

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
INSTITUT DE MICROTECHNIQUE

**LE DEPOT DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE
PAR LA METHODE DITE DU FILAMENT CHAUD:
DE L'OPTIMISATION DE LA COUCHE INTRINSEQUE
A SON INTEGRATION DANS LA CELLULE SOLAIRE**

THESE
présentée à la faculté des Sciences
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

Yvan Ziegler

Imprimerie Brandt, 2300 La Chaux-de-Fonds
1997

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Le dépôt du silicium amorphe hydrogéné par la
méthode dite du filament chaud : de l'optimisation
de la couche intrinsèque à son intégration dans la
cellule solaire

de M. Yvan Ziegler

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

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

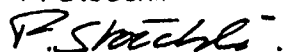
MM. A. Shah (directeur de thèse), N. de Rooij,
H.-P. Herzig, A. Perret (CSEM, Neuchâtel) et
J. Andreu i Batalé (Uni. Barcelone)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 16 octobre 1997

Le doyen:

F. Stoeckli



RESUME

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposé par la méthode dite du filament chaud est obtenu à basse pression, contrairement au dépôt par plasma; dès lors, la plupart des systèmes de chauffage de substrat fonctionnent sur le principe de la radiation thermique. Cette particularité est à l'origine de la difficulté à maintenir, à une valeur fixe, la température du substrat durant le dépôt du a-Si:H. Il a été tout d'abord démontré théoriquement l'influence de plusieurs facteurs pouvant perturber le contrôle de la température du substrat, dont notamment la présence, à proximité de la surface du substrat, d'un ou plusieurs filaments dont la température est portée à env. 1900°C, du type de substrat (transparent ou absorbant) ainsi que la variation de l'émissivité de la surface du substrat durant la croissance de la couche a-Si:H.

La mise au point d'un nouveau système de chauffage du substrat, rendant possible le dépôt à température constante, a permis d'intégrer une couche intrinsèque a-Si:H dans une cellule solaire de type p-i-n. Sur la base des prédictions empiriques établies dans le cas des cellules réalisées entièrement par plasma, il s'est avéré que les performances de la cellule solaire, dont la couche intrinsèque est déposée à température constante, sont limitées par la qualité de la couche intrinsèque, quantifiée à l'aide du paramètre $\mu^0\tau^0$.

De plus, l'étude de la stabilité du a-Si:H obtenu par filament chaud a nécessité la mise en place d'une procédure de vieillissement accélérée des échantillons, ceci à l'aide de l'utilisation d'une source laser pulsée. En se basant également sur le paramètre $\mu^0\tau^0$ comme critère de qualité du matériau, il a été montré que certaines couches déposées par filament chaud sont plus stables que celles obtenues par plasma; malheureusement, la température relativement élevée lors du dépôt de telles couches ne permet pas actuellement de les intégrer dans une cellule solaire.

1. Introduction	p. 1
2. Technologie du filament chaud	p. 6
Introduction	p. 6
2.1 Le dépôt du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H	p. 7
2.1.1 Dépôt sous vide: généralités	p. 7
2.1.2 Dépôt du a-Si:H	p. 12
2.2 La machine de dépôt	p. 13
2.2.1 Principales étapes du dépôt d'un échantillon	p. 13
2.2.2 Description sommaire du réacteur	p. 14
2.2.3 Qualité du vide: HV ou UHV?	p. 16
2.2.4 Dégazage induit par le filament	p. 18
2.2.5 Contamination en oxygène des couches a-Si:H	p. 19
3.3 Le filament	p. 21
2.3.1 Choix du matériau	p. 21
2.3.2 Contrôle de la température	p. 22
2.3.3 Géométrie du filament	p. 25
2.4 Concept du chauffage du substrat	p. 31
2.4.1 Mise en évidence et origine des inhomogénéités	p. 34
2.4.2 Solution technique	p. 36
2.5 Température instantanée	p. 43
2.5.1 Température instantanée: équations générales	p. 43
2.5.2 Cas particuliers	p. 47
2.5.3 Influence de l'émissivité du capteur de température sur la mesure de T_s	p. 51
2.5.4 Influence de l'épaisseur de la couche a-Si:H sur ϵ_{surf}	p. 52
2.5.5 Température instantanée: mesures et simulations	p. 53
2.5.6 Remarques générales	p. 55
2.6 Conclusions	p. 56

3. "De la couche à la cellule"	p. 58
3.1 Caractérisation de la couche intrinsèque	p. 60
3.1.1 Absorption optique, $E > E_{\text{gap}}$	p. 61
3.1.2 Absorption dans la bande interdite, $E < E_{\text{gap}}$	p. 65
3.1.3 $\mu^0\tau^0$ comme indicateur de qualité du a-Si:H	p. 72
3.1.4 Caractérisation électrique de l'état initial	p. 77
3.1.5 Augmentation de la vitesse de dépôt	p. 80
3.1.6 Conclusions	p. 82
3.2 Le vieillissement	p. 83
3.2.1 Vieillissement à haute température	p. 86
3.2.2 Vieillissement à l'aide d'une source laser pulsée	p. 89
3.2.3 Résultats expérimentaux	p. 95
3.3 Cellules solaires	p. 99
3.3.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	p. 99
3.3.2 Couches dopées	p. 101
3.3.3 Cellules solaires	p. 105
3.3.4 Conclusions	p. 108
3.4 Résumé et conclusions	p. 109
Commentaires généraux et perspectives	p. 112
Annexes	p. 114
Annexe 1: Modèle de la radiation	p. 114
Annexe 2: Absorption optique	p. 115
Annexe 3: Notations	p. 121
Références	p. 124
Remerciements	

1 INTRODUCTION

Etat actuel de la recherche photovoltaïque

La recherche, dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, connaît depuis quelques années un nouvel enthousiasme dans ce qu'on pourrait appeler la "course au rendement", enthousiasme sollicité par les améliorations des technologies appliquées aux cellules solaires en silicium ainsi que par le développement de nouveaux matériaux comme le CdTe et le CuInSe₂. La progression spectaculaire du rendement de conversion des dispositifs photovoltaïques réalisés à partir du CdTe et le CuInSe₂ rendent ces nouveaux matériaux très attractifs (fig.1.1).

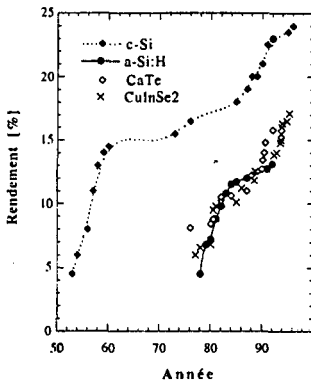


Figure 1.1: Représentation de l'évolution chronologique du rendement des cellules solaires de laboratoire.¹⁻³

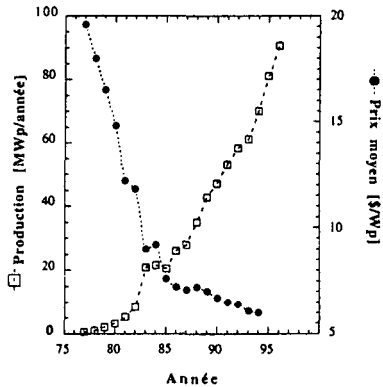


Figure 1.2: Evolution du prix du Wp durant les vingt dernières années dans le cas des cellules solaires cristallines, ainsi que la production annuelle, toutes technologies confondues.⁴

Cependant, deux inconvénients majeurs vont à l'encontre d'une utilisation à grande échelle de tels matériaux. Tout d'abord, le Cd, le Se et le Te sont des éléments toxiques, voire même cancérigène en ce qui concerne le Cd; cela signifie la mise en place de toute une infrastructure de sécurité lors de la fabrication des cellules solaires, mais également lors du recyclage des modules endommagés, défectueux ou simplement en fin de vie (après 10 à 20 ans d'utilisation). Le deuxième point faible est le fait qu'excepté le cuivre, tous les éléments composant ces matériaux sont rares, c'est-à-dire qu'ils peuvent être soumis à de fortes inflations (spéculation), rendant incertains les coûts de production des cellules solaires. Il en est tout autre en ce qui concerne les dispositifs photovoltaïques à base de silicium; en effet,

cet élément n'est pas toxique et la Terre en est constituée d'env. 30%, arguments qui de toute évidence sont en faveur d'une technologie écologique.

Les cellules solaires à base de silicium

Commençons tout d'abord par mentionner les cellules solaires dites cristallines, c'est-à-dire celles qui sont réalisées à partir du silicium cristallin (c-Si). Leur rendement de conversion atteint à l'heure actuelle pratiquement les prédictions théoriques; malheureusement les coûts de fabrication pour y parvenir rendent le prix du Wp encore très élevé (env. 8.50 SFr / Wp). La stratégie pour réduire le prix du Wp est principalement orientée vers le développement de nouvelles technologies permettant de diminuer les coûts de fabrication des cellules solaires cristallines tout en conservant leurs performances élevées. Malgré tous les efforts consentis, force est d'admettre que le prix du Wp n'a plus vraiment diminué durant ces dix dernières années (fig. 1.2).

La seconde catégorie de cellules solaires en silicium est celle qui se base sur le silicium polycristallin. Durant les années 80, ce matériau a suscité un grand intérêt, mais la plupart des centres de recherche ont abandonné leurs investigations, mis à part quelques-uns (Mobil Solar, Astropower). Actuellement, le silicium polycristallin est obtenu en grande partie par la refonte de déchets monocristallins, ce qui fait que son prix reste relativement élevé, et les performances des cellules solaires sont sensiblement inférieures à celles de leurs homologues cristallines.

Finalement, nous trouvons les cellules solaires en silicium amorphe (a-Si:H), dont l'avantage majeur de la structure désordonnée du matériau est le fait que son coefficient d'absorption est beaucoup plus élevé que celui du silicium cristallin. Cela signifie que l'épaisseur nécessaire pour absorber la même quantité de lumière est considérablement plus faible dans le cas du silicium amorphe que dans celui du c-Si; par conséquent, les coûts de production des cellules solaires amorphes peuvent être potentiellement réduits. Du point de vue fabrication notons encore que la plupart des procédés peuvent être effectués à relativement basse température (< 200°C, d'où une faible consommation d'énergie lors de la production des cellules solaires) et qu'il est possible de produire des panneaux de grande surface ($\approx 1\text{m}^2$).

L'obstacle du silicium amorphe: le vieillissement

Les arguments en faveur de l'utilisation du silicium amorphe quant à une application photovoltaïque sont techniquement et économiquement bien réels, mais il demeure cependant un problème lié à la structure amorphe du silicium: *Le vieillissement*. Nous entendons par vieillissement, la réduction des performances de la cellule solaire après quelques heures

seulement d'exposition à la lumière; selon les cas, cette réduction peut être supérieure à 30 % du rendement initial. Par conséquent, le prix du Wp produit par les cellules solaires amorphe reste relativement élevé.

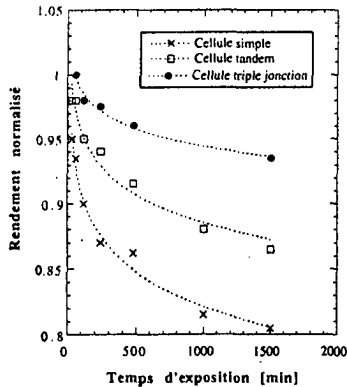


Figure 1.3: Illustration du vieillissement de trois différents types de cellules amorphes: cellule simple, tandem et triple jonction.⁵

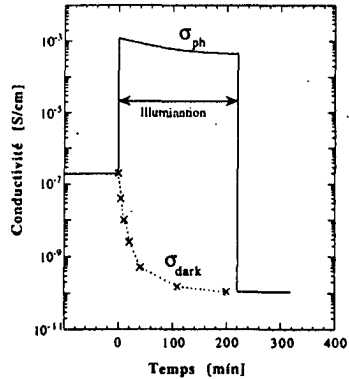


Figure 1.4: Courbe historique publiée par Staebler-Wronski illustrant la réduction des propriétés opto-électriques d'une couche a-Si:H durant l'exposition à la lumière.⁶

L'origine du vieillissement des cellules solaires amorphes est apparenté à l'effet STAEBLER-WRONSKI⁶ agissant sur la couche intrinsèque de la cellule. Découvert en 1977, cet effet met en évidence la détérioration des propriétés opto-électriques du a-Si:H lors d'une exposition prolongée à la lumière (fig. 1.4). Fait remarquable, un recuit à une température d'env. 200°C d'un échantillon ayant subi un vieillissement replace l'échantillon en question dans son état initial. La détérioration des propriétés opto-électriques est principalement due à la présence de liaisons faiblement liées dont est constitué le réseau amorphe, c'est-à-dire des liaisons dont l'angle et la longueur diffèrent des valeurs idéales du réseau cristallin. Durant l'exposition à la lumière, certaines de ces liaisons faibles se brisent, formant ce qu'on appelle des liaisons pendantes qui agissent comme centre de recombinaisons (pièges pour les électrons et les trous photogénérés). Le recuit quant à lui fournit l'énergie nécessaire à la reconstruction des liaisons faibles, d'où la réversibilité du phénomène. Toutefois, le recuit n'est pas une solution envisageable dans le cadre d'une régénération des modules solaires. En effet, il est difficilement concevable de procéder à un recuit à 200 °C tous les 2-3 jours d'une centrale solaire telle que le M¹ Soleil.

Réduction du vieillissement: les solutions

Le problème du vieillissement des cellules solaires amorphes n'est toutefois pas incontournable, et l'une des solutions les plus efficaces se base sur le fait que plus la couche intrinsèque est mince, plus le vieillissement relatif de la cellule est faible. Bien entendu, réduire l'épaisseur de la couche intrinsèque signifie également que l'on diminue la quantité de lumière absorbée, d'où une réduction du rendement global du dispositif. L'idée fondamentale consiste à empiler deux ou trois cellules solaires élémentaires (structure tandem et structure à triples jonctions), dont leur épaisseur respective est plus faible que dans le cas d'une cellule simple, mais où l'épaisseur totale est comparable à celle d'une cellule simple, de façon à absorber une quantité de lumière équivalente. Toutefois, un tel artifice n'est pas sans inconvénient, dont le principal est celui de l'équilibre des courants entre les différentes cellules élémentaires, qui dépend du spectre de la lumière incidente; c'est-à-dire que ce type de cellules très performantes ne peut être utilisé que dans des emplacements géographiques où le spectre du soleil reste à peu près constant durant toute l'année, auquel cas nous perdons l'avantage de cette structure.

Une autre solution permettant de réduire le vieillissement des cellules solaires est de diminuer l'effet Staebler-Wronski des couches intrinsèques. La difficulté principale de cette recherche est qu'on ne connaît pas la structure amorphe idéale, c'est à dire celle pour laquelle l'effet Staebler-Wronski est le moins prononcé et dont les propriétés opto-électriques restent suffisamment bonnes pour une application photovoltaïque. Dans le cas d'une structure cristalline, la situation est claire, car les paramètres métallurgiques du réseau auquel on doit parvenir sont connus, et les qualités électriques d'un tel matériau sont souvent influencées par les défauts de structures ainsi que les impuretés. En ce qui concerne le silicium amorphe, les paramètres métallurgiques idéaux ne sont pas définis, et par conséquent seule une analyse d'un grand nombre d'échantillons peut nous orienter vers une tendance d'une meilleure structure amorphe. A ce jour, la tendance la plus marquée montrant une réduction du vieillissement de la cellule et de l'effet Staebler-Wronski est la dilution du silane avec de l'hydrogène durant le dépôt de la couche intrinsèque.^{7, 8}

Cependant, une nouvelle technique de dépôt du silicium amorphe semble également être en mesure de réduire l'effet de vieillissement des couches intrinsèques: il s'agit du dépôt par filament chaud (Hot Wire). Malheureusement, la température du procédé dans ce cas est d'env. 400°C, ce qui actuellement ne permet pas d'intégrer de telles couches dans des cellules solaires standard (problème de la diffusion, dans la couche intrinsèque, d'impuretés contenues dans le substrat et dans les couches dopées). Cette difficulté est certainement à l'origine du doute qu'émettent la plupart des chercheurs quant à l'accroissement de la stabilité du a-Si:H déposé par filament chaud.

Direction du présent travail

Le groupe du Pr. Shah étant très actif dans la recherche de matériaux amorphes plus stables, il a été décidé de tenter de répondre à la question: *le a-Si:H déposé par filament chaud est-il plus stable que celui obtenu par plasma?* Ceci dans le but d'éventuellement mettre en place une technologie adéquate pour la fabrication de cellules solaires simples plus stables.

Dans la première partie, nous traiterons de l'aspect purement technologique du dépôt par filament chaud, afin de pouvoir le situer par rapport au dépôt par plasma. Les différents éléments constituant le système de dépôt seront traités en détail, et plus particulièrement en ce qui concerne le choix des équipements et le type de filament. De plus, une étude théorique montrera la difficulté, dans certains cas, de maintenir la température du substrat constante durant le dépôt de la couche. Un nouveau concept de chauffage de substrat sera présenté afin de palier à cette difficulté.

La seconde partie consistera à comparer différentes couches, déposées par filament chaud et par plasma; la comparaison sera essentiellement basée sur le paramètre $\mu^*\tau^0$ récemment introduit par notre groupe.⁹ Il sera également discuté en détail le problème de la définition de l'état dégradé des couches, notion quelque peu délicate et parfois imprécise sur laquelle repose bien évidemment le résultat de la comparaison. La solution usuelle de vieillissement, qui consiste à exposer l'échantillon sous une lumière dont le spectre et la puissance correspondent à ceux du Soleil, nécessite parfois plusieurs mois d'exposition à la lumière avant d'atteindre l'état dit saturé du a-Si:H. La méthode de vieillissement accéléré introduite par Stutzmann,¹⁰ utilisant une source laser pulsée, permet de réduire l'expérience de vieillissement à quelques heures seulement. Nous présenterons dans cette partie les avantages et les inconvénients d'une telle méthode de vieillissement, et proposerons une solution qui semble donner des résultats plus concluants.¹¹ Finalement, nous montrerons les possibilités ainsi que les limites d'incorporer une couche intrinsèque, déposée par filament chaud, dans une cellule solaire standard.

2. TECHNOLOGIE DU FILAMENT CHAUD

L'une des premières étapes, lors de la mise en place de nouvelles technologies, consiste à définir les critères sur lesquels vont reposer la conception générale des équipements nécessaires au développement désiré. Dans le cas présent, il s'agit d'établir les critères qui nous permettront de concevoir le *système de dépôt* avec lequel nous produirons les couches de silicium amorphe hydrogéné ainsi que les cellules solaires.

Le dépôt par filament chaud faisant partie des procédés dits sous vide, nous allons tout d'abord tenter de définir quelle est la qualité du vide nécessaire à notre application, soit le vide poussé HV, soit l'ultra-vide UHV. Il faut savoir que l'investissement d'un équipement de type UHV est beaucoup plus élevé que celui de type HV et aussi que la cadence de production est plus faible si l'on doit travailler dans les conditions UHV; ces deux raisons sont les principales motivations quant à l'évaluation de la qualité du vide la plus appropriée. Le critère utilisé dans le choix de la qualité du vide sera basé sur la concentration d'impuretés contenues dans les couches déposées, de manière analogue aux travaux réalisés dans le cadre du dépôt du a-Si:H par plasma.¹²

Le second point traité dans cette partie technologique concernera l'élément moteur du dépôt par filament chaud: le filament lui-même. Les principaux paramètres à considérer sont notamment le matériau dont le filament est constitué ainsi que sa géométrie. Malgré le fait que le dépôt du a-Si:H par filament chaud ait été introduit en 1979 déjà,¹³ il existe peu d'informations nous permettant de définir une géométrie optimale du filament; dans un premier temps, nous nous tiendrons uniquement à des considérations d'uniformité en épaisseur de la couche déposée. Quant au choix du matériau constituant le filament, nous citerons les raisons pour lesquelles la plupart des groupes de recherche utilisent le tungstène.

Finalement, nous exposerons un sujet qui de prime abord ne semble pas être d'un intérêt académique: celui du maintien de la température du substrat lors du dépôt d'une couche a-Si:H. Il faut cependant mentionner que d'après l'ensemble des travaux publiés sur le dépôt du a-Si:H par filament chaud, il s'avère que les meilleurs résultats sont obtenus à haute température de dépôt et à basse pression.¹⁴⁻¹⁶ Cette seconde condition nous a amené à observer que le chauffage du substrat, constitué uniquement d'une plaque chauffante sur laquelle est fixé le substrat, n'est pas à même de maintenir constante la température du substrat durant le dépôt, et qu'une variation de plusieurs dizaines de degrés pouvait facilement avoir lieu lors des 300 premiers nanomètres de la couche déposée. L'origine de cette variation de la température du substrat durant le dépôt sera mise en évidence théoriquement et expérimentalement. Enfin, nous présenterons un nouveau concept de chauffage de substrat, lequel permet de conserver une température constante lors du dépôt du a-Si:H.

2.1 LE DEPOT DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE a-Si:H

Le dépôt, lié à la notion de traitement de surface, sous-entend l'action de recouvrir la surface d'un objet par un film mince; la nature de ce film peut être métallique, se présenter sous forme d'oxydes ou même de polymères. Les dépôts auxquels nous sommes familiarisés depuis longtemps sont par exemple les "plaquages" d'or ou d'argent, les surfaces chromées, les traitements anti-reflets des verres de lunettes et bien d'autres encore. Les techniques de dépôts sont d'ailleurs aussi variées que leurs applications, et les plus connues sont certainement les dépôts galvaniques ou électrolytiques (plaquage) et les dépôts sous vide; c'est précisément de la seconde catégorie dont il sera question tout au long de ce travail.

2.1.1 Le dépôt sous vide: généralités

En premier lieu, nous pouvons distinguer les différents types de procédés de dépôts par rapport au milieu dans lequel on les réalise, soit le milieu liquide (p.ex. procédé galvanique), le milieu gazeux dont la pression est proche de la pression atmosphérique (torche plasma, CVD atmosphérique) ou finalement les procédés en milieu gazeux, mais dont la pression est bien inférieure à 1 atm. et que l'on nomme familièrement procédé sous vide.

Quelque soit le type de dépôt, il est bien entendu qu'il faut une source, c'est-à-dire un matériau de base dont une partie de sa composition va constituer le film déposé. Dans le cas des procédés sous vide, on peut distinguer ceux dont la source se trouve à l'état solide et ceux dont la source est à l'état gazeux; la source liquide étant un cas particulier de la source gazeuse, puisque dans le domaine des faibles pressions, les liquides généralement se vaporisent.

Source solide

Parmi les procédés de dépôt sous vide dont la source se trouve à l'état solide, citons tout d'abord le dépôt physique en phase vapeur, communément appelée PVD. Le principe consiste à placer ladite source dans une nacelle que l'on chauffe, par effet Joule, jusqu'au point de fusion ou de sublimation du matériau constituant la source. Dès lors, la pression de vapeur du matériau en question augmente, et les éléments formant cette vapeur sont émis dans toutes les directions. Pour autant que la pression du gaz résiduel (c'est-à-dire la pression de base du système avant le début du procédé) soit suffisamment faible, les éléments en phase vapeur de la source vont atteindre la surface du substrat et se condenser sur celle-ci, formant ainsi un dépôt ou couche (fig. 2.1). Typiquement, la pression de base d'un tel procédé se situe entre 10^{-5} et 10^{-8} bar, ce qui correspond approximativement à un libre parcours moyen respectif de

600 à 6×10^5 cm. On peut également porter le matériau de la source à sa température de fusion ou de sublimation en le bombardant avec un faisceau d'électrons à haute énergie (fig. 2.2). Ceux-ci sont produits à partir d'un filament de tungstène, chauffé à env. 2000°C, et qui sont ensuite accélérés à l'aide d'une haute tension (6-10kV). Un système magnétique permet finalement de focaliser le faisceau sur la source. Cette solution, un peu plus complexe que l'effet Joule, est cependant utilisée lorsque le point de fusion de la source est élevé (comme pour le Pt, le Ti ou certains oxydes) ou que l'on désire obtenir de grandes vitesses de dépôt.

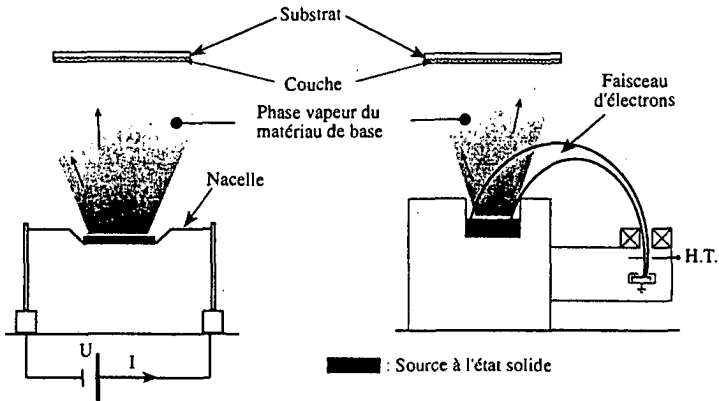


Figure 2.1: Représentation du dépôt par effet Joule; la nacelle, en W, Mo ou Ta, est chauffée par le passage du courant I , ce qui permet ensuite d'évaporer le matériau de base.

Figure 2.2: Système d'évaporation par canon à électrons; dans ce cas, c'est le bombardement des électrons à haute énergie qui permet d'évaporer le matériau.

Une seconde technique de dépôt, ayant comme matériau de base une source solide, est la pulvérisation cathodique (sputtering) dont le principe est illustré à la figure 2.3. Les éléments de la source sont arrachés par un bombardement de particules lourdes chargées électriquement (généralement de l'argon); ces dernières sont produites par ionisation à l'aide d'un champ électrique continu (DC) ou alternatif (RF) qui crée un plasma (gaz ionisé).

Le procédé d'évaporation par PVD est certes relativement simple dans son principe, mais il a l'inconvénient majeur que la source est quasi-punctuelle. De ce fait, si la surface du substrat que l'on désire recouvrir est de grandes dimensions, on est confronté au problème de l'uniformité de l'épaisseur de la couche. De nombreuses études ont été réalisées à ce sujet, et la solution la plus adéquate permettant d'augmenter ladite uniformité consiste à placer le ou les substrats sur une calotte sphérique et de faire tourner celle-ci durant le dépôt.¹⁷ Cependant, la calotte doit être suffisamment éloignée de la source (typiquement 30 à 40 cm), et par conséquent une partie du matériau de la source va se déposer sur les surfaces internes du

réacteur; ceci est un point délicat lorsqu'on réalise des dépôts de matériaux coûteux comme l'or ou le platine. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, l'effet de la non-uniformité est moins prononcé, car la surface de la source est généralement supérieure à celle du substrat. De plus, il est possible de confiner électriquement et magnétiquement le plasma afin d'accroître l'uniformité et de réduire la perte de matériau (rendement > 90%).

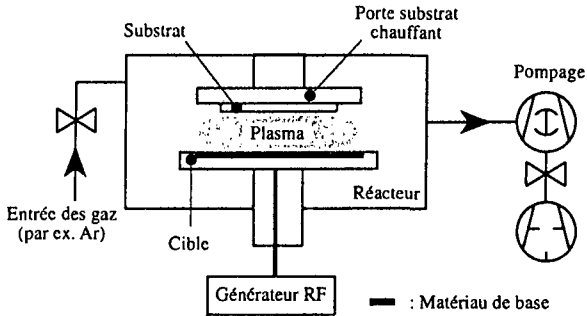


Figure 2.3: Représentation schématique d'un système de dépôt par pulvérisation cathodique. Le plasma est maintenu électriquement par une source continue ou alternative (13.56 MHz).

Autant pour l'évaporation par PVD que dans le cas de la pulvérisation cathodique, il est possible de réaliser des procédés dits réactifs, en introduisant un gaz dont la composition entre dans celle de la couche que l'on désire obtenir; c'est notamment le cas de la formation des oxydes (SiO_2 , Cr_2O_3) ou des nitrures (TiN) en y ajoutant respectivement de l'oxygène ou de l'azote.

De par leur principe, l'évaporation et la pulvérisation cathodique sont relativement simples car le matériau de base est similaire à la couche que l'on désire obtenir, d'autant plus lorsqu'on se place dans le cas non réactif; c'est la raison par laquelle on les utilise dans un grand nombre d'applications telles que traitement anti-reflets (lunettes, verres de montre), filtres interférentiels, métallisation (compact disques, ampoules) etc. De plus, ces procédés sont souvent réalisés à basses températures, ce qui permet d'utiliser des substrats divers dont certains plastiques comme le Kapton.

Source gazeuse

La situation est bien différente lorsque le matériau de base se trouve sous forme gazeuse, comme c'est le cas du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le principe de cette technique

consiste à dissocier un gaz (par exemple CH_4) contenant l'élément que l'on désire déposer sur un substrat (le carbone dans le cas présent). Les méthodes les plus couramment utilisées pour la dissociation du gaz sont:

- La décomposition thermique réalisée dans un four, comme on en trouve dans l'industrie "semi-conductrice" travaillant avec le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium. La température de ce type de procédé est généralement comprise entre 600 et 1200 °C dans le cas d'un four conventionnel (Hot wall CVD), ce qui restreint considérablement le choix du substrat. On trouve également des réacteurs à parois froides (Cold wall CVD), mais où la difficulté majeure concerne l'uniformité de la température du substrat.¹⁸ Il est par contre possible de configurer les systèmes CVD afin de traiter simultanément plusieurs substrats.

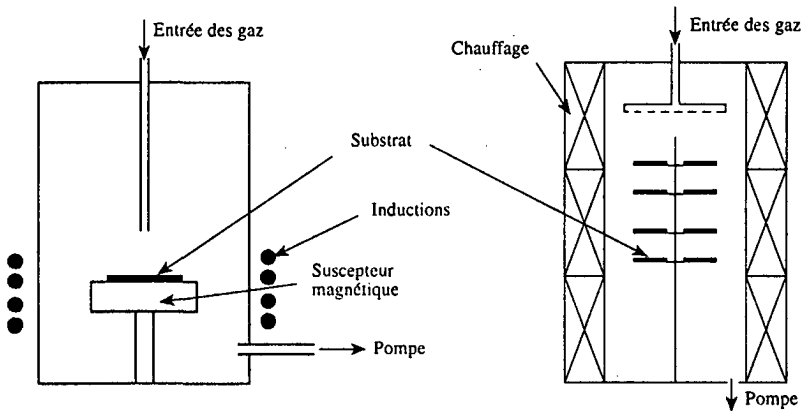


Figure 2.4: Réacteurs CVD; à gauche, parois froides, à droite, parois chaudes.

- La décomposition par plasma (PE-CVD): les chocs entre les électrons (générés par ionisation) et le gaz produisent la dissociation de celui-ci. L'avantage de cette technique est qu'elle peut être réalisée à basse température, ce qui la rend compatible avec la plupart des substrats métalliques, verres, voire même plastiques. La configuration d'un système de dépôt par plasma est similaire à celle de la pulvérisation cathodique, à la différence près que la cible est remplacée par une électrode RF. La partie délicate du dépôt par PE-CVD concerne la non-uniformité en épaisseur lorsqu'on traite des substrats de grande surface, non-uniformité causée par les turbulences du flux gazeux et l'inhomogénéité de la puissance électrique à la surface de l'électrode RF. Cependant, les développements réalisés durant les dernières années ont permis de produire des panneaux solaires dont les dimensions sont d'env. $50 \times 100 \text{cm}^2$.¹⁹

Il est également possible de réaliser des procédés en continu, comme par exemple sur un substrat en acier inoxydable mince qui se déroule à vitesse constante.²⁰

Au premier abord, les procédés CVD et PE-CVD semblent relativement simples, du moins en ce qui concerne la décomposition du gaz. Toutefois, la complexité réside dans le fait que la dissociation du gaz n'est que partielle et les espèces ainsi produites sont des molécules dont la composition est souvent éloignée du matériau que l'on désire obtenir. Ceci entraîne, par conséquent, la nécessité d'avoir un grand nombre de réactions chimiques à la surface du substrat afin d'obtenir le "bon" matériau. Ces réactions de surface sont généralement difficiles à décrire et l'on ne se base souvent que sur certaines d'entre elles pour expliquer le mécanisme de croissance des couches. L'évaporation ou la pulvérisation cathodique sont plus simples dans leur concept, car le matériau de base est identique à celui que l'on veut obtenir et la croissance de la couche ne fait pas appel à des réactions chimiques complexes. En contrepartie, il faut, dans le cas de l'évaporation ou de la pulvérisation cathodique, souvent jouer avec la température du substrat si l'on désire agir sur la structure même du matériau;²¹ cet inconvénient peut dès lors poser des restrictions dans le choix des substrats.

Dépôt par filament chaud

Cette technique de dépôt est associée au procédé CVD, car il s'agit en fait de décomposer un gaz à l'aide d'un filament porté à haute température, comprise généralement entre 1000 et 2000°C suivant la nature du filament. Toutefois, à l'instar des procédés CVD classiques, il est possible de créer, à partir des molécules gazeuses, des espèces atomiques si la température du filament est suffisamment élevée; dans ce cas, en réduisant la pression du gaz durant le procédé, et de ce fait les réactions entre les espèces présentes dans le réacteur, le dépôt par filament chaud peut s'apparenter à un procédé PVD réactif. C'est probablement la raison pour laquelle il est possible d'obtenir des couches a-Si:H à faible contenu d'hydrogène, en comparaison à celles déposées par PE-CVD (pour une température, dans les deux cas, d'env. 400°C).

Les critères sur lesquels reposent le choix du procédé, dans le cas du dépôt du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H, ne sont pas encore véritablement établis; c'est pourquoi la recherche dans ce domaine n'est pas uniquement axée sur le dépôt par plasma, malgré le fait qu'elle soit la technique la plus avancée dans le développement et la production de cellules solaires.

2.1.2 Dépôt du a-Si:H

Le silicium amorphe a-Si peut être obtenu par PVD, que ce soit par évaporation (canon à électrons) ou par pulvérisation cathodique. Toutefois, les propriétés électriques de ce matériau sont telles qu'il n'est pas envisageable de réaliser un dispositif semi-conducteur, comme par exemple une cellule solaire. Ces médiocres caractéristiques électriques sont principalement dues à la présence d'un grand nombre de défauts dans la structure amorphe du matériau. Ces défauts sont soit des distorsions locales du réseau, soit des liaisons brisées. Bien qu'il soit possible, théoriquement, de créer un réseau amorphe a-Si sans défaut,²² aucune méthode de dépôt n'a jusqu'à ce jour été en mesure de le prouver. Cependant, une solution permettant de réduire la densité de défauts est de saturer les liaisons brisées à l'aide d'atome d'hydrogène,²³ formant ainsi le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H. L'obtention du a-Si:H par PVD est assez délicate, car elle fait appel à un procédé réactif utilisant de l'hydrogène moléculaire H₂ en tant que source gazeuse. Comme la molécule H₂ est relativement stable, elle ne s'incorpore pas aisément dans la structure amorphe du silicium; cela nécessite la décomposition de l'hydrogène moléculaire H₂ en hydrogène atomique H, afin que celui-ci puisse se lier avec un atome de silicium. Diverses techniques ont été mises au point pour créer de l'hydrogène atomique,^{24, 25} mais elles n'ont toutefois pas permis d'obtenir un matériau a-Si:H de bonne qualité, et les rendements des cellules réalisées par de tels procédés n'excèdent pas 5.5%.²⁶

Actuellement, l'un des procédés les plus performants, qui est à même de réduire considérablement la densité de défauts du a-Si:H, est le dépôt par PE-CVD. Mais, comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction principale, le matériau obtenu par cette méthode est fortement sujet au vieillissement produit par une illumination prolongée (effet Staebler-Wronski). Depuis lors, on a tenté de réduire cet effet, soit en améliorant le procédé PE-CVD, soit en élaborant de nouvelles techniques de dépôt. Alors que certains groupes japonais semblent obtenir d'intéressants résultats avec la technique ECR,²⁷ la plus prometteuse est certainement le dépôt par filament chaud. Cette dernière présente l'avantage de pouvoir réduire considérablement le contenu d'hydrogène C_H du a-Si:H sans en altérer les propriétés opto-électriques.¹⁴ Le rôle du contenu d'hydrogène vis-à-vis de la stabilité du matériau n'est pas totalement élucidé, mais il semble toutefois qu'une réduction de C_H et la manière dont est lié l'hydrogène soient deux critères favorables à une meilleure stabilité du a-Si:H.²⁸ Malheureusement, la réduction de C_H par cette technique requiert pour l'instant une température de substrat élevée (≥ 370°C), rendant difficile la réalisation d'une cellule solaire conventionnelle.²⁹

2.2 LA MACHINE DE DEPOT

La conception de la machine de dépôt (souvent appelée *réacteur* ou *système de dépôt*) est, bien entendu, directement reliée aux différentes étapes du procédé de dépôt d'une couche a-Si:H, voire, dans le cas plus général, à la réalisation d'une cellule solaire. Initialement, il était prévu de réaliser des cellules solaires entièrement par filament chaud, et ce dans le même réacteur; les difficultés technologiques ainsi que les innombrables imprévus nous ont obligés à modifier notre objectif, si bien que le réacteur ne permet, pour l'instant, que le dépôt de couches individuelles (intrinsèques et dopées).

Un autre point dont dépend la conception du réacteur est la question du choix quant à la qualité du vide, soit le domaine du haut-vide HV ou celui de l'ultra-vide UHV. Le choix dépend principalement de la qualité des couches que l'on désire obtenir, ce par le biais de la contamination des couches produite par les gaz résiduels. Il faut être conscient que dans le cas d'une production de masse il est important d'évaluer à juste titre le domaine de vide nécessaire, car la différence de prix entre un équipement HV et UHV est très élevée, tout comme la cadence de production.

2.2.1 Principales étapes du dépôt d'un échantillon

La description détaillée du procédé de dépôt d'un échantillon va nous permettre de définir les éléments indispensables constituant le réacteur ainsi que la configuration de celui-ci. Comme nous l'avons déjà mentionné, il n'est question que du dépôt de couches, et qu'une modification du réacteur permettant la fabrication de cellules solaires nécessite une installation de type "multi-chambres" fort complexe. Cependant, même dans le cas d'un système multi-chambres, les étapes chronologiques du dépôt de chacune des couches sont similaires à celle du dépôt d'un échantillon unique. Les principales étapes sont:

- *Le chargement du substrat*: il se fait généralement en introduisant le substrat dans le réacteur par une porte, ce qui nous contraint à mettre toute l'enceinte à la pression atmosphérique (mise à l'air). La facilité de cette solution se paye en contrepartie par un temps de pompage relativement long avant d'atteindre la pression de base (1-2 jours). Une autre solution consiste à placer le substrat dans un sas de chargement (load-lock) de faible volume et dont le temps de pompage permettant d'atteindre une pression d'env. 10^{-5} mbar est relativement court. Une fois cette pression atteinte, on transfère le substrat dans la chambre de dépôt via une vanne d'isolement située entre le sas et la chambre. De cette manière, la chambre de dépôt n'est que très faiblement contaminée par les gaz résiduels contenus dans le sas et son temps de pompage en est considérablement réduit (env. 10 min). Malgré l'avantage du sas, nous avons opté pour une configuration sans celui-ci, la raison principale étant qu'il faut de toute manière

régulièrement changer le filament, ce qui nous contraint d'effectuer fréquemment la mise à l'air de l'enceinte.

- *La préparation du système:* c'est l'opération qui permet d'obtenir la pression de base du réacteur (pression la plus faible que peut atteindre le réacteur). Cette phase consiste à pomper tout en chauffant les parois du réacteur (étuvage). Notons également que durant cette étape préparatoire, le substrat est également chauffé, dans le but de le dégazer et d'éviter une condensation, à sa surface, des vapeurs désorbées par les parois internes du réacteur.

- *Le dépôt de la couche:* cette étape est subdivisée en plusieurs séquences:

- Préparation du filament en le chauffant, sous vide, à une température d'env. 2000°C dans le cas d'un filament en tungstène. Cela permet entre autres de nettoyer la surface du filament; par conséquent il faut protéger le substrat durant toute cette phase à l'aide d'un cache amovible.

- Introduction des gaz, régulation des flux (débitmètres massiques) et régulation de la pression (vanne tiroir). Là encore, étant donné que durant cette phase préparatoire la situation n'est pas en équilibre, le substrat est également protégé par le cache.

- Dépôt proprement dit, c'est-à-dire que lorsque la pression et les flux ont atteint leur valeur de consigne, on retire le cache.

- Arrêt du dépôt, en remplaçant le cache. Les flux gazeux sont interrompus et l'alimentation électrique du filament est coupée. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à 60°C avant de le sortir de l'enceinte.

Nous constatons que les contraintes imposées par les étapes du procédé dans leur ensemble sont relativement restreintes, ce qui nous laisse une grande marge de liberté quant à la conception du réacteur, et plus particulièrement en ce qui concerne sa géométrie. C'est la raison pour laquelle nous avons simplement modifié un système plasma existant; les modifications apportées sont notamment l'installation du cache amovible et des connections électriques permettant l'alimentation en courant fort du filament. Remarquons que la conception d'un tel système de dépôt est d'ailleurs commune à la plupart des systèmes des groupes travaillant dans le domaine du silicium amorphe.

2.2.2 Description sommaire du réacteur

De manière générale, tout système de dépôt de type plasma est composé d'une enceinte ou chambre de dépôt, à l'intérieur de laquelle on réalise le procédé, et sur laquelle est connectée une entrée de gaz, un groupe de pompage, différents capteurs de pression ainsi qu'une vanne de régulation de pression. On y trouve également un porte-substrat, qui généralement chauffe et contrôle la température du substrat, ainsi que les passages électriques, de type courant fort, permettant de chauffer le filament. Dans le cas d'un réacteur "plasma", on remplace

uniquement le dispositif permettant de chauffer le filament (passages électriques) par une électrode RF. La figure 2.5 illustre schématiquement le système de dépôt utilisé pour ce travail, et sur lequel on a représenté un écran thermique; cet élément est un cylindre à double paroi à l'intérieur duquel on peut faire circuler de l'air ou de l'eau, protégeant ainsi non seulement les surfaces internes du réacteur de la radiation du filament, mais également la pompe et les capteurs de pression. L'influence de l'écran thermique sur la qualité du vide fera l'objet d'une discussion ultérieure (2.2.4). La deuxième utilité de l'écran thermique est basée sur le fait que l'on désirait, le plus rapidement possible, obtenir des échantillons similaires à ceux produits par NREL.¹⁴ Ayant eu l'occasion de visiter leur laboratoire, nous nous sommes rendu compte que le volume de leur réacteur était plus restreint que le nôtre; dans ce cas, l'écran thermique nous permet également de simuler un réacteur de dimensions comparables à celui du groupe de NREL. Le volume du réacteur est par ailleurs un paramètre difficile à cerner, et Mahan nous a confié que le simple fait d'augmenter légèrement les dimensions du réacteur, afin de déposer sur des substrats plus grands, a considérablement perturbé les paramètres de dépôt. La question de l'agrandissement du réacteur (up-scaling) est également un domaine fort étudié dans le cas du dépôt par plasma.³⁰

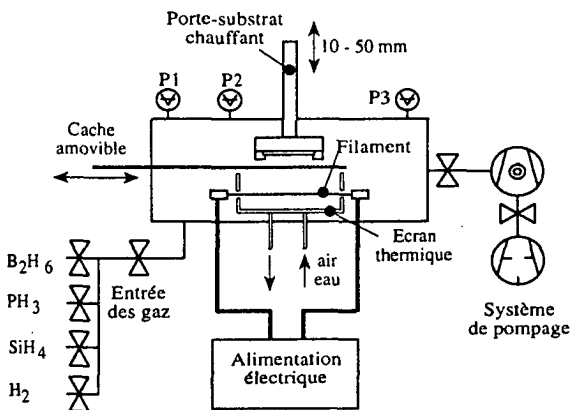


Figure 2.5: Représentation schématique du système de dépôt avec lequel les échantillons de ce travail ont été réalisés. Les capteurs de pressions sont du type Pirani (P1) et Penning (P2) pour le contrôle du pompage du système et de type Baratron (P3) pour la régulation de la pression durant le procédé.

Remarquons ensuite que la préparation de la chambre et le dépôt s'effectuent avec le même groupe de pompage, contrairement aux anciens systèmes qui eux possédaient deux groupes

séparés; le premier composé d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe primaire pour la préparation du réacteur et le second composé d'une pompe Roots et d'une pompe primaire pour le dépôt. Actuellement, il existe sur le marché un nouveau type de pompe turbomoléculaire dont la gamme de la pression de travail a été étendue. Ce type de pompe possède les mêmes caractéristiques que les pompes Roots dans la gamme 5×10^{-2} à 5 mbar, mais en plus il permet de déposer également en dessous de 5×10^{-2} mbar, qui est la région typique pour le dépôt du a-Si:H par filament chaud.

Le second avantage de l'utilisation d'une telle pompe est la possibilité d'éliminer une grande partie des hydrocarbures si elle est connectée avec une pompe primaire à membrane (pompe sèche), ceci dans le but d'obtenir des matériaux exempts d'impuretés. En effet, depuis quelques années la tendance est à la réalisation de réacteurs UHV, terme définissant en quelque sorte la propreté du réacteur et par là même celle des échantillons.

2.2.3 Qualité du vide: HV ou UHV?

Il existe une certaine corrélation, dans le cas de l'évaporation et la pulvérisation cathodique, entre la concentration d'impuretés telles que l'oxygène, l'azote ou le carbone (qui sont en principe indésirables dans la composition des couches de a-Si:H) et la qualité du vide.³¹ Une des principales sources de contamination provient notamment de la désorption des parois internes du réacteur que l'on quantifie par une grandeur appelée taux de dégazage Q [mbar l s⁻¹], grandeur qui n'est pas aisée à déterminer lorsqu'il y a des vapeurs condensables dans le réacteur.³² C'est pourquoi il est souvent plus simple de donner la pression de base p_{base} comme critère de qualité du vide (p_{base} étant la pression la plus basse que le système peut atteindre); il faut toutefois être conscient que p_{base} dépend du débit de la pompe turbomoléculaire, contrairement au taux de dégazage. Les taux de dégazage Q et p_{base} dépendent principalement des surfaces internes (matériaux, températures) et du temps de pompage. Les conditions de l'ultra-vide sont satisfaites lorsque

$$p_{base} < 10^{-7} \text{ mbar}$$

$$p[\text{H}_2\text{O}] \ll p_{base}$$

où $p[\text{H}_2\text{O}]$ représente la pression partielle de l'eau. Techniquement, ces conditions sont remplies si tous les composants de vide installés sur le réacteur sont de type UHV et que le système a été étuvé durant plusieurs heures à au moins 250°C.³³ Pour des raisons expérimentales (cadence du nombre d'échantillons déposés) et de coût, la conception du réacteur utilisé dans le présent travail est basée sur un régime que l'on pourrait qualifier d'intermédiaire HV-UHV, c'est-à-dire que la plus grande partie des composants sont de type UHV, excepté le joint de la porte de chargement qui est en Viton et le temps d'étuvage qui est réduit à 8 heures à 100°C. Dans ces conditions, on obtient une pression de base de

2.4×10^{-8} mbar et un taux de dégazage Q d'env. 3×10^{-7} mbar l s⁻¹ (conditions UHV), mais la pression partielle de la vapeur d'eau $p[\text{H}_2\text{O}]$ reste dominante, comme l'illustre le spectre de gaz résiduel de la figure 2.6, ce qui correspond à la condition HV.

Une autre raison, pour laquelle il ne semble pas nécessaire d'accroître la qualité du vide, est le fait que le taux de dégazage Q du réacteur ne soit pas la seule source de contamination. Il a été montré que lorsque le dégazage est en dessous d'une certaine valeur Q_{lim} le contenu d'impuretés reste à peu près constant,¹² et que leur concentration dans la couche dépend de la pureté des gaz (SiH_4 et H_2), notamment en ce qui concerne le contenu d'oxygène $C_{oxygène}$; typiquement Q_{lim} est de l'ordre de 10^{-5} mbar l s⁻¹, ce qui est encore dans le domaine HV.

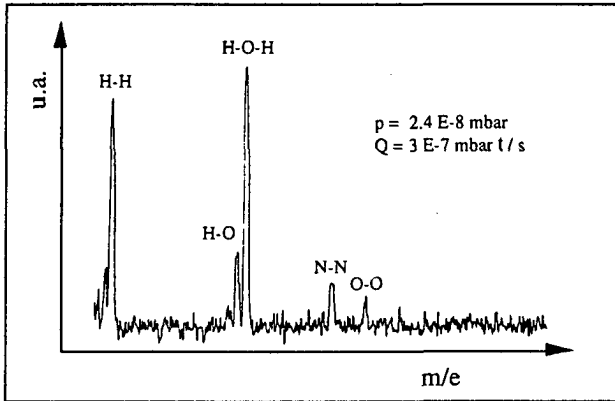


Figure 2.6: Spectre de gaz résiduels (mesuré avec un spectromètre de masse de type QE 100 de Leybold) après un étuvage de 12 heures à 100 °C du réacteur avec lequel les échantillons du présent travail ont été réalisés; la pression partielle de l'eau y est encore dominante, mais pas de manière excessive.

Bien évidemment si la qualité des gaz augmente, la valeur de Q_{lim} diminue, s'approchant toujours plus du domaine UHV; c'est la raison pour laquelle il est préférable de concevoir un réacteur dont le dégazage soit aussi bas que possible afin d'être en mesure de suivre les éventuelles améliorations de la qualité des gaz. Mais il est important de mentionner que toutes ces considérations ont été faites pour le réacteur uniquement, et que d'autres éléments peuvent notablement modifier le taux de dégazage de celui-ci durant le dépôt: la température, la nature et la géométrie du filament.

2.2.4 Dégazage induit par le filament

Le dégazage total du système de dépôt dépend de la nature, de la surface et de la température de chaque élément se trouvant dans le réacteur; c'est pourquoi il est important de connaître l'influence du filament sur le taux de dégazage total Q_{tot} . Cette valeur n'étant pas facilement mesurable, nous nous contenterons de donner p_{base} . L'influence de la température du filament sur la pression de base p_{base} provient de deux sources: la pression de vapeur du filament et l'augmentation de la température des surfaces internes du réacteur. La première est négligeable pour des températures inférieures à 2000°C dans le cas où l'on utilise un filament de tungstène; en effet, d'après la figure 2.11 de la page 22 la pression de vapeur est en dessous de 10^{-8} mbar. Par contre, la pression limite dépend fortement de la température des surfaces internes du réacteur; typiquement le système atteint une pression de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar à 25°C, alors que p_{base} est de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar si les parois du système sont à 100°C. La figure 2.7 illustre, de manière indirecte, l'influence de la température de l'écran thermique sur p_{base} par l'intermédiaire du système de refroidissement (air ou eau). On constate que le refroidissement est très efficace pour des températures du filament inférieures à 1900°C, mais que la différence entre le refroidissement par l'eau ou par l'air est faible.

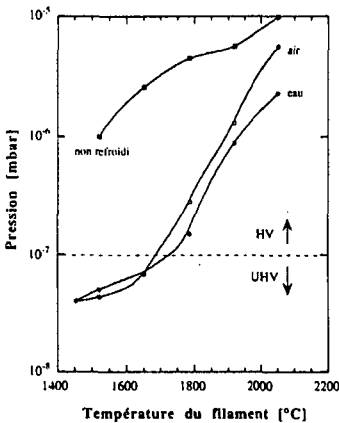


Figure 2.7: Illustration de l'influence du refroidissement du cache interne sur la pression de base du réacteur pour un filament de diamètre de 0.5 mm et de longueur de 16 cm ($S=2.5\text{cm}^2$).

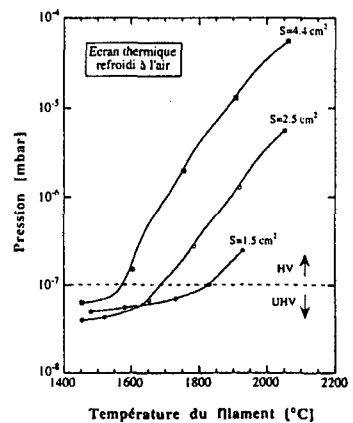


Figure 2.8: Représentation de l'influence de la surface du filament sur la pression de base; il apparaît clairement que dans notre configuration il faut une petite surface afin de rester dans le domaine UHV.

Plus marquant est cependant l'effet de la surface du filament sur p_{base} (fig. 2.8). Pour une température de 1800°C, p_{base} est en dessous de 10^{-7} mbar seulement dans le cas où la surface du filament est de 1.5cm^2 . Par conséquent, si on désire augmenter l'uniformité de la couche

en ajoutant simplement un ou plusieurs filaments, il faudra prendre garde de ne pas accroître de manière excessive p_{base} sans quoi il pourrait en résulter une forte contamination de la couche déposée.

2.2.5 Contamination en oxygène des couches a-Si:H

Récemment, un travail traitant de la contamination en oxygène dans les couches a-Si:H déposées par PE-CVD a montré que les principales sources de ladite contamination sont le dégazage du réacteur et les impuretés contenues dans les gaz utilisés durant le dépôt (essentiellement H_2 et SiH_4).¹² Toutefois, l'effet de la qualité des gaz n'intervient que lorsque le taux de dégazage du réacteur est inférieure à une certaine limite proche des conditions UHV. Le but de ce paragraphe est donc d'évaluer la nécessité ou non, pour les couches a-Si:H obtenues par filament chaud, de réaliser le procédé dans le domaine proche du UHV, ceci en se basant uniquement sur les considérations de contamination en oxygène.

Effet du dégazage du réacteur

Afin d'évaluer l'effet de la pression de base sur $C_{oxygène}$ dans les couches a-Si:H déposées par filament chaud, nous avons procédé comme suit: le cas du dépôt à faible p_{base} a été effectué après un long étuvage du réacteur suivi d'un refroidissement à 25°C des parois du réacteur. Dans ces conditions, la pression de base est d'env. 10^{-7} mbar avec un filament d'une surface de 1.5 cm² porté à 1850°C. Le cas du dépôt à une pression de base élevée est simplement obtenu en chauffant les parois du réacteur à 100°C; la pression de base, dans ce cas, avec des paramètres identiques concernant le filament, est de 10^{-6} mbar. La concentration d'oxygène dans chacun des cas est représentée à la figure 2.9; on y a également introduit les valeurs de $C_{oxygène}$ obtenues par PE-CVD dans des conditions expérimentales relativement proches. Malgré tous les efforts techniques permettant de réduire le taux de dégazage dans le cas du dépôt par filament chaud, le contenu d'oxygène est relativement élevé par rapport aux échantillons déposés par PE-CVD, et de surcroît l'influence de la pression de base est relativement faible. Il est probable que la cause provienne du dégazage du filament lui-même. En effet, le dégazage du filament produit entre autres des vapeurs d'eau au coeur du procédé, qui peuvent facilement réagir avec les différents radicaux ou avec la surface de la couche.

Effet de la vitesse de dépôt

Toujours en se basant sur les travaux de U. Kroll,¹² le contenu en oxygène des couches déposées par PE-CVD est relié à la vitesse de dépôt. Partant du principe que le flux d'oxygène ou de vapeur d'eau est constant pour un dégazage donné, lorsque la vitesse de dépôt augmente, l'incorporation d'oxygène dans la couche diminue.

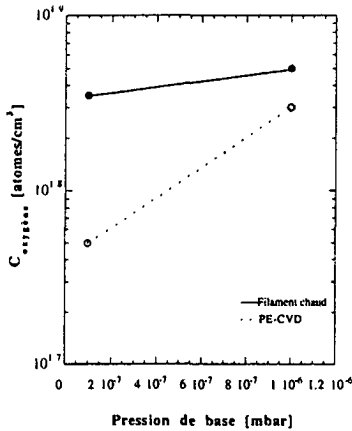


Figure 2.9: Comparaison de l'influence de la pression de base sur le contenu d'oxygène des couches a-Si:H déposées par filament chaud et par PE-CVD. On constate que même dans des conditions proches de l'UHV, la concentration en oxygène des couches déposées par filament chaud reste élevée.

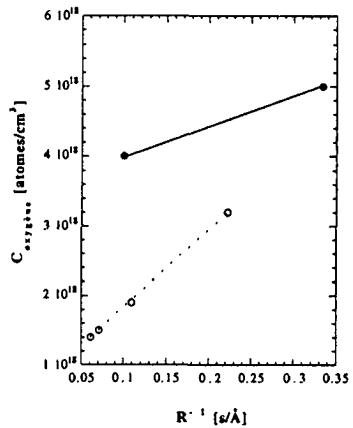


Figure 2.10: Influence de la vitesse de dépôt sur le contenu d'oxygène: comparaison entre les couches déposées par PE-CVD selon U. Kroll et celles obtenues par filament chaud.

Nous constatons, à partir de la figure 2.10, que l'effet de la vitesse de dépôt dans le cas du filament chaud est moins prononcé que dans celui du PE-CVD. Ce résultat semble être en accord avec le fait que la contamination en oxygène, dans le cas du dépôt par filament chaud, provient du filament lui-même. Une démonstration plus concluante de cette hypothèse demanderait cependant une étude approfondie qui dépasserait le cadre de ce travail. Nous pouvons par contre en déduire qu'à ce stade de la recherche, il n'est pas nécessaire de réaliser les dépôts du a-Si:H par filament chaud dans les conditions UHV.

2.3 LE FILAMENT

Le dépôt par filament chaud consiste tout d'abord à décomposer thermiquement un gaz, décomposition qui parfois peut être d'origine catalytique.³⁴ L'ensemble des réactions physico-chimiques entraînant la décomposition du ou des gaz utilisés lors du dépôt du a-Si:H va dépendre du filament, et plus précisément du matériau le constituant, de sa température et de sa surface (géométrie). Le but de ce paragraphe est de définir le type de filament le plus approprié dans le cas du dépôt du a-Si:H; les critères utilisés seront la contamination du a-Si:H par le filament et l'uniformité en épaisseur de la couche déposée.

2.3.1 Choix du matériau

Le choix du matériau dont est formé le filament dépend tout d'abord de la température nécessaire à dissocier les gaz du procédé, en l'occurrence le silane (SiH_4), l'hydrogène (H_2) et éventuellement des gaz dopants, tels que la phosphine (PH_3) et le diborane (B_2H_6). Selon Jansen *et al.*,³⁵ la décomposition de l'hydrogène nécessite une température supérieure à 1600°C , cela en raison de la grande stabilité de la liaison moléculaire H_2 . Quant au silane, certaines dissociations apparaissent déjà vers 600°C , mais d'après Conde *et al.*,³⁶ d'autres n'ont lieu qu'à partir de 1700°C . En ce qui concerne le diborane et la phosphine, les températures des principales dissociations se situent en dessous de 500°C . Dès lors, nous supposons que le filament doit pouvoir être chauffé à une température d'au moins 1700°C .

D'autre part, lorsque la température du filament est élevée, il faut considérer la pression de vapeur du matériau le constituant, qui, dans le domaine du vide poussé, correspond au taux d'évaporation du filament.³⁷ Cela signifie que pour une température donnée, plus la pression de vapeur du matériau est élevée, plus élevé est son taux d'évaporation; par conséquent, la contamination de la couche a-Si:H par le matériau en question est d'autant plus faible que la pression de vapeur est basse. En se référant à la figure 2.11, nous pouvons en déduire que le matériau dont la tension de vapeur est la plus faible est le tungstène. C'est l'une des raisons pour lesquelles la majorité des groupes utilise un filament de tungstène pour le dépôt du a-Si:H. Remarquons cependant que dans le cas du dépôt des couches de diamant et de carbone amorphe, c'est le tantale qui souvent constitue le filament. La raison de ce choix est dû au fait que le filament subit une carburation lorsqu'il est chauffé en présence de méthane, et que la pression de vapeur du carbure de tantale est plus faible que celle du carbure de tungstène.³⁸ Dans le cas du dépôt du a-Si:H, nous n'avons pas été en mesure de savoir s'il y a effectivement une formation de siliciure de tungstène, car les pics de détection, par microsonde, du W et du Si sont superposés.

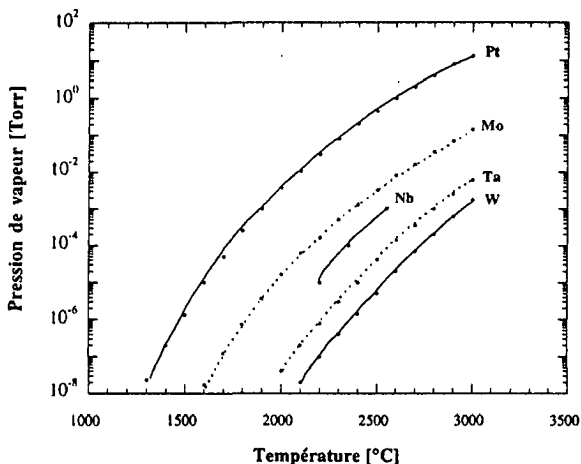


Figure 2.11: Courbe de la pression de vapeur de quelques métaux en fonction de la température: le critère du choix du matériau, avec lequel sera réalisé le filament, se base sur le fait que la contamination de la couche a-Si:H, par le matériau en question, devrait être d'autant plus faible que sa pression de vapeur, pour une température donnée, est basse.

Notons toutefois que certains travaux sur le dépôt du a-Si:H ont été réalisés en utilisant un filament de tantale,³⁹ de molybdène ou de rhodium.⁴⁰ Les conclusions concernant ces différentes études n'ont pas clairement mis en évidence une amélioration de la qualité du a-Si:H ainsi obtenu, par contre L. Zanzig a mentionné le fait que la durée de vie du filament de tantale est env. 2 fois plus élevée,⁴¹ ce qui peut être un argument en faveur de ce matériau. Malheureusement, la configuration de notre système de dépôt nous impose de placer le filament de manière horizontale; dès lors nous avons constaté que le filament de tantale se dilate considérablement, modifiant ainsi la distance entre le filament et le substrat. Le filament de tungstène quant à lui est moins soumis à de telles dilatations et c'est pourquoi, dans le cadre du présent travail, nous utiliserons exclusivement un filament de tungstène.

2.3.2 Contrôle de la température

Lors du dépôt du a-Si:H, il est important de contrôler la température du filament T_{fil} , afin d'éviter une contamination excessive de la couche par le matériau constituant le filament, mais également afin d'être en mesure de reproduire les conditions de dépôt. Le moyen le plus courant, qui permet de mesurer la température élevée d'une surface, relève de la pyrométrie, basée sur la théorie de l'émission des corps. Cette technique est très performante lorsque la surface du corps en question est suffisamment grande et que l'émissivité ϵ_{surf} de la surface est connue. Dans le cas du dépôt par filament chaud, la surface du filament est souvent à la limite

des performances des appareils usuels, sans être toutefois un problème insurmontable. Par contre, il est possible que l'émissivité ϵ_{fil} de la surface du filament puisse être modifiée, notamment dans le cas où il y a un dépôt de silicium sur le filament lorsque la température de celui-ci est trop faible.³⁷

Une autre solution permettant de contrôler la température du filament consiste à déduire T_{fil} à partir de la puissance électrique P_{fil}^{el} nécessaire pour chauffer le filament. Les pertes thermiques $P^{\#}$ sont dues essentiellement à la radiation du filament P_{fil}^{rad} et à la conduction au niveau des connexions électriques P_{cond} , soit

$$P^{\#} = P_{fil}^{rad} + P_{cond}$$

avec

$$P_{fil}^{rad} = \epsilon_{fil} \cdot \sigma \cdot S_{fil} \cdot T_{fil}^4$$

La puissance fournie au filament $P^{\#}$, quant à elle, équivaut à la puissance électrique P_{fil}^{el} et la puissance apportée par la radiation des parois internes du réacteur $P_{fil}^{réac}$:

$$P^{\#} = P_{fil}^{el} + P_{fil}^{réac}$$

La conservation d'énergie nous impose

$$P^{\#} = P^{\#}$$

d'où

$$P_{fil}^{rad} + P_{cond} = P_{fil}^{el} + P_{fil}^{réac}$$

Cependant, nous pouvons négliger $P_{fil}^{réac}$, car la température des parois internes du réacteur est beaucoup plus faible que celle du filament, ce qui finalement nous amène à la relation

$$T_{fil} = \sqrt[4]{\frac{P_{fil}^{el} - P_{cond}}{\epsilon_{fil} \cdot \sigma \cdot S_{fil}}} \quad (1.1)$$

C'est une solution certainement moins sûre que celle basée sur la pyrométrie, mais elle a l'avantage d'être relativement simple et bon marché, raisons pour lesquelles elle a été adoptée dans ce travail. En se basant sur la relation (1.1), nous constatons que la principale source d'erreur lors de l'évaluation de T_{fil} provient de la tolérance du diamètre du filament (typiquement 10%), ce qui engendre une variation d'env. 5% sur T_{fil} , soit 100°C lorsque le filament est à 2000°C. Une seconde incertitude est due à une éventuelle modification de l'émissivité de la surface du filament en cas de dépôt de silicium sur le filament; dans le cas où la température du filament est supérieure à 1500°C, ce phénomène ne devrait pas apparaître (rappelons toutefois que cette incertitude est également valable pour la pyrométrie). Finalement, on néglige le terme P_{cond} , car son évaluation n'est pas aisée à déterminer.

Quelque soit la méthode adoptée pour la détermination de T_{fil} , l'essentiel est d'éviter de dépasser la température critique T_{max} , auquel cas l'échantillon pourrait être contaminé de manière excessive par l'élément constituant le filament; ensuite, il faut être en mesure de reproduire un dépôt, ce qui revient à contrôler, de manière relative, la température du filament.

La courbe de la figure 2.12 illustre la relation entre la puissance électrique et la température du filament calculée à partir de l'équation (1.1), dans le cas où $P_{conda} = 0$. Les points expérimentaux, représentés sur la même figure, ont été déterminés comme suit: à partir du courant et de la tension nécessaire pour chauffer le filament, on a évalué la résistivité du tungstène, puis, en se référant à une table,⁴² on en a déduit la température. Les barres d'erreur représentent la variation de T_{fil} en considérant uniquement la tolérance du diamètre du filament indiquée par le fournisseur. La différence entre les points expérimentaux et la courbe idéale est en partie due au fait qu'on ait négligé les pertes par conduction; cela signifie que la température du filament, déterminée à partir de l'équation (1.1), est légèrement surévaluée.

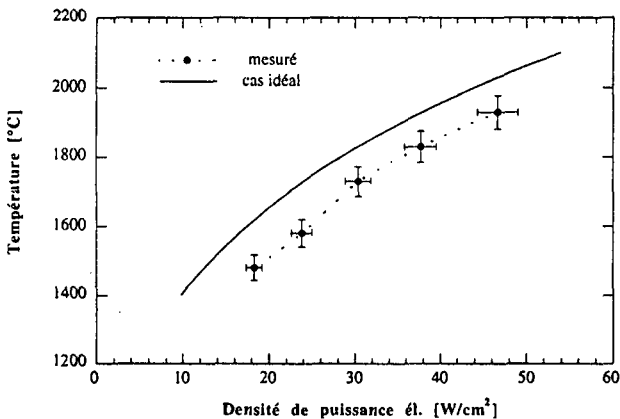


Figure 2.12: Contrôle de la température du filament à l'aide de la puissance électrique uniquement; en trait plein, courbe calculée sur la base de l'équation (1.1). Les points expérimentaux sont estimés à partir d'une table donnant la résistivité à la température.⁴²

La plupart des échantillons de ce travail ont été déposés avec un filament dont la température évaluée à partir de la résistivité est estimée à env. 1800°C; d'après diverses publications, pour une telle température du filament de tungstène, les couches ne présentent pas de contamination excessive de W. Afin de s'en convaincre, nous avons déposé successivement plusieurs couches à différentes températures du filament, puis nous avons déterminé la concentration de tungstène par SIMS. Il en ressort, d'après la figure 2.13, qu'un excès de tungstène n'est

décelable qu'à partir de 2000°C, ce qui est conforme aux résultats publiés par Horbach *et al.*³⁷ Cela signifie qu'en réalisant les dépôts de a-Si:H avec un filament de tungstène chauffé à 1800°C, nous devrions éviter les problèmes de contamination.

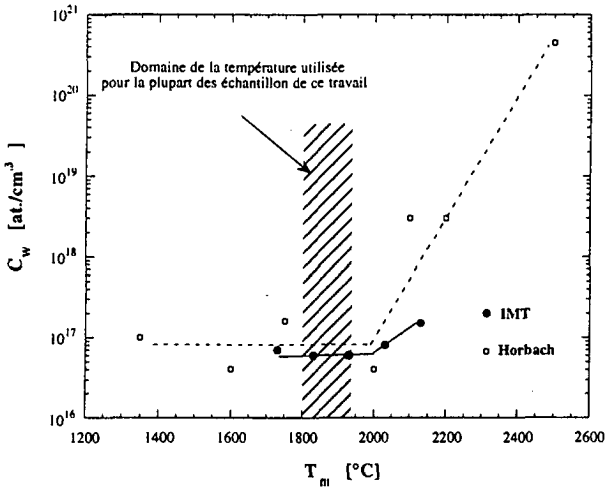


Figure 2.13: Comparaison de la concentration de tungstène contenue dans les couches a-Si:H déposées à différentes températures du filament. Dans les deux cas, c'est à partir d'env. 2000°C que l'on détecte un excès de W.

Rappelons encore que la limite de détection du tungstène dans le silicium cristallin est d'env. $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (selon Charles Evans Ltd, Londres, expert en mesure SIMS), alors que les valeurs les plus faibles que l'on détecte dans les couches a-Si:H déposées par filament chaud se situent aux alentours de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Une explication possible est le fait que certaines réactions sont du type catalytique et que cela engendre parfois des radicaux composés de silicium et de tungstène qui atteignent la surface du substrat.

2.3.3 Géométrie du filament

Le filament, dont la fonction est de produire les radicaux contribuant à la formation de la couche a-Si:H, a généralement une surface bien inférieure à celle du substrat. Cette caractéristique est similaire au dépôt par PVD, dont l'un des problèmes, liés à l'asymétrie entre la surface de la source et celle du substrat, concerne l'uniformité de l'épaisseur de la couche déposée. Dans le cas du PVD, diverses méthodes ont été mises au point afin d'augmenter l'uniformité de l'épaisseur de la couche, notamment en plaçant les substrats sur

une calotte mise en rotation durant le dépôt.¹⁷ Il a été montré, dans le cas du dépôt du a-Si:H par filament chaud, que l'asymétrie entre la surface du filament et celle du substrat influence non seulement l'uniformité de l'épaisseur, mais également les propriétés opto-électriques du a-Si:H.^{43, 44} L'adaptation d'une solution comparable au cas de l'évaporation par PVD n'est cependant pas applicable à celui du procédé de dépôt du a-Si:H par filament chaud. De fait, certaines contraintes ne sont pas compatibles avec l'obtention de matériaux a-Si:H de bonne qualité. Tout d'abord la distance entre le filament et le substrat, utilisée par la plupart des groupes, est généralement comprise entre 2 et 7 cm, alors que la distance dans le cas de l'évaporation thermique est d'env. 30 cm. Quant à la rotation du substrat, elle n'est pas réaliste dans notre cas, car il en résulte une vitesse de dépôt non constante, qui peut affecter l'homogénéité de la couche. En effet, durant une période, la vitesse de dépôt peut, selon la géométrie, varier d'un facteur 10, variation qui peut modifier considérablement la structure de la couche.

L'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche a-Si:H peut être simplement mise en évidence à partir de la disposition géométrique illustrée à la figure 2.14; Le filament droit, d'une longueur effective l_{fil} de 100mm (c'est-à-dire la partie du filament comprise à l'intérieur de l'écran thermique) et de diamètre de 0.5mm est placé à une distance $L=27$ mm du substrat. Comme la situation est symétrique par rapport au filament, nous avons placé ce dernier à la hauteur de l'un des bords du substrat, cela afin d'avoir une plus grande plage de mesure (40 mm).

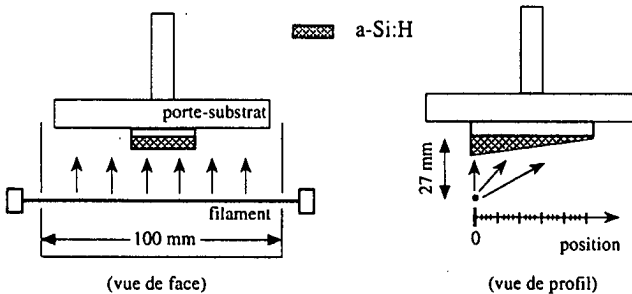


Figure 2.14: Disposition expérimentale permettant de mettre en évidence le problème de l'uniformité de l'épaisseur d'une couche a-Si:H déposée par filament chaud.

Nous allons décrire analytiquement l'inhomogénéité obtenue selon le dispositif de la figure 2.14; pour ce faire, nous utilisons le modèle de la radiation [annexe 1], basée sur l'hypothèse suivante: en chaque point du substrat, le nombre de radicaux, produits par le filament, qui atteignent la surface du substrat par unité de temps est proportionnel à la radiation, émise par le filament, reçue par ce même point P; donc l'épaisseur de la couche est proportionnelle à la puissance thermique (émise par le filament) atteignant le point P de la surface du substrat.

La figure 2.15 illustre la comparaison entre l'épaisseur relative mesurée sur différents échantillons, l'un déposé à $p_{dep} = 10^{-2}$ mbar, l'autre à $p_{dep} = 10^{-1}$ mbar. La courbe en plein représente la simulation du modèle de la radiation décrit plus haut. Nous constatons tout d'abord que la courbe simulée est assez proche du cas $p_{dep} = 10^{-2}$ mbar, malgré la simplicité du modèle. En effet, on y a totalement négligé le diamètre du filament, les réactions entre les radicaux lors de leur trajet du filament au substrat, ainsi que les mécanismes de croissance de la couche a-Si:H. De cette comparaison, nous pouvons en conclure, de manière qualitative, que le procédé de dépôt par filament chaud est directionnel, cela de façon analogue au procédé PVD. Nous entendons par directionnel le fait que les radicaux, produits par le filament, se propagent en ligne droite du filament au substrat.

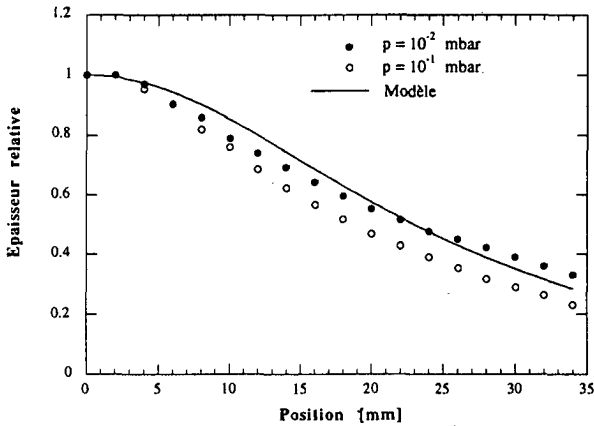


Figure 2.15: Epaisseur relative (normalisée par rapport à la position $x=0$) pour deux couches déposées à différentes pressions, ainsi que la courbe calculée à partir du modèle de la radiation.

Comparons à présent les deux courbes mesurées, qui représentent les profils d'échantillons déposés à des pressions p_{dep} différentes. Certains groupes ont produit du silicium polycristallin par filament chaud¹⁰⁰⁻¹⁰²; en analysant de plus près leurs publications, on s'aperçoit de manière générale que la pression de dépôt pour cette application est d'env. 10^{-1} mbar, c'est-à-dire un ordre de grandeur plus élevé que celle utilisée pour le dépôt du silicium amorphe. Nous nous sommes donc intéressés à savoir si dans de telles conditions de pression on conserve également la propriété de directionnalité. Bien que les deux courbes expérimentales de la figure 2.15 aient à peu près la même allure, on constate toutefois que l'épaisseur de la couche déposée à 10^{-1} mbar décroît plus rapidement, lorsque la distance

entre le filament et le substrat augmente, que celui de la couche déposée à $p_{dép} = 10^{-2}$ mbar. Sachant que le libre parcours moyen λ_m d'une molécule d'un gaz est donnée par

$$\lambda_m = \frac{k \cdot T}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma^2 \cdot p}$$

avec T la température du gaz, p la pression du gaz, σ le diamètre de la molécule et k la constante de Boltzmann, on en déduit que λ_m est plus faible si la pression de dépôt est plus élevée. Qualitativement, le taux de réaction entre les différentes espèces produites par le filament, que l'on appelle radicaux, est directement lié à λ_m , dans le sens où plus λ_m est faible, plus la probabilité de réaction est grande; par conséquent le taux de réaction dans le cas $p_{dép} = 10^{-1}$ mbar est certainement plus élevé que dans le cas 10^{-2} mbar. Parmi toutes les réactions possibles, certaines produisent des molécules qui ne participeront pas à la croissance de la couche, comme par exemple SiH_4 ou Si_2H_6 . On en déduit, toujours à partir de la figure 2.15, que la formation de telles molécules est plus probable à haute pression, ce d'autant plus lorsque la distance entre le filament et le substrat augmente.

Augmentation de l'uniformité

Dans le cadre d'une application photovoltaïque du dépôt par filament chaud, il est impératif de pouvoir réaliser des modules de grande surface. Pour cela, il est donc nécessaire d'accroître l'uniformité de l'épaisseur des couches déposées. Une solution relativement simple consiste à augmenter la distance entre le filament et le substrat. Par exemple si l'on désire obtenir une uniformité meilleure que 10% sur une surface de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, il faut, à partir de l'équation 1.2, une distance $L = 22$ cm. L'inconvénient de cette solution réside dans le fait que la vitesse de dépôt décroît considérablement avec la distance.¹⁵ Ensuite il n'est peut être pas possible d'obtenir une couche a-Si:H de bonne qualité dans de telles conditions; en effet, c'est avec une distance filament-substrat comprise entre 3 et 7 cm que la plupart des groupes obtiennent, jusqu'à présent, de bons échantillons a-Si:H.

Une autre possibilité d'augmenter l'uniformité de l'épaisseur est de placer plusieurs filaments en parallèle. En se basant à nouveau sur le modèle de la radiation et en utilisant le principe de superposition, nous avons simulé trois situations. On constate, dans ce cas précis, qu'à partir de trois filaments l'uniformité en épaisseur est tout à fait raisonnable. Le cas avec cinq filaments peut être considéré comme une mise en série de plusieurs unités à trois filaments; c'est-à-dire que les deux filaments extérieurs représentent le filament central des unités adjacentes. Bien évidemment, le nombre de filaments dépend de la géométrie du système et plus particulièrement de la distance entre le filament et le substrat. Dans le cas de la structure polycristalline, la distance est de l'ordre de 1 à 2 cm, ce qui signifie que l'espace entre chaque

filament doit être d'env. 1 cm pour garantir une bonne uniformité (ou alors dix filaments pour recouvrir une surface de $10 \times 10 \text{ cm}^2$).

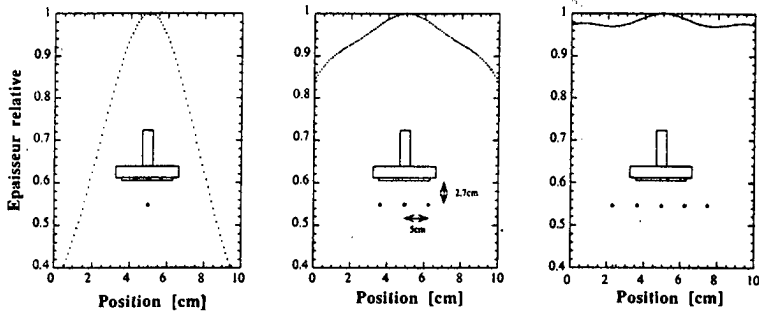


Figure 2.16: Illustration de l'augmentation de l'uniformité de l'épaisseur de la couche déposée en fonction du nombre de filaments. La distance entre chaque filament est de 5 cm, et la distance entre le filament et le substrat est de 2.7cm.

Il faut toutefois mentionner que le nombre de filaments ne peut être uniquement basé sur le critère de l'uniformité de l'épaisseur et, comme nous le verrons au paragraphe suivant, il faudra également considérer les effets de la radiation de ou des filaments sur l'échauffement des parois internes du système de dépôt.

Directionnalité

Concernant la propriété de directionnalité, elle nous mène au problème suivant: Est-il possible de recouvrir une surface texturée telle qu'elle est utilisée pour la réalisation de cellules solaires à haut rendement? En effet, ce type de substrat permet d'accroître l'absorption de la partie rouge et proche infrarouge du spectre solaire, sans augmenter l'épaisseur de la couche intrinsèque du dispositif. Si le procédé est directionnel, on peut s'attendre à observer le phénomène d'ombrage, c'est-à-dire que certaines parties du substrat seront recouvertes, alors que d'autres ne le seront pratiquement pas. L'expérience mise en place, afin de déterminer si une corrélation entre directionnalité et ombrage existe, est la suivante: on dépose une couche a-Si:H sur un substrat dont la texturation est illustrée schématiquement à la figure 2.17, puis on effectue une photographie SEM d'une coupe. Le résultat qui en découle est tout à fait surprenant; en effet, la surface est uniformément recouverte (fig. 2.18), c'est-à-dire que l'épaisseur est conservée même sur les flancs abrupts.

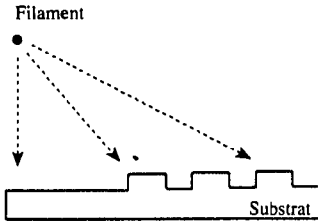


Figure 2.17: Configuration dans laquelle l'expérience du recouvrement d'une surface texturée par α -Si:H, déposé par filament chaud, a été réalisée. La hauteur et la largeur des discontinuités sont de l'ordre du μm .



Figure 2.18: Photo SEM (en coupe) de la couche α -Si:H déposée; on n'observe nullement un effet d'ombrage, malgré l'idée intuitive que l'on se fait d'une déposition directionnelle.

La compréhension de l'origine de ce phénomène n'est pas du ressort de ce travail mais il est probable que la mobilité de surface des radicaux est responsable de cette uniformité *microscopique* et l'on peut supposer que les radicaux produits par le filament ne condensent pas sur la surface, comme c'est le cas du PVD.⁴⁵ En ce sens, nous devons admettre que le dépôt peut être décrit de manière similaire au procédé PVD dans le cas *macroscopique* (variation de l'épaisseur), mais certainement pas dans le cas *microscopique*. Ce résultat est tout à fait réjouissant, car il nous permettra par la suite de réaliser des cellules solaires sur des surfaces texturées, ce même avec des configurations du système de dépôt simples (filament unique et droit).

2.4 CONCEPT DU CHAUFFAGE DU SUBSTRAT

Les propriétés optiques, électriques ou même mécaniques du a-Si:H dépendent fortement de la température à laquelle le matériau est déposé; par conséquent, il est nécessaire de munir le système de dépôt d'un dispositif permettant de chauffer et de maintenir le substrat à la température désirée. Le concept de chauffage le plus couramment utilisé est celui de la plaque chauffante, tel qu'il est représenté à la figure 2.19. Lorsque cela est possible, le substrat est fixé mécaniquement au porte-substrat afin d'obtenir un contact thermique aussi parfait que possible. Par contre, dans le cas d'un système de dépôt équipé d'un sas de chargement (load-lock), le substrat est simplement glissé sur des épaulements; un léger espace subsiste entre le porte-substrat et le substrat, ce qui peut entraîner une réduction de l'efficacité du contact thermique.

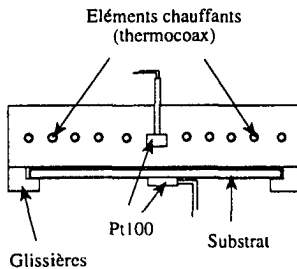


Figure 2.19: Système de chauffage conventionnel, utilisé dans la plupart des réacteurs PE-CVD, avec lequel on a effectué la courbe de la figure 2.20.

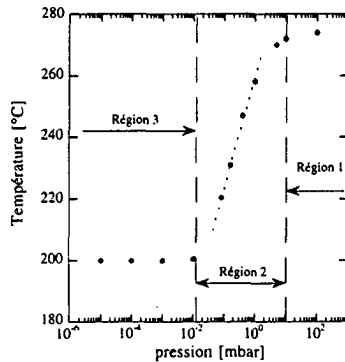


Figure 2.20: Température du substrat en fonction de la pression dans le cas d'un substrat pressé mécaniquement sur le porte-substrat chauffant.

Dans la configuration de ladite plaque chauffante, le transfert de chaleur nécessaire pour maintenir la température du substrat s'opère par l'intermédiaire de deux mécanismes: la *conduction thermique* et la *radiation thermique*. La conduction thermique dépend principalement du contact entre le substrat et le porte-substrat et de la conductivité du gaz qui subsiste dans l'espace compris entre le substrat et le porte-substrat. Le deuxième mécanisme, soit la radiation thermique, est principalement gouverné par l'émissivité de chacune des surfaces du substrat et du porte-substrat. Le mécanisme de conduction thermique est plus efficace et plus simple que celui de la radiation, c'est la raison pour laquelle le système de la plaque chauffante est souvent utilisé dans les réacteurs plasma. Tout comme les autres

groupes travaillant dans le domaine du dépôt du a-Si:H par filament chaud, nous avons initialement opté pour ce type de chauffage de substrat. Mais il fut rapidement abandonné pour deux raisons majeures. Premièrement, la température du substrat est fortement dépendante de la pression p_{dep} à laquelle on réalise le procédé, comme le montre la figure 2.20; dans le cas présent, la température a été mesurée à l'aide d'une Pt100 collée (avec de la colle d'argent) sur un substrat de type Corning 7059, lequel a été ensuite fixé sur le porte-substrat; la température interne du porte-substrat était fixée à 300°C. En se reportant à la figure 2.20, nous distinguons trois régions différentes:

Région 1: $p_{dep} \geq 10$ mbars

La température du substrat T_s se trouve proche de la température du porte-substrat et ne dépend pratiquement pas de la pression. Cela s'explique par le fait que la conductivité thermique λ_{th} d'un gaz, dans le domaine considéré de la pression, est donnée par la relation:

$$\lambda_{th} = \frac{n \cdot m \cdot \bar{u}}{3} \cdot l_m \quad (1.4)$$

avec n le nombre de molécules par unité de volume, m la masse moléculaire, \bar{u} l'énergie cinétique et l_m le libre parcours moyen des molécules du gaz. Comme le libre parcours moyen l_m est inversement proportionnel au nombre de molécules n , la conductivité thermique demeure indépendante de la pression.

Région 2: $10 \text{ mbar} \geq p_{dep} \geq 10^{-2} \text{ mbar}$

La température mesurée à la surface du substrat dépend fortement de p_{dep} ; ceci est dû au fait que l'équation (1.4) découlant de la théorie de la viscosité des gaz n'est plus valable. Notons encore que ce domaine de pression est justement celui dans lequel on réalise la plupart des procédés de dépôt du a-Si:H par plasma ou par filament chaud.

Région 3: $p_{dep} \leq 10^{-2} \text{ mbar}$

La pression n'influence plus la température du substrat T_s , car celle-ci est principalement dominée par le mécanisme de la radiation thermique. On constate malheureusement que dans ce cas, T_s est largement inférieure à la température du porte-substrat. Cet effet est d'autant plus gênant dans le cas du dépôt du a-Si:H par filament chaud qu'il semblerait que les couches de bonne qualité soient justement obtenues à faible pression et haute température de substrat. A titre d'exemple, si l'on désire obtenir une température $T_s = 400^\circ\text{C}$ à une pression de 10^{-2} mbar, il faudrait que le porte-substrat soit à env. 600°C . A cette température il y a déjà une décomposition du silane; si durant le procédé le substrat devait être maintenu à 400°C sous une pression de silane, il est probable qu'un dépôt indésirable se forme par procédé CVD.

Le deuxième inconvénient que l'on rencontre lors de l'utilisation du système de la plaque chauffante est l'apparition, dans certains cas, d'inhomogénéités locales détectées par simple inspection visuelle de l'échantillon; des zones sombres et d'autres plus claires sont décelables en transmission (fig. 2.21). L'origine de tels inhomogénéités peut être déterminée sur la base de considérations optiques simplifiées.

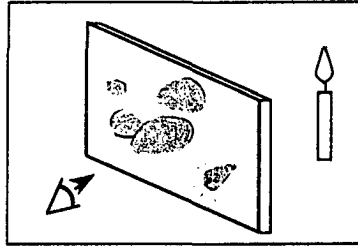


Figure 2.21: Représentation imagée d'une couche qui présente des inhomogénéités locales que l'on peut observer en inspectant l'échantillon à l'oeil nu (en transmission).

En négligeant les phénomènes d'interférence dus aux réflexions multiples à l'intérieur d'une couche mince, on peut écrire la transmittance T de la manière suivante:

$$T = T_0 \cdot (1 - R) \cdot e^{-\alpha_\lambda \cdot d} \quad (1.5)$$

où R est la réflectance, d l'épaisseur de la couche et α_λ le coefficient d'absorption. Deux cas de figure peuvent se présenter afin d'expliquer une différence de transmittance locale:

1. Les propriétés optiques, c'est-à-dire les composantes réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n - ik$ des différentes zones sont identiques, et par conséquent R et α_λ sont constants sur toute la surface de l'échantillon. Dans ce cas, c'est une variation d'épaisseur qui est à l'origine d'une différence de transmittance; l'épaisseur des zones foncées serait plus grande que celle des zones claires.

2. L'épaisseur de la couche est constante sur toute la surface de l'échantillon, et ce sont les propriétés optiques (notamment le coefficient d'absorption et éventuellement le coefficient de réflexion) qui diffèrent d'une zone à l'autre.

Il s'avère que l'épaisseur, mesurée mécaniquement avec un instrument de type "Alpha-Step", ne varie pas d'une zone à l'autre; cela signifie que les inhomogénéités optiques sont dues à une variation locale de l'indice de réfraction complexe du matériau.

2.4.1 Mise en évidence et origine des inhomogénéités

Afin de déceler l'origine physique des inhomogénéités locales, une solution est de déterminer si l'une des deux parties de l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n - ik$ varie de manière dominante par rapport à l'autre. Toutefois, en se référant à l'équation 1.5, il est probable que ce soit une variation du terme exponentiel qui agit de manière prédominante sur la transmittance. En se basant sur cette hypothèse, c'est donc très certainement la partie imaginaire k de l'indice de réfraction qui varie d'une zone à l'autre. On sait également que k est relié au coefficient d'absorption par la relation suivante:

$$\alpha_\lambda = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot k$$

où λ est la longueur d'onde de la source lumineuse avec laquelle on mesure la transmittance. Le but expérimental revient donc à comparer α_λ de deux zones différentes. Les différentes méthodes utilisées pour la détermination du coefficient d'absorption du a-Si:H feront partiellement l'objet du prochain chapitre, c'est la raison pour laquelle, dans cette partie, nous nous concentrons essentiellement sur les mesures et non sur les méthodes.

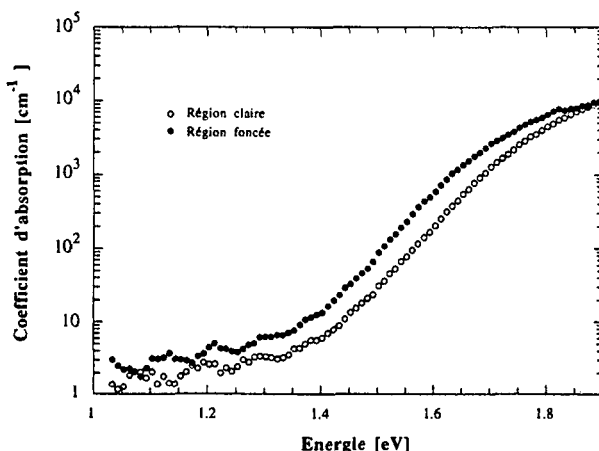


Figure 2.22: Spectre du coefficient d'absorption mesuré par PDS à deux endroits différents d'un même échantillon.

La figure 2.22 représente le spectre du coefficient d'absorption mesuré à deux endroits différents d'un même échantillon déposé à 420°C et 10⁻² mbar, qui sont des conditions proches de celles utilisées pour l'obtention de couches plus stables réalisées par les autres groupes. Lorsque $E < 1.8$ eV, ce qui correspond à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, le coefficient α_λ entre deux zones est aisément détectable.

Notons également qu'à partir du spectre d'absorption il est possible d'en déduire la largeur de la bande interdite E_{gap} d'après le graphe de Tauc. La figure 2.23 illustre un tel graphe dans le cas de notre échantillon inhomogène; la différence de E_{gap} de deux zones distinctes est également mise en évidence, ce qui une fois encore démontre que les zones claires et foncées sont de natures optiques différentes.

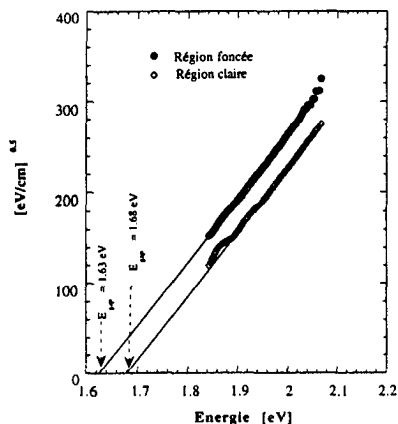


Figure 2.23: Détermination de la largeur de la bande interdite E_{gap} d'après la méthode de Tauc, pour deux régions différentes du même échantillon.

	Région foncée	Région claire
E_{gap} [eV]	1.63	1.68
σ_{dark} [Ω/cm]	3×10^{-11}	7×10^{-12}
E_{act} [eV]	0.89	1.06
$\alpha_{1.2\text{eV}}^{PDS}$ [cm^{-1}]	3.8	2.2
$\alpha_{1.2\text{eV}}^{CPM}$ [cm^{-1}]	3.8	0.7
E_D [meV]	50.6	52.5

Tableau 2.1: Résumé des différences opto-électriques entre une région foncée et une autre claire d'un même échantillon.

Par ailleurs, il a également été possible de mettre en évidence des variations de propriétés électriques d'une zone à l'autre, comme la conductivité dans l'obscurité, la photoconductivité et l'énergie d'activation. Le tableau 2.1 résume les propriétés opto-électriques déduites des diverses mesures effectuées sur des zones claires et foncées d'un échantillon déposé à 420°C et 10^{-2} mbar.

Bien entendu, afin d'être en mesure de réduire, voire même d'éliminer de telles inhomogénéités, il faut en déterminer la cause physique. Pour ce faire, on se base sur le fait que la largeur de la bande interdite E_{gap} d'une zone foncée est plus faible que celle d'une zone claire. D'après la littérature, le principal paramètre agissant sur E_{gap} , lorsque la structure du matériau reste amorphe, est la température de dépôt. En effet, en augmentant T_{dep} le contenu d'hydrogène C_H dans le a-Si:H diminue, ce qui, par la relation empirique

$$E_{gap} = 1.57 + C_H [\text{at}\%] \cdot 0.013$$

réduit E_{sup} .¹⁶ De ce fait, l'origine des inhomogénéités locales observées sur certains échantillons provient d'une répartition non uniforme de la température à la surface du substrat. Cet effet est d'ailleurs plus marqué dans les cas où la température du substrat est élevée ($> 350^{\circ}\text{C}$) et que la pression de déposition est faible (10^{-2} mbar). L'image que l'on peut se faire du phénomène est illustrée à la figure 2.24.

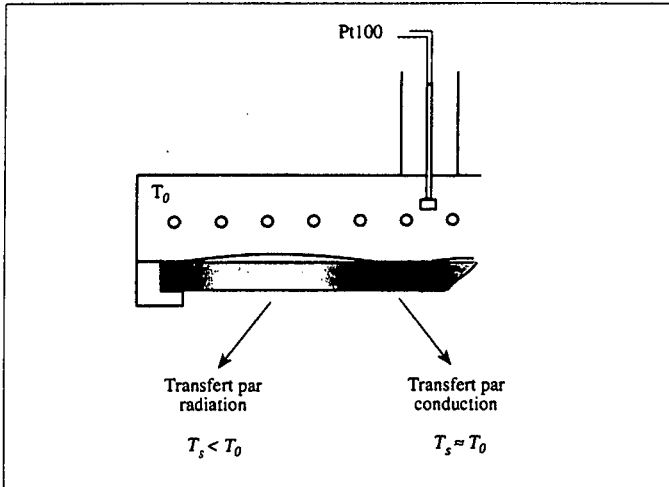


Figure 2.24: Représentation schématique de ce que peut être le contact dit physique entre le substrat et le porte-substrat.

Le contact physique entre le substrat et le porte-substrat n'est pas parfait, ce qui signifie qu'il y a des endroits où le substrat touche mécaniquement le porte-substrat, et d'autres où un certain espace apparaît. Pour ces derniers, le transfert de chaleur est essentiellement gouverné par les mécanismes de la radiation thermique plus que par la conduction thermique. Par contre, la conduction thermique du contact physique proprement dit permet de transmettre un plus grand flux de chaleur que dans le cas de la radiation, ce qui signifie qu'il y a une différence du transfert de chaleur d'un endroit à l'autre.

Etant donné que le substrat est un verre ayant une faible conduction thermique, il n'y a pas de flux de chaleur latéral permettant de rendre plus uniforme la température dans le verre, raison pour laquelle il y a des inhomogénéités locales de température à la surface du substrat.

2.4.2 Solution technique

Résoudre le problème de l'uniformité de l'échantillon consiste donc à rendre le transfert de chaleur homogène entre le substrat et le porte-substrat. Une solution possible serait par exemple de maintenir une certaine distance fixe entre le substrat et le porte-substrat, forçant

ainsi le système de chauffage à fonctionner dans le régime de la radiation thermique. L'inconvénient de cette solution réside dans le fait que la température du porte-substrat est considérablement plus élevée que celle du substrat, ce qui peut techniquement restreindre la limite supérieure de la température du substrat (pour obtenir une température de substrat d'env. 500°C, il faut que le porte-substrat soit aux alentours de 700-800°C). Par contre, lorsque le substrat est un verre usuel de type Corning 7059 ou AF 45, il est tout à fait concevable d'utiliser des lampes infrarouges comme source radiative. Cependant, lors de la conception du système, on prendra garde au fait que les lampes ne puissent pas être recouvertes par une couche de silicium; ceci pourrait réduire leur efficacité durant le dépôt et rendre le contrôle de la température du substrat problématique. On trouve ce type de chauffage notamment dans les systèmes de dépôt par évaporation lorsque la température du substrat n'excède pas 250°C. Au-delà de cette température, l'installation devient plus coûteuse qu'un système radiatif traditionnel constitué d'une résistance chauffante.

La solution innovatrice adoptée dans ce travail est un peu différente, car son principe est d'intégrer l'élément chauffant directement au substrat. Cet élément chauffant n'est rien d'autre qu'un film métallique, que l'on évapore sur l'une des deux faces du substrat, et qui fait office de résistance électrique. En appliquant une tension aux bornes de cette résistance, celle-ci va s'échauffer par effet Joule. Une partie de la chaleur sera transmise au substrat sans intermédiaire (le film métallique a été déposé sur le substrat, on peut donc considérer le contact thermique comme parfait), tandis qu'une autre partie de la chaleur sera émise par radiation depuis la surface métallique. La figure 2.25 représente le concept de chauffage utilisé dans ce travail, le film métallique dans ce cas étant simplement une couche de 2000 Å de chrome déposée par évaporation.

Relation entre la puissance électrique et la température du substrat

Afin de s'assurer du bon fonctionnement de ce nouveau type de chauffage, nous allons établir une relation entre la puissance électrique P^e injectée dans la couche de chrome et la température du substrat T_s , de manière à pouvoir comparer ensuite les prédictions théoriques aux valeurs expérimentales. Pour ce faire, nous considérons que le système est constitué uniquement d'une enceinte fermée (le réacteur), d'un générateur électrique et du substrat, comme l'illustre schématiquement la figure 2.25; quant à l'influence de la radiation du filament sur la température du substrat, elle fera l'objet d'une étude ultérieure. Pour mieux comprendre les phénomènes thermiques agissant sur chacun de ces éléments, nous allons les étudier séparément.

- *Le substrat*: généralement son épaisseur est faible ($\leq 1\text{mm}$), ce qui nous permet de considérer uniquement les deux faces frontales. Les principaux paramètres à déterminer sont donc les émissivités de chacune des faces. L'émissivité de la surface sur laquelle est déposée la couche de chrome est donnée par ϵ_{Cr} , et celle sur laquelle on dépose la couche a-Si:H est donnée par ϵ_{surf} . Il est bien entendu que ϵ_{surf} peut autant être celui du verre, que d'une couche précédemment déposée, comme du TCO par exemple. En supposant des surfaces unitaires, chacune des faces va émettre une puissance radiative donnée par:

$$P_{Cr}^{rad} = \sigma \cdot \epsilon_{Cr} \cdot T_{Cr}^4 \quad (\text{face chromée})$$

$$P_{surf}^{rad} = \sigma \cdot \epsilon_{surf} \cdot T_{surf}^4 \quad (\text{face sur laquelle on dépose le a-Si:H})$$

- *La source électrique*: elle permet de chauffer et de maintenir la température du substrat à une valeur donnée. Dans la situation d'équilibre thermique du système, nous tiendrons compte uniquement de la puissance P^{el} nécessaire au maintien de T , à une valeur désirée, et non de la puissance qu'il a fallu pour amener le substrat à T .

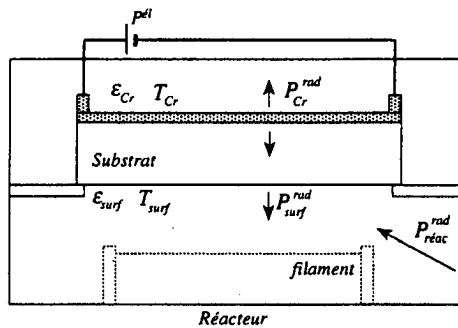


Figure 2.25: Représentation schématique du concept de chauffage intégré, des éléments constituant le système ainsi que des symboles utilisés pour les calculs présentés par la suite dans le texte.

- *La contribution des parois internes du réacteur*, notée $P_{réac}^{rad}$ représente la partie de la puissance, émise par ces parois, qui est absorbée par le substrat. $P_{réac}^{rad}$ sera déterminée expérimentalement, car son expression analytique fait intervenir des grandeurs comme la géométrie du réacteur, la texturation des surfaces internes, de leur émissivité, ainsi que du coefficient d'absorption spectral du substrat; tous ces paramètres sont non seulement difficiles à déterminer, mais de plus l'estimation de $P_{réac}^{rad}$ à partir de ces données nécessiterait un calcul fort complexe.

Dans la situation d'équilibre thermique, la puissance fournie au substrat $P^{\#}$ est équivalente à la puissance dissipée par le substrat $P^{\#}$

$$P^{\#} = P^{\#} \quad (1.6)$$

où $P^{\#}$ est donnée par:

$$P^{\#} = P^{él} + P^{rad}_{réac} \quad (1.7)$$

La puissance dissipée $P^{\#}$ est due aux pertes par radiation de chacune des faces du substrat, soit:

$$P^{\#} = \sigma \cdot \varepsilon_{Cr} \cdot T_{Cr}^4 + \sigma \cdot \varepsilon_{surf} \cdot T_{surf}^4 \quad (1.8)$$

En combinant les relations (1.6) à (1.8), nous obtenons:

$$P^{él} + P^{rad}_{réac} = \varepsilon_{Cr} \cdot \sigma \cdot T_{Cr}^4 + \sigma \cdot \varepsilon_{surf} \cdot T_{surf}^4 \quad (1.9)$$

A ce stade du calcul, nous ne pouvons pas encore en déduire la température de la surface T_{surf} , car la température de la surface chromée T_{Cr} , n'est pas connue. Cependant, la relation entre T_{surf} et T_{Cr} est donnée par la loi de la conduction thermique, soit:

$$\Delta T = T_{Cr} - T_{surf} = \frac{P^{rad}_{surf}}{\lambda_s} \cdot d_s$$

où λ_s est la conductibilité thermique du substrat et d_s son épaisseur.

En remplaçant P^{rad}_{surf} nous obtenons

$$\Delta T = \frac{\sigma \cdot \varepsilon_{surf} \cdot T_{surf}^4}{\lambda_s} \cdot d_s$$

D'où finalement:

$$P^{él} + P^{rad}_{réac} = \varepsilon_{Cr} \cdot \sigma \cdot \left(T_{surf} + \frac{\sigma \cdot \varepsilon_{surf} \cdot T_{surf}^4}{\lambda_s} \cdot d_s \right)^4 + \sigma \cdot \varepsilon_{surf} \cdot T_{surf}^4 \quad (1.10)$$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la contribution provenant des parois internes du réacteur $P^{rad}_{réac}$ est déterminée expérimentalement. La méthode consiste simplement à mesurer la température du substrat T_s lorsque $P^{él} = 0$ et d'en déduire $P^{rad}_{réac}$, pour une température des parois fixée, à partir de la relation suivante:

$$P^{rad}_{réac} = \sigma \cdot (\varepsilon_{Cr} + \varepsilon_{surf}) \cdot T_s^4$$

Notons encore que pour la détermination de $P_{réac}^{rad}$ nous avons considéré $T_{surf} = T_{Cr}$, car dans le domaine où l'on effectue cette mesure, la différence entre ces deux températures est faible ($< 5^\circ\text{C}$).

On constate dès lors qu'il est assez simple de déterminer T_{surf} à partir de l'équation (1.10), d'autant plus si on néglige ΔT ; cette approximation est d'ailleurs raisonnable, car si par exemple $T_{Cr} = 400^\circ\text{C}$, alors $T_{surf} = 385^\circ\text{C}$, et que cette différence entre les deux températures est encore plus faible si l'émissivité de la surface tend vers 0.

Influence de l'émissivité de surface sur T_s

Dans la majorité des cas, nous utilisons deux types de substrat: le verre du type Corning 7059 (Boro-silicate) pour l'étude des couches ou un substrat vitreux recouvert d'une couche conductrice transparente (TCO) pour la fabrication de cellules solaires. Certaines mesures nécessitent d'autres types de substrats, mais pour l'heure nous nous contenterons d'analyser les deux susmentionnés. Comme on le constate à partir de l'équation (1.10), la température du substrat dépend de l'émissivité de la surface du substrat; dans le cas du Corning 7059, $\epsilon = 0.9$, alors que le TCO se situe autour de 0.3 (cette valeur varie selon la texturation). Par conséquent, la température du substrat, pour une puissance électrique donnée, est différente selon le substrat.

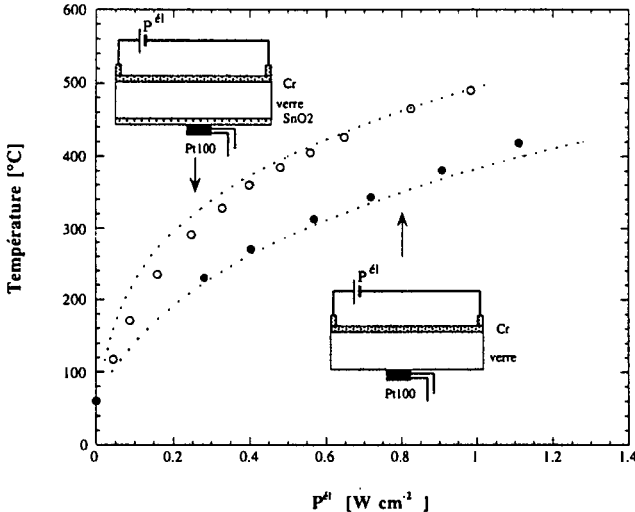


Figure 2.26: Température du substrat, en fonction de la puissance électrique, pour deux émissivités de surfaces différentes. Les points sont les mesures effectuées selon les configurations représentées, tandis que les courbes illustrent l'équation (1.10) pour chacun des cas.

La figure 2.26 illustre la température du substrat en fonction de la densité de puissance électrique (puissance par unité de surface); la mesure de T_{surf} a été réalisée à l'aide d'une Pt100 de faible dimension collée à la surface du substrat. On y a également ajouté en parallèle les courbes calculées à partir de l'équation (1.10). La différence entre le modèle et la mesure provient d'une part des erreurs expérimentales (Pt100, émissivité, etc...) ainsi que d'avoir négligé les pertes par conduction au niveau des contacts électriques. Cependant, la différence entre le modèle et les mesures, dans le domaine de température compris entre 300 et 400°C, est inférieure à 20°C, ce qu'on peut considérer comme acceptable.

Rappelons toutefois que le but premier de l'introduction du système de chauffage intégré est surtout de tenter de réduire, voire d'éliminer le problème des inhomogénéités locales produites par une répartition non-uniforme de la température à la surface du substrat. Afin d'évaluer les performances du système de chauffage intégré, nous avons réalisé deux dépôts dans les mêmes conditions ($T_s \approx 400^\circ\text{C}$ et $p=10^{-2}\text{mbar}$), mais l'un avec un système conventionnel de chauffage (a), et le second avec le système intégré (b). Nous avons ensuite déterminé, le long du substrat, le coefficient d'absorption α dans chacun des cas.

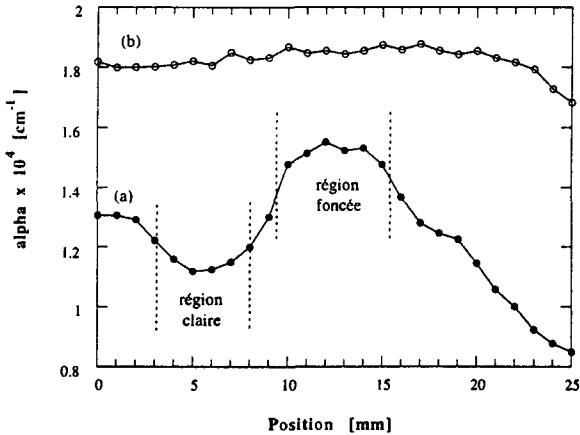


Figure 2.27: Comparaison de l'uniformité optique de deux échantillons dont l'un est chauffé de manière conventionnelle (a) et l'autre avec le système intégré (b). Il apparaît de manière évidente que le système de chauffage intégré améliore considérablement l'uniformité de la couche.

L'augmentation de l'uniformité est clairement mise en évidence à la figure 2.27. En effet, sur pratiquement toute la longueur analysée, le coefficient d'absorption de la couche (b), c'est-à-dire celle réalisée avec le système intégré, reste constant.

Dans le cas de la couche (a), nous constatons l'apparition de fluctuations plus ou moins prononcées du coefficient d'absorption; les valeurs élevées de α correspondent à une région "foncée" et les faibles valeurs de α aux régions dites "claires".

Nous pouvons également remarquer que les transitions d'une région "claire" à une région "foncée" peuvent avoir lieu sur une courte distance, d'env. 3mm. Cela signifie que la répartition de température à la surface du substrat peut être très localisée. Bien entendu, cette constatation n'est valable que pour un substrat de faible conductibilité thermique, comme c'est le cas du verre. La situation est différente si le substrat est métallique, car l'uniformité de la température à la surface du substrat est considérablement accrue par le phénomène de la conduction thermique latérale.

2.5 TEMPERATURE INSTANTANEE

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, on évalue la température du substrat T_s , dans le cas du chauffage intégré, en se basant sur la relation

$$P^{el} + A_s^{réc} = (\epsilon_{surf} + \epsilon_{Cr}) \cdot \sigma \cdot S \cdot T_s^4 \quad (1.11)$$

Toutefois, la relation (1.11) décrit une situation *d'équilibre thermique*, telle qu'elle se présente généralement avant un dépôt. Par contre, lors du dépôt proprement dit, plusieurs éléments peuvent perturber cet équilibre. Il s'agit principalement de:

- *La radiation émise par le filament*, dont la puissance P_{fil}^{rad} dépend de la surface et de la température du filament. Seule une fraction de la radiation émise par le filament est absorbée par le substrat; cette fraction, notée A_s^{fil} , dépend quant à elle du coefficient d'absorption spectral du substrat et de la distance entre le filament et le substrat.

- *La variation de l'émissivité de la surface du substrat* sur laquelle on dépose le a-Si:H. En effet, l'émissivité de la surface du substrat est généralement différente de celle du a-Si:H ($\epsilon_{a-Si:H} \approx 0.6$); par exemple, l'émissivité du verre est d'env. 0.9, alors que celle des métaux ou du TCO est comprise entre 0.1 et 0.4. Cela signifie que durant le dépôt, l'émissivité de la surface sur laquelle on dépose le a-Si:H va être modifiée. En se basant sur la relation (1.11), tout changement de ϵ_{surf} modifie les pertes par radiation et par conséquent la température du substrat T_s .

- *La présence d'un flux gazeux*, ou plus précisément la pression à laquelle on réalise le dépôt. En effet, la température du ou des gaz introduits dans le réacteur est inférieure à 200°C;¹¹ dès lors, si la température du substrat est supérieure à la température des gaz, les molécules gazeuses vont absorber une certaine quantité de chaleur du substrat qui produira une diminution de T_s .

Le but de cette partie est de décrire les variations de la température du substrat $T_s(t)$ durant le dépôt du a-Si:H. L'analyse théorique tiendra compte uniquement de l'effet de la radiation émise par le filament et de la variation de l'émissivité de la surface du substrat. On néglige l'influence du flux gazeux car celui-ci peut être introduit dans le réacteur bien avant le début du dépôt, ce qui place tout le système dans un nouvel état d'équilibre thermique.

2.5.1 Température instantanée: équations générales

Comme nous venons de le mentionner, l'établissement de l'équation qui permet de déterminer la température du substrat T_s à chaque instant t , appelée *température instantanée* et que l'on

note $T_s(t)$, reposera sur la variation de l'émissivité de surface du substrat $\epsilon_{surf}(t)$ et de la contribution provenant de la radiation du filament A_f^{int} . Bien évidemment, la variation de la température instantanée $T_s(t)$ durant le dépôt dépend du type de chauffage utilisé. En premier lieu, nous allons nous occuper de l'analyse théorique régissant le cas du nouveau système de chauffage intégré, puis nous effectuerons le calcul similaire dans le cas d'un système de chauffage conventionnel (hypothétique), dont la géométrie correspond à celle que l'on trouve dans nos réacteurs plasma.

Cas du système de chauffage intégré:

Tout au long de ce paragraphe, nous appellerons *système* l'ensemble composé du réacteur, du filament et du substrat. L'établissement de l'équation permettant de déterminer $T_s(t)$ repose sur les considérations suivantes:

1. Tout écart de l'équilibre thermodynamique du *système*, produit par une perturbation dQ , ne modifie que l'énergie interne E_s^{int} du substrat, qui se traduit mathématiquement par

$$dQ(t) = dE_s^{int} \quad (1.12)$$

Cette approximation est acceptable si l'on considère que les parois du réacteur sont maintenues à une température constante et que la variation de la température du filament, causée par dQ , est négligeable.

2. La variation de l'énergie interne du substrat dE_s^{int} modifie uniquement la température du substrat $T_s(t)$, d'où

$$dE_s^{int} = c_s \cdot m_s \cdot dT_s(t) \quad (1.13)$$

avec c_s la capacité thermique du substrat et m_s la masse du substrat. Cette approximation est valable lorsqu'on néglige le travail mécanique et chimique que peut fournir le substrat lorsque son énergie interne est modifiée, c'est-à-dire qu'on néglige la dilatation thermique produite par dQ et les éventuelles modifications de structure ou de composition chimique du substrat.

3. Afin de simplifier les calculs, nous supposons que la température de la face chromée du substrat et la température de la face sur laquelle on dépose la couche a-S:H sont identiques, c'est-à-dire qu'on néglige le gradient de température dans le sens de l'épaisseur du substrat. Ceci est d'autant plus justifié que l'épaisseur du substrat est faible (1mm); si par exemple la température de la face chromée est de 400°C, celle de la surface dédiée au dépôt est de 385°C. Cette différence est encore plus faible si l'émissivité de la surface sur laquelle on dépose la couche est faible (par exemple TCO: $T_{Co} = 400^\circ\text{C}$, $T_{TCO} = 395^\circ\text{C}$).

4. La contribution due à la radiation du filament, notée A_s^{fil} , est constante durant le dépôt. Cela signifie que l'on considère que la couche déposée ne modifie pas de manière exagérée l'absorption de la radiation provenant du filament. Il est vrai que cette approximation est un peu grossière, mais un calcul exact ferait intervenir une évaluation spectrale de A_s^{fil} en fonction de l'épaisseur de la couche a-Si:H, ce qui serait fastidieux.

5. La puissance totale émise par le substrat $P^{\#}$ est décrite par les pertes par radiation, soit:

$$P^{\#} = (\varepsilon_{Cr} + \varepsilon_{surf}(t)) \cdot \sigma \cdot T_s^4(t) \quad (1.14)$$

6. La puissance reçue $P^{\#}$ par le substrat est donnée par la contribution du filament ainsi que de la puissance électrique nécessaire à chauffer le substrat:

$$P^{\#} = A_s^{fil} + P^{el} + A_s^{réac} \quad (1.15)$$

7. Finalement, le principe de la conservation de l'énergie nous impose:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{dE_s^{int}}{dt} = P^{\#} - P^{\#} \quad (1.16)$$

En combinant les relations 1.12 à 1.16 on obtient:

$$-c_s \cdot m_s \cdot \frac{dT_s}{dt} + P^{el}(t) + A_s^{réac} + A_s^{fil} - (\varepsilon_{surf}(t) + \varepsilon_{Cr}) \cdot \sigma \cdot T_s^4(t) = 0 \quad (1.17)$$

qui est une équation différentielle non linéaire du premier ordre, à coefficient non constant. La puissance provenant du filament A_s^{fil} est généralement une fonction *saut*, c'est-à-dire qu'on passe de 0 à A_s^{fil} lorsqu'on retire le cache; $\varepsilon_{surf}(t)$ dépend de l'épaisseur d de la couche a-Si:H, d'où, en pratique, on réalise le changement de variable $t = d/R$, avec R la vitesse de dépôt. N'ayant pas trouvé de solution analytique à l'équation (1.17), tous les cas de figure présentés ultérieurement seront traités numériquement.

Dynamique d'un système de chauffage conventionnel

Le calcul, dans le cas du système de chauffage conventionnel, est analogue au précédent si on se place dans la situation où le transfert de chaleur est uniquement dû à la radiation thermique, ce qui est généralement admissible lorsqu'on dépose à une pression $\leq 10^{-2}$ mbar, d'après la figure 2.20 de la page 31. La figure 2.28 représente schématiquement un système conventionnel hypothétique, dont la géométrie est relativement proche de celle utilisée dans nos réacteurs plasma. Afin d'alléger le calcul, nous supposons que les surfaces du porte-substrat et du substrat sont équivalentes, et que la distance entre le substrat et le porte-substrat est faible, ce qui signifie qu'on peut négliger tout effet angulaire de la radiation. Dans ce cas, la puissance reçue par le substrat, par unité de surface, vaut

$$P^{\#} = \epsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4 + A_s^{reac} + (1 - \epsilon_c) \cdot \epsilon_s \cdot \sigma \cdot T_s^4 \quad (1.18)$$

où ϵ_c correspond à l'émissivité de la plaque chauffante et T_c à sa température. Le dernier terme de droite de la relation (1.18) représente la réflexion de la radiation émise par le substrat sur le porte-substrat; la contribution du réacteur A_s^{reac} est considérée constante car on maintient la température des parois internes du réacteur constante.

La puissance, par unité de surface, émise par le substrat est donnée par

$$P^{\#} = (\epsilon_s + \epsilon_{surf}(t)) \cdot \sigma \cdot T_s^4 + (1 - \epsilon_s) \cdot \epsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4 \quad (1.19)$$

où le second terme est la réflexion de la radiation émise par le porte-substrat sur le substrat; dans le cas où le substrat est un verre ayant une émissivité ϵ_s proche de 1, ce terme devient négligeable.

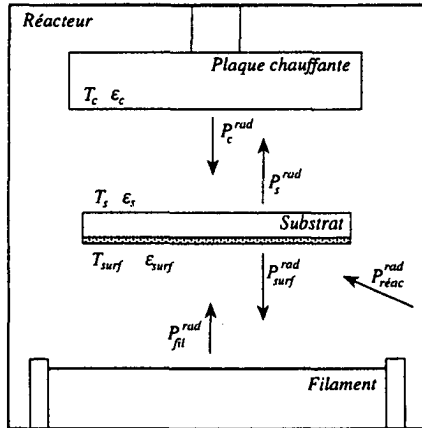


Figure 2.28: Représentation schématique d'un chauffage conventionnel placé dans un réacteur. La distance entre la plaque chauffante et le substrat a été augmentée de façon exagérée afin de mieux visualiser la contribution de chacune des surfaces.

Lorsque le système est en équilibre, on peut en déduire la température du substrat en fonction de celle du porte-substrat par la relation

$$T_s = \sqrt[4]{\frac{\epsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4 + Q_{reac}}{(\epsilon_s + \epsilon_{surf}) - (1 - \epsilon_c) \cdot \epsilon_s} \cdot \sigma} \quad (1.20)$$

Par exemple, si la température du porte-substrat est de 400°C, celle du substrat est de 300°C, ce qui est conforme aux courbes de calibration publiées par U. Kroll.¹² D'ailleurs, lors d'une présentation des travaux de Mahan *et al.* par Vanacek,⁴⁶ la température de dépôt de l'échantillon HW87 était de 590°C, alors que dans les articles plus récents il indique 370°C pour le même échantillon. Cela correspond à la température de la plaque chauffante et celle du substrat déduite à partir de la relation (1.20) ($T_c \approx 590^\circ\text{C}, T_s = 370^\circ\text{C}$).

Lorsqu'on se place dans le cas hors équilibre, c'est-à-dire qu'il y a une différence entre la puissance reçue et celle émise par le substrat, on peut substituer les relations (1.18) et (1.19) dans la relation (1.16), ce qui nous conduit à l'équation

$$-c_s \cdot m_s \cdot \frac{dT_s}{dt} + \epsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4 + A_s^{rad} + A_s^{fil} - \left[(\epsilon_s + \epsilon_{surf}(t)) - (1 - \epsilon_c) \cdot \epsilon_s \right] \sigma \cdot T_s^4 = 0 \quad (1.21)$$

où, comme dans le calcul précédent, $\epsilon_{surf}(t)$ et A_s^{rad} sont les grandeurs qui peuvent perturber, de manière temporelle, l'équilibre thermique du système. Au premier abord, cette équation semble identique à l'équation (1.17), aux détails près que le terme $\left[(\epsilon_s + \epsilon_{surf}(t)) - (1 - \epsilon_c) \cdot \epsilon_s \right]$ remplace $(\epsilon_{surf}(t) + \epsilon_{Cr})$ et que P^{el} est substitué par $\epsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4$. Mais c'est précisément ce dernier terme qui fait la différence entre les deux types de chauffage: en effet, la température de la plaque chauffante est gouvernée par le mécanisme de la radiation, et par conséquent la modification temporelle de T_c est décrite par l'équation

$$-c_c \cdot m_c \cdot \frac{dT_c}{dt} + P_c^{el} + A_c^{rad} + \epsilon_s(1 - \epsilon_c) \cdot \sigma \cdot T_s^4 - (1 + \epsilon_s) \cdot \epsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4 = 0 \quad (1.22)$$

où c_c correspond à la capacité thermique de la plaque chauffante, m_c à la masse de celle-ci et P^{el} à la puissance électrique de chauffe. On s'aperçoit que le produit $c_c m_c$ de cette équation, qui représente en quelque sorte l'inertie du système, peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui du substrat, simplement car leur masse respective sont fortement différentes ($m_s < 20 \text{ g}, m_c = \text{kg}$). Cela signifie que la dynamique du système, dans le cas du chauffage conventionnel, sera très différente de celle du système intégré. Cette différence de dynamique va être illustrée dans le prochain paragraphe au travers de deux situations particulières, l'une représentant la courbe de refroidissement du substrat et l'autre l'échauffement produit par la radiation du filament.

2.5.2 Cas particuliers

Afin de se convaincre du bien fondé des approximations qui nous ont permis d'établir les relations (1.17) et (1.21), on se propose de comparer les simulations numériques avec les mesures expérimentales, ceci pour deux cas particuliers du système de chauffage intégré. La première situation illustrera le refroidissement du substrat lorsque le chauffage n'est plus

alimenté électriquement, et le second cas particulier représentera l'augmentation de la température du substrat produit par la radiation du filament.

Courbe de refroidissement

Ce cas représente la situation où le substrat se trouve à une certaine température d'équilibre et qu'ensuite on arrête d'alimenter électriquement le système de chauffage, c'est-à-dire que l'on pose

$$P^{el}=0$$

Dans le cas du système de chauffage intégré, on obtient l'équation suivante:

$$-c_s \cdot m_s \cdot \frac{dT_s}{dt} + A_s^{réic} - (\epsilon_s + \epsilon_{Cr}) \cdot \sigma \cdot T_s^4(t) = 0 \quad (1.23)$$

La figure 2.29 illustre la comparaison entre les mesures et une courbe simulée à partir de l'équation (1.23). Malgré le fait que l'on ait considéré les émissivités ϵ_s et ϵ_{Cr} constantes dans toute la gamme de température étudiée (400 à 60°C), force est de constater que l'équation (1.23) décrit suffisamment bien la dynamique de refroidissement du substrat. L'approximation concernant ϵ_s et ϵ_{Cr} n'est d'ailleurs pas si grossière, car il se trouve que dans le cas particulier la somme $(\epsilon_s + \epsilon_{Cr})$ reste pratiquement constante dans tout le domaine de température considéré.

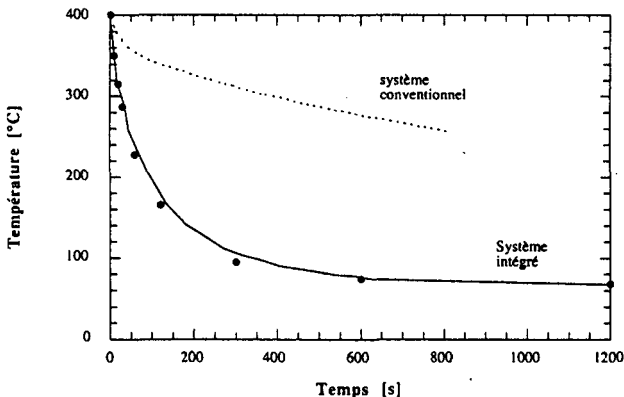


Figure 2.29: Courbe de refroidissement d'un substrat en verre. La courbe représente l'équation (1.23), tandis que les points sont les valeurs expérimentales mesurées selon la description faite à la page 32. La courbe en traitillé illustre le cas simulé d'un système de chauffage conventionnel, dont le calcul a été effectué à partir des relations (1.21) et (1.22) en posant $P^{el}=0$.

Nous avons également représenté sur la figure 2.29 la courbe de refroidissement dans le cas du système conventionnel, ce qui nous permet de constater la forte différence de comportement dynamique entre les deux types de chauffage. La vitesse de refroidissement dans la partie initiale (< 60 s), est d'env. 4°C s^{-1} dans le cas du système intégré, alors qu'elle n'est que de $0.4^{\circ}\text{C s}^{-1}$ pour le système conventionnel. Cela signifie que le système intégré est susceptible de réagir plus rapidement à d'éventuelles perturbations que le système conventionnel. Notons toutefois que cette remarque est uniquement valable dans le cas où la perturbation en question entraînerait un échauffement de la température du substrat, et non un refroidissement. L'aptitude de chacun des systèmes de chauffage à compenser un refroidissement dépend essentiellement de la puissance maximale que l'on peut introduire dans les éléments chauffants; celle-ci est généralement bien assez élevée et devrait, sans trop de difficulté, pouvoir réagir suffisamment rapidement à tout refroidissement.

Echauffement du substrat produit par la radiation du filament

Le deuxième cas particulier concerne l'effet de la radiation du filament sur la température du substrat. Afin de mettre en évidence uniquement ce phénomène, on se placera dans la situation où l'on ne dépose pas de couche a-Si:H (système sous vide, sans gaz); cela signifie que l'émissivité de la surface du substrat reste constante et égale à ϵ_s . Cette situation particulière, bien qu'inexistante dans le cas d'un dépôt, est toutefois intéressante à analyser afin de mieux se rendre compte de la dynamique d'échauffement du substrat produit par la radiation du filament ainsi que de l'élévation de la température du substrat qui en découle. Comme nous l'avons déjà mentionné, la fonction temporelle de la radiation provenant du filament est du type *saut*, c'est-à-dire qu'elle passe de la valeur zéro à la valeur A_s^{fil} à partir du moment où l'on déplace le cache et que le substrat est exposé à la radiation du filament. Physiquement, cela signifie que pour $t \geq 0$ l'équation (1.17) (cas du système de chauffage intégré) devient

$$-c_s \cdot m_s \cdot \frac{dT_s}{dt} + P^{el} + A_s^{réac} + A_s^{fil} - (\epsilon_s + \epsilon_{Cr}) \cdot \sigma \cdot T_s^4(t) = 0 \quad (1.24)$$

La figure 2.30 représente l'évolution de la température du substrat produite par la radiation de deux filaments de surface différente ($S = 1.5$ et 4 cm^2 , $T_{fil} = 1700^{\circ}\text{C}$). Cependant, les courbes de simulation associées à chacun des cas dépendent de la valeur A_s^{fil} qui n'est pas aisée à déterminer théoriquement; c'est pourquoi nous avons choisi la valeur A_s^{fil} nous permettant d'ajuster au mieux les courbes avec les points expérimentaux (paramètre de fit). Bien que cette façon de procéder ne soit pas très physique, on peut par contre, d'un point de vue qualitatif, constater qu'il existe une valeur A_s^{fil} qui reproduit bien la dynamique du système.

L'écart lorsque $t > 60$ s peut s'expliquer par le fait que la radiation émise par le réacteur $P_{réac}^{rad}$ augmente sensiblement; en effet, la radiation produite par le filament augmente la température

des parois internes du réacteur, et par conséquent $P_{\text{rduc}}^{\text{rad}}$. La seconde remarque que l'on peut faire est que l'augmentation de la température du substrat est non négligeable, contrairement aux prévisions théoriques de Zedlitz, notamment lorsque la surface du filament est élevée; par conséquent, si on désire augmenter le nombre de filaments (afin d'accroître par exemple l'uniformité en épaisseur des couches déposées) il est nécessaire de recalibrer la température du substrat. La remarque concernant la calibration est d'ailleurs valable également dans le cas où l'on modifie la température du filament. Le dernier point que l'on peut encore mentionner est que la variation de température produite par la radiation du filament, dans le domaine linéaire, est relativement lente (comprise entre 0.4 et 1°C/s), comparée à la courbe de refroidissement; ceci implique la possibilité de compenser l'effet de la radiation du filament en agissant sur la puissance électrique de chauffe P^{el} .

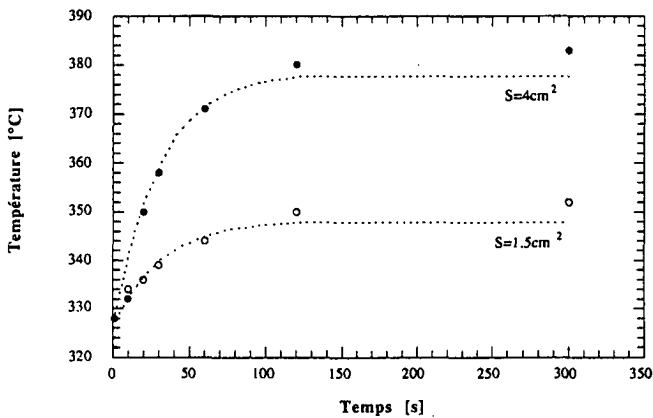


Figure 2.30: Illustration de l'augmentation de la température d'un substrat en verre produite par la radiation d'un filament chauffé à 1700°C, pour deux surfaces de filament. La courbe représente l'équation (1.13), tandis que les points sont les valeurs expérimentales mesurées selon la description faite à la page 32.

L'influence de la radiation du filament, dans le cas du système de chauffage conventionnel, est identique à ce qu'on vient de décrire, car la puissance émise par le filament agit en grande partie uniquement sur le substrat. Toutefois, lorsque la température du substrat est modifiée de $\Delta T_s(t)$, la plaque chauffante reçoit en sus la quantité

$$(1 - \epsilon_c) \cdot \epsilon_s \cdot \sigma \cdot \left((T_s + \Delta T_s)^4 - T_s^4 \right)$$

qui peut légèrement modifier la température T_c de la plaque à long terme.

2.5.3 Influence de l'émissivité du capteur de température sur la mesure de T_s

Comme nous l'avons mentionné plusieurs fois tout au long de ce chapitre, l'émissivité de la surface est le paramètre clé de la radiation thermique. Lorsque nous mesurons la température du substrat, nous collons une Pt100 sur sa surface. La Pt100 en question est une résistance de platine encapsulée dans une céramique, dont l'émissivité est à peu près équivalente à celle du verre ($\epsilon_{\text{céramique}} \approx 0.9$). Cela signifie que lorsque nous procédons à une calibration de la température du substrat, il faut s'assurer que la mesure ne soit pas influencée par une différence éventuelle entre l'émissivité du capteur et celle de la surface du substrat. La meilleure solution d'éviter une telle situation est de tout simplement recouvrir la surface du capteur par le même matériau constituant la surface du substrat. Si par contre l'égalité des émissivités n'est pas satisfaite, la calibration peut être erronée. Pour illustrer ce phénomène, nous avons réalisé une mesure de température dans deux configurations distinctes: l'une où l'émissivité du capteur de température et celle de la surface du substrat sont équivalentes, l'autre où cette égalité n'est pas satisfaite (fig. 2.31).

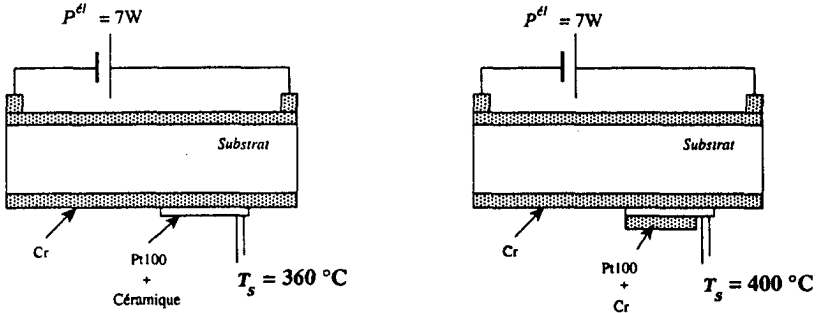


figure 2.31: Illustration de l'influence de l'émissivité du capteur lors de la mesure de la température d'un substrat; à gauche, l'émissivité du capteur ne correspond pas à celle de la surface du substrat, tandis qu'à droite le capteur a été recouvert de chrome.

Signalons encore que la dimension du capteur est env. 50 fois plus faible que celle du substrat et que malgré tout, la différence de la température mesurée par le capteur entre les deux configurations est aisément détectable. Nous pouvons également constater que même la présence d'une couche de chrome, sous le capteur de dimensions réduites, ne suffit pas à compenser l'effet de la différence d'émissivité entre le capteur et la surface du substrat. Signalons que cet effet est également valable dans le cas d'un système de chauffage conventionnel lorsque celui-ci est gouverné par les mécanismes de la radiation thermique, c'est-à-dire lorsque la pression de dépôt est inférieure à 10^{-1} mbar.

2.5.4 Influence de l'épaisseur de la couche a-Si:H sur ϵ_{surf}

Généralement, l'émissivité de la surface du substrat ϵ_s , sur laquelle on va déposer la couche, est différente de celle du a-Si:H $\epsilon_{a-Si:H}$. Par conséquent, les pertes par radiation durant le dépôt ne seront pas constantes, ce qui peut modifier la température du substrat lors de la croissance de la couche. En première approximation, on pourrait envisager une fonction *saut* de l'émissivité de la surface durant le dépôt, fonction qu'on définirait comme suit:

$$\begin{aligned} d_{a-Si:H} = 0 & & \epsilon_{surf} = \epsilon_s \\ d_{a-Si:H} > 0 & & \epsilon_{surf} = \epsilon_{a-Si:H} \end{aligned}$$

Il est toutefois plus réaliste d'imaginer que ϵ_{surf} va évoluer progressivement, et non de façon abrupte, de la valeur initiale ϵ_s à une valeur finale; dans ce cas, la valeur finale dépend de l'épaisseur de la couche déposée $d_{a-Si:H}$. De plus, on peut s'attendre qu'au-delà d'une certaine épaisseur critique, que l'on note d_{lim} , l'émissivité de la surface devrait correspondre à celle du a-Si:H.

La détermination expérimentale de $\epsilon_{surf}(d_{a-Si:H})$ est réalisée en déposant successivement plusieurs couches d'épaisseur connue (env. 300Å). Après chaque couche, on mesure la température T_s , ceci une fois que tout le système est placé dans un état d'équilibre ($p \approx 10^{-6}$ mbar, $T_{fil} = 25^\circ\text{C}$). L'évaluation de $\epsilon_{surf}(d_{a-Si:H})$ à partir de la température T_s est obtenue en utilisant la relation

$$\epsilon_{surf} = \frac{P^{el} + A_s^{réuc}}{\sigma \cdot T_s^4} - \epsilon_{cr} \quad (1.25)$$

Les figures 2.32 et 2.33 illustrent la dépendance de l'émissivité de la surface ϵ_{surf} en fonction de l'épaisseur de la couche a-Si:H $d_{a-Si:H}$, dans les cas où l'on dépose respectivement sur un substrat en verre (AF45) et sur un TCO (verre + SnO2 texturé). On constate tout d'abord que dans les deux situations, il y a bel et bien une saturation de l'émissivité au-delà de d_{lim} .

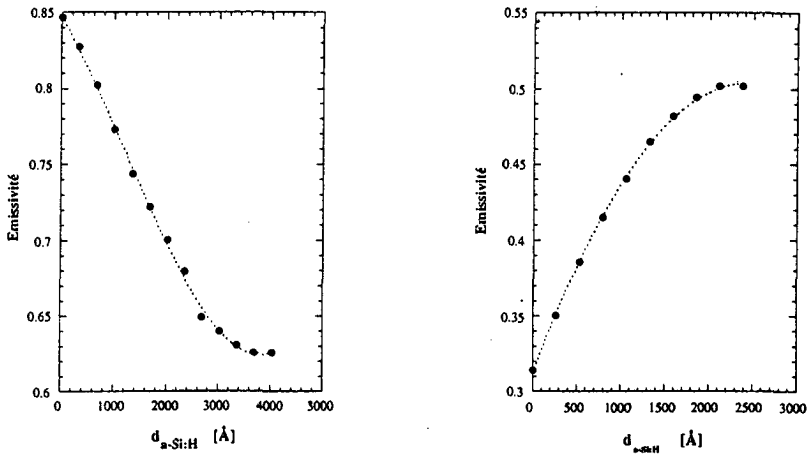


Figure 2.32: Estimation de l'émissivité de surface, évaluée à partir la mesure de la température T_s que l'on introduit dans la relation (1.25), en fonction de l'épaisseur de la couche déposée $d_{a-Si:H}$ dans le cas d'un substrat de type AF 45 (à gauche) et dans le cas d'un substrat de type verre + SnO_2 (à droite). Les courbes en traitillés représentent les fonctions polynomiales utilisées lors des simulations ultérieures.

Par contre, on remarque que la valeur finale de ϵ_{surf} n'est pas équivalente dans les deux cas. On peut expliquer cette différence par le fait que le a-Si:H est transparent dans l'infrarouge, donc une partie de la radiation émise depuis le substrat peut traverser la couche a-Si:H; comme cette radiation dépend de l'émissivité du substrat, elle est plus élevée pour le verre que pour le TCO. Par conséquent, dans le cas du verre, cette radiation en sus engendre une perte qui se traduit par une émissivité plus élevée par rapport au cas du TCO. Les courbes en pointillés figurant sur les deux graphes 2.32 représentent les approximations polynomiales que l'on utilisera au paragraphe suivant afin de simuler la température du substrat lors du dépôt du a-Si:H. Signalons encore que l'épaisseur d_{lim} , qui dépend quelque peu du substrat, est comparable à l'épaisseur de la couche intrinsèque des cellules solaires en silicium amorphe.

2.5.5 Température instantanée $T_s(d)$: Mesures et simulations

A partir des observations précédentes, notamment en ce qui concerne la modification de l'émissivité de surface produite par la couche a-Si:H, nous allons tenter de simuler la température instantanée du substrat durant le dépôt, et comparer les courbes théoriques ainsi obtenues avec les valeurs mesurées, ce pour les deux cas suivants: le dépôt du a-Si:H sur verre (AF45) et sur TCO (U2 de Ashai).

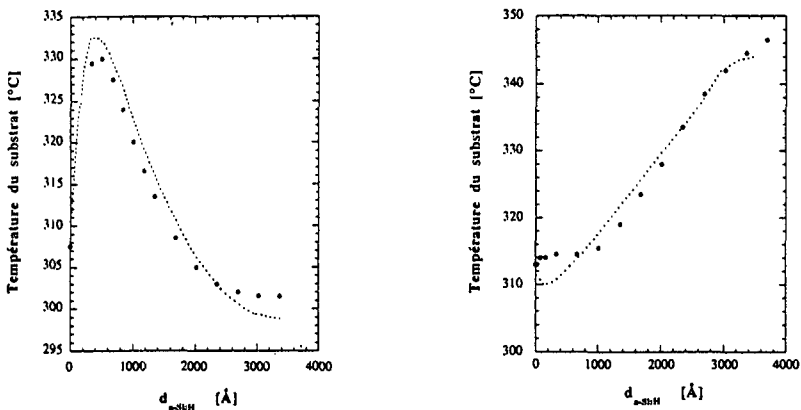


Figure 2.33: Illustration de la variation de la température du substrat durant le dépôt d'une couche α -Si:H; à gauche, on dépose sur un verre recouvert d'un TCO et à droite c'est le cas d'un dépôt sur AF45 uniquement. Les points représentent les valeurs mesurées, tandis que la courbe représente la simulation à partir de l'équation (1.17).

La figure 2.33 illustre le cas du dépôt α -Si:H sur TCO pour une température initiale de 310°C. On constate que la courbe calculée à partir de l'équation (1.17) concorde relativement bien avec les mesures et que la grande partie de la variation de la température du substrat a lieu lors des 300 premiers nanomètres; cela signifie que c'est effectivement la variation de l'émissivité de la surface du substrat qui est à l'origine de cette variation. De plus, on remarque que l'influence de la radiation du filament est non négligeable et que son effet est surtout localisé durant la phase initiale du dépôt (env. 1min).

Le cas du dépôt sur verre est cependant moins démonstratif quant à la corrélation entre la courbe simulée et les points expérimentaux, comme l'illustre la figure 2.33. En effet, la phase initiale présente une déviation par rapport au modèle qui pour l'heure n'est pas expliquée; par contre, lorsque la situation ne dépend plus des effets initiaux du dépôt (radiation du filament, influence du cache), la courbe théorique suit la tendance observée. Une fois encore, on constate que le phénomène de la variation de T_s est principalement causé par la variation de ϵ .

Bien entendu, toute cette étude ne concerne qu'une relativement faible variation de la température lors du dépôt, qui dans notre cas représente env. 30°C lorsqu'on dépose à 300°C. Toutefois, si l'on se réfère aux travaux de Mahan *et al.*,¹⁴ on remarque que dans le domaine compris entre 350 et 370°C, le contenu d'hydrogène varie de plus d'un facteur 10; c'est la raison principale pour laquelle il nous a semblé nécessaire de s'assurer que l'on puisse maintenir constante la température du substrat lors du dépôt des échantillons.

2.5.6 Remarque générale

Lorsque le système conventionnel de chauffage fonctionne sur le principe de la radiation thermique, il est également indispensable de calibrer la température pour chaque type de substrat; en effet, pour une température du porte-substrat donnée, celle des différents substrats dépend principalement de leur émissivité. Il apparaît cependant des situations pour lesquelles il n'est pas possible de contrôler de manière précise la température du dépôt; c'est notamment le cas lorsque, pour un même dépôt, on utilise différents substrats dont l'émissivité de surface n'est pas équivalente. Cette remarque est également valable lorsqu'un substrat de verre est partiellement recouvert d'une couche métallique; ce type de substrat est couramment utilisé lorsqu'on désire effectuer des mesures électriques dans une configuration dite sandwich (métal - a-Si:H - métal) et parallèlement des mesures optiques (sur la partie non recouverte). La figure 2.35 illustre le cas d'un substrat de type AF45 dont la moitié est recouverte d'une couche de chrome.

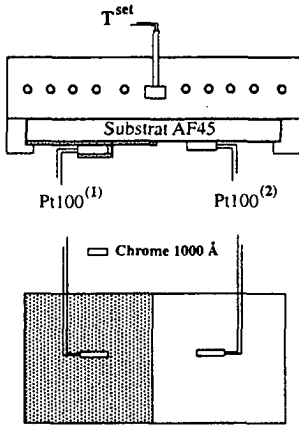


Figure 2.34: Représentation du dispositif expérimental qui nous a permis de mesurer la température sur un substrat dont la moitié est recouverte de chrome.

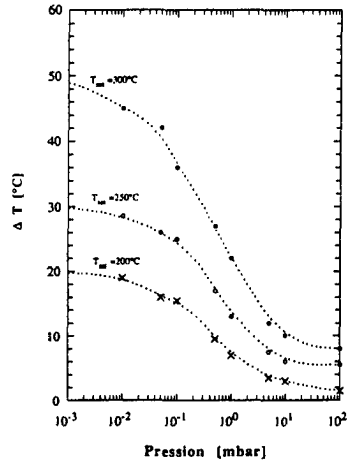


Figure 2.35: Illustration de la différence de température entre la partie chromée et la partie nue du substrat, mesuré selon le dispositif ci-contre, pour différentes températures du porte-substrat (les courbes sont à titre de guide visuels uniquement).

On constate que la différence de température entre les deux parties peut être considérée comme importante, notamment pour des pressions inférieures à 5×10^{-1} mbar. Toutefois, lorsque les parties nues et chromées sont recouvertes d'une couche a-Si:H, la différence de température ΔT entre les deux parties diminue, ceci d'autant plus que l'épaisseur $d_{a-Si:H}$ augmente. Nous avons également constaté que la température est identique sur les deux parties lorsque l'épaisseur de la couche a-Si:H est supérieure à 300 nm, qui correspond à d_{lim} . Cela signifie que lors de l'analyse de couches épaisses ($\geq 1 \mu m$), le problème de la différence de température n'intervient pas, c'est-à-dire que l'on peut considérer comme identique le a-Si:H déposé sur le chrome ou sur le verre uniquement. Par contre, le problème intervient lorsqu'on dépose une couche intrinsèque $\langle i \rangle$ d'env. 3000 Å simultanément sur un verre nu (afin de caractériser uniquement $\langle i \rangle$) et sur un verre+TCO+ $\langle p \rangle$ (pour réaliser une cellule soalire de type p-i-n); dans ce cas, la température initiale (soit avant le dépôt proprement dit) est considérablement différente d'un substrat à l'autre, ceci d'autant plus que la température de la plaque chauffante (T_{se} , sur la figure 2.34) est élevée et que la pression de dépôt est faible. Par conséquent, les couches intrinsèques déposées sur TCO et sur le verre nu ne sont pas identiques (car $T_{dep}^{TCO} \neq T_{dep}^{AFAS}$ pour $d_{a-Si:H} < d_{lim}$), et que toute corrélation entre les propriétés électriques et les performances de la cellule solaire sont erronées.

2.6 CONCLUSIONS

Le but de cette partie, que l'on peut qualifier de purement technologique, fut de mettre l'accent sur certains points techniques qu'il est nécessaire d'étudier lors de la conception d'un système de dépôt. Il a été notamment question du choix des équipements (HV ou UHV), de l'uniformité des couches (en terme d'épaisseur) ainsi que du contrôle de la température du substrat lors du dépôt.

Système de dépôt

Nous avons montré, en considérant la concentration d'oxygène des couches a-Si:H, qu'il n'est pas indispensable d'effectuer les dépôts dans les conditions UHV, conditions qui nécessitent de longs temps de préparation et des équipements coûteux. La raison de ce phénomène provient du fait que la concentration d'oxygène est certainement causée en grande

partie par le dégazage du filament, et non par celui du système de dépôt. Cela signifie qu'il est tout à fait concevable de réaliser les dépôts où les parois du réacteur sont maintenues à température d'env. 80-100°C, ce qui permet de réduire considérablement la formation de poudre.¹² C'est un argument qui peut être pris en considération lors d'une production en masse (réduction du temps d'entretien, diminution des problèmes de court-circuit).

Uniformité et directionnalité

Afin qu'une technologie puisse être adaptée à la fabrication de modules photovoltaïques, il est indispensable d'être en mesure de déposer sur des grandes surfaces ($\geq 30 \times 30 \text{ cm}^2$). Actuellement la recherche dans le domaine du dépôt par filament chaud est encore principalement orientée vers l'étude du matériau, mais nous avons toutefois montré la possibilité (théorique) d'obtenir une bonne uniformité de l'épaisseur sur un substrat de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ en plaçant 3 filaments en parallèle. En se basant sur ce résultat, recouvrir une surface de $30 \times 30 \text{ cm}^2$ nécessiterait 7 filaments; ceci est tout à fait envisageable, puisque certains systèmes de production de carbone amorphe par filament chaud sont conçus avec de telle géométrie de filament.

Nous avons également mis en évidence le fait que le dépôt par filament chaud conserve la topologie de la surface, c'est-à-dire que la couche de a-Si:H recouvre uniformément une surface texturée. C'est un effet remarquable qui par la suite nous permettra d'utiliser un TCO texturé pour la fabrication de cellules solaires performantes.

Contrôle de la température lors du dépôt

Lorsque le chauffage du substrat est gouverné par les mécanismes de la radiation thermique, ce qui est généralement le cas du a-Si:H obtenu par filament chaud (basse pression de dépôt), on a constaté qu'il n'est pas évident de maintenir, à une valeur fixe, la température du substrat durant le dépôt. Nous avons pu montrer, de manière théorique et expérimentalement, que l'origine de cet effet indésirable provient de la variation de l'émissivité de la surface lors du dépôt, et que la variation de la température a lieu principalement durant les 300 premiers nm de dépôt. La conception et la mise en place d'un nouveau système de chauffage nous ont permis de résoudre ce problème technique. Ce point peut être considéré comme étant la particularité de notre technologie vis-à-vis des autres groupes travaillant sur le même sujet. Mentionnons encore que, contrairement au nouveau système de chauffage, le système conventionnel de la plaque chauffante, suivant la configuration dans laquelle on réalise le dépôt (vitesse de dépôt élevée, grande surface de filament), n'est pas à même de maintenir constante la température du substrat.

3. "DE LA COUCHE A LA CELLULE"

Le thème principal de ce chapitre consiste à comparer les couches intrinsèques a-Si:H obtenues par filament chaud à celles déposées par PE-CVD, ceci dans le but d'évaluer le potentiel qu'offre le procédé par filament chaud d'augmenter le rendement stabilisé des cellules solaires, c'est-à-dire le rendement que l'on obtient après une exposition prolongée à la lumière. Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction principale, nous partons de l'hypothèse fondamentale que la réduction du rendement des cellules solaires en silicium amorphe est essentiellement liée au phénomène de vieillissement de la couche intrinsèque, soit l'effet Staebler-Wronski. C'est pourquoi le problème de la stabilité des cellules solaires revient à étudier les propriétés des couches *a-Si:H* à l'état saturé, c'est-à-dire l'état dans lequel se trouve le a-Si:H après une exposition prolongée à la lumière. Dès lors, il est nécessaire de définir deux éléments de base: *le paramètre de qualité du a-Si:H* sur lequel repose la comparaison quantitative des différents échantillons et *la procédure de vieillissement* permettant d'atteindre l'état *saturé* dans un temps raisonnable.

Paramètre de qualité

Le paramètre idéal permettant d'évaluer la qualité d'une couche intrinsèque a-Si:H est celui qui est en mesure de prédire les performances de la cellule solaire dans laquelle on a introduit ladite couche intrinsèque. La structure du a-Si:H est caractérisée principalement par sa densité de défauts N_D due aux liaisons brisées, lesquelles agissent d'une part comme des centres de recombinaison des porteurs libres et d'autre part réduisent le champ interne nécessaire pour la séparation des porteurs libres. Il s'avère que lors d'une exposition prolongée à la lumière, la densité de défauts augmente, ce qui entraîne une réduction des propriétés opto-électriques du matériau. C'est pourquoi la majorité des groupes de recherche utilise la densité de défauts N_D comme critère de qualité du matériau a-Si:H. Toutefois, les différentes méthodes optiques sur lesquelles repose la détermination de N_D ne donnent pas la même information. Alors que certaines sont sensibles aux états de surface et d'interface (par ex. PDS), d'autres, qui semblent mesurer la "bonne" partie du matériau (qu'on appelle le *bulk*) ne satisfont pas toujours les conditions expérimentales requises pour une évaluation correcte de N_D (cas de CPM). Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord les deux techniques les plus courantes sur lesquelles repose la détermination de la densité de défauts du a-Si:H, puis nous discuterons brièvement la validité des résultats obtenus. Nous présenterons ensuite brièvement un paramètre de qualité du a-Si:H, appelé $\mu^0\tau^0$, récemment introduit par notre groupe, qui est à même de prédire les performances des cellules solaires (pour une structure simple de type p-i-n); de plus, un des avantages de ce paramètre repose sur le fait qu'il donne une information supplémentaire sur le transport électrique, contrairement aux techniques évaluant uniquement la densité de défauts.

Le vieillissement du a-Si:H est certainement l'une des parties les plus délicates et les plus discutées, tant du point de vue du phénomène (origine de l'effet Staebler-Wronski) qu'au niveau de la procédure expérimentale permettant d'atteindre l'état *saturé* d'un échantillon. Notre objectif n'est pas de résoudre l'effet Staebler-Wronski; par contre, nous désirons établir une procédure de vieillissement dite *accélérée*, ceci afin de pouvoir comparer l'état saturé de différents échantillons dans un laps de temps relativement court. En effet, si l'on expose un échantillon a-Si:H sous une lumière équivalente à 1 soleil (de type AM1.5), il faut quelques semaines, voire dans certains cas plusieurs mois avant que l'on atteigne l'état saturé. Dans de telles conditions, il n'est évidemment pas envisageable de progresser dans la recherche et le développement de matériaux plus stables. C'est pourquoi il est indispensable d'établir une procédure de vieillissement accélérée, qui nous permet de réduire considérablement le temps nécessaire à l'obtention de l'état saturé des échantillons a-Si:H. Bien entendu, ce nouvel état saturé obtenu sous des conditions particulières devra correspondre aux mieux à celui que l'on acquiert avec une procédure utilisant une source de type AM1.5 (vieillessement *lent* ou *standard*). Certains groupes de recherche utilisent le vieillissement à haute température ($> 80^{\circ}\text{C}$), ce qui permet d'atteindre un état saturé en quelques heures seulement. Cependant, pour des raisons d'équilibre thermodynamique (déterminé par la température $T_{\text{dégr}}$ et le taux de génération des paires électron-trou), la caractérisation du matériau doit être effectuée à la même température $T_{\text{dégr}}$, ce qui peut restreindre les possibilités de caractérisation du a-Si:H.

Une autre solution consiste à utiliser une source lumineuse pulsée, c'est-à-dire une source permettant de produire un taux de génération très élevé sans augmenter la température de l'échantillon (ce qui n'est pas le cas des sources lumineuses intenses et continues). Dans ce cas, un état saturé peut être atteint en moins d'une heure, ceci même à température ambiante. Toutefois, certains indices laissent présager que cet état saturé ainsi obtenu n'est pas comparable à celui obtenu avec une procédure lente. Kocka *et al.* ont récemment présenté une alternative combinant une source pulsée et une source continue avec laquelle ils obtiennent en quelques jours seulement un état saturé proche de celui avec une procédure lente. Dans ce travail, nous avons adopté une procédure analogue à celle de Kocka, en y apportant toutefois quelques modifications; il s'agit principalement de l'utilisation d'un laser HeNe ($\lambda = 633\text{nm}$) comme source continue afin de garantir une bonne uniformité de la génération à l'intérieur de la couche a-Si:H, alors que Kocka utilise une lampe halogène en guise de source simulant 1 soleil.

Finalement, nous présenterons les résultats préliminaires, mais fort encourageants, de cellules solaires dont la couche intrinsèque est déposée par filament chaud. Il ne sera pas question d'étudier les performances des cellules solaires à l'état dégradé, mais de simplement montrer qu'il est tout à fait envisageable d'inclure le procédé de dépôt par filament chaud dans la fabrication de cellules solaires, ceci d'autant plus si l'on contrôle la température lors du dépôt de la couche intrinsèque, comme nous l'avons décrit au chapitre précédent.

3.1 CARACTERISATION DE LA COUCHE INTRINSEQUE

Nous verrons au paragraphe 3.3 que la cellule solaire élémentaire à base de silicium amorphe est composée de deux couches dopées de type <p> et <n> (dont l'épaisseur est comprise entre 100 et 200Å) entre lesquelles se trouve la couche intrinsèque <i> d'épaisseur env. 3000Å. A priori, nous supposons que les couches dopées sont de qualité suffisante; par conséquent, les performances de la cellule solaire sont principalement déterminées par les propriétés opto-électriques de la couche <i>. Cette hypothèse de départ est fondée premièrement sur le fait que le processus de génération des paires électron-trou a lieu essentiellement à l'intérieur de la couche intrinsèque. Deuxièmement, on admet qu'il existe une relation *directe* entre le vieillissement de la cellule solaire et celui de la couche <i>. Comme nous l'avons déjà cité, la contribution des couches dopées peut être en partie éliminée dans le cas où l'on caractérise des dispositifs où seule la couche <i> est modifiée.

Etant donné que la cellule solaire est un transducteur opto-électrique, c'est-à-dire qu'il transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique, il convient d'évaluer les propriétés de la couche <i> tant du point de vue optique qu'électrique (puisque l'on admet que le fonctionnement de la cellule solaire est principalement définie par la couche <i>). Nous allons donc tout d'abord évaluer le potentiel qu'ont les différentes couches <i> déposées par PE-CVD et par filament chaud d'absorber la lumière, sur la base de mesures optiques avec lesquelles nous pouvons en déduire le coefficient d'absorption α ainsi que la largeur de la bande interdite E_{gap} . Il n'existe en principe pas de lien entre E_{gap} et la stabilité de la couche intrinsèque, par contre il est admis que plus la couche <i> est épaisse, plus les performances de la cellule sont réduites après une exposition prolongée à la lumière;⁴⁷ la baisse des performances de la cellule est causée par la réduction du champ interne (écranage) produite par l'augmentation de la densité de défauts. Par conséquent, nous devons nous assurer que les couches susceptibles d'être plus stables possèdent un pouvoir d'absorption comparable, voire supérieur aux matériaux standards, auxquels cas l'augmentation de la stabilité pourrait être partiellement compensée par la nécessité d'accroître l'épaisseur de la couche <i>.

Dans une seconde partie, nous évaluerons la densité de défauts N_D selon deux méthodes couramment utilisées, soit PDS et CPM. Le problème ne se situe pas uniquement à la détermination de N_D , mais surtout au niveau de la mesure du coefficient d'absorption $\alpha(E)$, mesuré pour des énergies $E < E_{gap}$, à partir duquel on en déduit N_D . Il est admis que PDS est sensible aux défauts de surface et d'interface, c'est pourquoi cette méthode est de moins en moins utilisée comme critère de qualité du a-Si:H et que la plupart des groupes de recherche optent pour la densité de défauts déterminée à partir de CPM. Toutefois, nous montrerons expérimentalement que dans certains cas, les conditions nécessaires pour la détermination du spectre d'absorption par CPM (sur lequel repose l'évaluation N_D) ne sont pas satisfaites; c'est notamment le cas lorsque l'échantillon est de type purement intrinsèque, qui est justement une

des caractéristiques du a-Si:H déposé par filament chaud et à haute température ($T_{dep} > 350^{\circ}\text{C}$).

Finalement, nous analyserons les propriétés électriques des différents matériaux déposés par filament chaud et par PE-CVD. Nous introduirons tout d'abord l'une des mesures les plus élémentaires, c'est-à-dire la photoconductivité σ_{ph} , qui consiste simplement à mesurer la résistance électrique du matériau sous illumination. Ce paramètre, souvent utilisé par les technologues, n'est cependant pas toujours représentatif de la qualité du matériau, car σ_{ph} dépend des conditions de mesures ainsi que de la position du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande interdite. N. Beck *et al.* ont montré qu'en combinant la mesure de la photoconductivité avec celle de la longueur de diffusion ambipolaire L_{amb} , on obtient un nouveau paramètre appelé $\mu^0\tau^0$ qui n'est pratiquement pas influencé ni par les conditions expérimentales, ni par la position du niveau de Fermi.⁹ De plus, il a été montré expérimentalement l'existence d'une étroite relation entre le paramètre $\mu^0\tau^0$ de la couche intrinsèque et le rendement de la cellule solaire dans laquelle on y a introduit ladite couche $\langle i \rangle$. Ce sont les raisons principales pour lesquelles nous avons été motivés à utiliser, dans le présent travail, le paramètre $\mu^0\tau^0$ comme critère de qualité du a-Si:H.

Remarque

Afin de comparer les matériaux obtenus par filament chaud à ceux déposés par PE-CVD, nous allons essentiellement utiliser deux types d'échantillons PE-CVD (procédé VHF réalisé dans notre institut): le premier, obtenu à 220°C sans dilution H_2 , est considéré comme a-Si:H *standard*; c'est avec ce type de matériau que l'on réalise des cellules solaires ayant un rendement initial d'env. 11%. Le second, quant à lui, est également déposé à 220°C , mais avec dilution H_2 ; cet artifice technique permet de considérablement accroître la stabilité du matériau, mais par contre réduit le pouvoir d'absorption de la couche.

3.1.1 Absorption optique. $E > E_{gap}$

L'une des caractéristiques de la structure dite amorphe est notamment l'absence d'une périodicité du réseau à longue distance, contrairement aux structures cristallines. Toutefois, en ce qui concerne le a-Si:H, on considère qu'il existe un ordre à courte distance, ce qui nous permet tout de même d'utiliser la notion de diagramme de bandes ainsi que celle de la largeur de la bande interdite E_{gap} , grandeur caractéristique des matériaux semiconducteurs. Nous allons donc tout d'abord nous intéresser à la détermination du coefficient d'absorption $\alpha(E)$ dans le domaine des énergies supérieures à E_{gap} , car c'est précisément à ces énergies qu'il y a le processus de la génération des paires électron-trou.

Coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$

La méthode la plus simple qui nous permet de déterminer le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ d'une couche mince est basée sur la transmittance $T(\lambda)$ et la réflectance $R(\lambda)$ mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre (annexe A2.1). En négligeant les réflexions multiples, on évalue $\alpha(\lambda)$ à partir de la relation:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \cdot \ln \left[\frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \right]$$

où d est l'épaisseur de la couche en question. Dans le cas des couches déposées par PE-CVD, on constate que le coefficient d'absorption croît avec la température de dépôt.⁴⁸ Cet effet est également valable pour les couches a-Si:H obtenues par filament chaud, comme le montre la figure 3.1 (gauche). La raison de cette augmentation du coefficient d'absorption est principalement due à une réduction du contenu d'hydrogène C_H .⁴⁹

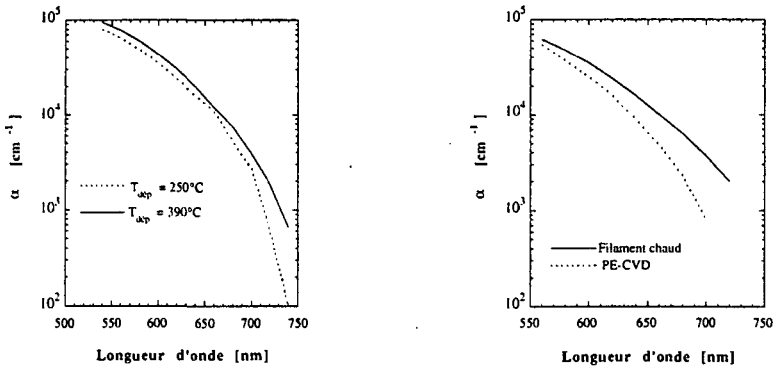


Figure 3.1 Spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde λ . A gauche: illustration de l'influence de la température de dépôt T_{dep} sur le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ dans le cas d'échantillons déposés par filament chaud (épaisseur $d_{a-Si:H} = 1 \mu m$): on constate qu'une forte augmentation de T_{dep} n'apporte qu'un faible accroissement de $\alpha(\lambda)$. A droite, il s'agit de deux spectres $\alpha(\lambda)$ d'échantillons plus stables, l'un obtenu par filament chaud ($T_{dep} = 320^\circ C$) et l'autre par PE-CVD (dilution H_2 et $T_{dep} = 220^\circ C$); dans le cas précis, le procédé par filament chaud constitue un avantage si l'on fait abstraction aux problèmes liés à la réalisation d'une cellule solaire à $320^\circ C$.

Si nous nous intéressons à augmenter le coefficient d'absorption du a-Si:H dans le domaine $E > E_{gap}$, c'est dans le but de réduire l'épaisseur de la couche intrinsèque de la cellule solaire. Deux raisons sont à l'origine de cette motivation: premièrement, elle permet de diminuer les coûts de production en consommant moins de matière première et en réduisant le temps de fabrication. La seconde motivation réside dans l'espoir de réduire le vieillissement des

cellules; comme nous l'avons déjà mentionné, plus la couche intrinsèque de la cellule est mince, plus le dispositif est stable. Malheureusement, en réduisant l'épaisseur de la couche intrinsèque d'une cellule, on réduit la génération totale des paires électron-trou, ce qui diminue le rendement global du dispositif (réduction du courant); c'est la raison pour laquelle on désire augmenter α de manière à pouvoir réduire l'épaisseur de la couche intrinsèque tout en maintenant le taux de génération constant. Cependant, pour obtenir un accroissement substantiel de α , il faut généralement déposer le a-Si:H à haute température ($> 300^\circ\text{C}$), que ce soit par PE-CVD ou par filament chaud. Cette solution n'est actuellement pas concevable du point de vue de la fabrication de cellules solaires conventionnelles, c'est pourquoi nous ne nous fixons pas comme but premier l'élaboration des possibilités techniques pouvant éventuellement permettre d'augmenter α . Par contre, il est indispensable de s'assurer que les couches dites plus stables absorbent autant que les matériaux a-Si:H dits *standard*, car comme nous l'avons déjà mentionné, si une couche <i> plus stable absorbe moins, il est nécessaire d'augmenter son épaisseur lors de la fabrication de la cellule solaire, ce qui réduit ses performances à l'état saturé.

Indice de réfraction n

La région dite transparente du spectre de transmittance, mesuré avec un spectrophotomètre, est fréquemment utilisée pour la détermination de l'épaisseur d de la couche ainsi que de l'indice de réfraction réelle n du matériau.⁵⁰ Ce dernier permet d'ailleurs de se faire une idée de la densité du matériau, en se basant sur la relation de Clausius-Mosottis, donnée par

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{1}{3\epsilon_0} \left[\frac{1}{2} \left(4 - \frac{C_H}{1 - C_H} \right) \alpha_{\text{Si-Si}} + \frac{C_H}{1 - C_H} \alpha_{\text{Si-H}} \right] \frac{\rho}{m_{\text{Si}}}$$

où C_H est la concentration d'hydrogène, ρ la densité recherchée, m_{Si} la masse de l'atome de silicium, $\alpha_{\text{Si-Si}}$ et $\alpha_{\text{Si-H}}$ les polarisibilités des différentes liaisons atomiques.⁵¹ Cependant, l'évaluation de C_H n'est pas aisée, car elle fait appel à une mesure infrarouge⁵² qu'il ne nous a pas été possible de réaliser sur les échantillons déposés par filament chaud, ceci pour des raisons de manque d'adhérence du a-Si:H sur le wafer cristallin. Nous constatons cependant, à partir de la relation de Clausius-Mosottis, que n sera d'autant plus élevé que la densité sera grande. L'indice de réfraction n peut être déterminé à partir de la relation

$$n = \sqrt{\frac{2s}{T_{\min}} - \frac{s^2 + 1}{2}} + \sqrt{\left(\frac{2s}{T_{\min}} - \frac{s^2 + 1}{2} \right)^2 - s^2}$$

où T_{\min} est un minimum d'une interférence et s l'indice de réfraction du substrat. Par la suite, nous nous contenterons donc de donner la valeur T_{\min} déterminée entre 1300 et 1400nm, ceci en considérant, de manière qualitative, que plus une couche est dense, plus la valeur T_{\min} est

faible. Citons encore que l'unique précaution expérimentale quant à la détermination de T_{\min} est de s'assurer que la couche soit uniforme en épaisseur, c'est-à-dire de contrôler que $T_{\max} = 0.92$ dans le cas où le substrat est un verre d'indice $s = 1.52$. L'instrument avec lequel T_{\min} est mesuré possède une précision d'env. $\pm 0.2\%$; toutefois, afin de garantir la condition $T_{\max} = 0.92$, nous avons dû réduire la taille de la partie illuminée (annexe A2.1), ce qui diminue la puissance lumineuse détectée par le spectrophotomètre, affectant ainsi légèrement la précision de la mesure ($\pm 0.4\%$).

Largeur de la bande interdite E_{gap}

La largeur de la bande interdite E_{gap} de la couche intrinsèque est un paramètre qui influence en principe la tension V_{oc} des cellules solaires. Bien définie dans le cas des matériaux de structures cristallines, l'évaluation de E_{gap} reste quelque peu controversée dans le cas des structures amorphes, notamment en ce qui concerne le modèle de bande.^{53, 54} Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la méthode de Tauc, car étant utilisée par la plupart des groupes de recherche, elle nous permet d'effectuer éventuellement des comparaisons.

Il faut considérer E_{gap} comme un paramètre macroscopique qui ne peut pas à lui seul prédire l'absorption d'un matériau, et de ce fait le courant I_{sc} de la cellule solaire. En règle générale, il est expérimentalement confirmé que plus E_{gap} est faible, plus le matériau absorbe. Mais il est des cas où cette règle n'est pas valable, en l'occurrence lorsque le matériau n'est pas uniquement amorphe, et qu'une phase microcristalline ($\mu\text{-Si}$) cohabite dans une matrice amorphe. Un tel matériau est obtenu si par exemple on augmente la dilution d'hydrogène dans le silane lors du dépôt. Sur la figure 3.2, l'échantillon "part. $\mu\text{-Si}$ " se trouve à l'écart de la tendance entre T_{\min} et E_{gap} . Cette anomalie s'explique par le fait que le modèle sur lequel repose l'évaluation de E_{gap} n'est pas valable pour un tel matériau.

Toujours en se basant sur la figure 3.2, on s'aperçoit qu'une augmentation de la température de dépôt tend à rendre le matériau plus dense (c'est-à-dire que T_{\min} diminue) et réduit la largeur de la bande interdite E_{gap} , ceci tant pour le procédé par PE-CVD que pour celui par le filament chaud. On constate également, pour un E_{gap} donné, que le matériau obtenu par filament chaud semble plus dense que celui déposé par PE-CVD; il y a toutefois une exception, c'est le cas lorsqu'on dépose par PE-CVD avec une dilution d'hydrogène dans le silane. D'après la littérature, un tel matériau est plus stable, ce que nous confirmerons par la suite. L'origine de cette augmentation de la stabilité n'est pas connue, mais on pense que les liaisons de types SiH_m avec $m > 1$ dans de tels matériaux est plus faible et que la densité de microvides est réduite. Cette hypothèse a été proposée par Vanecek *et al.* afin d'expliquer l'augmentation de la stabilité des échantillons obtenus par filament chaud.⁵¹

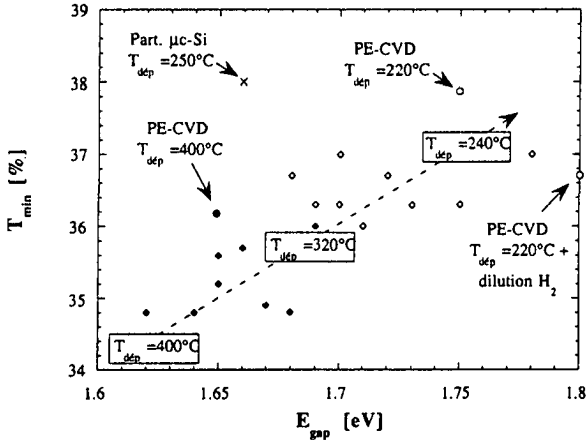


Figure 3.2: Tendence entre la valeur mesurée T_{min} de différents échantillons a-Si:H et la largeur de la bande interdite E_{gap} obtenue à partir de la méthode de Tauc (les ronds symbolisent les couches déposées par PE-CVD, les losanges celles obtenues par filament chaud). En plein nous avons représentés les couches déposées avec $T_{dep} > 320^{\circ}\text{C}$ et en vide celles déposées avec $T_{dep} < 320^{\circ}\text{C}$. La couche partiellement $\mu\text{c-Si}$ a été, quant à elle, obtenue par filament chaud avec $T_{dep} = 250^{\circ}\text{C}$. Dans le cas des couches déposées par filament chaud, nous observons très nettement que plus E_{gap} est faible, plus la couche est dense (car T_{min} diminue).

3.1.2. Absorption dans la bande interdite, $E < E_{gap}$

Dans le cas du silicium cristallin (c-Si), on peut considérer que le coefficient d'absorption α est pratiquement nul pour des énergies $E < E_{gap}$; en effet, il n'y a pas d'état localisé à l'intérieur de la bande interdite, à l'exception de ceux dus à la présence d'impuretés et des éventuels défauts du réseau (dislocations, interstices). En ce qui concerne le silicium amorphe, la situation est différente. On constate en effet que la valeur du coefficient d'absorption α mesuré à l'intérieur de la bande interdite peut être relativement élevée, sans que l'on puisse toutefois la détecter par spectrophotométrie. Cette absorption est due premièrement à la déformation du réseau (déviation de l'angle de liaison et de la distance interatomique par rapport aux valeurs idéales de la structure cristalline) et deuxièmement aux liaisons pendantes qui ne sont pas saturées par un atome d'hydrogène. La figure 3.3 illustre la représentation classique de la densité d'états $N(E)$ à l'intérieur de la bande interdite du a-Si:H. Les queues de la bande de valence et de conduction, caractérisées respectivement par E_v^0 et E_c^0 , sont attribuées à la déformation du réseau, tandis que les états dits profonds sont dus aux liaisons pendantes. Dès lors, la détermination de la densité d'états $N(E)$ à l'intérieur de la bande interdite revient à évaluer le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ pour $E < E_{gap}$. Cependant, la détermination de $\alpha(E)$ à partir d'une mesure directe telle que la spectrophotométrie n'est pas

réalisable, car l'absorbance des échantillons de bonne qualité est extrêmement faible ($\alpha d \approx 1$). Il existe par contre quelques méthodes dites indirectes dont la sensibilité en absorbance se situe entre 0.1 et 1. Dans ce qui suit, nous allons analyser deux d'entre elles et présenter, sur la base d'observations expérimentales, que les résultats obtenus pour le a-Si:H doivent être considérés avec précaution.

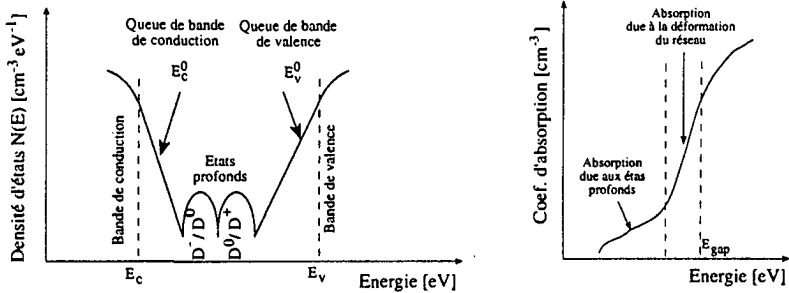


Figure 3.3: A gauche, représentation classique de la densité d'états $N(E)$ à l'intérieur de la bande interdite. A droite, courbe d'absorption d'une couche standard a-Si:H que l'on obtient par PDS afin d'illustrer la contribution des différentes imperfections, c'est-à-dire les liaisons pendantes et la déformation du réseau.

Spectroscopie à déflexion photothermique (PDS)

La spectroscopie à déflexion photothermique, appelée PDS, consiste à illuminer un échantillon avec une lumière monochromatique et de mesurer l'échauffement produit par la partie absorbée.⁵⁵ L'échauffement est détecté en mesurant la déflexion d'un faisceau laser rasant la surface de l'échantillon, déflexion causée par le changement de l'indice de réfraction du milieu dans lequel est placé l'échantillon [annexe A2.2].

L'avantage de PDS, qui se base sur une mesure relative de la déflexion du faisceau laser, est de pouvoir déterminer de manière absolue $\alpha(E)$. Bien que le coefficient d'absorption soit correctement évalué par PDS, il n'en va pas de même en ce qui concerne l'évaluation de la densité de défauts N_D . Une solution consiste à utiliser la relation

$$N_D = c \cdot \alpha^{1.2\text{eV}}$$

où $\alpha^{1.2\text{eV}}$ est le coefficient d'absorption déterminé à 1.2 eV ($\lambda = 1030\text{nm}$) et c la constante de proportionnalité.⁵⁶ Tout au long de ce travail, on donnera la valeur de $\alpha^{1.2\text{eV}}$ plutôt que N_D , ceci afin d'éventuellement pouvoir comparer nos valeurs avec celles publiées par d'autres groupes de recherche sans qu'il y ait une confusion dans le choix de l'évaluation de la densité de défauts.

Un autre inconvénient de PDS réside dans le fait que le spectre d'absorption, dans la région des états profonds, dépend fortement de l'épaisseur des échantillons (fig. 3.4). Cette dépendance est due à la présence d'un grand nombre de défauts à la surface et à l'interface entre le substrat et la couche a-Si:H.⁵⁷ Il est cependant possible, à partir d'un modèle relativement simple de la distribution de la densité de défauts à travers la couche, de séparer la contribution des défauts provenant de la surface et de l'interface de ceux du *bulk*, ceci pour autant que l'on dispose d'échantillons d'épaisseurs différentes mais déposés dans des conditions identiques.⁵⁸ La densité totale peut s'écrire de la manière suivante:

$$N_D^{tot} = N_{bulk} \cdot d + N_s,$$

Pour cela, il suffit de reporter la densité totale en fonction de d^{-1} ; la densité *bulk* sera donnée par la valeur de l'abscisse à l'origine, tandis que la densité due aux états de surface/interface sera donnée par la pente de l'éventuelle droite. Notons toutefois que cette méthode permet de mettre en évidence qualitativement une variation de N_s , par contre la détermination de la densité *bulk* N_{bulk} est sujette à une grande imprécision.

Hormis le problème de l'incertitude de l'évaluation de la densité de défauts du *bulk*, on s'aperçoit que cette solution comporte plusieurs inconvénients. Tout d'abord, pour déterminer N_{bulk} d'une couche il faut, pour chaque paramètre de dépôt que l'on désire étudier, réaliser une série en épaisseur (typiquement entre 3 et 5 couches). Ensuite, lorsque l'épaisseur de l'échantillon est plus faible que $1\mu\text{m}$, il y a une relativement forte dispersion des valeurs mesurées. Cette dispersion est principalement due au fait que la densité des défauts de l'interface n'est pas constante suivant le nettoyage du substrat et les conditions initiales de la croissance de la couche.⁵⁸

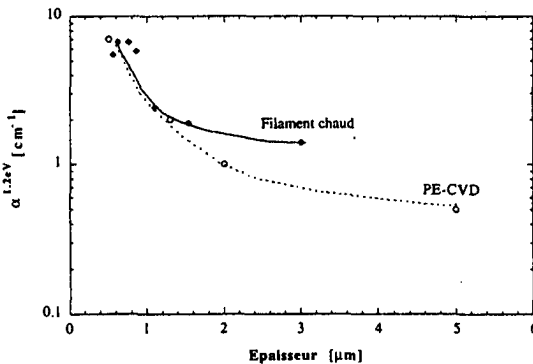


Figure 3.4: Illustration de la dépendance en épaisseur du coefficient d'absorption mesuré à 1.2 eV par PDS dans le cas d'une série a-Si:H déposée par filament chaud ($T_{\text{dép}} = 320^\circ\text{C}$) et d'une autre obtenue par PE-CVD ($T_{\text{dép}} = 220^\circ\text{C}$).

A partir de la figure 3.4, on observe que lorsque l'épaisseur augmente, les couches déposées par PE-CVD présentent une densité de défauts moindre que celles obtenues par filament chaud. Pourtant, et nous le verrons plus tard, les propriétés électriques sont pratiquement équivalentes dans les deux cas. Il est possible que la présence de microvides dans le matériau obtenu par filament chaud puisse augmenter la densité de défauts sans en altérer les propriétés électriques.

Au vu des inconvénients susmentionnés, nous nous sommes contentés d'utiliser PDS comme détecteur de mauvais échantillons. Nous considérons comme mauvais les échantillons dont la valeur de l'énergie de Urbach E_0 (annexe A.2.2) est supérieure à 50 meV, critère adopté par certains groupes et qui, jusqu'à présent, s'est révélé suffisamment fiable. Par contre, il est difficile d'observer une corrélation entre E_0 et $\alpha^{1.2eV}$, comme l'illustre la figure 3.5. Ceci est principalement dû aux états à la surface et à l'interface qui contribuent plus ou moins fortement à l'absorption mesurée par PDS. On peut envisager de réduire cette contribution en comparant uniquement les échantillons de même épaisseur, et en admettant que les densités d'états de surface et d'interface sont constantes.

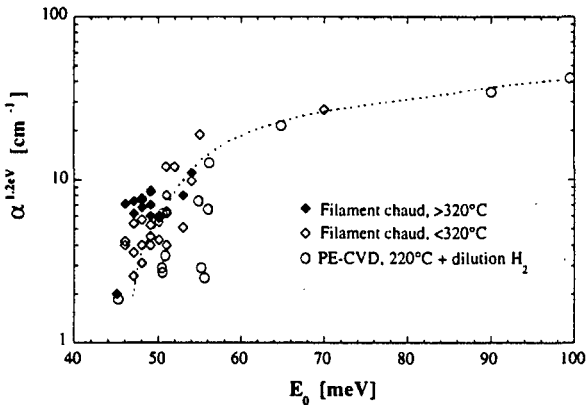


Figure 3.5: Tendance reliant le coefficient d'absorption α mesuré à 1.2 eV par PDS et l'énergie d'Urbach E_0 . On remarque que pour $E_0 < 50$ meV, qui est habituellement considéré comme acceptable, il est possible d'obtenir toute une gamme de valeurs différentes pour $\alpha^{1.2eV}$ (épaisseur des échantillons comprise entre 1 et 2 μm).

Méthode du photocourant constant (CPM)

Tout comme PDS, la détermination du coefficient d'absorption $\alpha(E)$ par la méthode du photocourant constant, appelée CPM,⁵⁹ est une technique indirecte. CPM est basé sur le fait que la photoconductivité du a-Si:H intrinsèque σ_{ph} est reliée au taux de génération G par la relation:

$$\sigma_{ph} \sim G^\gamma$$

où γ est appelé facteur de Rose,⁶⁰ dont la valeur est typiquement comprise entre 0.5 et 1. La génération G_λ est donnée par

$$G_\lambda = \frac{1}{d} \Phi_\lambda \eta (1 - R_\lambda) [1 - \exp(-\alpha_\lambda d)]$$

avec Φ_λ le flux de photons de longueur d'onde λ et η le rendement quantique. Lorsque l'absorption est faible, c'est-à-dire que ce $\alpha_\lambda d < 1$, nous obtenons:

$$\sigma_{ph} \sim (\alpha_\lambda \Phi_\lambda)^\gamma$$

Cependant, le facteur γ peut varier avec la génération (donc le flux). L'idée proposée par Vanecek est de conserver le photocourant σ_{ph} constant (en ajustant le flux Φ_λ) de façon à éliminer le facteur γ . De cette manière, le coefficient d'absorption relatif (par rapport à α_0), en fonction de la longueur d'onde, dépendra uniquement du flux:

$$\frac{\alpha_\lambda}{\alpha_0} = \frac{\Phi_0}{\Phi_\lambda} \Leftrightarrow \gamma = c^{ste} \forall \lambda \in [\lambda_{min}; \lambda_{max}] \quad (2.1)$$

Contrairement à PDS, cette technique donne un résultat relatif, mais par contre elle est reconnue pour être capable d'analyser la partie la moins défectueuse de la couche, c'est-à-dire le *bulk*. Pour obtenir un spectre en valeur absolue, on peut procéder de différentes manières. La plus courante est de superposer les spectres PDS et CPM dans le domaine de Urbach, ou alors d'utiliser un spectre de transmission (fig. 3.6).

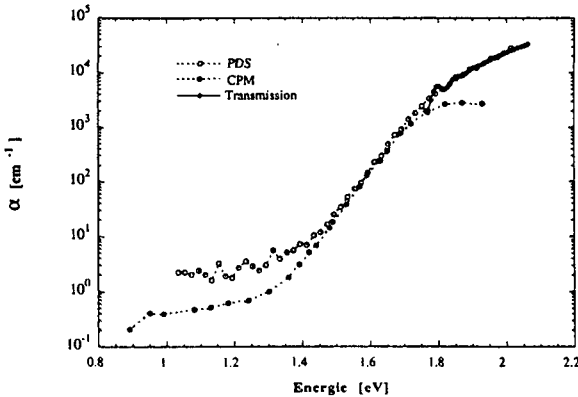


Figure 3.6: Exemple de spectres d'absorption déduit de PDS, CPM et de la transmittance, pour une couche déposée par filament chaud avec $T_{dép} = 400^\circ\text{C}$. On constate que PDS donne effectivement une valeur absolue de α , car dans le domaine $E > E_{gap}$, la courbe PDS est juxtaposée à celle évaluée à partir de la transmittance.

La figure 3.7 représente, en fonction de l'épaisseur, la valeur $\alpha^{1.2eV}$ déterminée par CPM pour deux échantillons de bonne qualité, l'un déposé par PE-CVD et l'autre par filament chaud. Tout d'abord, nous remarquons qu'effectivement la valeur $\alpha^{1.2eV}$ est plus faible que celle déterminée par PDS (d'après la fig. 3.4) et de plus elle ne dépend pratiquement pas de l'épaisseur de l'échantillon, ce qui semble confirmer que l'on mesure bien la partie *bulk* du matériau et que les états de la surface et de l'interface n'influencent pas l'absorption mesurée par CPM. De plus, nous constatons une fois encore que le matériau obtenu par filament chaud présente, à l'état initial, une densité de défauts plus élevée que celle du a-Si:H déposé par PE-CVD. Cette constatation a également été observée par M. Vanecek concernant les couches plus stables déposées par Mahan (NREL), ainsi que par Papadopoulos *et al.*¹⁶

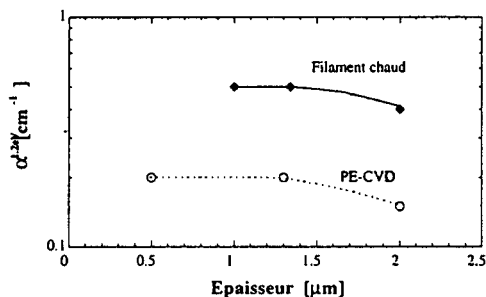


Figure 3.7: Comparaison du coefficient d'absorption mesuré à 1.2 eV par CPM entre des échantillons déposés par PE-CVD et par filament chaud.

Le fait que CPM ne soit pas sensible à l'épaisseur semble confirmer qu'elle soit une bonne solution quant à la détermination du coefficient d'absorption α du a-Si:H. Cependant, Mettler *et al.* ont montré que dans certains cas les conditions que doit satisfaire CPM ne sont pas remplies, notamment en ce qui concerne le facteur γ .⁶¹ Lorsque nous avons introduit brièvement les bases de CPM, nous avons insisté sur le fait de devoir maintenir le photocourant constant afin d'éliminer le facteur γ dans le rapport α_1 / α_0 . Cela signifie que la relation (2.1) est correcte si le facteur γ est constant pour toute la gamme de longueurs d'ondes dans laquelle on effectue la mesure. D'après A. Mettler, lorsque le matériau a-Si:H déposé par PE-CVD est faiblement dopé au bore, cette condition n'est pas remplie, comme l'illustre la figure 3.8 (graphe de droite). Pour certains matériaux obtenus par filament chaud, nous avons également décelé quelques cas présentant une anomalie similaire (graphe de gauche de la fig. 3.8). Le point commun entre ces échantillons est le fait que tous les deux sont purement intrinsèques, c'est-à-dire que le niveau de Fermi est placé au milieu de la bande interdite, contrairement aux couches *standard* a-Si:H déposées PE-CVD, qui eux sont

légèrement de type <n>. Lorsque les échantillons non dopés présentent un caractère légèrement extrinsèque (de type <n>), la condition

$$\gamma = c^{3\alpha} \quad \forall \lambda \in [\lambda_{\min}; \lambda_{\max}] \quad (2.2)$$

est généralement satisfaite, et par conséquent la valeur $\alpha(E)$ déterminée à partir du spectre CPM peut être considérée comme étant correcte. Par contre, pour des échantillons purement intrinsèques, il est indispensable de préalablement vérifier que la condition (2.2) soit remplie pour une génération fixée.

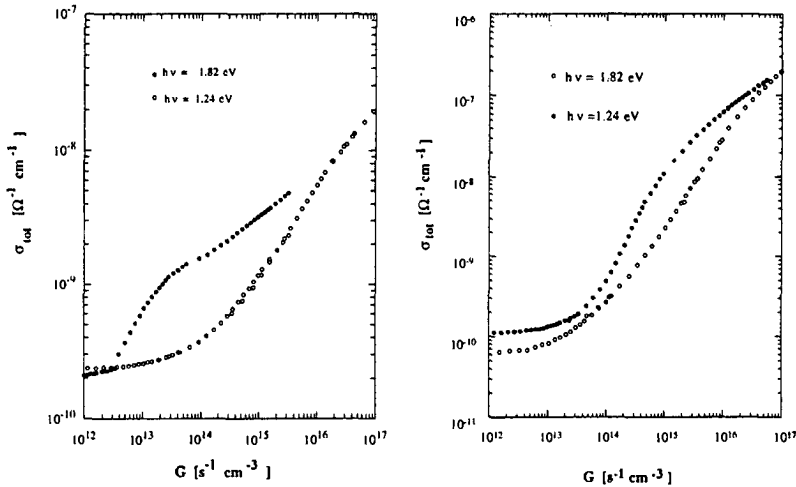


Figure 3.8: Illustration de deux cas dont le facteur γ dépend de la longueur d'onde; à gauche il s'agit d'une couche déposée par filament chaud ($T_{dep} = 400^{\circ}C$), à droite le cas d'un échantillon PE-CVD légèrement dopé au bore. Les deux échantillons sont de type purement intrinsèque, c'est-à-dire que le niveau de Fermi est localisé au milieu de la bande interdite.

Le problème de la validité de la condition (2.2) ne constitue pas l'unique inconvénient de CPM quant à l'utilisation de la densité de défauts comme critère de qualité du a-Si:H. Tout d'abord, lorsque l'échantillon est relativement mince ($< 1\mu m$), l'évaluation de $\alpha(E)$ est perturbée par la présence d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la couche a-Si:H (phénomène qui a lieu justement lorsque l'absorbance est faible, soit pour $E < E_{gap}$). Toutefois, Vanecek *et al.* ont montré qu'il est possible d'éliminer les interférences en effectuant simultanément une mesure de transmittance et de la mesure CPM,⁶² cependant, cette méthode est assez délicate au niveau de la détection de la transmittance, ce qui augmente considérablement le temps d'une mesure (plusieurs heures).

Un autre inconvénient de l'évaluation de la qualité du a-Si:H uniquement à partir de la densité de défauts est le fait que la collection des porteurs photogénérés à l'intérieur de la cellule solaire dépend non seulement du temps de recombinaison

$$\tau^{rec} \propto \frac{1}{N_D}$$

mais également de la mobilité des porteurs; la cellule est finalement caractérisée par la longueur de collection l_{coll} donnée par:

$$l_{coll} = F\mu\tau$$

où F est le champ électrique interne créée par les couches dopées (voir paragraphe 3.3) et μ la mobilité des porteurs libres. Cela signifie qu'il est nécessaire d'évaluer μ à partir d'une autre mesure (comme par exemple avec la technique dite du temps de vol ⁶³). Ces différents inconvénients relatifs à la densité de défauts déduite du spectre d'absorption CPM, ainsi que du manque d'informations au point de vue du transport électrique, nous ont contraint à adopter un autre critère de qualité du a-Si:H, que nous allons décrire dans le prochain paragraphe et qui repose essentiellement sur des mesures électriques.

3.1.3 $\mu^0\tau^0$ comme indicateur de qualité du a-Si:H

Il existe une multitude de mesures électriques que l'on peut effectuer sur un échantillon a-Si:H et chacune d'elles donne un résultat qui dépend généralement des conditions expérimentales. La question est de savoir si la valeur mesurée est propre au matériau, et dans ce cas il n'est pas utile de préciser la manière dont on a réalisé la mesure; de plus il sera possible de comparer les valeurs obtenues avec celles publiées par les autres groupes de recherche. Par contre, si la valeur du paramètre mesuré dépend des conditions de mesures, il faut être à chaque fois persuadé que celles-ci soient équivalentes pour les différents échantillons, afin qu'on puisse les comparer; dans le cas contraire, il faut déterminer des règles de conversion. Nous voulons montrer que la photoconductivité σ_{ph} (dont la valeur est déterminée par les porteurs majoritaires) ne suffit pas à elle seule pour caractériser le a-Si:H, sauf dans quelques cas particuliers; par contre en combinant σ_{ph} à une mesure de longueur ambipolaire L_{umb} (qui décrit le transport des porteurs minoritaires), il est possible d'obtenir un nouveau paramètre nommé $\mu^0\tau^0$ qui ne dépend pratiquement pas des conditions expérimentales.⁹

Photoconductivité σ_{ph}

Dans son principe, la photoconductivité est une grandeur relativement facile à déterminer; il suffit en effet de mesurer la résistance électrique du matériau sous une illumination donnée. Pour ce faire, nous avons tout d'abord besoin de contacts électriques; ceux-ci sont généralement deux électrodes coplanaires de géométrie définie; le matériau formant les électrodes est en principe de l'aluminium afin de garantir un contact ohmique (d'autres utilisent également le chrome). En ce qui concerne la source lumineuse, le problème pratique consiste à définir les conditions expérimentales, et plus précisément la puissance et le spectre de la source. Etant donné que le matériau étudié dans le présent travail est destiné à une utilisation photovoltaïque, il semble tout naturel de déterminer la photoconductivité à partir d'une source proche de celle du Soleil. Cependant, le choix d'une telle source présente l'inconvénient majeur que le coefficient d'absorption α_λ du a-Si:H pour la gamme de longueurs d'ondes dont est composé un tel spectre n'est pas constant (fig. 3.9); par conséquent la génération des paires électron-trou n'est pas uniforme à l'intérieur de la couche a-Si:H et dépend fortement de l'épaisseur de l'échantillon, selon la relation:

$$G_\lambda = \frac{1}{d} \cdot \Phi_\lambda \cdot \eta \cdot (1 - R_\lambda) \cdot [1 - \exp(-\alpha_\lambda \cdot d)]$$

La photoconductivité σ_{ph} , sous une illumination solaire AM1.5, sera donc donnée par

$$\sigma_{ph}^{AM1.5} = q \cdot \int_{AM1.5} G_\lambda \cdot (\mu_n \tau_n^R + \mu_p \tau_p^R) \cdot d\lambda \quad (2.3)$$

où μ représente la mobilité de chacun des porteurs (électrons et trous) et τ^R le temps de recombinaison.

Il apparaît donc plus judicieux d'utiliser une source monochromatique et de choisir la longueur d'onde de telle façon que la génération soit uniforme; on peut définir la condition d'uniformité par la relation:

$$\alpha \cdot d \approx 1$$

ce qui correspond à une atténuation de l'intensité transmise d'env. 60%; cette définition n'est toutefois pas exclusive, c'est-à-dire qu'une atténuation même de 80 ou 90% ne produit pas d'effets notables sur la mesure. A une longueur d'onde de 633nm (laser de type HeNe), le coefficient d'absorption α du a-Si:H se situe entre $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire que la condition d'uniformité est remplie lorsque l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à $0.7 \mu\text{m}$, alors que cette épaisseur est d'env. $1.5 \mu\text{m}$ pour une longueur d'onde de 647nm ($\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Cependant, en mesurant des échantillons de $1.5 \mu\text{m}$ avec deux lasers différents, l'un émettant à 633nm (HeNe) et l'autre à 647nm (Ar), nous avons obtenu des résultats comparables, c'est pourquoi nous pouvons sans autre élargir le domaine de la

condition d'uniformité, c'est-à-dire d'accepter une atténuation de l'intensité transmise jusqu'à 90%.

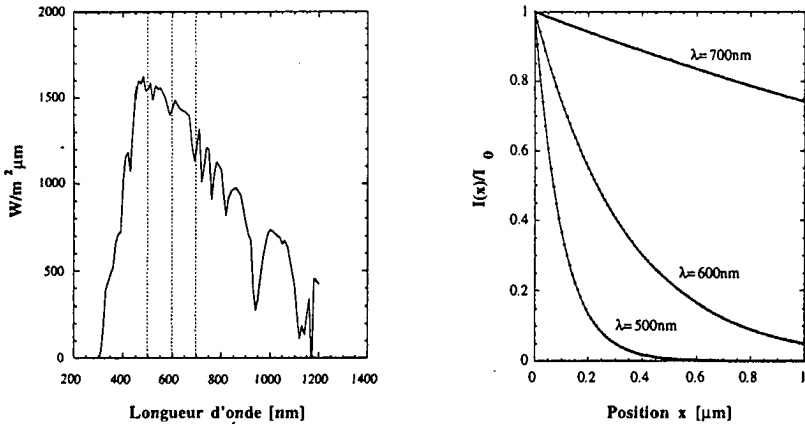


Figure 3.9: A gauche, représentation du spectre de type AM1.5 qui est considéré comme la source standard pour la mesure des performances des cellules solaires. A droite, illustration du profil de l'intensité lumineuse, pour différentes longueurs d'ondes, à l'intérieur d'une couche a-Si:H standard de $1\mu\text{m}$, selon la fonction $I(x)=I_0\exp(-\alpha_\lambda x)$.

Si l'on connaît le type de porteurs majoritaires (les électrons n ou les trous p), le matériau est dès lors caractérisé par le produit $\mu\tau$ évalué à partir de

$$\mu_{n,p} \tau_{n,p}^R = \frac{\sigma_{ph}}{q \cdot G_\lambda}$$

La question est de savoir si le produit $\mu\tau$ est un paramètre du matériau uniquement, ou si la valeur déterminée expérimentalement dépend des conditions de mesures. En se basant sur le modèle de la recombinaison monomoléculaire des porteurs libres (qui sont principalement les électrons et les trous photogénérés) par les défauts profonds N_D , on s'aperçoit que le temps de capture de chacun des porteurs est relié aux fonctions d'occupation f^0 , f^+ , f^- des défauts profonds par

$$\tau_n^R = \frac{1}{v_{th} \cdot N_{th} \cdot \sigma_n^0 \cdot f^0 + v_{th} \cdot N_{th} \cdot \sigma_n^+ \cdot f^+}$$

$$\tau_p^R = \frac{1}{v_{th} \cdot N_{th} \cdot \sigma_p^0 \cdot f^0 + v_{th} \cdot N_{th} \cdot \sigma_p^- \cdot f^-}$$

où v_{th} vitesse thermique, et σ_n^0 , σ_p^0 , σ_n^+ , σ_p^- les différentes sections efficaces de capture des défauts profonds.⁶⁴ Ces fonctions d'occupation dépendent des conditions expérimentales, et notamment de l'illumination qui influence la position du niveau de Fermi (ou plus précisément des quasi-niveaux de Fermi). L'idée proposée par N. Beck *et al.* a été d'introduire une mesure des porteurs minoritaires (mesure de la longueur ambipolaire L_{amb} par SSPG⁶⁵) afin d'éliminer la dépendance du produit $\mu\tau$ des fonctions d'occupation. En combinant la relation (2.3) dans le cas monochromatique (c'est-à-dire sans l'intégral) avec celle de la longueur ambipolaire L_{amb} donnée par

$$L_{amb}^2 = \frac{kT}{q} \cdot \frac{\mu_n^0 \cdot \tau_n^R \cdot \mu_p^0 \cdot \tau_p^R}{\mu_n^0 \cdot \tau_n^R + \mu_p^0 \cdot \tau_p^R} \cdot C$$

Nous obtenons

$$\mu^0 \tau^0 = \frac{\sigma_{ph}}{q \cdot G} \cdot \frac{1}{z}$$

qui est une expression relativement proche de celle du produit $\mu\tau$ déduit de la photoconductivité, à la différence près que l'on a introduit un terme correcteur z^{-1} dont la fonction est de justement compenser l'effet de la position du niveau de Fermi sur le produit $\mu\tau$. Ce facteur z est donné par

$$z = \left(\frac{\sigma_n^0}{\sigma_n^+} \cdot \frac{1}{b} + 1 + \frac{\sigma_p^0}{\sigma_p^-} \cdot b \right) \quad \text{et} \quad b = \frac{L_{amb}^2 \cdot q^2 \cdot G}{k \cdot T \cdot \sigma_{ph} \cdot C}$$

où C est une grandeur que l'on peut déterminer expérimentalement pour chaque échantillon (la valeur de C est comprise entre 1 et 2, mais tend vers 2 à l'état saturé); de plus, il apparaît différents rapports de sections efficaces de captures (σ_n^0 / σ_n^+ et σ_p^0 / σ_p^-). La valeur de ces rapport est un sujet encore controversé, puisque d'après la littérature elle peut être comprise entre 1.8 et 100; toutefois, N. Beck a évalué, sur la base d'analyses effectuées sur des échantillons faiblement dopés, que $\sigma_n^0 / \sigma_n^+ = \sigma_p^0 / \sigma_p^- = 50$.

Le paramètre b est, quant à lui, une grandeur qui nous informe de la position du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande interdite, c'est-à-dire qu'il nous permet de définir le caractère intrinsèque ou extrinsèque d'un échantillon selon les définitions suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{extrinsèque type n} & b > \frac{\sigma_p^-}{\sigma_p^0} \approx 50 \\ \text{extrinsèque type p} & b < \frac{\sigma_n^0}{\sigma_n^+} \approx \frac{1}{50} \\ \text{purement intrinsèque} & \frac{1}{50} = \frac{\sigma_n^0}{\sigma_n^+} < b < \frac{\sigma_p^-}{\sigma_p^0} \approx 50 \end{array}$$

Bien entendu, ces définitions ne donnent qu'une idée qualitative du caractère intrinsèque ou extrinsèque du matériau, puisqu'elles dépendent des valeurs incertaines de σ_n^0 / σ_n^+ et

σ_p^0 / σ_p^- . En règle générale, la plupart des échantillons non dopés obtenus par PE-CVD sont légèrement du type n, donc le niveau de Fermi est placé légèrement au-dessus du milieu de la bande interdite (fig. 3.10). Par contre, le dépôt par filament chaud permet d'obtenir des matériaux purement intrinsèques et de bonne qualité sans dopage de compensation (micro-dopage).

Selon la valeur du paramètre b, on évalue dès lors $\mu^0 \tau^0$ à partir des relations

$$\begin{array}{ll} \text{Type n:} & b > \frac{\sigma_p^-}{\sigma_p^0} & \mu^0 \tau^0 \approx L_{amh}^2 \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{q}{kT} \cdot \frac{\sigma_p^-}{\sigma_p^0} \\ \text{Intrinsèque:} & \frac{\sigma_n^0}{\sigma_n^+} < b < \frac{\sigma_p^-}{\sigma_p^0} & \mu^0 \tau^0 \approx \frac{\sigma_{ph}}{q \cdot G} \\ \text{Type p:} & b < \frac{\sigma_n^0}{\sigma_n^+} & \mu^0 \tau^0 \approx L_{amb}^2 \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{q}{kT} \cdot \frac{\sigma_n^+}{\sigma_n^0} \end{array}$$

On remarque que dans le cas de couches purement intrinsèques, il suffit de mesurer correctement la photoconductivité pour obtenir $\mu^0 \tau^0$. Cette simplification sera d'ailleurs fort utile, car il s'avère qu'en principe le a-Si:H, une fois vieilli, se trouve dans un état purement intrinsèque, ce qui facilite l'évaluation de $\mu^0 \tau^0$ (fig. 3.10).

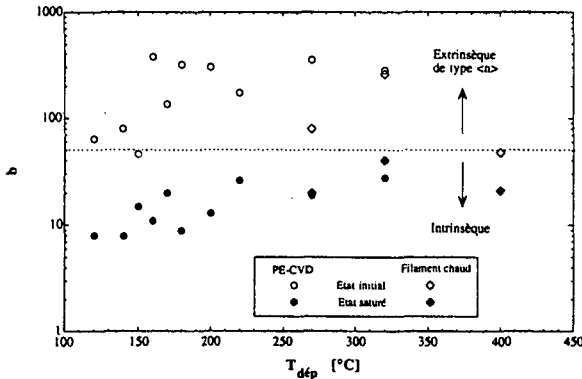


Figure 3.10: Valeur du paramètre b pour différents échantillons (dépôtés par PE-CVD et par filament chaud) en fonction de la température de dépôt $T_{dép}$. La limite qui définit le caractère intrinsèque ou extrinsèque est donnée par le rapport des sections efficaces, qui se situe autour de 50.⁹ Remarquons que les échantillons déposés par PE-CVD à basse température ($T_{dép} < 160^\circ\text{C}$) ont un caractère sensiblement intrinsèque; la raison est due au fait que ces échantillons sont de médiocre qualité ($\mu^0 \tau^0 < 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$), caractérisée principalement par une forte densité de défauts à l'intérieur de la bande interdite. Par conséquent, cette densité élevée de défauts force le niveau de Fermi à être localisé au centre de la bande interdite. Dans le cas des échantillons déposés par filament chaud, nous avons également obtenu des matériaux de type intrinsèque à l'état initial, avec cependant de bonnes propriétés opto-électriques ($\mu^0 \tau^0 > 2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$ et $E_{gap} < 1.7 \text{ eV}$).

3.1.4 Caractérisation électrique de l'état initial

Nous entendons par *état initial*, l'état dans lequel se trouve l'échantillon après le dépôt, une fois recuit; la procédure de recuit consiste à maintenir l'échantillon durant 90 min à 200°C, puis de le refroidir à 1-2°C/min, le tout étant effectué sous une faible pression d'azote afin d'éviter une oxydation excessive de la couche. Bien qu'il n'y ait pas une corrélation évidente entre l'état initial et la stabilité du a-Si:H, nous partons tout de même du principe que seul un bon échantillon a une chance d'être plus stable. Autrement dit, si nous définissons un critère quantitatif de stabilité sur la base d'un paramètre (par ex. $\mu^0\tau^0$), il faut qu'à l'état initial la valeur de ce paramètre soit supérieure à celle imposée par le critère de stabilité, cela en admettant que tout matériau a-Si:H se dégrade plus ou moins. L'obtention de matériaux présentant de bonnes propriétés électriques se base sur l'optimisation du procédé de fabrication, soit la recherche expérimentale des valeurs des différents paramètres tels que la température du substrat et celle du filament, la pression, le flux des gaz, la distance entre le filament et le substrat etc. En premier lieu, nous pouvons tenter d'optimiser le procédé en se basant sur les résultats publiés par les autres groupes de recherche; cependant, force est d'admettre que les différences entre chaque système de dépôt ne permettent généralement pas la reproduction d'un échantillon en appliquant le même jeu de paramètres. C'est pourquoi l'étape de l'optimisation est particulière à chaque système dépôt, ce qui est également le cas des procédés par PE-CVD. Dans ce qui va suivre, nous n'allons pas présenter une telle étude systématique de l'obtention de bons matériaux; par contre, nous désirons mettre en évidence quelques tendances technologiques quant à la possibilité de réduire la température de dépôt tout en conservant de bonnes propriétés électriques du a-Si:H. Cette démarche est motivée par notre volonté de pouvoir réaliser une cellule solaire à température de dépôt raisonnable, c'est-à-dire en dessous de 300°C. Il faut toutefois mentionner que la validité des résultats repose principalement sur deux notions: celle de la marge d'erreur sur la mesure du paramètre de qualité ($\mu^0\tau^0$ dans notre cas) et celle de la reproductibilité du procédé de fabrication.

Contact ohmique

Comme nous l'avons déjà mentionné lors de la description de la photoconductivité, il est nécessaire que le contact électrique des électrodes utilisées pour la mesure soit ohmique. On s'assure qu'un contact est bel et bien de type ohmique lorsque la résistance électrique R_{el} ne dépend pas de la tension appliquée U_{el} . Dans le cas contraire, cela signifie qu'il y a une barrière de potentiel que les charges électriques doivent franchir; cette barrière sera d'autant plus faible que la tension électrique U_{el} appliquée aux électrodes sera élevée, ce qui signifie qu'il est possible de se placer dans une région considérée comme ohmique en augmentant la tension U_{el} . On utilise généralement des électrodes en aluminium (déposées par PVD), qui dans la majorité des cas nous permettent effectivement d'obtenir des contacts ohmiques; il faut

cependant procéder à un recuit à env. 180°C sous vide ou sous une faible pression d'un gaz inerte (typiquement de l'azote ou de l'argon).

Toutefois, nous avons constaté quelques cas d'échantillons déposés par PE-CVD où le contact présente une déviation de l'ohmicité, comme le montre la figure 3.11 (courbe de gauche). L'origine de cette déviation de l'ohmicité du contact provient généralement de la couche d'oxyde présente à la surface du a-Si:H.⁶⁶ D'ailleurs, en effectuant une attaque chimique à base d'acide fluorhydrique (HF dilué à 2%) avant d'évaporer l'aluminium, le contact est tout à fait ohmique (courbe de droite de la fig. 3.11).

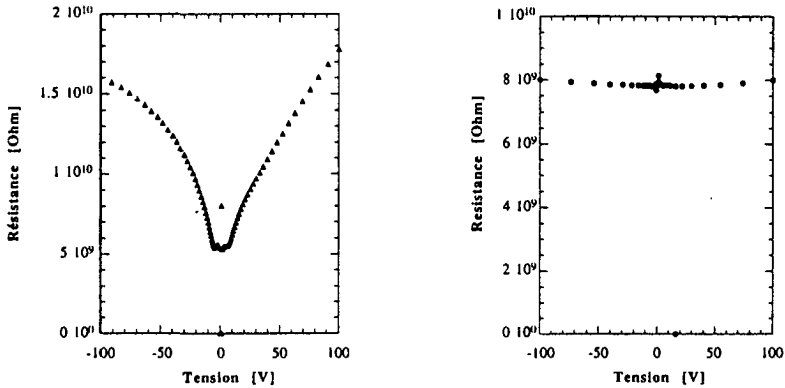


Figure 3.11: A gauche, illustration d'un cas de contact non-ohmique; à droite, effet d'une attaque avec de l'acide HF 2% (30s) avant l'évaporation du contact Al. La couche d'oxyde à la surface ayant ainsi été enlevée, le contact est dès lors ohmique.

Par conséquent, afin d'éviter la croissance d'une couche d'oxyde trop importante à la surface de nos échantillons, nous effectuons l'évaporation de l'aluminium directement après le dépôt (c'est-à-dire qu'on limite à quelques minutes le temps d'exposition à l'air ambiant). Par contre, si nous devons déposer de nouveaux contacts sur un échantillon qui a été exposé quelques temps à l'air ambiant, il sera impératif de contrôler la qualité des contacts.

Reproductibilité

C'est sur la reproductibilité d'un procédé que reposent toutes les mises en évidence des diverses tendances technologiques ainsi que les interprétations qui en découlent. Tout au long de ce travail, c'est précisément au manque de reproductibilité que nous nous sommes heurtés. Nous pouvons séparer les échantillons de ce travail en deux principaux groupes: ceux réalisés avec un filament de diamètre $\phi_{fil} = 0.5\text{mm}$ et ceux avec $\phi_{fil} = 0.3\text{mm}$. La différence entre les deux filaments concerne le contrôle de la température, qui, comme nous l'avons décrit au chapitre 2, n'est pas déterminée avec un pyromètre, mais à partir de la puissance électrique

nécessaire pour le chauffer. Dans le cas du filament de 0.3mm de diamètre, nous pouvons mesurer avec une relativement grande précision la puissance électrique ($\pm 1\%$); par contre dans le cas du filament de 0.5mm, nous n'avons pas pu mesurer le courant de manière suffisamment précise, faute d'instruments adéquats. Nous avons donc estimé la température du filament uniquement sur base de la mesure de la tension et de l'estimation théorique de la résistance électrique du filament à partir de ses dimensions géométriques.

Afin d'illustrer le problème de la reproductibilité en fonction du type de filament, nous avons mesuré les valeurs de L_{amb} , b et $\mu^0\tau^0$ d'échantillons réalisés dans des conditions de dépôts différents; pour chacune des conditions particulières, nous avons déposé plusieurs échantillons (entre 3 et 5). L'idée n'est pas d'effectuer une statistique, nous ne possédons d'ailleurs pas assez d'échantillons pour cela, mais de montrer que l'origine du manque de reproductibilité du procédé est imputable à la manière de contrôler la température du filament. A la figure 3.12, nous avons illustré la dispersion des valeurs de L_{amb} , b et $\mu^0\tau^0$ pour 4 conditions de dépôt différentes; les conditions #1, #2 et #3 représentent des situations avec un filament de diamètre $\phi_{fil} = 0.5\text{mm}$, et le cas #4 celle avec $\phi_{fil} = 0.3\text{mm}$.

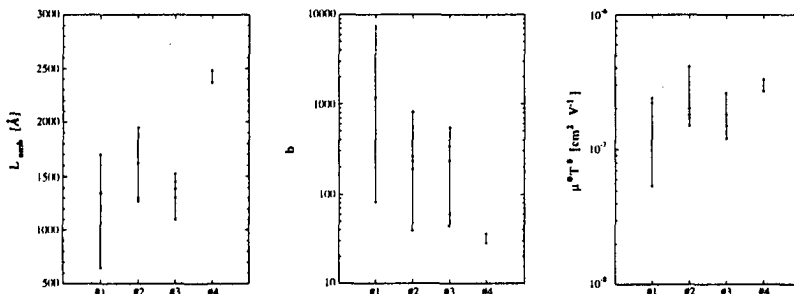


Figure 3.12: Représentation de la dispersion des propriétés électriques de 4 procédés de dépôt différents; les procédés #1, #2 et #3 utilisent un filament de 0.5mm de diamètre, tandis que le procédé de type #4 est réalisé avec un filament $\phi_{fil} = 0.3\text{mm}$.

Nous constatons effectivement que la dispersion des valeurs L_{amb} , b et $\mu^0\tau^0$ dans le cas où l'on utilise un filament de diamètre de 0.5mm est relativement importante, contrairement au cas $\phi_{fil} = 0.3\text{mm}$. Mais il faut remarquer que le diamètre du filament n'est pas la seule cause d'une éventuelle non-reproductibilité du a-Si:H déposé par filament chaud. En effet, en ce qui concerne l'échantillon de type #4, nous avons constaté une influence du temps de stockage du substrat sur les propriétés électriques du a-Si:H. Autrement dit, le temps entre le nettoyage du substrat et son utilisation est un facteur qui peut perturber la reproductibilité de la qualité du a-Si:H. Afin d'illustrer cet effet, nous avons réalisé l'expérience suivante: 4 substrats de type

AF45 ont été nettoyés suivant un procédé standard. Nous avons ensuite effectué 4 dépôts avec les paramètres du type #4 ($T_{dep} = 320^{\circ}\text{C}$ et $\phi_{fil} = 0.3\text{ mm}$).

- Echantillon #5: dépôt réalisé tout de suite après le nettoyage
- Echantillon #6: dépôt réalisé sur un substrat stocké 3 jours dans une boîte
- Echantillon #7: dépôt réalisé sur un substrat à nouveau nettoyé
- Echantillon #8: comme #6

Au tableau 3.1, nous avons reporté les différents paramètres électriques évalués sur les échantillons #5 à #8. De toute évidence, un stockage de quelques jours seulement suffit, dans le cas présent, à considérablement altérer les propriétés du a-Si:H. Cette mise en évidence est particulièrement démonstrative car l'échantillon en question est de type purement intrinsèque, c'est-à-dire que le niveau de Fermi est placé au milieu de la bande interdite. Par conséquent, la moindre contamination va modifier la position de E_F , ce qui est facilement détectable avec la mesure ambiolaire, pour autant que l'échantillon reste suffisamment bon.

Echantillon	$\mu^0 \tau^0$	b	L_{amb}
#5	2.8e-7	46	2090
#6	1.5e-7	510	1120
#7	3.2e-7	100	1900
#8	2.2e-7	1800	1340

Tableau 3.1: Valeurs L_{amb} , b et $\mu^0 \tau^0$ des échantillons dont nous avons varié le conditionnement du substrat avant le dépôt. #5 et #7 ont été réalisés immédiatement après le nettoyage du substrat, alors que pour les cas #6 et #8, nous avons stocké le substrat durant 3 jours dans une boîte hermétique.

3.1.5 Augmentation de la vitesse de dépôt

On peut être amené à devoir augmenter la vitesse de dépôt R du a-Si:H, qui dans un contexte essentiellement économique, permettrait de réduire les coûts de production lors de la fabrication de modules solaires. Dans le cas du dépôt par filament chaud, les solutions techniques permettant d'accroître R sont principalement l'augmentation de la surface du filament S_{fil} ainsi que sa température T_{fil} , la réduction de la distance d entre le substrat et le filament et l'accroissement des flux gazeux.¹⁵ Bien entendu, il est fort probable que l'augmentation de la vitesse de dépôt, en modifiant l'un des paramètres sus mentionnés, va quelque peu influencer la qualité du a-Si:H. Afin d'illustrer les éventuelles effets d'une modification locale des paramètres de dépôt, nous avons effectué l'expérience décrite selon le tableau 3.2, et dans lequel nous avons noté les valeurs de R ainsi obtenues. Nous remarquons qu'il est effectivement possible d'accroître la vitesse de dépôt d'env. 60%, et que le paramètre le plus influent, dans le cas présent, est la distance entre le substrat et le filament.

A la figure 3.13, nous avons reporté l'influence de la vitesse de dépôt sur L_{amb} et $\mu^{0\tau^0}$. Nous constatons qu'une augmentation de 50% de la vitesse de dépôt permet d'obtenir un matériau de relativement bonne qualité ($\mu^{0\tau^0} \approx 2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), et qu'il est tout à fait possible d'améliorer quelque peu la qualité du matériau en optimisant localement les paramètres de dépôt.

	i_{fil} [A]	S_{fil} [cm ²]	d [mm]	Modification	R [Å/s]
A	6.7	1.4	50	-	4.3
B	6.9	1.4	50	T_{fil}	4.6
C	6.9	2	50	S_{fil}	5.1
D	6.9	2	44	d	6.8
E	6.9	2	32	d	7.3

Tableau 3.2: Influence de quelques paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance R . Nous avons donné le courant électrique nécessaire pour chauffer le filament plutôt que la température estimée, ce qui se justifie car on a uniquement modifié la longueur L du filament lorsqu'on a augmenté la surface S_{fil} ($T_{fil} = c^{ste}$ si $i_{fil} = c^{ste}$).

Un autre paramètre de dépôt susceptible d'influencer R est la pression p_{dep} des gaz à laquelle on réalise le procédé; cependant, nous avons constaté, lors de l'optimisation de certains échantillons, qu'une pression au-delà de 0.015 mbar réduisait considérablement les propriétés du matériau. Il faut préciser qu'il est généralement admis que l'augmentation de la pression de dépôt permet d'obtenir des matériaux de type microcristallin, voire même polycristallin.³⁶

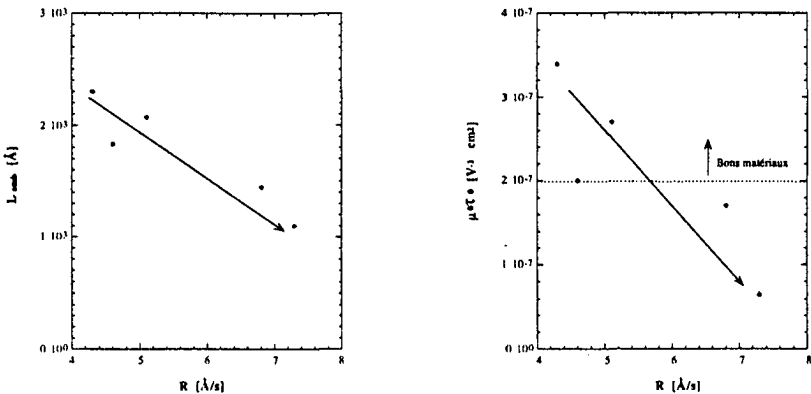


Figure 3.13: Illustration de l'effet de l'augmentation de la vitesse de dépôt R sur L_{amb} et $\mu^{0\tau^0}$. Il faut cependant mentionner que les conditions de dépôt ont été optimisé pour l'échantillon déposé à 4.3 Å/s; il est donc certainement possible d'accroître la qualité des autres couches en effectuant une optimisation locale.

Finalement, on s'aperçoit que les vitesses de dépôt obtenues dans le cadre de ce travail sont similaires à celles publiées par les autres groupes de recherche; toutefois, certains mentionnent des vitesses au-delà de 20Å/s,⁴⁴ mais omettent d'analyser leurs propriétés opto-électriques à l'état saturé. En ce qui concerne la vitesse de dépôt des couches plus stables déposées par filament chaud, elle est comparable à celle obtenue par PE-CVD, comme l'illustre le tableau 3.3.

Technique de dépôt	Filament chaud $T_{\text{dép}}=320^{\circ}\text{C}$ (IMT)	Filament chaud $T_{\text{dép}}=370^{\circ}\text{C}$ (NREL)	PE-CVD 13.56MHz +dilutionH ₂ (USSC)	PE-CVD 70MHz +dilutionH ₂ (IMT)	PE-CVD 140MHz +dilutionH ₂ (IMT)
Vitesse de dépôt [Å/s]	≈3	≈7	<1	≈3	≈8

Tableau 3.3: Comparaison de la vitesse de dépôt de différentes techniques permettant d'obtenir des échantillons a-Si:H plus stables. Notons toutefois que dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas impérativement tenté d'augmenter la vitesse de dépôt, et par conséquent la valeur de 3Å/s doit être prise uniquement à titre indicatif.

3.1.6 Conclusions

Nous avons tout d'abord montré, sur des considérations purement optiques, que les couches déposées par filament chaud semblent être plus denses, pour une température donnée, que celles obtenues par PE-CVD; par contre on constate que la couche déposée par PE-CVD avec dilution H₂, qui, comme nous le verrons plus tard, est plus stable, est également plus dense que la couche dite *standard* (PE-CVD, sans dilution H₂ et $T_{\text{dép}}=220^{\circ}\text{C}$). Cette constatation laisse supposer d'ores et déjà que les couches déposées par filament chaud présentant de bonnes qualités opto-électriques à l'état initial (c'est-à-dire $\mu^0\tau^0 > 2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$) sont certainement plus stables que la couche PE-CVD standard.

Nous avons également constaté que les échantillons déposés par filament chaud semblent contenir, à l'état initial, une densité de défauts plus élevée que celle des couches obtenues par PE-CVD, tant par PDS que par CPM. Nous n'avons pas été en mesure de déterminer l'origine de cette augmentation de la densité de défauts (surface/interface ou *bulk*), cela d'autant plus que le $\mu^0\tau^0$ des bons échantillons déposés par filament chaud est similaire à celui des couches PE-CVD ($\mu^0\tau^0 \approx 4 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$).

3.2 LE VIEILLISSEMENT

Dans le cadre d'une application photovoltaïque, le vieillissement du a-Si:H intrinsèque peut être considéré comme le talon d'Achille des cellules solaires. Découvert en 1977 par STAEBLER et WRONSKI, force est d'admettre qu'après 20 ans de recherches, l'origine de cet effet reste très controversée,⁶⁷⁻⁶⁹ et que seules quelques tendances technologiques semblent apporter une amélioration de l'état saturé du a-Si:H, sans qu'on sache précisément pourquoi. De plus, tous ne sont pas unanimes quant à une relation directe entre le vieillissement de la couche intrinsèque et celui de la cellule solaire. Toutefois, J. Meier *et al.* ont montré, dans le cas de couches <i> de structure microcristalline (qui ne sont pas sujettes à l'effet Staebler-Wronski), que les performances des cellules solaires réalisées avec de telles couches intrinsèques ne subissent pas de modifications lors d'une exposition prolongée à la lumière.⁷⁰ Sur la base de ce résultat important, dans le cas du silicium microcristallin, nous considérerons, pour la suite de ce travail, que plus la couche intrinsèque (de structure amorphe) est stable, plus la cellule l'est également. Bien entendu, il est impératif que les conditions de dépôt de telles couches <i> amorphes soient compatibles avec la technologie de fabrication des cellules solaires, notamment en ce qui concerne la température de dépôt T_{dep} . En effet, si la température est trop élevée, les phénomènes de diffusion des impuretés contenues dans le substrat (sodium) ainsi que celles des couches dopées (phosphore, bore) peuvent contaminer la couche intrinsèque, masquant ainsi la corrélation entre les propriétés de la couche intrinsèque et les performances de la cellule.⁹

Phénoménologie

Comme nous l'avons déjà mentionné, la structure amorphe du a-Si:H est caractérisée par la présence de liaisons atomiques dites faibles, c'est-à-dire que la distance interatomique et l'angle de liaison diffèrent quelque peu des valeurs idéales de la structure cristalline. Ces liaisons faibles, sous l'action d'une illumination ou d'un courant électrique, peuvent se briser et former ainsi des liaisons dites pendantes.⁷¹ Une augmentation de la densité des liaisons pendantes, qui agissent comme centres de recombinaison, va altérer les propriétés électriques du a-Si:H, qui se traduit, entre autres, par une réduction du temps de vie des porteurs libres.⁷² L'origine des mécanismes microscopiques de la formation de nouvelles liaisons pendantes reste un sujet très discuté et il n'est pas de notre ressort de prendre position, car nous désirons non pas expliquer le phénomène du vieillissement, mais plutôt tenter de prouver expérimentalement qu'il existe des matériaux plus stables. Remarquons d'ailleurs que Bube et Redfield sont parvenus à simuler les mesures de vieillissement réalisées par Stutzmann sans aucune considération microscopique du phénomène de vieillissement.⁷³

Si certains groupes de recherche semblent être en mesure d'expliquer quelques particularités du vieillissement du a-Si:H, comme par exemple la cinétique de l'augmentation de la densité de défauts en fonction de la température et de la puissance lumineuse, on n'est par contre absolument pas capable de prédire l'état saturé d'un échantillon sur la base d'un paramètre clé déterminé à l'état initial. C'est pourquoi il est nécessaire que tous les échantillons considérés comme bon à l'état initial (par exemple $\mu^0\tau^0 > 2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) doivent subir un traitement de vieillissement afin de connaître leurs propriétés opto-électriques à l'état saturé. Nous sommes donc amenés au problème délicat de la façon de vieillir une couche a-Si:H.

Problématique expérimentale du vieillissement

Il faut en premier lieu distinguer le vieillissement des couches a-Si:H de celui des cellules solaires. En ce qui concerne les cellules solaires, il existe un procédé de vieillissement adopté par la plupart des groupes de recherche. Ce procédé, considéré comme standard, consiste à exposer la cellule solaire sous une illumination équivalente à 1 soleil (AM1.5), durant 1000 heures, à 50°C. Généralement, cette procédure permet d'atteindre une saturation du rendement de la cellule solaire (fig. 3.15) et la valeur ainsi obtenue peut être comparée à celles publiées par d'autres groupes. Ce standard n'est toutefois pas en mesure de déterminer le comportement des cellules dans des conditions d'utilisation réelles; en effet, les importantes variations journalières et saisonnières d'illumination et de température peuvent considérablement modifier les performances des cellules solaires,⁷⁴ comme l'illustre la figure 3.16.

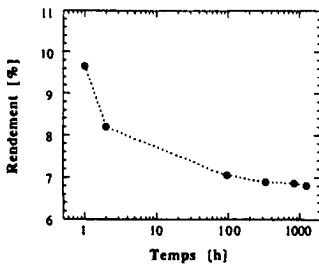


Figure 3.15: Illustration de l'obtention d'une saturation du rendement d'une cellule solaire a-Si:H lors d'un procédé standard de vieillissement.⁷⁵

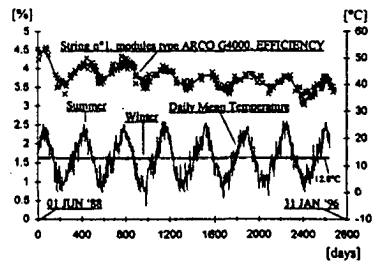


Figure 3.16: Variations saisonnières des performances d'une cellule solaire lors d'une utilisation dans des conditions réelles, selon TISO.⁷⁴

En ce qui concerne l'étude du vieillissement des couches intrinsèques a-Si:H, la principale difficulté consiste tout d'abord à définir la méthode la plus appropriée quant à l'obtention de l'état *vieilli* ou *dégradé*, c'est-à-dire l'état dans lequel se trouve l'échantillon après une exposition prolongée à la lumière. De plus, il est nécessaire de garantir que cet état soit *saturé*, c'est-à-dire que les propriétés opto-électriques ne soient plus modifiées lorsqu'on prolonge l'exposition au-delà d'un certain temps t_{sat} .

On pourrait adopter le même standard que celui appliqué aux cellules solaires, mais du point de vue scientifique le résultat serait peu concluant. Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe traitant de la photoconductivité, le spectre AM1.5 n'est pas absorbé de manière uniforme et ce d'autant plus si l'échantillon est épais (généralement $d \geq 1\mu\text{m}$ si l'on désire réduire les effets des états de surface et d'interface). Bien entendu, de telles inhomogénéités du taux de génération existent dans la cellule solaire lorsqu'on l'illumine avec un spectre solaire, mais elles sont moins prononcées car l'épaisseur de la couche intrinsèque est comprise entre 0.3 et 0.4 μm et que le contact arrière, constitué d'une couche métallique, agit comme réflecteur.

Afin d'augmenter l'uniformité de la génération, et par conséquent l'uniformité de la création de nouveaux défauts dans une couche d'env. $1\mu\text{m}$, on peut utiliser une source émettant dans la région où $\alpha d \approx 1$ et illuminer l'échantillon des deux côtés; de plus, on choisira de préférence l'intensité lumineuse de manière à créer un taux de génération comparable à celui que l'on obtient lorsque la cellule est illuminée sous AM1.5 ($G \approx 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$).

Hormis le problème de la non-uniformité de la génération des porteurs libres, un autre inconvénient de l'utilisation d'un spectre AM 1.5 relève du temps nécessaire pour atteindre l'état *saturé*. En effet, à température ambiante, il faut généralement attendre plusieurs semaines, voire plusieurs mois, avant d'observer éventuellement une saturation des propriétés opto-électriques du matériau.⁷⁶ Ce problème est illustré à la figure 3.17, où l'on a mesuré l'évolution de la photoconductivité durant l'exposition sous une lampe sodium ($\lambda_{\text{max}} \approx 590\text{nm}$, $G \approx 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$) de deux différents échantillons, l'un déposé par filament chaud avec $T_{\text{dep}} = 400^\circ\text{C}$, l'autre déposé par PE-CVD à 220°C sans dilution H_2 . On remarque que les deux courbes présentent des cinétiques différentes; la courbe illustrant l'évolution de l'échantillon obtenu par PE-CVD sature après env. 10 jours, tandis que la photoconductivité de l'échantillon déposé par filament chaud continue à décroître, ceci même au-delà de trois mois. De cette constatation, il convient dès lors de développer de nouvelles méthodes de vieillissement qui permettent d'atteindre l'état *saturé* dans un temps raisonnable.

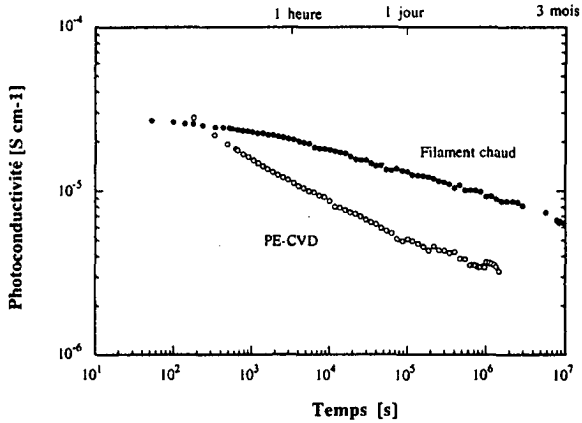


Figure 3.17: Exemple d'un vieillissement avec une source continue (lampe sodium, 500mW/cm^2 , $T_{\text{dégr}} = 50^\circ\text{C}$) de deux couches a-Si:H (épaisseur env. $2\mu\text{m}$), l'une déposée par filament chaud ($T_{\text{dép}} = 400^\circ\text{C}$), l'autre par PE-CVD ($T_{\text{dép}} = 220^\circ\text{C}$). On remarque que la cinétique de la photoconductivité entre l'échantillon déposé par filament chaud et celui obtenu par PE-CVD est très différente; le premier ne semble pas saturé, même au-delà de 3 mois, contrairement à l'échantillon PE-CVD.

3.2.1 Vieillissement à haute température

Plusieurs travaux ont mis en évidence la possibilité de réduire considérablement le temps nécessaire pour atteindre l'état saturé du a-Si:H en augmentant la température de l'échantillon durant le procédé de vieillissement.^{77, 78} Ce phénomène est imputé au fait qu'à haute température (env. 100°C) la vitesse de recuit des défauts est considérablement plus élevée qu'à température ambiante; par conséquent, l'équilibre thermodynamique entre la création de nouvelles liaisons pendantes et la reconstruction de certaines d'entre elles s'effectue plus rapidement.

Depuis lors, cette solution a été adoptée par d'autres afin de comparer quantitativement la densité de défauts N_D et le produit $\mu\tau$ à l'état saturé de différents échantillons.^{79, 80} D'autres encore utilisent le vieillissement à haute température dans le but d'analyser la cinétique de la création de défauts et de l'équilibre thermodynamique du a-Si:H à l'état saturé.^{77, 81, 82}

Afin de mettre en évidence l'éventuel accroissement de la qualité du matériau obtenu par filament chaud, nous avons soumis divers échantillons à un vieillissement effectué à haute température. Cependant, lors des premières tentatives, le produit $\mu\tau$ de certains échantillons déposés par filament chaud n'atteignait pas de façon évidente la saturation, ceci même pour des temps expérimentaux relativement longs. Nous avons constaté que l'origine de ce phénomène provient de la détérioration du contact électrique durant le vieillissement, c'est-à-dire que le contact, qui initialement était ohmique, ne l'est plus au cours du vieillissement. De

plus, cet effet est irréversible car un recuit à 200°C n'est pas en mesure de rendre à nouveau ohmique un contact détérioré. Par contre, il s'est avéré qu'un contact réalisé avec de l'ITO ne se détériore pas lorsqu'on effectue un vieillissement à haute température. L'effet d'une détérioration du contact lors d'un vieillissement à haute température d'un échantillon déposé par filament chaud ($T_{dep} = 320^{\circ}\text{C}$) est représenté à la figure 3.18.

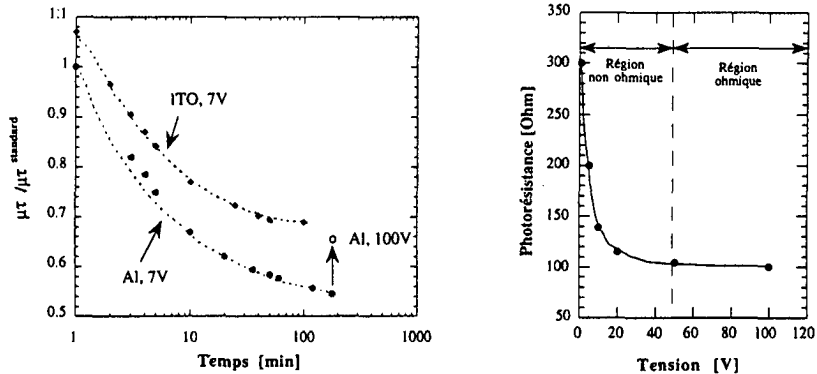


Figure 3.18: A gauche, illustration de la différence de la cinétique de vieillissement d'un échantillon déposé par filament chaud dont la photoconductivité a été réalisée avec deux types de contact, l'un en Al, l'autre en ITO; dans les deux cas, la tension est de 7V. La différence de cinétique provient du fait que le contact Al se détériore durant le processus de vieillissement, et qu'au-delà d'un certain temps, celui-ci n'est plus de nature ohmique (courbe de droite). Par contre, dans le cas du contact Al, si l'on détermine le produit μT dans la région considérée comme étant ohmique ($>50\text{V}$ dans le cas présent), la valeur de μT est proche de celle mesurée avec un contact ITO.

A l'état initial, le produit μT (normalisé par rapport au μT de l'échantillon *standard* déposé par PE-CVD à 220°C sans dilution H_2) est semblable pour les deux types de contacts électriques. Lorsqu'on entame la phase de vieillissement proprement dite, c'est-à-dire qu'on illumine l'échantillon, nous constatons que la cinétique, ainsi que la valeur finale sont différentes dans chacun des cas. Tandis que, si nous évaluons le produit μT à partir d'une mesure de photoconductivité effectuée à une tension pour laquelle le contact Al est considéré comme étant ohmique ($> 50\text{V}$ dans notre cas, d'après la figure 3.18), la valeur finale du produit μT est tout à fait similaire à celle obtenue avec le contact ITO. Ce problème de détérioration de contact, dans le cas des échantillons déposés par filament chaud, n'apparaît pas de manière systématique; toutefois, nous avons réalisé la majorité des contacts électriques avec de l'ITO afin de réduire l'erreur imputée à la non-idéalité du contact.

Le problème du contact étant résolu, nous sommes en mesure de comparer le vieillissement de différents matériaux par rapport à un échantillon a-Si:H considéré comme référence (échantillon déposé à 220°C, sans dilution H_2 , avec lequel on réalise des cellules solaires

atteignant env. 11% de rendement initial). La figure 3.19 représente la variation temporelle du produit $\mu\tau$ normalisé par rapport au $\mu\tau$ de l'échantillon standard (et non $\mu^0\tau^0$ pour des raisons qui seront données ultérieurement) durant la procédure de vieillissement de quelques échantillons, avec les conditions expérimentales suivantes: le taux de génération est fixé à $10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, la température lors du vieillissement est de 90°C et les échantillons sont illuminés des deux côtés.

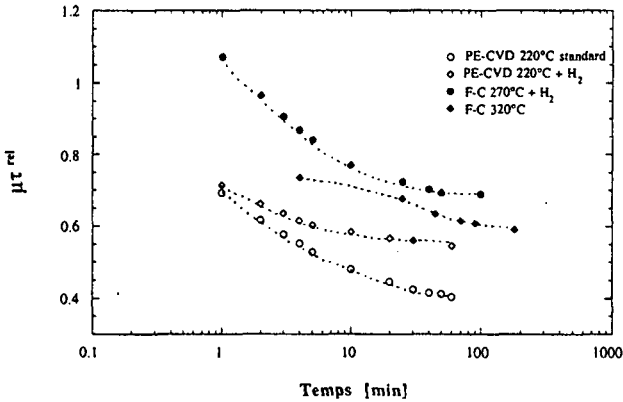


Figure 3.19: Représentation de la cinétique de vieillissement à haute température (90°C) de différents matériaux. Nous constatons qu'effectivement les matériaux déposés par filament chaud semblent présenter une meilleure stabilité, tout comme le a-Si:H déposé par PE-CVD avec dilution H_2 .

Par contre, l'inconvénient du vieillissement à haute température implique que la caractérisation soit effectuée à la même température, et de plus sans modifier le taux de génération; en effet, le principe de cette technique de vieillissement repose sur l'équilibre thermodynamique entre les porteurs libres (photogénérés) et le recuit des défauts profonds (déterminé par la température $T_{\text{dégr}}$). Toute modification, soit de la température, soit de l'illumination, va perturber cet équilibre; suivant les cas, le temps nécessaire afin de placer l'échantillon dans un nouvel état d'équilibre peut être considérablement long. Par exemple, après avoir atteint l'équilibre avec $T_{\text{dégr}} = 90^\circ\text{C}$ et $G = 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, on réduit le taux de génération G d'un facteur 10, on constate que le temps nécessaire pour atteindre le nouvel état d'équilibre est d'env. 3 jours (cas de l'échantillon déposé par PE-CVD avec dilution H_2). Cet effet de la perturbation de l'équilibre de l'échantillon lors d'une modification de T ou de G est la raison pour laquelle on a représenté non pas le paramètre $\mu^0\tau^0$, mais le produit $\mu\tau$ déterminé dans les conditions de l'équilibre thermodynamique $T_{\text{dégr}} = 90^\circ\text{C}$ et $G = 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. En effet, la détermination de $\mu^0\tau^0$ implique des variations de l'illumination de l'échantillon, ce qui en principe perturbe l'équilibre thermodynamique; par contre le produit $\mu\tau$ peut, quant à lui, être mesuré tout en maintenant constant $T_{\text{dégr}}$ et G .

3.2.2 Vieillessement à l'aide d'une source laser pulsée

Une autre solution, permettant d'accélérer le vieillissement du a-Si:H, est d'augmenter l'intensité lumineuse. Dans ce cas, il y a un accroissement des porteurs libres, ce qui augmente leur taux de recombinaison selon la loi

$$\frac{dN(t)}{dt} = G - \alpha_2 N^2(t)$$

Il a été démontré que lorsque la densité des porteurs libres atteint une certaine valeur (qui dépend de chaque échantillon), le processus de recombinaison n'est plus de type monomoléculaire, mais devient bimoléculaire.⁷¹ Nous entendons par bimoléculaire le fait que la recombinaison se fait par l'intermédiaire de deux types de porteurs libres, ce qui implique une création de la densité de défauts défini par la relation

$$\frac{dN(t)}{dt} = G - \alpha_1 N(t)$$

Cependant, le régime bimoléculaire nécessite une forte densité de porteurs libres, d'où l'utilisation de sources lumineuses extrêmement puissantes ($> 10\text{W}/\text{cm}^2$). L'intensité lumineuse devra être d'autant plus élevée que la densité de défauts augmente, puisque la densité de porteurs libres est inversement proportionnelle à la densité de défauts. De plus, il a été montré expérimentalement qu'une intensité continue trop élevée augmente considérablement la température de la couche,⁸¹ et que par conséquent il devient difficile de rester dans les conditions d'un vieillissement dont l'équilibre est déterminé par la densité des défauts profonds et non par le recuit de ces derniers.

Les premiers résultats d'un vieillissement accéléré par laser pulsé furent publiés par Stutzmann *et al.*,⁸² sans toutefois montrer clairement la possibilité d'atteindre la saturation de l'état dégradé. C'est à Hata *et al.* que revient le mérite d'avoir mis en évidence la saturation de la densité de défauts (mesurée par CPM) lors d'un vieillissement effectué avec un laser pulsé.⁸³ La différence entre les deux expériences n'est certainement pas due aux échantillons eux-mêmes, mais aux conditions expérimentales, comme le montre le tableau 3.3.

	Stutzmann <i>et al.</i>	Hata <i>et al.</i>
Puissance moyenne [mW/cm^2]	100	50
Energie par impulsion [mJ/cm^2]	0.014	5
Largeur de l'impulsion [s]	10^{-13}	2×10^{-9}
Longueur d'onde [nm]	620	640
Fréquence [s^{-1}]	7000	10

Tableau 3.3: Résumé des paramètres des lasers pulsés utilisés par Stutzmann et Hata lors du vieillissement accéléré de couches a-Si:H.

En se basant uniquement sur des rapports entre l'énergie et la largeur de l'impulsion, on s'aperçoit que le taux de génération par impulsion, utilisée par Stutzmann, est env. 70 fois plus élevée que celle de Hata. Cette différence entre les deux expériences peut éventuellement créer des dommages irréversibles ou encore une détérioration du contact électrique.

A partir des considérations susmentionnées, nous avons opté pour un laser pulsé ayant des caractéristiques similaires à celui de Hata, à la différence près que la longueur d'onde de notre appareillage peut être modifiée afin de garantir une bonne uniformité du taux de génération à l'intérieur de la couche. La figure 3.20 représente la variation de $\mu^0\tau^0$ mesurée sur un échantillon PE-CVD (220°C + dilution H₂) en fonction du nombre d'impulsions, dont les paramètres du laser sont les suivants: une énergie par impulsion de 2 mJ/cm², une fréquence de 20Hz et une longueur d'onde de 690 nm. On remarque que dans ce cas précis, il y a bel et bien une saturation du paramètre $\mu^0\tau^0$ au-delà de 10⁵ impulsions, ce qui équivaut à 80 min d'exposition. La question que l'on peut se poser est de savoir si la valeur $\mu^0\tau^0$ à l'état dégradé dépend des conditions expérimentales. D'après les travaux de Vignoli *et al.*,⁸⁴ la densité de défauts N_D à l'état saturé, mesurée par CPM, dépend effectivement de l'intensité d'une impulsion I_{imp} . Sur la base d'une expérience analogue, nous constatons que cette observation est également valable dans le cas du paramètre $\mu^0\tau^0$, c'est-à-dire qu'une augmentation de l'intensité de l'impulsion du laser tend à réduire $\mu^0\tau^0$, ce qui est conforme aux résultats de Vignoli si on admet $\mu^0\tau^0 \propto (N_D)^{-1}$. Par conséquent, l'état saturé dépend des conditions expérimentales, d'où la difficulté de pouvoir comparer les résultats publiés par les différents groupes. Bien entendu, si les conditions expérimentales utilisées par les autres groupes sont suffisamment bien décrites, il devrait être possible de les reproduire.

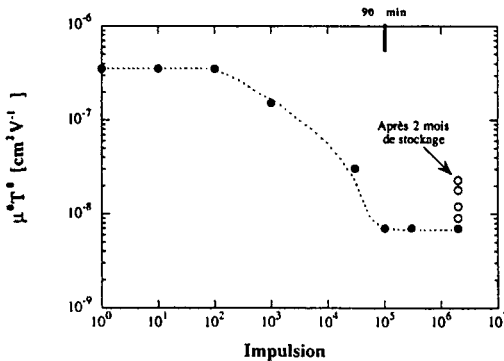


Figure 3.20: Illustration de la saturation après un vieillissement accéléré avec un laser pulsé dont l'énergie d'impulsion est équivalente à celle utilisée par Hata *et al.*, ainsi que du phénomène de post-relaxation (échantillon déposé par PE-CVD avec dilution H₂). Force est de constater que dans de telles conditions expérimentales, l'état saturé n'est pas clairement défini.

Cependant, un effet est apparu que l'on pourrait considérer comme un phénomène de post-relaxation, c'est-à-dire qu'une fois le processus de vieillissement par laser pulsé achevé, l'échantillon semble évoluer lentement, c'est-à-dire que la valeur $\mu^0\tau^0$ augmente même lorsque l'échantillon en question est placé dans l'obscurité (fig. 3.20).

Ce phénomène est cohérent avec le fait que l'état saturé dépend de l'intensité de l'impulsion I_{imp} . En effet, lorsque I_{imp} est élevée, on crée un excès de défauts, ce qui place l'échantillon dans un état hors-équilibre thermodynamique. Par conséquent, un processus de relaxation va prendre place afin de rétablir l'équilibre de la couche a-Si:H, équilibre qui est défini par une certaine densité de défauts lorsque la couche se trouve à une température fixée.

Relaxation accélérée

Comme nous venons de le voir, la dégradation accélérée par laser pulsé peut, si l'on ne prend pas garde à la puissance utilisée, placer l'échantillon dans un état instable, c'est-à-dire que ses propriétés opto-électriques peuvent évoluer même lorsque l'échantillon est stocké à température ambiante et à l'abri de la lumière. Kocka *et al.* ont présenté une solution permettant d'accélérer le processus de relaxation, ceci afin que l'échantillon puisse atteindre un état d'équilibre dans un temps expérimental raisonnable.¹¹ La solution consiste tout d'abord à procéder au vieillissement accéléré de l'échantillon à l'aide d'un laser pulsé; puis, une fois l'état saturé (mais instable) atteint, il s'agit d'accélérer la phase de la relaxation de l'échantillon en l'illuminant avec une source de type AM1.5. Cette façon de procéder permet d'atteindre en quelques jours un état *saturé* proche de celui obtenu en illuminant durant plusieurs semaines avec uniquement une source AM1.5. Cette approche nous a convaincu, d'autant plus que Kocka a montré expérimentalement que l'état final ne dépendait pas de l'intensité de l'impulsion I_{imp} utilisée durant la phase de vieillissement accéléré, mais uniquement des conditions expérimentales de la relaxation. Par contre, comme nous l'avons déjà mentionné plusieurs fois, l'utilisation d'une source AM1.5 produit, à l'intérieur d'une couche a-Si:H, une génération de porteurs libres fortement inhomogène. C'est pourquoi, dans le cadre de ce travail, nous avons décidé d'accélérer la phase de relaxation non pas avec une source AM1.5, mais plutôt avec un laser HeNe; l'intensité de ce dernier sera choisie de manière à créer un taux de génération G comparable à celui obtenu dans une cellule sous AM1.5, soit $G \approx 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. La figure 3.21 illustre schématiquement le montage adopté dans ce travail; afin d'augmenter l'uniformité de la génération durant la phase de la relaxation accélérée, nous illuminons l'échantillon des deux côtés.

La procédure *globale* de vieillissement consiste tout d'abord à vieillir l'échantillon à l'aide d'un laser pulsé avec une énergie réduite par rapport à Hata ($I_{imp} \approx 0.1-0.2 \text{ mJ cm}^{-2}$) jusqu'au point de saturation; ensuite nous accélérons la phase de la relaxation en illuminant l'échantillon uniformément avec la source continue (laser HeNe), le tout étant effectué à 50°C. Le choix de la température repose essentiellement sur le fait que la procédure standard de vieillissement des cellules solaires est effectuée à 50°C. L'étude de l'influence de T_{degr} sur l'état saturé est actuellement en cours, c'est pourquoi nous n'en tiendrons pas compte sur les résultats obtenus dans le présent travail.

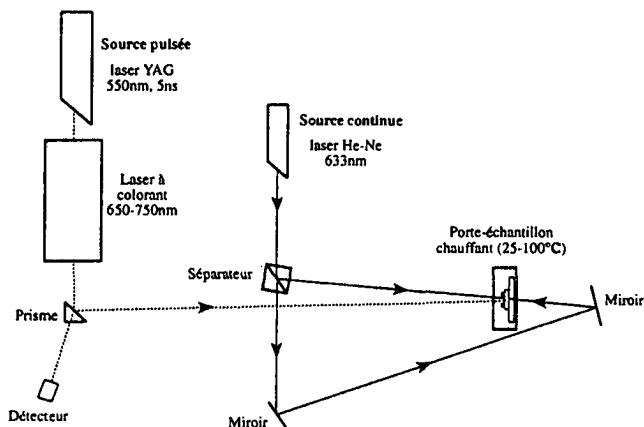


Figure 3.21: Montage du banc de vieillissement utilisé dans le présent travail: la source pulsée est constituée d'un laser YAG (550nm, $P_{max}=5W$) qui pompe un laser à colorant dont la longueur d'onde peut être ajustée entre 650 et 750 nm. La source continue est un laser HeNe dont le faisceau est séparé en deux afin d'illuminer l'échantillon des deux côtés, cela pour garantir une bonne uniformité de la génération à l'intérieur de la couche.

La figure 3.22 illustre l'évolution de la photorésistance, dans le cas d'un échantillon déposé par PE-CVD avec dilution H_2 , durant un processus *global* de vieillissement accéléré (vieillissement avec un laser pulsé + relaxation forcée avec un laser continu). Nous avons également ajouté la courbe de vieillissement lorsqu'on utilise uniquement une source continue (HeNe, $G \approx 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ et $T_{degr} = 50^\circ\text{C}$). Nous constatons tout d'abord que les points de saturation, tant de la phase de vieillissement proprement dite (soit avec le laser pulsé) que celui de la phase de relaxation sont clairement définis, contrairement au cas du vieillissement en continu. De plus, nous observons, de façon analogue aux expériences de Kocka, que les valeurs finales des deux techniques de vieillissement convergent vers une valeur commune, ce qui montre que le processus de vieillissement accéléré est une solution tout à fait réaliste.

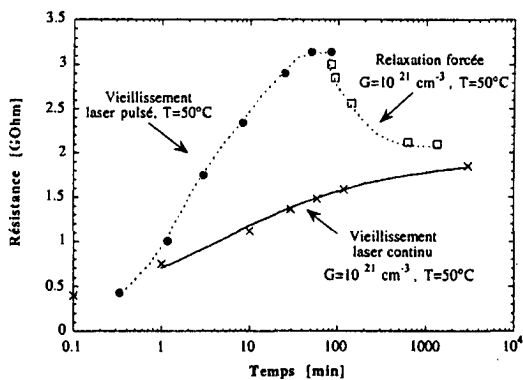


Figure 3.22: Représentation d'une procédure globale de vieillissement accéléré (en traitillé), composée d'une phase de vieillissement à l'aide d'un laser pulsé, suivie d'une phase de relaxation forcée avec un laser continu. Dans de telles conditions, il est possible d'atteindre le point de saturation dans des temps raisonnables (entre 1 et 3 jours typiquement). Nous avons également représenté en trait plein un vieillissement de type lent en utilisant uniquement un laser continu dont les conditions sont identiques à celles utilisées pour la relaxation forcée.

Remarquons cependant que le temps nécessaire pour atteindre le point de convergence entre le procédé de vieillissement en continu et le procédé accéléré ne semble pas être très différent; ceci est principalement dû au fait que la dynamique de vieillissement de l'échantillon en question semble être plus rapide qu'un échantillon PE-CVD standard, comme nous l'avons déjà constaté lors du vieillissement à haute température (p. 86). Mais par contre l'avantage du vieillissement accéléré (laser pulsé + relaxation forcée) réside dans le fait que la saturation est plus facilement détectable que dans le cas d'un vieillissement utilisant uniquement une source continue.

Notons encore que Kocka *et al.* ont utilisé un laser pulsé de type rubis; les caractéristiques de l'impulsion dans leur cas sont très différentes de celles du laser que nous avons utilisé. En effet, dans le cas du laser rubis, la largeur d'une impulsion est d'env. 1ms, et de plus elle est formée d'env. 300 pics de largeur de 1µs chacun, alors que l'impulsion de notre laser YAG possède une largeur de 5ns et une fréquence de 20Hz. Malgré cette grande différence entre ces deux lasers, nos observations expérimentales sont comparables à celles de Kocka. D'ailleurs, cette similitude expérimentale est également valable en ce qui concerne l'effet de l'intensité de l'impulsion (utilisé lors de la phase de vieillissement proprement dite) sur l'état final, c'est-à-dire après la phase de relaxation. En effet, nous avons réalisé deux procédures de vieillissement sur le même échantillon (PE-CVD 220°C + dilution H₂), l'une avec une intensité par impulsion E = 1mJ, l'autre avec E = 0.1mJ (fig. 3.23).

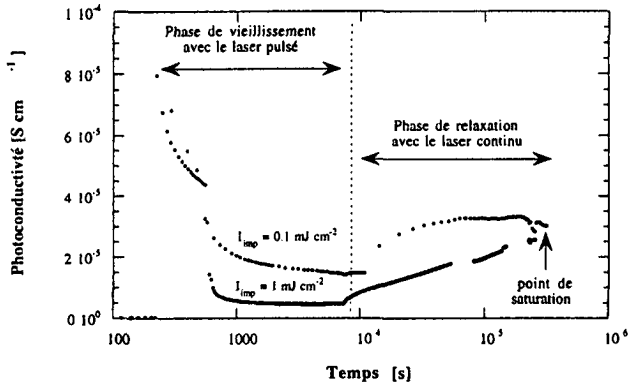


Figure 3.23: *Effet de la puissance du laser pulsé sur l'état saturé du a-Si:H: on constate que le point de saturation est principalement défini par les conditions de la phase de relaxation.*

Tout d'abord, nous constatons qu'après la procédure de vieillissement uniquement, les propriétés opto-électriques de l'échantillon dépendent de l'intensité de l'impulsion, ce qui confirme les mesures effectuées par Kocka ainsi que Meaudre *et al.*⁸⁵ De plus, une intensité élevée permet d'atteindre une saturation (instable) plus rapidement que dans le cas d'une faible intensité (influence de la génération lors d'un processus de vieillissement fonctionnant sur le principe de la recombinaison bimoléculaire). Ensuite, les phases de relaxation dans chacun des cas présentent des cinétiques très différentes, mais dont les valeurs finales convergent vers une limite commune. Toutefois, l'allure de la phase de relaxation dans le cas où $I_{imp} = 0.1 \text{ mJ}$ présente de manière évidente une saturation, tandis que le point de saturation de la phase de relaxation après un vieillissement avec $I_{imp} = 1 \text{ mJ}$ n'est pas facilement décelable. A partir de ces observations expérimentales, nous avons donc opté pour une intensité de l'impulsion réduite, ce qui par conséquent nécessite une exposition au laser pulsé plus longue que dans le cas $I_{imp} = 1 \text{ mJ}$. En contrepartie, ces conditions devraient nous permettre de détecter une saturation des propriétés opto-électriques durant la phase de relaxation. Finalement, nous observons que l'échantillon à l'état saturé retrouve son état initial lorsqu'il est recuit à 200°C , ce qui démontre la réversibilité de l'effet Staebler-Wronski, la stabilité du contact électrique ainsi que du bien fondé du vieillissement accéléré assisté par laser pulsé (pas de création de défauts irréversibles ou de cristallisation locale du matériau).

Technique de vieillissement	Avantages	Inconvénients
Source AM1.5, $T_{dégr}=50^{\circ}\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> - Solution proche de celle utilisée pour le vieillissement de cellules solaires. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le temps de l'obtention de l'état saturé est très long (plusieurs semaines) et le point de saturation est difficilement détectable. - La forte inhomogénéité de la génération à l'intérieur des couches a-Si:H épaisses ($>1\mu\text{m}$).
Source HeNe, $G=10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $T_{dégr}=90^{\circ}\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> - Le temps pour l'obtention d'une saturation relativement court (quelques heures). - Dispositif expérimental relativement simple. - Donne une information préalable quant à la qualité de l'échantillon à l'état saturé. 	<ul style="list-style-type: none"> - On doit caractériser à la même température $T_{dégr}=90^{\circ}\text{C}$ et au même taux de génération G. - Nécessite un contrôle précis de la température $T_{dégr}$.
Source pulsé, $I_{imp}>1\text{mJcm}^{-2}$	<ul style="list-style-type: none"> - Le temps pour l'obtention de la saturation extrêmement court ($<1\text{heure}$) 	<ul style="list-style-type: none"> - L'état saturé n'est pas stable - L'état saturé (et instable) dépend fortement des conditions expérimentales
Source pulsé, $I_{imp}<1\text{mJcm}^{-2}$ + relaxation forcée (laser HeNe, $G=10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $T_{dégr}=50^{\circ}\text{C}$)	<ul style="list-style-type: none"> - Le temps pour l'obtention de l'état saturé est raisonnable ($\approx 3\text{jours}$). - L'état saturé est indépendant des conditions utilisées lors de la phase de vieillissement accéléré (laser pulsé uniquement). - Sur la base de quelques mesures uniquement, l'état saturé est proche de celui que l'on obtient avec une procédure lente (lampe Na 500mW/cm^2, 50°C). 	<ul style="list-style-type: none"> - Etant une technique récente, il manque encore quelques informations concernant la relation entre l'état saturé après un vieillissement lent et celui obtenu avec cette nouvelle méthode.

Tableau 3.4: Récapitulatif des différentes techniques de vieillissement des couches intrinsèques a-Si:H. Par la suite, c'est la procédure source pulsée + relaxation forcée que nous utiliserons pour la détermination de l'état saturé.

3.2.3 Résultats expérimentaux

Nous arrivons au but de ce travail, soit de tenter de répondre à la question: *Le a-Si:H déposé par filament chaud est-il plus stable que celui obtenu par PE-CVD?* Pour cela, il faut choisir un échantillon de référence; deux échantillons déposés par PE-CVD sont susceptibles d'être des candidats, soient celui déposé sans dilution hydrogène et celui avec dilution H_2 . Les avantages et les inconvénients de chacun de ces matériaux, dans le cadre d'une application

photovoltaïque (cellules solaires), ne sont pas faciles à évaluer. D'un côté, l'avantage du matériau sans dilution H_2 est fondé notamment sur le fait qu'il absorbe plus que celui avec dilution (qui se traduit par une différence de la largeur de la bande interdite E_{gap} d'env. 0.1 eV). Par ailleurs, il semble de toute évidence que le matériau déposé avec une dilution H_2 présente une meilleure stabilité au vieillissement, ce qui est confirmé lors de la réalisation de cellules solaires avec des couches diluées.^{7, 8} Dès lors, nous avons décidé d'établir la comparaison par rapport aux deux types de matériaux.

Comme nous l'avons déjà mentionné au début de la partie traitant du vieillissement, seules des couches de bonne qualité à l'état *initial* peuvent être des candidates potentielles quant à une meilleure stabilité de l'état *saturé*, car nous partons du principe que tout matériau a-Si:H, de structure amorphe uniquement, est sujet à l'effet Staebler-Wronski. Cette hypothèse est simplement fondée sur le fait qu'après plus de 20 ans de recherches sur le a-Si:H, il n'y a pas eu d'exceptions à cette règle. Nous devons tout d'abord quantifier l'expression "échantillon de bonne qualité". Sur la base des observations expérimentales faites par N. Beck, les cellules solaires dont le rendement se situe autour de 10% ont été réalisées avec des couches intrinsèques présentant une valeur de $\mu^0\tau^0$ supérieure à $2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Dès lors, si nous fixons comme but final (non pas de ce travail, mais de la recherche, à moyen terme, dans le domaine des cellules solaires en a-Si:H) un rendement stabilisé de 10%, il faut que le $\mu^0\tau^0$ à l'état *initial* soit supérieur à cette valeur. De tous les échantillons déposés par filament chaud lors de ce travail, force est de constater que seuls quelques-uns peuvent être considérés comme étant de bons matériaux. Le tableau 3.5 résume les résultats obtenus pour différents échantillons déposés par PE-CVD et par filament chaud. La valeur finale de $\mu^0\tau^0$ est celle obtenue après un vieillissement accéléré tel que nous l'avons décrit précédemment; notons cependant que la mesure de $\mu^0\tau^0$ à l'état *saturé* a été effectuée à température ambiante, contrairement au processus de vieillissement qui a été réalisé à 50°C.

Tout d'abord, nous constatons effectivement que la valeur finale de $\mu^0\tau^0$ de la couche PE-CVD préparée avec une dilution H_2 est très nettement supérieure à celle de l'échantillon *standard* déposé par PE-CVD sans dilution H_2 . Ensuite, une augmentation de la température de dépôt, dans le cas d'un procédé PE-CVD non dilué, n'apporte qu'un léger accroissement de la stabilité; en tenant compte de l'erreur de l'évaluation de $\mu^0\tau^0$ à l'état final (que l'on estime à env. 50%), nous ne pouvons pas garantir que cet effet soit bel et bien représentatif.

En ce qui concerne la stabilité des échantillons déposés par filament chaud, nous constatons que l'échantillon déposé à 400°C ne présente pas une stabilité supérieure à l'échantillon PE-CVD sans dilution; par contre, sa valeur E_{gap} est considérablement plus faible que celle de la couche PE-CVD, signifiant que le matériau absorbe plus. Cet avantage n'est cependant pas à prendre en considération pour une application photovoltaïque, car actuellement il n'est pas réaliste de fabriquer des cellules solaires conventionnelles à des températures aussi élevées. Par contre, l'échantillon obtenu par filament chaud à 320°C semble être aussi stable que celui déposé par PE-CVD avec une dilution H_2 ; cependant, l'avantage de l'échantillon déposé par

filament chaud réside dans le fait qu'il absorbe plus que la couche PE-CVD diluée. Malheureusement, la température de 320°C représente la température initiale du dépôt, et d'après les résultats présentés au chapitre 2, il faut certainement considérer une température finale du substrat se situant entre 340 et 360°C. Cette constatation ne plaide pas en faveur de ce matériau en ce qui concerne la réalisation de cellules solaires conventionnelles.

CONDITIONS DE DÉPÔT	$\mu^0\tau^0$ initial [cm ² V ⁻¹]	$\mu^0\tau^0$ final [cm ² V ⁻¹]	E _{gap} [eV]
PE-CVD 220°C 100% SiH ₄	4x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁸	1.75
PE-CVD 260°C 100% SiH ₄	4x10 ⁻⁷	5x10 ⁻⁸	1.73
PE-CVD 220°C SiH ₄ +H ₂	6x10 ⁻⁷	1.7x10 ⁻⁷	1.80
FILAMENT CHAUD 400°C 100% SiH ₄	3x10 ⁻⁷	5x10 ⁻⁸	1.62
FILAMENT CHAUD 320°C SiH ₄	5x10 ⁻⁷	1.7x10 ⁻⁷	1.70
FILAMENT CHAUD 270°C SiH ₄ +H ₂	2x10 ⁻⁷	8x10 ⁻⁸	1.73

Tableau 3.5: Résumé des valeurs $\mu^0\tau^0$ à l'état initial et final des principaux échantillons déposés par filament chaud et par PE-CVD.

Comparaison des différentes techniques de vieillissement accéléré

Nous remarquons que les tendances observées lors du procédé de vieillissement à haute température (90°C), dont les échantillons ont été uniquement caractérisés par le produit $\mu\tau$, restent également valables dans le cas du vieillissement assisté par laser pulsé. En effet, dans les deux cas, la couche déposée par PE-CVD avec dilution H₂ ainsi que la couche obtenue par filament chaud ($T_{dep} = 320^\circ\text{C}$) présentent une meilleure stabilité que la couche PE-CVD *standard* déposée sans dilution H₂. Par contre, aucune des techniques de vieillissement n'est suffisamment fiable afin de déterminer une éventuelle différence entre les deux échantillons présentant une meilleure stabilité. Nous constatons toutefois que l'échantillon déposé par filament chaud à 270°C, qui, lors du vieillissement à haute température semblait être plus stable que les autres, ne présente pas la même tendance après un vieillissement assisté par laser pulsé; à ce jour, nous n'avons pas pu déterminer la cause de cet effet, mais il serait intéressant d'approfondir l'origine de cette différence, car si cet échantillon présente une

stabilité comparable à celle du a-S:H déposée par PE-CVD avec dilution H₂, il serait un candidat potentiel pour une application solaire à haut rendement stabilisé.

Il en ressort donc que le vieillissement à haute température est une procédure tout à fait adéquate quant à une sélection préliminaire des échantillons, ceci malgré l'inconvénient que le matériau soit uniquement caractérisé par le produit $\mu\tau$. Cependant, l'avantage réside dans le fait que l'on obtient un résultat qualitatif après une procédure de 2 à 3 heures seulement, contrairement à la procédure accélérée constituée d'une phase de vieillissement avec un laser pulsé suivi d'une phase de relaxation forcée avec un laser continu qui, elle, dure env. 3 jours mais dont l'atout majeur est que l'on puisse caractériser le matériau avec $\mu^0\tau^0$.

3.3 Cellules solaires

Les applications du silicium amorphe sont très diversifiées, que ce soit dans le domaine des détecteurs à rayons X, de la xérographie, des écrans plats, des capteurs piézo-résistifs et bien d'autres encore; à chacune d'elles correspond un "type" de couche a-Si:H bien spécifique. Celui que nous avons développé et tenté d'optimiser tout au long de ce travail est, quant à lui, destiné aux cellules solaires. Bien que nous nous soyons efforcés de réduire la température de dépôt de la couche intrinsèque, il n'est pas encore possible, pour l'heure, d'intégrer la couche présentant la meilleure stabilité ($T_{dep} \approx 340^{\circ}\text{C}$) dans une cellule solaire conventionnelle (de type p-i-n); c'est pourquoi nous nous contenterons simplement d'illustrer, sur la base de quelques cas, les principales difficultés que l'on peut rencontrer lors de l'intégration d'une couche intrinsèque obtenue par filament chaud dans un dispositif conventionnel de type p-i-n.

3.3.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire, qui consiste à transformer une énergie lumineuse en une énergie électrique, est basé principalement sur deux mécanismes: la *génération* des paires électron-trou et la *collection* des porteurs électriques.

La génération

La génération des paires électron-trou est l'étape par laquelle on crée les charges électriques en absorbant de la lumière. C'est justement ce processus de transformation qui avantage le silicium amorphe par rapport à la structure cristalline (fig. 3.24); en effet, l'absorption du a-Si:H est du type direct, alors que celle du c-Si est indirecte, ce qui nécessite un phonon afin de garantir le principe de la conservation d'énergie (par conséquent, cela réduit la probabilité de la création d'une paire d'électron-trou).⁸⁶ On constate cependant que la partie infrarouge du spectre solaire n'est pas absorbée par le a-Si:H, contrairement au cas du c-Si, cela en raison de la largeur de la bande interdite de chacun des matériaux ($E_{gap}^{c-Si} = 1.1\text{eV}$ et $E_{gap}^{a-Si:H} \approx 1.7 - 1.8\text{eV}$). Il a été montré théoriquement que l'absorption du spectre solaire est optimale lorsque $E_{gap}^{opt} \approx 1.5\text{eV}$;⁸⁷ mais comme nous l'avons déjà mentionné, une réduction de $E_{gap}^{a-Si:H}$ nécessite une température de dépôt trop élevée pour la fabrication de cellules solaires conventionnelles en silicium amorphe.

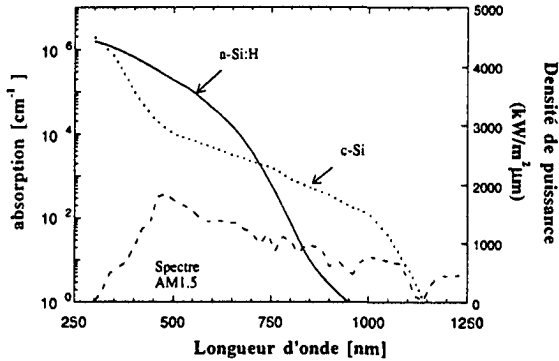


Figure 3.24: Comparaison des spectres d'absorption du silicium cristallin et d'une couche typique de silicium amorphe hydrogéné. En traitillé, nous avons représenté le spectre AM1.5 afin de mieux évaluer les avantages et inconvénients de chacun des matériaux.

Le calcul exact de la génération à l'intérieur d'une cellule solaire n'est cependant pas facile, ceci pour deux raisons principales. Tout d'abord, lorsque la condition $\alpha d < 1$ est satisfaite, il faut considérer les réflexions multiples, ce qui implique de connaître numériquement tous les paramètres optiques de chacune des couches composant la cellule. Certaines de ces couches sont extrêmement minces ($\approx 100\text{\AA}$) et les paramètres optiques ne sont pas aisés à déterminer. La seconde difficulté réside dans le fait que pour augmenter la génération à partir des photons faiblement absorbés, on dépose généralement la cellule sur une surface texturée, afin de réfracter la lumière incidente et d'accroître ainsi le chemin optique. La modélisation d'un tel cas de figure a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, comme celui notamment de Bennet et Mattson.⁸⁸ Bien souvent, on se limite à introduire une épaisseur effective d^{eff} reliée à l'épaisseur réelle simplement par

$$d^{eff} = C d$$

où C est une valeur qui dépend de la texturation de la surface du substrat. Cette texturation est d'ailleurs également quantifiée par une grandeur appelée facteur de Haze définie comme étant le rapport entre la partie diffuse et la partie directe de la transmittance. Parmi les substrats, l'un des plus performants est le Ashai U2, dont le facteur de Haze est env. 12%, ce qui nous donne une valeur approximative de $C \approx 2$.⁹⁰

La collection

L'étape de la collection consiste à séparer les porteurs afin de les injecter dans un circuit électrique (ou tout autre charge). Dans le cas des cellules solaires en silicium amorphe, le moyen le plus approprié qui permet la séparation en question est la structure p-i-n, où $\langle p \rangle$ est

une couche dopée au bore et $\langle n \rangle$ une couche dopée au phosphore. La couche intrinsèque $\langle i \rangle$ est nécessaire car les propriétés des couches amorphes dopées sont insuffisantes pour réaliser une jonction de type p-n comme dans le cas des cellules solaires cristallines. La figure 3.25 (droite) représente les diagrammes de bande d'une jonction p-i-n, dans les cas où la couche $\langle i \rangle$ ne présente aucun défaut (cas idéal) et la situation plus réelle d'une couche contenant une certaine densité de défauts dont l'effet est d'écranter le champ électrique interne. Ce phénomène d'écrantage est d'autant plus prononcé que la densité de défauts présente dans la couche intrinsèque est élevée, comme c'est le cas après une procédure de vieillissement du dispositif. Dans la région où le champ est pratiquement nul, il y a une forte recombinaison des porteurs photogénérés, ce qui réduit les performances de la cellule solaire. Cela explique également la motivation de réduire l'épaisseur de la couche intrinsèque afin de renforcer le champ interne (par ex. cellules tandem).

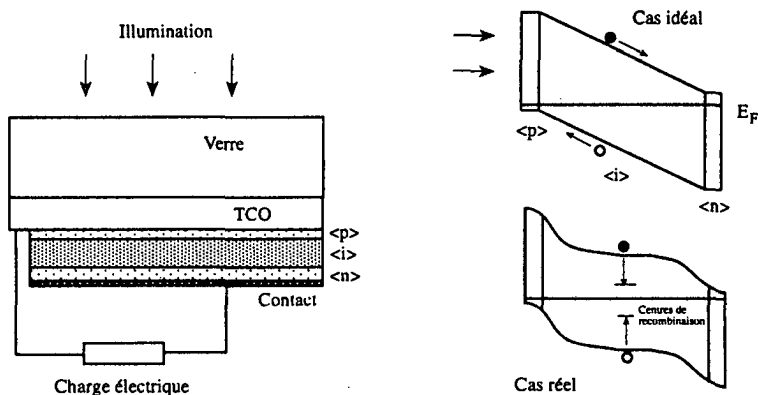


Figure 3.25: A gauche, représentation d'une structure de type p-i-n; le TCO est généralement un oxyde d'étain (SnO₂) dont la surface est texturée. Le contact supérieur est quant à lui souvent composé de deux couches, la première étant de l'ITO, la seconde étant une couche d'argent. Cette combinaison est utilisée afin d'accroître la réflexion des longueurs d'ondes faiblement absorbées (rouge et IR proche). A droite, nous avons illustré les cas idéaux et réels de la distribution du potentiel dans la cellule; lorsque le potentiel est constant, cela signifie que le champ électrique F est nul et que les porteurs ne sont pratiquement plus séparés, d'où une forte probabilité de la perte du courant électrique par le processus de la recombinaison des porteurs.

3.3.2 Couches dopées

C'est en 1975 que Spear et LeComber sont parvenus pour la première fois à doper le a-Si:H, c'est-à-dire à contrôler la conductivité électrique du matériau en y incorporant des éléments tels que le bore ou le phosphore.⁹⁰ Cette découverte peut être considérée comme le détonateur pour l'application du silicium amorphe dans la recherche photovoltaïque. Depuis lors, le

développement des couches dopées, et plus particulièrement l'optimisation de la couche <p>, s'est principalement orienté vers l'obtention de matériaux plus transparents et plus conducteurs, ceci afin de réduire les pertes tant électriques qu'optiques à l'intérieur des couches dopées. Dans le cas PE-CVD, la tendance consiste à réaliser un alliage à base de carbone (a-Si:H:C:B) de structure microcristalline.⁹¹ Certains groupes de recherche ont montré qu'il est également possible d'obtenir des couches dopées de type p par filament chaud, que ce soit de structure amorphe,¹⁶ microcristalline⁹² ou même polycristalline.^{93, 94} Cette dernière catégorie n'est cependant pas applicable dans le contexte de la fabrication de cellules solaires à basse température; en effet, lorsqu'on dépose en dessous de 500°C, le polycristallin subit une post-oxydation lorsqu'il entre en contact avec l'air ambiant,⁹⁵ phénomène que nous avons également observé (fig. 3.26).

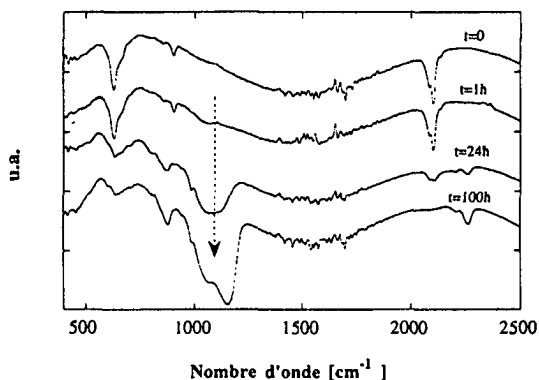


Figure 3.26: Spectres de transmittance infrarouge permettant de mettre en évidence l'effet de la post-oxydation dans une couche polycristalline que nous avons déposée par filament chaud à 300°C. On observe en effet que le pic d'absorption situé entre 900 et 1200cm⁻¹, auquel on associe les liaisons de type Si-O, augmente considérablement lors de l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant.

Ce phénomène est probablement dû à une porosité des joints de grain dans lesquels l'oxygène peut migrer. A.R. Middyia *et al.* ont cependant montré qu'il est possible de réduire la post-oxydation en modifiant les conditions de dépôts; toutefois, nous restons convaincu que 500°C n'est pas raisonnable pour notre application photovoltaïque, c'est pourquoi nous n'avons pas tenté d'améliorer la qualité des couches polycristallines dopées. Par contre, la structure microcristalline peut être obtenue autour de 200-250°C, tout en conservant d'excellentes propriétés électriques. La différence par rapport à la structure polycristalline, est que les cristallites sont entourés d'une matrice amorphe, ce qui peut expliquer la résistance du microcristallin à la post-oxydation. Dans ce qui suivra, nous allons présenter une étude

succincte sur le dépôt de couches dopées microcristallines afin de mettre en avant le potentiel de la technique du filament chaud.

Effet de l'épaisseur

Comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises, dans le cas des cellules solaires l'épaisseur des couches dopées est comprise entre 100 et 300Å. C'est un point critique du développement des cellules, mais certains travaux ont toutefois montré la possibilité de conserver une structure microcristalline ayant de bonnes propriétés électriques même pour des épaisseurs de l'ordre de 100Å.⁹⁶ Dans le cas des couches dopées obtenues par filament chaud, il existe peu d'informations traitant de l'influence de l'épaisseur sur la qualité des couches (structure, absorption et conductivité). A la figure 3.27 nous avons représenté la conductivité du a-Si:H et du μ c-Si en fonction de la quantité de gaz dopants utilisés lors du dépôt. Les courbes concernant le a-Si:H sont de Spear et LeComber (1975), alors que celles traitant du μ c-Si proviennent de résultats obtenus à l'IMT. Il est bien entendu que ces différentes courbes ne sont données qu'à titre indicatif, et qu'à l'heure actuelle certains groupes obtiennent des conductivités sensiblement plus élevées pour un même taux de dopage. Nous avons également représenté la conductivité de quelques couches dopées de type μ c-Si déposées par filament chaud ($T_{dép} = 240^{\circ}\text{C}$, $p_{dép} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$); dans le cas des couches $\langle p \rangle$, nous avons uniquement voulu montrer l'effet de l'épaisseur, alors que dans le cas des couches de type $\langle n \rangle$, nous avons également illustré la tendance entre le taux de dopage et la conductivité (pour une épaisseur $d = 500\text{Å}$). Nous constatons tout d'abord que par rapport au procédé PE-CVD, il est tout à fait possible d'obtenir des couches dopées présentant de bonnes propriétés électriques. Dans le cas présent, la température de dépôt des couches déposées par filament chaud est de 240°C et la pression de $p_{dép} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$. La pression de dépôt est d'ailleurs certainement un paramètre clé dans la transition entre la structure polycristalline et microcristalline; en analysant les diverses publications, nous constatons que le polycristallin est obtenu à $p_{dép} \geq 10^{-1} \text{ mbar}$, tandis que pour le microcristallin, il faut $p_{dép} < 10^{-1} \text{ mbar}$.

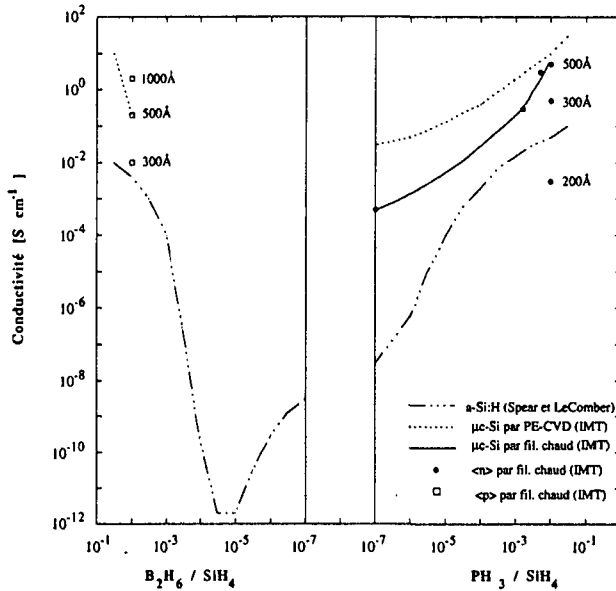


Figure 3.27: Représentation de la conductivité des couches dopées, de structure amorphe et microcristalline, en fonction de la proportion du gaz dopant (PH_3 , B_2H_6) par rapport au silane (SiH_4).

Nous remarquons également que la conductivité dépend fortement de l'épaisseur de la couche, notamment lorsque celle-ci est inférieure à 500Å. On peut également s'attendre à ce que l'optimisation des couches minces nécessitera certainement des conditions initiales de dépôt qui dépendront du substrat; il est en effet probable que dans le cas d'une cellule de type p-i-n, la croissance initiale d'une structure μ c-Si sera différente si l'on dépose sur TCO (couche <p>) ou sur a-Si:H (couche <n>). Il a d'ailleurs été montré, dans le cas du dépôt de μ c-Si par PE-CVD, qu'il est possible de réaliser de l'épitaxie lorsque le substrat est cristallin (c-Si).⁹⁶ Le problème du substrat sur la qualité des couches μ c-Si déposées par filament chaud fera l'objet du paragraphe suivant.

Influence de la couche intrinsèque

Les résultats de la figure 3.27 concernent des échantillons déposés directement sur un substrat de type AF45. Dès lors, la question que l'on se pose est de savoir si la croissance d'une couche microcristalline très fine dépend de la surface initiale, et plus particulièrement lorsqu'on dépose sur une couche intrinsèque a-Si:H. Dans le cas d'une structure de type p-i-n, c'est la situation d'une couche <n> déposée sur <i> qui nous intéresse. Le tableau 3.5 résume les résultats obtenus lorsqu'on dépose une couche de type n sur verre et sur a-Si:H.

Séquences	Conductivité [Scm^{-1}]
verre + <n>	6
verre + a-Si:H + <n>	10^5
verre + a-Si:H + traitement H_2 + <n>	11

Tableau 3.5: Effet de la surface du substrat sur la conductivité d'une couche microcristalline de type <n> d'épaisseur env. 300Å. Le verre est un barasilicate (AF45), et le a-Si:H est une couche de 3000Å déposée par filament chaud à 270°C. Le traitement H_2 consiste à exposer la surface de la couche a-Si:H à un flux d'hydrogène actif produit par filament chaud ($T_{fil} = 1800^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 0.07\text{mbar}$ et $t = 2\text{min}$).

On constate effectivement que les deux cas sont tout à fait différents; nous supposons que la fine couche <n> déposée sur a-Si:H est amorphe, contrairement à celle déposée sur verre. Sur la base de cette hypothèse, nous avons effectué, sur la couche a-Si:H, un traitement H_2 par filament chaud avant le dépôt de la couche <n>. Il semblerait en effet que l'hydrogène actif puisse partiellement cristalliser la surface du a-Si:H.^{97, 98} Le résultat est d'ailleurs tout à fait concluant, car la conductivité de la couche dopée déposée sur <i> après un traitement H_2 est comparable, voire même légèrement supérieure à celle de la couche déposée sur un verre.

3.3.3 Cellules solaires

Les nombreux problèmes rencontrés lors de la fabrication de cellules solaires uniquement par filament chaud ne nous ont pas permis d'obtenir des dispositifs ayant des performances satisfaisantes ($\eta \approx 4\%$); les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés sont notamment dues à l'optimisation des couches dopées, aux différents problèmes d'interface ainsi qu'aux éventuelles contaminations de la couche <i> par le bore et le phosphore puisque le système n'est pas équipé d'un sas (load-lock). Par conséquent, nous avons opté pour la solution qui consiste à introduire une couche intrinsèque déposée par filament chaud dans une structure p-i-n standard dont les couches dopées sont produites dans notre institut. Les paramètres des couches utilisées dans cette étude figurent dans le tableau 3.6.

Comme il n'est pas possible de réaliser, à l'intérieur du même réacteur, les dépôts par PE-CVD et par filament chaud, nous devons effectuer, après chaque couche, le transfert d'un réacteur à l'autre en exposant la cellule en cours de fabrication à l'air ambiant. Bien entendu, une telle opération n'est pas sans conséquence; en effet, dans le cas de cellules solaires entièrement réalisées par PE-CVD, on observe une réduction d'env. 10 à 15% du rendement entre la cellule dont chaque interface a été exposée à l'air et celle déposée sans exposition. Cependant, cette légère réduction des performances des cellules exposées à l'air ambiant ne

devrait pas influencer de façon prédominante les résultats que nous allons présenter, étant donné que toutes les cellules auront subi la même procédure de fabrication.

Couche	Technique	T [°C]	d [Å]	R [Å/s]	$\mu^0\tau^0$ [cm ² V ⁻¹]
<p>	PE-CVD(VHF)	220	≈100		
<i>	PE-CVD(VHF)	220	≈4500	6	3.5x10 ⁻⁷
<n>	PE-CVD(VHF)	220	≈200		
<i>	Filament chaud	270	≈4000	2.8	2x10 ⁻⁷

Tableau 3.6: Paramètres de dépôt des différentes couches utilisées pour la réalisation des cellules solaires conventionnelles. Rappelons encore que la couche <i> déposée par PE-CVD est obtenue sans dilution H₂, contrairement au cas de la couche déposée par filament chaud.

La figure 3.28 représente de manière chronologique le rendement des cellules obtenues en y incorporant la couche <i> déposée par filament chaud. Notons encore que nous avons effectué, en guise de référence, deux cellules solaires entièrement par PE-CVD, l'une sur un TCO plat ($\eta \approx 9.5\%$), l'autre sur un TCO texturé ($\eta \approx 10.5\%$); pour ces dernières, nous avons également procédé à une mise à l'air entre chaque couche composant la cellule (de façon analogue à la fabrication des cellules avec une couche <i> déposée par filament chaud).

Cellule n°1: (TCO plat) Nous avons simplement utilisé les mêmes temps de dépôt $t_{<p>}$ et $t_{<n>}$ des couches dopées que dans le cas de la cellule standard (totalement réalisée par PE-CVD), et la puissance électrique P^{el} du chauffage de la couche <i> est de 5W, puissance avec laquelle nous obtenons une température de 270°C dans le cas d'un substrat en verre sans TCO (AF45). Nous constatons que dans le cas présent, la cellule ne fonctionne pas ($\eta < 1\%$).

Cellule n°2: (TCO plat) Le temps de dépôt $t_{<p>}$ de la couche <p> a été doublé, car il est fort probable que l'hydrogène actif produit par le filament chaud modifie, voire même attaque la couche <p> lors de la phase initiale du dépôt de la couche <i>; $t_{<n>}$ et P^{el} , quant à eux, restent identiques aux valeurs de la cellule n° 1. On constate dès lors que la cellule fonctionne, mais son rendement ($\eta = 5\%$) demeure bien inférieure à la cellule standard PE-CVD déposée sur TCO plat ($\eta = 9.5\%$).

Cellule n°3: (TCO plat) Comme nous l'avons décrit au paragraphe 2.4.2, la température du substrat dépend essentiellement de l'émissivité de la surface ϵ_{surf} . Celle du TCO est estimée à 0.3,⁹⁹ alors que celle du verre est d'env. 0.85 (à 270°C). Cela signifie qu'avec une puissance électrique de 5W, nous obtenons non pas 270°C, mais env. 330°C, malgré la présence de la couche <p>. Par conséquent, nous avons réduit P^{el} à 2.4W afin que le substrat soit effectivement à 270°C (température avant le dépôt); nous observons dès lors une nette amélioration du rendement ($\eta = 7.4\%$) par rapport à la cellule n°2.

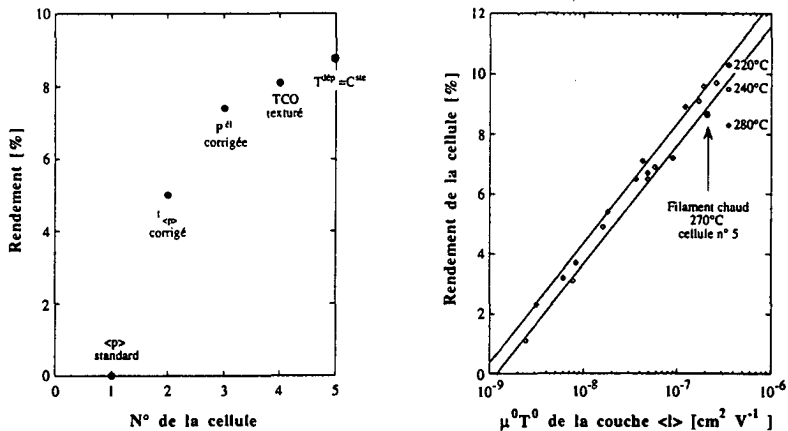


Figure 3.28: Illustration de l'évolution du rendement des cellules solaires dont la couche intrinsèque est déposée par filament chaud. Mise à part la cellule n°1, toutes ont été réalisées avec des couches dopées identiques. A droite, nous constatons que nous sommes dès lors certainement limités par les propriétés électriques de la couche intrinsèque, soit le $\mu^0\tau^0$. En effet, la tendance représentée par ce graphe concerne une série de cellules réalisées avec des couches dopées analogues à celles utilisées dans notre étude, mais par contre elles n'ont pas subi d'exposition à l'air lors de leur fabrication. Nous constatons également que dans le cas des cellules déposées uniquement par PE-CVD, une augmentation de la température de dépôt au-delà de 220°C provoque une réduction du rendement de la cellule, malgré le fait que le $\mu^0\tau^0$ de la couche $\langle i \rangle$ reste identique ($\approx 4 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$).

Cellule n° 4: Afin d'accroître le taux de génération sans augmenter l'épaisseur de la couche intrinsèque, on utilise un TCO dont la surface est texturée. Nous avons montré expérimentalement que le dépôt par filament chaud conserve la topologie de surface, c'est-à-dire qu'il est possible de recouvrir uniformément une surface présentant des aspérités. La cellule n°4 a été réalisée sur un TCO texturé de type U2, tandis que tous les autres paramètres de dépôt sont équivalents à ceux de la cellule n° 3. Le résultat est doublement encourageant, puisque d'une part la cellule fonctionne (pas de courts circuits dus à d'éventuels phénomènes d'ombrage) et que d'autre part le rendement ($\eta = 8.1\%$) est supérieur à celui de la cellule déposée sur un TCO plat.

Cellule n° 5: Finalement, nous avons réalisé une cellule dont la température de la couche intrinsèque a été maintenue à une valeur fixe, c'est-à-dire que nous avons tenu compte de l'influence de la radiation du filament ainsi que de la variation de l'émissivité de la surface sur la température du substrat durant le dépôt, selon l'étude réalisée au chapitre précédent. Notons toutefois que la procédure de maintien de la température, en adaptant la puissance électrique de chauffe à chaque instant t_{dep} , s'est faite à partir d'une courbe de calibration, et non de

manière *in-situ*; cela signifie qu'il faut admettre une fluctuation de $\pm 5^\circ\text{C}$ par rapport à la valeur moyenne de 270°C . Malgré cet artifice, force est de constater que l'effet est plus que marquant, puisque nous obtenons un rendement de 8.7% et un FF de 0.7, ce qui prouve que la couche intrinsèque est faiblement contaminée par le bore ou le sodium.

3.3.4 Conclusion

De cette brève étude, nous constatons que l'incorporation d'une couche <i> déposée par filament chaud dans une structure p-i-n conventionnelle est tout à fait envisageable, à condition de contrôler:

- les effets plus ou moins prononcés de l'hydrogène actif sur les couches dopées lors de la phase initiale du dépôt de la couche intrinsèque,
- la température du substrat verre + TCO dans le cas où la couche <i> est déposée à basse pression, et que le système de chauffage fonctionne dans le régime de la radiation thermique. Cette remarque concerne également le cas du chauffage conventionnel (plaque chauffante).

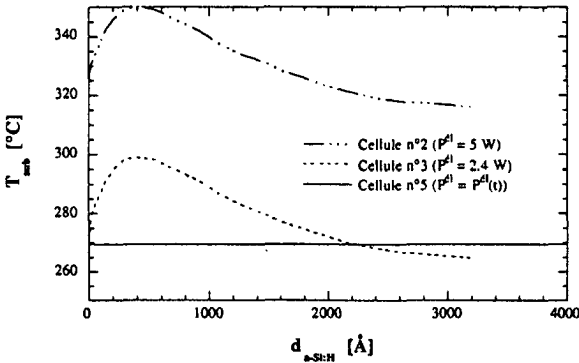


Figure 3.29: Simulation de la température du substrat verre + TCO évaluée pour les différentes puissances électriques de chauffe utilisées lors de la réalisation des cellules n°2, 3 et 5 décrites dans le texte.

Finalement, nous constatons que le rendement de la cellule n°5 est proche de la tendance observée par N. Beck *et al.*, comme le montre la figure 3.28 (graphique de droite). Le fait que le rendement soit légèrement en dessous de la tendance peut provenir principalement de l'effet de l'exposition à l'air ambiant de chaque interface ainsi que de la diffusion des impuretés que l'on observe généralement lorsque la température de dépôt de la couche <i> est supérieure à 220°C .

3.4 Résumé et conclusions

Déterminer, de manière absolue, si une couche a-Si:H est plus stable qu'une autre nécessite au moins deux conditions: premièrement, le paramètre de qualité sur lequel repose la comparaison doit être susceptible d'évaluer quantitativement la qualité des différents échantillons. Deuxièmement, la procédure de vieillissement accélérée doit permettre d'atteindre un état saturé similaire à celui obtenu lors d'un vieillissement à long terme (illumination avec une source AM1.5). On peut d'ailleurs émettre une troisième condition, qui consiste à s'assurer que la cellule solaire réalisée avec un matériau plus stable le soit également. Pour des raisons technologiques, nous sommes dans l'impossibilité actuellement de réaliser des cellules solaires à $\approx 350^\circ\text{C}$, c'est pourquoi, tout au long de ce travail, nous nous sommes principalement concentrés sur la problématique des deux premières conditions.

Caractérisation opto-électrique

De façon similaire aux procédés par PE-CVD, la réduction de la largeur de la bande interdite E_{gap} des couches a-Si:H obtenues par filament chaud n'est possible qu'en augmentant considérablement la température de dépôt T_{dep} . Il n'est donc pas réaliste, pour l'heure, d'accroître la stabilité de la cellule solaire simplement en augmentant son pouvoir d'absorption, ce qui nous permettrait de réduire l'épaisseur de la couche intrinsèque $\langle i \rangle$.

A partir des spectres d'absorption $\alpha(E)$, déterminés par PDS et CPM, le matériau déposé par filament chaud présente, à l'état initial, une densité de défauts légèrement supérieure à celle du a-Si:H obtenu par PE-CVD. Nous n'avons pas été en mesure de mettre en évidence l'origine de cette différence, c'est-à-dire si elle provient des états de surface et d'interface ou du *bulk*. Bien qu'en principe CPM détecte la partie *bulk* du matériau, il est possible que la différence observée soit due au fait que les conditions expérimentales requises pour la détermination de $\alpha(E)$ par CPM ne sont pas systématiquement remplies dans le cas des échantillons déposés par filament chaud, d'où la difficulté quant à la détermination de l'origine de l'augmentation de N_D dans le cas de ces échantillons. Par conséquent, la densité de défauts N_D ne nous a pas paru être un paramètre de qualité suffisamment fiable pour la comparaison, en absolu, des échantillons a-Si:H déposés par différentes techniques, ceci d'autant plus que N_D ne donne qu'une information sur le temps de recombinaison des porteurs, et non sur leur mobilité.

Par contre, l'évaluation du paramètre $\mu^0\tau^0$ sur les bons échantillons obtenus par filament chaud nous indique que la qualité de ceux-ci est tout à fait semblable aux couches déposées par PE-CVD ($\mu^0\tau^0 > 2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$, critère fondé sur le fait qu'avec de telles valeurs, il est possible de réaliser des cellules solaires dont le rendement initial est supérieur à 10%). De plus, la combinaison de $\mu^0\tau^0$, L_{amb} et b nous a été très utile quant à la mise en évidence de certains problèmes technologiques, notamment en ce qui concerne la reproductibilité du procédé par filament chaud.

Vieillessement

L'utilisation d'une source de type AM1.5 pour le vieillissement des couches a-Si:H, peut, suivant les cas, demander plusieurs mois avant que l'on obtienne l'état *saturé*. C'est pourquoi l'étude du a-Si:H à l'état *saturé* a nécessité la mise en place d'une procédure de vieillissement dite accélérée. Des principales solutions existantes, nous avons retenu le vieillissement à haute température ($\approx 90^\circ\text{C}$) et celui qui consiste à utiliser une source pulsée. Nous avons montré que la première solution est relativement facile à mettre en oeuvre, par contre la caractérisation des échantillons est réduite à la seule mesure de la photoconductivité σ_{ph} avec laquelle on détermine le produit $\mu\tau$. En effet, à haute température, l'équilibre du a-Si:H est défini pour une température $T_{dégr}$ et un taux de génération $G_{dégr}$ fixé; par conséquent, nous ne pouvons que mesurer une grandeur aux conditions de vieillissement, c'est-à-dire la photoconductivité σ_{ph} à $T_{dégr}$ et $G_{dégr}$. Toutefois, nous observons des tendances similaires à celles que l'on obtient avec une procédure de vieillissement lente; cela signifie que pour une première approche (par exemple pour une sélection préliminaire des bons échantillons), le vieillissement à haute température est une technique très performante, qui de plus est rapide, car nous obtenons une information après quelques heures seulement.

La seconde solution, soit le vieillissement utilisant une source pulsée, permet quant à elle d'obtenir un état *saturé* à température ambiante en quelques jours; de plus, cet état *saturé* est relativement proche de celui que l'on atteint avec une procédure lente, car nous avons montré que l'état *saturé* ne dépend pas des conditions de la phase de vieillissement (données notamment par l'énergie d'une impulsion I_{imp}) mais essentiellement de la phase de relaxation forcée. Par conséquent, en imposant des conditions de la phase de relaxation proches de celles du vieillissement lent (source de type AM1.5, $T_{dégr} \approx 50^\circ\text{C}$, $G_{dégr} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), l'état *saturé* obtenu par une procédure accélérée, composée d'une phase de vieillissement et d'une phase de relaxation, est similaire à celui d'une procédure lente.

Résultats

Ayant développé les outils nécessaires pour la comparaison des différents échantillons, il nous a été possible de mettre en évidence les tendances suivantes:

1. Par rapport au a-Si:H considéré comme *standard*, c'est-à-dire celui déposé par PE-CVD à 220°C sans dilution H_2 , les échantillons obtenus par filament chaud dont la température de dépôt T_{dep} est supérieure à 300°C sont nettement plus stables et de plus ils ont un pouvoir d'absorption plus élevé (leur largeur de la bande interdite E_{gap} est plus faible que celui de la couche *standard*).
2. Par rapport au a-Si:H déposé par PE-CVD avec dilution H_2 , l'erreur sur l'évaluation du paramètre $\mu^0\tau^0$ à l'état *saturé* ne nous permet pas de déterminer si les échantillons obtenus par filament chaud sont plus stables. Par contre, le pouvoir d'absorption des matériaux déposés par filament chaud est bien plus élevé que celui du a-Si:H obtenu par PE-CVD avec dilution

H₂, ce qui incontestablement est un argument favorable au procédé par filament chaud. Cependant, la température de dépôt relativement élevée permettant d'obtenir de telles couches par filament chaud est un inconvénient pour la réalisation de cellules solaires conventionnelles (p-i-n sur verre). Malgré les recherches actuelles afin de contourner cette difficulté technique, notamment en inversant la structure afin de pouvoir déposer sur de l'acier inoxydable ou tout autre substrat ayant une faible concentration d'impuretés susceptible de contaminer la couche intrinsèque, il faut admettre que les résultats obtenus à ce jour sont peu concluants. Il serait préférable, dans un premier temps, de tenter de réduire encore quelque peu la température de dépôt de la couche intrinsèque tout en conservant la stabilité, ceci afin de réduire au maximum les problèmes de la contamination de la couche <i>.

Si nous pouvons réduire la température de dépôt des couches obtenues par filament chaud tout en maintenant leur stabilité, alors la réalisation de cellules solaires plus stables devrait être possible. En effet, nous avons montré que l'introduction d'une couche <i>, déposée par filament chaud, dans une structure p-i-n standard est tout à fait réaliste, et que les performances de la cellule solaire sont essentiellement liées au paramètre $\mu^0\tau^0$ de la couche <i>, ceci pour autant que l'on contrôle suffisamment bien la température du substrat durant le dépôt de la couche <i>. Dès lors, si nous obtenons un matériau ayant, à l'état saturé, un $\mu^0\tau^0 > 2 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$ et dont la température de dépôt est d'env. 300°C, nous devrions obtenir une cellule avec un rendement stable proche de 10%.

Durant ce travail, nous avons été tout d'abord confrontés au problème de la température du substrat lors du dépôt de la couche a-Si:H par filament chaud. Certes, il a été montré que techniquement nous sommes en mesure de contrôler, voire même de maintenir à une valeur fixe T , ladite température durant le dépôt. Cependant, il faut bien reconnaître que la solution adoptée dans ce travail ne dépassera pas le cadre de la recherche expérimentale, car elle est tout simplement irréaliste dans celui de la production de masse. Par contre, cela ne signifie pas que tout procédé (CVD, PE-CVD, PVD, pulvérisation cathodique, filament chaud, etc.) à basse pression nécessitant un contrôle adéquat de la température sont voué à l'échec; nous pouvons tout à fait imaginer l'alternative qui consiste à utiliser une source radiative telle que des lampes halogènes ou un serpentín résistif comme élément chauffant, qui sont des méthodes déjà couramment utilisées pour le PVD. Une faible inertie thermique du système de chauffage est la condition principale pour qu'un contrôle de température soit efficace, c'est-à-dire qu'il soit capable, dans le cas du dépôt du a-Si:H par filament chaud, de compenser premièrement l'échauffement produit par la radiation du filament (phase initiale du dépôt lorsqu'on libère le cache) et deuxièmement la variation de l'émissivité de la surface sur laquelle on dépose la couche (variation due à la différence de l'émissivité du substrat et de celle du a-Si:H qui a lieu lors des 300 premiers nanomètres de la couche déposée). Néanmoins, la solution présentée dans ce travail, qui consiste à intégrer directement l'élément chauffant au substrat, s'est avérée être un outil de recherche fiable et performant, dont l'inertie thermique se réduit à celle du substrat. Pour un meilleur contrôle du procédé, il manque toutefois l'élément essentiel qu'est le capteur de température intégré. En effet, dans le cadre de ce travail, nous avons dû préalablement mesurer la température du substrat avec une Pt100 collée sur le substrat, puis de réaliser à l'aveugle le dépôt de l'échantillon ou de la cellule à partir de la courbe de calibration. Nous avons tenté d'intégrer une résistance en couche mince de Ni comme capteur; cependant, la faible émissivité du Ni influence la mesure lorsqu'on est dans la situation du dépôt sur verre uniquement; nous nous sommes dès lors heurtés au délicat problème de l'encapsulation du capteur, que nous n'avons pas poursuivi pour des raisons de temps. Toutefois, Feng *et al.* ont montré la possibilité de déterminer la température d'un substrat vitreux de façon optique, sur la base d'une analyse interférométrique;¹⁰⁰ c'est une alternative intéressante qui pourrait certainement convenir à notre cas.

Une autre remarque, concernant la température du substrat durant le dépôt du a-Si:H, est le fait que le maintien à une température constante ne conduit pas nécessairement à l'obtention d'un matériau plus homogène. En effet, les conditions de la croissance initiale du matériau peuvent dépendre d'autres facteurs, comme la dilution d'hydrogène, la vitesse de dépôt, la

température du filament et bien d'autres encore, que certains groupes tentent d'étudier à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique in-situ. Cela signifie qu'il reste encore tout un développement de l'étude de la phase initiale de la croissance des couches a-Si:H, mais ce problème est d'autant plus complexe qu'il dépend fortement du substrat. Nous avons illustré ce problème dans le cas du dépôt des couches microcristallines dopées de types <n>, mais il est tout à fait réaliste de penser que la situation est similaire pour le silicium amorphe. Par contre, le contrôle de la température est indispensable si l'on doit éviter d'atteindre une température trop élevée durant le dépôt de la couche <i>, auquel cas les performances de la cellule solaire peuvent être considérablement réduites.

Le second point, qui est en fait le but du présent travail, consistait à déterminer si le matériau obtenu par filament chaud est plus stable que le a-Si:H dit *standard*. Il convient dès lors de ne pas surestimer les outils de caractérisation avec lesquels nous avons comparé les différents échantillons. Actuellement, nous sommes en mesure d'affirmer qu'effectivement le a-Si:H obtenu par filament est plus stable que la couche *standard*, par contre il n'est pas possible d'en tirer une conclusion quant à la comparaison entre une couche déposée par PE-CVD avec dilution H₂ et celle obtenue par filament chaud.

Perspectives

Nous l'avons mentionné maintes fois, il existe des matériaux plus stables, qu'ils soient déposés par filament chaud ou par PE-CVD. Cependant, l'inconvénient du a-Si:H obtenu par filament chaud réside dans le fait que la température de dépôt est encore trop élevée pour une application photovoltaïque, tandis que le désavantage du matériau plus stable déposé par PE-CVD avec dilution H₂ est son faible pouvoir d'absorption.

Il y a donc plusieurs voies que l'on peut tenter afin d'augmenter la qualité du a-Si:H, l'une étant d'accroître le pouvoir d'absorption des couches déposées par PE-CVD avec dilution H₂, l'autre étant de réduire la température de dépôt des couches obtenues par filament chaud.

A ce jour, l'auteur reste cependant convaincu que le procédé par filament chaud est une solution très réaliste quant au développement de cellules solaires plus stables, car en trois ans de recherche, il a été possible non seulement d'obtenir d'excellents matériaux intrinsèques, mais également des cellules solaires dont les performances sont plus que satisfaisantes.

ANNEXE 1: Modèle de la radiation

Nous allons établir une relation permettant de déterminer l'épaisseur d d'une couche a-Si:H déposée par filament chaud pour une configuration donnée. Il ne s'agit pas de déterminer de manière absolue ladite épaisseur, mais plutôt d'évaluer la variation de l'épaisseur $d(x)/d_0$ le long du substrat, variation causée par l'asymétrie entre la surface du filament et celle du substrat.

Principe de base:

On suppose que la vitesse de dépôt, c'est-à-dire le nombre de radicaux qui atteignent un point P de la surface du substrat par unité de temps, est proportionnelle à la puissance de radiation thermique, émise par le filament, reçue par le même point. En d'autres termes, cela signifie que la distribution d'émission des radicaux produits par le filament est similaire à celle de la radiation thermique du même filament. La distribution de la radiation thermique est donnée par la loi de Lambert, soit:

$$I(\theta) = I_0 \cos(\theta)$$

où θ est l'angle par rapport à la normale au plan d'émission. La partie atteignant un élément de surface dA vaut quant à elle

$$P_{fil}^{rad}(x) = \frac{1}{s^2} \cdot I(\theta) \cdot \cos(\beta)$$

où s est la distance entre un point du filament et le point P du substrat. Dans notre cas, nous allons considérer un filament unidirectionnel, c'est-à-dire que nous ne tenons compte que de la longueur du filament et que nous négligeons son diamètre. La disposition géométrique sur laquelle repose le calcul est la suivante:

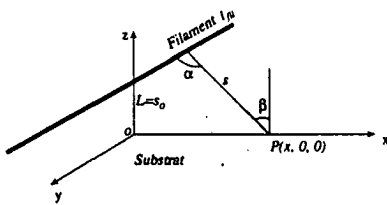


Figure a.1: Représentation de la disposition géométrique utilisée pour le calcul ci-contre.

$$\frac{P_{fil}^{rad}(x)}{P_{fil}^{rad}(0)} = \int_{-\frac{l_{fil}}{2}}^{\frac{l_{fil}}{2}} \frac{I_0 \cos(\alpha) \cdot \cos(\beta)}{I_0 \cos(\alpha_0) \cos(\beta_0)} \cdot \left(\frac{s}{s_0}\right)^2 dy$$

En posant $\frac{d(x)}{d_0} = \frac{P_{fil}^{rad}(x)}{P_{fil}^{rad}(0)}$

nous obtenons finalement:

$$\frac{d(x)}{d_0} = 2 \cdot \int_{-\frac{l_{fil}}{2}}^{\frac{l_{fil}}{2}} \frac{L^3 \cdot y}{(x^2 + y^2 + L^2)^2} \cdot dy$$

ANNEXE 2: Absorption optique

Le but principal de cette annexe est de montrer les différences fondamentales entre les méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination du coefficient d'absorption α du a-Si:H, ainsi que de l'évaluation de la densité de défauts N_D .

A2.1 Spectrophotométrie

Remarque: Toutes les relations figurant dans cette partie ont été tirées de l'article publié par Swanepoel.⁵⁰

La spectrophotométrie consiste à mesurer les intensités transmises T (transmittance) et réfléchies R (réflectance) selon le montage de la figure a2.1.

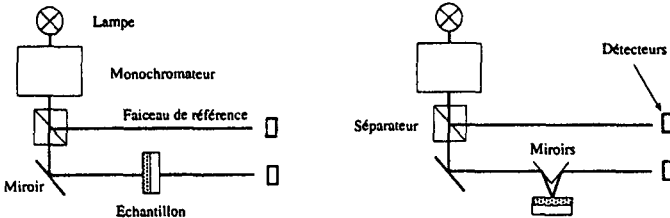


Figure a2.1: Représentation schématique de la configuration du spectrophotomètre pour la mesure de la transmittance (à gauche) et de la réflectance (à droite).

Mentionnons toutefois que les deux montages de la figure a2.1 ne sont valables que dans la situation pour laquelle les échantillons ne présentent qu'une faible partie diffuse; dans le cas contraire, il faut utiliser une sphère d'intégration permettant de récolter la partie diffuse de R et de T .

La figure a2.2 (à gauche) représente les courbes typiques de R et T d'un échantillon de a-Si:H de $1\mu\text{m}$. Nous pouvons distinguer quatre régions principales:

- *Région A*: c'est le domaine de très fortes absorbances dans lequel la transmittance est nulle; cette région ne nous est pas utile, car il n'est pas possible d'en tirer le coefficient d'absorption α .

- *Région B*: c'est également une région de fortes absorbances, mais dans laquelle la transmittance $T \neq 0$; dans ce cas, nous pouvons utiliser la relation

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \right)$$

qui d'ailleurs est d'autant plus valable lorsqu'il n'y a pas d'interférence.

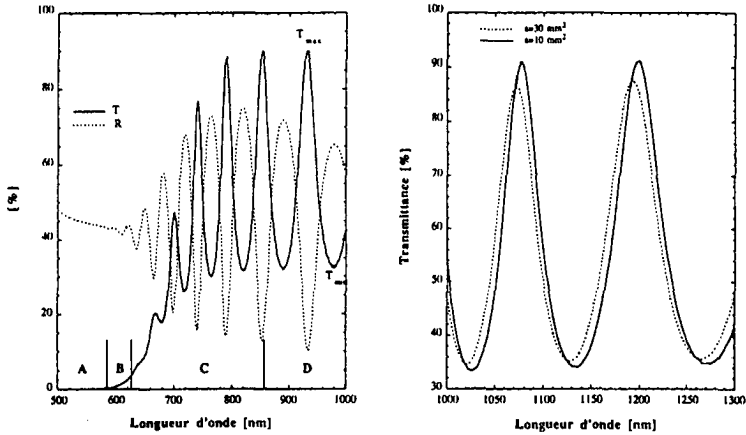


Figure a2.2: A gauche, spectre de réflectance et de transmittance d'une couche déposée par filament chaud ($T_{dép} = 400^{\circ}\text{C}$, $d = 1 \mu\text{m}$); A, B, C et D représentent les régions décrites dans le texte. A droite, illustration de l'influence de la surface illuminée sur l'amplitude des interférences dans le domaine transparent (cas d'un échantillon déposé par filament chaud, $T_{dép} = 420^{\circ}\text{C}$, $d = 1.37 \mu\text{m}$).

- Région C: c'est le domaine des moyennes et faibles absorbances; il est moins aisé d'en déduire α , car il faut tout d'abord déterminer les enveloppes reliant les maxima entre eux ainsi que les minima et trouver la fonction polynomiale d'extrapolation.

- Région D: c'est la région dite transparente, dans laquelle il y subsiste une infime absorbance que la spectrophotométrie n'est pas à même de détecter étant donné sa résolution ($\pm 0.2\%$ dans notre cas). Nous pouvons par contre en déduire l'indice de réfraction $n_{a-Si:H}$ à partir de la relation:

$$n_{a-Si:H} = \sqrt{\frac{2s}{T_{\min}} - \frac{n_{\text{sub}}^2 + 1}{2}} + \sqrt{\left(\left(\frac{2n_{\text{sub}}}{T_{\min}} - \frac{n_{\text{sub}}^2 + 1}{2}\right)^2 - n_{\text{sub}}^2\right)}$$

Remarquons que la précision de l'évaluation de $n_{a-Si:H}$ dépend uniquement de n_{sub} et de T_{\min} . La valeur de cette dernière est principalement influencée par l'uniformité en épaisseur de la couche a-Si:H; en effet, l'amplitude des interférences est considérablement réduite si l'épaisseur de l'échantillon n'est pas uniforme sur la surface illuminée par le spot (fig. a2.2). On peut s'assurer que nous avons une bonne uniformité lorsque T_{\max} atteint la valeur théorique donnée par:

$$T_{\max} = \frac{2n_{\text{sub}}}{n_{\text{sub}}^2 + 1}$$

qui dans le cas d'un substrat de verre ayant un indice $n_{\text{sub}} = 1.52$ donne $T_{\max} = 0.92$. Cela signifie que dans le cas d'un échantillon non uniforme en épaisseur, il faut réduire la

taille du spot jusqu'à ce que la condition $T_{max} \approx 0.92$ soit remplie, ce qui peut réduire la précision de la mesure de l'instrument.

Il est également possible d'évaluer la largeur de la bande interdite E_{gap} à partir du coefficient d'absorption α (déterminé dans la région de forte absorption); dans ce cas, la principale difficulté est de choisir le "bon" modèle. En effet, il existe principalement deux méthodes permettant de déterminer E_{gap} , qui bien entendu donnent des valeurs différentes. Il n'est pas de notre ressort de prendre partie pour l'une ou l'autre de ces méthodes, mais nous voulons simplement mentionner leur différence fondamentale. Nous partons de la relation intuitive

$$\alpha(E) = C(E) \int_{E_f}^{E_f+E} N_i(Z-E) \cdot f_i(Z-E) \cdot N_f(E) \cdot (1-f_f(E)) \cdot dZ$$

où N_i et N_f représentent les densités d'états initiaux et finaux, f_i et f_f les fonctions d'occupation des états initiaux et finaux et $C(E)$ un facteur de pondération à déterminer.

- *Méthode de Tauc*:⁵³

On considère: 1. une densité d'états parabolique, soit $N(E) \propto \sqrt{E}$
 2. $C(E)/E = c^{ste}$

d'où $\sqrt{\alpha(E) \cdot E} \propto (E - E_{Tauc})$

- *Méthode de Cody*:⁵⁴

On considère: 1. une densité d'états parabolique, soit $N(E) \propto \sqrt{E}$
 2. $C(E) = c^{ste}$

d'où $\sqrt{\frac{\alpha(E)}{E}} \propto (E - E_{Cody})$

En résumé, la spectrophotométrie est une technique que nous utilisons principalement pour:

1. La détermination du coefficient dans la région fortement absorbante, mais avec $T \neq 0$.
2. L'évaluation de l'indice de réfraction $n_{u,Si,H}$ dans la région dite transparente.
3. L'évaluation *qualitative* de l'uniformité en épaisseur en analysant T_{max} dans la région transparente.
4. La détermination de la bande interdite E_{gap} à partir du coefficient d'absorption évalué dans la région de forte absorption.

A2.2 Spectroscopie à déflexion photothermique (PDS)

Principe de base:

En règle générale, l'absorption d'une partie de la lumière par un matériau quelconque provoque un échauffement plus ou moins prononcé de ce dernier. PDS est une méthode qui permet de détecter de très faibles échauffements en se basant sur le principe suivant: l'échantillon est plongé dans un milieu dont l'indice de réfraction varie avec la température. Cette variation de l'indice, produite périodiquement par l'échauffement du matériau lorsque celui-ci est illuminé par un faisceau primaire monochromatique, peut être détectée optiquement en mesurant la déviation d'un faisceau laser par rapport à une position de référence qui correspond à la situation où l'échantillon n'est pas illuminé par le faisceau primaire.

Dispositif expérimental:

Le montage adopté au sein de notre groupe est du type transversal, c'est-à-dire que le faisceau défléchi est perpendiculaire au faisceau de pompage (fig. a2.4), par opposition au montage dit collinéaire pour lequel les deux faisceaux sont parallèles.

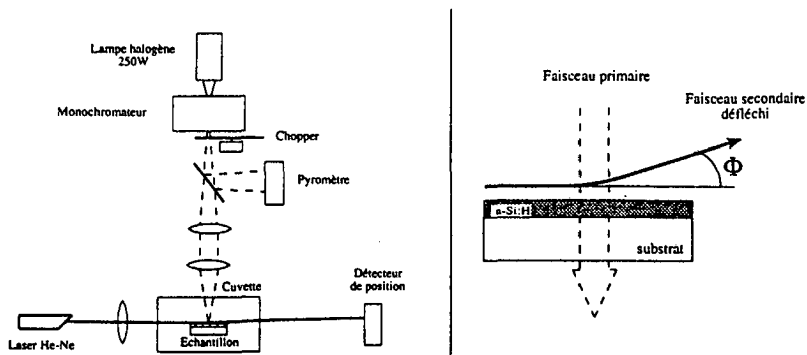


Figure a2.3: Représentation schématique du système PDS tel qu'on le trouve à l'IMT. La puissance est mesurée à chaque longueur d'onde à l'aide d'un pyromètre.

La sensibilité de la mesure dépend entre autres du milieu dans lequel est plongé l'échantillon; ledit milieu doit posséder une variation de l'indice de réfraction en fonction de la température aussi grande que possible et de manière constante dans toute la gamme de mesure (typiquement de 600 à 2000 nm). Le candidat le plus utilisé actuellement est le CCl_4 , qui malheureusement est de classe de toxicité 1. D'autres groupes ont essayé le Fluorinert, mais il y a toutefois quelques différences avec le CCl_4 .

Relation entre la déflexion mesurée $\Phi(\lambda)$ et l'absorption $\alpha(\lambda)$:

Les calculs développés par Amer ont montré que la variation du faisceau est proportionnelle à la puissance absorbée par l'échantillon,¹⁰³ autrement dit:

$$\Phi(\lambda) = k \cdot P_{\lambda} \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda) \cdot d})$$

où k est une constante qui est expérimentalement déduite à une longueur d'onde λ_0 pour laquelle la condition de forte absorption est satisfaite, soit $\alpha d > 1$, de sorte que

$$k = \frac{\Phi(\lambda_0)}{P(\lambda_0)}$$

Déduction de la densité de défauts:

Il est unanimement admis que tous les problèmes liés au silicium amorphe sont dus aux défauts présents dans la structure, qui se trouvent sous forme de liaisons brisées ou de distorsions locales. Le problème qui se pose est de savoir s'il existe une relation simple entre le spectre d'absorption (mesuré par PDS ou CPM) et la densité de défauts. A ce jour, trois solutions sont adoptées pour l'évaluation de N_D à partir de $\alpha(E)$.

1. L'intégration de l'absorption en excès selon Jackson et Amer.¹⁰¹
2. La déconvolution des spectres.⁵⁸
3. Le coefficient d'absorption à une certaine énergie.¹⁰²

1. Méthode de l'intégration

C'est la plus ancienne des méthodes et actuellement la plus répandue, mais également la moins fiable. Elle consiste à intégrer l'absorption en excès α_{ex} soit:

$$\alpha_{ex}(E) = \alpha - \alpha_0 \cdot e^{-\frac{E}{E_0}}$$

où E_0 est l'énergie d'Urbach (fig. a2.4). Dès lors, la densité de défauts est déduite à partir de

$$N_D(E) = K \cdot \int_0^{\alpha_{max}} \alpha_{ex}(E) \cdot dE$$

où K est une constante de proportionnalité dont l'évaluation effectuée par Jackson et Amer reste mystérieuse; en effet, un calcul théorique montre que la valeur de K est d'env. $10^{60} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, alors que Jackson et Amer l'ont estimée à $7.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

2. La déconvolution des spectres

C'est une méthode essentiellement numérique qui consiste à établir un lien entre une densité d'état modélisée (largeur et hauteur des gaussiennes représentant la distribution des défauts D^- , D^0 et D^+) et la courbe d'absorption mesurée. Cette solution est certainement plus fiable que celle de l'intégration, mais elle est moins accessible aux technologues, car il y a un degré de liberté en trop (plus de paramètres que d'équations).

3. Le coefficient d'absorption à une certaine énergie

Des trois méthodes, c'est la plus simple, car il suffit d'évaluer la densité de défauts à partir de la relation:

$$N_D = C \cdot \alpha^{1,2 \pm V}$$

où C est une valeur déterminée expérimentalement qui vaut $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. L'intérêt de cette méthode est surtout dû au fait que la densité de défauts est reliée à une valeur et non pas à tout un spectre; par conséquent, la comparaison entre différents échantillons peut s'effectuer sur la base de $\alpha^{1,2 \pm V}$ uniquement.

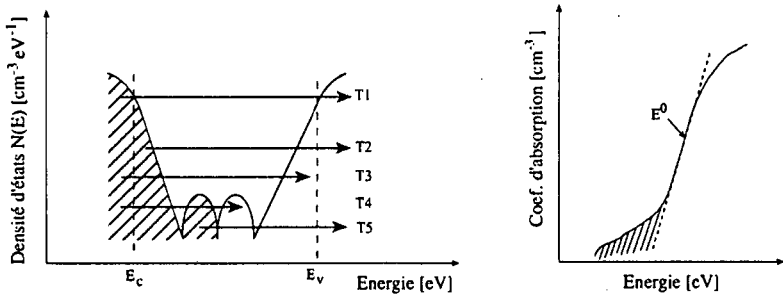


Figure 2.4: A gauche, représentation des principales transitions que PDS détecte; les zones hachurées représentent les états occupés, c'est-à-dire ceux en-dessous du niveau de Fermi. A droite, courbe typique d'un spectre PDS d'une couche α -Si:H; la zone hachurée représente l'absorption en excès et E^0 l'énergie d'Urbach.

ANNEXE 3: Notations

3.1 Abréviations

AF45:	Substrat boro-silicate analogue au Corning 7059
AM1.5:	Puissance et spectre
a-Si:H:	Silicium amorphe hydrogéné
CPM:	Constant Photocurrent Method
C-Si:	Silicium de structure cristalline
CVD:	Chemical Vapor Deposition
FF:	Fill Factor
HV:	High Vacuum
HW:	Hot-Wire
$\mu\text{-Si}$:	Silicium de structure microcristalline
μ^{op} :	Le paramètre de qualité du a-Si:H
p-i-n:	Cellule solaire
PDS:	Photothermal Deflection Spectroscopy
PE-CVD:	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
Poly-Si:	Silicium de structure polycristalline
Pt100:	Capteur de température à base de platine et dont la résistance électrique à 0°C équivaut à 100 Ohm
PVD:	Physical Vapor Deposition
SEM:	Scanning Electron Microscope
SIMS:	Secondary Ions Mass Spectroscopy
SSPG:	Steady-State Photocarrier Grating
SSPC:	Steady-State Photocurrent
TCO:	Transparent Conductive Oxyde
UHV:	Ultra High Vacuum
W_p :	(Watt peak) Watt crête

3.2 Alphabet romain

A_s^{rac} :	Puissance, émise par les parois internes du réacteur, absorbée par le substrat
A_s^{fil} :	Puissance, émise par le filament, absorbée par le substrat
b:	Paramètre indiquant le caractère intrinsèque ou extrinsèque du a-Si:H
C_H :	Contenu d'hydrogène total
$C_{\text{oxygène}}$:	Contenu d'oxygène
c_s :	Chaleur massique du substrat
d:	Epaisseur
$d_{\text{a-Si:H}}$:	Epaisseur de la couche a-Si:H déposée
d_{lim} :	Epaisseur à partir de laquelle l'émissivité de la surface ne varie plus
E:	Energie
E_{act} :	Energie d'activation de la conductivité à l'obscurité

- E_{gap} : Largeur de la bande interdite déterminée par la méthode de Tauc
 E_0 : Energie de Urbach déterminée par PDS
 E_v^* : Energie caractéristique de la bande de valence
 E_c^* : Energie caractéristique de la bande de conduction
 f^-, f^0, f^+ : Fonctions d'occupation des défauts profonds dans les trois états de charge possible
 G : Taux de génération des porteurs libres
 $\langle i \rangle$: Couche intrinsèque
 I_{imp} : Intensité d'une impulsion lumineuse lors de l'utilisation d'une source pulsée
 I_{cc} : Courant de court circuit délivré par la cellule solaire
 k : Constante de Boltzmann ($= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
 L_{amb} : Longueur de diffusion ambipolaire mesurée par SSPG
 L_{fil} : Longueur du filament
 m_c : Masse de la plaque chauffante
 m_s : Masse du substrat
 $\langle n \rangle$: Couche dopée au phosphore
 \tilde{n} : Indice de réfraction complexe
 N_{bulk} : Densité de défauts de la partie "volume" du a-Si:H
 N_D : Densité totale de défauts du a-Si:H
 N_s : Densité de défauts à la surface et à l'interface du a-Si:H
 $\langle p \rangle$: Couche dopée au bore
 p : Pression
 p_{base} : Pression la plus faible que le système de dépôt peut atteindre
 $p_{dép}$: Pression à laquelle le dépôt est effectué
 $P_{\#}$: Puissance totale émise par un système
 $P_{\#}^*$: Puissance totale reçue par un système
 P_{fil}^{el} : Puissance électrique nécessaire pour chauffer le filament
 P_{Cr}^{rad} : Puissance émise par la surface chromée, par radiation
 P_{surf}^{rad} : Puissance émise par radiation, par la surface dédiée au dépôt
 P_{fil}^{rad} : Puissance émise par le filament, par radiation
 $P_{réac}^{rad}$: Puissance émise par radiation, par les surfaces internes du système de dépôt
 P_{cond} : Puissance perdue par conduction thermique
 P_{fil}^{el} : Puissance électrique permettant de chauffer le substrat
 Q : Taux de dégazage du système de dépôt
 Q_{lim} : Taux de dégazage minimal du système de dépôt
 Q^{tot} : Taux de dégazage total du système de dépôt, en tenant compte de la contribution du filament
 R : Taux de recombinaison des porteurs
 Re : Energie réfléchie, réflectance
 S_{fil} : Surface totale du filament
 T : Température
 T_c : Température de la plaque chauffante (système de chauffage conventionnel)
 T_{Cr} : Température de la face chromée

- $T_{dégr}$: Température à laquelle est effectuée la procédure de vieillissement
 T_{fil} : Température du filament
 T_s : Température du substrat
 $T_s(t)$: Température instantanée du substrat
 t_{sat} : Temps nécessaire avant l'observation d'un effet de saturation lors d'une procédure de vieillissement
 T_{surf} : Température de la surface dédiée au dépôt
 T_{ser} : Température de la plaque chauffante (lecture)
 Tr : Energie transmise, transmittance
 T_{min} : Minimum local de la transmittance
 T_{max} : Valeur maximale de la transmittance
 U_{el} : Tension électrique appliquée aux électrodes de l'échantillon lors des mesures électriques
 V_{oc} : Tension en circuit ouvert délivrée par la cellule solaire

3.3 Alphabet grec

- α_λ : Coefficient d'absorption pour une longueur d'onde λ
 $\alpha(E)$: Coefficient d'absorption pour une énergie E
 $\epsilon_{a-Si:H}$: Emissivité du a-Si:H
 ϵ_c : Emissivité de la surface de plaque chauffante
 ϵ_{Cr} : Emissivité du chrome
 ϵ_{fil} : Emissivité de la surface du filament
 ϵ_{surf} : Emissivité de la surface du substrat dédiée au dépôt
 γ : Facteur de Rose indiquant la relation entre la photoconductivité et le taux de génération
 η : Facteur de conversion énergétique de la cellule solaire ou rendement
 Φ_{fil} : Diamètre du filament
 Φ_λ : Flux de photon à une longueur d'onde λ
 $\mu_{n,p}$: Mobilité des porteurs (n: électrons, p: trous)
 $\tau_{n,p}$: Temps de vie des porteurs (n: électrons, p: trous)
 λ_m : Libre parcours moyen
 λ_{th} : Conductivité thermique
 σ : Constante de Stefan-Boltzmann ($= 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)
 σ_{dark} : Conductivité électrique dans l'obscurité
 σ_{ph} : Photoconductivité
 $\sigma_n^0, \sigma_p^0, \sigma_n^+, \sigma_p^-$: Sections efficaces de capture des porteurs par les défauts profonds

Références

1. M. A. Green et al., *Solar Energy Material and Solar Cells* **34** (1994) p. 83
2. K. Zweibel, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* vol. 3 (1995) p. 279
3. Sakai, *Solar Energy Material and Solar Cells* **34** (1994) p. 9
4. A. Ricaud, *Système solaires* **103** (1994) p. 19
5. Hamakawa, *Proc. of 22th IEEE PVS Conf.* (1991) p. 1199
6. D.L. Staebler, C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) p. 292
7. S. Guha, K.L. Narasimham and S.M. Pietruszko, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) p. 859
8. J. Xang, X. Xu and S. Guha, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **336** (1994) p. 687
9. N. Beck, N. Wyrsh, Ch. Hof and A. Shah, *J. Appl. Phys.* **12** (1996) p. 9361
10. M. Stutzmann, J. Nunnenkamp, M.S. Brandt and A. Asano, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) p. 2347
11. J. Kocka, M. Vanacek, P. Machacek, A. Fejfar, E. Sipek, Ho-The-Ha, I Pelant, J. Fric, J. Rosa, Z. Remes and A. Poruba, *Proc. of 24th IEEE PVS Conf.* (1994) p. 437
12. U. Kroll, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1994
13. H. Wiesmann, A.K. Ghosh, T. McMahon and M. Strongin, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) p. 3752
14. A.H. Mahan and M. Vanecek, *AIP Conf. Proc.* **234** (1991) p. 195
15. R. Zedlitz, F. Kessler and M. Heintze, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** (1993) p. 83
16. P. Papadopoulos, A. Scholz, S. Bauer, B. Schröder and H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** (1993) p. 87
17. Pulker, "Coating on Glass", *Thin Film Science and Technology*, Elsevier, p. 174
18. Par exemple *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, ed. par Rointan Bunshah, Noyes Publications (1994), p. 387
19. J. Macniel *et al.*, *Proc. of 21st IEEE PVS Conf.* (1990) p. 501
20. P. Nath *et al.*, *Proc. of 21st IEEE PVS Conf.* (1990) p. 1667
21. Par exemple *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, ed. par Rointan Bunshah, Noyes Publications (1994), p. 201
22. A. Madan, and M.P. Shaw, "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", Academic Press, San Diego, California, 1988
23. P.G. LeComber, W.E. Spear, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 509
24. R.E. Vitturo, and K. Weiser, *Phil. Mag. B*, **53** (1986) p. 93
25. T. Shimizu, M. Kumeda, A. Morimoto, Y. tsujimura and I. Kobayashi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **70** (1986) p. 313
26. T.D. Moustaka, H.P. Maruska and R. Friedman, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) p. 983
27. S. Matsuo and M. Kiushi, *Japn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) p. L210

28. M. Vanecek, Z. Remes, J. Fric, R.S. Crandall, A.H. Mahan, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (1994) p. 354
29. B.P. Nelson, E. Iwaniczko, R.E.I. Schropp, A.H. Mahan, E.C. Molenbroek, S. Salamon and R.S. Crandall, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (1994) p. 679
30. L. Sansonnens, A. Pletzer, D. Magni, A.A. Howling, C. Hollenstein and J.P.M. Schmitt, submitted for publication to Plasma Sources Science and Technology
31. Roberts and Vanderslice, Ultrahigh Vacuum and its applications, ed. by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., (1963)
32. Leyblod AG, Base de la technique du vide, calculs et tables, Edition 9/1985, p. 63
33. N. Harris, Modern Vacuum Practice, McGraw-Hill Book Company, (1989), p. 241
34. H. Matsumura, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) p. 804
35. F. Jansen, I. Chen and M.A. Machonkin, J. Appl. Phys. 66 (1989) p. 5749
36. P. Broguiera and J.P. Conde, J. Appl. Phys. 79 (1996) p. 8748
37. C. Horbach, W. Beyer and H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) p. 661
38. Handbook of Plenum Press, High Temperature Materials, p. 110 et 111
39. S. Bauer, R.O. Dusane, W. Herbst, F. Diehl, B. Schröder and H. Oechsner, Solar Energy Material and Solar Cells, in press
40. P. Broguiera, V. Chu and J.P. Conde, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 336 (1994) p. 67
41. L. Zanzig, Thèse de doctorat, Université de Jülich, (1995), p. 64
42. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, CRC Press (1981-1982), p. E388
43. H. Matsumura, J. Appl. Phys. 65 (1989) p. 4396
44. E. Molenbroek, E. J. Johnson, Proc. 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (1995) p. 319
45. C.C. Tsai, J.C. Knights, G. Chang and B. Wacker, J. Appl. Phys. 59 (1986) p. 2998
46. M. Vanecek, séminaire présenté à l'IMT, (1993)
47. Niekkei Electronics, 12-20 (1982) p. 120
48. M. Nishikuni et al., Progress in Photovoltaics: Research and Applications vol. 2 (1994) p. 211
49. J.C. Knights and R.J. Lujan, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) p. 244
50. R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) p. 1214
51. M. Vanacek, Z. Remes, J. Fric, R.S. Crandall and A.H. Mahan, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (1994) p. 354
52. H. Schanks, C.F. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, S. Kalbitzer, Phys. Stat. Sol. (b), 100, (1980), p. 43
53. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Status Solidi 15, (1966) p. 627
54. G.D. Cody, B.G. Brooks and B. Abeles, Solar Energy Mat. 4, (1982) p. 231

55. W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara and D. Fournier, *Appl. Opt.* **20**, (1981) p. 1333
56. N. Wyrsh, F.Finger, T.J. McMahon and M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991) p. 347
57. W.B. Jackson et al., *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) p. 105
58. H. Curtins and M. Favre, *Amorphous Silicon and Related Material in Advances in Desordered Semiconductors*, Vol. 1, Editor E. Fritsche, World Scientific (1989) p. 329
59. M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika, A. Triska, *Solar Energy Mat.* **8**, (1983) p. 411
60. A. Rose, *Concepts in photoconductivity and allied problems*, Wiley, New York (1963)
61. A. Mettler, N. Wyrsh and A. Shah, *J. Non-Cryst. Solids* **164&166** (1993) p. 427
62. M. Vanecek, J. Kocka, A. Poruba and A. Fejfar, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) p. 6203
63. W.E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) p. 197
64. F. Vaillant and D Jousse, *Phys. Rev. B* **34**, (1986) p. 4088
65. D. Ritter, E. Zeldof and K. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) p. 791
66. K.H. Levin, R. Weil, M. Janai and B. Pratt, submitted to *J. of Appl. Phys.*
67. R. Morigati, I. Hirabayashi and M. Nakayama, *Solid State Comm.* **33**, (1980) p. 851
68. H. Dersch, J. Stucke and J. Beichler, *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) p. 456
69. D.E. Carlson, *Solar Energy Mat.* **8** (1982) p. 129
70. J. Meier, R. Flückiger, H. Keppner and A. Shah, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) p. 860
71. M. Stutzmann, W.B. Jackson and C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* **22** (1985) p. 23
72. N. Wyrsh and A. Shah, *Solid State Comm.* vol. **80** (1991) p. 807
73. D. Redfield and R.H. Bube, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) p. 1037
74. M. Camani, N. Cereghetti, D. Chianese and S. Rezzonico, *Proc. 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (1995) p. 2345
75. R. Platz, D. Fischer, C. Hof, S. Dubail, J. Meier, U. Kroll and A. Shah, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **420** (1996) p. 51
76. L. Benatar, M. Grimbergen, A. Fahrenbruch, A. Lopez-Otero, D. Redfield and R. Bube, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **258** (1992) p. 461
77. R.M.A. Dawson and C.M. Fortmann, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) p. 3075
78. S. Vignoli, R. Meaudre and M. Meaudre, *Phil. Mag. B*, in press (1996)
79. S. Vignoli, R. Meaudre, M. Meaudre, P. Roca i Cabarrocas, C. Godet, P. Morin, *J. Non-Cryst. Solids* **198&200** (1996) p. 474
80. P. Morin, C. Godet, B. Equer and P. Roca i Cabarrocas, *Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (1994) p. 687
81. M.S. Brandt and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) p. 2507
82. M. Stutzmann, J. Nunnenkamp, M.S. Brandt and A. Asano, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) p. 2347
83. N. Hata, G. Ganguly, S. Wagner and A. Matzuda, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1817

84. S. Vignoli, R. Meaudre, M. Meaudre and P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **164&166** (1993) p. 191
85. Meaudre, private communication
86. par exemple N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976) p. 569
87. A. Shah, *Matériaux électroniques amorphes*, EPFL - Université de Neuchâtel, Vol. 2 (1992) p. 24
88. J.M. Bennett and L. Mattsonn, *Introduction to surface roughness and scattering*, Optical Society of America, Washington, D.C., (1989)
89. K. Winz, C.M. Fortmann, Th. Eickhoff, C. Beneking, B. Rech, O. Klug and H. Wagner, *Proc. of 25th IEEE PVS Conf.* (1996) p. 1149
90. W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Comm.* **17**, (1975) p. 1193
91. Y. Hattori, D. Kruangam, T. Toyama, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Appl. Surf. Science* **33/34** (1988) p. 1276
92. H.N. Wanka, R. Zedlitz, M. Heintze and M.B. Schubert, *Proc. 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (1995) p. 1753
93. J. Puigdollers, J. Bertomeu, J. Cifre, J. Andreu and J.C. Delgado, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **377** (1995) p. 63
94. A.R. Middy, J. Guillet, J. Perrin, A. Lloret and J.E. Bourée, *Proc. 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (1995) p. 1704
95. A.R. Middy, A. Lloret, J. Perrin, J. Huc, J.L. Moncel, J.Y. Parey and G. Rose, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **377** (1995) p. 119
96. R. Flückiger, *Thèse de doctorat*, Université de Neuchâtel, 1995
97. C.M. Fortmann, P. Hapke, A. Lambertz and F. Finger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **420** (1996) p. 283
98. P. Pernet, M. Goetz, H. Keppner and A. Shah, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **452** (1997) p. 889
99. P. Roca i Cabarrocas, *thèse de doctorat*, Université de Paris VII (1988) p. 75
100. Z. Feng, C.N. Tabory and A.D. Compaan, *Proc. of 1st WCPEC* (1994) p.
101. W.B. Jackson and N.M. Amer, *Phys. Rev. B* **25** (1982) p. 5559
102. K Pierz, W. Fuhs and H. Meil, *Phil. Mag. B* **63** (1991) p. 123
103. N.M. Amer and W.B. Jackson, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. **21 B**, Editor J.J. Pankove, Academic Press, New York, (1984) p. 83

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord au professeur A. Shah, qui m'a laissé carte blanche en ce qui concerne la direction du travail; cette totale liberté m'a permis de concevoir un petit jardin technologique dans lequel j'ai pu faire croître certains fruits plus ou moins comestibles.

Je remercie ensuite Natalie Beck d'avoir inventé $\mu^{\circ}\tau^{\circ}$, paramètre qui semble bel et bien prouver que les couches réalisées dans le cadre de ce travail ne sont pas totalement dénuées d'intérêt.

N'ayant guère de compétence dans tout ce qui touche à l'automatisation des diverses manipulations permettant la caractérisation des échantillons (même celles sans importance mais académiquement intéressantes), je remercie sincèrement Christian Hof d'avoir mis en place un système informatisé permettant de détériorer rapidement des échantillons, sans toutefois les détruire.

Heureusement, le groupe dans lequel j'ai travaillé n'est pas uniquement constitué de docteurs et de doctorants; en effet, c'est grâce au savoir-faire de notre "super" laborant Sébastien Dubail qu'il a été possible de réaliser des cellules solaires dont les performances ne sont limitées que par la partie effectuée par le thésard.

Je remercie aussi les personnes avec lesquelles il n'est pas nécessaire de parler travail, qui entretiennent l'humeur du groupe (donc la bonne) et aussi celle du thésard en fin de rédaction (qui aurait dû pratiquer le Zen plutôt que l'utilisation quasi ininterrompue de la machine à café), les collègues, qui apportent des croissants au bon moment (c'est d'ailleurs toujours le bon moment), celles et ceux qui nous organisent un petit tour à vélo ou une grillade, les techniciens, les mécaniciens, les secrétaires, bref, toute cette équipe qui forme le groupe A. Shah.

Je remercie tout particulièrement mon correcteur Michel Chailly pour sa grande disponibilité et en qui j'ai pleine confiance; de ce fait, toute erreur que le lecteur pourrait détecter dans le présent manuscrit est imputable à l'imprimante uniquement.

Pour avoir accepté des week-ends sabotés, ainsi que de nombreuses soirées écourtées par les appels quasi incessants du laboratoire et du Mac lors de ces deux dernières années, je remercie ma femme Nathalie et mon petit gars Thibault.

Finalement, je remercie les experts pour le temps consacré à la lecture d'un manuscrit dont le sujet n'est pas leur pain quotidien.