



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS

34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 888 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 400392-I

H4.SMR/193 - 41

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".

(26 août - 11 septembre 1986).

"MATERIAUX AMPORHES A $GAP < 1,7\text{eV}$ ALLIAGES Si-Ge".

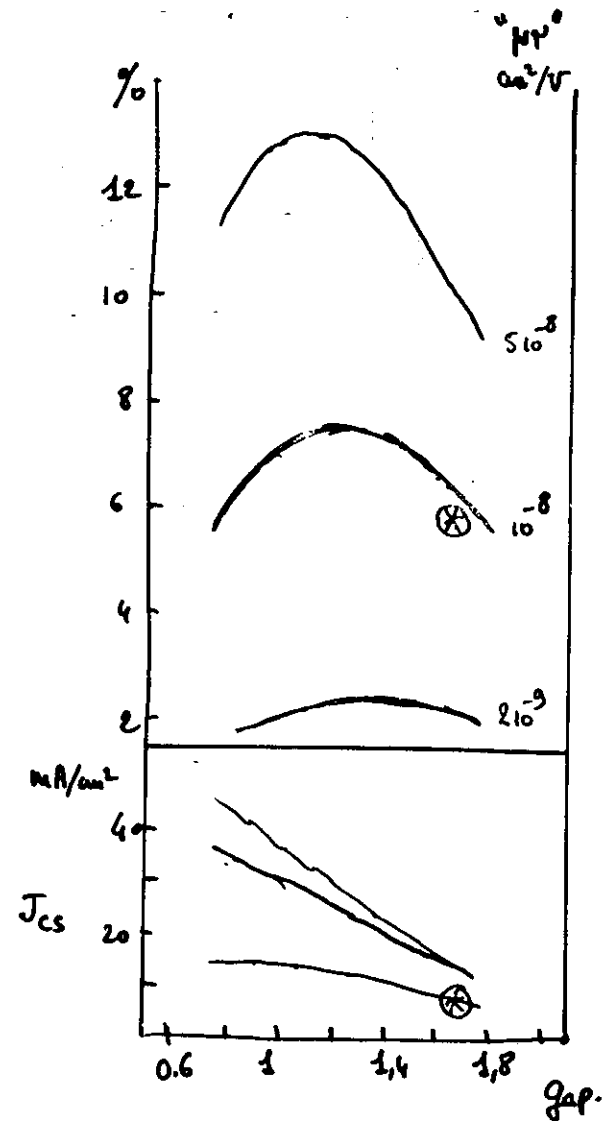
G. De Rosny
Université Paris VII
Paris, France

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

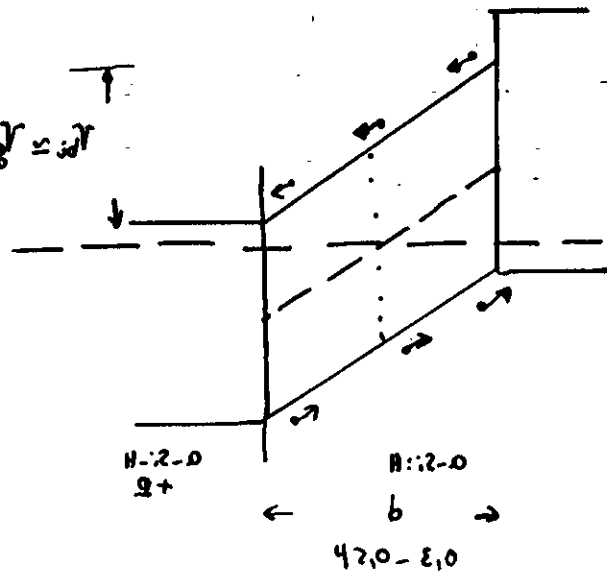
Matériaux amorphes à gap < 1,7 eV alliges Si-Ge

G. Le Rosny

- 1) Pourquoi diminuer le gap - Caractéristiques des propriétés de transport
- 2) les méthodes d'optimisation des propriétés de transport - leurs conséquences
- 3) état actuel des recherches sur les alliges Si-Ge amorphes.



$$m/v_{\text{av}} = \frac{75.1}{420} \approx \frac{100}{6} = 3 \rightarrow$$



(x) 1.394 - 2.96

1 (x) 2.3 24 = 26

$$\frac{(x)9}{97} - (x)2 = \frac{9ib}{xb}$$

$$\frac{(x) \pi}{n^5} - (x) \psi = \frac{n! h}{n^6}$$

3 9594 = 9.1

3 54 = 3

196. 44 223 (1984)
Communication Lines.

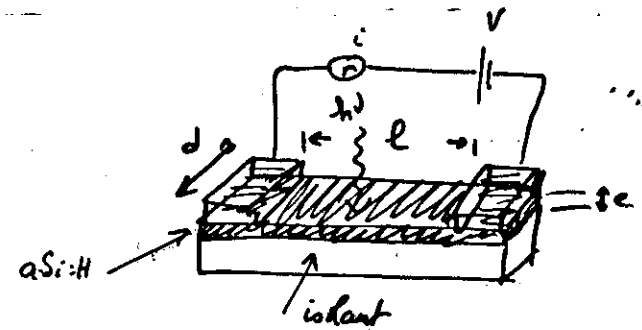
1. *Chlorophyll*
 2. *Chloroplast*

$$\{(\omega/2 - 1) \times 2 - 1\} / \omega = 0 \quad : \text{استاذنا الينا}$$

$$3 \cdot \langle 44 \rangle = 0.2$$

L
L'opinion de la Cour

photoconductive



Conductivitate Kcanonice: $i_{\text{noir}} = \underbrace{q \cdot p n}_{\sigma} \frac{V}{L} \cdot dx e$

Photoconductive:

$$S_{ph} \approx \frac{P_{ph}}{h\nu} \left(\frac{1-e^{-\alpha x}}{\alpha} \right) \cdot \eta \cdot z$$

$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$

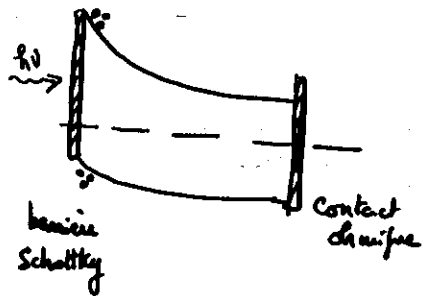
Power density efficiency length
of radiation quantum

$$i_{ph} = i_{illum} - i_{dark} = q \mu \delta n_{ph} \cdot \frac{V}{e} \cdot dx$$

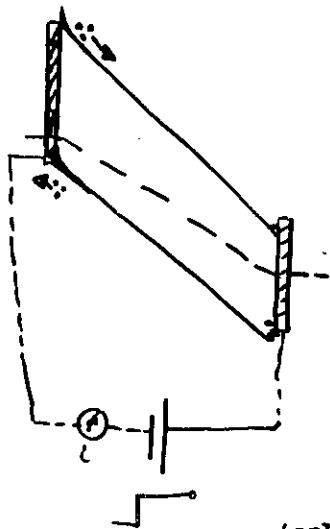
$$i_{ph} = [\eta_{N\gamma}] \times q (1 - e^{-\alpha c}) \phi_{ph} \frac{V_d}{e}$$

$$i_n \propto \Phi_n^{\gamma} \iff \tau \text{ depend de } \Phi_n.$$

Temps de vol

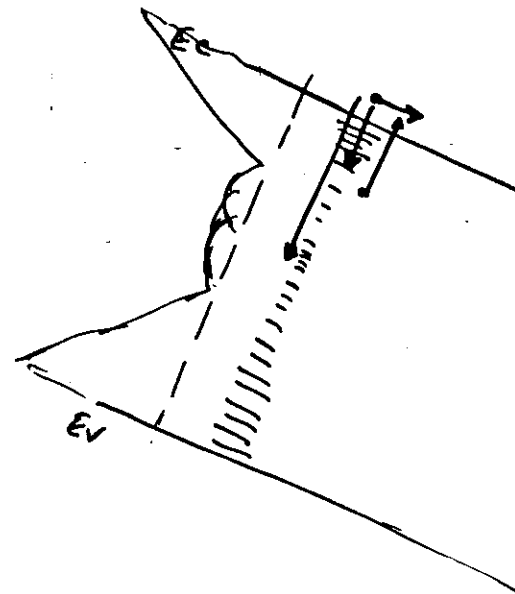
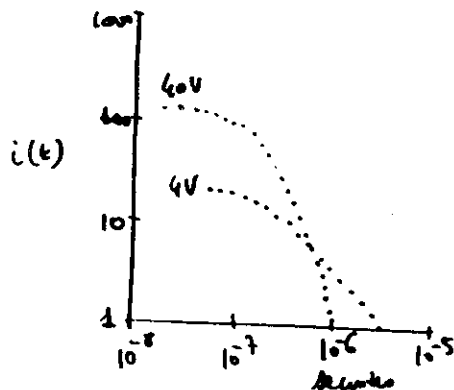


$t < 0$



$t \geq 0$

exploitation de $i(t)$



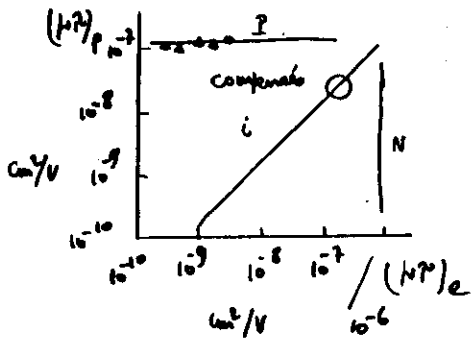
- ① mouvement.
vitesse $q \cdot \mu \cdot E$
- ② piégeage des électrons de bande.
taux : $\sigma \cdot V_{th} \cdot N_c$
- ③ dépiégeage des électrons de bande.
taux : $\gamma_a \exp \left(-\frac{E_c - E_t}{kT} \right)$
- ④ piégeage des centres profonds.
 $\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} -$

Corrélation $\propto \mu E \times$ fraction de temps de présence des électrons de bande de conduction

$\mu_D = \mu \times$ fraction de temps de présence des électrons de bande de conduction

μ_D mobilité de dérive $1 \text{ cm}^2/\text{V}$
 $\mu(V_c)$ mobilité microscopique $10 \text{ cm}^2/\text{V}$

les temps de temps de vol mesurent $\mu_D \cdot \tau$



Street (Rome)

Temps de vol

$(\mu\tau)_e$ Photocathode $\approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$

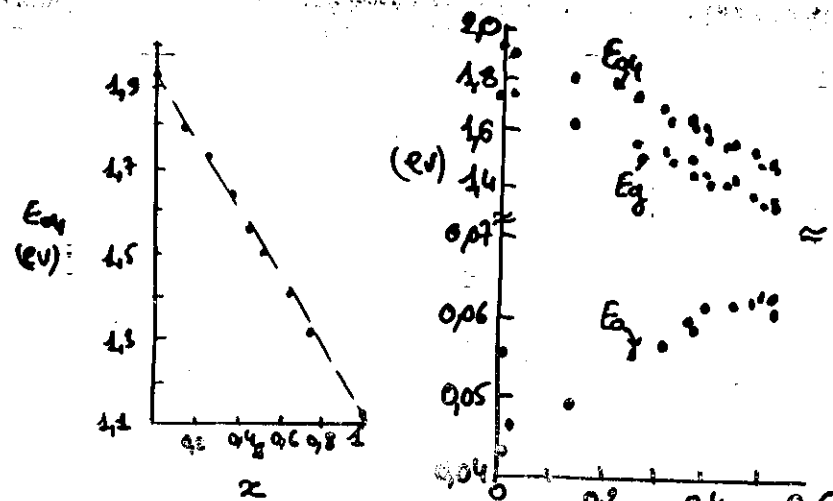
$(\mu\tau)_{\text{photores}}^{\text{eff}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$

mobilité temps de vol $\mu_D \cdot \tau_{\text{profond}}$

Photoconduct. $\mu_e \cdot \tau_{\text{recombinaison}}$ ← dépend de l'état de charge des centres recombinants

Photores (?)

Zhu, Fritzke Phil Mag 1986



$a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

○ $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H:F}$
● $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

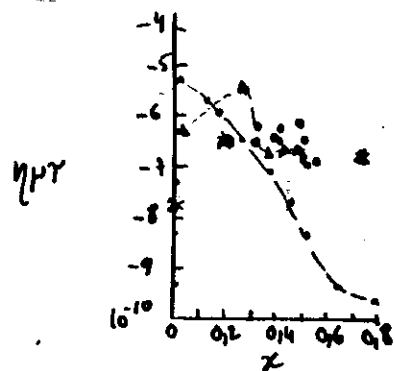
$E_{04} : h\nu \rightarrow \alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$

$E_g : \text{extrapolation de } \sqrt{\alpha h\nu}$

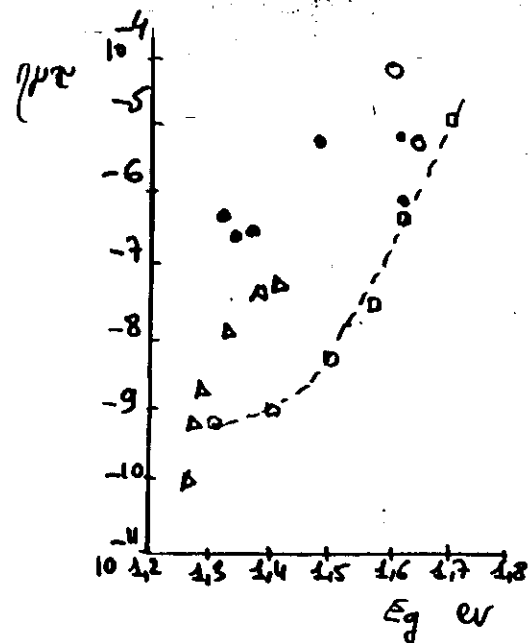
$E_0 : \text{extension de la queue d' Urbach}$
 $\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_0)$

Mackenzie et al

Phys Rev B 31 2198 1985
et Rome 1985



- Q-Si_{1-x}Gex:H Harvard RF
- Δ Q-Si_{1-x}Gex:H.F. Tokyo univ RF
- Q-Si_{1-x}Gex:H.F. Harvard RF
- * Q-Si_{1-x}Gex:H Princeton RF



- SiH₄-C₆H₆ Cd
- Δ SiF₄-C₆F₆-H₂O 2 radicaux H introduits de la décharge à haute fréquence
- SiF₄-C₆F₆-H₂O
- (SiFn)-H

○ SiFn n ≥ 2 décharge minuscule.

ODA et al Tokyo Institute of Tech Rome 1985

Sputtering magnétrode

Rudden - L. Koucky

Hitachi

Photo CVD

Sonyo

TCO/P-SiC/In/Ag
11.5% 1 cm²
9.5% 100 cm²

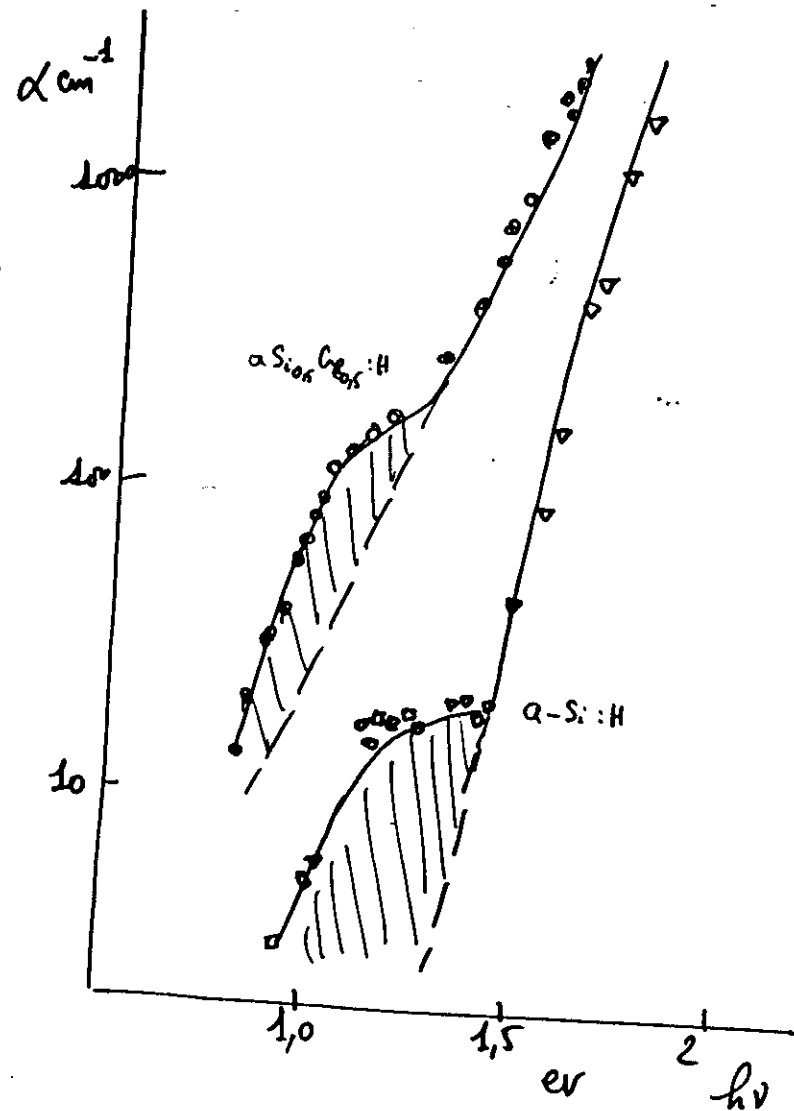
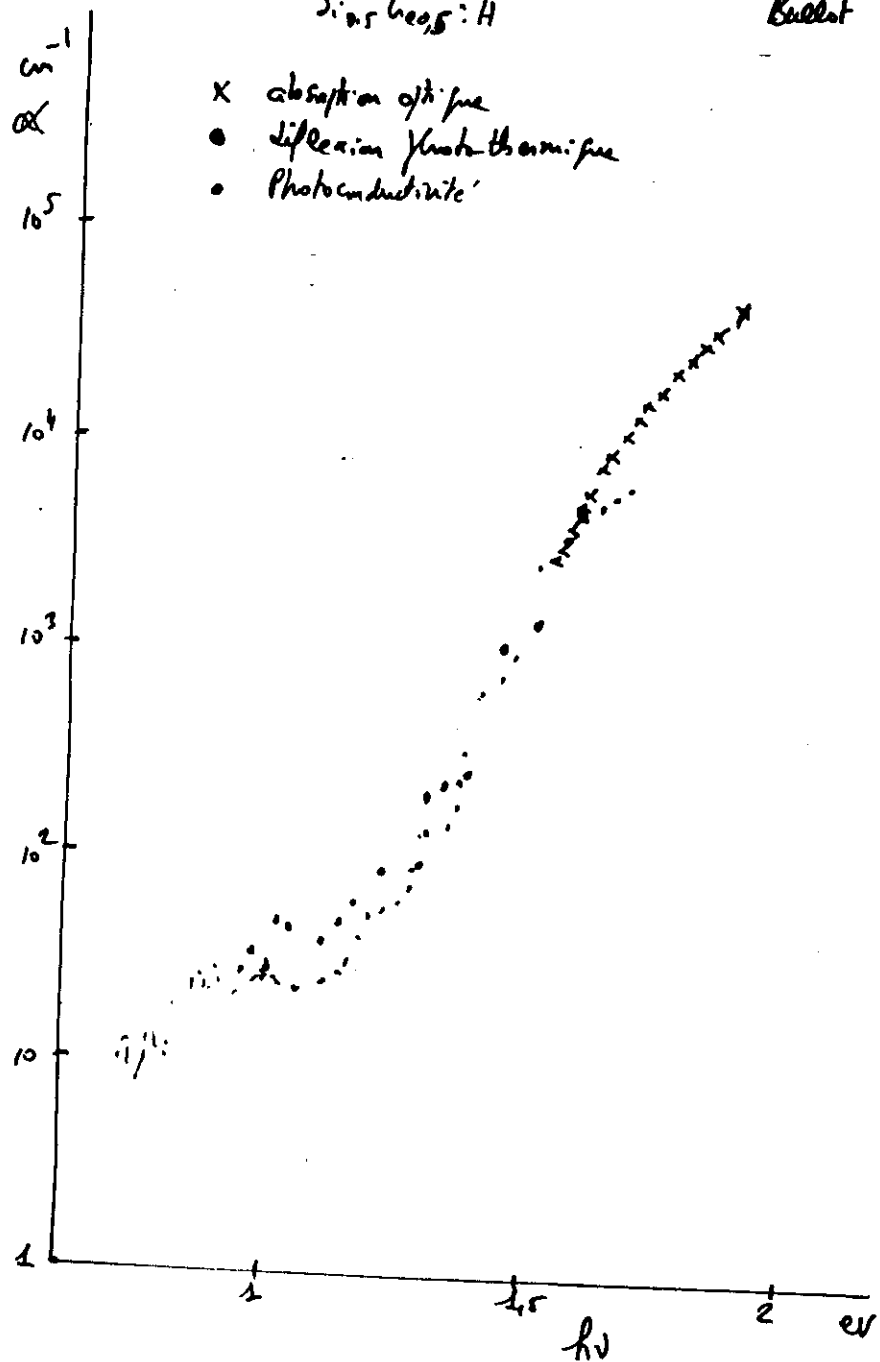
Si₂H₆ + C₆H₆ + H₂
C₆F₆ + H₂

Eg = 4.15 eV σ_{ph} > 10⁻⁵ Ω⁻¹ cm⁻¹ ⇒ SiH₄ + C₆H₆ RF

$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}:\text{H}$

Bullet 1986

- x absorption of h ν
- diffusion photo-therm: p ν
- Photoconductivity



- photofiles industrielles : structures et performance

- Comment améliorer les performances ?

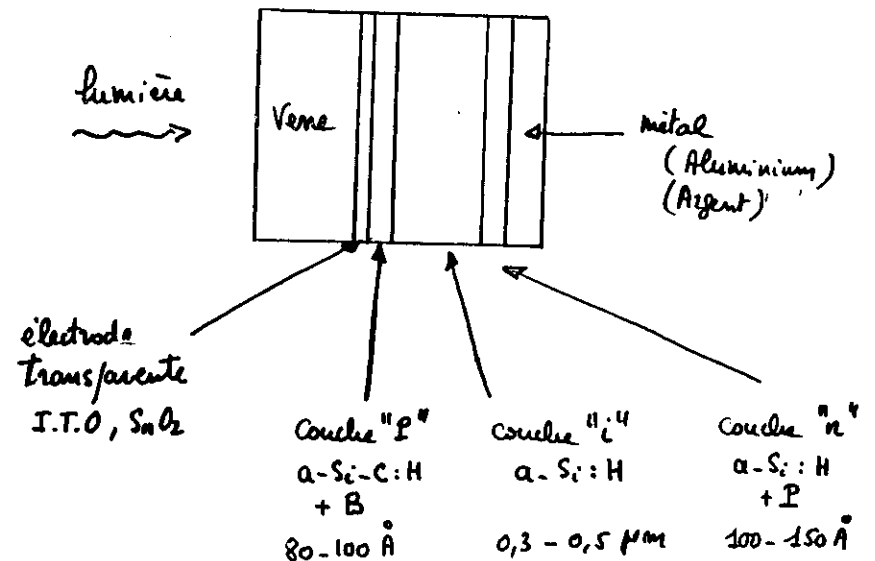
- Techniques d'analyse des propriétés du matériau

- modèle(s) 1985 des états électroniques du silicium amorphe.

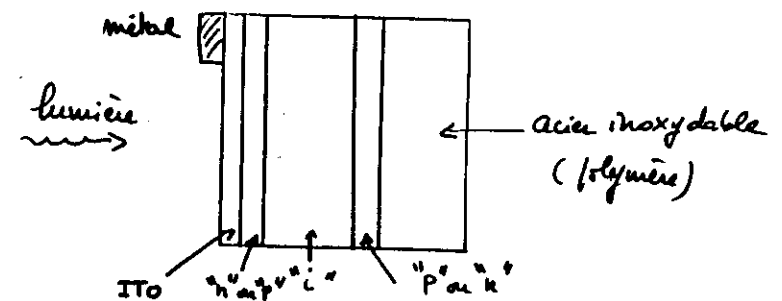
G. Le Rosavy

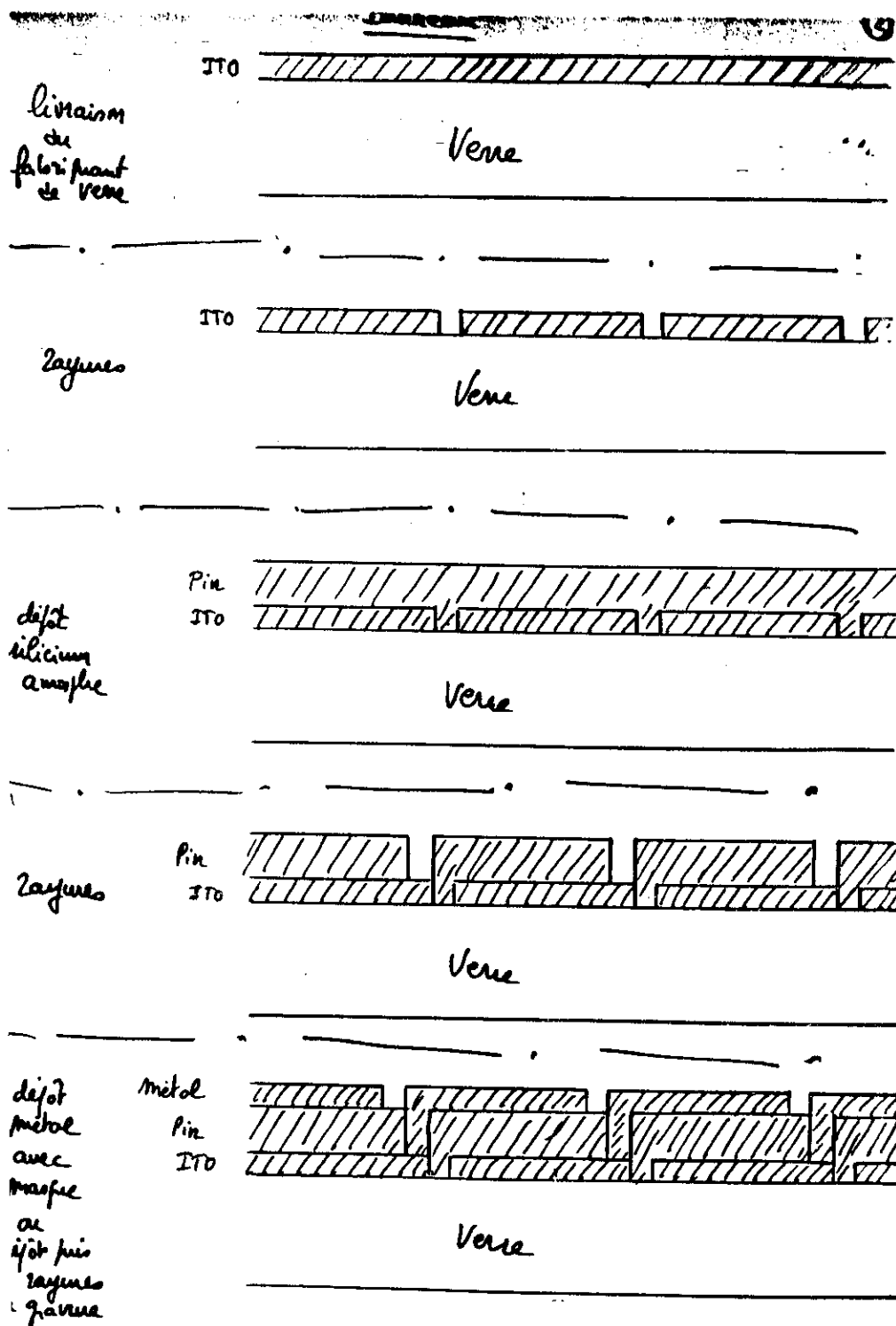
Photofile industrielle

① Structure : Solems - Arco Solar - Chromar ... rigide



Structure souple (calculatrice), Sharp-ECO





livraison
du
fabriquant
de verre

rayures

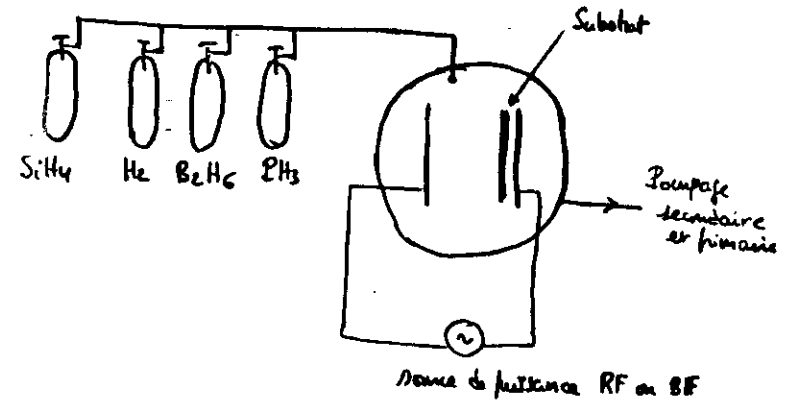
dépôt
silicium
amorphe

rayures

dépôt
métal
avec
masque
ou
épôt puis
rayures
gravure

Processus de fabrication de la structure p-i-n :

Décomposition du silane (SiH_4) par une décharge électrique - base homogène



- Une fraction de W/cm^2
- pression 1 - 100 mTorr
- débits : beaucoup + importants que la méthode décomposée.

Utilisations - prix

Rendement panneau sous AM1:

4 - 7 %

Rendement prototype de petite surface:

~ 10 % maxi

Caractéristiques :
(Soleils)

$$I_{cc} \approx 10-12 \text{ mA/cm}^2 \quad \text{AM1} \quad (10^5 \text{ lux})$$

$$V_{oc} \approx 0,85 \text{ V}$$

$$FF \approx 0,65$$

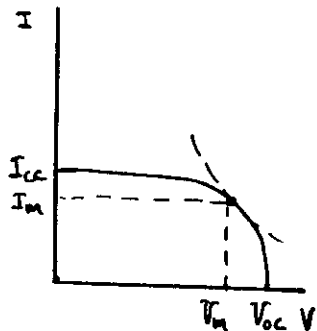
à plus faible éclairement :
(Soleils)

$$I_{cc} \approx 10-12 \text{ mA/cm}^2 \times \frac{\Phi}{10^5}$$

$$V_{oc} \approx 0,85 + 0,15 \log \frac{\Phi}{10^5}$$

$$FF \approx 0,65$$

$$100 < \Phi < 10^5 \text{ lux.}$$



$$FF = \frac{I_{m} V_{m}}{I_{cc} \times V_{oc}}$$

- éclairage intérieur :

- Calculatrices
- montres

1984 SWC 108/w.c.

Prix ? Japon

- horloges

Silence, chrono, ...

Prix indicatif : 50 centimes / cm² de panneau

Rendement 5% → 200 cm² / watt-crête → 100 F le watt-crête

- éclairage extérieur / intérieur :

- Substitution aux piles sèches : appareils de mesure
- alimentations au site isolé : relais, horloges, ...

Centrales de mesure -

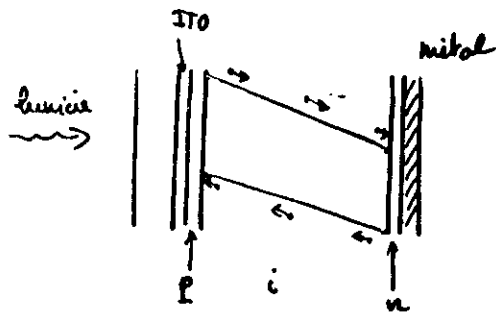
Prix : Compétition avec le silicium polycristallin.

Vers un produit aux meilleures performances.

- Limitations :
- Rendement de conversion
 - Coût de production

Facteurs limitant le rendement de conversion :

- 1) gap optique du silicium amorphe 1,7 eV $\Rightarrow$ lamelles multiples couches diffusives avant ou après.
- 2) rendement de collecte des porteurs créés.



épaisseur optimale $i \approx 0,5 \text{ à } 0,7 \mu\text{m}$.

- 3) effet "Staebler Wronski".

dégradation de 10 à 20% du rendement après quelques jours d'illumination sous AM1

$\rightarrow$ épaisseur optimale $> 0,3 \mu\text{m}$.

$\rightarrow$ cellules identiques en série.

amélioration du rendement.

gap opt. fine : changement de matériau - allèges Si-Ge Si-Sn etc.

rendement de collecte : améliorer la qualité du matériau / sur ce qui concerne le transport : difficile
meilleure maîtrise des interfaces P-i , i-n , ITO-Si .

effet Staebler Wronski : ? produire un matériau fini ne présente pas cet effet - diminuer l'épaisseur, cellules tandem

diminuer la dispersion des caractéristiques : rendement panneau plus proche du rendement cellule : diminuer le nombre de joints.

diminution du coût de production :

- augmenter la vitesse de dépôt : actuellement $\approx 1 \mu\text{m}/\text{heure}$ industriel.
envisager 10 à 20 fois + grande productivité du matériau

techniques possibles : CVD, sputtering, décharges diverses : RF, BF, HF, photo-décomposition du silane, lithographie thermique des silanes supérieurs (sanyo)

- méthodes de dépôt moins coûteuses ? installations plus sommaires lithographie, double plasma ?

Techniques d'analyse des propriétés du matériau :

- Rendement de photopile : interprétation complexe - nombreux paramètres - effets de surface, dispersion des mesures.
Reste la valeur finale par la réalisation des photopiles.

Méthodes Simples :

Conductivité Planaire :

- dépendance avec la température : énergie d'activation $\rightarrow$ position des niveaux de Fermi
- difficile sans une modélisation polycristalline
 - effets de surface et d'interface

Photconductivité Planaire :

$$i_{\text{noir}} = q \mu \cdot n \cdot V \cdot \frac{dh}{\ell}$$

$\underbrace{\quad}_{\text{géométrique}}$
 $\underbrace{\quad}_{\text{imposé}}$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g - E_F}{kT}}$$

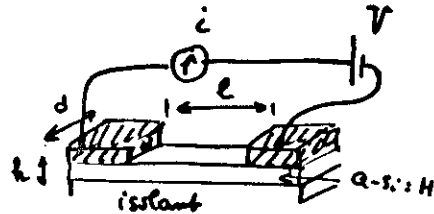
efficacité quantique

$$\Delta n_{ph} \propto \alpha \cdot \eta \cdot \Phi_{ph} \cdot \tau$$

$\downarrow$
 Ceff. d'absorption flux de photons durée de vie.

$$i_{ph} = i_{\text{illum.}} - i_{\text{noir}} = q h \mu \cdot \Delta n_{ph} \cdot V \cdot \frac{dh}{\ell}$$

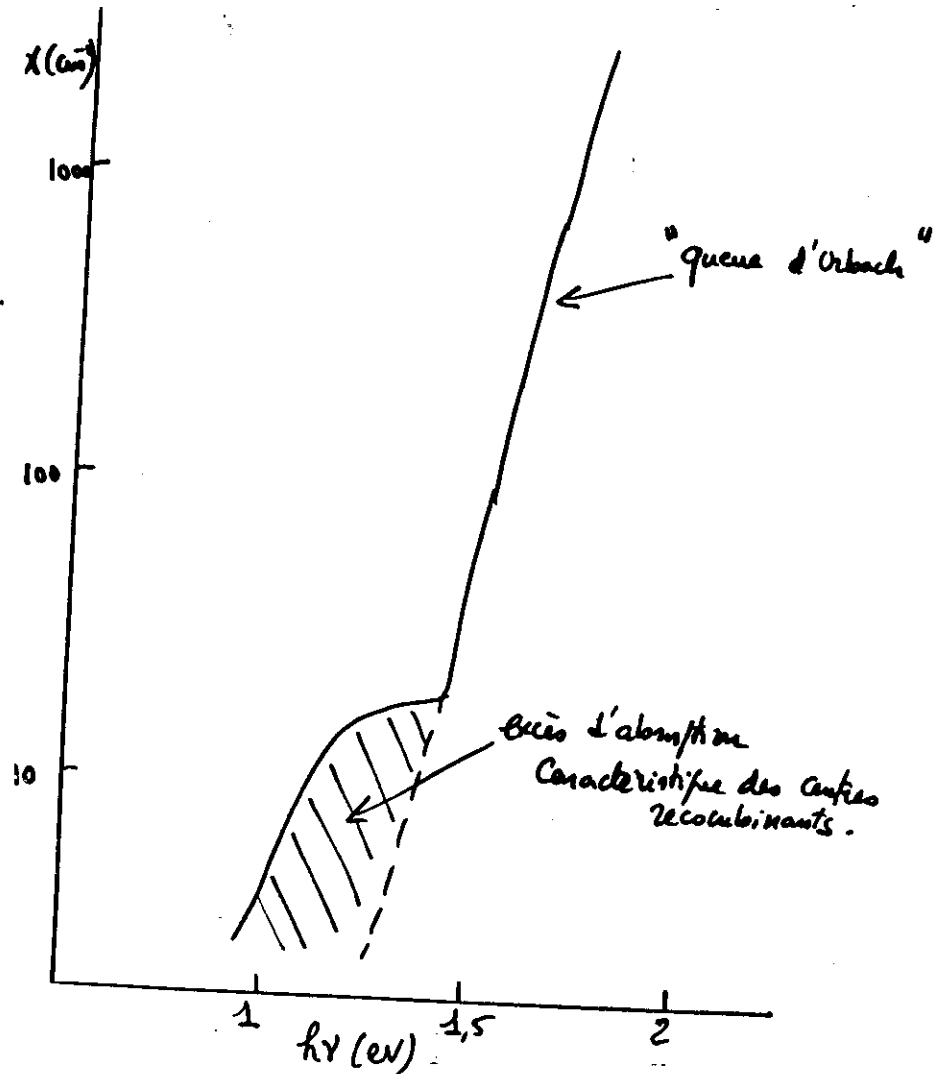
$$i_{ph} = \eta \mu \cdot \tau \cdot q \alpha \Phi_{ph} \cdot V \cdot \frac{dh}{\ell} \rightarrow \eta \mu \tau$$



$$i_{ph} \propto \Phi_{ph} \cdot \tau$$

- τ est très dépendant des conditions d'expérience :
différent par le montage et par une photopile.

absorption optique aux faibles longueurs d'onde.



Courant limite par charge d'espace (SCLC)

(10)

Structure $n^+ i n^+$:
 • densité d'états au niveau de Fermi
 • profil de densité d'états ?

échantillon épais $d(i) \geq 2 \mu m$

loi d'échelle $J/d = f(V/d^2)$

$$j = \rho(x) \cdot \mu \cdot E(x)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (\text{charges fixes / fixes})$$

$$E(x) = \frac{j}{\mu} \cdot \frac{1}{\rho(x)}$$

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{j}{\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon} \Rightarrow \frac{1}{\rho^3} \frac{d\rho}{dx} = - \frac{\mu}{\epsilon j}$$

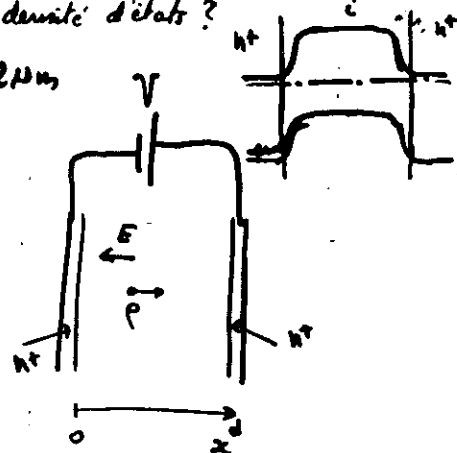
$$\frac{1}{\rho^2(x)} = \frac{2\mu}{\epsilon j} x + \frac{1}{\rho^2(0)} \quad \rho(0) \neq \infty \quad (\text{injection idéale})$$

$$\rho = \sqrt{\frac{\epsilon j}{2\mu}} \frac{1}{\sqrt{x}} \Rightarrow E = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon \mu}} \sqrt{x} \quad \begin{matrix} E(0) = 0 \\ (\text{continuité de } j) \end{matrix}$$

$$V(x) = - 3 \sqrt{\frac{j}{2\epsilon \mu}} x^{3/2}$$

$$V = 3 \sqrt{\frac{j}{2\epsilon \mu}} d^{3/2} \Rightarrow \boxed{\frac{j}{d} = \frac{2}{9} \epsilon \mu \left(\frac{V}{d^2}\right)^2} \quad \begin{matrix} \text{régime} \\ \text{d'injection} \\ \text{extrême} \end{matrix}$$

si l'on tient compte des fixes : $\frac{dE}{dx} = F[\rho(x)]$
 F dépend du modèle utilisé / on déduit les états liés.

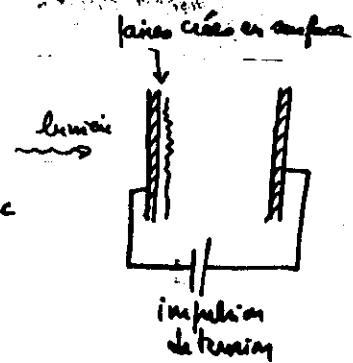


Méthodes plus élaborées :

- Temps de vol :

- analyse délicate, temps msec - msec
- échantillons épais
- interprétation difficile mais maintenant standard

→ exploration des états du gap.
 → mesure de μ_D : mobilité de dérive
 mesure de τ : temps de piégeage "profond".



- Photoconductivité transitoire

- DLTS, Courants thermostimulés : dépiégeage contrôlé
 → distribution des fixes, vitesses de dépiégeage.

- Variantes des méthodes capacitives :
 densité d'états au voisinage du niveau de Fermi

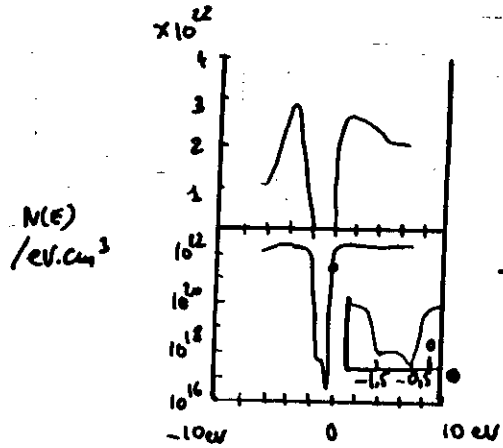
- Résonance : RPE, RPE sous lumière états paramagnétiques
 RMN, RMN du ^{29}Si , ENDOR, ...

Modèles 1985" d'états électroniques du silicium amorphe

(2)

Mécanismes de recombinaison

(3)



W.B. Jackson - Rome conf. 1985

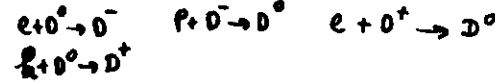
XPS - BIS

- Proméstrahlung isochromat spectroscopie
- Photoluminescence inverse.

R.A. Street Rome 1985.



intrinsèque dopé n dopé p



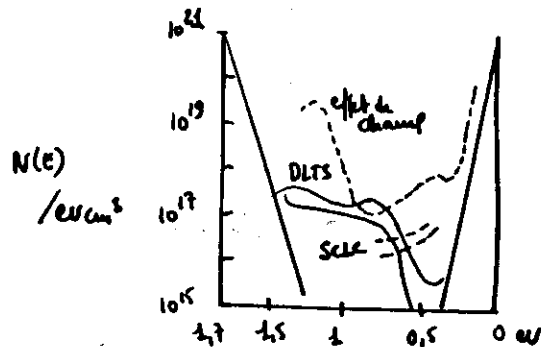
→ seuil de mobilité de la bande de conduction :
 $3-6 \cdot 10^{21}$ états / eV cm³

→ $\mu \approx 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

→ fréquence d'essai $\gamma = kT N_c(E_c) / q$ $\gamma \approx 4 \times 10^{10} \text{ Hz}$

→ élément de matrice dipolaire moyen fini obtenu à couplet
 photon - électrons $\approx$ constant / au lieu $> 1,2 \text{ eV}$.

$$E_s(E) = R^2(E) \times \int \frac{N_c(E) \times N_f(E+E)}{eV \text{ cm}^{-3}} dx \quad R^2(E) \approx 10 \times 10^{-49} \frac{1}{\text{Å}^2}$$



H. Fritzsche - Rome 1985

