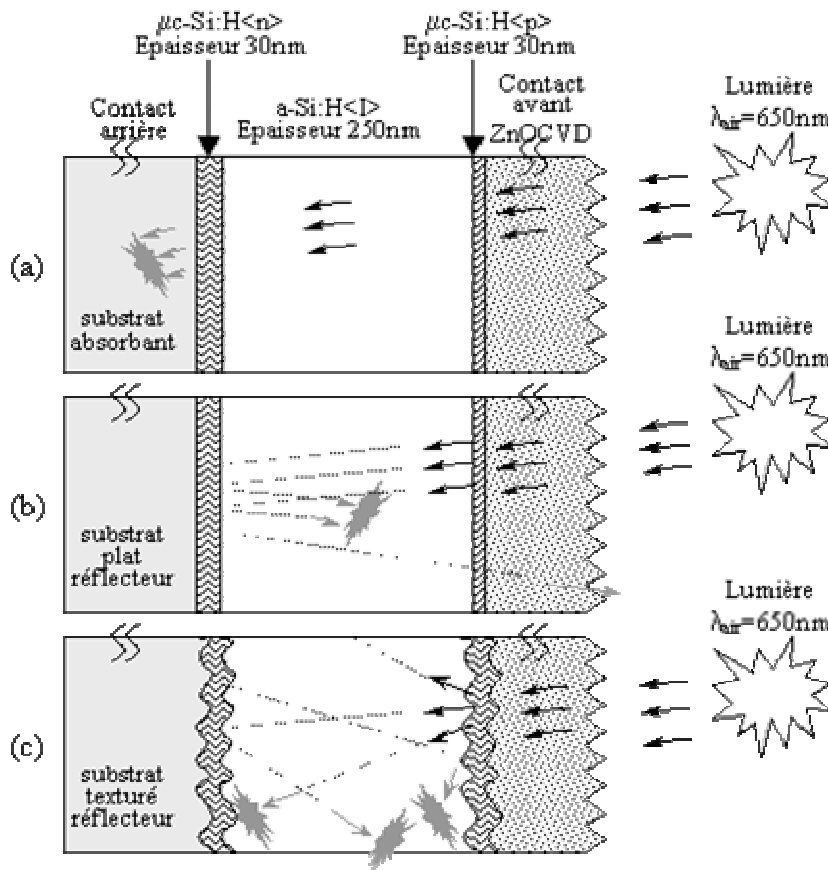


Figure 29: Trajet de la lumière ($\lambda_{\text{air}} \sim 650\text{nm}$) non absorbée après une traversée de la couche de a-Si:H de la cellule. (a) Substrat plat et absorbant : la lumière est absorbée par le substrat. (b) Substrat réflecteur plat : la lumière est renvoyée par le substrat dans la cellule puis une grande partie de celle-ci ressort par l'avant de la cellule. (c) Substrat réflecteur texturé : la lumière est diffusée à chaque interface de la cellule et est réfléchi par le substrat de manière diffuse: plus l'angle de diffusion est grand, plus la quantité de lumière piégée puis absorbée dans la cellule est grande.

Lorsque le substrat réflecteur est texturé (dimension de la texture de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente), les photons qui pénètrent dans la cellule sont diffusés par les différentes interfaces qu'ils traversent et réfléchis de manière diffuse par le substrat. Par conséquent, les angles de propagation de la majorité de ces photons sont modifiés : la distance qu'ils parcourent à chaque traversée de la couche de a-Si:H augmente et une partie d'entre eux, qui se propagent avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique à l'interface silicium/LPCVD-ZnO, se trouve piégée. On parle alors d'effet guide d'onde.

NB. Il est important de parler "**d'effet guide d'onde**" et non pas de guide d'onde car les interfaces considérées sont des interfaces rugueuses.

4.3 Les substrats

Le chapitre précédent a montré qu'une des possibilités pour augmenter l'absorption des photons c'est-à-dire le courant généré par les cellules consiste à allonger leur chemin optique dans la couche de a-Si:H. Pour cela, les photons peuvent être diffusés à l'intérieur des cellules grâce à l'utilisation de substrats réflecteurs texturés et diffuseurs qui fonctionnent dans le cadre de cette étude comme réflecteurs arrière.

Dans ce chapitre, différentes catégories de substrats réflecteurs, avec des tailles et des formes de textures différentes dont les dimensions sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ont été fabriquées selon 5 procédés différents. Ces substrats ont ensuite été caractérisés optiquement par spectrophotométrie puis mesurés par microscopie à force atomique (AFM) (cf. chapitre 1.2.2.4). Après une description schématique des différentes catégories de substrats obtenues, les différentes méthodes de fabrication ainsi que les résultats des caractérisations par spectrophotométrie et AFM seront présentés et discutés.

4.3.1 Présentation schématique des différents substrats

Quatre catégories de substrats réflecteurs avec textures aléatoires ont été fabriquées selon quatre procédés différents. Un substrat réflecteur avec texture périodique (réseau unidimensionnel) a ensuite été testé. Ces 5 différentes catégories de réflecteurs réalisées selon 5 procédés différents sont présentées ci-dessous (*Figure 30*). Ils ont été déposés sur verre (AF45) et sur PET (Mylar 800 commercialisé par Dupont Teijin). L'Ag a été utilisé plutôt que l'Al pour les substrats réflecteurs texturés avec textures aléatoires en raison de son meilleur coefficient de réflexion. Dans le cas du réseau, l'Al a dû être utilisé pour se rapprocher au maximum du procédé utilisé par l'entreprise VHF-Technologies, entreprise partenaire du projet. Le ZnO permet de limiter la diffusion d'Ag dans le silicium ainsi que d'améliorer le contact électrique entre le substrat conducteur qui assure la collection des porteurs et le silicium dans lequel ces porteurs sont photo-générés.

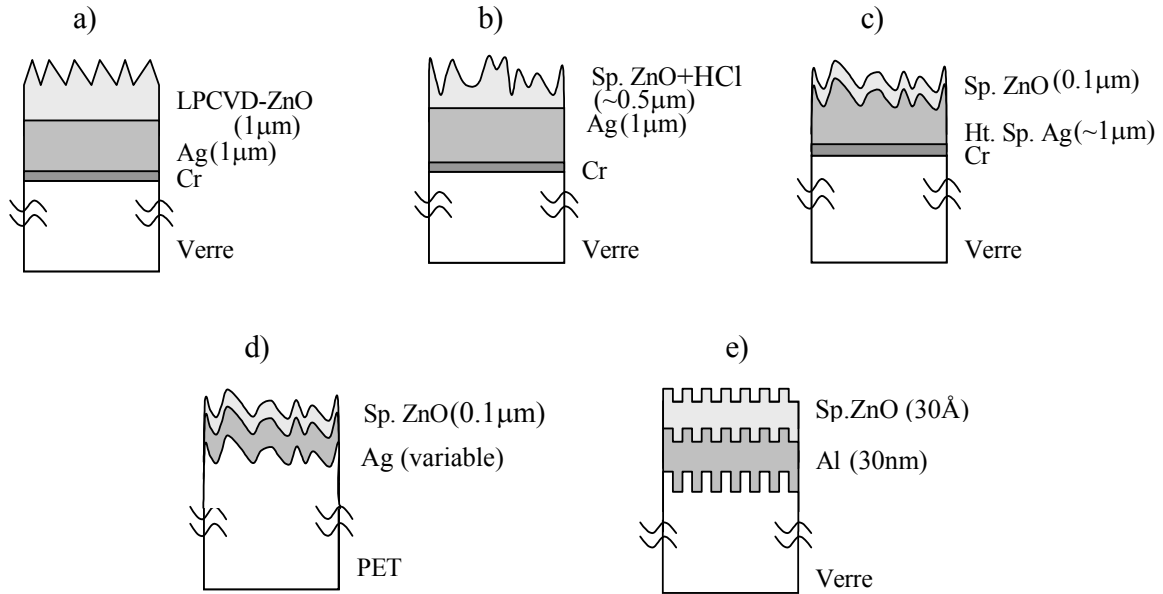


Figure 30: Représentation schématique des différentes catégories de substrats réflecteurs texturés réalisés pour cette étude. L'échelle n'ayant pas été respectée, les épaisseurs des couches d'Ag et de ZnO sont indiquées entre parenthèses. Le Cr permet d'obtenir une meilleure adhérence de l'Ag sur le verre. L'interface Ag/ZnO est plane dans les cas du verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO (a) et verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl (b) et elle est texturée dans les trois autres cas du verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO (c), du PET/Ag/Sp.ZnO (d) et du réseau (e).

Il est important de noter ici que l'indice de réfraction et donc le coefficient d'absorption du ZnO (α_{ZnO}), tel qu'il a été utilisé pour la fabrication de ces cinq différentes catégories de substrats réflecteurs, n'a pas pu être caractérisé par spectrophotométrie ou PDS (Photothermal Deflection Scattering (Jackson, Amer et al. 1981). Ceci s'explique d'une part par le fait que ces substrats soient des structures multicouches, et d'autre part, par la rugosité de leur surface ou interface qui ne permettent pas ces mesures (Poruba, Fejtár et al. 2000; Springer, Poruba et al. 2001).

4.3.2 Fabrication des différentes catégories de substrats

Les différentes méthodes de dépôt utilisées pour la fabrication des substrats présentés précédemment vont être décrites dans ce chapitre. Les substrats type Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO et Verre/Cr/Ag/Sp.ZnO+HCl seront néanmoins considérés plus brièvement que les autres puisqu'ils n'ont pas été développés dans le cadre de cette étude. Les caractéristiques des textures aléatoires peuvent être modifiées en faisant varier les paramètres de dépôt pendant la fabrication des couches texturées tandis que les dimensions des réseaux sont optimisées par le calcul avant la fabrication.

4.3.2.1 Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO

Cette première catégorie de réflecteurs est fabriquée par pulvérisation cathodique pour les couches métalliques et par LPCVD pour le ZnO. Les propriétés optiques de diffusion dépendent de la texture du ZnO qui peut être modifiée en faisant varier les paramètres de dépôt comme le temps de dépôt, la température du substrat et le rapport des flux des gaz précurseurs (Faÿ 2003).

Dans le cadre de ce travail, un seul échantillon a été réalisé selon le procédé standard utilisé à l'IMT: l'épaisseur du ZnO est égale à environ 1 μm .

4.3.2.2 Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl

Cette deuxième catégorie de substrats réflecteurs est entièrement fabriquée par pulvérisation cathodique. Le ZnO plat ainsi obtenu est attaqué chimiquement dans une solution de HCl. Comme pour les substrats présentés ci-dessus, les propriétés optiques de diffusion dépendent de la texture du ZnO. Les paramètres qui influencent fortement la rugosité sont :

- le temps d'attaque du ZnO dans la solution HCl
- la concentration en HCl de la solution.

Ce type de substrat réflecteur texturé ainsi que son incorporation dans les cellules p-i-n ou n-i-p en a-Si:H ou $\mu\text{c-Si:H}$ ont fait l'objet d'études détaillées (Selvan 1998; Kluth 2001). Dans le cadre du présent travail, deux échantillons, fabriqués au centre de recherche de Jülich (IPV, Research Center Jülich GmbH) avec deux rugosités différentes, ont été utilisés.

4.3.2.3 Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO

Cette troisième catégorie de réflecteurs est entièrement fabriquée par pulvérisation cathodique. Une étude approfondie concernant l'effet des différents paramètres de dépôt de l'Ag sur la texture a fait l'objet d'un travail de diplôme (P.Winkler) réalisé au cours de cette étude: la température de dépôt variée entre 180°C (puissance de chauffage = 20W) et 500°C (puissance de chauffage = 180W) permet d'obtenir des rugosité RMS comprises entre 45nm et 90nm (*Figure 31*).

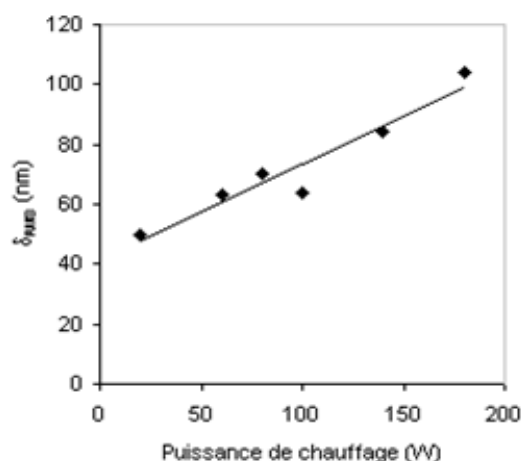


Figure 31: Variation de la rugosité RMS en fonction de la puissance de chauffage appliquée à la cible d'Ag (diamètre = 8cm) pendant le dépôt.

Pour la présente étude, deux réflecteurs réalisés selon ce procédé avec deux dimensions de rugosité différentes ont été fabriqués.

4.3.2.4 PET/Ag/Sp.ZnO

Le procédé de fabrication de ces substrats réflecteurs texturés sur PET, développé pour ce travail, a fait l'objet d'un projet de semestre (Benagli 2001) et d'un stage (Ferrelloc 2002). La texturation du PET et le dépôt de la couche d'Ag ont été étudiés successivement. La littérature rapporte différentes méthodes concernant la texturation de films plastiques : la photo-ablation (Rossier, Bercier et al. 1999), l'irradiation par faisceau ionique (Apel, Schulz et al. 1998; Ektessabi and Yamaguchi 2000) ou l'attaque par plasma Ar (Hsieh and Chen 1985; Inagaki, Tasaka et al. 1999), N_2 (Hsieh and Chen 1985; Jama, O.Dessaux et al. 1996), O_2 (Inagaki, Tasaka et al. 1999). Les buts des différents travaux publiés sur ce sujet sont le plus souvent la modification des propriétés de mouillabilité (Hsieh and Chen 1985) et d'adhésion (Hsieh and Chen 1985; Jama, O.Dessaux et al. 1996) des surfaces pour des applications biomédicales ou électroniques.

Le traitement par plasma apparaît comme un moyen très attractif pour modifier la chimie de surface, la morphologie des polymères et donc leur rugosité. De plus, cette méthode est compatible avec les procédés de fabrication utilisés dans l'industrie photovoltaïque pour la fabrication des cellules solaires en couches minces c'est pourquoi cette méthode a été choisie pour ce travail.

Texturation du PET

Après une étude comparative concernant la texturation du PET par plasma Ar et O₂, il est apparu que l'attaque par plasma O₂ était mieux adaptée à notre application (Benagli 2001). Son principe a été expliqué par L.J. Gerenser (Gerenser 1990). Les paramètres temps d'attaque, puissance RF et pression ont alors été testés (Benagli 2001). Par la suite, seul le temps d'attaque a été varié pour l'étude de la couche d'Ag présentée ci-dessous ; la puissance RF a été fixée à 100W et la pression à 120 mbar.

Remarques:

- La modification de la réactivité et de la morphologie de la surface due au traitement par plasma reste confinée à quelques nanomètres d'épaisseur pour des puissances telles que celles qui ont été utilisées dans le cadre de cette étude (Puissance RF=40W) (Gupta, Hilborn et al. 2000).
- L'attaque plasma induit l'apparition de fragments moléculaires légers avec une faible adhésion à la surface du PET qui modifient la croissance des couches métalliques ou TCO (croissance colonnaire présentée *Figure 32*). Ce type de texture étant très négatif en terme de réflexion totale de la lumière à cause du piégeage des photons, un rinçage à l'isopropanol ou à l'acétone (Inagaki, Tasaka et al. 1999) associé à un bain d'ultrason doit être réalisé avant tout autre dépôt.

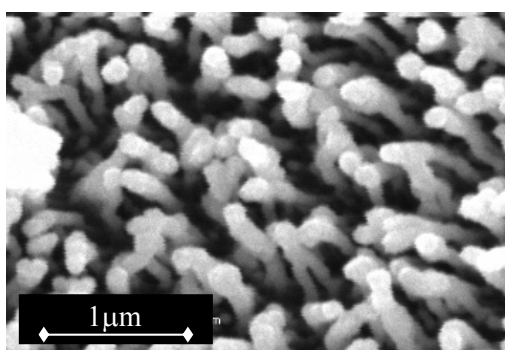


Figure 32: Croissance colonnaire d'une couche de ZnO déposée sur du PET texturé par attaque plasma O₂.

Dépôt de la couche d'Ag (Ferrelloc 2002)

Il est important de noter ici que pour des raisons techniques, les films plastiques ont dû être exposés aux conditions atmosphériques entre le traitement plasma et le dépôt d'Ag ce qui ne permet pas d'écarter la présence d'une contamination à la surface du PET qui pourrait influencer la croissance de l'Ag.

Les couches d'Ag ont été réalisées avec différents temps de dépôt par pulvérisation cathodique ou évaporation thermique ; Par ailleurs, les durées d'attaque plasma sur les films de PET ont été variées (Figure 33).

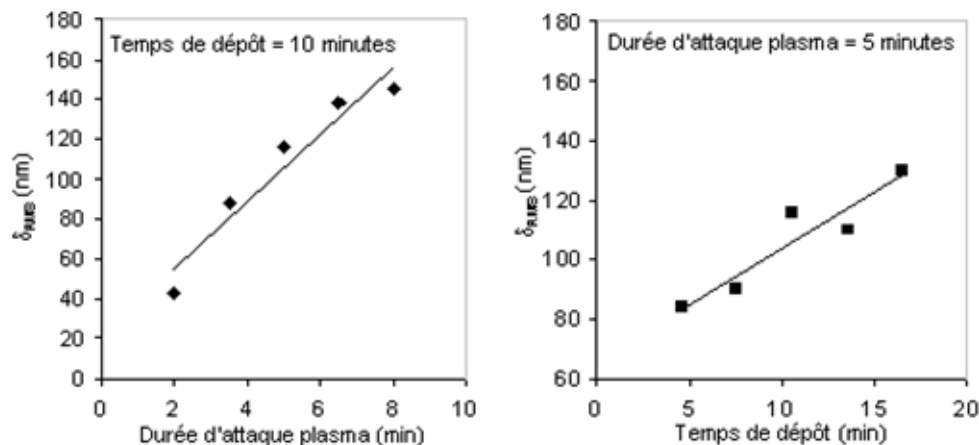


Figure 33: Rugosité RMS des substrats réflecteurs PET/Ag représentée en fonction de la durée d'attaque plasma du PET (à gauche) et du temps de dépôt de l'Ag déposé par pulvérisation cathodique (à droite).

Plus la durée d'attaque plasma et le temps de dépôt sont importants, plus δ_{RMS} est grand. Ces variations de la rugosité RMS sont dues à la modification de la taille des conglomerats/amas de métal à la surface du plastique (Figure 34). Ce type de croissance par amas, a déjà été observé pour de l'Al sur PVA (Stoyanov, Akhter et al. 1990) et pour l'Au sur Polyimide (Meyer, Anderson et al. 1988): il semble que la croissance du dépôt soit d'abord discontinue puis des amas de plus en plus gros apparaissent pour former ensuite la couche de matériau. La vitesse de croissance des amas dépend de l'état de surface du plastique et donc du traitement plasma auquel il a été soumis.

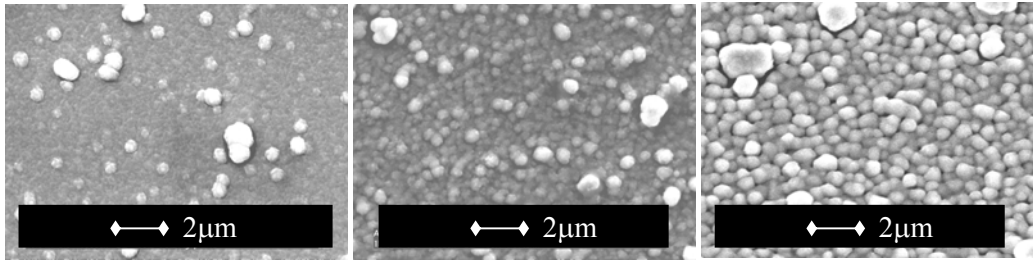


Figure 34: Images SEM représentant l'évolution des amas d'Ag à la surface du PET (a) Pet texturé 2'/Ag/Sp.ZnO, (b) Pet texturé 5'/Ag/Sp.ZnO, (c) Pet texturé 10'/Ag/Sp.ZnO. Les durées de dépôt pour les couches d'Ag et de sp.ZnO sont de 10'. Plus la durée de l'attaque plasma est longue, plus la taille moyenne des conglomérats est importante.

Pour cette étude, quatre substrats réflecteurs de cette catégorie ont été fabriqués avec des textures ou tailles de conglomérats différentes.

4.3.2.5 Substrat avec texture périodique

L'optimisation des dimensions ainsi que des procédés de fabrication de textures périodiques pour des cellules photovoltaïques en silicium mono-polycristallin ont déjà fait l'objet de plusieurs études (Gale, Curtis et al. 1990; Kiess, Morf et al. 1990) par exemple. Ces textures permettent une optimisation des dimensions par le calcul (Morf 1995) alors que pour les réflecteurs à textures aléatoires, les dimensions doivent être optimisées de manière empirique en faisant varier les paramètres de dépôt pendant la fabrication.

Ces textures périodiques peuvent être reproduites sur plastiques par "embossing" (David, Haberling et al. 2002): le procédé semble être performant (bonne reproductibilité) à condition que les dimensions du réseau ne soient pas trop petites (période $\geq 400\text{nm}$ et hauteur $\geq 60\text{nm}$ pour un réseau unidimensionnel) et que les propriétés thermiques du substrat plastique permettent la réplique de l'empreinte du réseau à sa surface.

Afin de tester l'efficacité des textures périodiques pour le confinement de la lumière dans une cellule solaire en couche mince de a-Si:H, un essai préliminaire a été réalisé. Un seul substrat a été examiné au cours de ce travail : il s'agit d'un réseau uni-dimensionnel carré de période $\Lambda=460\text{nm}$ et de profondeur 60nm . Il a été successivement recouvert de fines couches d'Al (30nm) et de Sp.ZnO ($50\text{\AA}$) déposées par pulvérisation cathodique.

N.B. Dans un premier temps, un test a été réalisé pour fabriquer ce type de substrat réflecteur selon la séquence "dépôt du métal + dépôt du Sp.ZnO + gravure du réseau dans le Sp.ZnO. L'avantage de ce procédé était principalement d'éviter le problème de la reproduction de

l’empreinte du réseau après les deux dépôts successifs métal + Sp.ZnO. Cependant, la fabrication d’un tel substrat n’a pas été réalisable : l’adhérence des couches sur le substrat n’était pas suffisante pour supporter le traitement de la gravure.

4.3.3 Mesures

Les différents substrats réflecteurs réalisés pour cette étude ont été mesurés par spectrophotométrie (UV-Vis-IR) et par microscopie à force atomique (AFM).

Dans un premier temps, les coefficients de réflexion totale c’est à dire spéculaire plus diffuse (R_{tot}) et réflexion diffuse (R_{dif}) des différents substrats ont donc été déterminés : ils seront notés $R_{tot}(\lambda)$ et $R_{dif}(\lambda)$, λ étant la longueur d’onde de la lumière incidente dans l’air. Le facteur de Haze ($Hz(\lambda)$), défini selon l’Eq. 24, sera également indiqué.

$$Hz(\lambda) = \frac{R_{dif}(\lambda)}{R_{tot}(\lambda)} \quad \text{Eq. 24}$$

Ensuite, l’AFM donne une indication sur la taille (δ_{RMS} , hauteur, période) et la forme des différentes textures. Les résultats de ces mesures vont être présentés dans ce chapitre.

4.3.3.1 Spectrophotométrie

Dans un premier temps, les spectres des coefficients de réflexion totale et diffuse sont présentés *Figure 35*.

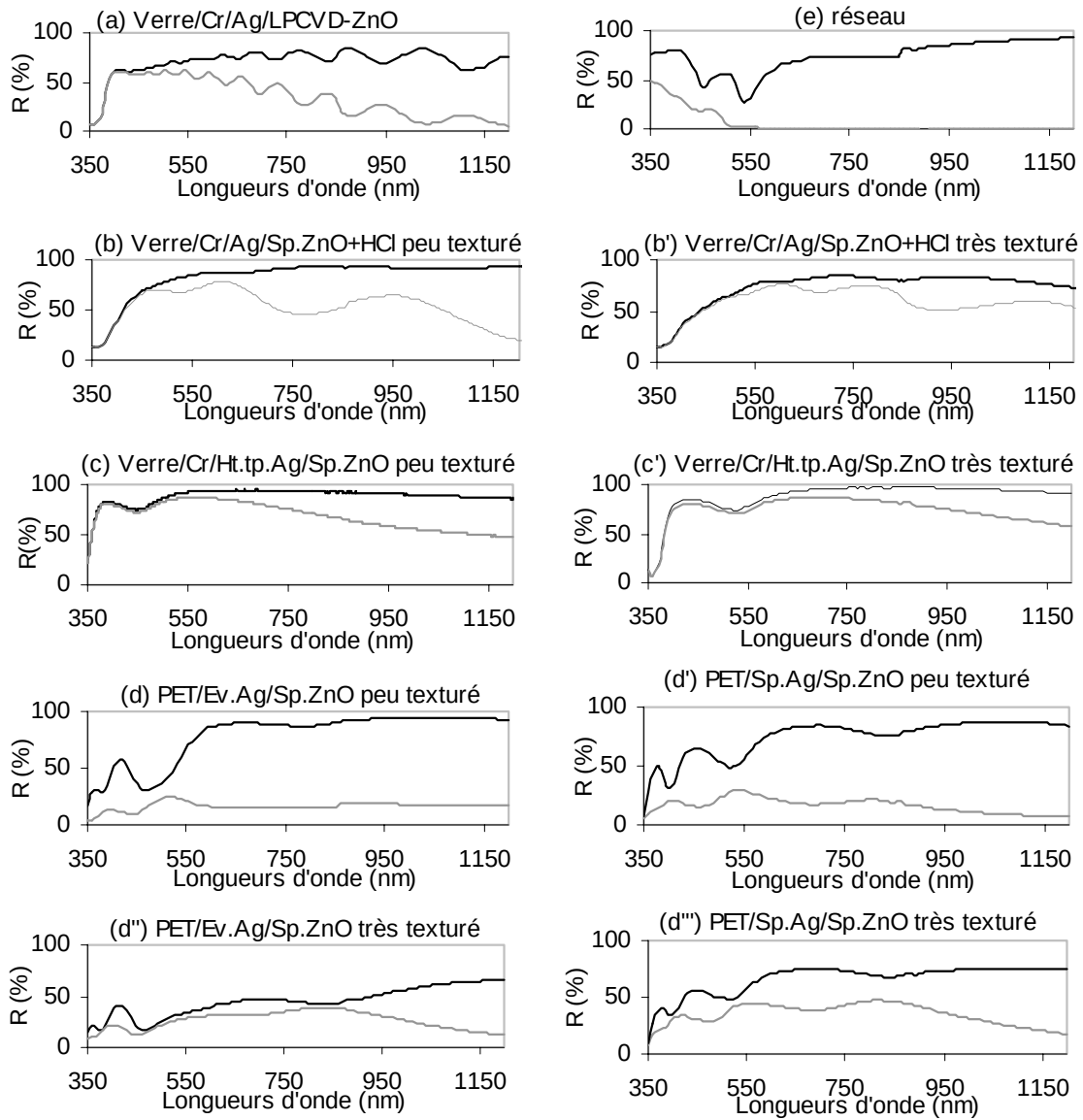


Figure 35: Courbes de $R_{tot}(\lambda)$ représenté en noir et $R_{dif}(\lambda)$ représenté en gris des 10 substrats réflecteurs fabriqués pour cette étude.

Nous avons ensuite choisi d'étudier en particulier les propriétés optiques des réflecteurs pour une longueur d'onde $\lambda_{air}=650\text{nm}$ proche de la limite d'absorption des cellules en a-Si:H (cf. chapitre 1.1.2.2). Les valeurs exactes de $R_{tot}(\lambda_{air}=650\text{nm})$ et $R_{dif}(\lambda_{air}=650\text{nm})$ et du facteur de Haze ($H_{\lambda_{air}=650\text{nm}}$) sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4: Valeurs de $R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$, $R_{\text{dif}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ et $H_z(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ mesurées par spectrophotométrie sur les différents substrats réflecteurs texturés présentés ci-dessus.

	$R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$	$R_{\text{dif}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$	$H_z(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$
<i>Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO très texturé</i>	0.95	0.88	0.926
<i>Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO peu texturé</i>	0.95	0.84	0.884
<i>PET/Ag/Sp.ZnO avec PET peu texturé + Ag par évaporation thermique</i>	0.9	0.15	0.166
<i>PET/Ag/Sp.ZnO avec PET peu texturé + Ag par pulvérisation cathodique</i>	0.72	0.22	0.305
<i>PET/Ag/Sp.ZnO avec PET très texturé + Ag par évaporation thermique</i>	0.42	0.34	0.809
<i>PET/Ag/Sp.ZnO avec PET très texturé + Ag par pulvérisation cathodique</i>	0.66	0.420	0.636
<i>Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl peu texturé</i>	0.88	0.69	0.784
<i>Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl très texturé</i>	0.81	0.74	0.913
<i>Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO</i>	0.8	0.4	0.5
<i>Réseau</i>	0.7	0	0

Tout d'abord, pour les substrats réflecteurs avec texture aléatoire, les coefficients $R_{\text{tot}}(\lambda)$ et $R_{\text{dif}}(\lambda)$ ont tendance à être plus faibles pour des longueurs d'ondes incidentes de 350nm que pour la longueur d'onde $\lambda_{\text{air}}=650\text{nm}$ considérée. Par contre, dans le cas du substrat réflecteur avec texture périodique (réseau), R_{dif} est nul pour $\lambda_{\text{air}}=650\text{nm}$ et augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Ceci est dû au fait que dans le cas du réseau, les modes de réflexion (m) utilisés par celui-ci dans la cellule ne sont pas mesurables dans l'air (Eq. 21).

Par conséquent, les coefficients $R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$, $R_{\text{dif}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ et $H_z(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ mesurés dans l'air ne sont pas valables pour caractériser un substrat périodique avant son incorporation dans la cellule. En ce qui concerne les substrats dont la texture est aléatoire, il n'est pas possible de conclure à partir de ces résultats : cette question fera l'objet du chapitre 3.5.2.2.

Par ailleurs, pour les réflecteurs avec texture aléatoire du type Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl et PET/Ag/Sp.ZnO, le Tableau 4 montre que plus la texture est importante, plus $R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ baisse: ce comportement a déjà été décrit par D. Beaglehole (Beaglehole and Hunderi 1970). Cependant, il n'a pas été observé pour les réflecteurs du type Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO pour lesquels $R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ ne varie pratiquement pas avec la texturation.

Afin de déterminer si dans le cas des réflecteurs réalisés sur PET, cette absorption est due au piégeage optique de la lumière dans la texture ou à un problème de chimie qui se traduirait par un changement d'indice de réfraction de l'Ag déposé en contact avec le PET, deux échantillons types PET/Ag ont été mesurés par AFM. Les images obtenues ont été numérisées puis les valeurs de $R_{tot}(\lambda)$ de deux substrats réflecteurs, l'un très texturé et l'autre peu texturé, ont été calculées (Born and Wolf 1999) avec n_{Ag} constant pour les deux substrats (Johnson and Christy 1972). Les courbes obtenues par calcul ont été comparées à celles qui avaient été mesurées : la *Figure 36* montre qu'elles sont semblables.

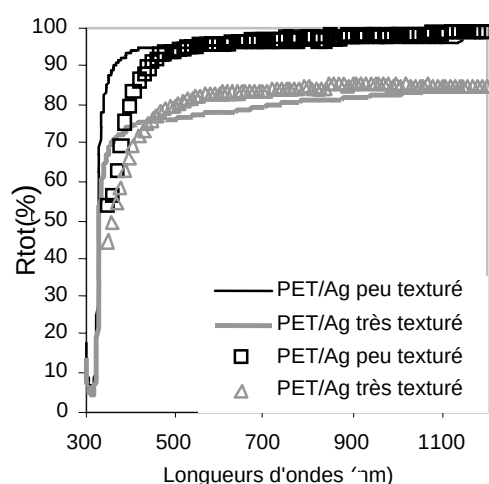


Figure 36: Comparaison entre les courbes de réflexion totale des substrats PET/Ag obtenues expérimentalement (marques ouvertes) et par simulation (traits continus). Pour le calcul, la surface de l'échantillon a été mesurée par microscopie AFM, numérisée puis $R_{tot}(\lambda)$ a été déterminé à partir de la théorie scalaire de la lumière. Plus la texture est grande, plus $R_{tot}(\lambda)$ est faible.

Par conséquent, l'indice n_{Ag} considéré pour les calculs étant le même dans les cas des échantillons peu et très texturés, le fait que les valeurs obtenues par le calcul et expérimentalement soient semblables permet de conclure que ***l'absorption est essentiellement due au piégeage de la lumière ($\lambda_{air}=650nm$) par la texture.***

4.3.3.2 AFM

Pour caractériser ces textures dont les dimensions avoisinent celles des longueurs d'ondes à diffuser ($\lambda_{\text{air}}=650\text{nm}$ soit $\lambda_{\text{Si}}=180\text{nm}$ dans le silicium), des surfaces de balayage de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ ont été réalisées : la rugosité RMS, les hauteur et période moyennes des textures ainsi que le coefficient de forme (S_k) définis au chapitre 1.2.2.4 ont été déterminés. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous. Dans les cas des textures irrégulières avec des bosses ou des cratères de grande dimension, une sous-texture a été définie.

4.3.3.2.1 Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO

Dans le cadre de cette étude, un seul représentant de cette catégorie de substrat a été déposé. Le résultat de la mesure AFM est représenté ci-dessous.

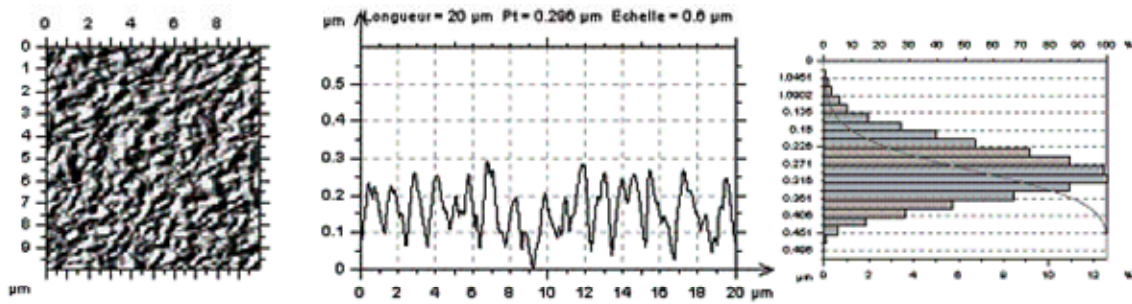


Figure 37: Image AFM, profil et distribution d'Abbott-Firestone de la surface du substrat réflecteur texturé type Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO.

La Figure 37 montre que la texture obtenue par ce procédé est une texture régulière sous forme de tétraèdres déjà observée par S. Faÿ (Faÿ 2003). Les valeurs de δ_{RMS} , des hauteur et période moyennes, et du coefficient de forme sont reportées Tableau 5.

4.3.3.2.2 Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl

Deux représentants de cette catégorie de substrat, l'un très texturé et l'autre peu texturé, ont été déposés. Le résultat des mesures AFM sont représentés ci-dessous.

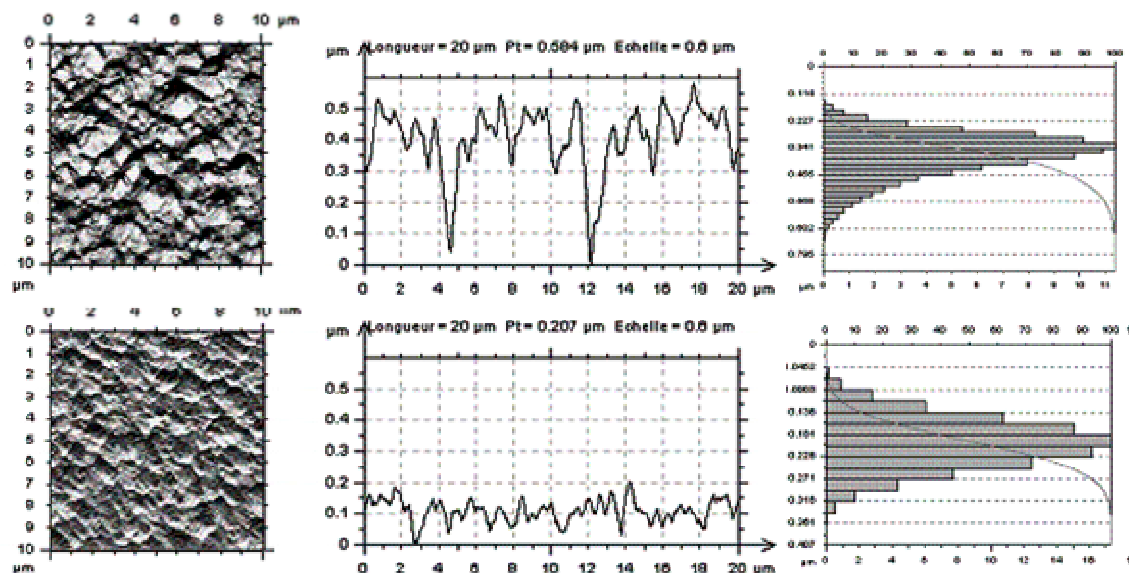


Figure 38: Images AFM, profils et distributions d'Abbott-Firestone de la surface des substrats réflecteurs types Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl très texturé (en haut) et peu texturé (en bas).

Contrairement au substrat présenté dans le chapitre précédent et au substrat le moins texturé de cette catégorie, le Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl très texturé présente une sous-texture. En effet, de nombreux cratères très profonds (profondeur environ égale à 500nm c'est à dire très supérieure à la longueur de l'onde $\lambda_{Si}=180\text{nm}$ que l'on cherche à diffuser) apparaissent à certains endroits de la surface (Figure 38). Une sous-texture ne prenant pas en compte les cratères a donc été définie et mesurée afin de caractériser précisément ce type de substrat (Tableau 5). Plus le temps d'attaque du ZnO dans la solution de HCl est important (cf. chapitre 3.3.2.2), plus la profondeur et le nombre de cratères augmentent.

4.3.3.2.3 Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO

Deux représentants de cette catégorie de substrat ont été fabriqués. Le résultat des mesures AFM sont représentés ci-dessous.

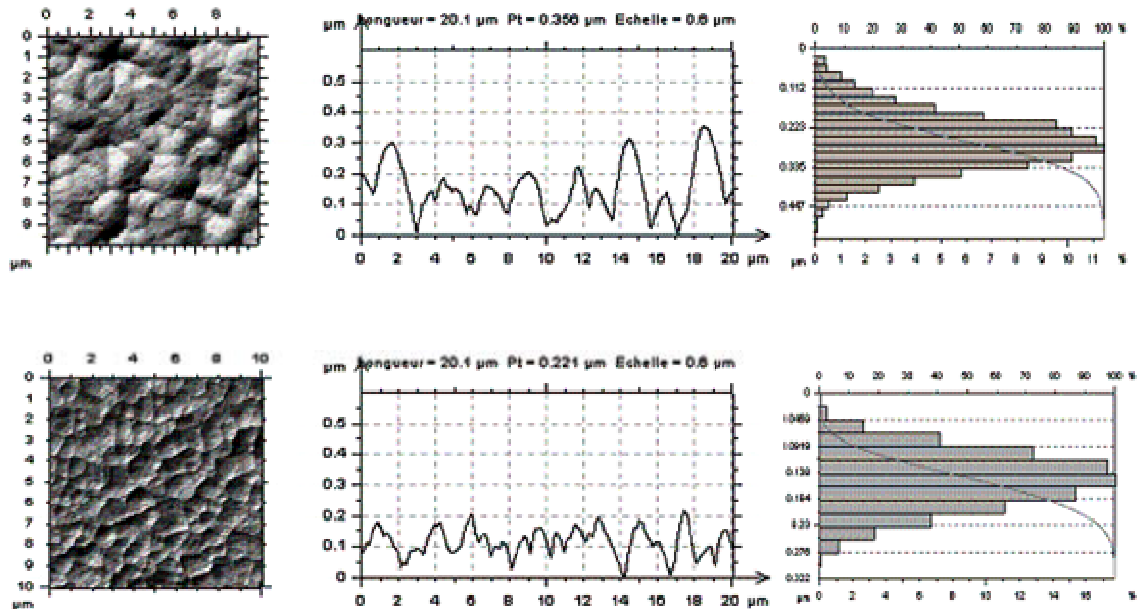


Figure 39: Images AFM, profils et distributions d'Abbott-Firestone de la surface des substrats réflecteurs types Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO très texturé (en haut) et peu texturé (en bas)

Les textures des deux substrats types Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO sont régulières quelle que soit la taille des agglomérats répartis à leur surface autrement dit quelle que soit la température de dépôt de l'Ag (cf. chapitre 3.3.2.3).

4.3.3.2.4 PET/Ag/Sp.ZnO

Quatre représentants de cette catégorie de substrat ont été fabriqués et caractérisés par microscopie AFM. La *Figure 40* représente les images, profils et distributions de hauteurs obtenues à partir des mesures réalisées sur deux réflecteurs dont l'Ag est déposé par pulvérisation cathodique.

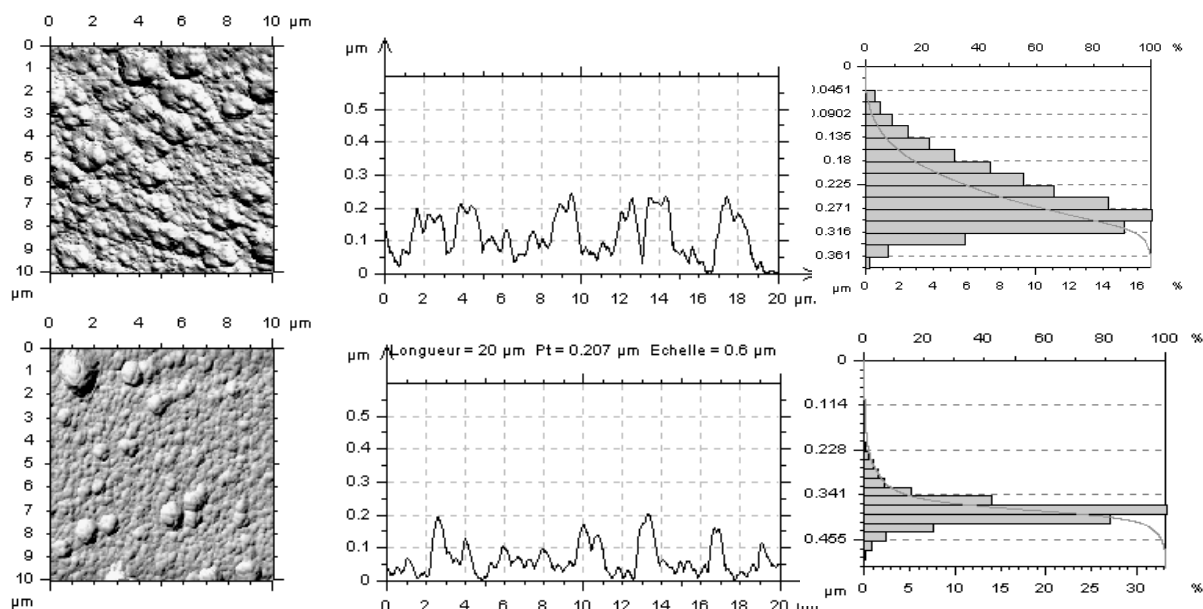


Figure 40: Images AFM, profils et distributions d'Abbott-Firestone de la surface des substrats réflecteurs types PET/Sp.Ag/Sp.ZnO très texturé (en haut) et peu texturé (en bas)

Dans les deux cas, des agglomérats de différentes dimensions sont répartis sur la surface des échantillons. D'après les profils, les hauteurs sont distribuées entre 80nm et 200nm ce qui reste inférieure ou égale à la longueur d'onde λ_{Si} (180nm) que l'on souhaite diffuser pour augmenter le courant des cellules. Par ailleurs, quelques agglomérats ou bosses de plus grande taille sont visibles sur la surface du réflecteur le moins texturé : leur nombre étant réduit (3 à 4 bosses ont été observées sur $10\mu\text{m}^2$), ces derniers n'influencent que très peu la morphologie de la surface caractérisée avec des méthodes statistiques telles que celles qui ont été utilisées pour ce travail.

La *Figure 41* présente les substrats réflecteurs fabriqués sur PET avec de l'Ag déposé par évaporation thermique. Deux textures différentes ont ainsi été obtenues.

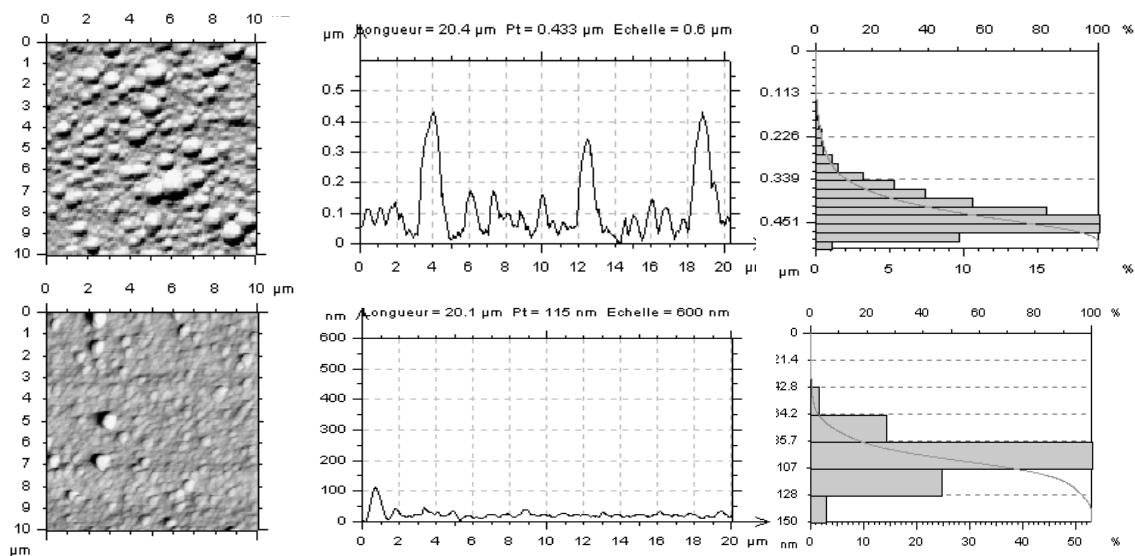


Figure 41: Images AFM, profils et distributions d'Abbott-Firestone de la surface des substrats réflecteurs types PET/Ev.Ag/Sp.ZnO très texturé (en haut) et peu texturé (en bas).

La forme de ces textures est équivalente à celle des surfaces observées Figure 40. Néanmoins, le substrat le plus texturé de la Figure 41 présente une quantité importante de bosses de grande dimension c'est à dire bien supérieures à la longueur d'onde des photons à diffuser : une sous-texture a donc été définie pour caractériser ce substrat plus précisément.

4.3.3.2.5 Réseau

A titre comparatif, les résultats obtenus par microscopie AFM sur le réseau sont présentés Figure 42.

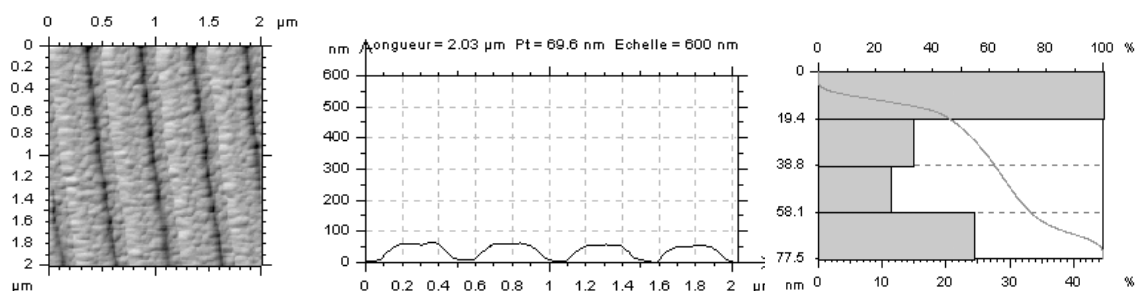


Figure 42: Images AFM, profils et distributions d'Abbott-Firestone de la surface du substrat réflecteur. Les échelles utilisées pour l'image et le profil de cet échantillon à texture périodique sont respectivement 5 et 10 fois (pour l'abscisse) plus petites que les échelles utilisées pour les autres échantillons.

Les dimensions du réseau font parties des plus petites testées au cours de ce travail : elles sont du même ordre de grandeur que celles de l'échantillon type PET/Ag/Sp.ZnO avec PET peu texturé et Ag déposé par évaporation thermique.

4.3.3.2.6 Bilan

Les valeurs numériques caractéristiques des différentes textures ("rugosité RMS", "hauteur et période moyennes" et "coefficient de forme" définis au chapitre 1.2.2.4) sont récapitulées dans le *Tableau 5*.

Tableau 5: Valeurs caractéristiques des différentes textures mesurées par microscopie AFM. Les échantillons pour lesquels deux valeurs de hauteur sont mentionnées ont des textures irrégulières pour lesquelles des sous-textures ont pu être définies (cf. Figure 10). Les incertitudes relatives de la rugosité RMS et de la hauteur moyenne ont été estimées de l'ordre de 15%. L'incertitude sur la période est proche de 25%.

	δ_{RMS} (nm)	Hauteurs moyennes (microns)		Périodes moyennes (microns)	Coefficients de forme
			Sous-textures		
Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO	73.4	0.232		0.760	0.4
Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO peu texturé	48	0.160		1.310	-0.12
Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO très texturé	81	0.265		2	0.15
Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl peu texturé	53	0.169		0.930	-0.14
Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl très texturé	100	0.358	0.190	1.280	-0.83
PET/Ag/Sp.ZnO avec PET peu texturé + Ag par évaporation thermique	20	0.055		0.500	0.65
PET/Ag/Sp.ZnO avec PET très texturé + Ag par évaporation thermique	70	0.204	0.100	0.560	1.61
PET/Ag/Sp.ZnO avec PET peu texturé + Ag par pulvérisation cathodique	48	0.138		0.610	1.23
PET/Ag/Sp.ZnO avec PET très texturé + Ag par pulvérisation cathodique	62	0.2		0.790	1.14
Réseau	23	0.061		0.480	0

Les coefficients de forme (R_{sk}) nuls, négatifs ou positifs (*Tableau 5*) montrent que les 3 types de textures définis au chapitre 1.2.2.4 ont été observés parmi ces échantillons

4.4 Les cellules solaires

Les réflecteurs présentés dans le chapitre précédent sont maintenant incorporés dans les cellules solaires définies au chapitre 1.1.1. L'épaisseur de la couche de a-Si :H est de 250nm et les cellules ont été déposées à 190°C. Dans un premier temps, il est apparu important de consacrer une première partie à quelques considérations techniques concernant la précision de mesure du paramètre "gain en J_{sc} " (défini Eq. 25) utilisé pour quantifier l'effet du substrat réflecteur utilisé dans les cellules n-i-p. Ensuite la conformité de l'empreinte de l'interface "silicium/contact avant" avec le substrat a été mesurée. Pour ce test, le réseau périodique dont la taille de la texture fait partie des plus petites et le substrat type Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO très texturé dont la texture a les plus grandes dimensions ont été utilisés. Pour finir, la partie la plus importante de ce chapitre concerne les cellules solaires déposées sur les différents substrats présentés au chapitre précédent : les propriétés (V_{oc} , FF, J_{sc} et efficacité) des cellules ainsi que les gains en courant obtenus grâce aux substrats réflecteurs texturés ont été mesurés puis les gains en courant obtenus ont été étudiés en fonction de la morphologie des substrats et de leurs propriétés optiques.

4.4.1 Précision de mesure du paramètre "gain en J_{sc} "

4.4.1.1 Dérive du système de dépôt

Il est important de noter que le système de dépôt utilisé a dû être modifié au cours de cette étude : par conséquent, une dérive importante a été observée durant cette période. Afin de quantifier cette dérive d'une part et de minimiser son effet sur le paramètre "gain en J_{sc} " d'autre part, chaque cellule réalisée sur substrat réflecteur texturé a été co-déposée sur un substrat réflecteur plat. Les cellules fabriquées sur substrat plat sont appelées "cellules de référence" : ces cellules ayant été réalisées à des moments différents avec des paramètres de dépôt identiques, toute variation du courant J_{sc} est due à la dérive du système.

Le courant généré par les cellules de référence déposées durant la période de l'étude chute de 13.3mA/cm² à 12.1mA/cm². Cet effet de dérive sur l'efficacité quantique (QE) (chapitre 1.2.2.5.2) est présenté *Figure 43(a)*. Il correspond à une chute de 7% dans la gamme des longueurs d'ondes qui nous intéressent, celle-ci étant comprise entre 500 nm et 800 nm. Dans le même temps, le V_{oc} reste à peu près constant et le FF chute de 70% à 64%.

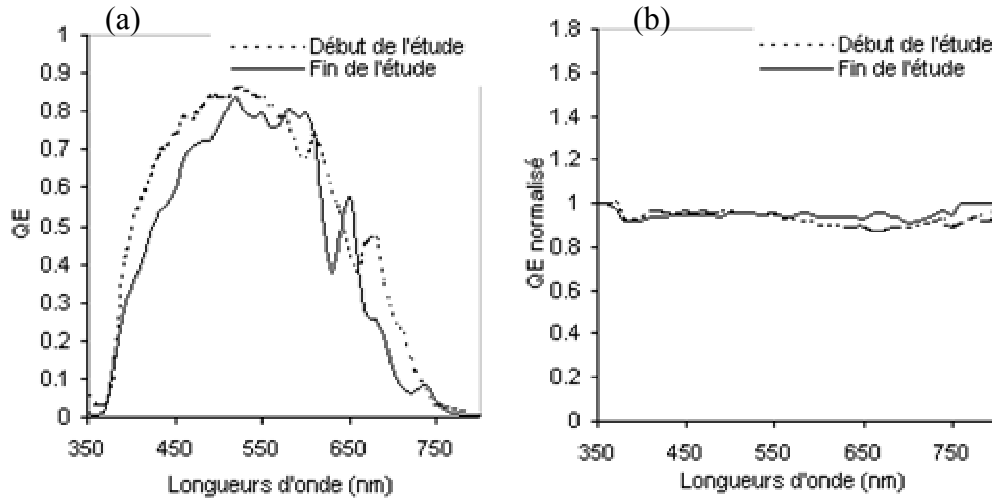


Figure 43: (a) Présentation des QE de deux cellules de référence, l'une fabriquée au début de l'étude et l'autre fabriquée à la fin. La chute de J_{sc} est importante en particulier pour les petites longueurs d'onde. La figure (b) représente les courbes d'QE normalisées pour chaque cellule de la figure (a). Les valeurs de QE normalisées ont été calculées à partir des valeurs de QE mesurées à 0V et +0.6V.

Par ailleurs, les courbes de QE normalisées représentées Figure 43b montrent que la chute simultanée du courant et du FF des cellules entre le début et la fin de l'étude n'est pas due à un mauvais champ électrique dans la couche intrinsèque qui se traduirait par un problème de collection des charges photo-générées. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce problème de dérive est donc la détérioration avec le temps des propriétés électriques (moins bonne conductivité) d'une ou des deux couches dopées de la cellule. Par ailleurs, une baisse des propriétés optiques n'est pas à exclure.

Pour caractériser les différents substrats incorporés dans les cellules, le paramètre "gain en J_{sc} " défini Eq. 25 a été utilisé.

$$J_{sc \text{ gain}} = \frac{J_{sc2} - J_{sc1}}{\frac{J_{sc1} + J_{sc2}}{2}} \quad \text{Eq. 25}$$

J_{sc1} et J_{sc2} étant les courants de court-circuit mesurés par QE générés respectivement par la cellule de référence déposée sur substrat plat et la cellule co-déposée sur substrat rugueux.

Il s'agit d'un pourcentage déterminé en comparant deux cellules co-déposées c'est à dire fabriquées en même temps en une seule manipulation. Nous avons donc considéré que le problème de dérive du système VHF-PECVD décrit dans ce chapitre n'a pas d'incidence sur les résultats obtenus.

4.4.1.2 Reproductibilité des cellules co-déposées sur un même substrat.

La précision du paramètre "gain en J_{sc} " a été calculée afin de vérifier si elle est suffisante pour permettre une interprétation correcte des résultats obtenus.

Sur chaque substrat, 35 cellules de surface 0.25cm^2 sont structurées, numérotées entre A1 et G5 (A-G pour les lignes et 1-5 pour les colonnes) puis mesurées. Les courbes $QE(\lambda)$ de quatre cellules dites représentatives (Cf. annexe) du substrat sont présentées *Figure 44* et l'écart type sur le courant J_{sc} a été estimé à $\pm 0.16\text{mA}/\text{cm}^2$.

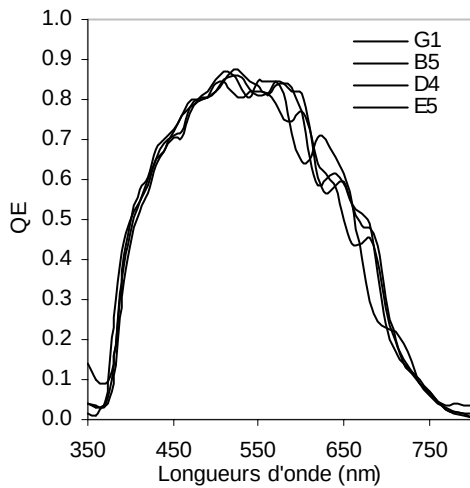


Figure 44: QE obtenues sur 4 cellules de surface 0.25cm^2 co-déposées sur un même substrat.

Le paramètre gain en J_{sc} utilisé pour caractériser les performances des substrats réflecteurs dans les cellules est défini par l'Eq. 25: il est déterminé à partir de mesures de QE pour des longueurs d'ondes comprises entre 500nm et 800nm et sa précision est estimée à $\pm 2.5\%$ (Eq. 26).

$$\Delta(\text{gain}J_{sc}) = \frac{4}{(I_{sc2} + I_{sc1})} \Delta J_{sc} \approx 0.025 \quad \text{Eq. 26}$$

4.4.2 Conformité de la texture de l'interface "silicium/contact avant" avec celle du substrat

Dans le but de quantifier le plus précisément possible la conformité de la texture à l'interface "silicium/contact avant" de la cellule avec celle du substrat, des mesures AFM ont été réalisées à chaque étape de fabrication d'une cellule déposée sur une texture de petite dimension (*Figure 45*) puis une texture de grande dimension.

Texture de petite dimension

Il s'agit d'une texture périodique (réseau unidimensionnel) dont la profondeur est de 60 nm ($\delta_{\text{RMS}}=23\text{nm}$) et la période de 460nm (Figure 43).

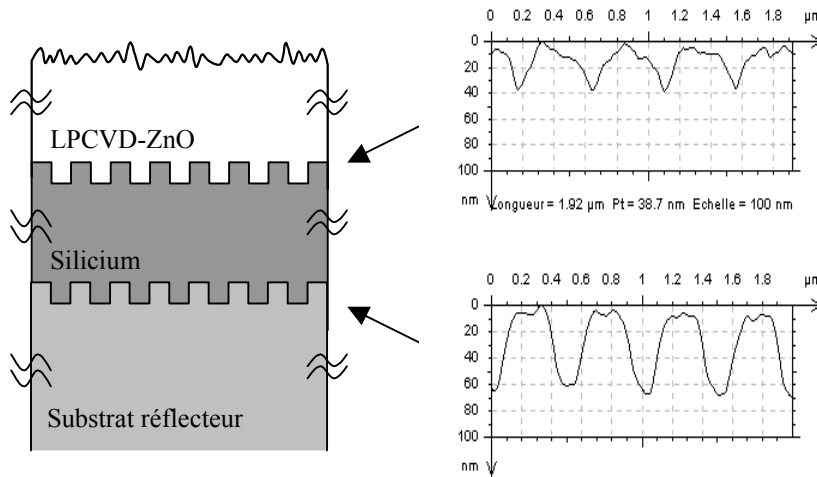


Figure 45: Profils des textures mesurés aux interfaces réflecteur/silicium et silicium/LPCVD-ZnO d'une cellule déposée sur une texture périodique de petite dimension. L'épaisseur du silicium est de 250nm environ.

Nous pouvons observer qu'à l'interface "silicium/LPCVD-ZnO", la profondeur du réseau n'est plus que de 40nm ($\delta_{\text{RMS}}=15\text{nm}$) contre 60nm ($\delta_{\text{RMS}}=15\text{nm}$) à l'interface "réflecteur/silicium": un rapport de 2/3 entre les profondeurs des textures des deux interfaces a donc été mesuré.

Texture de plus grande dimension

Le même test a été réalisé dans le cas d'une cellule déposée sur un substrat avec une texture aléatoire de plus grande dimension (Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO): cette fois les rugosités RMS mesurées aux deux interfaces "réflecteur/silicium" et "silicium/LPCVD-ZnO" sont les mêmes ($\delta_{\text{RMS}}=80\text{nm}$) (Figure 46).

En conclusion, il semble que les dimensions des textures soient reproduites au moins partiellement à chaque interface de la cellule. Cependant lorsque les dimensions sont petites par rapport à l'épaisseur du silicium intrinsèque (250nm dans le cas de cette étude) leur profondeur peut être atténuée et leur forme modifiée.

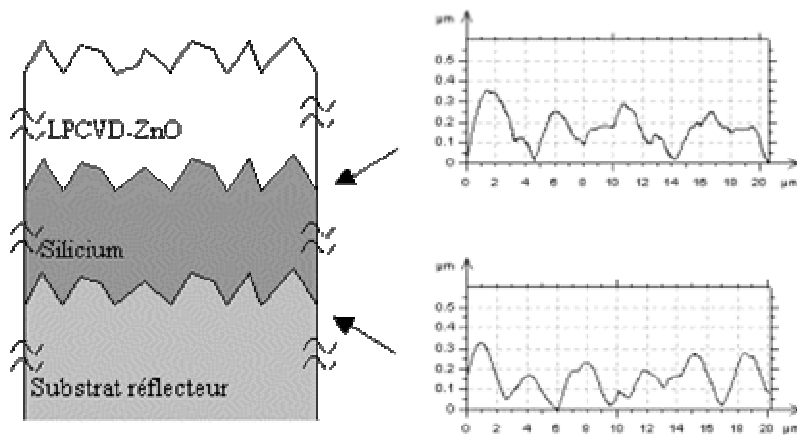


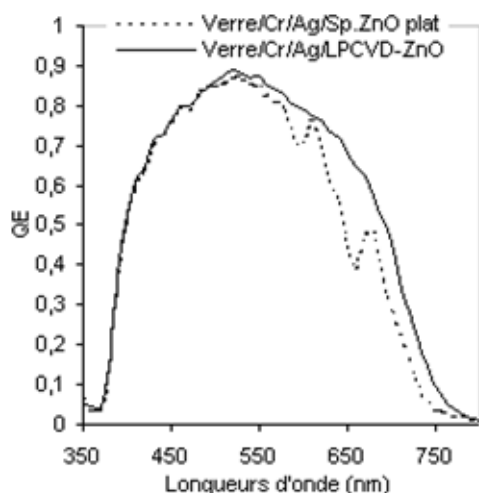
Figure 46 : Profils des textures mesurés aux interfaces réflecteur/silicium et silicium/LPCVD-ZnO d'une cellule déposée sur une texture aléatoire de grande dimension.

4.4.3 Gain en courant : résultats

Le paramètre "gain en J_{sc} " (cf. définition Eq. 25) a été déterminé pour chaque réflecteur en comparant l'QE de deux cellules co-déposées; l'une sur un substrat Verre/Cr/Ag/sp.ZnO plat, l'autre sur un des substrats texturés définis précédemment. Pour le calcul du gain en J_{sc} , le spectre de $QE(\lambda)$ n'a été considéré que pour les longueurs d'ondes comprises entre 500nm et 800nm car l'effet du substrat réflecteur texturé est attendu dans ce domaine du spectre solaire. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous à l'état initial.

4.4.3.1 Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO

Les substrats types Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO permettent d'obtenir un gain en J_{sc} de 11.5% (Figure 47).



Substrat	Référence	Verre/Cr/Ag/ LPCVD-ZnO
V_{oc}	0.90	0.851
FF	0.67	0.617
J_{sc}	13.7	14.76
η	8.3	7.75
Gain en J_{sc}		11.5%

Figure 47: Mesures QE et performances (V_{oc} , FF, J_{sc} et η) des cellules co-déposées sur substrat réflecteur texturé type Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO et sur substrat réflecteur plat.

Cependant, ils entraînent une forte chute du FF et du V_{oc} qui peut être due à :

- Une mauvaise qualité de la couche dopée n déposée sur le LPCVD-ZnO, en particulier une mauvaise microcristallinité (Bailat, Vallat-Sauvain et al. 2001). En effet, plus la couche de silicium dopée n est microcristalline, plus le contact électrique entre cette couche et le ZnO est amélioré. Par conséquent, le FF est augmenté.

N.B. Afin de pouvoir conclure sur les performances du LPCVD-ZnO comme contact arrière des cellules nip, les couches dopées n devraient encore être optimisées sur ce matériau. Cette optimisation n'a pas été réalisée pour cette étude.

- La diffusion du bore utilisé comme dopant pour le ZnO dans la couche de silicium dopée n juxtaposée. En effet, le bore étant un dopant type p dans le silicium, sa diffusion pourrait neutraliser l'effet du phosphore (dopant type n) et donc diminuer fortement le champ électrique interne (c'est-à-dire le FF) des cellules. Des mesures SIMS ont été réalisées mais cette diffusion n'a pour l'instant pas pu être mise en évidence.

4.4.3.2 Verre/Cr/Ag/sp.ZnO+HCl

Les substrats types Verre/Cr/Ag/Sp.ZnO+HCl peu texturés et très texturés permettent d'atteindre des gains en J_{sc} élevés respectivement égaux à 17.7% et 16.2% (Figure 48).

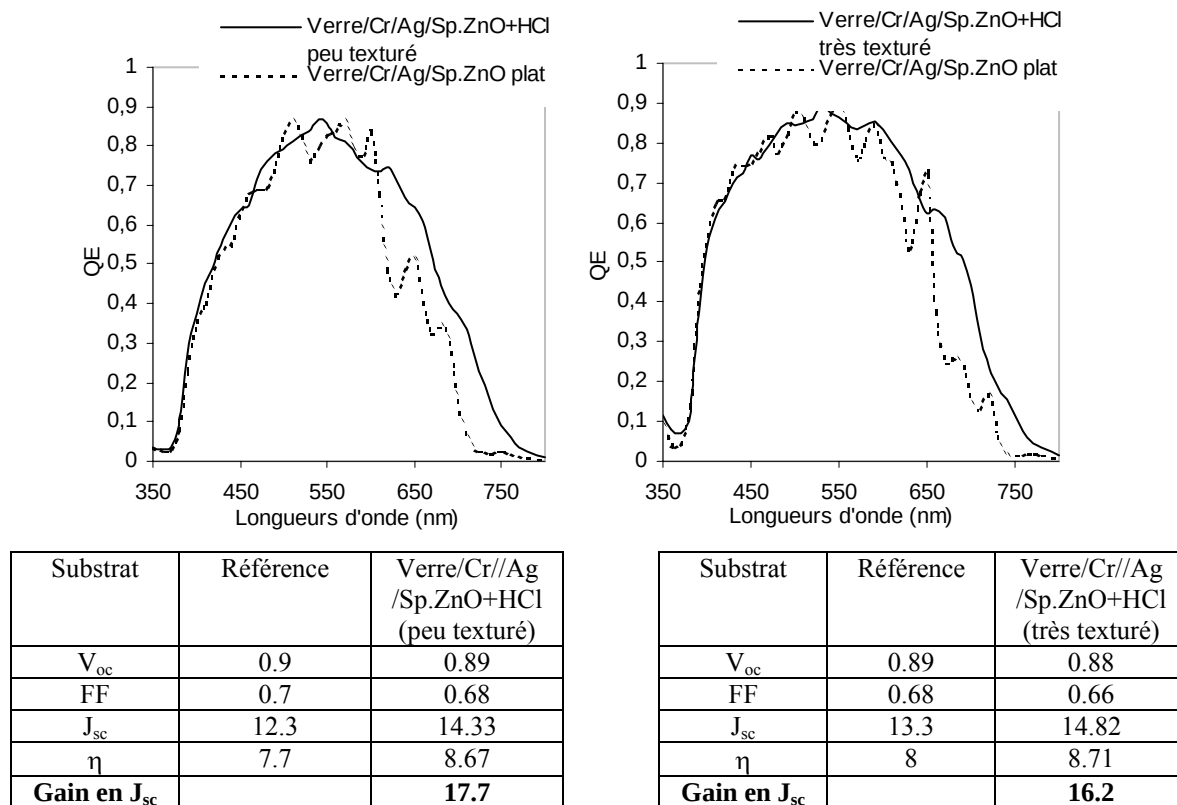


Figure 48 : Mesures de QE et performances (V_{oc} , FF, J_{sc} et η) des cellules co-déposées sur substrats réflecteurs très texturés et sur substrats réflecteurs plats. Les cellules fabriquées sur substrat plat sont les cellules de références.

De plus, les valeurs de V_{oc} sont les mêmes sur substrats plats et texturés et les FF chutent faiblement : par conséquent, les efficacités des cellules déposées sur substrats texturés sont plus élevées que sur substrats plats.

4.4.3.3 Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO

Les substrats types Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO peu texturés et très texturés permettent d'atteindre des gains en J_{sc} de 14.6% et 7% (Figure 49).

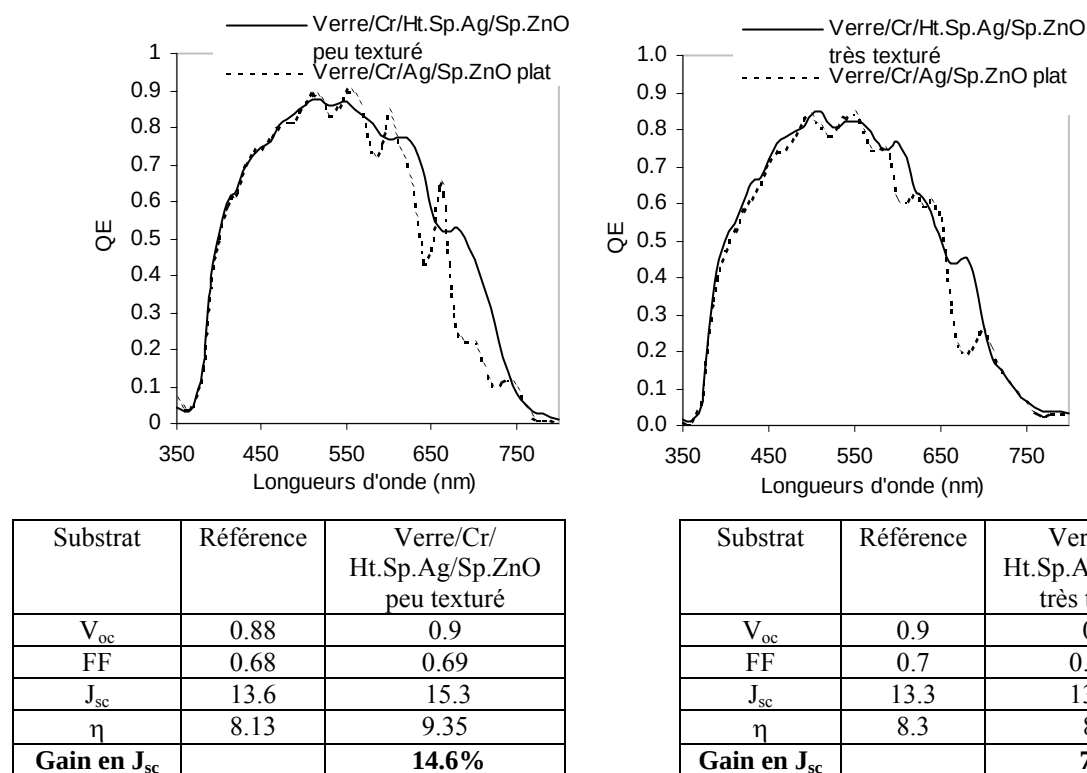
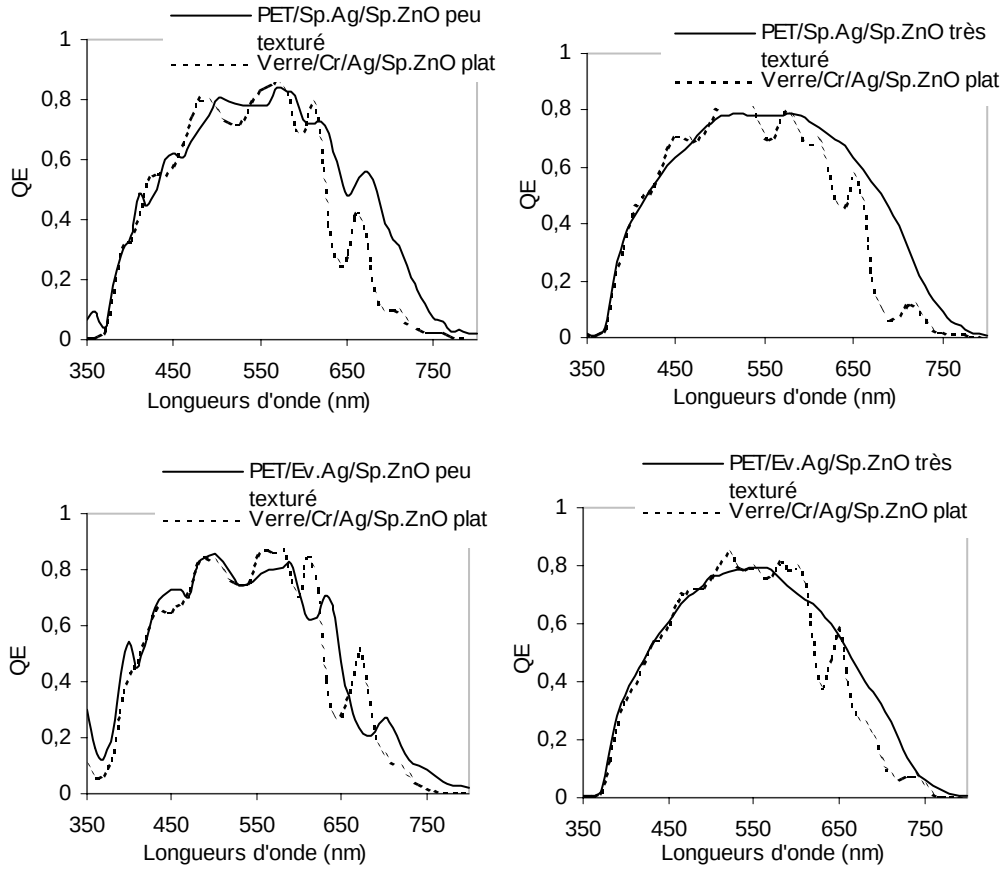


Figure 49 : Mesures de QE et performances (V_{oc} , FF, J_{sc} et η) des cellules co-déposées sur substrats réflecteurs texturés et réflecteurs plats. Les cellules fabriquées sur substrat plat sont les cellules de référence.

Le substrat le moins texturé est celui qui permet d'obtenir le "gain en J_{sc} " le plus élevé. De plus, les FF et V_{oc} de la cellule déposée sur ce substrat sont les mêmes que ceux de la cellule de référence : par conséquent, l'efficacité de la cellule est plus haute.

4.4.3.4 PET/Ag/Sp.ZnO

Des gains en J_{sc} élevés, de l'ordre de 20% ont été obtenus grâce aux substrats réflecteurs texturés déposés sur PET (*Figure 50*).



Substrat	Référence	PET/Sp.Ag /Sp.ZnO peu texturé
V_{oc}	0.87	0.84
FF	0.66	0.644
J_{sc}	11.7	13.8
η	6.7	7.43
J_{sc} gain		20%

Substrat	Référence	PET/Sp.Ag /Sp.ZnO très texturé
V_{oc}	0.87	0.81
FF	0.65	0.585
J_{sc}	12.1	14.15
η	7	6.68
J_{sc} gain		21.6%

Substrat	Référence	PET/Ev.Ag /Sp.ZnO peu texturé
V_{oc}	0.885	0.87
FF	0.7	0.67
J_{sc}	12.5	12.85
η	7.7	7.52
J_{sc} gain		5%

Substrat	Référence	PET/Ev.Ag /Sp.ZnO très texturé
V_{oc}	0.86	0.83
FF	0.645	0.61
J_{sc}	12	13.15
η	6.68	6.63
J_{sc} gain		11%

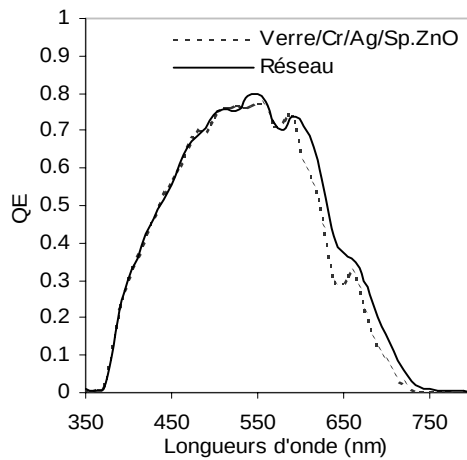
Figure 50: Mesures QE et performances (V_{oc} , FF, J_{sc} et η) des cellules déposées sur réflecteurs texturés sur PET et sur VerreCr/Ag/Sp.ZnO plat.

Par contre, les FF et V_{oc} de toutes ces cellules déposées sur PET sont plus faibles que ceux de leurs cellules de référence respectives. La chute de ces paramètres peut être due à :

- une qualité insuffisante de la couche de silicium dopé n qui a été développée pour le substrat de référence Verre/Cr/Ag/Sp.ZnO plat,
- la diffusion dans la partie active de la cellule d'une contamination en provenance du substrat.

4.4.3.5 Réseau

Le gain en J_{sc} obtenu grâce au réseau décrit au chapitre 3.3.2.5 est présenté Figure 51.



Substrat	Référence	Réseau
V_{oc}	0.886	0.886
FF	0.64	0.656
J_{sc}	10.65	11.9
η	6.04	6.7
Gain en J_{sc}		10%

Figure 51 : Mesures QE et performances (V_{oc} , FF, J_{sc} et η) des cellules co-déposées sur substrat réflecteur avec une texture périodique uni-dimensionnelle et sur substrat réflecteur plat.

Il est important de rappeler qu'il ne s'agit là que d'un essai préliminaire et que les dimensions du réseau doivent encore être plus précisément optimisées. Dans ce but, un nouveau projet a été soumis à la Commission pour la Technologie et l'Innovation (CTI).

4.4.3.6 Discussion des résultats

Tout d'abord, nous avons pu observer que les différents substrats réflecteurs incorporés dans les cellules ont tous un effet bénéfique sur le paramètre J_{sc} : en effet, des gains compris entre 5% et 21.6% ont été mesurés. Ces résultats devraient encore pouvoir être améliorés puisque selon Krc et al (Krc, Zeman et al. 2001), la présence d'interférences observées sur la plupart des courbes de QE présentées précédemment indique qu'une partie de la lumière qui se propage dans la cellule n'est pas diffusée.

En ce qui concerne l'effet de la dégradation à la lumière des cellules (effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronski 1977)) sur ce paramètre "gain en J_{sc} ", il n'a pas fait l'objet

de ce travail. Cependant, il a été testé notamment sur les cellules déposées sur PET (Terrazzoni_Daudrix and Guillet 2003). Il apparaît que le J_{sc} des cellules réalisées sur substrats texturés dégrade moins que celui des cellules co-déposées sur substrat plat. Cette observation a été attribuée au fait que l'épaisseur effective du a-Si:H déposé sur les substrats texturés, dont la surface développée est plus grande que la surface projetée, est inférieure à l'épaisseur déposée sur substrat plat pendant un même temps de dépôt.

4.5 Interprétation des résultats

Le but de ce chapitre est de déterminer s'il existe une relation entre les gains en J_{sc} des cellules et les caractéristiques des substrats (cf. chapitre 3.3) sur lesquels elles ont été déposées. Dans un premier temps, les résultats concernant les substrats seuls, c'est à dire avant leur incorporation dans la cellule, vont être étudiés : il s'agira de déterminer si une relation entre la morphologie des surfaces et les propriétés optiques mesurées par spectrophotométrie existe. Ensuite, les résultats concernant les cellules seront considérés : les gains en J_{sc} obtenus seront comparés aux propriétés des substrats afin de déterminer s'il est possible de prédire l'effet du substrat avant la fabrication de la cellule.

4.5.1 Les substrats

Dans ce chapitre, les caractéristiques optiques des différents substrats vont être présentées en fonction de la rugosité RMS et de la forme des différentes textures. Les hauteurs et périodes moyennes n'apportent pas d'information supplémentaire à ce stade de l'étude et ne seront donc pas considérées dans ce chapitre concernant les substrats.

N.B. Seul le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ des textures aléatoires sera considéré puisque le chapitre 3.3.3.1 a montré que le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ mesuré dans l'air du substrat dont la texture est périodique était nul et n'était pas valable pour caractériser les substrats.

4.5.1.1 La rugosité RMS des substrats

Tout d'abord, concernant les coefficients de réflexion totale (réflexion spéculaire plus diffuse) $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ et de réflexion diffuse $R_{diff}(\lambda_{air}=650nm)$ mesurés par spectrophotométrie dans l'air (chapitre 1.2.2.1), ils ne dépendent pas de la rugosité RMS des surfaces réfléchissantes texturées testées au cours de ce travail (*Figure 52*).

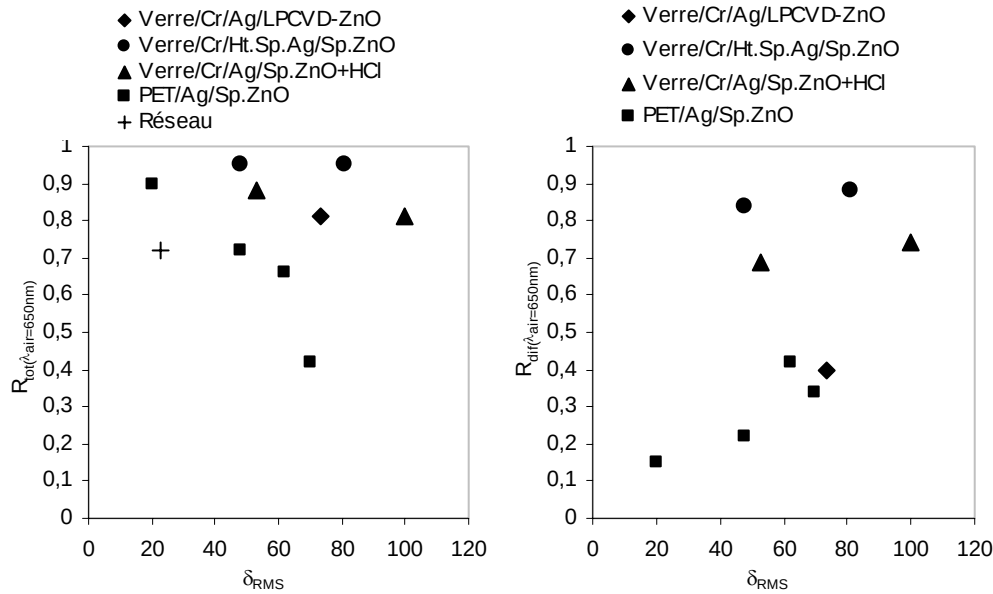


Figure 52 : Coefficients de réflexion $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ et $R_{diff}(\lambda_{air}=650nm)$ représentés en fonction de la rugosité RMS des substrats réflecteurs

Par contre, le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ (définition chapitre 3.3.3) en fonction de la rugosité RMS mérite d'être étudié précisément (Figure 53).

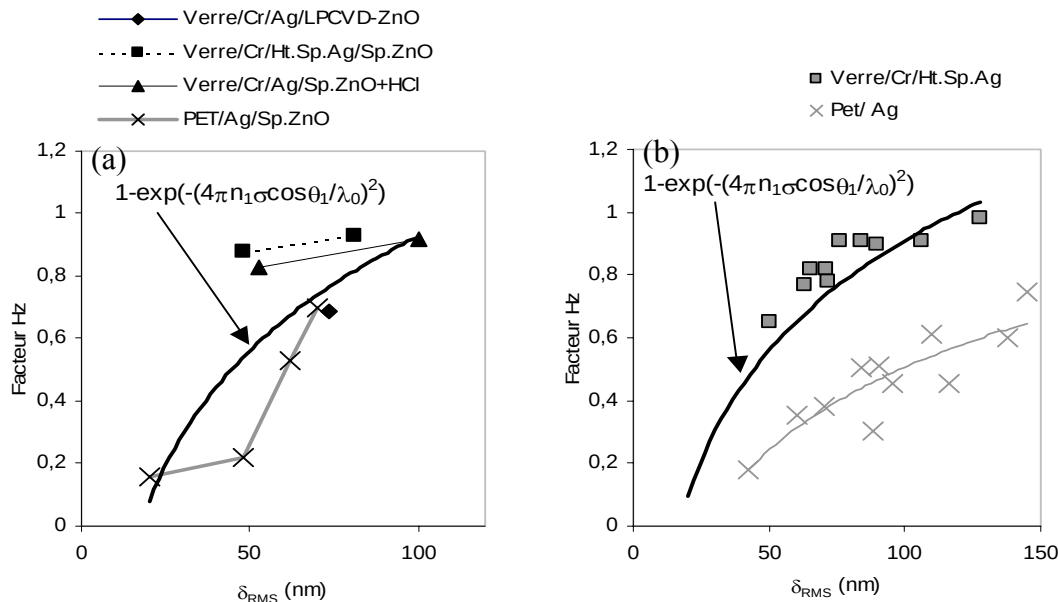


Figure 53: (a) Facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ représenté en fonction de la rugosité RMS des substrats réflecteurs tels qu'ils sont incorporés dans la cellule et (b) avant dépôt du ZnO. Les courbes en gras représentent $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ calculé à partir de l'Eq. 23.

Tout d'abord, la Figure 53 montre que pour les substrats réflecteurs texturés mesurés dans ce chapitre, il n'existe pas une relation générale, c'est à dire valable pour toutes les catégories de

substrat, permettant de déterminer le facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$ à partir des valeurs de rugosité RMS et vice versa. ***Cependant, si une seule catégorie de substrat est considérée, le facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$ augmente avec la rugosité RMS : une fonction $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}=f(\delta_{RMS})$, propre à chaque catégorie de substrat, doit alors être définie.***

Concernant la loi proposée par la théorie scalaire de la lumière pour calculer le facteur Hz en fonction de la rugosité RMS d'une surface avec une texture aléatoire (Eq. 23), elle ne peut être utilisée, dans le cas où les mesures optiques sont réalisées dans l'air, que pour les substrats types verre/Cr/Ht.Sp.Ag avant dépôt du ZnO (Figure 53(b)). Cette observation peut être expliquée par les deux hypothèses ci-dessous :

- Tout d'abord, la loi proposée par la théorie scalaire de la lumière ne peut être utilisée que si la texture de l'interface est régulière avec des hauteurs distribuées selon une loi normale autour de la moyenne (Beaglehole and Hunderi 1970). Cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas des substrats réflecteurs texturés fabriqués sur PET (Figure 40, Figure 41).
- De plus, la couche de ZnO déposée sur un substrat métallique réfléchissant semble avoir un effet important sur la réflexion diffuse : plus la couche de ZnO est épaisse (épaisseurs comprises entre 10nm et 100nm environ), plus le coefficient facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$ est élevé.

4.5.1.2 "Coefficient de forme" des substrats

Dans ce chapitre, seul le coefficient $R_{tot(\lambda_{air}=650nm)}$ a été étudié en fonction du coefficient de forme R_{Sk} (Cf. définition chapitre 1.2.2.4.2) (Figure 54) car aucune relation n'a pu être mise en évidence entre R_{Sk} et $R_{dif(\lambda_{air}=650nm)}$ ou R_{Sk} et le facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$.

Pour les échantillons testés au cours de cette étude, la présence d'un grand nombre de cratères ($R_{Sk} < 0$) ou de bosses ($R_{Sk} > 0$) à la surface d'un substrat réflecteur texturé est néfaste pour obtenir un coefficient $R_{tot(\lambda_{air}=650nm)}$ élevé. Ceci est certainement dû au piégeage et donc à l'absorption de la lumière ($\lambda_{air}=650nm$) par la texture déjà mentionnée au chapitre 3.3.3.1.

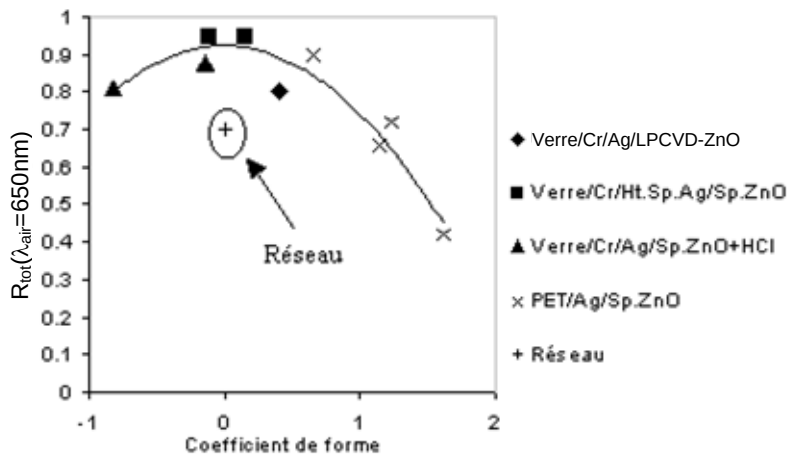


Figure 54: $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ représenté en fonction du coefficient de forme de la texture. Tous les échantillons ont été réalisés à partir d'Ag sauf le réseau (représenté par une croix entourée) qui a été fabriqué avec une couche d'Al pour afin de se rapprocher au maximum du procédé utilisé par l'entreprise partenaire du projet VHF-technologies.

En ce qui concerne le substrat avec texture périodique, le coefficient $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ est plus faible que prévu d'après le facteur de forme, certainement à cause du fait que le métal utilisé pour ce substrat est de l'Al à la place de l'Ag utilisé pour tous les autres substrats.

4.5.1.3 Conclusions concernant les substrats

Ce chapitre a permis d'observer expérimentalement les propriétés suivantes :

- Les coefficients $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ et $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$ mesurés dans l'air par spectrophotométrie ne donnent pas d'information fiable sur la rugosité RMS de la surface des substrats réflecteurs texturés.
- Si chaque catégorie de substrat est considérée séparément, le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ augmente avec la rugosité RMS. Par conséquent, si la relation entre ces deux paramètres est préalablement déterminée, la rugosité RMS peut être estimée à partir du facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ mesuré par spectrophotométrie.
- La loi proposée par la théorie scalaire de la lumière pour calculer le facteur H_z en fonction de la rugosité RMS (Eq. 23) est vérifiée si l'on considère des substrats réflecteurs texturés dont la surface est métallique (pas de couche d'oxyde transparent conducteur à la surface du substrat) et dont la texture est régulière avec des hauteurs distribuées selon une loi normale autour de la moyenne c'est-à-dire $R_{sk}=0$.

- Les substrats réflecteurs texturés, considérés tels qu'ils sont incorporés dans les cellules et dont la texture est régulière, sont très réfléchissants ($R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ élevé). Ces propriétés se dégradent lorsque les textures sont irrégulières c'est-à-dire présentent des bosses et des cratères.

4.5.2 Les cellules solaires

Ce chapitre concerne l'étude du paramètre "gain en J_{sc} " en fonction de la morphologie puis des propriétés optiques des substrats sur lesquels les cellules ont été déposées.

4.5.2.1 "Gain en J_{sc} " en fonction de la morphologie des substrats

Dans ce chapitre, le "gain en J_{sc} " a successivement été étudié en fonction de la rugosité RMS, de la hauteur moyenne et du rapport hauteur sur période moyennes.

4.5.2.1.1 Rugosité RMS

Résultats expérimentaux

La Figure 55 montre que **la rugosité RMS des substrats réflecteurs texturés ne permet pas, à elle seule, de prévoir leurs performances dans les cellules solaires. En effet, la forme de la texture doit également être considérée.**

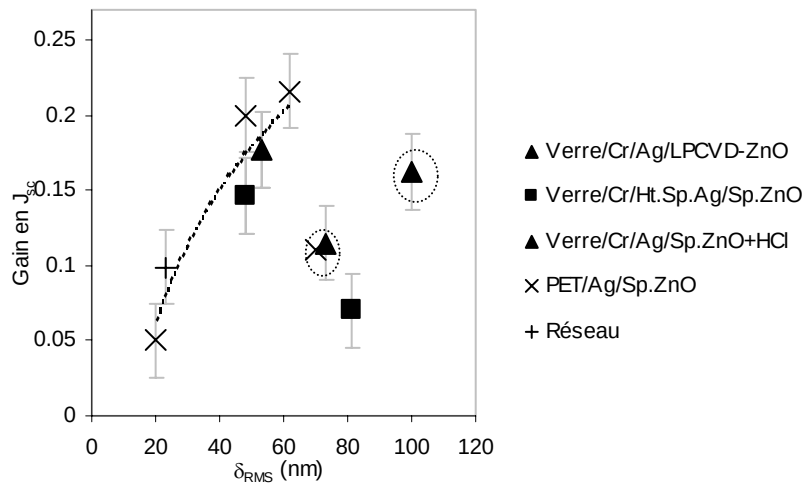


Figure 55: Gain en J_{sc} représenté en fonction de la rugosité RMS des substrats réflecteurs texturés sur lesquels les cellules en $a\text{-Si:H}$ sont fabriquées. Les points entourés représentent les échantillons dont les surfaces présentent une texture irrégulière c'est à dire une sous-texture plus des bosses ou des cratères de grande dimension.

Lorsque la texture est régulière (cf. chapitre 3.3.3.2.6), le gain en J_{sc} des cellules augmente jusqu'à ce que la rugosité RMS atteigne 50nm à 60nm : pour ces rugosités, inférieures à 50nm, la diffusion de la lumière aux interfaces de la cellule et donc la quantité de lumière piégée dans la couche intrinsèque augmente avec la rugosité RMS. Lorsque celle-ci est supérieure à 60nm, le gain en J_{sc} diminue à nouveau. A ce stade de l'étude, trois hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- L'effet guide d'onde, qui permet le piégeage des photons dans la couche de a-Si:H des cellules, atteint un maximum pour des substrats texturés avec des rugosités RMS de l'ordre de 50nm à 60nm.
- Des absorptions parasites, qui ont lieu dans le substrat ou les couches dopées, apparaissent pour les textures de plus grande dimension.
- L'épaisseur effective du a-Si:H déposé sur les substrats fortement texturés est inférieure à l'épaisseur déposée sur substrat moins rugueux.

Pour augmenter le J_{sc} des cellules en a-Si:H d'épaisseur 250nm fabriquées au cours de ce travail, nous avons observé expérimentalement qu'il existe une valeur optimum de la rugosité RMS qui est de l'ordre de 50nm à 60nm. Pour que ce résultat soit correct, la texture doit être régulière (absence de bosses ou cratères de grandes dimensions).

Lorsque la texture est irrégulière, la rugosité RMS prend en compte les cratères ou les bosses de grande dimension (Figure 10) répartis à la surface. Lorsque ces derniers n'ont pas le même effet sur la diffusion que les sous-textures, les valeurs de rugosité RMS de ces échantillons sont faussées et ne donnent donc pas la bonne information concernant le gain en J_{sc} .

Comparaison entre résultats expérimentaux et modèle

La Figure 56 permet de comparer les résultats obtenus expérimentalement aux valeurs de gain en J_{sc} déterminées à partir du modèle développé par J. Springer et al (Springer, Poruba et al. 2001). Pour le calcul, les coefficients de réfraction et d'absorption ont été maintenus constants quelles que soient les rugosités RMS considérées.

Pour des valeurs de rugosité RMS inférieures ou égales à environ 50nm à 60nm, les tendances observées par le calcul et expérimentalement sont les mêmes : en effet, le gain en J_{sc} augmente avec la rugosité RMS et les gains les plus élevés sont de l'ordre de 20%.

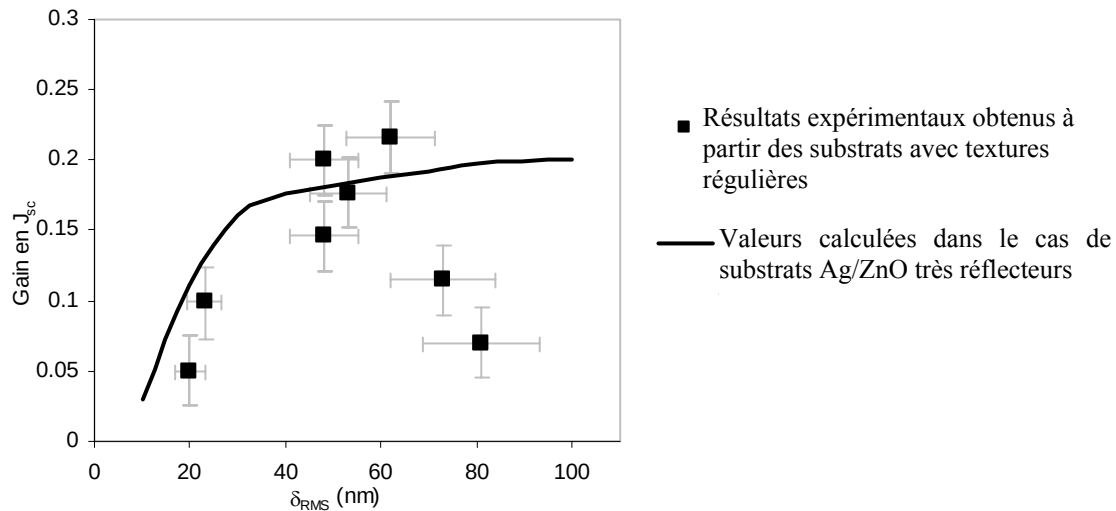


Figure 56 : Gains en J_{sc} représentés en fonction de la rugosité RMS des substrats dont la texture est régulière. Les carrés pleins correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement et la courbe correspond à celles qui ont été calculées selon le modèle de J. Springer et al. Pour le calcul, les coefficients de réfraction et d'absorption ont été considérés constants quelle que soit la rugosité RMS considérée.

Par contre, la chute du gain en J_{sc} observée expérimentalement pour les valeurs de rugosité RMS supérieures à 60nm n'est pas prédite par le modèle. Ceci pourrait être attribué :

- Au fait que le modèle n'est plus valable lorsque les substrats texturés incorporés dans les cellules ont une rugosité RMS supérieure à environ 60nm.
- A des absorptions parasites au niveau du substrat qui n'ont pas été prises en compte par le calcul.
- Aux épaisseurs effectives du a-Si:H ou des couches dopées qui sont plus faibles dans le cas des cellules déposées sur substrats très texturés que sur substrat plat. Cette épaisseur a été considérée constante lors du calcul.

Remarques:

- Le résultat obtenu grâce au réseau suit la tendance observée pour les textures aléatoires.
- Il est important de noter que la valeur optimale de rugosité RMS dépend de la cellule déposée sur le substrat c'est à dire essentiellement de son épaisseur et des caractéristiques du matériau intrinsèque: Cette remarque est illustrée par la Figure 57 : en effet, dans le cas de cellules fabriquées sur des réflecteurs dont les textures sont régulières, la rugosité RMS optimum est comprise entre 50nm et 60 nm pour les cellules en a-Si:H d'épaisseur 250nm alors qu'elle est d'environ 70nm à 80nm dans le cas de cellules en $\mu\text{c-Si:H}$ d'épaisseur 2 μm .

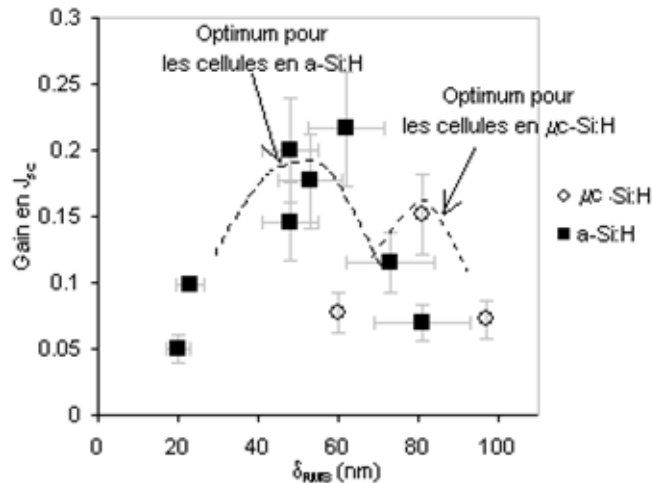


Figure 57 : Comparaison entre la valeur de rugosité RMS optimale pour augmenter le J_{sc} des cellules en a-Si:H représentées par les carrés pleins (rugosité RMS optimale ~50nm à 60nm) et des cellules en μ -Si:H représentées par les cercles ouverts (rugosité RMS optimale ~70nm à 80nm). Seules les cellules déposées sur substrats ayant des textures régulières sont représentées sur ce graphe.

4.5.2.1.2 Hauteurs moyennes des textures

Concernant l'effet de la hauteur des textures des substrats réflecteurs sur le paramètre gain en J_{sc} , un comportement identique à celui du gain en J_{sc} en fonction de la rugosité RMS a été observé : ceci est dû au fait que la rugosité RMS dépend directement des variations de hauteur de la surface.

Ce paramètre a néanmoins été introduit pour deux raisons :

- Comparer les dimensions des textures avec celles des longueurs d'onde que l'on veut diffuser,
- Isoler les sous-textures des échantillons et vérifier si elles participent ou pas au gain en J_{sc} .

Comparaison entre la hauteur moyenne de la texture et la longueur d'onde à diffuser

D'après la Figure 58, les hauteurs de texture optimales, pour augmenter le courant J_{sc} généré par les cellules étudiées dans le cadre de ce travail, sont de l'ordre de la longueur d'onde que l'on souhaite diffuser considérée dans le silicium $\lambda_{Si} = \lambda_{air}/n_{Si} \sim 180nm$.

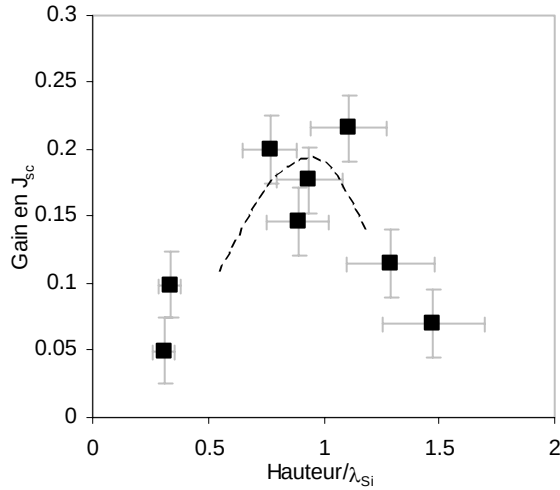


Figure 58 : Gain en J_{sc} représenté en fonction du rapport hauteur moyenne de la texture sur λ_{Si} , λ_{Si} étant égal au rapport λ_{air}/n_{Si} avec $\lambda_{air}=650nm$. Seuls les échantillons dont la texture est régulière ont été considérés pour ce graphe.

Remarque :

Les résultats présentés Figure 58 vont dans le sens du critère de Rayleigh (Eq. 20) selon lequel la surface apparaît texturée et donc diffusante si sa hauteur est supérieure à 0.125 fois la longueur d'onde incidente (cas d'une onde incidente normale à la surface). Tous les échantillons testés au cours de ce travail vérifient cette condition et permettent donc d'obtenir un gain en J_{sc} non négligeable.

Sous-textures et gain en J_{sc}

Dans le cas des deux échantillons dont les surfaces présentent des cratères et des bosses avec des hauteurs supérieures à la longueur d'onde incidente λ_{Si} , la Figure 59 a montré que les gains en courant obtenus sont principalement dus aux sous-textures : en effet, lorsque la hauteur moyenne ne prend en compte que ces dernières, les résultats obtenus à partir des échantillons avec des textures irrégulières vérifient la tendance observée à partir des échantillons dont la texture est régulière.

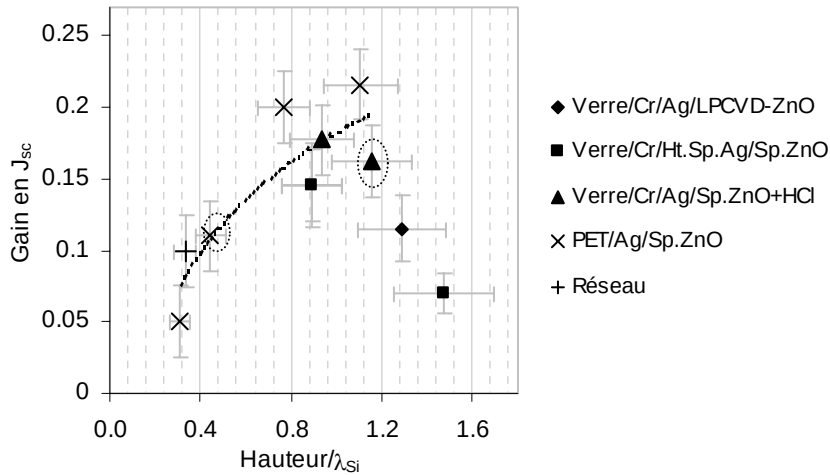


Figure 59 : Gain en J_{sc} représenté en fonction du rapport hauteur moyenne de la texture sur λ_{Si} , λ_{Si} étant égal au rapport λ_{air}/n_{Si} avec $\lambda_{air}=650nm$. Les points entourés correspondent aux échantillons pour lesquels une sous-texture a été identifiée : dans ce cas, seules les hauteurs des sous-textures ont été considérées.

Remarque : Pour les cellules solaires micro-cristallines, les longueurs d'onde qu'il faut diffuser pour augmenter le J_{sc} sont comprises entre $\lambda_{air}=700nm$ et $1100nm$ (cf. chapitre 1.1.2.2) : la hauteur moyenne de la texture de l'échantillon pour lequel le meilleur résultat a été obtenu est de $265nm$ soit très proche de la moyenne des longueurs des ondes à diffuser $\lambda_{Si}=\lambda_{air}/n_{Si}=257nm$.

4.5.2.1.3 Périodes moyennes des textures

Les gains en J_{sc} a été représenté en fonction de la période moyenne des différentes textures étudiées dans le cadre de cette étude (Figure 60).

Tout d'abord, nous avons pu observer que la période moyenne des textures testées au cours de cette étude est au moins 2.5 fois plus grande que la longueur d'onde que nous voulons diffuser, lorsque celle-ci est considérée dans le silicium $\lambda_{Si}=180nm$.

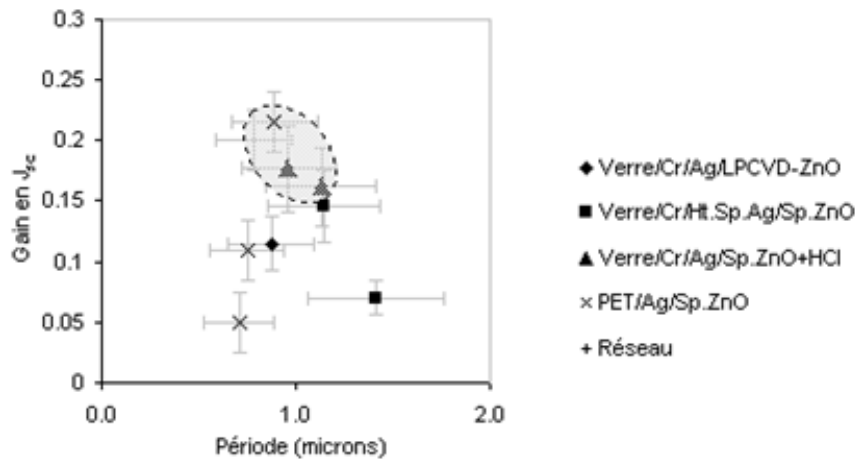


Figure 60 : Gain en courant J_{sc} représenté en fonction de la période moyenne des différents substrats. Les points entourés représentent ceux pour lesquels les gains en J_{sc} les plus hauts ont été mesurés.

De plus, **les échantillons dont les gains en J_{sc} sont les plus hauts ont une période moyenne qui se situe autour $1\mu m$.**

4.5.2.1.4 Rapport "hauteur moyenne" sur "période moyenne"

Les gains en J_{sc} ont été représentés en fonction du rapport de la hauteur moyenne sur la période moyenne des textures. La tendance observée est présentée Figure 61.

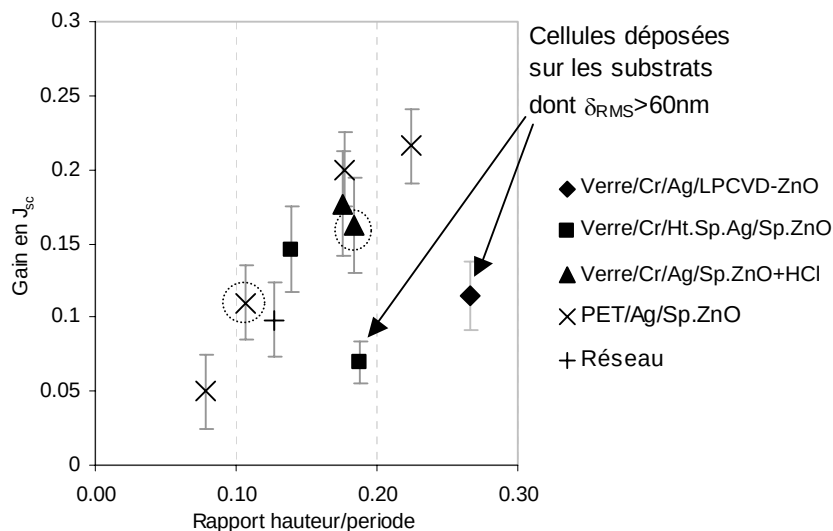


Figure 61 : Gain en J_{sc} représenté en fonction du rapport de la hauteur moyenne sur la période moyenne. Concernant les échantillons pour lesquels une sous-texture a pu être définie, seule celle-ci a été considérée : les points représentant ces échantillons sont entourés sur le graphe.

Malgré l'incertitude importante sur ce paramètre, la *Figure 61* montre que, lorsque la rugosité RMS des substrats texturés incorporés dans les cellules est inférieure à 60nm, le gain en J_{sc} augmente avec le rapport des paramètres hauteur moyenne sur période moyenne. Pour **les cellules en a-Si :H déposées dans le cadre de cette étude, les gains en J_{sc} maximum ont été obtenus pour des rapports hauteur moyenne sur période moyenne de l'ordre de 0.2 et une rugosité RMS inférieure à 60nm (c'est-à-dire une hauteur moyenne inférieure à 180nm ou λ_{Si}).**

Pour des rugosités RMS supérieures à 60nm, des échantillons supplémentaires sont nécessaires afin de pouvoir conclure.

4.5.2.1.5 Bilan concernant la morphologie

Concernant les cellules n-i-p en a-Si:H d'épaisseur 250nm, **les meilleurs résultats en terme de "gain en J_{sc} " ont été obtenus pour des cellules fabriquées sur des substrats réflecteurs texturés avec une rugosité RMS d'environ 50nm à 60nm (cas des textures régulières).** Dans le cas des textures irrégulières, c'est à dire avec des bosses ou cratères de grande dimension répartis à la surface de l'échantillon, la rugosité RMS est surestimée par rapport au résultat obtenu dans la cellule : seule la sous-texture de ces échantillons doit être considérée.

Ces valeurs de rugosité RMS de 50nm à 60nm correspondent à des hauteurs moyennes de textures de l'ordre de 180nm ce qui est proche de la gamme de longueur d'onde λ_{Si} qu'il faut diffuser pour espérer augmenter le courant des cellules en a-Si:H. Cette observation semble être aussi valable dans le cas de cellules en μ c-Si :H.

Par ailleurs, **les gains en J_{sc} maximum ont été obtenus pour des rapports de la hauteur moyenne sur la période moyenne proches de 0.2.**

Il est important de noter que :

- Les valeurs numériques de rugosité RMS, hauteur moyenne, et du rapport hauteur moyenne sur période moyenne ne sont valables que pour des cellules en a-Si :H identiques à celles qui ont été déposées dans le cadre de ce travail. Ces valeurs peuvent être différentes si les paramètres de dépôt et la structure de la cellule sont modifiés.
- Les échantillons utilisés pour cette étude ne permettent pas d'identifier lequel des deux paramètres rugosité RMS ou rapport de la hauteur moyenne sur la période moyenne est le plus fiable pour évaluer les textures avant leur incorporation dans les cellules.

4.5.2.2 "Gain en J_{sc} " en fonction des propriétés optiques des substrats

L'objet de ce chapitre est de tester s'il existe une relation entre les propriétés optiques ($R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$, $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$ et facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$) des substrats caractérisés dans l'air et les gains en J_{sc} obtenus en incorporant ces substrats dans les cellules. Dans un premier temps, nous avons considéré le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ puis ensuite les coefficients de réflexion $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ et $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$. Seuls les textures aléatoires seront considérées dans ce chapitre.

4.5.2.2.1 Facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$.

La Figure 62 représente les gains en J_{sc} en fonction des facteurs $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ des différents échantillons.

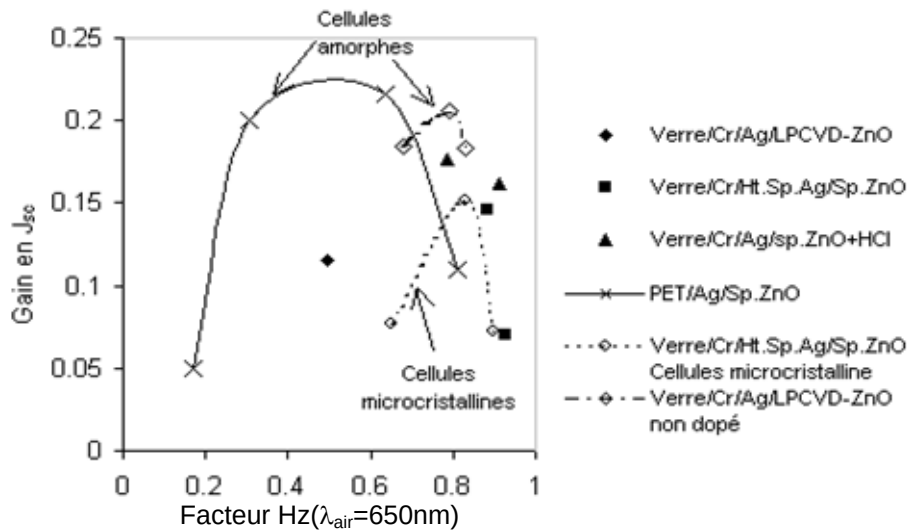


Figure 62 : Gain en J_{sc} représenté en fonction du facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ de chaque substrat pour des cellules en $a-Si:H$ et en $\mu c-Si:H$. Les échantillons réalisés pour cette étude permettent d'observer un optimum dans les cas des cellules en $a-Si:H$ fabriquées sur PET/Ag/ZnO ou sur verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO non dopé et des cellules en $\mu c-Si:H$ déposées sur Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO. Pour les autres catégories de substrat, des échantillons supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir conclure.

Si l'on considère tous les substrats réflecteurs sans distinguer les différentes catégories, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ et le gain en J_{sc} .

Par contre, dans le cas où chaque catégorie de substrat est considérée séparément, il existe des valeurs de facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ optimales pour atteindre des gains en J_{sc} élevés. Ces

valeurs "optimales" dépendent non seulement de la catégorie de substrat, mais aussi du type de cellule considéré.

La Figure 62 illustre ce résultat :

- les substrats types PET/Ag/Sp.ZnO, qui ont généré les gains en J_{sc} les plus élevés dans les cellules en a-Si:H étudiées au cours de ce travail, ont un facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ compris entre 0.4 et 0.6
- Les substrats types Verre/Cr/Ag/LPCVD-ZnO qui ont généré les gains en J_{sc} les plus élevés dans les cellules en a-Si:H d'épaisseur 340nm ont un facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ compris entre 0.7 et 0.8.
- dans le cas de substrats types Verre/Cr/Ht.Sp.Ag/Sp.ZnO incorporés dans des cellules μc -Si.H, les gains les plus élevés ont été obtenus pour des facteurs $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ de l'ordre de 0.8.

Cette observation est directement reliée aux résultats déjà observés au chapitre 3.5.1.1 et au chapitre 3.5.2.1.1 selon lesquels :

- Il existe une relation propre à chaque catégorie de substrat entre la rugosité RMS et le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$
- Les gains en J_{sc} les plus élevés ont été obtenus pour des substrats réflecteurs texturés dont les rugosités RMS sont de l'ordre de 50nm à 60nm.

Ainsi, l'effet du substrat sur le gain en J_{sc} peut être estimé de manière indirecte en mesurant le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$, cette méthode ayant l'avantage d'être plus rapide que la mesure directe de la rugosité RMS.

4.5.2.2.2 Coefficients de réflexion $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ et $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$

D'après la Figure 63, **aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les coefficients de réflexion $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$, $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$ et le gain en J_{sc} .**

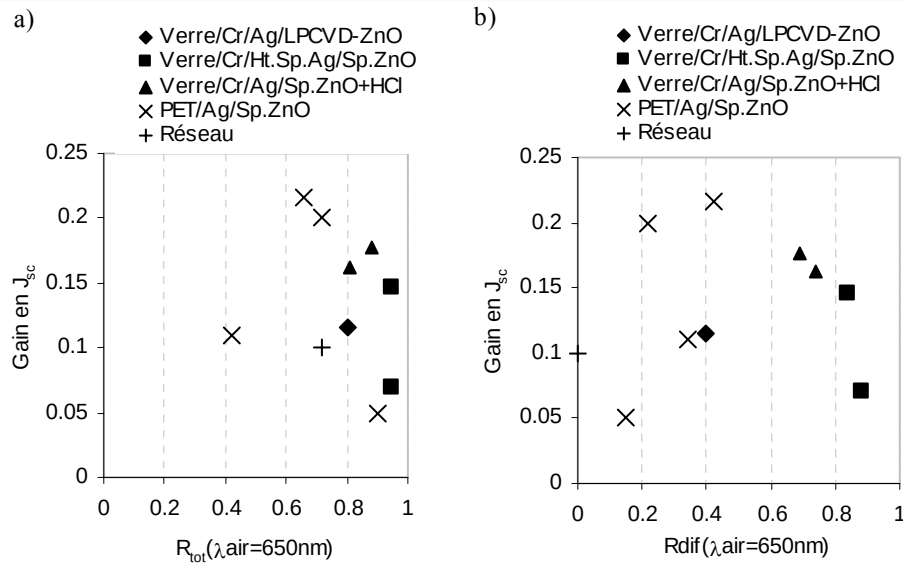


Figure 63: Gain en J_{sc} représenté en fonction des coefficients de $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ (a) et $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$ (b) des substrats réflecteurs texturés sur lesquels les cellules sont fabriquées.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- **Hypothèse 1 : Les propriétés optiques des substrats ont été mesurées dans l'air alors que le gain en J_{sc} dépend des caractéristiques des substrats dans les cellules.** Par conséquent, les systèmes optiques mesurés et réellement utilisés sont différents (Figure 64).

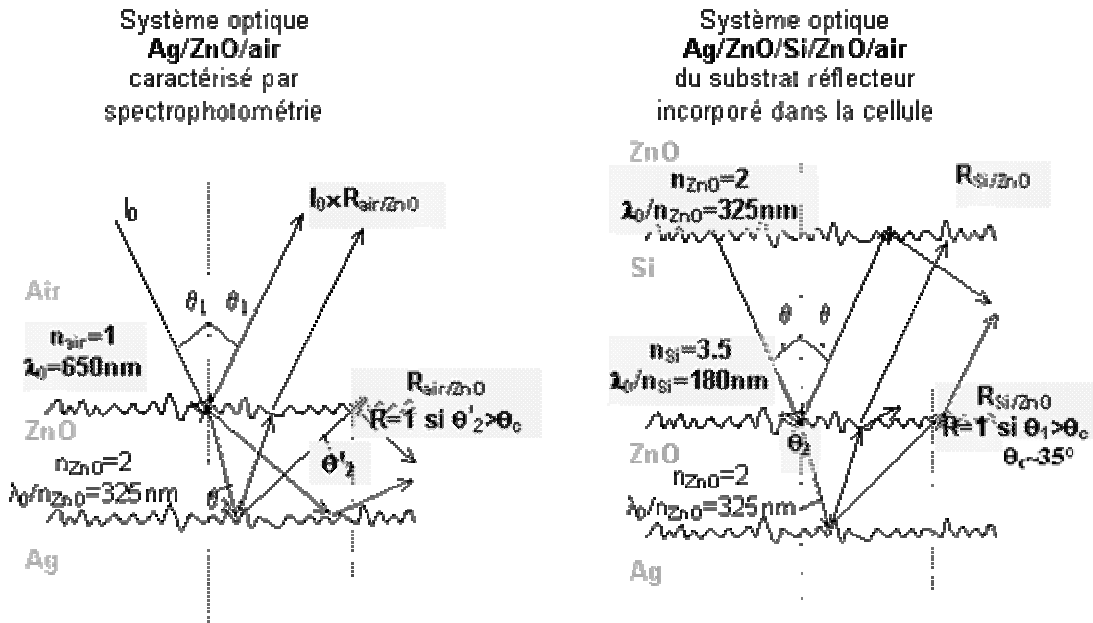


Figure 64: Comparaison du système optique caractérisé par spectrophotométrie dans l'air (schéma de gauche) et du système optique du réflecteur incorporé dans la cellule (schéma de droite). Les indices, les longueurs d'onde et les angles de réflexion, transmission et angles critiques qui varient d'un système à l'autre sont grisés et notés en gras.

Les principales différences entre les deux systèmes sont :

- o La longueur de l'onde incidente qui est égale à λ_{air} lors de la mesure par spectrophotométrie et $\lambda_{\text{air}}/n_{\text{Si}}$ dans le cas du substrat incorporé dans la cellule,
 - o Les intensités de la lumière réfléchie à la surface du ZnO. Les coefficients de réflexion définis par les lois de Fresnel sont peu différents. Par contre, dans le cas du substrat réflecteur dans l'air, l'indice de réfraction n_{air} étant inférieur à n_{ZnO} , les photons qui se propagent dans le ZnO avec un angle θ supérieur à l'angle critique (θ_c) sont piégés dans la couche. Dans le cas du substrat réflecteur incorporé dans la cellule, n_{ZnO} est inférieur à n_{Si} donc il n'y a pas d'effet guide d'onde dans la couche de ZnO. D'après le programme de J.Springer&al (Springer, Poruba et al. 2000), l'absorption des photons ($\lambda_{\text{air}}=650\text{nm}$) dans la couche de ZnO passe de 3% à 0% selon que le substrat est considéré respectivement dans l'air ou dans la cellule.
 - o L'intensité et la distribution angulaire de la lumière réfléchie de manière diffuse (cf. Eq. 23)
- **Hypothèse 2 : Une grande partie de la lumière est déjà diffusée avant son premier passage dans la couche intrinsèque absorbante de la cellule.** En effet, pour des cellules en a-Si:H fabriquées dans la configuration n-i-p sur substrats texturés, les interfaces air/LPCVD-ZnO et LPCVD-ZnO/Si sont texturées (chapitre 3.4.2) et donc diffusantes : pour une rugosité RMS environ égale à 50nm, et d'après la théorie scalaire de la lumière (chapitre 3.2.2), seulement 35% de la lumière incidente atteint la surface du substrat (couche de ZnO) sans être diffusée auparavant (*Figure 65*).

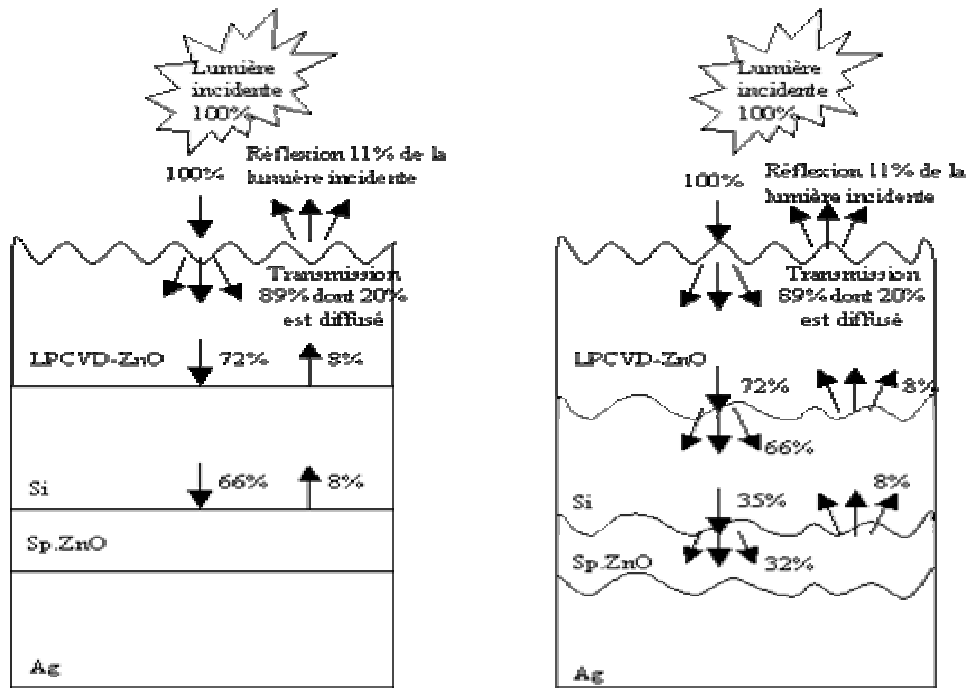


Figure 65: Illustration de la diffusion générée par la texture des interfaces air/LPCVD-ZnO, LPCVD-ZnO/Si, Si/ZnO. Dans le cas des cellules réalisées sur substrats texturés (rugosité RMS = 50nm), seulement 35% et 14% de la lumière incidente atteint la couche de ZnO et d'Ag du substrat sans être diffusée par les interfaces précédentes.

Chaque interface de la cellule contribue donc à l'augmentation du courant J_{sc} et non pas uniquement l'interface Si/Substrat réflecteur texturé.

De plus, parmi les photons diffusés avant leur premier passage dans la couche intrinsèque, tous ceux qui se propagent avec un angle supérieur à l'angle critique i.e. environ 35° aux interfaces Si/ZnO restent piégés dans la cellule.

D'après le programme développé par J. Springer&al (Springer, Poruba et al. 2000), la texture (rugosité RMS ~50nm) de l'interface supérieure Si/LPCVD-ZnO permet à elle seule d'augmenter le J_{sc} d'environ 8.5%, ce qui correspond à presque la moitié des meilleurs gains obtenus pendant cette étude (cf. chapitre 3.4.3). **Cet effet n'est bien-sûr pas quantifiable par spectrophotométrie et ne dépend pas de la réflexion totale du substrat.**

4.5.2.2.3 Bilan concernant les propriétés optiques

Dans le cas où une seule catégorie de substrat (même procédé de fabrication) est considérée, le facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$ peut être utilisé pour estimer l'ordre de grandeur du gain en J_{sc} qu'il va

engendrer dans la cellule. Pour ceci, il est cependant indispensable de bien connaître le comportement de la rugosité RMS en fonction du facteur $H_z(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ pour la catégorie de substrat considérée ainsi que la valeur de la rugosité RMS optimum pour l'augmentation du J_{sc} d'une cellule donnée.

4.6 Conclusions

Les substrats

Concernant les substrats avec texture aléatoire avant leur incorporation dans les cellules, **le facteur $H_z(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ mesuré par spectrophotométrie permet de déterminer la rugosité RMS. Cependant, la relation reliant ces deux paramètres dépend de la catégorie de substrat considérée.** De plus, la forme des textures a une influence sur le coefficient $R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$: en effet, **plus la surface présente de cratères ou de bosses de grande dimension, plus $R_{\text{tot}}(\lambda_{\text{air}}=650\text{nm})$ est faible.**

Les cellules solaires

Concernant le paramètre gain en J_{sc} , il a été étudié en fonction de la morphologie des substrats puis en fonction de leurs propriétés optiques mesurées par spectrophotométrie.

Les plus grandes valeurs de gain en J_{sc} , calculées selon l'Eq. 25, sont de l'ordre de 20% sur PET et 17% sur verre.

A propos de la morphologie, **les gains en J_{sc} les plus élevés ont été obtenus avec des textures régulières de rugosité RMS de l'ordre de 50nm à 60nm. Cette valeur de rugosité RMS correspond à des hauteurs moyennes de texture de l'ordre de 180nm ce qui est égal à la longueur d'onde λ_{Si} qu'il faut diffuser pour augmenter le J_{sc} des cellules en a-Si :H.** Ce résultat a aussi été observé dans le cas des cellules en $\mu\text{c-Si}:\text{H}$. Dans le cas de textures irrégulières, le paramètre rugosité RMS est surestimé à cause de la présence de bosses ou de cratères de grandes dimensions qui ne semblent avoir que peu d'effet sur la diffusion et donc sur l'augmentation du courant J_{sc} . **Concernant le rapport entre les paramètres hauteur moyenne sur période moyenne, les textures constituées de conglomerats environ cinq fois plus larges que hauts et dont la rugosité RMS est inférieure à 60nm (c'est-à-dire hauteur moyenne inférieure à 180nm ou λ_{Si}) ont été les mieux adaptées pour augmenter le J_{sc} des cellules étudiées dans le cadre de ce travail.**

A propos des propriétés optiques des substrats, il a été mentionné précédemment qu'**il existe une relation propre à chaque catégorie de substrat entre le facteur $H_z(\lambda=650\text{nm})$ et la rugosité**

RMS. Dans le cas où cette relation est connue, le facteur $H_z(\lambda=650nm)$, facilement mesurable, donne accès à la valeur de la rugosité RMS dont la mesure directe est fastidieuse, et qui permet à son tour de déterminer le gain en J_{sc} .

Il est cependant important de noter que les valeurs numériques annoncées dans cette conclusion ne sont valables que pour des cellules solaires en a-Si :H d'épaisseur environ égale à 250nm déposées sur des substrats texturés avec des rugosités dont les dimensions sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

5 Conclusion générale

Le but de ce travail de thèse était d'augmenter l'efficacité des cellules solaires déposées en couches minces de a-Si :H tout en testant la possibilité de les fabriquer sur des substrats bon marché et à basse température. Deux points importants ont été abordés au cours de cette étude expérimentale : premièrement, l'effet de la température et de la dilution en H₂ pendant le dépôt de la couche intrinsèque sur les performances des cellules solaires et deuxièmement, la possibilité d'augmenter le courant photo-généré grâce à des substrats réflecteurs et diffuseurs. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Effet de la température sur l'efficacité des cellules solaires

La première partie de ce travail a consisté à comparer l'efficacité des cellules solaires déposées à 190°C, 275°C et 325°C. Pour chacune de ces températures, différentes dilutions H₂ comprises entre 0 et 9 ont été utilisées pendant le dépôt de la couche intrinsèque.

Les températures de dépôt inférieures ou égales à 190°C ont tout d'abord l'avantage de permettre l'utilisation de substrats bon marché en polymère tels que le PET. De plus, leur procédé de fabrication s'est révélé plus stable qu'à plus haute température (325°C), certainement grâce à une contamination plus faible du réacteur et à une diffusion moins importante des dopants des couches dopées vers la couche intrinsèque.

Cependant, l'efficacité des cellules solaires fabriquées à 190°C est plus basse que celle des cellules déposées à 275°C ou 325°C : pour les cellules étudiées dans ce chapitre et fabriquées sur des substrats en acier inoxydable, l'écart correspond à une chute de 12% de l'efficacité, essentiellement due à la diminution du J_{sc} photo-généré. Cette chute de J_{sc} s'explique par un élargissement de la bande interdite du a-Si :H qui se traduit par une plus faible absorption des photons dont la l'énergie est proche de E_{gap}. Ce résultat semble indépendant des autres paramètres de dépôt puisqu'il a aussi été observé par R. Platz ou C. Koch et al à partir d'échantillons réalisés par PECVD dans des systèmes de dépôt différents et dans des conditions de puissance, de pression, de fréquence et de ϕ_{tot} différentes.

Substrats réflecteurs texturés

Le but de ce chapitre est d'augmenter le photo-courant généré par les cellules déposées à 190°C en utilisant différentes catégories de substrats réflecteurs diffuseurs déposés sur verre et sur PET. Chaque catégorie de réflecteur correspond à un procédé de fabrication différent. Tout d'abord, les mesures AFM ont montré d'une part, que les dimensions des textures testées au cours de cette étude sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et d'autre part, que leur forme dépend de la catégorie du substrat c'est à dire du procédé de fabrication utilisé. Ensuite, d'après les tests réalisés avant l'incorporation de ces réflecteurs dans les cellules, le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$, calculé à partir des coefficients $R_{tot}(\lambda_{air}=650nm)$ et $R_{dif}(\lambda_{air}=650nm)$ mesurés par spectrophotométrie, permet d'estimer la rugosité RMS des surfaces texturées. Toutefois la relation entre ces deux paramètres dépend du procédé de fabrication considéré et doit donc être déterminée pour chaque catégorie de substrat.

Les courants J_{sc} générés par les cellules déposées sur ces substrats réflecteurs diffuseurs ont été comparés à ceux obtenus à partir des cellules co-déposées sur substrats plats : tous les substrats étudiés au cours de cette étude ont permis d'augmenter le courant J_{sc} .

Pour des textures régulières, des rugosités RMS de l'ordre de 50nm à 60nm ont permis d'obtenir les gains en J_{sc} les plus élevés. Ces valeurs de rugosité correspondent à une hauteur moyenne des textures de l'ordre de 180nm environ, ce qui correspond à la gamme de longueurs d'onde λ_{Si} qu'il faut diffuser pour augmenter le J_{sc} des cellules en a-Si:H. Pour les textures qui présentent des irrégularités, la rugosité RMS est surestimée à cause des bosses ou des cratères de grande dimension qui n'ont que peu d'effet sur la diffusion de la lumière.

Le gain en J_{sc} a également été représenté en fonction du rapport des paramètres hauteur moyenne sur période moyenne : Un rapport de l'ordre de 0.2 associé à une rugosité RMS inférieure à 60nm a permis d'obtenir les gains en J_{sc} les plus élevés. Cette étude ne permet cependant pas de déterminer lequel des deux paramètres, rugosité RMS ou rapport de la hauteur moyenne sur la période moyenne, est prédominant pour le gain en J_{sc} . Néanmoins, pour les substrats faiblement texturés, la rugosité RMS semble permettre une première estimation puisque la tendance obtenue expérimentalement a été vérifiée par le modèle développé par J. Springer et al.

Le facteur $H_z(\lambda_{air}=650nm)$ des réflecteurs dont les surfaces présentent des textures aléatoires apparaît comme un paramètre adéquat pour prévoir le gain en J_{sc} qu'un substrat peut générer dans une cellule. En effet, comme mentionné précédemment, les gains en J_{sc} les plus élevés

ont été obtenus pour des rugosités RMS de l'ordre de 50nm à 60nm et pour chaque catégorie de substrat, il existe une relation entre le facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$ et la rugosité RMS. Par conséquent, à condition de considérer chaque catégorie de substrat séparément, il existe une valeur du facteur $H_{z(\lambda_{air}=650nm)}$ qui permet d'atteindre des gains en J_{sc} maximum.

6 Perspectives

Dans un premier temps, nous avons observé que le fait de déposer des cellules solaires en a-Si-H à 190°C plutôt qu'à 275°C entraîne une chute de l'efficacité principalement due à la baisse du courant photo-généré. Ensuite, nous avons montré que les cellules déposées à 190°C sur des substrats réflecteurs diffuseurs dont les dimensions de la texture étaient bien adaptées génèrent un courant J_{sc} plus élevé que celles qui sont déposées sur des substrats réflecteurs plats : des résultats prometteurs ont été obtenus sur verre et sur PET. Plusieurs points pourraient maintenant encore être abordés et approfondis :

- En ce qui concerne les textures aléatoires obtenues sur PET, les conglomerats de grandes tailles observés sur ces surfaces doivent être évités afin d'obtenir un procédé plus robuste. Dans ce but, le test consistant à ne plus exposer les films plastiques aux conditions atmosphériques entre le traitement de surface et le dépôt d'Ag devrait être réalisé. Un essai préliminaire prometteur a été réalisé dans ce sens : l'image AFM de la surface est présentée *Figure 66*.

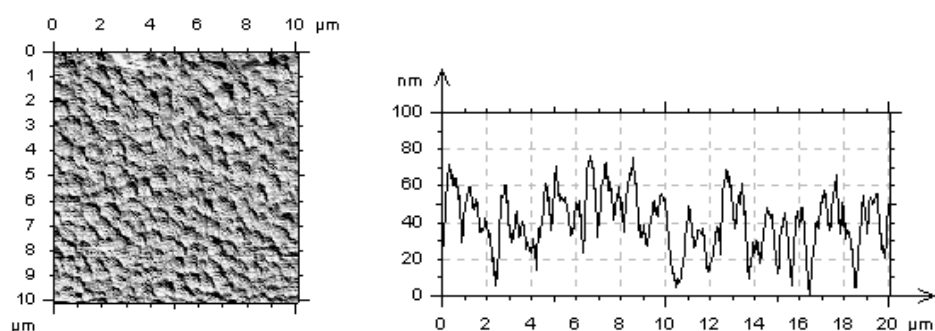


Figure 66 : Image AFM et profil de la surface d'un réflecteur texturé déposé sur PET sans que celui-ci ait été exposé aux conditions atmosphériques entre le traitement de surface et le dépôt de la couche métallique.

- Afin de pouvoir comparer précisément la chute du courant J_{sc} due aux plus faibles températures de dépôt et le gain obtenu grâce aux substrats texturés, l'effet de la température devrait être testé à partir de cellules déposées sur des substrats réflecteurs plats (verre/Cr/Ag/ZnO plat) et non pas sur acier inoxydable comme dans le chapitre 3.3.

- En ce qui concerne les textures périodiques, l'essai préliminaire présenté ici devrait être complété en testant des textures unidimensionnelles et bidimensionnelles dont les dimensions vérifient les résultats obtenus au terme de ce travail de thèse sur verre puis sur plastique.

Annexe : Cellules représentatives d'une manipulation

Une manipulation consiste à déposer, sur un ou deux substrats de dimension 4×8cm, la succession de couches qui composent une cellule solaire : trente cinq à quarante cellules de surface 25mm² sont alors structurées (c'est-à-dire délimitées) sur chaque substrat. Toutes ces cellules co-déposées n'ont bien-entendu pas rigoureusement les mêmes propriétés (V_{oc} , FF, J_{sc} et par conséquent efficacités) : la *Figure 67* représente un échantillonnage typique des valeurs de V_{oc} et FF mesurées.

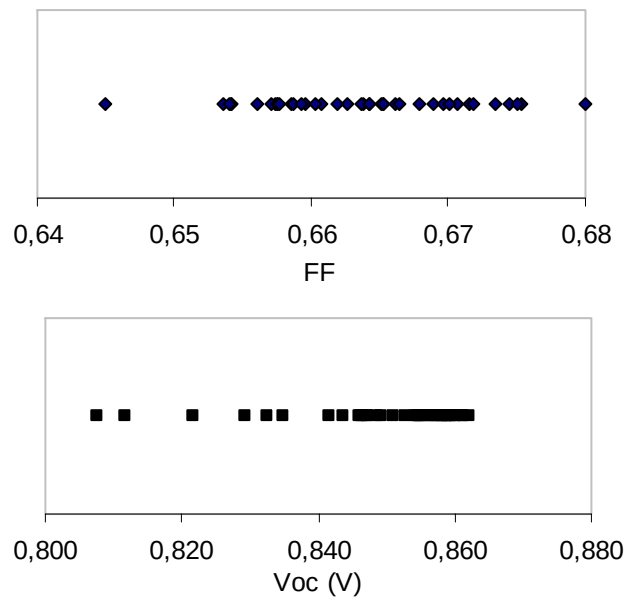


Figure 67 : FF et V_{oc} mesurés sur environ 40 cellules co-déposées sur un substrat 4×8cm. Il s'agit d'une cellule déposée à 275°C avec une dilution $H_2=2$, $P=5W$, $p=0.5mbar$, $f=70MHz$.

Pour une étude comparative comme la notre, il est indispensable de définir une méthode systématique pour déterminer une cellule représentative des échantillons. Les deux méthodes testées au cours de cette étude ont permis d'obtenir des tendances identiques : elles sont présentées ci-dessous.

Méthode 1

- A. Les V_{oc} et FF de toutes les cellules co-déposées sont mesurés selon la méthode I-V présentée au chapitre 2.2.2.5,
- B. Le produit de ces paramètres est calculé et trié dans l'ordre décroissant,
- C. Les valeurs obtenues sont considérées indépendantes et aléatoires : leur distribution peut alors être décrite par une loi de Student (équivalente à la loi normale dans le cas d'un nombre fini de cellules),
- D. Cette loi est estimée à partir des valeurs mesurées disponibles,

- E. Les extrémités de l'échantillonnage, c'est à dire les cellules pour lesquelles le produit $V_{oc} \cdot FF$ sont maximum et minimum, sont considérées.
- F. Si, d'après la loi de Student déterminée au point D, ces valeurs ont moins de 10% de chance d'apparaître, elles sont rejetées, sinon elles font partie du nouvel échantillonnage à partir duquel une nouvelle loi de Student sera estimée.
- G. Les points E et F ci-dessus sont répétés de manière récurrente jusqu'à l'obtention des cellules représentatives.

Méthode 2

- A. Les V_{oc} et FF de toutes les cellules co-déposées sont mesurés selon la méthode I-V.
- B. Le produit de ces paramètres est calculé et trié dans l'ordre décroissant.
- C. Les moyennes des V_{oc} et FF des 5 cellules dont les produits $V_{oc} \cdot FF$ sont les plus élevés sont considérées comme les valeurs représentatives de la cellule.

Bibliographie

- Apel, P., A. Schulz, et al. (1998). "Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **146**: 468.
- Bailat, J., E. Vallat-Sauvain, et al. (2001). Influence of substrate on microstructure of microcrystalline silicon layers and cells. 18th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors, Nice.
- Beaglehole, D. and O. Hunderi (1970). "Study of the interaction of light with rough metal surfaces." Physical Review B **2**: 309.
- Beck, N., N. Wyrsh, et al. (1996). "Mobility lifetime product - A tool for correlating a-Si:H film properties and solar cell performances." Journal of Applied Physics **79**(12): 9361.
- Beckmann, P. and A. Spizzichino (1963). The scattering of Electromagnetic Wave from Rough Surfaces, Pergamon Press.
- Benagli, S. (2001). Texturation de substrats en PET pour la fabrication de cellules nip, Université de Neuchâtel: 36.
- Born, M. and E. Wolf (1999). Principle of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, Cambridge University Press.
- Bunshah, R. F. (1982). Deposition Technologies for Films and Coatings. New Jersey, Noyes Publications.
- David, C., P. Haberling, et al. (2002). "Nano-structured anti-reflective surfaces replicated by hot embossing." Microelectronic Engineering **61-62**: 435.
- Ektessabi, A. M. and K. Yamaguchi (2000). "Changes in chemical states of PET films due to low and high energy oxygen ion beam." Thin Solid Films **377-378**: 793.
- Fay, S. (2003). Thesis. L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires. Lausanne, Ecole Polytechnique: 148.
- Ferrelloc, M. (2002). Réflecteurs sur PET pour cellules photovoltaïques: optimisation et comparaison. Neuchâtel, Université de Neuchâtel: 45.
- Flewitt, A. J., W. I. Milne, et al. (1998). "Scanning tunnelling microscopy study of the growth mechanism for hydrogenated amorphous silicon produced by plasma enhanced chemical vapour deposition." Materials Research Society Symposium Proceeding. **507**: 571-576.

- Gale, M. T., B. J. Curtis, et al. (1990). "Design and fabrication of submicron grating structures for light trapping in silicon solar cells." International Society for Optical Engineering **1272**: 60.
- Gerenser, L. J. (1990). "Photoemission investigation of silver/poly(ethylene terephthalate) interfacial chemistry: the effect of oxygen-plasma treatment." Journal of Vacuum Science & Technology . A **8**(5): 3682.
- Green, M. A. (1998). Solar cells : Operating principles, technology and system applications, Prentice Hall.
- Guha, S. and J. Yang (1992). "Effect of microvoids on initial and light-degraded efficiency of hydrogenated amorphous silicon alloy solar cells." Applied Physics Letters **61**(12): 1444-1446.
- Gupta, B., J. Hilborn, et al. (2000). "Surface modification of polyester films by RF Plasma." Journal of Applied Polymer Science **78**: 1083.
- Heintze, M. and R. Zedlitz (1993). "VHF Plasma deposition For Thin Film Solar Cells." Progress in Photovoltaics: Research & Applications **1**(3): 213.
- Hof, C., Y. Ziegler, et al. (1998). "Stability of a-Si:H prepared by hot-wire and glow discharge using H₂ dilution evaluated by pulsed laser degradation." Journal of Non-Crystalline Solids **227-230**: 287-291.
- Hsieh, Y.-L. and E. Y. Chen (1985). "Improvement of hydrophilicity of poly(ethylene terephthalate) by non-polymer-forming gaseous glow discharge." Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development . **24**: 246.
- Iida, H., T. Mishuku, et al. (1987). IEEE Transactions on Electron Devices.
- Ikeo, I., H. Morooka, et al. (1996). "Fabrication and properties of flexible a-Si:H solar cells with textured Al-Si alloy electrodes." Journal of Non-crystalline Solids **198-200**: 1109.
- Inagaki, N., S. Tasaka, et al. (1999). "Comparative studies on surface modification of poly(ethylene terephthalate) by remote and direct argon plasmas." Journal of Applied Polymer Science **79**: 808.
- Jackson, W. B., N. M. Amer, et al. (1981). "Photothermal deflection spectroscopy and detection." Applied Optics **20**(8): 1333.
- Jama, C., O.Dessaux, et al. (1996). "Surface modifications of polycarbonate and polyethylene terephthalate by cold remote nitrogen plasma." Surface Science **352-354**: 490.
- Johnson, P. B. and R. W. Christy (1972). "Optical constants of the noble metals." Physical Review B **6**: 4370.

- Kiess, H., R. Morf, et al. (1990). Light trapping in solar cells using submicron gratings. 13th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Kyoto.
- Kluth, O. (2001). Thesis. Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Jülich, Forschungszentrum Jülich: 148.
- Koch, C., M. Ito, et al. (2000). "Low-temperature deposition of amorphous silicon solar cells." Solar Energy Materials and Solar Cells **68**: 227-236.
- Krc, J., M. Zeman, et al. (2001). Optical properties of a-Si:H based solar cells with rough interfaces. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich.
- Kroll, U., A. Shah, et al. (1997). "Potential of VHF-plasmas for low-cost production of a-Si:H solar cells." Solar Energy Materials and Solar Cells **48**: 343-350.
- Kroll, U., J. Meier, et al. (1993). "Influence of higher deposition temperature on a-Si:H material properties, powder formation and light-induced degradation, using the VHF (70MHz) glow discharge technique." Journal of Non-Crystalline Solids **164**: 59-62.
- Kroll, U., A. Shah, et al. (1997). "Potential of VHF-plasmas for low-cost production of a-Si:H solar cells." Solar Energy Materials and Solar Cells **48**: 343-350.
- Meier, J., S. Dubail, et al. (1994). Intrinsic microcrystalline silicon (μc Si:H)- a promising new thin film solar cell material. 1st world conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii.
- Meyer, H. M., S. G. Anderson, et al. (1988). "X-ray photoemission investigations of clustering and electron emission, injection, and trapping at the gold/polyimide interface." Journal of Vacuum Science & Technology A **6**(1): 30.
- Morf, R. H. (1995). "Exponentially convergent numerically efficient solution of Maxwell's equations for lamellar gratings." Journal of the Optical Society of America **12**: 1043.
- Nakada, T., Y. Ohkubo, et al. (1991). Textured ZnO:Al films for solar cells by DC-magnetron sputtering in water vapor plasma. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas.
- Observ'ER (2003). Photovoltaic barometer. Systèmes solaires. **154**: 41-52.
- P. Winkler (2001). Dépôts d'argent texturé comme réflecteurs diffusants pour les cellules solaires en silicium amorphe, Université de Neuchâtel: 55.
- Platz, R. (1999). Thesis. Amorphous silicon for optimized multi-junction solar cells: material study and cell design, Université de Neuchâtel: 140.

- Poruba, A., A. Fejtar, et al. (2000). "Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells." Journal of Applied Physics **88**(1): 148.
- Poruba, A., Z. Remes, et al. (1997). 14th European Photovoltaic Solar Energy, Barcelona.
- Rebien, M., W. Henrion, et al. (2001). Optical characterisation of light trapping in microcrystalline silicon films on rough glass substrates. 17th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich.
- Rossier, J. S., P. Bercier, et al. (1999). "Topography, Crystallinity and wettability of photoablated PET surfaces." Langmuir **15**: 5173.
- Rowlands, S.-a. F., J. Livingstone, et al. (2002). "Optical modeling of finely textured amorphous silicon solar cells." Solar Energy Materials and Solar Cells **71**: 399.
- Schropp, R. E. I. and M. Zeman (1999). IEEE Transaction on Electron Devices.
- Selvan, J. A. A. (1998). Thesis. ZnO for thin film solar cells, Université de Neuchâtel: 156.
- Shanks, H., C. J. Fang, et al. (1980). "Infrared Spectrum and Structure of Hydrogenated Amorphous Silicon." Physica Status Solidi B **100**: 43.
- Springer, J., A. Poruba, et al. (2000). Nanotextured thin film silicon solar cells: optical model. 16th Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow.
- Springer, J., A. Poruba, et al. (2001). Improved optical model for thin film silicon solar cells. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich.
- Springer, J., B. Rech, et al. (2001). Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells on textured glass/ZnO substrates. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich.
- Staebler, D. L. and C. R. Wronsky (1977). "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si." Applied Physics Letters **31**(4): 292.
- Stoyanov, P., S. Akhter, et al. (1990). "XPS Study of metal/polymer Interaction: Evaporated Aluminium on Polyvinyl Alcohol Polymer." Surface and Interface Analysis **15**: 509.
- Stutzmann, M. (1989). "The defect density in amorphous silicon." Philosophical Magazine B **60**(4): 531-546.
- Tauc, J., R. Grigorovici, et al. (1966). "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." Physica Status Solidi **15**: 627.

-
- Terrazzoni_Daudrix, V. and J. Guillet (2003). Enhanced light trapping in thin film silicon solar cells deposited on PET and glass. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka.
- Yang, M., X. Xu, et al. (1994). Stability studies of hydrogenates amorphous silicon alloy solar cells prepared with hydrogen dilution. Materials Research Society Symposium Proceeding.

Remerciements

Je tiens à remercier le professeur A. Shah pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche dès mon arrivée en Suisse. Merci pour ses conseils d'expert et pour les excellentes conditions de travail qu'il s'attache à maintenir pour son équipe.

Mille mercis :

- à l'équipe NEDO et en particulier à Y. Ziegler avec qui j'ai fait mes débuts dans le laboratoire "Thin Film Silicon and Photovoltaïc",
- à l'équipe n-i-p et plus particulièrement à notre chef J. Guillet qui n'a pas compté ses efforts pour le bon déroulement du projet Nano21 grâce auquel ce travail a pu être réalisé.

Merci à l'organisation NEDO et à la Commission pour la Technologie et l'Innovation pour avoir financé les deux projets sur lesquels j'ai travaillé.

Un grand merci aux Professeurs H. P. Herzig et R. Deschenaux et aux docteurs M. Vanecek et A. Hadjadj pour avoir accepté d'être expert pour ce travail de thèse.

Un grand merci à M. Vanecek et à son groupe pour leur aide précieuse ainsi que les conseils avisés qu'ils ont bien voulu me donner. Merci à E. Vallat pour le temps qu'elle a consacré à répondre à toutes mes questions, à X. Niquille et S. Dubail, nos deux super laborants et aux stagiaires M. Ferreloc, S. Benagli et P. Winkler qui ont largement contribué à l'avancement du projet.

Merci à R. Tschärner et J.L. Cumin pour leur aide concernant les systèmes de dépôt, à A. Laaroussi pour son soutien en informatique ainsi qu'aux secrétaires S. Piffaretti, S. Baillot, B. Khan, J. Banjac pour leur efficacité à régler les soucis administratifs !!

Merci à Cédric Bucher, Isabelle Schönbaechler, Luc Feitknecht, M. Nagel, J. Bailat, F. Freitas et J. Vuille ainsi qu'à C. Droz et S. Faÿ, mes deux acolytes du bureau "des filles" pour leur présence, leur soutien et ces quelques années bien sympathiques que l'on a passées ensemble.

Pour finir, un grand merci à Stéphane pour sa confiance, ses encouragements, son soutien et son "never-ending" sens de l'humour, ainsi qu'à notre petit Paul, qui du haut de ses quelques mois, m'a laissé repartir à Neuchâtel avec le sourire. Merci à mes parents Eliane et Jacques Daudrix et à mes beaux-parents Vanina et Jean-Marie Terrazzoni pour leur soutien et pour avoir su prendre le relais auprès de Paul aux moments opportuns.