

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 20287

(54) Dispositif photovoltaïque à capacité de production de courant plus importante.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 L 31/06.

(22) Date de dépôt..... 3 décembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 14 décembre 1981, n° 330,571.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 17-6-1983.

(71) Déposant : Société dite : ENERGY CONVERSION DEVICES, INC., société de droit américain.
— US.

(72) Invention de : Chi-Chung Yang, Arun Madan, Stanford R. Ovshinsky et David Adler.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en propriété industrielle,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention concerne des dispositifs photovoltaïques et un procédé de fabrication de ces derniers selon lequel les dispositifs sont formés à partir de couches d'alliages semiconducteurs amorphes dans lesquels les bandes interdites ou intervalles de bandes peuvent être amenées à varier par degrés ou gradués de façon imperceptible. Les dispositifs sont formés à partir de couches d'alliages de silicium amorphe dont les intervalles de bande sont différents. Un avantage de cette conception de la graduation des matériaux vient de ce que les dispositifs présentent des caractéristiques photosensibles améliorées qui permettent d'obtenir des courants de court-circuit plus importants. Un autre avantage, comme cela sera expliqué plus loin, vient de ce que les caractéristiques photosensibles améliorées des alliages de silicium amorphe fluoré peuvent être obtenues plus complètement dans des dispositifs photovoltaïques par mise en oeuvre de la présente invention. L'application la plus importante de l'invention est la fabrication de dispositifs photovoltaïques améliorés en alliage de silicium amorphe de configuration p-i-n, se présentant sous forme de cellules uniques ou de cellules multiples comprenant un grand nombre de cellules individuelles unitaires.

Il est bien connu que la graduation du silicium cristallin à phase unique constitue une tâche exceptionnellement difficile sinon impossible du fait que les différents intervalles de bande et les défauts d'adaptation entre les réseaux posent des problèmes insurmontables. Ceci est particulièrement le cas quand on utilise des matériaux à intervalle de bande indirect et quand on a besoin de matériaux épais. Lorsqu'il s'agit par exemple de matériaux amorphes, il ne suffit pas de constituer un vaste réseau de couches amorphes différentes susceptibles d'être graduées du fait que dans une cellule photovoltaïque le paramètre important est la très faible densité d'états du matériau intrinsèque. Il

existe deux matériaux amorphes à faible densité d'états, l'un étant un matériau déposé à partir de silane et l'autre un matériau contenant du fluor (voir par exemple le brevet US n° 4 217 374 délivré aux noms de Stanford R. Ovshinsky et Masatsugu Isu le 12 Août 1980 et intitulé "Amorphous Semiconductors Equivalent to Crystalline Semiconductors" (Semiconducteurs amorphes équivalant à des semiconducteurs cristallins), et le brevet US n° 4 226 898 délivré aux noms de Stanford R. Ovshinsky et Arun Madan le 7 Octobre 1980, sous le même titre). Le matériau fluoré constitue un matériau supérieur à tous points de vue, et ce sont les propriétés intrinsèques d'ensemble de ce matériau qui en font la base d'une cellule photovoltaïque amorphe de qualité supérieure. Cependant, le fluor peut être également un décapant, ce qui peut être aussi bien un avantage qu'un inconvénient (voir par exemple la demande de brevet US n° 331 259). Dans certains cas, ses aspects négatifs viennent de ce qu'en attaquant d'autres couches il peut contaminer le matériau intrinsèque en lui incorporant des éléments tels que du bore ou du phosphore. Pour éviter ce problème et réaliser une cellule perfectionnée, la présente demande décrit une invention où le fluor est utilisé pour sa qualité de base supérieure et où on utilise une mince couche de matériau ne contenant pas de fluor pour constituer l'interface d'une couche de contact fortement dopée qui réagirait normalement avec le fluor, la combinaison résultante apportant de nombreux avantages nouveaux. La contamination potentielle des dopants contenus dans le matériau fluoré est moins importante, et il est possible de choisir un matériau non fluoré tel que celui déposé à partir de silane pour obtenir un intervalle de bande plus étroit. Ceci augmente la quantité de courant sortant de ce dispositif multi-couches. Du fait qu'il n'y a pas de réseaux, il n'y a pas de défauts d'adaptation entre réseaux et il est possible d'adapter les deux intervalles de bande sans introduire d'autres matériaux susceptibles d'augmenter la densité des états et de dégrader de ce fait les performances du dispositif. Le dispositif résultant présente des jonctions nettes, et l'on peut en attendre également

d'autres avantages.

Le silicium est la base de l'immense industrie des semiconducteurs et il constitue le matériau avec lequel on a produit des cellules ou piles solaires cristallines coûteuses et à haut rendement (18 pour cent) destinées à des applications spatiales. Lorsque la technologie des semiconducteurs cristallins a atteint le niveau commercial, elle est devenue le fondement de l'immense industrie actuelle des dispositifs semiconducteurs. Ceci a été dû à la capacité des savants de faire croître des cristaux de germanium et plus particulièrement de silicium pratiquement sans défaut, puis de les transformer en matériaux extrinsèques contenant des régions à conductivité de type p ou de type n. Ce résultat a été obtenu en diffusant dans le matériau cristallin quelques parties par million de matériau dopant donneur (n) ou accepteur (p) introduits en tant qu'impuretés de substitution dans les matériaux cristallins sensiblement purs, de manière à augmenter leur conductivité électrique et déterminer leur type de conduction p ou n. Les procédés de fabrication utilisés pour réaliser des cristaux à jonction p-n mettent en oeuvre des processus extrêmement compliqués, demandant du temps et qui sont coûteux. C'est pourquoi ces matériaux cristallins qui sont utiles dans les cellules solaires et les dispositifs de commande du courant sont produits dans des conditions très soigneusement contrôlées en faisant croître des cristaux individuels de silicium ou de germanium, et quand on a besoin de jonctions p-n, en dopant les cristaux individuels avec des quantités extrêmement faibles et critiques de dopants.

Ces procédés de croissance de cristaux produisent des cristaux relativement si petits que les cellules solaires exigent l'assemblage de nombreux cristaux individuels pour couvrir la surface désirée d'un unique panneau à cellules solaires. La quantité d'énergie nécessaire pour fabriquer une cellule solaire selon ce procédé, les limitations provoquées par les limites de dimensions du cristal de silicium, et la nécessité de découper et d'assembler ce matériau cristallin, ont constitué une barrière économique impossible

à franchir pour parvenir à une utilisation à grande échelle de cellules solaires à semiconducteurs cristallins en vue de la conversion de l'énergie. En outre, le silicium cristallin comporte un rebord optique indirect entraînant une mauvaise absorption de la lumière dans le matériau. Du fait de cette mauvaise absorption de la lumière, les cellules solaires cristallines doivent avoir une épaisseur d'au moins 50 microns pour absorber la lumière solaire incidente. Même si on remplace le matériau mono-cristallin par du silicium polycristallin obtenu par des procédés moins coûteux, le rebord optique indirect existe toujours; de ce fait, l'épaisseur du matériau n'est pas réduite. Le matériau polycristallin implique également l'addition de limites granulaires et autres défauts posant des problèmes.

En résumé, les dispositifs à silicium cristallin présentent des paramètres fixes que l'on ne peut faire varier comme on le désire, exigent de grandes quantités de matériau, ne peuvent être produits qu'en éléments de surface relativement réduite, leur fabrication étant coûteuse et demandant du temps. Les dispositifs basés sur le silicium amorphe peuvent éliminer ces inconvénients du silicium cristallin. Un alliage de silicium amorphe comprend un rebord d'absorption optique présentant des propriétés similaires à celles d'un semiconducteur à intervalle direct et il suffit que le matériau ait une épaisseur de un micron ou moins pour absorber la même quantité de lumière solaire que le silicium cristallin ayant une épaisseur de 50 microns. En outre, les alliages de silicium amorphe peuvent être obtenus plus rapidement, plus facilement et en éléments de plus grande surface que le silicium cristallin.

En conséquence, des efforts considérables ont été entrepris pour mettre au point des procédés permettant de déposer facilement des alliages ou des films semiconducteurs amorphes, pouvant chacun couvrir des surfaces relativement importantes si on le désire, et limitées seulement par les dimensions de l'équipement de dépôt, et qui pourraient être facilement dopés pour former des matériaux de type p et de type n, les dispositifs à jonction p-n obtenus de ces derniers étant

- équivalants à ceux produits au moyen de leurs contreparties cristallines. Pendant de nombreuses années, ces travaux ont été pratiquement sans résultats. Les films de silicium ou de germanium amorphe (groupe IV) sont normalement coordonnés
- 5 quatre fois et on a constaté qu'ils comprennent des microvides et des liaisons non saturées et autres défauts produisant une forte densité d'états localisés dans leur intervalle de bande ou bande interdite. La présence d'une forte densité d'états localisés dans l'intervalle de bande de
- 10 films semiconducteurs de silicium amorphe se traduit par un faible degré de photoconductivité et une courte durée de vie des porteurs, rendant ces films inadaptés à des applications où l'on fait appel à des caractéristiques de photosensibilité. De plus, ces films ne peuvent être dopés avec succès ou
- 15 modifiés de toute autre manière pour décaler le niveau de Fermi près des bandes de conduction ou de valence, ce qui les rend inutilisables pour constituer des jonctions p-n pour cellules ou piles solaires et pour les applications concernant des dispositifs de commande de courant.
- 20 Pour réduire les problèmes qui viennent d'être mentionnés et constatés avec le silicium et le germanium amorphes, W. E. Spear et P. G. Le Comber du Carnegie Laboratory of Physics, Université de Dundee, Dundee, Ecosse, ont effectué des recherches sur le "Substitutional Doping of Amorphous
- 25 Silicon" (Dopage par substitution du silicium amorphe), ayant fait l'objet d'un rapport publié dans "Solid State Communications", vol. 17, pages 1193 à 1196, 1975, en vue de réduire les états localisés dans l'intervalle de bande du
- 30 silicium ou du germanium amorphes et rapprocher ces derniers du silicium et du germanium cristallins intrinsèques et pour doper par substitution lesdits matériaux amorphes au moyen de dopants classiques et appropriés, comme pour le dopage de matériaux cristallins, pour les rendre du type extrinsèque et de conduction de type p ou n.
- 35 La réduction des états localisés a été obtenue par dépôt par décharge lumineuse de films de silicium amorphe où on a fait passer un gaz de silane (SiH_4) dans un tube à réaction où le gaz est décomposé par décharge lumineuse à haute

fréquence et déposé sur un substrat dont la température est d'environ 500°K à 600°K (227°C à 327°C). Le matériau ainsi déposé sur le substrat est un matériau amorphe intrinsèque consistant en silicium et en hydrogène. Pour obtenir un
5 matériau amorphe dopé, on a pré-mélangé dans le gaz de silane un gaz de phosphine (PH₃) pour obtenir une conduction de type n, ou un gaz de diborane (B₂H₆) pour obtenir une conduction de type p, mélange que l'on fait passer dans le tube à réaction à décharge lumineuse dans les mêmes
10 conditions de traitement. La concentration gazeuse des dopants utilisés était située entre environ 5 x 10⁻⁶ et 10⁻² parties par volume. On a constaté que le matériau ainsi déposé était extrinsèque et du type à conduction n ou p.

Bien que ces chercheurs ne l'aient pas su, on sait
15 maintenant par les travaux d'autres chercheurs que l'hydrogène contenu dans le silane se combine à une température optimale à de nombreuses liaisons non saturées du silicium pendant le dépôt par décharge lumineuse, ce qui permet de réduire sensiblement la densité des états localisés dans
20 l'intervalle de bande en vue d'obtenir des propriétés électroniques du matériau amorphe se rapprochant le plus de celles du matériau cristallin correspondant.

L'incorporation d'hydrogène dans le procédé ci-dessus présente cependant des limites provenant du rapport fixe
25 entre l'hydrogène et le silicium dans le silane, et des diverses configurations de la liaison Si:H qui introduisent de nouveaux états anti-liaison. Il existe donc des limites fondamentales à la réduction de la densité des états localisés dans ces matériaux.

30 On a préparé des alliages de silicium amorphe fortement améliorés contenant des proportions nettement réduites d'états localisés dans leurs intervalles de bande et présentant des propriétés électroniques de grande qualité par décharge lumineuse, comme décrit dans le brevet US n°
35 4 226 898 intitulé "Amorphous Semiconductors Equivalent to Crystalline Semiconductors" (Semiconducteurs amorphes équivalant à des semiconducteurs cristallins) aux noms de Stanford R. Ovshinsky et de Arun Madan, délivré le 7 Octobre

1980, et par dépôt de vapeur comme le décrit complètement le brevet US n° 4 217 374 publié sous le même titre aux noms de Stanford R. Ovshinsky et Masatsugu Izu et délivré le 12 Août 1980. Comme le décrivent ces brevets, qui sont incorporés
5 aux présentes à titre de référence, le fluor est introduit dans l'alliage semiconducteur de silicium amorphe pour réduire sensiblement la densité des états localisés de ce semiconducteur. Le fluor activé se diffuse de façon particulièrement facile et établit des liaisons avec le silicium
10 amorphe dans le corps amorphe, ce qui diminue sensiblement la densité des états localisés défectueux contenus, du fait que la faible dimension des atomes de fluor leur permet d'être facilement introduits dans le corps amorphe. Le fluor se lie aux liaisons non saturées du silicium et forme ce que
15 l'on pense être une liaison stable partiellement ionique avec des angles de liaison souples, ce qui a pour résultat une compensation ou une modification plus stable et plus efficace que celle formée par l'hydrogène et autres agents compensateurs ou modificateurs. Le fluor se combine également
20 d'une manière préférée avec le silicium et l'hydrogène, en utilisant l'hydrogène d'une façon plus souhaitable, du fait que l'hydrogène présente plusieurs options pour ses liaisons. Sans fluor, il est possible que l'hydrogène ne se lie pas de façon souhaitable dans le matériau, provoquant
25 des états défectueux additionnels dans l'intervalle de bande aussi bien que dans le matériau lui-même. C'est pourquoi on considère que le fluor constitue un élément compensateur ou modificateur plus efficace que l'hydrogène quand on l'utilise seul ou avec l'hydrogène du fait de sa forte réactivité,
30 de sa spécificité dans la liaison chimique, et de sa forte électro-négativité.

A titre d'exemple, on peut obtenir une compensation avec du fluor seul ou en combinaison avec de l'hydrogène en ajoutant ce ou ces éléments en très faibles quantités (par
35 exemple par fractions de un pour cent atomique). Cependant, les quantités de fluor et d'hydrogène que l'on utilise de préférence sont beaucoup plus importantes que ces petits pourcentages de manière à former un alliage de silicium-

hydrogène-fluor. A titre d'exemple, les quantités de fluor et d'hydrogène constituant l'alliage peuvent être comprises entre 1 et 5 pour cent ou plus. On pense que l'alliage ainsi formé comprend une densité plus faible d'états défectueux dans l'intervalle de bande que celle que l'on obtient par une simple neutralisation des liaisons non saturées et des états défectueux de même type. On pense en particulier que cette quantité importante de fluor participe sensiblement à la nouvelle configuration structurale d'un matériau contenant du silicium amorphe et facilite l'addition d'autres matériaux d'alliage tels que du germanium. En plus de ses autres caractéristiques mentionnées ici, on pense que le fluor est un organisateur de la structure locale de l'alliage contenant du silicium au moyen d'effets inductifs et ioniques. On pense que le fluor influence également la liaison de l'hydrogène en agissant de façon avantageuse pour diminuer la densité des états défectueux, l'hydrogène contribuant à cette action tout en agissant en tant qu'élément réducteur de la densité des états. Le rôle ionique joué par le fluor dans un tel alliage constitue, pense-t-on, un facteur important du point de vue du rapport avec le voisin le plus proche.

Des alliages de silicium amorphe contenant seulement du fluor, ou du fluor avec de l'hydrogène, ont ainsi montré qu'ils présentaient des caractéristiques fortement améliorées en vue d'applications photovoltaïques, par comparaison avec des alliages de silicium amorphe contenant seulement de l'hydrogène en tant qu'élément réducteur de la densité des états. Cependant, on a observé que lorsque des alliages de silicium amorphe contenant du fluor sont déposés sur des couches d'alliages de silicium amorphe dopé, par exemple par dépôt par décharge luminescente de tétrafluorure de silicium et d'hydrogène, il est possible que de petites quantités de matériau contenant le dopant de la couche dopée et préalablement déposée soient retirées et redéposées avec la nouvelle couche d'alliage. Ceci peut conduire à la création d'une région relativement mince du matériau entre la couche dopée et la couche intrinsèque et présentant des phases multiples,

d'éventuels gradients de potentiel et une forte densité des états, tout ceci pouvant avoir un effet nocif sur les caractéristiques électriques et photosensibles des dispositifs photovoltaïques dans lesquels ces alliages sont employés. On
5 pense que les matériaux de départ utilisés pour l'alliage silicium-fluor, quand ils sont décomposés dans le plasma de la décharge luminescente, deviennent décapants vis-à-vis de la couche précédemment déposée et retirent de faibles quantités du matériau par décapage. Ce décapage ne se poursuit que
10 pendant une courte période de temps jusqu'à ce qu'un alliage sensiblement pur de silicium amorphe et de fluor commence à être déposé, avec pour résultat la formation d'une région relativement mince de matériau nocif entre les deux couches.

Ce qui précède prend une importance particulière dans la
15 fabrication de dispositifs photovoltaïques de configuration p-i-n. Les dispositifs de ce type exigent le dépôt d'une première couche dopée suivi par le dépôt d'une couche intrinsèque. Si l'on veut bénéficier pleinement des caractéristiques supérieures des alliages de silicium amorphe et de
20 fluor, il est nécessaire de déposer des alliages intrinsèques de silicium amorphe, de fluor et d'hydrogène sans retirer et redéposer le matériau de la couche dopée.

On a découvert une nouvelle structure du dispositif et un nouveau procédé pour le fabriquer qui permet d'obtenir
25 tous les avantages des alliages de silicium amorphe et de fluor dans un dispositif photovoltaïque dont la configuration est par exemple p-i-n, sans la formation de la région nocive indiquée ci-dessus entre la première couche dopée et la couche intrinsèque. En outre, on peut également utiliser
30 avec avantage le dispositif et le procédé de la présente invention pour obtenir des structures à cellules multiples comprenant un grand nombre de cellules unitaires individuelles. L'invention permet également de régler les intervalles de bande des couches intrinsèques et des couches dopées de
35 manière à porter au maximum leurs caractéristiques photosensibles, et de produire des dispositifs photovoltaïques à cellules semiconductrices amorphes uniques et multiples présentant des capacités de production de courant plus

fortes et un meilleur rendement.

Selon la présente invention, on augmente le courant de court-circuit et le rendement des dispositifs photosensibles à semiconducteur amorphe de l'art antérieur en déposant sur
5 une couche d'alliage semiconducteur dopé et précédemment déposée un corps d'alliages semiconducteurs amorphes intrinsèques comprenant une première couche intrinsèque, contre la couche dopée, formée à partir du dépôt d'un matériau de départ non décapant et d'une seconde couche intrinsèque dont
10 la composition est différente de celle de la première couche intrinsèque. La seconde couche intrinsèque comprend de préférence du silicium et du fluor de même que de l'hydrogène alors que la première couche d'alliage amorphe intrinsèque ne comprend pas de fluor. La première couche intrinsèque
15 peut être constituée par décomposition par décharge lumineuse de gaz de silane seul. Les épaisseurs des première et seconde couches intrinsèques sont de préférence réglées de façon à faire coïncider leurs chutes de potentiel respectives, la première couche intrinsèque étant relativement
20 mince par comparaison avec la seconde couche intrinsèque. Ainsi est produite la majorité des paires trous-électrons engendrés photoélectriquement dans l'alliage préféré de silicium amorphe-fluor-hydrogène.

La seconde couche d'alliage amorphe intrinsèque peut
25 donc incorporer l'élément préféré de réduction de la densité des états, c'est-à-dire le fluor. L'élément compensateur ou d'altération, c'est-à-dire le fluor, et/ou d'autres éléments, peuvent être ajoutés pendant le dépôt ou ensuite. On peut donc obtenir tous les avantages des alliages de silicium
30 amorphe et de fluor sans créer une région nocive entre la première couche dopée et le corps intrinsèque.

Il y a augmentation additionnelle du courant de court-circuit venant du fait que les alliages de silicium amorphe déposés par la décomposition du silane par décharge lumineuse
35 cente et sans éléments de réglage de l'intervalle de bande présentent un intervalle de bande plus étroit que les alliages de silicium amorphe et de fluor déposés sans élément de réglage de l'intervalle de bande. La première couche

intrinsèque a donc un intervalle de bande plus étroit que la seconde couche intrinsèque. De plus, les éléments de réglage de l'intervalle de bande peuvent être ajoutés aux alliages en vue de régler les intervalles de bande de chaque couche d'alliage ou de graduer l'intervalle de bande de la totalité du corps intrinsèque pour augmenter encore plus le courant de court-circuit. Par exemple on peut ajouter au corps de l'alliage intrinsèque, pendant le dépôt, des éléments qui diminuent l'intervalle de bande tels que du germanium, de l'étain ou du plomb et des éléments qui augmentent l'intervalle de bande tels que du carbone ou de l'azote.

Les dispositifs et le procédé de la présente invention peuvent être également utilisés pour la fabrication de dispositifs à cellules multiples tels que des cellules en tandem. Là encore, du fait qu'il est possible de régler l'intervalle de bande des couches intrinsèques, la capacité de génération de courant de chaque cellule peut être portée à son maximum sur une partie différente et donnée du spectre de la lumière solaire. On peut donc également fabriquer des cellules multiples permettant d'obtenir un courant de court-circuit plus fort en utilisant les alliages intrinsèques préférés à base de silicium amorphe sans créer de régions nocives entre la première couche dopée et le corps intrinsèque.

La présente invention est particulièrement indiquée pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques de configuration p-i-n. Une autre couche d'alliage de silicium amorphe dopé est déposée sur le corps intrinsèque pour créer un champ interne sur toute la couche intrinsèque et permettre la collecte des paires électrons-trous engendrées photoélectriquement. On peut utiliser pour les couches dopées des alliages p ou n à large intervalle de bande, et on peut également prévoir un élément réflecteur arrière.

En conséquence, un premier objet de l'invention est de créer un dispositif photovoltaïque à couches multiples d'alliages semiconducteurs déposées sur un substrat, ce dispositif permettant d'obtenir un courant de court-circuit plus fort et comprenant un corps constitué par une couche semiconductrice amorphe intrinsèque déposée sur une première

couche d'alliage semiconducteur dopé et une seconde couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé déposée sur ladite couche intrinsèque et de conductivité opposée à celle de ladite première couche de semiconducteur dopé, caractérisé
5 en ce que ledit corps intrinsèque comprend une première couche adjacente à ladite couche dopée et une seconde couche de composition différente de celle de la première couche et adjacente à ladite couche d'alliage dopé.

Un second objet de l'invention est de créer un dispositif photovoltaïque à cellules multiples formées à partir de
10 couches multiples d'alliages semiconducteurs amorphes déposées sur un substrat comprenant plusieurs cellules unitaires individuelles disposées en série, chaque cellule unitaire individuelle comprenant un corps constitué par une couche de
15 semiconducteur amorphe intrinsèque déposée sur une première couche d'un alliage semiconducteur dopé et une seconde couche d'un alliage semiconducteur amorphe dopé dont la conductivité est opposée à celle de ladite première couche de semiconducteur dopé, caractérisée en ce que ledit corps
20 intrinsèque comprend une première couche adjacente à ladite première couche dopée et une seconde couche dont la composition est différente de celle de la première couche et adjacente à ladite seconde couche dopée.

Un troisième objet de l'invention est de créer un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque à couches
25 multiples d'alliages semiconducteurs amorphes déposées sur un substrat, ledit procédé comprenant le fait de déposer un corps constitué par une couche de semiconducteur amorphe intrinsèque sur une première couche de semiconducteur amorphe
30 dopé et une seconde couche de semiconducteur amorphe dopé sur ledit corps intrinsèque, caractérisé en ce que le fait de déposer ledit corps intrinsèque comprend le dépôt d'une première couche d'un alliage de semiconducteur amorphe intrinsèque réalisée à partir d'un matériau de départ non
35 décapant sur ladite première couche dopée, et le dépôt d'une seconde couche d'un alliage semiconducteur amorphe intrinsèque sur ladite première couche intrinsèque à partir d'un matériau de départ différent dudit matériau de départ

non décapant.

Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent d'ailleurs de la description détaillée qui suit.

Des formes de réalisation de l'objet de l'invention sont
5 représentées à titre d'exemples non limitatifs au dessin annexé.

La figure 1 est une représentation schématique d'un système de dépôt par décharge lumineuse que l'on peut
10 utiliser pour la mise en oeuvre du procédé de la présente invention afin de réaliser le dispositif photovoltaïque de l'invention.

La figure 2 est une vue en coupe d'une partie du système de la figure 1, selon la ligne 2-2 de celle-ci.

LA figure 3 est une vue en coupe d'un dispositif photo-
15 voltaïque p-i-n structuré selon un premier mode de réalisation de la présente invention.

La figure 4 est un graphique montrant la courbe du potentiel dans la région de la charge d'espace des alliages de silicium amorphe-hydrogène et de silicium amorphe-fluor
20 que l'on peut utiliser pour régler l'épaisseur des première et seconde couches intrinsèques et adapter leurs chutes de potentiel respectives selon la présente invention.

La figure 5 est une vue en coupe d'un autre dispositif photovoltaïque p-i-n mettant en oeuvre la présente invention.

25 La figure 6 est une vue en coupe d'un dispositif photovoltaïque p-i-n utilisant un corps constitué par des alliages intrinsèques comprenant trois couches intrinsèques selon un autre mode de réalisation de l'invention.

La figure 7 est une vue en coupe d'une cellule solaire
30 multiple comportant plusieurs cellules photovoltaïques individuelles p-i-n disposées selon une configuration en tandem et conforme à la présente invention.

Si on se réfère maintenant plus particulièrement à la figure 1, celle-ci représente un système de dépôt par dé-
35 charge lumineuse 10 comprenant un logement 12. Le logement 12 entoure une chambre à vide 14 et comporte une chambre d'entrée 16 et une chambre de sortie 18. Un organe de support de cathode 20 est monté dans la chambre à vide 11, avec

interposition d'un isolant 22.

L'organe de support 20 comprend un manchon isolant 24 entourant circonférentiellement l'organe de support 20. Un bouclier 26 délimitant un espace sombre est écarté du manchon 24 qu'il entoure circonférentiellement. Un substrat 28 est fixé à l'extrémité interne 30 de l'organe de support 20, au moyen d'un élément de retenue 32. L'élément de retenue 32 peut être vissé ou fixé de toute autre manière connue à l'organe de support 20 et en contact électrique avec celui-ci.

L'élément de support de cathode 20 comprend un puits 34 dans lequel est inséré un élément chauffant électrique 36 destiné à chauffer l'organe de support 20 et de ce fait le substrat 28. L'élément de support de cathode 20 comprend également une sonde 38 sensible à la température et destinée à mesurer la température de l'organe de support 20. La sonde à température 38 est utilisée pour contrôler l'excitation de l'élément chauffant 36 et maintenir l'organe de support 20 et le substrat 28 à la température désirée.

Le système 10 comprend également une électrode 40 faisant saillie du logement 12 et pénétrant dans la chambre à vide 14 en étant espacée de l'organe de support de cathode 20. L'électrode 40 porte un bouclier 42 qui l'entoure et qui supporte à son tour un substrat 44. L'électrode 40 comprend un puits 46 dans lequel est inséré un élément chauffant d'électrode 48. L'électrode 40 comprend également une sonde 50 sensible à la température et destinée à mesurer la température de l'électrode 40 et de ce fait du substrat 44. La sonde 50 est utilisée pour contrôler l'énergie fournie à l'élément chauffant 48 et maintenir l'électrode 40 et le substrat 44 à toute température désirée, indépendamment de l'organe 20.

Un plasma de décharge luminescente se développe dans l'espace 52 entre les substrats 28 et 34 du fait de la puissance engendrée par une source régulée S de courant à haute fréquence, de courant alternatif ou de courant continu, qui est couplée à l'organe de support de cathode 20 et de là, par l'espace 52, à l'électrode 40 qui est reliée à la

terre. La chambre à vide 14 est mise sous vide pour parvenir à la pression désirée par une pompe à vide 54 couplée à la chambre 14 par l'intermédiaire d'une trappe à particules 56. Un manomètre 58 est couplé au système à vide et utilisé pour commander la pompe 54 et maintenir le système 10 à la pression désirée.

La chambre d'entrée 16 du logement 12 est de préférence munie de plusieurs conduites 60 destinées à introduire des substances dans le système 10 où elles doivent être mélangées et déposées dans la chambre 14, dans l'espace 52 destiné au plasma de la décharge lumineuse, sur les substrats 28 et 44. Si on le souhaite, la chambre d'entrée 16 peut être située dans un endroit éloigné et les gaz peuvent être pré-mélangés avant d'être envoyés dans la chambre 14. Les substances gazeuses sont envoyées dans les conduites 60 en passant par un filtre ou tout autre dispositif purificateur 62 selon un débit contrôlé par un clapet 64.

Lorsqu'un matériau ne se trouve pas initialement sous forme gazeuse, mais sous forme liquide ou solide, il peut être placé dans un récipient fermé de façon étanche 66, comme indiqué en 68. Le matériau 68 est alors chauffé par un élément chauffant 70 pour en augmenter la pression de vapeur dans le récipient 66. Un gaz approprié tel que de l'argon est envoyé par un tube plongeant 72 dans le matériau 68 pour capter les vapeurs du matériau 68 et acheminer les vapeurs au travers d'un filtre 62' et d'un clapet 64' pour parvenir dans les conduites 60 et de là dans le système 10.

La chambre d'entrée 16 et la chambre de sortie 18 comprennent de préférence des moyens 74 formant écran et destinés à retenir le plasma dans la chambre 14 et principalement entre les substrats 28 et 44.

Les matériaux qui sont envoyés par les conduites 60 sont mélangés dans la chambre d'entrée 16 puis envoyés dans l'espace 52 où s'effectue la décharge lumineuse pour maintenir le plasma et déposer l'alliage sur les substrats, avec incorporation de silicium, de fluor, d'oxygène et des autres éléments modificateurs désirés tels que de l'hydrogène et/ou des dopants ou autres matériaux désirés.

En fonctionnement et pour déposer des couches d'alliages de silicium amorphe intrinsèque, le système 10 est d'abord soumis à un pompage jusqu'à ce qu'il atteigne une pression de dépôt désirée, inférieure par exemple à 20 mtorrs avant le dépôt. Les matériaux de départ ou les gaz de la réaction tels qu'un matériau de départ non décapant comme du gaz de silane (SiH_4) ou du tétrafluorure de silicium (SiF_4) et de l'hydrogène moléculaire (H_2) et/ou du silane sont envoyés dans la chambre d'entrée 16 en passant par les conduites séparées 60 et sont ensuite mélangés dans la chambre d'entrée. Le mélange gazeux est envoyé dans la chambre à vide en vue de maintenir une pression partielle d'environ 0,6 torr dans celle-ci. Le plasma est engendré dans l'espace 52 entre les substrats 28 et 44, en utilisant soit une tension en courant continu supérieure à 1000 volts, soit un courant haute fréquence d'environ 50 watts, cette fréquence étant de 13,56 MHz ou de toute autre valeur désirée.

En plus des alliages de silicium amorphe intrinsèque déposés de la manière décrite ci-dessus, les dispositifs de la présente invention illustrés dans les divers modes de réalisation qui seront décrits plus loin utilisent également des alliages de silicium amorphe dopé. Ces couches d'alliage dopé ont une conductivité du type p, p+, n ou n+, et elles peuvent être formées en introduisant un dopant approprié dans la chambre à vide, seul avec le matériau de départ intrinsèque non décapant tel que du silane (SiH_4) ou du tétrafluorure de silicium (SiF_4), et/ou de l'hydrogène et/ou du silane.

En ce qui concerne les couches dopées n ou p, le matériau peut être dopé avec 5 à 100 ppm de matériau dopant à mesure qu'il est déposé. Pour obtenir des couches dopées n+ ou p+, le matériau est dopé avec un matériau dopant dont la proportion est comprise entre 100 ppm et plus de 1% à mesure qu'il est déposé. Les dopants de type n peuvent être du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine ou du bismuth. De préférence, les couches dopées n sont déposées par décomposition par décharge lumineuse de tétrafluorure de silicium (SiF_4) et de phosphine (PH_3) au moins. On peut également ajouter à ce

mélange de l'hydrogène et/ou du gaz de silane (SiH_4).

Les dopants de type p peuvent être du bore, de l'aluminium, du gallium, de l'indium ou du thallium. De préférence, les couches dopées de type p sont déposées par décomposition
5 par décharge lumineuse de silane et de diborane (B_2H_6) au moins, ou de tétrafluorure de silicium et de diborane. On peut également ajouter au tétrafluorure de silicium et au diborane de l'hydrogène et/ou du silane.

Les couches dopées des dispositifs sont déposées à des
10 températures diverses comprises entre 200°C et 1000°C environ, en fonction de la forme du matériau utilisé et du type du substrat utilisé. Quand il s'agit de substrats en aluminium, les températures employées ne doivent pas dépasser environ 600°C , et quand il s'agit d'acier inoxydable, elles
15 peuvent dépasser 1000°C environ. En ce qui concerne les alliages intrinsèques et dopés, initialement compensés par de l'hydrogène, comme ceux qui sont déposés à partir d'un matériau de départ constitué par du gaz de silane, la température du substrat doit être inférieure à environ 400°C et
20 être de préférence d'environ 300°C .

D'autres matériaux et éléments d'alliage peuvent également être ajoutés aux couches intrinsèques et dopées pour obtenir une génération optimale de courant. Ces autres matériaux et éléments sont décrits plus loin en liaison avec
25 les diverses configurations des dispositifs mettant en oeuvre la présente invention et illustrés aux figures 3 et 5 à 7.

Si on se réfère maintenant à la figure 3, celle-ci représente en coupe un dispositif p-i-n structuré selon un
30 premier mode de réalisation de la présente invention. Le dispositif 80 comprend un substrat 82 qui peut être en verre ou en un voile flexible constitué en acier inoxydable ou en aluminium. Le substrat 82 a la largeur et la longueur désirées, et son épaisseur est de préférence de $0,075$ mm. Le
35 substrat comprend une couche isolante 84 déposée en utilisant un procédé classique tel qu'un dépôt chimique, un dépôt de vapeur ou une anodisation dans le cas d'un substrat d'aluminium. La couche 84 par exemple, dont l'épaisseur est de

5 microns environ, peut être réalisée en un oxyde métallique. Quand il s'agit d'un substrat d'aluminium, il est préférable qu'il soit en oxyde d'aluminium (Al_2O_3), et quand il s'agit d'un substrat en acier inoxydable, il peut être en dioxyde de silicium (SiO_2) ou en tout autre verre approprié.

Une électrode 86 est déposée sous forme d'une ou plusieurs couches, sur la couche 84, pour former une électrode de base pour la cellule 80. La ou les couches 86 de l'électrode sont déposées par dépôt de vapeur, ce qui constitue un procédé de dépôt relativement rapide. De préférence, les couches de l'électrode sont des électrodes métalliques réfléchissantes en argent, en molybdène, en aluminium, en chrome, en cuivre ou en acier inoxydable quand il s'agit d'une cellule solaire d'un dispositif photovoltaïque. Une électrode réfléchissante est préférable du fait que, dans une cellule solaire, la lumière non absorbée qui traverse le dispositif est réfléchie par les couches d'électrode 86 et passent à nouveau par le dispositif qui absorbe alors plus d'énergie lumineuse, ce qui augmente le rendement du dispositif.

Le substrat 82 est ensuite placé dans l'environnement du dépôt par décharge luminescente. Une première couche d'alliage de silicium amorphe dopé 88 est déposée sur le substrat. La couche 88 telle qu'elle est représentée comprend une région p+ 88a et une région p 88b. La région p+ est aussi mince que possible et de l'ordre de 50 à 150 angströms d'épaisseur, ce qui est suffisant pour que la région p+ établisse un bon contact ohmique avec l'électrode 86. La région p 88b a une épaisseur de l'ordre de 50 à 500 angströms et sert à établir un gradient de potentiel aux bornes du dispositif pour faciliter la collecte des paires électrons-trous induites photoélectriquement sous forme de courant électrique. La couche p+ 88a et la région p 88b peuvent être déposées à partir de l'un quelconque des mélanges gazeux précédemment mentionnés pour le dépôt de ce matériau.

On dépose ensuite un corps en un alliage de silicium amorphe intrinsèque 90 au-dessus de la première couche dopée 88. Le corps intrinsèque 90 comprend une première couche 90a adjacente à la première couche dopée 88 et une seconde

couche 90b. La première couche intrinsèque 90a est relativement mince, de l'ordre de 500 angströms, et elle est déposée à partir d'un matériau de départ non décapant tel que du gaz de silane (SiH_4). La seconde couche intrinsèque 90b est
5 relativement épaisse, de l'ordre de 4500 Å, et elle est déposée à partir de tétrafluorure de silicium et d'hydrogène et/ou de silane. Du fait de la présence de la première couche intrinsèque, les espèces du plasma dissociées du tétrafluorure de silicium ne sont pas exposées à un matériau
10 dopé préalablement déposé provoquant un décapage et un nouveau dépôt. La jonction formée entre la première couche dopée 88 et le corps intrinsèque ne comprend donc pas de région étroite en matériau nocif présentant une forte densité d'états, des gradients de potentiel ou des phases mélangées.
15 Cependant, la majeure partie du corps intrinsèque contient l'alliage de silicium amorphe préféré qui est compensé avec du fluor où est engendrée la majorité des paires d'électrons-trous. il en découle une augmentation du courant de court-circuit du dispositif par les effets combinés de la jonction
20 propre entre la première couche dopée 88 et le corps intrinsèque 90 et la partie qui engendre les électrons-trous et qui est constituée essentiellement par un alliage de silicium amorphe et de fluor.

Une autre couche dopée 92 dont la conductivité est
25 opposée à celle de la première couche dopée 88 est déposée sur le corps intrinsèque 90, contre la seconde couche intrinsèque 90b. Elle comprend une région de conductivité n 92a et une région de conductivité n+ 92b. La région n et la région n+ sont déposées à partir de l'un quelconque des mélanges de
30 gaz auxquels il a été précédemment fait référence pour le dépôt de ce matériau. La région n 92a est déposée jusqu'à ce que son épaisseur soit comprise entre 50 et 500 angströms. La région n+ 92b est déposée jusqu'à ce que son épaisseur soit comprise entre 50 et 150 angströms, pour constituer une
35 couche de contact.

On dépose ensuite sur la seconde couche dopée 92 une couche d'oxyde conducteur transparent (OCT) 94. La couche OCT 94 peut être déposée dans un environnement de dépôt de

vapeur et elle peut être constituée par exemple par de l'oxyde d'indium et d'étain (OIT), de stannate de cadmium (Cd_2SnO_4), ou de l'oxyde d'étain dopé (SnO_2).

Une électrode à grille 96 réalisée en un métal de bonne conductivité électrique est déposée sur la surface de la couche OCT 94. La grille peut être constituée par des lignes reliées orthogonalement de matériau conducteur n'occupant qu'une partie mineure de la surface de la région métallique, et dont le reste doit être exposé à l'énergie solaire. A titre d'exemple, la grille 96 peut n'occuper que de 5 à 10% de la totalité de la surface de la région métallique 152. L'électrode à grille 96 collecte de façon uniforme le courant provenant de la couche OCT 94 de manière à conférer au dispositif une bonne résistance série de bas niveau.

Pour terminer le dispositif 80, on applique une couche anti-reflet (AR) 98 sur l'électrode à grille 96 et sur les surfaces de la couche OCT 94 situées entre les régions laissées libres par l'électrode à grille. La couche AR 98 comprend une surface d'incidence des radiations solaires sur laquelle viennent frapper les radiations solaires. Par exemple, la couche AR 98 peut avoir une épaisseur de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du point d'énergie maximal du spectre des radiations solaires, divisé par quatre fois l'indice de réfraction de la couche anti-reflet 98. Une couche AR 98 appropriée peut être constituée par de l'oxyde de zirconium ayant une épaisseur d'environ 500 Å et un indice de réfraction de 2,1.

Le courant de court-circuit du dispositif est également amélioré du fait que les première et seconde couches intrinsèques 90a et 90b ont des intervalles de bande différents. L'intervalle de bande de la couche 90a qui est un alliage de silicium amorphe et d'hydrogène, est d'environ 1,6 à 1,7 ev, alors que l'intervalle de bande de la couche 90b qui est un alliage de silicium amorphe et de fluor est d'environ 1,7 à 1,8 ev. Il en résulte que l'intervalle de bande de la seconde couche intrinsèque 90b est plus important que l'intervalle de bande de la première couche intrinsèque 90a. Ceci permet d'utiliser de façon plus efficace l'énergie solaire incidente

dans le but d'engendrer et de collecter des paires d'électrons-trous.

Il est possible de régler l'intervalle de bande des couches intrinsèques 90a et 90b en vue d'obtenir des caractéristiques photosensibles spécifiques. Par exemple, on peut incorporer dans la première couche intrinsèque 90a un ou plusieurs éléments qui réduisent l'intervalle de bande, tel que du germanium, de l'étain ou du plomb, en vue de diminuer son intervalle de bande (voir par exemple le brevet US n° 4 342 044 délivré aux noms de Stanford R. Ovshinsky et de Masatsugu Izu le 27 Juillet 1982 et intitulé "Method for Optimizing Photoresponsive Amorphous Alloys and Devices" - "Procédé pour optimaliser des alliages et des dispositifs amorphes photosensibles"). On peut obtenir ce résultat en introduisant par exemple du gaz de germane (GeH_4) dans le mélange gazeux à partir duquel est déposée la couche 90a. On peut également y incorporer un ou plusieurs éléments qui augmentent l'intervalle de bande, tels que de l'azote ou du carbone, dans la seconde couche intrinsèque 90b, pour en augmenter la largeur (voir par exemple la demande de brevet US associée n° 206 476 déposée au nom de Stanford R. Ovshinsky le 13 Novembre 1980 et intitulée "Method for Increasing the Band Gap in Photoresponsive Amorphous Alloys and Devices" - "Procédé pour augmenter l'intervalle de bande d'alliages et de dispositifs amorphes photosensibles"). On peut obtenir ce résultat en introduisant par exemple du gaz d'ammoniac (NH_3) ou du gaz de méthane (CH_4) dans le mélange gazeux à partir duquel est déposée la couche 90b.

Pour obtenir un plein avantage des dispositifs nouveaux et perfectionnés de la présente invention, il est très souhaitable de régler les épaisseurs de la première et de la seconde couches intrinsèques 90a et 90b en vue de faire coïncider leurs chutes de potentiel respectives au niveau de leur interface. On peut apporter la démonstration de ceci par référence à la figure 4 qui représente les courbes de potentiel de l'alliage de silicium amorphe-hydrogène et de l'alliage silicium amorphe-fluore-hydrogène dans leur région de charge d'espace créée par une barrière de Schottky 102.

La largeur de la zone d'épuisement de l'alliage silicium amorphe-hydrogène est représentée par W_1 et la largeur de la zone d'épuisement de l'alliage silicium amorphe-fluor est représentée par W_2 . On notera que pour une épaisseur d_1 de la première couche d'alliage intrinsèque a-Si:H, la chute de potentiel résultante est représentée par un point 104. L'épaisseur appropriée de la seconde couche d'alliage intrinsèque a-Si:F est déterminée par l'interception de la courbe du potentiel de a-Si:F par la chute de potentiel définie par le point 104. Le résultat est le point 106. L'épaisseur de la couche d'alliage intrinsèque a-Si:F doit être suffisante pour s'étendre du point 106 jusqu'à l'extrémité de la largeur de la zone d'épuisement. De ce fait, l'épaisseur de la seconde couche intrinsèque doit être de d_2 pour être adaptée à la chute de potentiel de la première couche d'alliage intrinsèque.

Si on se réfère maintenant à la figure 5, celle-ci représente un autre dispositif 110 mettant en oeuvre la présente invention. Le dispositif 110 est semblable au dispositif de la figure 3, sauf que la configuration du substrat est différente et que les couches de type p et n sont inversées. Le substrat 112 du dispositif 110 peut être du verre ou de l'acier inoxydable par exemple, et une couche réfléchissante 114 est déposée sur lui. La couche réfléchissante 114 peut être déposée en ayant recours à l'un quelconque des procédés précédemment indiqués pour réaliser une couche de ce type, et elle peut être formée à partir d'argent, d'aluminium ou de cuivre par exemple.

Une première couche dopée 116 dont la conductivité est $n+$, comme illustré, est déposée sur la couche réfléchissante 114. La couche $n+$ 116 peut incorporer un élément qui augmente l'intervalle de bande, tel que de l'azote ou du carbone, de manière à former une couche $n+$ à large intervalle de bande.

Un corps intrinsèque 118 est déposé sur la couche $n+$ 116, et comme pour le corps intrinsèque 90 du dispositif 80, il comporte une première couche d'alliage intrinsèque amorphe Si:H 118a formée à partir d'un matériau de départ non

décapant tel que du silane, et une seconde couche d'alliage intrinsèque amorphe 118b qui est différente par sa composition de la première couche 118a. De préférence, la seconde couche intrinsèque 118b est un alliage amorphe de silicium-fluor, dont l'épaisseur est telle que la chute de potentiel de la couche 118b coïncide avec la chute de potentiel de la couche 118a.

Une autre couche dopée 120 dont la conductivité est opposée à celle de la première couche dopée 116 est déposée sur le corps intrinsèque 118. Il en résulte que la seconde couche dopée 120 a une conductivité p+, et qu'elle est constituée de préférence par une couche p+ à large intervalle de bande et incorporant du carbone et/ou de l'azote.

On termine le dispositif en formant une couche OCT 122 sur la couche p+ 120, une électrode à grille 124 sur la couche OCT 122, et une couche anti-reflet 126. Ces opérations peuvent être réalisées de la manière décrite avec référence au dispositif 80 de la figure 3.

Comme dans le cas du mode de réalisation précédent, les intervalles de bande de l'une ou des deux couches intrinsèques 118a et 118b peuvent être réglés en vue d'obtenir une caractéristique photosensible particulière, avec incorporation dans les couches d'éléments qui augmentent ou diminuent l'intervalle de bande. La couche p+ 120 et la couche n+ 116 peuvent également être inversées de manière que la couche p+ soit contre le substrat et que la couche n+ soit contre la seconde couche intrinsèque 118b.

A titre d'autre variante, l'intervalle de bande du corps intrinsèque 118 peut être graduel de manière à augmenter graduellement à partir de l'interface situé entre la première couche dopée 116 et la première couche intrinsèque 118a jusqu'à l'autre couche dopée 120 (voir par exemple la demande de brevet US associée n° 306.579 déposée aux noms de Stanford R. Ovshinsky et de David Adler le 13 Novembre 1980 et intitulée "Methods for Grading the Band Gaps of Amorphous Alloys and Devices" - "Procédé pour rendre graduels les intervalles de bande d'alliages et de dispositifs amorphes"). Par exemple, lorsque les première et seconde couches intrinsèques 118a et

118b sont déposées, on peut incorporer dans les alliages et selon une concentration diminuant graduellement un ou plusieurs éléments qui diminuent l'intervalle de bande, tels que du germanium, de l'étain ou du plomb. On peut introduire
5 par exemple du gaz de germane (GeH_4) dans la chambre de dépôt par décharge lumineuse à partir d'une concentration relativement élevée au début et diminuant graduellement ensuite à mesure que les couches intrinsèques sont déposées, jusqu'à un point où il est mis fin à cette introduction.
10 Le corps intrinsèque qui en résulte contient donc un élément qui réduit l'intervalle de bande, tel que du germanium, selon des concentrations qui diminuent graduellement à partir de l'interface de la première couche intrinsèque 118 et la première couche dopée 116 en direction de la seconde
15 couche dopée 120.

Si on se réfère maintenant à la figure 6, celle-ci montre que l'on peut utiliser un nombre quelconque de couches intrinsèques pour former le corps intrinsèque. Dans ce cas, un dispositif 130 comprend un substrat 132 formé à partir
20 d'un métal de bonne conductivité tel que de l'acier inoxydable. Une couche p+ 134 est déposée sur le substrat. Un corps intrinsèque 136 est formé sur la couche p+ 134, et une couche n+ 138 est déposée sur le corps intrinsèque. Le dispositif est terminé par formation d'une couche OTC 140,
25 une grille formant électrode 142 et une couche anti-reflet 144.

Le corps intrinsèque 136 comprend trois couches intrinsèques d'alliage de silicium amorphe 136a, 136b et 136c. La première couche intrinsèque 136a est déposée à partir d'un
30 matériau de départ non décapant, tel que du silane, pour former un alliage a-Si:H. La seconde couche intrinsèque 136b et la troisième couche intrinsèque 136c sont de préférence constituées par des alliages de a-Si:F. De préférence, on choisit l'épaisseur des couches intrinsèques 136a, 136b et
35 136c de manière que la chute de potentiel de la couche 136b coïncide avec la chute de potentiel de la couche 136a, et que la chute de potentiel de la couche 136c coïncide avec la chute de potentiel de la couche 136b. On peut réaliser ce

choix de la manière décrite pour les courbes de potentiel de la figure 4.

On peut régler les intervalles de bande des trois couches intrinsèques de la manière précédemment décrite. Le dispositif 130 ayant une surface d'incidence d'énergie radiante 146, on peut augmenter l'intervalle de bande de la troisième couche 136c en incorporant par exemple de l'azote ou du carbone dans cette couche 136c. L'intervalle de bande de la seconde couche intrinsèque 136b peut être soit son intervalle de bande intrinsèque d'environ 1,9 ev, soit un intervalle de bande légèrement diminué par incorporation de germanium, d'étain ou de plomb. On peut diminuer plus fortement l'intervalle de bande de la première couche intrinsèque 136a en y incorporant des pourcentages plus élevés d'un ou plusieurs éléments qui réduisent l'intervalle de bande, tel que du germanium, de l'étain ou du plomb.

Si on se réfère maintenant à la figure 7, celle-ci représente un dispositif à cellules multiples 150 vu en coupe et disposé selon une configuration en tandem. Le dispositif 150 comprend deux cellules unitaires individuelles 152 et 154 disposées en série par mise en oeuvre de la présente invention. On comprendra que l'on puisse utiliser plus de deux de ces cellules unitaires individuelles.

Le dispositif 150 comprend un substrat 156 formé à partir d'un métal à bonne conductivité électrique tel que de l'acier inoxydable ou de l'aluminium. La première cellule unitaire 152 comprend une première couche d'alliage de silicium amorphe dopé de type p+ 158 déposée sur le substrat 156. La couche p+ peut être déposée à partir de l'un quelconque des matériaux de départ précédemment mentionnés pour le dépôt de ce matériau.

Un premier corps en un alliage intrinsèque de silicium amorphe 160 est déposé sur la couche p+. Le premier corps en alliage intrinsèque 160 comprend, en accord avec la présente invention, une première couche intrinsèque 160a et une seconde couche intrinsèque 160b. La première couche intrinsèque 160a est déposée à partir d'un matériau de départ non décapant tel que du silane. La seconde couche intrinsèque

160b est déposée à partir d'un matériau de départ différent et est de préférence un alliage de silicium amorphe et de fluor. On choisit de préférence l'épaisseur de la seconde couche 160b de manière à adapter la chute de tension de la
5 couche 160b à la chute de tension de la couche 160a.

Une autre couche d'alliage de silicium amorphe dopé 162 est déposée sur la seconde couche intrinsèque 160b. Sa conductivité est opposée à la conductivité de la première couche dopée 158 et constitue donc une couche n+.

10 La seconde cellule unitaire 154 est essentiellement identique et comprend une première couche dopée p+ 164, un corps intrinsèque 166 comportant une première couche intrinsèque 166a et une seconde couche intrinsèque 166b dont les chutes de potentiel sont adaptées l'une à l'autre, et une
15 autre couche dopée n+ 168. Le dispositif 150 est terminé par une couche OCT 170, une électrode formant grille 172 et une couche anti-reflet 174.

Comme dans le cas du dispositif précédemment décrit, il est possible d'inverser le type de conductivité des couches
20 dopées respectives. De même, la couche dopée 168 peut également être constituée par une couche dopée à large intervalle de bande en y introduisant un ou plusieurs éléments qui augmentent l'intervalle de bande tel que de l'azote ou du carbone, de la manière précédemment décrite.

25 Les intervalles de bande des couches intrinsèques sont de préférence réglés de manière que l'intervalle de bande de la couche 166b soit plus important que l'intervalle de bande de la couche 166a, que l'intervalle de bande de la couche 166a soit plus important que l'intervalle de bande de la
30 couche 166b, et que l'intervalle de bande de la couche 160b soit plus important que l'intervalle de bande de la couche 160a. A cette fin, la couche de formation d'alliage 166b peut comprendre un ou plusieurs éléments qui augmentent l'intervalle de bande, tel que de l'azote ou du carbone.
35 Pour obtenir une concentration plus faible, la couche de formation d'alliage 166a peut également comprendre un ou plusieurs éléments qui augmentent l'intervalle de bande. Les alliages intrinsèques formant les couches intrinsèques 160b

et 160a peuvent comprendre un ou plusieurs éléments qui diminuent l'intervalle de bande, tel que du germanium, de l'étain ou du plomb. La concentration dans la couche de formation d'alliage 160a du ou des éléments qui réduisent
5 l'intervalle de bande est plus forte que la concentration de ces éléments dans l'alliage de la couche 160b. Naturellement, quand on règle les intervalles de bande des couches intrinsèques 166b, 166a, 160b et 160a dans l'ordre mentionné ci-dessus, il peut être souhaitable de ne pas régler l'une des
10 couches d'alliage intrinsèque située au milieu du dispositif, et dans ce cas la couche 160b ou 166a.

On peut déduire de la figure que chaque seconde couche intrinsèque de chaque cellule unitaire est plus épaisse que sa première couche intrinsèque correspondante, pour obtenir
15 l'adaptation des chutes de potentiel. On peut également voir qu'aussi bien la première que la seconde couche intrinsèques de la cellule unitaire 154 sont plus minces que les première et seconde couches intrinsèques correspondantes de la cellule unitaire 152. Ceci permet d'utiliser, en vue de la génération
20 de paires d'électrons-trous, la totalité du spectre utilisable de l'énergie solaire.

Bien qu'un mode de réalisation à cellules en tandem ait été représenté et décrit ici, les cellules unitaires peuvent être également isolées les unes des autres par des couches
25 d'oxyde par exemple, de manière à former une cellule multiple empilée. Chaque cellule pourrait comprendre une paire d'électrodes collectrices pour faciliter la liaison en série des cellules avec le câblage externe.

A titre d'autre variante et comme mentionné avec référence
30 aux cellules individuelles précédemment décrites, un ou plusieurs des corps intrinsèques des cellules unitaires peuvent comprendre des alliages dont les intervalles de bande sont amenés à varier graduellement. Dans ce but, on peut incorporer dans les alliages intrinsèques l'un quelconque ou plusieurs des éléments précédemment mentionnés qui
35 augmentent ou diminuent l'intervalle de bande. On peut également faire référence à la demande de brevet US associée n° 206.579 déposée aux noms de Stanford R. Ovshinsky et de

David Adler le 13 Novembre 1980 et intitulée "Multiple Cell Photoresponsive Amorphous Alloys and Devices" (Alliages et dispositifs amorphes photosensibles à cellules multiples).

Pour chaque mode de réalisation de l'invention qui est
5 décrit ici, les couches d'alliage autres que les couches
d'alliages intrinsèques peuvent ne pas être des couches
amorphes et être par exemple des couches polycristallines.
(Le terme de "amorphe" désigne ici un alliage ou un matériau
présentant un désordre de grande amplitude, bien qu'il
10 puisse comporter un ordre court ou intermédiaire ou même
contenir parfois quelques inclusions cristallines).

Des modifications et variantes peuvent être apportées à
la présente invention, dans le cadre de l'enseignement
décrit ci-dessus. On comprendra donc que l'invention puisse
15 être mise en oeuvre de façon différente de celles qui ont
été spécifiquement décrites à condition de rester dans le
cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Dispositif photovoltaïque formé à partir de couches multiples d'alliages semiconducteurs déposés sur un substrat, et qui fournit un courant de court-circuit plus fort, ledit dispositif comprenant une première couche d'alliage semiconducteur dopé déposée sur ledit substrat, un corps en un alliage semiconducteur amorphe intrinsèque déposé sur ladite couche dopée, et une autre couche d'alliage semiconducteur dopé déposée sur ledit corps intrinsèque et qui est de conductivité opposée à celle de la ladite couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé premièrement mentionnée, caractérisé en ce que:

ledit corps intrinsèque (90, 118, 136, 160, 166) comprend une première couche (90a, 118a, 136a, 160a, 166a) adjacente à ladite couche dopée formée par dépôt d'un matériau de départ non décapant, et

ledit corps intrinsèque comprend également une seconde couche intrinsèque (90b, 118b, 136b, 160b, 166b) dont la composition est différente de celle de ladite première couche.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que chacune desdites première (90a, 118a, 136a, 160a, 166a) et seconde (90b, 118b, 136b, 160b, 166b) couches d'alliage intrinsèque a un intervalle de bande, l'intervalle de bande de la seconde couche d'alliage intrinsèque étant différent de l'intervalle de bande de la première couche d'alliage intrinsèque.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'intervalle de bande de ladite seconde couche d'alliage intrinsèque (90b, 118b, 136b, 160b, 166b) est plus important que l'intervalle de bande de ladite première couche d'alliage intrinsèque (90a, 118a, 136a, 160a, 166a).

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins l'une desdites couches d'alliage semiconducteur dopé (88, 92, 116, 120, 134, 138, 158, 162, 164, 168) est polycristalline.

5. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que lesdites couches d'alliage semiconducteur dopé (88, 92, 116, 120, 134, 138, 158, 162, 164, 168) sont amorphes.

6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit corps d'alliage intrinsèque (90, 118, 136, 160, 166) a un intervalle de bande, ledit intervalle de bande variant à partir de l'interface de ladite première couche d'alliage dopé (88, 116, 134, 158, 164) et ladite première couche d'alliage intrinsèque (90a, 118a, 136a, 160a, 166a) jusqu'à ladite autre couche d'alliage dopé (92, 120, 138, 160, 166).

7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit intervalle de bande augmente à partir de l'interface de ladite première couche d'alliage dopé (88, 116, 134, 158, 164) et la première couche d'alliage intrinsèque (90a, 118a, 136a, 160a, 166a) jusqu'à ladite autre couche d'alliage dopé (92, 120, 138, 162, 168).

8. Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que lesdites couches d'alliage dopé (88, 92, 116, 120, 134, 138, 158, 162, 164, 168) et d'alliage amorphe intrinsèque (90a, 90b, 118a, 118b, 136a, 136b, 160a, 160b, 166a, 166b) comprennent au moins du silicium.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite seconde couche d'alliage de silicium amorphe intrinsèque (90b, 118b, 136b, 160b, 166b) comprend au moins un élément réducteur de la densité des états, cet élément étant du fluor.

10. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la seconde couche intrinsèque (90b, 118b, 136b, 160b, 166b) a une épaisseur prédéterminée pour s'adapter à la chute de potentiel de ladite première couche intrinsèque (90a, 118a, 136a, 160a, 166a).

11. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite première couche intrinsèque (90a, 118a, 136a, 160a, 166a) est relativement mince par comparaison avec l'épaisseur de ladite seconde couche intrinsèque (90b, 118b, 136b, 160b, 166b).

12. Dispositif photovoltaïque à cellules multiples

formées à partir de couches multiples d'alliages semiconducteurs amorphes déposées sur un substrat, ledit dispositif comprenant plusieurs cellules unitaires individuelles disposées en série, chacune desdites cellules unitaires individuelles comprenant une première couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé, un corps en un alliage semiconducteur amorphe intrinsèque déposé sur ladite couche dopée, une autre couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé déposée sur ledit corps intrinsèque et de conductivité opposée à celle de la couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé premièrement mentionné, caractérisé en ce que:

ledit corps intrinsèque (90, 118, 136, 160, 166) comprend une première couche (160a, 166a) adjacente à ladite couche dopée formée par dépôt d'un matériau de départ non décapant, et

ledit corps intrinsèque comprend également une seconde couche intrinsèque (160b, 166b) différente par sa composition de ladite première couche.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que chacune desdites première (160a, 166a) et seconde (160b, 166b) couches d'alliage intrinsèque de chacune desdites cellules unitaires (152, 154) a un intervalle de bande, l'intervalle de bande de la seconde couche d'alliage intrinsèque d'une cellule unitaire donnée étant plus important que l'intervalle de bande de la première couche d'alliage intrinsèque de ladite cellule unitaire donnée.

14. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite seconde couche intrinsèque (160b, 166b) de chacune desdites cellules unitaires (152, 154) a une épaisseur prédéterminée pour adapter la chute de potentiel de chaque seconde couche intrinsèque à la chute de potentiel de chaque première couche intrinsèque correspondante (160a, 166a).

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdites premières couches intrinsèques (90a, 118a, 136a, 160a) sont relativement mince par comparaison avec l'épaisseur desdites secondes couches intrinsèques (90b, 118b, 136b, 160b).

16. Procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque comprenant des couches multiples d'alliages semiconducteurs amorphes déposées sur un substrat, ledit procédé comprenant le fait de déposer une première couche d'alliage semiconduc-
5 teur amorphe dopé sur ledit substrat, déposer un corps constitué par une couche d'alliage semiconducteur amorphe intrinsèque sur ladite première couche dopée, et déposer une autre couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé sur ladite couche intrinsèque à partir d'un matériau de départ
10 dopant qui rend ladite autre couche dopée de conductivité opposée à celle de ladite première couche d'alliage semiconducteur amorphe dopé, caractérisé en ce que:

le fait de déposer ladite couche intrinsèque comprend le dépôt d'une première couche d'alliage semiconducteur amorphe
15 intrinsèque sur ladite couche dopée à partir d'un matériau de départ non décapant, et

le dépôt d'une seconde couche d'alliage semiconducteur amorphe intrinsèque sur ladite première couche intrinsèque à partir d'un matériau de départ qui est différent par sa
20 composition dudit matériau de départ non décapant.

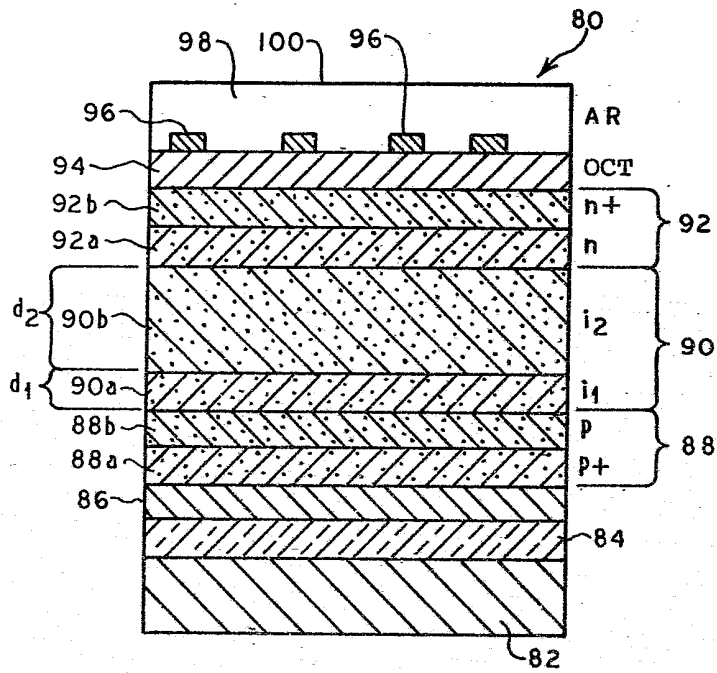


FIG. 3

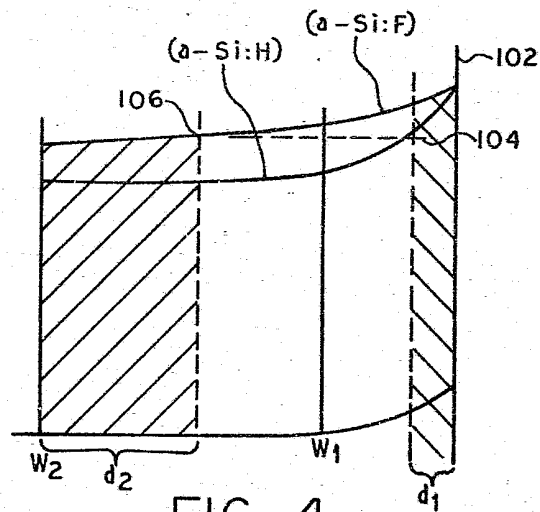


FIG. 4

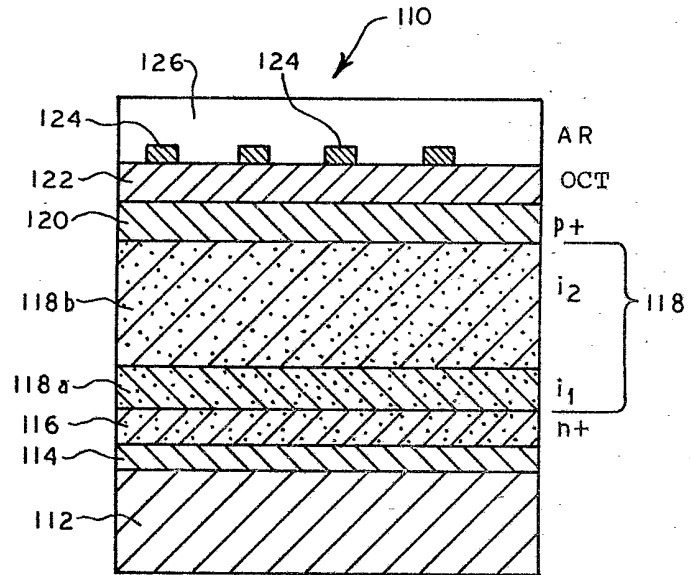


FIG. 5

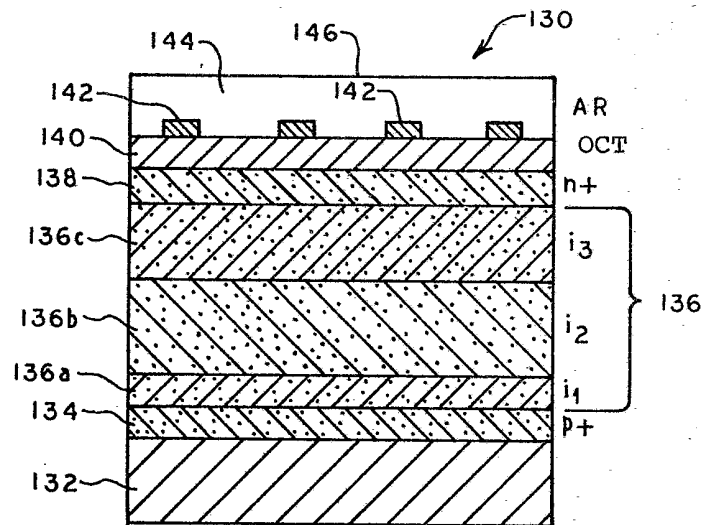


FIG. 6

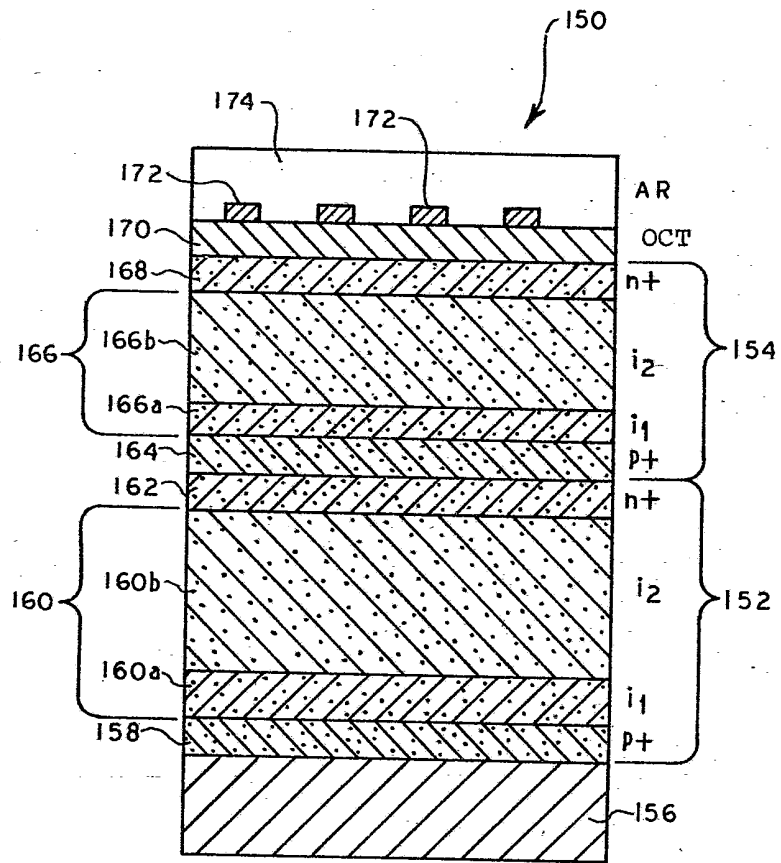


FIG. 7