

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25 septembre 1987.

③0 Priorité : JP, 26 septembre 1986, n° 228796/1986 et
3 juin 1987, n° 139232/1987.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 1^{er} avril 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : SANYO ELECTRIC CO., LTD. — JP.

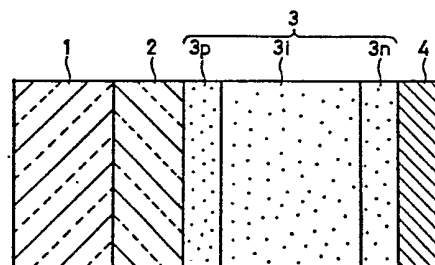
⑦2 Inventeur(s) : Yukio Nakashima ; Kaneo Watanabe ; Ma-
sayuki Iwamoto ; Koji Minami.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Dispositif photovoltaïque.

⑤7 Un dispositif photovoltaïque comprend une couche de
semi-conducteur 3i consistant en silicium amorphe hydrogéné
pour la conversion photoélectrique, dans laquelle la proportion
d'atomes de silicium liés chacun à deux atomes d'hydrogène,
par rapport à la totalité des atomes de silicium, ne dépasse
pas 1 %. Cette composition réduit la dégradation du rende-
ment de conversion photoélectrique en fonction de temps,
sous l'effet de l'irradiation avec une intensité lumineuse élevée.
Cette couche est intercalée entre des couches de semi-
conducteur 3p, 3n dopées respectivement avec le type p et le
type n.



DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE

La présente invention concerne un dispositif photovoltaïque destiné à convertir de l'énergie optique en énergie électrique, et elle porte plus particulièrement sur un dispositif photovoltaïque constitué essentiellement par une pellicule de semiconducteur amorphe.

On sait qu'un dispositif photovoltaïque peut être constitué essentiellement par une couche active au point de vue photoélectrique consistant en un semiconducteur amorphe hydrogéné contenant du silicium. Un tel dispositif ayant une aire élevée peut être fabriqué avec un coût réduit, ce qui le rend préférable pour une batterie solaire de grande taille. On sait cependant également que le rendement de conversion photoélectrique du dispositif photovoltaïque consistant en un semiconducteur amorphe hydrogéné est inférieur à celui d'un dispositif photovoltaïque à semiconducteur cristallin, et est dégradé après une irradiation par de la lumière intense pendant une longue durée (voir la demande de brevet japonaise publiée n° 59-54274).

En considération de l'art antérieur, l'un des buts de l'invention est de procurer un dispositif photovoltaïque en semiconducteur amorphe hydrogéné qui présente une meilleure résistance à la dégradation du rendement de conversion sous l'effet de la lumière.

Un autre but de l'invention est de procurer un dispositif photovoltaïque ayant un meilleur rendement de conversion initial.

Selon un aspect de l'invention, un dispositif photovoltaïque comprend une couche de semiconducteur consistant en silicium amorphe hydrogéné pour la conversion photoélectrique, dans laquelle la proportion d'atomes de silicium liés
5 chacun à deux atomes d'hydrogène, par rapport à la totalité des atomes de silicium, n'est pas supérieure à 1%.

Selon un autre aspect de l'invention, un dispositif photovoltaïque comprend une couche de semiconducteur consistant en silicium amorphe hydrogéné pour la conversion photo-
10 électrique, qui comprend une sous-couche sur son côté recevant la lumière, dans laquelle la proportion d'atomes de silicium liés chacun à deux atomes d'hydrogène, par rapport à la totalité des atomes de silicium, n'est pas inférieure à 8% dans la sous-couche et n'est pas supérieure à 1% dans la région
15 restante.

Selon un aspect supplémentaire de l'invention, un procédé pour le dépôt d'une couche de silicium amorphe hydrogéné sur un substrat comprend les opérations suivantes : on place le substrat dans une chambre de réaction, on réduit la
20 pression de la chambre de réaction en utilisant des moyens d'évacuation, on introduit dans la chambre de réaction un gaz source contenant du silicium, on produit un radical contenant de l'hydrogène, et on introduit le radical dans la chambre de réaction, grâce à quoi la couche de silicium amorphe hydrogéné
25 se dépose sur le substrat par une réaction chimique du gaz source avec le radical.

Selon un autre aspect supplémentaire de l'invention, un appareil destiné au dépôt d'une couche de silicium amorphe hydrogéné sur un substrat comprend une chambre de réaction
30 prévue pour recevoir le substrat, des moyens d'évacuation destinés à réduire la pression dans la chambre de réaction, des moyens destinés à introduire dans la chambre de réaction un gaz source contenant du silicium, des moyens destinés à produire un radical contenant de l'hydrogène, et des moyens
35 destinés à introduire le radical dans la chambre de réaction,

grâce à quoi la couche de silicium amorphe hydrogéné se dépose sur le substrat par une réaction chimique du gaz source avec le radical.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre de modes de réalisation, donnés à titre d'exemples non limitatifs. La suite de la description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 est une coupe schématique d'un dispositif photovoltaïque conforme à un mode de réalisation de l'invention;

La figure 2 est un graphique montrant la densité de liaisons libres après le test d'irradiation par de la lumière, en fonction de la proportion de liaisons Si-H₂;

La figure 3 est un graphique montrant le rendement de conversion normalisé par rapport à la valeur initiale, en fonction de la durée d'irradiation par de la lumière;

La figure 4 est un schéma synoptique montrant un appareil de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), du type à réaction induite par un radical, convenant pour la fabrication d'un dispositif photovoltaïque conforme à l'invention;

La figure 5 est une coupe schématique d'un dispositif photovoltaïque correspondant à un autre mode de réalisation de l'invention;

La figure 6 est un graphique montrant le rendement de conversion en fonction de l'épaisseur de la sous-couche i₂; et

La figure 7 est un graphique montrant le rendement de conversion en fonction de la proportion de liaisons Si-H₂ dans la sous-couche i₂.

En considérant la figure 1, on voit une électrode avant 2 faisant face à la source lumineuse, qui consiste en une seule couche ou en plusieurs couches empilées d'oxydes conducteurs transparents (OCT) tels que l'oxyde d'indium-étain (ITO) et l'oxyde SnO₂, une pellicule de semiconducteur 3 constituée essentiellement par du silicium amorphe hydrogé-

né, destinée à recevoir la lumière incidente à travers l'électrode avant, et une électrode arrière 4 consistant en une seule couche ou en plusieurs couches empilées des matières Al, Ti, OCT, etc, qui sont empilées dans cet ordre sur un substrat 1
5 en une matière isolante transparente telle que du verre.

La pellicule de semiconducteur 3 comprend une couche de type p, 3p, une couche de type i, 3i, et une couche de type n, 3n, empilées dans cet ordre sur l'électrode avant transparente 2, pour former ainsi une jonction p-i-n. La couche de
10 type p, 3p, peut consister en carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) dopé avec un dopant de type p et ayant une bande d'énergie interdite large, et elle remplit la fonction de ce qu'on appelle une couche de fenêtre. La couche de type i, 3i, qui est la plus active au point de vue photoélectrique,
15 peut consister en silicium amorphe hydrogéné non dopé (a-Si:H), et elle produit essentiellement des paires d'électrons libres et de trous positifs, en tant que porteurs de charges électriques, lorsqu'elle reçoit une irradiation lumineuse à travers la couche p, 3p. La couche de type n, 3n, peut consister en
20 a-Si:H dopé avec un dopant de type n.

La caractéristique la plus importante de ce mode de réalisation réside en ce que la proportion des atomes de silicium liés chacun à deux atomes d'hydrogène, par rapport à la totalité des atomes de silicium dans la couche de type i,
25 3i, consistant en a-Si:H, n'est pas supérieure à 1%. On peut déterminer la proportion de liaisons Si-H₂ par spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (ou SIMS).

En considérant la figure 2, on voit une représentation de la densité de liaisons libres dans la couche de type
30 i, 3i, après le test d'irradiation par la lumière, effectué avec un simulateur solaire dans la condition d'irradiation correspondant au spectre solaire (AM-1) à l'équateur, avec une intensité de 100 mW/cm² pendant 120 heures, en fonction de la proportion de liaisons Si-H₂. On voit sur cette figure
35 que la densité de liaisons libres après le test d'irradiation

présente une relation effective avec la proportion de liaisons Si-H₂. On a en outre trouvé dans le test d'irradiation que la densité de liaisons libres augmente largement depuis une valeur initiale d'environ 1×10^{15} - 2×10^{16} cm⁻³, jusqu'à une valeur d'environ 10^{17} cm⁻³ après le test d'irradiation, dans le cas où la proportion de liaisons Si-H₂ est de 10%. Une telle augmentation de la densité de liaisons libres entraîne une dégradation de la qualité de la couche i, ce qui fait que le rendement de conversion est dégradé par l'irradiation lumineuse intense pendant une longue durée.

En considérant la figure 3, on voit des courbes de dégradation du rendement de conversion en fonction du temps dans des dispositifs tel que celui représenté sur la figure 1, présentant diverses proportions de liaisons Si-H₂ dans la couche respective de type i, 3i, sous l'effet d'une irradiation dans les conditions AM-1 à 100mW/cm². Sur cette figure, les courbes de dégradation sont normalisées par rapport à leurs valeurs initiales respectives du rendement de conversion.

D'autre part, bien qu'on puisse déposer la couche de type i active consistant en a-Si:H en employant divers procédés CVD, un procédé de pulvérisation cathodique ou un procédé analogue, la fabrication industrielle classique utilise un procédé CVD par plasma faisant intervenir une décharge luminescente RF (radiofréquence). On sait que l'hydrogène est contenu sous la forme d'un élément de terminaison de liaisons libres dans la plage de concentration d'environ 10% à 30% (pourcentage atomique) dans la matière a-Si:H déposée par un tel procédé CVD par plasma. Plus précisément, l'hydrogène contenu dans cette matière forme des liaisons Si-H, des liaisons Si-H₂ et/ou des liaisons Si-H₃ dans la couche de type i déposée, et la proportion de liaisons Si-H₂ est alors habituellement dans la plage allant de plus de 1% jusqu'à plus de 10%.

Conformément aux résultats du test d'irradiation qui sont représentés sur les figures 2 et 3, lorsque la proportion

de liaisons Si-H₂ ne dépasse pas 1%, ne dépasse pas plus préfé-
féablement 0,5% et ne dépasse pas le plus préféablement
0,2%, la densité de liaisons libres n'est pas augmentée de
cette manière, même après une irradiation lumineuse pendant
5 une longue durée, ce qui a pour effet d'atténuer la dégrada-
tion du rendement de conversion due à la lumière.

En considérant la figure 4, on voit une représenta-
tion de principe d'un appareil de CVD à réaction induite par
un radical, qui utilise de l'énergie hyperfréquence et qui
10 convient pour le dépôt de la couche active de type i, 3i,
consistant en a-Si:H dans laquelle la proportion de liaisons
Si-H₂ ne dépasse pas 1%. Une chambre de réaction 10a contient
un élément chauffant 15 destiné à chauffer un substrat 1, et
une pompe à vide 11 permet de faire un vide poussé dans cette
15 chambre. Un gaz source consistant en monosilane (SiH₄), ou un
gaz similaire contenant du silicium, est introduit dans la
chambre de réaction 10a par un tuyau 16 raccordé à une paroi
latérale de la chambre, et un gaz de dopage peut également
être introduit dans la chambre si on le désire. Une sous-
20 chambre 10b communique avec la chambre de réaction 10a par un
orifice 12 qui s'ouvre au fond de la chambre de réaction 10a.
Un gaz consistant en hydrogène est introduit dans la sous-
chambre 10b par un tuyau 17 et ce gaz est excité par de
l'énergie hyperfréquence pour produire des radicaux hydrogène.
25 L'énergie hyperfréquence, par exemple à 2,45 GHz, est intro-
duite dans la sous-chambre 10b par un guide d'ondes 14, à
partir d'une source hyperfréquence 13 telle qu'un magnétron.
Les atomes d'hydrogène qui sont excités dans la sous-chambre
10b sont évacués par l'orifice 12 vers la chambre de réaction
30 10.

Avec cet appareil de CVD à réaction induite par un
radical, on place un substrat 1 dans la partie supérieure de
la chambre de réaction 10a, de façon qu'il se trouve face à
l'orifice 12, et on le chauffe jusqu'à une température déter-
35 minée avec l'élément chauffant 15. Dans la chambre de réaction

10a, le gaz source introduit, contenant du silicium, se dé-
compose sous l'effet de la collision réactive avec les atomes
d'hydrogène excités, et il dépose ensuite progressivement une
pellicule de semiconducteur amorphe hydrogéné, tel que a-Si:H,
5 sur le substrat chauffé 1. Le dépôt s'effectue de façon ca-
ractéristique dans des conditions dans lesquelles la tempéra-
ture du substrat est de 150-300°C; la puissance hyperfréquence
est de 10-500 W; et la pression de réaction est de 0,13-1,3
Pa. Lorsqu'une couche de a-Si:H a été déposée, on introduit
10 dans la chambre de réaction 10a le gaz source consistant en
SiH₄ avec un débit dans la plage de 5 à 20 cm³/mn (débit ra-
mené aux conditions normales), et on introduit dans la sous-
chambre 10b le gaz H₂ avec un débit (ramené aux conditions
normales) dans la plage de 10 à 50 cm³/mn.

15 On considère que la proportion réduite de liaisons
Si-H₂ dans la couche déposée par le procédé CVD avec réaction
induite par un radical est due à la pression de réaction in-
férieure au dixième de celle du procédé CVD par plasma clas-
sique.

20 Bien qu'on ait considéré dans le mode de réalisation
ci-dessus que la couche active de type i, 3i, était en
a-Si:H, cette couche peut également consister en silicium
amorphe hydrogéné contenant du fluor (a-Si:H:F), en silicium-
germanium amorphe hydrogéné (a-SiGe:H), ~~en silicium-germanium amorphe~~
25 hydrogéné contenant du fluor (a-SiGe:H:F), ou en une matière
similaire, et elle peut en outre contenir une faible quantité
d'un dopant.

La proportion de liaisons Si-H₂ ne dépassant pas
1% est également préférable dans la couche de type p, 3p, et/
30 ou dans la couche de type n, 3n, pour atténuer la dégradation
du rendement de conversion due à la lumière.

En considérant la figure 5, on voit un dispositif
photovoltaïque conforme à un autre mode de réalisation de
l'invention. Ce dispositif est similaire à celui de la figure
35 1, à l'exception du fait que la couche de type i, 3i, comprend

une sous-couche de type i_1 , $3i_1$, du côté de cette couche faisant face à la source lumineuse. Alors que la sous-couche de type i_2 restante, $3i_2$, dans la couche de type i , $3i$, présente une proportion de liaisons Si-H₂ ne dépassant pas 1%, la proportion de liaisons Si-H₂ dans la sous-couche de type i_1 , $3i_1$, est plus élevée que dans la sous-couche de type i_2 , $3i_2$. On peut déposer une telle sous-couche de type i_1 par le procédé CVD par plasma classique.

On a préparé un dispositif tel que celui représenté sur la figure 5 dans lequel une sous-couche de type i_2 , $3i_2$, d'une épaisseur de 500 nm a été déposée par le procédé CVD à réaction induite par un radical, tandis que les autres couches et sous-couches ont été déposées par le procédé CVD par plasma dans les conditions indiquées dans le Tableau I. La proportion de liaisons Si-H₂ dans la sous-couche de type i_1 , $3i_1$, était de 12%.

TABLEAU I

	Puissance RF (W)	Gaz source (cm ³ /mn, conditions normales)	Pression de réaction (Pa)	Epaisseur de couche (nm)
20				
	30	SiH ₄ :5 B ₂ H ₆ :0,5 CH ₄ :0,5	13	10
25				
	50	SiH ₄ :100	6,5	10
	30	SiH ₄ :10 PH ₃ :0,3	13	30

On a également préparé de façon similaire un dispositif photovoltaïque classique, mais on a déposé la totalité de la couche de type i de ce dispositif par le procédé CVD par plasma, en n'y incorporant aucune sous-couche, dans les 5 conditions dans lesquelles la puissance RF était de 20W; le débit du gaz source consistant en SiH_4 , ramené aux conditions normales, était de $10 \text{ cm}^3/\text{mn}$; et la pression de réaction était de 13 Pa. La proportion de liaisons Si-H_2 dans la couche de type i ainsi déposée a été de 3%.

10 Le Tableau II montre la tension en circuit ouvert V_{oc} , le courant de court-circuit I_{sc} , le facteur de remplissage FF et le rendement de conversion η du dispositif préparé représenté sur la figure 5, et du dispositif préparé classique, avec l'irradiation lumineuse dans les conditions AM-1 15 avec une intensité de 100 mW/cm^2 . Comme le montre le Tableau II, le dispositif de la figure 5 est amélioré par rapport au dispositif classique en ce qui concerne la tension en circuit ouvert V_{oc} et le rendement de conversion η .

Tableau II

20		$V_{oc} (\text{V})$	$I_{sc} (\text{mA/cm}^2)$	FF (%)	η (%)
	Dispositif de la figure 5	0,88	15,0	0,71	9,40
	Dispositif classique	0,79	15,2	0,70	8,45

En considérant la figure 6, on voit la relation 25 entre le rendement de conversion et l'épaisseur de la sous-couche de type i_1 , $3i_1$. Cette figure permet de voir que la sous-couche de type i_1 , $3i_1$, ayant une épaisseur dans la plage de 3 à 50 nm améliore le rendement de conversion η .

En se référant à la figure 7, on voit la relation 30 entre le rendement de conversion η et la proportion de liai-

sons Si-H_2 dans la sous-couche de type $i_1, 3i_1$. Comme le montre cette figure, le rendement de conversion η est amélioré lorsque la proportion de liaisons Si-H_2 dans la sous-couche de type $i_1, 3i_1$, n'est pas inférieure à 8%. On peut agir sur
5 la proportion de liaisons Si-H_2 en changeant le débit de SiH_4 et/ou la pression de réaction.

Bien que dans le mode de réalisation précédent, la sous-couche de type $i_1, 3i_1$, ait été décrite comme étant une couche déposée uniformément, on peut faire en sorte que la
10 proportion de liaisons Si-H_2 soit la plus élevée du côté contigu à la couche de type $p, 3p$, et diminue progressivement en direction de l'autre côté. En outre, on peut permuter la couche p et la couche n .

Il va de soi que de nombreuses autres modifications
15 peuvent être apportées aux dispositifs et procédés décrits et représentés, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Dispositif photovoltaïque, comprenant une couche de semiconducteur (3i) consistant en silicium amorphe hydrogéné pour la conversion photoélectrique, caractérisé en ce que
5 la proportion dans cette couche d'atomes de silicium liés chacun à deux atomes d'hydrogène, par rapport à la totalité des atomes de silicium, n'est pas supérieure à 1%.

2. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de semiconducteur (3i) est
10 une couche de type i, c'est-à-dire de type intrinsèque.

3. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend une couche de semiconducteur d'un premier type de conductivité (3p) d'un côté de la couche de type i (3i) faisant face à la source lumineuse, et
15 une couche de semiconducteur (3n) du type de conductivité opposé, de l'autre côté de la couche de type n (3i).

4. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche du premier type de conductivité (3p) consiste en carbure de silicium amorphe hydrogéné
20 et la couche du type de conductivité opposé (3n) consiste en silicium amorphe hydrogéné.

5. Dispositif photovoltaïque caractérisé en ce qu'il comprend une couche de semiconducteur (3i) consistant en silicium amorphe hydrogéné, pour la conversion photoélectrique, qui contient une sous-couche (3i₁) du côté de cette
25 couche faisant face à la source lumineuse, et en ce que la proportion d'atomes de silicium liés chacun à deux atomes d'hydrogène, par rapport à la totalité des atomes de silicium, n'est pas inférieure à 8% dans la sous-couche (3i₁) et n'est
30 pas supérieure à 1% dans la région restante (3i₂).

6. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de la sous-couche (3i₁) est dans la plage de 3 à 50 nm.

7. Dispositif photovoltaïque selon la revendication
35 6, caractérisé en ce que l'épaisseur de la sous-couche (3i₁)

est plus préférablement dans la plage de 7 à 35 nm.

8. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de semiconducteur (3i) est une couche de type i, c'est-à-dire de type intrinsèque.

5 9. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche de semiconducteur (3p) d'un premier type de conductivité d'un côté de la couche de type i faisant face à la source lumineuse, et une couche de semiconducteur (3n) du type de
10 conductivité opposé de l'autre côté de la couche de type i (3i).

10. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche du premier type de conductivité (3p) consiste en carbure de silicium amorphe
15 hydrogéné et la couche du type de conductivité opposé (3n) consiste en silicium amorphe hydrogéné.

11. Procédé de dépôt d'une couche de silicium amorphe hydrogéné sur un substrat, pour réaliser un dispositif photovoltaïque selon la revendication 1, caractérisé en ce
20 qu'il comprend les opérations suivantes: on place le substrat (1) dans une chambre de réaction (10a); on réduit la pression dans la chambre de réaction (10a) en utilisant des moyens d'évacuation (11); on introduit dans la chambre de réaction (10a) un gaz source contenant du silicium; on pro-
25 duit un radical contenant de l'hydrogène; et on introduit ce radical dans la chambre de réaction (10a), grâce à quoi la couche de silicium amorphe hydrogéné se dépose sur le substrat (1) par réaction chimique du gaz source avec le radical.

30 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la pression dans la chambre de réaction (10a) est dans la plage de 0,13 à 1,3 Pa.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le radical est produit par de l'énergie hyperfré-
35 quence.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé

en ce que le gaz source consiste en un gaz sélectionné dans le groupe comprenant SiH_4 et Si_2H_6 .

15 15. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le radical est dirigé vers le substrat à travers un orifice (12) formé dans une paroi de la chambre de réaction (10a).

16. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le substrat (1) est maintenu à une température dans la plage de 150-300°C.

10 17. Appareil pour déposer une couche de silicium amorphe hydrogéné sur un substrat, par le procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend: une chambre de réaction (10a) destinée à recevoir le substrat (1); des moyens d'évacuation (11) destinés à réduire la
15 pression de la chambre de réaction (10a), des moyens (16) destinés à introduire un gaz source contenant du silicium, des moyens (10b, 13, 14, 17) destinés à produire un radical contenant de l'hydrogène, et des moyens (12) destinés à introduire ce radical dans la chambre de réaction (10a),
20 grâce à quoi la couche de silicium amorphe hydrogéné se dépose sur le substrat (1) par réaction chimique du gaz source avec le radical.

18. Appareil selon la revendication 17, mettant en oeuvre le procédé selon la revendication 13, caractérisé en
25 ce que les moyens destinés à produire un radical comprennent des moyens (13) produisant de l'énergie hyperfréquence.

19. Appareil selon la revendication 18, caractérisé en ce que les moyens produisant de l'énergie hyperfréquence
30 (13) comprennent un magnétron.

20. Appareil selon la revendication 17, caractérisé en ce que la chambre de réaction (10a) comporte des moyens de chauffage (15) destinés à chauffer le substrat (1).

1/4

FIG.1

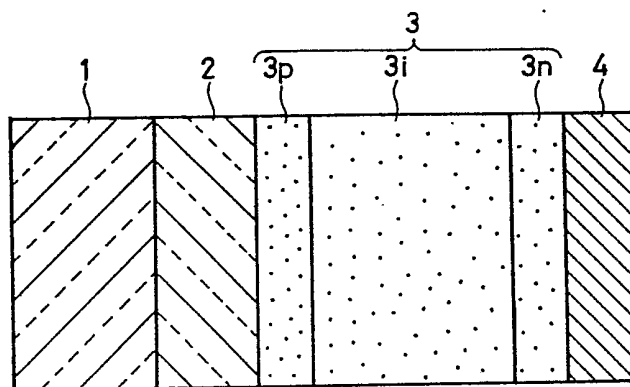


FIG.2

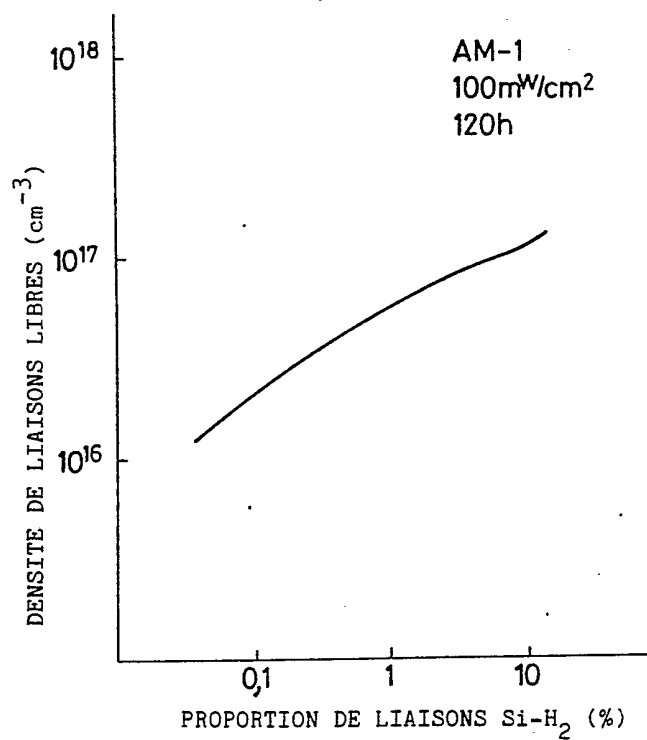


FIG.3

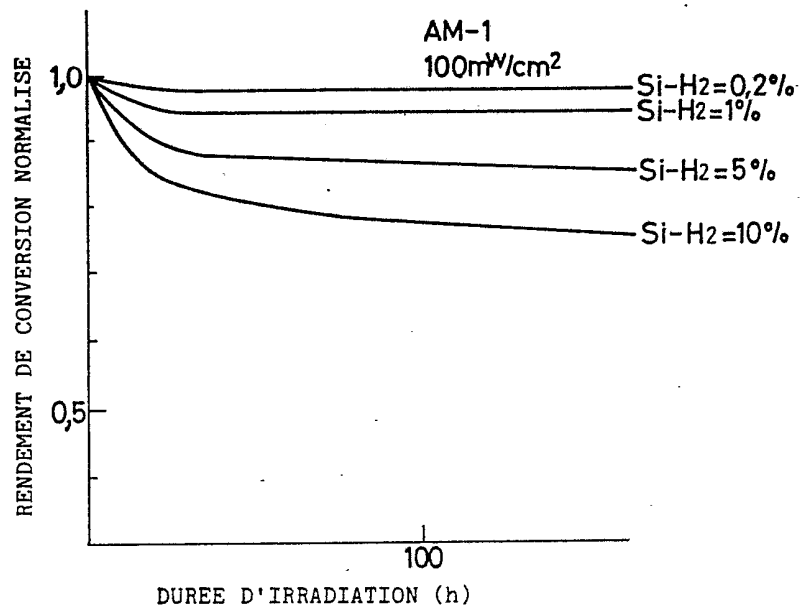


FIG.4

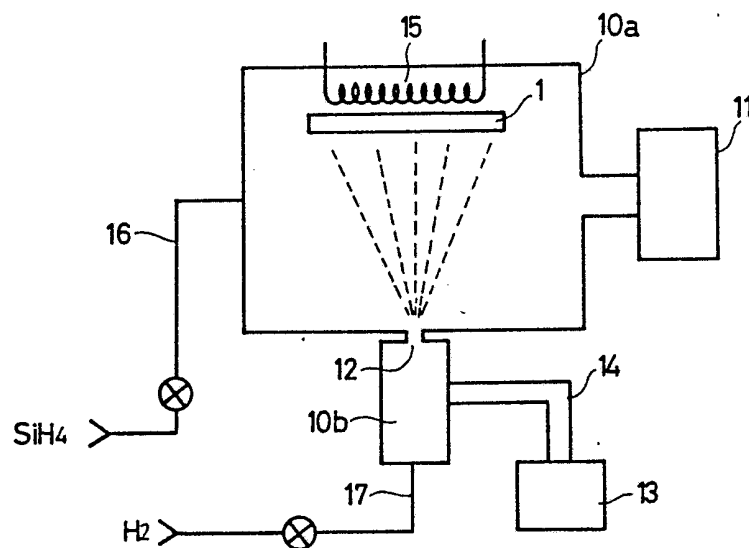


FIG.5

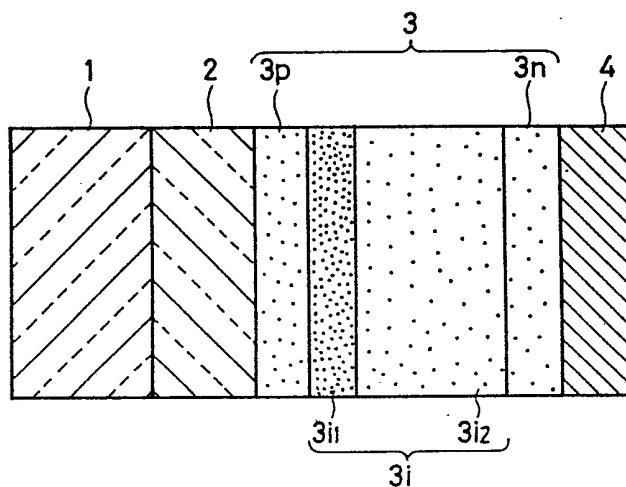


FIG.6

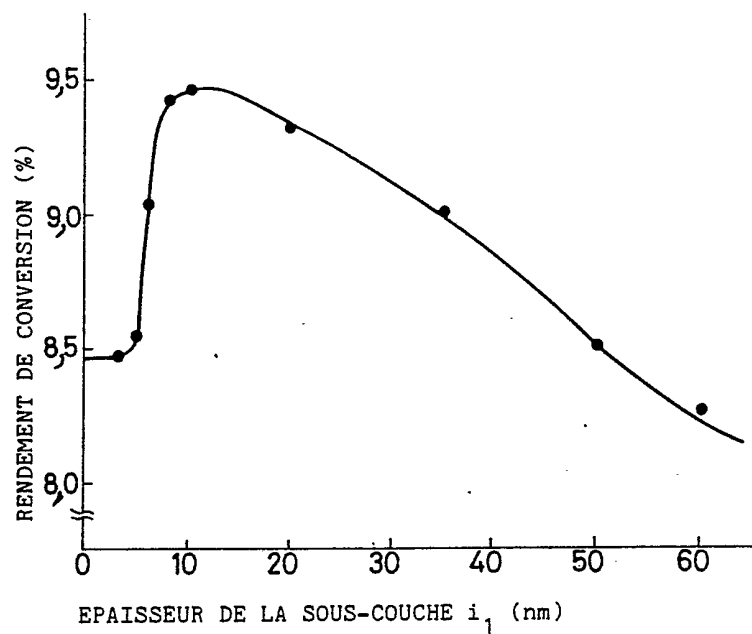


FIG.7

