

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 743 193
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 96 00105

51 Int Cl⁶ : H 01 L 21/205, H 01 L 31/04, 29/772, C 23 C 16/24,
16/44

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 02.01.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 04.07.97 Bulletin 97/27.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE NEUCHATEL —
CH.

72 Inventeur(s) : MEIER JOHANN et KROLL ULRICH.

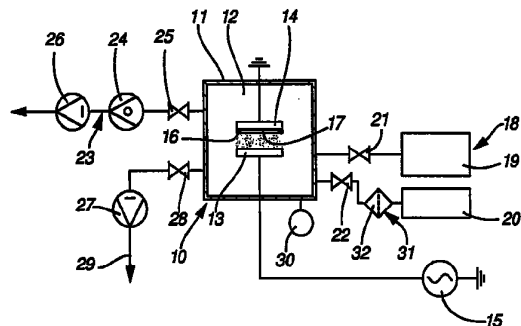
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : CABINET NITHARDT ET ASSOCIES.

54 PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT D'AU MOINS UNE COUCHE DE SILICIUM HYDROGENE
MICROCRISTALLIN OU NANOCRISTALLIN INTRINSEQUE, ET CELLULE PHOTOVOLTAIQUE ET
TRANSISTOR A COUCHES MINCES OBTENUS PAR LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE.

57 La présente invention concerne un procédé et un dis-
positif de dépôt d'au moins une couche de silicium hydro-
géné microcristallin intrinsèque sur un substrat, ainsi
qu'une cellule photovoltaïque obtenue par la mise en œu-
vre de ce procédé.

Le dispositif (10) comporte une chambre de dépôt (12)
contenant deux électrodes (13, 14) dont l'une comporte un
support (16) pour un substrat (17) et est raccordée à la
terre, et dont l'autre est raccordée à un générateur électri-
que de radiofréquences (15). Le dispositif comporte des
moyens (23) pour extraire le gaz de la chambre (12) et des
moyens d'alimentation (18) en gaz. Ce dispositif comporte
en outre des moyens de purification (31) d'un gaz introduit
dans la chambre, ces moyens étant agencés pour diminuer
le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans le gaz de
dépôt. Le procédé consiste à faire le vide dans la chambre
de dépôt (12), à purifier du silane par l'intermédiaire des
moyens de purification (31), à introduire ce silane purifié
ainsi que de l'hydrogène dans la chambre (12), puis à pro-
duire un plasma entre les électrodes (13, 14). Une couche
de silicium microcristallin intrinsèque se dépose alors sur le
substrat.



FR 2 743 193 - A1



**PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT D'AU MOINS UNE COUCHE
DE SILICIUM HYDROGENE MICROCRISTALLIN OU
NANOCRISTALLIN INTRINSEQUE, ET CELLULE PHOTO-
VOLTAÏQUE OBTENUE PAR LA MISE EN OEUVRE DE CE
5 PROCÉDÉ**

La présente invention concerne d'une part un procédé de dépôt d'au moins une
couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque sur
10 un substrat, ce procédé comportant au moins une étape consistant à nettoyer le
substrat, à placer ce substrat dans une chambre de dépôt et à introduire au
moins un gaz de dépôt dans ladite chambre.

Elle concerne également un dispositif de dépôt d'au moins une couche de
15 silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque sur un substrat,
ce dispositif comportant au moins une chambre de dépôt contenant deux
électrodes et un support pour recevoir ledit substrat, des moyens d'élimination
des gaz contenus dans cette chambre et des moyens d'introduction d'au moins
un gaz de dépôt dans la chambre.

Elle concerne d'autre part une cellule photovoltaïque obtenue par la mise en
oeuvre du procédé selon l'invention, cette cellule comportant au moins un
substrat, une couche d'oxyde conducteur transparent, une couche de silicium
hydrogéné constituée d'une sous-couche de silicium hydrogéné dopé
25 positivement, d'une sous-couche de silicium hydrogéné intrinsèque et d'une
sous-couche de silicium hydrogéné dopé négativement, une couche de contact
arrière et une couche réfléchissante arrière.

Dans le domaine des cellules photovoltaïques notamment, on utilise
30 couramment des couches de silicium amorphe comme couches
photovoltaïquement actives. Ces couches présentent en particulier un
inconvenient qui vient du fait qu'elles se dégradent lorsqu'elles sont soumises à
une illumination. Cette dégradation est connue sous le nom de dégradation de
Straebl-Wronski. Les cellules solaires utilisant ce matériau perdent
35 rapidement une partie de leur rendement.

- Les tentatives d'utilisation de silicium microcristallin, également appelé silicium nanocristallin, dans des cellules solaires ont presque toujours abouti à de mauvais résultats. En effet, le taux de défauts de ce type de couche est trop important pour permettre leur utilisation et seule une partie de l'épaisseur de la
- 5 couche de silicium microcristallin participe à la collection des porteurs de charge. Le photocourant est alors faible et la cellule inintéressante. Ces défauts ont été considérés comme liés au matériau lui-même, celui-ci ayant donc souvent été jugé inutilisable.
- 10 Certaines études, publiées notamment dans "Appl. Phys. Lett. 65 (7), p 860, 15 août 1994" intitulées "Complete microcrystalline p-i-n solar cell - Crystalline or amorphous cell behavior ?" de MM. Meier, Flückiger, Keppner et Shah, ont mis en évidence un phénomène de dopage involontaire. En effet, le dépôt d'une
- 15 couche de silicium au moyen d'un procédé conventionnel tel qu'un dépôt par vaporisation connu sous l'abréviation CVD (Chemical Vapor Deposition) ou un dépôt par plasma en présence de silane, conduit à une couche légèrement dopée négativement. Ce dopage négatif donne une couche peu intéressante voire inutilisable dans une cellule photovoltaïque.
- 20 Un procédé de dépôt a été tenté pour supprimer ce dopage négatif. Il consiste à ajouter aux gaz de dépôt, un gaz produisant un dopage positif de façon à compenser le dopage involontaire négatif de la couche de silicium microcristallin. Ce procédé est notamment décrit dans le document "IEEE1994,
- 25 p. 409-412", intitulé "Intrinsic microcrystalline silicon - A promising new thin film solar cell material", de MM. Meier, Dubail, Flückiger, Fischer, Keppner et Shah. Bien qu'il donne des résultats particulièrement intéressants, il est difficile à mettre en oeuvre de façon industrielle. En effet, le taux de gaz dopant à introduire dans la chambre de dépôt dépend d'un certain nombre de paramètres difficiles à maîtriser. Ces paramètres sont notamment la quantité de désorption
- 30 de gaz de la chambre de dépôt, la vitesse du flux de gaz et la vitesse de dépôt de la couche. Ce procédé a permis de montrer la faisabilité d'une couche utilisant ce type de matériau. Il a également permis de montrer l'intérêt que présente une telle couche pour la réalisation de cellules solaires, mais, à cause des difficultés rencontrées pour maîtriser les paramètres du dépôt, il ne permet pas une
- 35 application industrielle du procédé et reste uniquement un procédé de laboratoire.

La présente invention se propose de remédier à ces inconvénients en fournissant un procédé industriel de dépôt d'une couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque présentant peu de défauts, ainsi
5 qu'un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé. La présente invention se propose également de réaliser de façon industrielle, des composants tels que des cellules solaires présentant des caractéristiques électriques et de stabilité particulièrement intéressantes par rapport aux composants similaires de l'art antérieur.

10

Ces buts sont atteints par un procédé tel que défini en préambule et caractérisé en ce que l'on effectue une étape de purification d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt avant son introduction dans la chambre de dépôt.

15

Selon la forme de réalisation préférée du procédé, l'étape de purification d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt comporte au moins une étape d'élimination partielle des molécules comprenant de l'oxygène et contenues dans ce gaz.

20

Selon un premier mode de réalisation, on forme un plasma dans la chambre de dépôt, ce plasma étant formé par le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.

L'étape de formation du plasma comporte avantageusement une étape consistant à générer des radiofréquences de fréquence f déterminée dans le gaz de dépôt
25 contenant ledit gaz purifié.

On génère avantageusement lesdites radiofréquences à une fréquence f supérieure à 40 MHz.

30

Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape de formation du plasma comporte une étape consistant à générer des micro-ondes dans le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.

Selon une troisième forme de réalisation, on dépose ladite couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque par vaporisation
35 chimique en présence du gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.

Ces buts sont également atteints par un dispositif tel que défini en préambule et caractérisé en ce qu'il comporte en outre des moyens de purification d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt.

5

Les moyens de purification d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt comportent avantageusement au moins un dispositif d'élimination partielle des molécules comprenant de l'oxygène et contenues dans ce gaz.

10 Selon un mode de réalisation avantageux, le dispositif comporte en outre des moyens pour former un plasma dans ladite chambre de dépôt, ce plasma étant formé par le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.

15 Selon une forme de réalisation préférée, le dispositif comporte des moyens pour générer une radiofréquence de fréquence f déterminée dans le plasma. Ces moyens sont de préférence agencés pour générer une fréquence supérieure à 40 MHz.

20 Selon une variante de réalisation, le dispositif comporte des moyens pour générer des micro-ondes dans ledit plasma.

25 Les buts fixés sont également atteints par une cellule photovoltaïque telle que définie en préambule et caractérisée en ce que la couche de silicium hydrogéné est constituée de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin, et en ce que la sous-couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque contient moins de $2 \cdot 10^{19}$ atomes d'oxygène par cm^3 .

30 Selon une forme de réalisation avantageuse, la cellule photovoltaïque comporte une couche de silicium hydrogéné amorphe constituée d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe dopé positivement, d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe intrinsèque et d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe dopé négativement, cette couche étant disposée entre la couche d'oxyde conducteur transparent et la couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin, la sous-couche de silicium hydrogéné
35 microcristallin ou nanocristallin intrinsèque contenant moins de $2 \cdot 10^{19}$ atomes d'oxygène par cm^3 .

Selon une variante de réalisation, la cellule photovoltaïque comporte deux couches de silicium hydrogéné amorphe constituées chacune d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe dopé positivement, d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe intrinsèque et d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe dopé négativement, ces deux couches de silicium hydrogéné amorphe étant disposées entre la couche d'oxyde conducteur transparent et la couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin, la sous-couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque contenant moins de $2 \cdot 10^{19}$ atomes d'oxygène par cm^3 .

Selon une première forme de réalisation, le substrat est transparent et est disposé du côté de la couche d'oxyde conducteur transparent.

Selon une deuxième forme de réalisation, le substrat est disposé du côté de la couche de contact arrière.

La présente invention sera mieux comprise en référence à différents modes de réalisation non limitatifs et aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 illustre le dispositif de dépôt selon la présente invention, et

- les figures 2 à 5 illustrent quatre modes de réalisation de cellules photovoltaïques selon la présente invention.

En référence à la figure 1, le dispositif 10 comporte un réacteur à plasma constitué d'une chambre de dépôt 12 contenant une première électrode 13 raccordée par exemple à un générateur électrique de radiofréquences 15, et une seconde électrode 14 raccordée à la terre. Les électrodes sont disposées l'une en face de l'autre. La seconde électrode 14 comporte un support 16 pour fixer un substrat 17, constitué par exemple par une plaque de verre de faible épaisseur. Les deux électrodes ainsi que le substrat forment un élément capacitif permettant de créer un plasma par décharges électriques à haute fréquence entre les électrodes lorsqu'un gaz se trouve dans la chambre de dépôt 12.

Le dispositif 10 comporte en outre des moyens d'alimentation 18 en gaz comprenant en particulier un ou plusieurs réservoirs de gaz 19, 20 et des détenteurs 21, 22 correspondants pour introduire différents gaz purs ou sous forme de mélanges dans la chambre 12 du réacteur à travers une ou plusieurs
5 vannes d'entrée. Ce dispositif 10 comporte en outre des moyens 23 pour extraire les gaz de cette chambre. Sur la figure 1, on a représenté une pompe turbomoléculaire 24 dont le côté aspiration est raccordé à la chambre 12 par l'intermédiaire d'une vanne 25, la pompe 24 étant suivie d'une première pompe primaire 26. Une seconde pompe primaire 27 est raccordée à la chambre 12 par
10 une vanne 28, la sortie de cette pompe étant branchée sur un circuit 29 d'évacuation des gaz. On a représenté également un manomètre 30 indiquant la pression dans la chambre de dépôt 12. Par ailleurs, il est prévu divers moyens (non représentés) pour chauffer et pour refroidir les électrodes, le substrat et la chambre.

15 Enfin, le dispositif 10 comporte des moyens de purification 31 d'au moins un gaz introduit dans la chambre. Ces moyens de purification comportent en particulier un dispositif 32 d'élimination partielle de l'oxygène contenu dans le gaz utilisé pour le dépôt, quelle que soit la forme chimique de l'oxygène dans le
20 gaz. De tels moyens de purification sont notamment commercialisés sous l'appellation Mono Torr TM Silane Gas Purifier par la société SAES Pure Gas Inc..

Le procédé selon la présente invention se déroule pour l'essentiel de façon
25 conventionnelle et comporte une étape de préparation du substrat, une étape de conditionnement du système et une étape de dépôt proprement dit.

Dans l'étape de préparation du substrat, ce substrat 17 qui peut être en verre, en métal ou en matière synthétique notamment, est découpé aux dimensions
30 appropriées, puis nettoyé dans plusieurs bains d'eau et d'alcool. Il est ensuite monté sur le support 16 et fixé à la seconde électrode 14 de la chambre de dépôt 12.

Dans l'étape de conditionnement du système, on fait le vide dans la chambre au
35 moyen des différentes pompes 24, 26 et 27 jusqu'à l'obtention d'une pression inférieure à 10^{-4} Pa. On dégaze ensuite la chambre de dépôt 12 de façon à

éliminer au maximum l'oxygène et ses composés contenus dans les parois de cette chambre.

5 Dans l'étape de dépôt, qui est nouvelle par rapport aux étapes connues de l'art antérieur, les moyens d'alimentation 18 en gaz sont branchés de manière à délivrer dans la chambre de dépôt 12, de l'hydrogène pur et un gaz comportant un composé de silicium tel que du silane (SiH_4). Ce silane est dilué dans l'hydrogène de telle façon que le mélange contienne une quantité de silane de l'ordre de 3%. Le silane délivré par les moyens d'alimentation en gaz est
10 introduit dans les moyens de purification 31 avant son introduction dans la chambre de dépôt, afin d'éliminer au maximum l'oxygène contenu dans ce gaz quelle que soit la forme chimique de l'oxygène. Cette purification est indispensable, faute de quoi, la couche obtenue sera inutilisable. La vanne 28 est ouverte et la pompe 27 est actionnée de manière à maintenir une pression
15 absolue p déterminée dans l'enceinte. Dès que la pression est stabilisée, on enclenche le générateur 15 pour produire un plasma entre les deux électrodes, et plus précisément entre le substrat 17 et la première électrode 13. Il est important que le plasma soit plus ou moins confiné à la zone comprise entre les deux électrodes, grâce à un choix judicieux des paramètres tels que la pression,
20 la distance et la densité de puissance électrique.

La fréquence du plasma utilisé pour le dépôt peut être quelconque. Toutefois, la vitesse de croissance de la couche est plus grande lorsque la fréquence est élevée. Comme les risques de contamination de la couche sont inversement
25 proportionnels à la vitesse de dépôt, il est plus intéressant de déposer la couche sous une fréquence supérieure ou égale à 70 MHz. Il est toutefois à noter que des procédés de dépôt utilisant une fréquence conventionnelle de 13,56 MHz donnent également des couches de bonne qualité.

30 En outre, d'autres procédés de dépôt connus peuvent également être utilisés. Ces procédés sont notamment le procédé de vaporisation chimique connu sous l'abréviation CVD (Chemical Vapor Deposition), un procédé utilisant un filament chauffé connu sous le nom de "technique hot-wire", un procédé de dépôt connu sous le nom de "Remote plasma" dans lequel un plasma est réalisé
35 en dehors de la chambre de dépôt et introduit ultérieurement dans cette

chambre, et un procédé dans lequel un plasma est créé par excitation par des micro-ondes.

5 Les figures 2 à 5 illustrent quatre modes de réalisation de cellules photovoltaïques selon la présente invention. En particulier, la figure 2 illustre une cellule photovoltaïque 40 simple comportant un substrat transparent 41 sur lequel est déposée une couche d'oxyde conducteur transparent 42. Le substrat peut par exemple être du verre de marque Dow Corning ayant une épaisseur de 0,8 mm.

10

La couche suivante joue le rôle de couche photovoltaïquement active et est composée de trois "sous-couches" formant une jonction p-i-n. Cette couche 43 est composée de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin, la sous-couche 44 la plus proche du substrat 41 étant dopée positivement, la sous-couche intermédiaire 45 étant intrinsèque et la dernière sous-couche 46 étant dopée négativement. Cette couche microcristalline 43 comporte peu d'oxygène, ce qui permet de réaliser une couche de bonne qualité, utilisable par une cellule photovoltaïque. Selon des essais concrets, le nombre d'atomes d'oxygène par centimètre cube de matière déposée doit être inférieur à $2 \cdot 10^{19}$ pour réaliser une cellule photovoltaïque dans laquelle toute l'épaisseur de la couche de silicium hydrogéné microcristallin est photovoltaïquement active. Une valeur typique du contenu d'oxygène dans la couche de silicium microcristallin déposée selon le procédé de la présente invention est de l'ordre de 10^{18} atomes par cm^3 . Le photocourant obtenu avec une telle cellule est alors supérieur à 20 mA/cm^2 pour un spectre normalisé AM 1,5.

25

Finalement, la cellule comporte une couche de contact arrière 47 réalisée par exemple en oxyde de zinc, et une couche réfléchissante 48 en argent ou en aluminium agencée pour renvoyer les faisceaux incidents à travers la cellule.

30

La diminution de la quantité d'oxygène présente lors du dépôt de la couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin permet de diminuer de façon importante le nombre de défauts de cette couche créés par l'oxygène, ce qui permet de l'utiliser dans une cellule solaire. Les cellules comportant une telle couche se sont révélées nettement plus stables lorsqu'elles sont soumises à

35

un rayonnement intense que les cellules conventionnelles utilisant du silicium amorphe.

La figure 3 illustre une cellule 50 ayant une structure générale connue sous le nom de structure "tandem". Comme dans la cellule illustrée par la figure 2, elle comporte un substrat 41, une couche d'oxyde conducteur transparent 42, une couche de silicium hydrogéné microcristallin 43 formée de trois sous-couches 44, 45, 46 identiques aux sous-couche de la cellule de la figure 2, une couche de contact arrière 47 et une couche réfléchissante 48. Cette cellule comporte en outre une couche de silicium hydrogéné amorphe 51 constituée de trois sous-couches 52, 53, 54 respectivement dopée positivement, intrinsèque et dopée négativement et formant une jonction p-i-n. Cette couche 51 est disposée entre la couche d'oxyde 42 et la couche microcristalline 43.

Dans une cellule utilisant une telle structure tandem, les deux couches 43 et 51 de silicium hydrogéné sont réalisées de façon à être sensibles à des longueurs d'ondes différentes de la lumière incidente. Cette sensibilité à certaines longueurs d'ondes dépend de la bande interdite du matériau constituant la couche. L'utilisation d'une couche de silicium amorphe et d'une couche de silicium microcristallin permet de réaliser facilement des couches de bande interdite différentes permettant une bonne utilisation de la lumière.

La figure 4 illustre un mode de réalisation d'une cellule photovoltaïque 60 triple comportant un substrat 41, une couche d'oxyde conducteur transparent 42, une première couche 61 de silicium hydrogéné amorphe similaire à la couche 51 de la cellule 50 de la figure 3, une seconde couche 62 de silicium hydrogéné amorphe également similaire à la couche 51 de la figure 3 et une couche 43 de silicium hydrogéné microcristallin similaire à la couche 43 de la figure 3.

Ces trois couches forment trois jonctions p-i-n et ont chacune une bande interdite différente, de façon à être sensibles à différentes longueurs d'ondes et à utiliser de manière optimale la lumière pénétrant dans cette cellule photovoltaïque. La première couche 61 de silicium hydrogéné amorphe peut contenir du carbone, ce qui augmente la bande interdite par rapport à une couche similaire de silicium hydrogéné amorphe sans éléments

supplémentaires. La seconde couche de silicium hydrogéné amorphe 62 peut contenir du germanium afin de diminuer la bande interdite de la couche.

5 La figure 5 illustre une cellule photovoltaïque 70 simple, du même type que celle de la figure 2, comportant les mêmes couches que la cellule 40. Une différence essentielle entre ces deux cellules vient du fait que la lumière ne traverse pas le substrat 41. Elle pénètre dans la cellule par le côté opposé au substrat. Celui-ci sert de support aux couches et peut donc être opaque. Ceci permet un plus grand choix du matériau qui le constitue. Il peut notamment
10 comporter du métal ou une matière synthétique ayant des caractéristiques physiques adéquates. Comme la lumière doit toujours pénétrer dans une cellule photovoltaïque par la sous-couche dopée positivement, la première couche à déposer sur le substrat est une couche dopée négativement, alors que, dans les cas illustrés par les figures 2 à 4, cette couche est dopée positivement. La
15 couche forme une jonction n-i-p dans le cas illustré par la figure 5.

Le procédé selon la présente invention est le premier procédé permettant de déposer de façon industrielle une couche de silicium hydrogéné microcristallin intrinsèque. L'utilisation d'une telle couche dans les cellules solaires apporte des
20 avantages substantiels du point de vue de leur efficacité et de leur stabilité.

La présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, mais s'étend à toute modification ou variante évidente pour l'homme du métier. En particulier, un autre dispositif de dépôt que celui décrit peut être utilisé pour
25 autant que ce dispositif comporte des moyens pour diminuer la quantité d'oxygène dans le gaz de dépôt.

De même, l'utilisation d'une couche de silicium microcristallin n'est pas limitée à une cellule simple, à une cellule à structure tandem ou à une cellule triple
30 comme cela a été décrit ci-dessus, mais s'étend à toute variante dans laquelle l'utilisation d'une telle couche présente des avantages, que ce soit du point de vue des caractéristiques technique telles que le rendement ou des caractéristiques économiques telles que le coût de production.

35 Il est également possible d'utiliser la couche de silicium hydrogéné microcristallin intrinsèque "pauvre" en oxygène dans d'autres éléments que des

cellules photovoltaïques. En particulier, une telle couche peut être utilisée dans des détecteurs tels que des détecteurs à infrarouge, des détecteurs optoélectroniques, des détecteurs à rayon X ou des détecteurs de position.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt d'au moins une couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque sur un substrat, ce procédé
5 comportant au moins une étape consistant à nettoyer le substrat, à placer ce substrat dans une chambre de dépôt et à introduire au moins un gaz de dépôt dans ladite chambre, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue une étape de purification d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt avant son introduction dans la chambre de dépôt (12).
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de purification d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt comporte au moins une étape d'élimination partielle des molécules comprenant de l'oxygène et contenues dans ce gaz.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on forme un plasma dans la chambre de dépôt (12), ce plasma étant formé par le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape de formation du plasma comporte une étape consistant à générer des radiofréquences de fréquence f déterminée dans le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on génère lesdites radiofréquences à une fréquence f supérieure à 40 MHz.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape de formation du plasma comporte une étape consistant à générer des micro-ondes dans le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.
- 30 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dépose ladite couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque par vaporisation chimique en présence du gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.
- 35 8. Dispositif de dépôt d'au moins une couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque sur un substrat, ce dispositif

comportant au moins une chambre de dépôt contenant deux électrodes et un support pour recevoir ledit substrat, des moyens d'élimination des gaz contenus dans cette chambre et des moyens d'introduction d'au moins un gaz de dépôt dans la chambre, caractérisé en ce qu'il comporte en outre des moyens de purification (31) d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que les moyens de purification (31) d'au moins l'un des gaz qui constituent le gaz de dépôt comportent au moins un dispositif (32) d'élimination partielle des molécules comprenant de l'oxygène et contenues dans ce gaz.

10. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte en outre des moyens pour former un plasma dans ladite chambre de dépôt (12), ce plasma étant formé par le gaz de dépôt contenant ledit gaz purifié.

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour générer une radiofréquence de fréquence f déterminée dans le plasma.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que lesdits moyens pour générer une radiofréquence sont agencés pour générer une fréquence supérieure à 40 MHz.

13. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour générer des micro-ondes dans ledit plasma.

14. Cellule photovoltaïque comportant au moins un substrat, une couche d'oxyde conducteur transparent, une couche de silicium hydrogéné constituée d'une sous-couche de silicium hydrogéné dopé positivement, d'une sous-couche de silicium hydrogéné intrinsèque et d'une sous-couche de silicium hydrogéné dopé négativement, une couche de contact arrière et une couche réfléchissante arrière, caractérisée en ce que la couche de silicium hydrogéné (43) est constituée de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin, et en ce que la sous-couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin (45, 55) intrinsèque contient moins de $2 \cdot 10^{19}$ atomes d'oxygène par cm^3 .

15. Cellule photovoltaïque selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comporte une couche de silicium hydrogéné amorphe (51) constituée d'une sous-couche (52) de silicium hydrogéné amorphe dopé positivement, d'une sous-couche (53) de silicium hydrogéné amorphe intrinsèque et d'une sous-couche (54) de silicium hydrogéné amorphe dopé négativement, cette couche étant disposée entre la couche d'oxyde conducteur transparent (42) et la couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin (43), la sous-couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque contenant moins de $2 \cdot 10^{19}$ atomes d'oxygène par cm^3 .

10

16. Cellule photovoltaïque selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comporte deux couches de silicium hydrogéné amorphe (61, 62) constituées chacune d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe dopé positivement, d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe intrinsèque et d'une sous-couche de silicium hydrogéné amorphe dopé négativement, ces deux couches de silicium hydrogéné amorphe étant disposées entre la couche d'oxyde conducteur transparent et la couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin et en ce que la sous-couche de silicium hydrogéné microcristallin ou nanocristallin intrinsèque contient moins de $2 \cdot 10^{19}$ atomes d'oxygène par cm^3 .

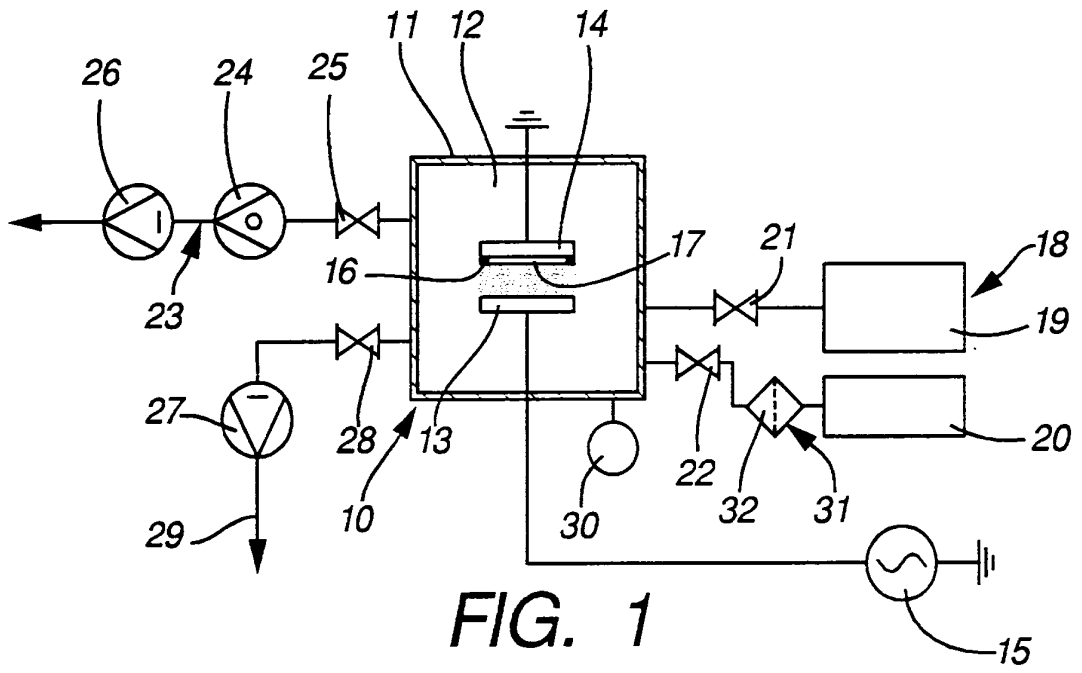
20

17. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications 14, 15 ou 16, caractérisée en ce que le substrat est transparent et est disposé du côté de la couche d'oxyde conducteur transparent.

25

18. Cellule photovoltaïque selon l'une quelconque des revendications 14, 15 ou 16, caractérisée en ce que le substrat est disposé du côté de la couche de contact arrière.

1/2



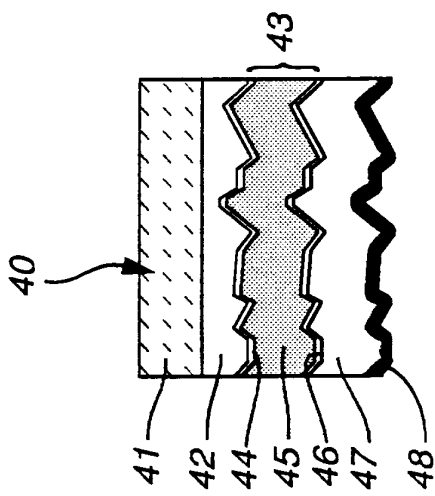


FIG. 2

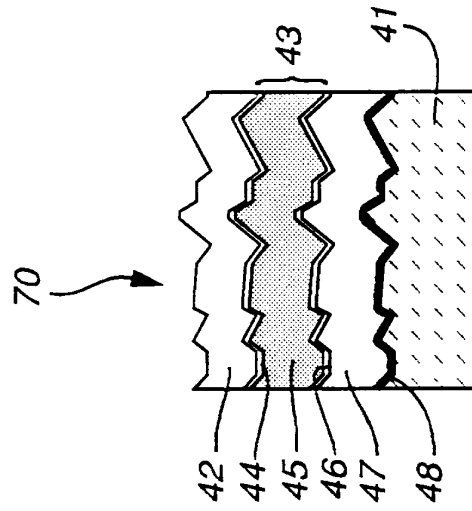


FIG. 5

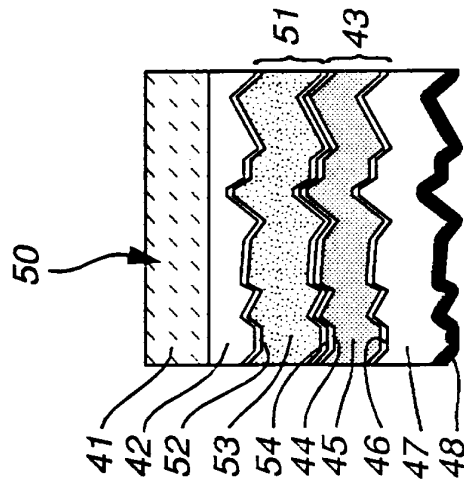


FIG. 3

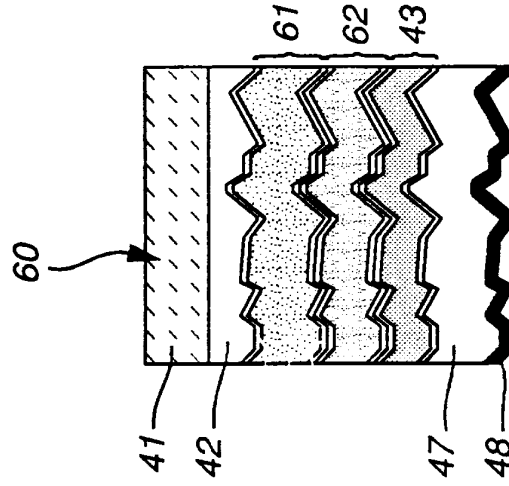


FIG. 4

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	AMORPHOUS SILICON TECHNOLOGY 1995- MATERIAL RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS VOLUME 377, 18 - 21 Avril 1995, SAN FRANCISCO, CALIFORNIA, USA, pages 39-44, XP002016745 U. KROLL ET AL. : "Origin and incorporation mechanism for oxygen contaminants in a-Si:H and uc-Si:H films prepared by the very high frequency (70 MHz) glow discharge technique" * page 39-40 *	1-5,8-12
Y	* le document en entier *	1,3-5,8, 10-12, 14-17
Y	--- 13TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 23 - 27 Octobre 1995, NICE, FRANCE, pages 1445-1450, XP002016746 J. MEIER ET AL.: "The "micromorph" solar cells: a new way to high efficiency thin film silicon solar cells" * le document en entier *	1,3-5,8, 10-12, 14-17
A,D	--- APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 65, no. 7, 15 Août 1994, NEW YORK US, pages 860-862, XP000464558 J. MEIER ET AL.: "Complete microcristalline p-i-n solar cell-Crystalline or amorphous cell behavior?" * le document en entier *	1,3-5,8, 10-12, 14,17
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		H01L

		-/--
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Octobre 1996		Visentin, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 530786
FR 9600105

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	1994 IEEE FIRST WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION, 5 - 9 Décembre 1994, WAIKOLOA, HAWAII, USA, pages 409-412, XP000604456 J. MEIER ET AL.: "Intrinsic microcrystalline silicon (uc-Si:H)-A promising new thin film solar cell material" * le document en entier *	1,3-5,8, 10-12, 14,15,17
A	12TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 11 - 15 Avril 1994, AMSTERDAM, NL, pages 1237-1240, XP002016747 J. MEIER ET AL.: "Microcristalline Silicon (uc-Si:H) P-I-N solar cells prepared by very high frequency glow discharge"	
A	13TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 23 - 27 Octobre 1995, NICE, FRANCE, pages 1638-1641, XP002016748 P. TORRES ET AL.: "Very low temperature epitaxial growth of <p>-type Silicon for solar cells"	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Octobre 1996		Visentin, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>

2

EPO FORM 1503 03.82 (FOA/CL1)