

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 471 671

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 25651

(54) Dispositif photovoltaïque au silicium amorphe produisant une tension élevée en circuit ouvert.

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

(22) Date de dépôt..... 3 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 3 décembre 1979, n° 099 421.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71) Déposant : Société dite : EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Bruce P. Myers et Christopher R. Wronski.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention se rapporte à des semi-conducteurs au silicium amorphe et plus particulièrement à un dispositif photovoltaïque au silicium amorphe produisant une tension accrue et comprenant une zone de jonction modifiée par exposition à des pressions partielles d'oxygène et de soufre destinées à améliorer l'aptitude du dispositif à la production de la tension photovoltaïque.

La grande majorité des dispositifs photovoltaïques comprend un corps de substance cristalline, par exemple de silicium. Le prix de revient élevé de la production et du traitement de la substance cristalline a accéléré les recherches pour tenter de découvrir d'autres substances semi-conductrices. Une autre substance prometteuse est le silicium amorphe qui peut être utilisé en pellicule mince (en épaisseur inférieure à 10 µm) pour la réalisation de piles solaires très efficaces et bon marché.

Les pellicules minces de silicium amorphe photoconducteur se produisent en principe soit par décomposition de silane, soit par pulvérisation cathodique en présence d'hydrogène. On sait que ces deux techniques donnent du silicium amorphe photoconducteur. Des techniques classiques de formation des jonctions ont été utilisées pour produire des dispositifs photovoltaïques. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 064 521 décrit plusieurs modes de réalisation différents de piles solaires utilisant des jonctions de Schottky, des jonctions p-n et des jonctions p-i-n. Les deux inconvénients majeurs de ces dispositifs ont été un rendement généralement faible de conversion de l'énergie solaire et la dégradation de leurs propriétés fondamentales avec le temps. Les applications classiques exigent une amélioration du rendement par rapport à l'art antérieur et une amélioration notable de la constance des paramètres électriques du dispositif. La présente invention a pour objet un dispositif permettant d'atteindre ces objectifs par modification du silicium amorphe semi-conducteur au voisinage de la jonction afin d'une part d'accroître le rendement et d'autre part d'améliorer la longévité des caractéristiques photovoltaïques du dispositif.

De nombreuses techniques de traitement ont été élaborées pour conférer des propriétés photovoltaïques au silicium amorphe. Par exemple, dans un article intitulé Amorphous Silicon Solar Cells (piles solaires au silicium amorphe) publié dans la revue IEEE Transactions on Electron Devices, volume Ed-24, N° 4, avril 1977, Carlson mentionne que le dépôt d'une électrode de Schottky au platine en atmosphère partielle d'oxygène augmente la tension en circuit ouvert d'approximativement 50 à 100 mV. Toutefois, comme le remarquent Carlson et d'autres spécialistes de la question, cette technique d'oxydation affecte de manière néfaste d'autres caractéristiques du dispositif. Par ailleurs, on sait que la tension élevée et le rendement élevé correspondant de ces dispositifs se dégradent avec le temps. Conformément à l'invention, la zone formant la jonction est traitée sous une pression partielle combinée d'oxygène et de soufre afin d'accroître notablement la tension en circuit ouvert du dispositif photovoltaïque au silicium amorphe tout en conservant ou en améliorant le coefficient de remplissage et le courant de court-circuit. Le semi-conducteur ainsi modifié a par ailleurs des propriétés électriques fondamentales dont la longévité est considérablement accrue dans les conditions usuelles de fonctionnement.

Le dispositif photovoltaïque au silicium amorphe, capable de produire une tension photovoltaïque accrue et conforme à l'invention est produit par exposition de la zone formant jonction et constituée de silicium amorphe photoconducteur de type n à une pression partielle combinée d'oxygène et de soufre. Il apparaît que le traitement d'exposition modifie le silicium amorphe semi-conducteur dans la zone formant barrière ou zone d'appauvrissement en changeant la position du niveau de Fermi par rapport à du silicium amorphe non traité. Les dispositifs ainsi réalisés sont capables de produire des tensions photovoltaïques considérablement accrues et ont une longévité prolongée.

L'invention va être décrite plus en détail en regard du dessin annexé à titre d'exemple nullement limitatif et sur lequel :

- la figure 1 est une coupe transversale du dispositif photovoltaïque conforme à l'invention ; et

5 - la figure 2 est un graphique représentant les caractéristiques de courant en fonction de la tension en unités normalisées mais arbitraires pour plusieurs dispositifs photovoltaïques conformes à l'invention.

Le dessin représente un dispositif photovoltaïque au silicium amorphe qui, suivant un mode de réalisation, consiste en une diode à jonction de Schottky. Le 10 dispositif est réalisé en choisissant un substrat 10 dont la matière convient au dépôt de couches sous-jacentes qui vont être décrites. Il faut donc que le substrat 10 soit capable de résister à des températures de traitement dépassant environ 250-350°C. De plus, il est préférable que la surface 15 du substrat 10 ne comporte aucune saillie ayant un ordre de grandeur correspondant à l'épaisseur de la couche de silicium devant être déposée afin d'éviter les discontinuités dans les pellicules minces sur-jacentes.

Suivant un mode de réalisation, le substrat 10 20 peut consister en une matière qui forme un contact ohmique avec le silicium amorphe. En variante, le substrat 10 peut consister en toute matière satisfaisant aux critères préalablement décrits et peut être revêtu d'une couche 12 constituant une électrode formant un contact ohmique, par exemple d'antimoine. Suivant un mode de réalisation avantageux, le contact ohmique consiste en une matière connue pour former un contact ohmique avec du silicium amorphe ayant subi un dopage de type n⁺.

30 Comme mentionné précédemment, le dépôt de silicium amorphe photoconducteur est un procédé bien connu dans cette technique. D'autres techniques impliquant la décomposition du silane par décharge luminescente ou la pulvérisation cathodique à partir d'une cible contenant du silicium en présence d'une pression partielle d'hydrogène 35 sont connues pour la production de silicium amorphe hydrogéné photoconducteur pouvant être caractérisé de manière générale par une conductivité intrinsèque interne dans l'obscurité comprise entre environ $10^{-10} \Omega^{-cm}$ et environ $10^{-5} \Omega^{-cm}$ et

une conductivité sous éclairement $\approx 10^{-4} \Omega \text{-cm}$ sous irradiation d'une lumière blanche de 100 mW.

Suivant un mode de réalisation de l'invention, la couche de silicium 14 est déposée par décomposition de silane (SiH₄) par décharge luminescente entretenue en fréquence acoustique. Une zone initiale 13 contiguë à l'électrode formant contact ohmique peut avantageusement comporter un dopage de type n⁺ pour garantir que l'électrode de contact produit bien un contact ohmique. L'addition d'une pression partielle de phosphine gazeuse comprise entre environ 0,3 et environ 3,0 % provoque un dopage du dépôt de silicium amorphe de type n⁺. Cette zone initiale 13 peut pénétrer sur une profondeur comprise entre environ 100 Å et 5000 Å dans le corps de la couche de silicium amorphe, puis le gaz de dopage est supprimé et le dépôt se poursuit par la décomposition du silane pur.

Les paramètres de dépôt effectué par décomposition de silane par décharge luminescente impliquent l'utilisation d'une chambre mise sous vide et dans laquelle la pression est inférieure à environ 1,3.10⁻³ Pa. Une pression partielle de silane (SiH₄) comprise entre environ 1,3 et 8 Pa fait remonter la pression à l'intérieur de la chambre sous vide, puis la pression partielle de silane est maintenue par réglage de son débit d'admission entre environ 3 cm³/min et environ 20 cm³/min tout en étranglant simultanément la vitesse de pompage du système sous vide. Une source d'alimentation d'énergie à fréquence acoustique est couplée capacitivelement au gaz que contient la chambre sous vide par des électrodes en plaques parallèles convenablement placées à distance l'une de l'autre. Cette technique bien connue de couplage d'énergie à fréquence acoustique à un milieu formé de gaz ionisable est utilisée pour décomposer le silane et former le dépôt d'une pellicule de silicium amorphe contenant de l'hydrogène. Comme dans la technique antérieure, le substrat peut soit être fixé de manière qu'il soit contigu à l'anode, soit être maintenu au voisinage de cette anode. Comme il est également bien connu des spécialistes de cette technique, il faut que le substrat soit chauffé pendant le

dépôt. La température du substrat est maintenue en principe à une température comprise entre environ 240 et environ 400°C, selon les paramètres du dépôt effectué conjointement. A une fréquence acoustique d'environ 13,56 MHz et avec un niveau d'énergie d'entrée compris entre environ 20 W et environ 200 W pour des plaques ayant des diamètres de 12,5 et de 20 cm, une pellicule ayant une épaisseur comprise entre environ 0,5 et environ 2 µm peut être déposée entre environ 20 minutes et environ 90 minutes.

Une technique sensiblement semblable de décomposition de silane par décharge luminescente utilise une source d'énergie en courant continu au lieu de la source d'alimentation qui entretient la décharge. Le substrat devant être revêtu est fixé de manière à être contigu à l'anode et il est maintenu à une température comprise entre environ 200 et environ 400°C. La source d'énergie continue délivre un potentiel compris entre environ 500 et 1000 V entre l'anode et la cathode. Une pression partielle de silane est maintenue entre environ 65 et environ 130 Pa dans la technique décrite ci-dessus. Ces paramètres de dépôt produisent en principe une pellicule de silicium amorphe dont l'épaisseur est comprise entre environ 0,5 et environ 2 µm en un temps d'une durée comprise entre environ 20 minutes et environ 90 minutes.

Une autre variante de dépôt de silicium amorphe réside dans la pulvérisation en présence d'une pression partielle d'hydrogène.

Les paramètres caractéristiques de dépôt consistent à établir une pression partielle d'hydrogène d'environ $0,95 \cdot 10^{-1}$ Pa avec une pression partielle d'hydrogène d'environ $1,9 \cdot 10^{-1}$ Pa. La pulvérisation cathodique avec une densité énergétique d'environ 2 watts/cm² à partir d'une cible de silicium sur un substrat porté par chauffage à environ 275°C donne une vitesse de dépôt d'environ 3 Å/s. Pour la présente invention, les caractéristiques de photoconduction de la pellicule résultante de silicium amorphe sont sensiblement semblables à celles des pellicules produites par décomposition de silane.

Comme mentionné précédemment, les techniques de dépôt décrites ci-dessus sont bien connues pour la production de pellicules minces de silicium amorphe photoconducteur. Les paramètres de dépôt mentionnés donnent une idée des multiples techniques différentes de dépôt qui sont connues pour produire du silicium photoconducteur. La couche intrinsèque 5 de silicium amorphe est ensuite exposée à une ambiance contenant des pressions partielles d'oxygène et de soufre, la zone de la surface de la couche de silicium qui est destinée 10 à former la jonction avec une couche sur-jacente étant favorablement modifiée pendant cette exposition, car d'une part elle permet au dispositif d'avoir une aptitude supérieure de production d'une tension photovoltaïque et d'autre part elle en améliore la longévité. En conséquence, le substrat 10 sur 15 lequel est déposée la couche de silicium 14 est placé dans un récipient renfermant l'ambiance réglée. Suivant un mode de réalisation, la couche 14 est exposée à une ambiance contenant une pression partielle de soufre comprise entre environ 0,3 et environ 2 % en combinaison avec une pression 20 partielle d'oxygène comprise entre environ 1 % et environ 6 %. Un gaz vecteur inerte tel que de l'argon constitue le reste de la pression partielle du gaz. Bien que l'expérience 25 ait montré qu'une pression atmosphérique d'environ 10^5 Pa soit suffisante pour la mise en oeuvre de la présente invention, des pressions supérieures peuvent être utilisées avantageusement avec les réglages correspondants de la durée et de la température d'exposition. La durée d'exposition à environ 23°C, dénommé ci-après la température ambiante, est comprise entre environ 4 heures et environ 10 heures. Le 30 traitement produit par cette exposition peut être accéléré par chauffage de la couche de silicium amorphe. L'expérience a montré que des températures supérieures à la température ambiante et inférieures à environ 100°C accélèrent le traitement d'exposition et réduisent la durée du traitement à 35 une valeur très faible d'une demi-heure. L'expérience a montré que des températures dépassant 100°C et pouvant atteindre 300°C peuvent convenir, mais qu'elles n'apportent aucun avantage décelable.

Suivant un mode de mise en oeuvre avantageux, une pellicule de silicium amorphe de 1,0 µm d'épaisseur produite par décomposition de silane par décharge luminescente est exposée à une pression partielle de SO₂ dans de l'argon à une 5 température d'environ 100°C pendant environ 2 heures. Le SO₂ gazeux constitue entre 1 et 5 % de la teneur totale en gaz qui est maintenue dans une chambre isolante renfermant l'ambiance de traitement et qui est sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

10 Il apparaît que le traitement d'exposition modifie une zone contiguë à la surface de la couche de silicium et indiquée dans le cas particulier par une ligne brisée 15, en changeant la position du niveau de Fermi de la matière de cette zone par rapport à la position du niveau de 15 Fermi du silicium amorphe intrinsèque, avec pour conséquence une augmentation de la tension photovoltaïque produite par le dispositif de l'invention.

A la suite du traitement d'exposition, la pellicule de silicium amorphe est soumise à un processus de 20 formation d'une barrière ou jonction, une couche formant barrière étant représentée en 16 sur la figure 1.

Suivant un mode de réalisation avantageux, une 25 couche semi-transparente de palladium est déposée sous vide par un procédé classique de dépôt en phase vapeur par chauffage par résistance afin de former une jonction de Schottky avec la couche contiguë modifiée de silicium. D'autres techniques de formation d'une jonction, qui sont bien connues des spécialistes, peuvent aussi être utilisées pour réaliser le dispositif de l'invention qui 30 produit une tension photovoltaïque accrue. Par exemple, une couche de silicium amorphe de type p dopée par du bore peut être utilisée pour remplacer la couche de silicium amorphe de type n ou non dopée et la surface peut être modifiée de manière à donner une tension photovoltaïque élevée avec des 35 métaux à faible travail de sortie tels que l'aluminium et le chrome.

Il a été prouvé que le dispositif photovoltaïque réalisé conformément à l'invention élève la tension photo-

voltaïque en circuit ouvert de plus d'environ 90 % par rapport à un dispositif photovoltaïque au silicium amorphe non modifié, préparé de manière sensiblement identique.

Les exemples qui vont suivre sont destinés à bien 5 faire comprendre l'invention, mais ne sauraient en aucun cas la limiter.

EXEMPLE 1

Plusieurs substrats de verre, dont la surface principale ne comporte virtuellement aucune saillie de l'ordre de 1 μm ou davantage, ont été soigneusement nettoyés afin d'en enlever les débris ou toute autre substance étrangère. Les substrats ont été placés dans un système classique d'évaporation dans lequel leur surface principale a été enduite d'une couche d'alliage de nickel et de chrome d'une épaisseur d'environ 1000 Å, cet alliage étant bien connu pour former un contact ohmique avec le silicium amorphe ayant subi un dopage de type n⁺. Les substrats revêtus ont été transférés dans une chambre de dépôt sous vide destinée à produire la décomposition de silane par décharge luminescente afin de réaliser un dépôt rendant le silicium amorphe photo-conducteur. L'appareil de dépôt comprend une cuve en cloche de Pyrex d'environ 30 cm de hauteur et d'environ 15 cm de diamètre maintenue en contact dans le vide avec une plaque d'assise d'acier inoxydable. Un poste de pompage comprenant plusieurs dispositifs, sélectionnables en alternance, de pompage mécanique et de pompage par diffusion, est utilisé pour mettre la chambre de dépôt sous vide de manière que la pression subsistante soit inférieure à environ $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa. 20 La vitesse de pompage est réglée en faisant varier sélectivement l'ouverture et en obturant un passage situé entre le poste de pompage et la chambre de dépôt. Une anode se composant d'un disque circulaire d'acier inoxydable de 7,6 cm de diamètre renferme plusieurs éléments chauffants à 25 résistance électrique enrobés dans sa masse. Les éléments chauffants ont été connectés à un régulateur usuel de température capable de maintenir l'électrode à une température relativement constante ($\pm 2^\circ\text{C}$). Les substrats peuvent 30 35

être fixés à l'anode formant élément chauffant par des organes mécaniques simples, à condition que le contact électrique soit garanti entre cette anode et les électrodes placées sur le substrat. Une autre électrode, à savoir la cathode, de dimension et de composition semblables, est disposée parallèlement à l'anode, l'espace séparant les électrodes étant d'environ 2,54 cm. Après avoir mis la chambre de dépôt sous vide poussé (de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa ou même plus poussé), de l'argon de grande pureté est insufflé dans la chambre afin de la remplir de manière que la pression qui y règne soit juste inférieure à la pression atmosphérique. Le processus de mise sous vide, de remplissage par un gaz inerte et de remise sous vide peut être répété pour garantir l'élimination de tout gaz atmosphérique résiduel. Du silane gazeux SiH_4 contenant environ 0,3 % de phosphine PH_3 a ensuite été insufflé dans la chambre de dépôt sous vide. Un système de mélange des gaz et de réglage, réalisé par la Société Navtek Corp., a permis d'effectuer ce mélange et de régler de manière précise les débits gazeux. Le flux initial de mélange gazeux de silane et de phosphine a été réglé à $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. La vitesse de pompage a été réglée de manière que la pression régnant dans la chambre de dépôt soit d'environ $1,12 \cdot 10^{-5}$ Pa. Un courant constant délivré par une source d'alimentation en énergie à courant continu est connecté à l'anode et à la cathode. Un potentiel d'environ 750 V est appliqué entre l'anode et la cathode de manière à maintenir l'anode à une tension d'environ 50 V par rapport à la masse et à maintenir la cathode à une tension d'environ 700 V par rapport à la masse. Le champ électrique appliqué entre les électrodes provoque d'une part la décomposition et d'autre part l'ionisation du gaz que contient la chambre. A la fin d'une période de dépôt d'environ 1 minute et demie, le dépôt effectué consistant en une couche de 1500 \AA d'épaisseur de silicium amorphe de type n^+ dopé par de la phosphine afin de garantir que le contact de l'électrode de NiCr soit bien ohmique, l'arrivée de phosphine a été coupée et du silane pur est ensuite introduit dans le système de dépôt à un débit réglé d'environ $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. Le dépôt de silicium amorphe

intrinsèque s'est poursuivi pendant une période de 15 minutes, afin que la couche intrinsèque déposée ait une épaisseur d'environ 1,5 μm .

La plus grande partie des substrats a été transférée dans une chambre dont l'atmosphère ambiante a été exclue et qui est destinée à produire une pression partielle de SO_2 dans de l'argon, le SO_2 gazeux représentant approximativement 1 % du mélange gazeux. Les éprouvettes ont été portées par chauffage à différentes températures et soumises à des temps différents d'exposition qui sont énumérés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

		Température d'exposition	Durée de l'exposition
15	Eprouvette A	Eprouvette contrôlée -	Aucune exposition
	" B	23°C	0,5 h
20	" C	23°C	2 h 30
	" D	23°C	4 h 30
	" E	100°C	0,5 h

Les éprouvettes B à E, ainsi que l'éprouvette A qui représente celle qui n'a pas subi l'exposition, ont été transférées dans un système classique de dépôt sous vide à chauffage par résistance. Une couche semi-transparente de palladium, d'une épaisseur d'environ 100 Å, a été déposée en phase vapeur à la surface de la couche intrinsèque ainsi que de la couche de silicium amorphe traitée. On sait que le palladium forme une jonction de Schottky avec le silicium amorphe.

Chaque éprouvette a été soumise à des essais permettant d'en déterminer les caractéristiques usuelles de courant en fonction de la tension dans l'obscurité et sous illumination. L'illumination a été produite par une source lumineuse au zénon à arc court convenablement filtrée de manière à simuler pratiquement le spectre et l'intensité de la lumière solaire dans une masse d'air égale à l'unité. Comme le montre la figure 2, les dispositifs photovoltaïques

au silicium amorphe réalisés conformément à l'invention produisent une tension photovoltaïque en circuit ouvert qui est notablement accrue.

Les éprouvettes ont été emmagasinées
5 dans l'air ambiant et aucune précaution spéciale n'a été prise autre que celles tendant à éviter les dégâts mécaniques et à la fin d'un temps d'une durée importante, les essais spécifiés plus haut ont été répétés et ont montré que les caractéristiques électriques des éprouvettes réalisées
10 conformément à l'invention avaient subi peu de variation ou des variations non décelables.

REVENDICATIONS

1. Dispositif photovoltaïque, produisant une tension accrue et comprenant un corps de silicium amorphe, caractérisé en ce que le corps de silicium amorphe est produit par le procédé consistant essentiellement à déposer une couche de silicium amorphe photoconducteur sur un substrat, à exposer une surface de ladite couche de silicium amorphe à un gaz contenant une pression partielle d'oxygène et de soufre et à former une jonction de diode sur ladite surface ainsi exposée.
- 5 2. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite exposition est poursuivie pendant un temps dépassant environ une demi-heure et inférieur à environ 10 heures.
- 10 3. Dispositif photovoltaïque selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite exposition est effectuée à une température comprise entre 23 et 300°C.
- 15 4. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite exposition est effectuée à une température comprise entre 23 et 100°C.
- 20 5. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit gaz consiste en un mélange de SO₂ dans de l'argon.
- 25 6. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit mélange comprend entre environ 1 % et environ 5 % de SO₂ dans de l'argon.
- 30 7. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite exposition est effectuée à environ 100°C pendant un temps d'environ 2 heures.
8. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite jonction de diode consiste en une jonction de Schottky.
- 35 9. Dispositif photovoltaïque au silicium amorphe, caractérisé en ce qu'il est réalisé en modifiant le silicium amorphe contigu à une jonction formée avec ledit silicium par exposition d'une surface du silicium

2471671

13

amorphe à un gaz contenant une pression partielle de soufre et d'oxygène avant la formation de ladite jonction.

2471671

1/1

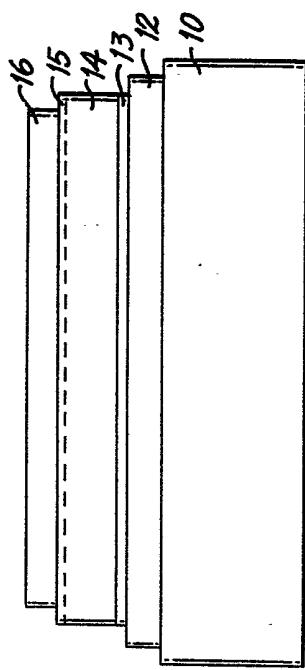


FIG. 1

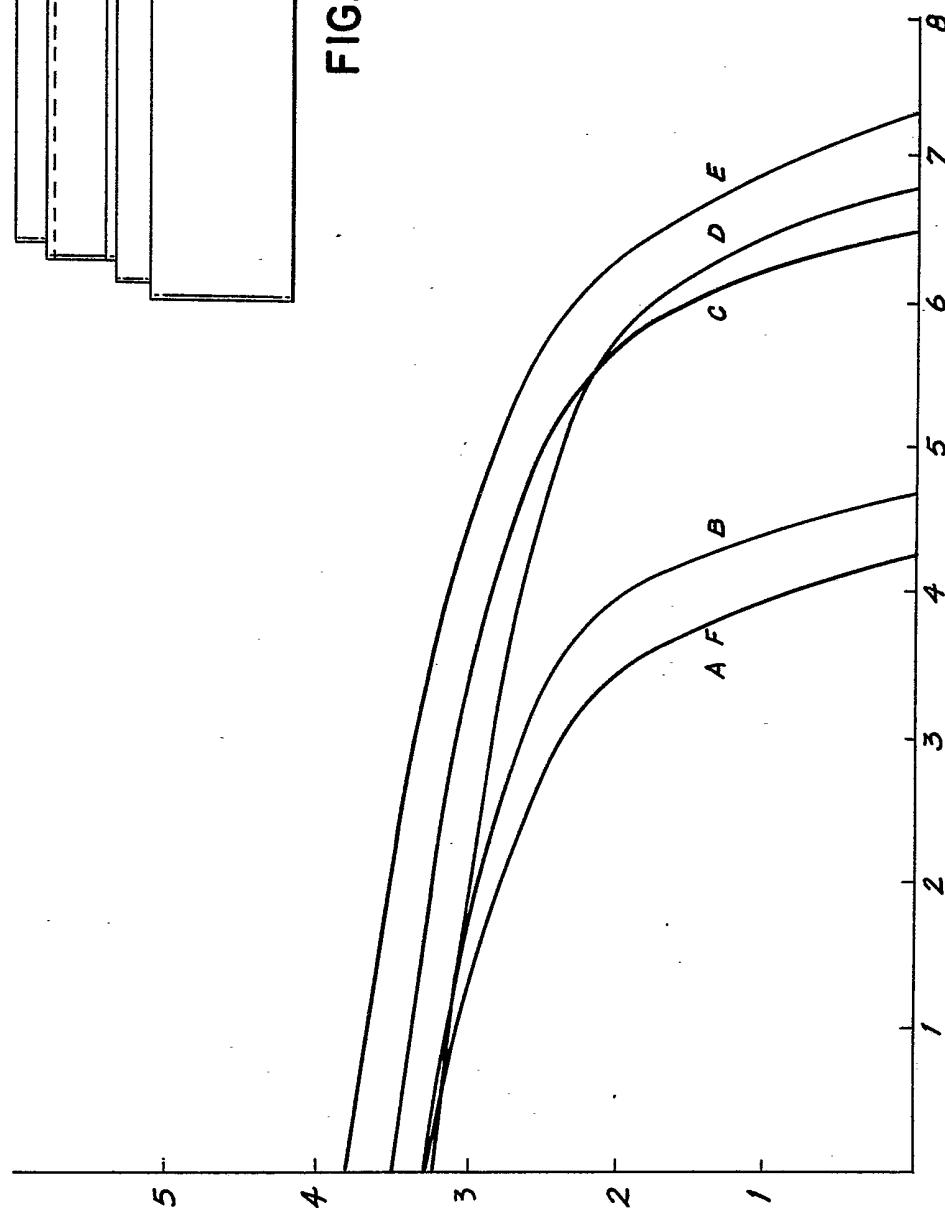


FIG. 2