

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



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1 *
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460392 - I

H4.SMR/193 - 55

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"PROPRIETES ET STRUCTURE DES MATERIAUX AMORPHES
D'INTEREST DANS LA CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE".

Francesca De Michelis
Dipartimento di Fisica
Politecnico di Torino
Italie

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

Propriétés et structure des matériaux amorphes d'intérêt dans la conversion photovoltaïque

F. Demichelis

Dipartimento di Fisica - Politecnico di Torino (Italie)

Introduction

La conversion photovoltaïque est une source d'énergie alternative qui a été fortement développée dans les dernières années grâce à une amélioration de la production et des caractéristiques des cellules solaires due aux significatifs progrès dans le domaine des matériaux et de leur technologie.

La conversion photovoltaïque utilise essentiellement comme matériaux de base, jusqu'à présent, le silicium cristallin, polycristallin métallurgique ou amorphe, l'arséniure de gallium, et aussi, même si moins diffusément, le sulfure de zinc et de cadmium.

La découverte de l'existence de la contrôlabilité de la valence dans le silicium amorphe passivé avec l'hydrogène a fait prendre en sérieuse considération les semiconducteurs amorphes comme nouveaux matériaux pour l'électronique. Les propriétés physiques intéressantes accouplées avec la facilité et rapidité de production par déposition des couches de large aire et pas par croissance épitaxiale, ont fait du matériau amorphe, un sérieux candidat pour la fabrication des cellules solaires.

Encore que récemment la physique des semiconducteurs amorphes a été bien établie, toutefois la recherche de nouveaux matériaux et leur caractérisation est toujours de remarquable intérêt.

Le silicium amorphe et ses alliages sont, à présent, les matériaux les plus prometteurs dans la technologie des cellules solaires.

Les alliages carbone-silicium sont étudiés dans le but de produire des matériaux capables de servir de complément au silicium comme matériaux à large bande interdite.

Généralement les alliages du silicium amorphe hydrogéné et des éléments du groupe IV, comme C, Ge, Sn et N, O engendrent un déplacement de la bande interdite dans l'intervalle 1,0 à 3,0 eV et influencent fortement les propriétés électroniques des couches.

Des prédictions théoriques⁽¹⁾ permettent d'affirmer que les alliages de carbone et d'étain, ont des propriétés de semiconducteur comme la bande interdite, l'énergie d'activation et la photoconductivité.

Nous montrerons ici les résultats que nous avons obtenus⁽²⁻⁴⁾ sur l'étude des propriétés physiques et de la structure du silicium amorphe hydrogéné, α -Si:H avec différents contenus d'hydrogène et différents épaisseurs, du carbure de silicium α -SiC:H avec différents contenus de carbone et enfin sur les premières résultats obtenus sur le nouveau alliage carbone-étain⁽⁵⁾.

Préparation des couches

Les couches de silicium amorphe hydrogéné ont été obtenues soit par pulvérisation cathodique soit par décharge lumineuse dans un plasma de silane et argon; celles du carbure de silicium amorphe hydrogéné par décharge lumineuse dans un plasma contenant des fractions variables de méthane et de silane. L'alliage carbone-étain a été fabriqué par pulvérisation cathodique de l'étain dans un plasma de méthane. Les couches ont été déposées sur quartz, verre Corning, graphite et silicium cristallin selon les différentes mesures.

Propriétés structurales

Les propriétés structurales des matériaux ont été étudiées par les méthodes suivantes.

1) Analyse nucléaire. Réactions nucléaires (NR) et Rutherford back-scattering (RBS)

- 2) Spectroscopie infrarouge (IR)
- 3) Diffraction des rayons X
- 4) Microscopie électronique

1) Analyse nucléaire

La réaction nucléaire ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma) {}^{12}\text{C}$ ayant un pic étroit isolé à 6,38 MeV (FWHM 1,8 KeV) très fort, dans sa fonction d'excitation donne la possibilité de faire une analyse directe de la distribution du profil de l'hydrogène. Si l'on mesure le rendement de la réaction en fonction de l'énergie du faisceau des ions ${}^{15}\text{N}$ on obtient la concentration de l'hydrogène aux différentes profondeurs dans la couche. La résolution en profondeur est de 20 Å à la surface et 100 Å à la profondeur de 0,1 µm.

La détermination des constituants des matériaux et leur distribution en fonction des paramètres spatiaux est faite par spectrométrie Rutherford back scattering des ions He^{4+} à une énergie de 1,8 MeV à un angle de 160°. Les ions He^{4+} , interagissant avec les couches à analyser perdent de l'énergie lorsque ils entrent en collision avec les noyaux des atomes de la couche. Le paramètre mesuré est le spectre de l'énergie perdue en fonction de la profondeur de la couche. Une distribution uniforme de l'élément dans la couche donne lieu à un signal plat rectangulaire. La largeur du signal donne l'épaisseur de distribution tandis que l'aire sous le signal est proportionnelle à la concentration relative de l'élément.

2) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de révéler les types de liaisons chimiques entre les atomes d'un matériau. Les spectres de transmission ont été réalisés au moyen des spectrophotomètres Perkin-Elmer 580B à double faisceau dans le domaine de nombre d'onde entre 130 et 4000 cm^{-1}

et Perkin-Elmer 1710 (type Fourier à faisceau unique) entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Les couches ont été déposées sur des substrats de silicium cristallin FZ2 et leur épaisseur était de l'ordre de 1 à 2 µm. L'absorption des couches a été mesurée par différentiation entre celle du substrat seul et celle du substrat couvert par la couche à examiner.

L'individuation des pics caractéristiques des liaisons entre les différents atomes présents dans chacun des matériaux et des modes de vibration et l'intégration de la courbe d'absorption dans l'intervalle des pics donnent des informations soit sur les modes de vibration soit sur le contenu de l'élément lié, en particulier l'hydrogène et le carbone.

3) Diffraction des rayons X

L'analyse des matériaux à travers l'identification des distances réticulaires des structures cristallines permet d'établir si des agrégats cristallins sont présents dans les matériaux amorphes. En outre la dispersion dans les harmoniques de la relation de Bragg permet de savoir s'il y a des déformations d'un certain type de cristaux. Les couches déposées sur des verres Corning ont été examinées en moyen d'un diffractomètre type Philips PW 1710 doté d'un enregistreur Philips Recorder PM 8203A.

4) Microscopie électronique et microsonde électronique à émission de rayons X

L'intensité et la longueur d'onde du signal donnent respectivement la présence de l'élément, l'identification et l'importance relative des transitions. Outre l'identification des éléments présents dans un échantillon cette technique permet d'analyser les agrégats vus avec la microscopie électronique lorsque la microsonde est couplée au microscope.

Propriétés optoélectroniques

Propriétés optiques

Les différents paramètres optiques: l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α , l'énergie de la bande interdite E_g , la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ sont obtenus à partir des mesures de transmittance et de réflectance. Ces mesures ont été faites entre l'intervalle des longueurs d'onde $0,2 \mu\text{m}$ et $1,5 \mu\text{m}$, avec un spectrophotomètre Beckman mod. UV 5240. La transmittance a été mesurée à incidence normale employant le double faisceau.

La réflectance a été mesurée soit de la part de l'air soit de la part du substrat à un angle d'incidence de 20° et comparée avec la réflectance d'un miroir calibré à incidence presque normale au N.B.S.

Les mesures sont traitées suivant un modèle de calcul mis au point et décrit dans la référence (6) et récemment modifié et amélioré.

La bande interdite est déterminée à l'aide des différents modèles.

Propriétés électroniques

La conductivité d'obscurité et la photoconductivité en régime stationnaire ont été mesurées sous vide, grâce à des électrodes pré-déposées sur le substrat hautement résistifs (verre Corning). Les résistivités sont obtenues à partir de la courbe du courant en fonction de la tension mesurée au moyen d'un Hewlett Packard high resistance meter 4114 A.

L'énergie d'activation ainsi que les effets thermiques sont déduits des mesures de la conductivité à température variable entre 20°C and 500°C .

Correlations entre les propriétés structurales et les propriétés optoélectroniques des couches étudiées

1. Couches de α -Si:H

a) Une première série de couches de silicium amorphe hydrogéné a été fabriquée par pulvérisation cathodique avec le but d'étudier les propriétés physiques des couches en fonction du contenu d'hydrogène et de la température du substrat. Le contenu d'hydrogène a été obtenu par les mesures de réaction nucléaires (N.R.). Les profils de l'hydrogène dans des échantillons déposés sur les substrats à une température $T = 280^\circ\text{C}$ sont montrés dans la Fig.1. On peut observer une distribution bien uniforme de l'hydrogène dans les échantillons. En outre la largeur du signal donne l'épaisseur de distribution; les épaisseurs ainsi mesurées se sont révélées en accord avec les valeurs obtenues par les mesures de R.B.S. La concentration de l'hydrogène obtenue par les mesures nucléaires a été comparée avec l'intensité des pics d'absorption dans l'IR correspondant aux différents modes de vibrations "wagging", "bending" et "stretching". La Fig.2 montre les coefficients d'absorption en fonction de la fréquence pour les modes "wagging" et "bending" dans des couches ayant différents contenus d'hydrogène.

Les constantes liant les absorptions intégrées pour les différents modes de vibration et la concentration obtenue par les mesures nucléaires changent selon le contenu d'hydrogène. De nos mesures nous avons déduit que pour le mode "wagging" cette constante est en bon accord avec le modèle de Connell et al.⁽⁷⁾ et non avec le modèle de Brodsky et al.⁽⁸⁾. D'autre part pour concentrations élevées d'hydrogène les valeurs concernant le mode de vibration "stretching" sont en accord soit avec Connell soit avec Brodsky. Nous avons déduit⁽³⁾ que pour faibles concentrations d'hydrogène il est convenable d'employer la constante de Connell si l'on utilise le pic de "wagging" tandis que pour concentrations élevées d'hydrogène on peut employer la constante de Brodsky et utiliser le pic de "stretching".

De nos mesures nous avons en outre déduit les suivantes propriétés

optiques: quand l'hydrogène augmente, le coefficient d'absorption diminue, l'énergie de la bande interdite augmente et l'indice de refraction, diminue pour toutes les longueurs d'onde.

Une seconde série de couches de silicium amorphe hydrogéné a été fabriquée soit par pulvérisation cathodique soit par décharge lumineuse tenant constant le contenu d'hydrogène et changeant l'épaisseur des couches de 50 nm à 300 nm.

Les propriétés physiques tirées de nos mesures sont significatives. On a déduit que: l'indice de réfraction augmente avec l'épaisseur pour les couches préparées par pulvérisation cathodique tandis qu'elle ne change presque pas pour les couches préparées par décharge lumineuse. Puisque les couches minces obtenues par pulvérisation cathodique contiennent des "vides" de l'ordre de 7 Å et présentent une certaine uniformité, les résultats obtenus, peuvent être expliqués. Le coefficient d'absorption change beaucoup avec l'épaisseur comme il est possible de voir dans la Fig.3 où les épaisseurs en nm sont indiquées par le numéro à la suite du symbole GD.

La valeur de l'énergie de la bande interdite dépend de l'épaisseur s'il est obtenu par le modèle de Tauc et il ne change pas s'il est obtenu par l'intersection de la fonction $\epsilon_2''(E)$ avec l'axe de l'énergie E, ϵ_2'' étant la partie imaginaire de la constante diélectrique.

Les valeurs de la résistivité sont comprises dans l'intervalle typique des valeurs pour le silicium amorphe hydrogéné, mais l'effet de l'épaisseur est masqué par les effets de surface et de discontinuité.

2. Couches de α -SiC:H

Les couches de carbure de silicium hydrogéné ont été obtenues par décharge lumineuse dans une atmosphère de Ar-SiH₄-CH₄ selon les deux suivantes différents procédés de déposition

- 1) Le flux individuel du méthane et du silane change mais de façon que le rapport CH₄/SiH₄ reste constant et égal à l'unité
- 2) Le flux total du gaz reste constant mais les valeurs du rapport CH₄/SiH₄ sont différentes. Le contenu d'hydrogène, la composition

atomique et la densité des couches a été obtenue par les mesures de NR et RBS.

Les différentes bandes d'absorption dans l'IR ont été examinées pour les deux séries des échantillons. La Fig. 4a),b) montre le coefficient d'absorption IR en fonction de la fréquence de deux couches C10 et C33 ayant respectivement 10% et 33% de contenu de carbone au regard du contenu du carbone et silicium. De nos mesures nous avons déduit que la bande à 780 cm⁻¹ est un mélange de stretching SiCH₃-SiC avec l'hydrogène attaché au silicium. Le pic à 650 cm⁻¹ est dû à la liaison de "stretching" du SiH. Le pic à 1250 cm⁻¹ est dû aux vibrations symétriques de bending du group CH₃ attaché au silicium. D'autres informations sur la structure des couches sont fournies par les bandes de "stretching" de SiH, CH et SiC et la bande de "wagging" de CH₃ attaché au Si, qui correspondent à des fréquences non représentées dans les Figures 4a), b).

Les intensités des différents pics d'absorption ont été comparées avec les concentrations de carbone et d'hydrogène obtenues par les mesures nucléaires. Pour la constante liant l'intensité des pics et la concentration du carbone et d'hydrogène on a obtenu pour les liaisons CH_n une valeur qui est comprise entre 2,2·10²⁰ et 4,0·10²⁰ cm⁻² pour les différents contenus de carbone et d'hydrogène.

Si le contenu du carbone est faible la structure de la couche est dominée par la présence des chaînes Si-CH₂-R et de toutes les possibles déformations des groupes CH₂-CH₃.

Une autre caractéristique relevée c'est que les couches riches en carbone absorbent beaucoup d'oxygène (jusqu'à 10%). Les atomes d'oxygène semblent se lier au carbone plus qu'au silicium. Les alliages riches en silicium ont une structure tétraédrale présentant moins de défauts hydrocarbonés mais présentant des agrégats.

Ces considérations peuvent être corrélées aux valeurs des bandes interdites pour les alliages riches en carbone. En effet la bande interdite augmente avec le contenu du carbone mais les valeurs obtenues par l'intersection de la fonction (ϵ_2'') avec l'axe de l'énergie montre un maximum pour un rapport C/Si de 0,4. La Figure 5 montre l'indice

de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les deux couches C10 et C33 respectivement et la Fig.6 montre pour les mêmes couches le coefficient d'extinction k . La Figure 7 montre l'allure des valeurs de la partie réelle ϵ_1 , et la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique pour les deux couches. On peut remarquer que l'énergie correspondant à la valeur maximum de ϵ_2 augmente avec le contenu du carbone tandis que l'énergie correspondant à la valeur maximum de ϵ_1 diminue.

La conductivité d'obscurité est de l'ordre de $10^{10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ pour des concentrations de silicium supérieures à 10% et le rapport entre la photoconductivité et la conductivité d'obscurité varie entre 10^1 à 10^3 . L'énergie d'activation est supérieure à celle de silicium amorphe et se situe entre 0,7 et 0,8 eV. L'absorption de l'oxygène due probablement à une forte polymérisation dans les couches riches en carbone font que les échantillons ne sont pas photoconductifs.

3. Couches de C-Sn

L'alliage carbone-étain a été fabriqué par pulvérisation cathodique de l'étain dans un plasma de méthane et argon en proportions variables. Les mesures de RBS montrent une bonne uniformité de l'étain et la présence de carbone et d'oxygène. Une bande d'absorption dans l'infrarouge à 1450 cm^{-1} est attribuée à une déformation de "scissoring" Sn-CH_2 caractéristique de groupe Methylene tandis qu'une bande d'absorption à 550 cm^{-1} est consistant avec la présence d'une liaison C-Sn.

Dans les conditions de déposition où le plasma est riche en méthane on a des micro-décharges qui à des pressions inférieures à 0,1 mbar créent des micro-cristaux de la phase de l'étain de dimensions allant jusqu'à $50 \mu\text{m}$.

Les figures de diffraction des rayons X et les examens au microscope électronique confirment la structure amorphe des couches. La bande interdite pour les couches qui présentent une structure amorphe varie entre 1,2 et 2,9 eV tandis que les couches riches en oxygène ont une

bande interdite entre 3,0 et 4,5 eV.

Les échantillons à faible bande interdite ont, par l'apparence et par la conductivité un caractère métallique. Des échantillons ayant les propriétés semiconductrices classiques conductivité de $10^{-7} - 10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ et énergie d'activation entre 0,3 et 0,6 eV ont été réalisés.

Les couches ayant une élevée bande interdite 3,0 eV ont caractère diélectrique. Ils sont excessivement transparentes (transmittance 95% dans tout le spectre entre 0,3 à $1,5 \mu\text{m}$) et hautement résistifs $10^{11} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mais moins résistifs que le carbon diamant.

Tous les échantillons ont une indice de réfraction de l'ordre de 2, tandis que le coefficient d'absorption augmente avec le contenu d'étain. Aux concentrations d'étain inférieures à 10% l'oxygène est absorbé jusqu'à des concentrations de 15%. Cela s'explique par la rupture des faibles liaisons C-H au profit de la liaison C-O dont le signal est observé dans le spectre infrarouge.

Les matériaux C-Sn large gap s'avèrent être de bonnes couches anti-reflectives sur des cellules solaires au silicium polycristallin.

Conclusions

Pour la réalisation des convenables cellules solaires amorphes ayant bonnes caractéristiques la choix des matériaux est d'importance fondamentale.

Les propriétés optiques et électroniques, les conditions de deposition, l'épaisseur et la structure des matériaux sont des grandeurs toutes hautement corrélées entre elles memes et doivent être bien étudiées et bien connues si l'on veut joindre cette amélioration dans le rendement de cellules solaires que tout le monde s'attend.

References

- 1) P. Mpawenayo - Proc. of the International Conference and Workshop on Non-Conventional Sources of Energy and Solar Energy Conversion Materials Physics - ICTP - 2 - 20 September 1985, Trieste, Italy (in press)
- 2) F. Demichelis, A. Tagliaferro, E. Tresso and P. Rava - J. Appl. Phys. 57, 12, 5424, (1985)
- 3) F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, P. Rava, G.A. Della Mea and P. Mazzoldi - Phys. Rev. B 33 (10), 7022 (1986)
- 4) F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, P. Rava and N.M. Ravindra - J. Appl. Phys. 59(2), 611, (1986)
- 5) P. Mpawenayo, F. Demichelis, P. Rava, A. Tagliaferro, E. Tresso and G. Kaniadakis - Thin Solid Film Letters (in press)
- 6) F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro and E. Tresso - Nuovo Cimento 4, 68, (1984)
- 7) G.A.N. Connell and J.J. Cuomo - Phys. Rev. B 16, 3556, (1977)
- 8) M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo - Phys. Rev. B 16, 3556, (1977)
- 9) R.J. Temkin, W. Paul, G A.N. Connell - Adv. Phys. 22, 529, (1973)

Titre des Figures

- Fig.1 Profils de l'hydrogène des couches de α -Si:H ayants different contenu d'hydrogène.
- Fig.2 Coefficients d'absorption dans l'I.R. en fonction de la frequence des couches de α -Si:H ayants different contenu d'hydrogène.
- Fig.3 Coefficients d'absorption dans le UV-visible-NIR en fonction de l'énergie des couches de α -Si:H ayant differents épaisseurs.
- Fig.4a)b) Coefficients d'absorption dans l'I.R. en fonction de la frequence des couches de α -SiC:H ayants different contenu du carbone.
- Fig.5 Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des couches de α -SiC:H ayants different contenu du carbone.
- Fig.6 Coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde des couches de α -SiC:H ayants different contenu du carbone.
- Fig.7 Partie réelle ϵ_1 , et partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique des couches de α -SiC:H ayants different contenu du carbone.

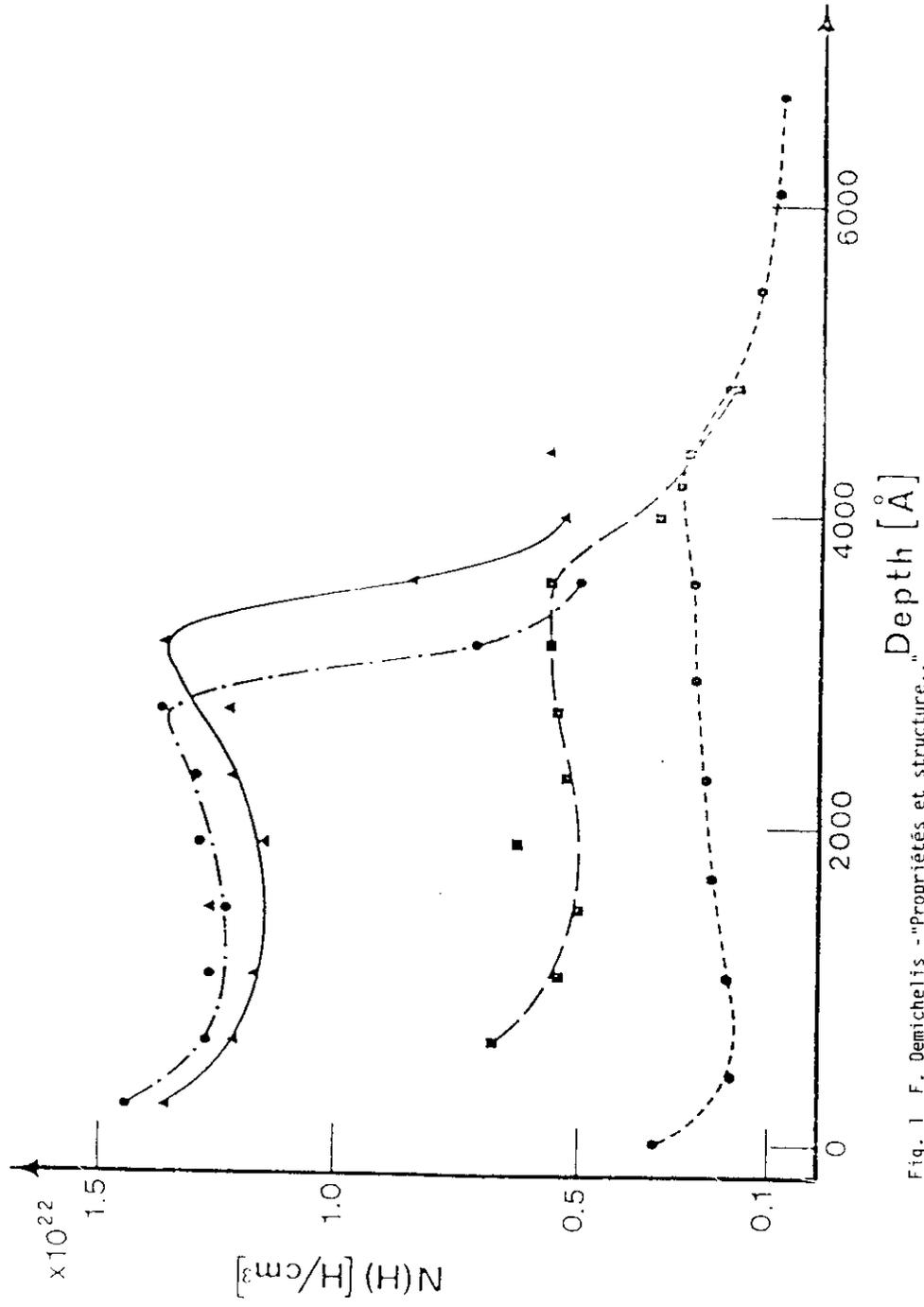


Fig. 1 F. Demichelis - "Propriétés et structure..." Depth [\AA]

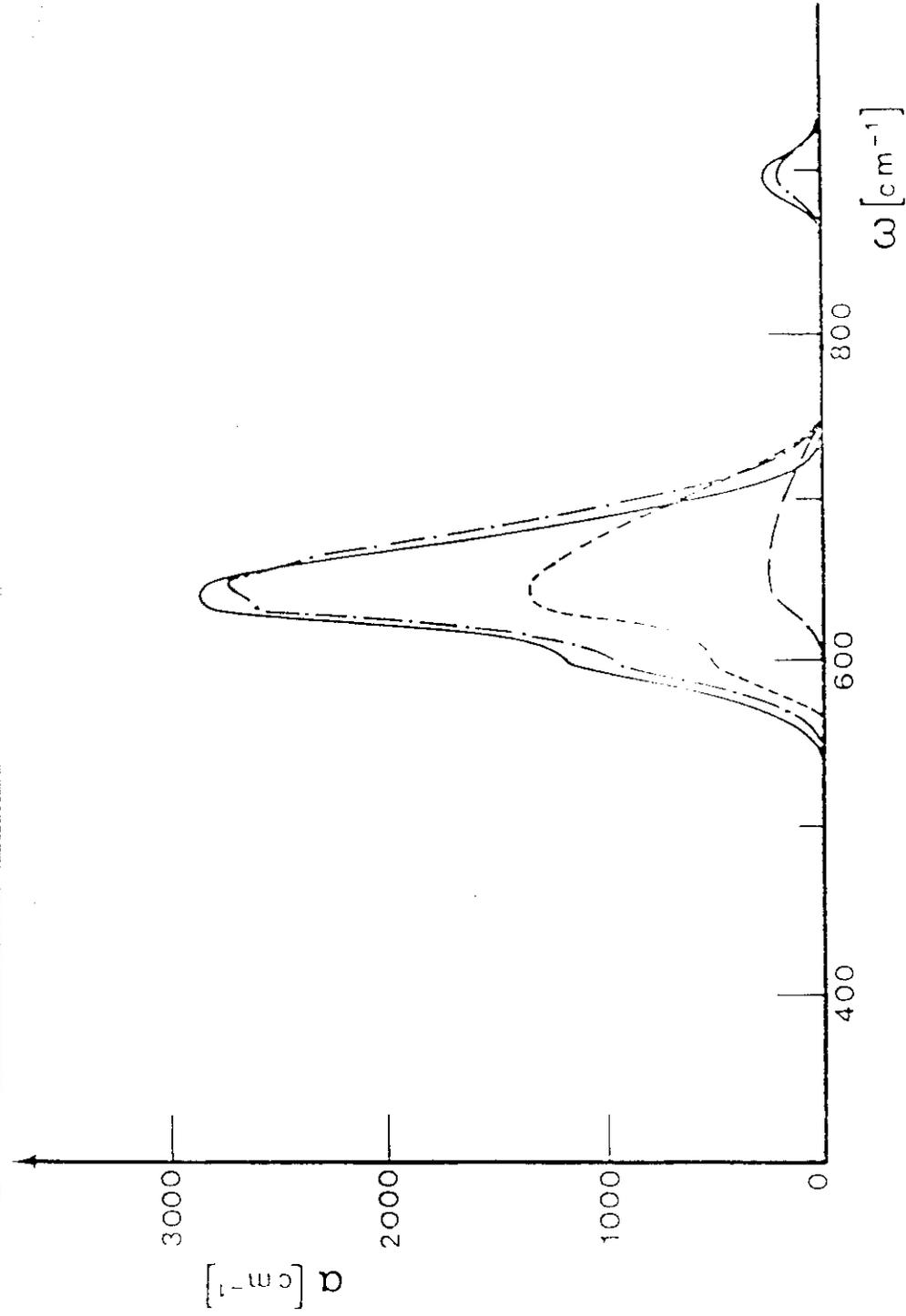


Fig. 2 F. Demichelis - "Propriétés et structure..."

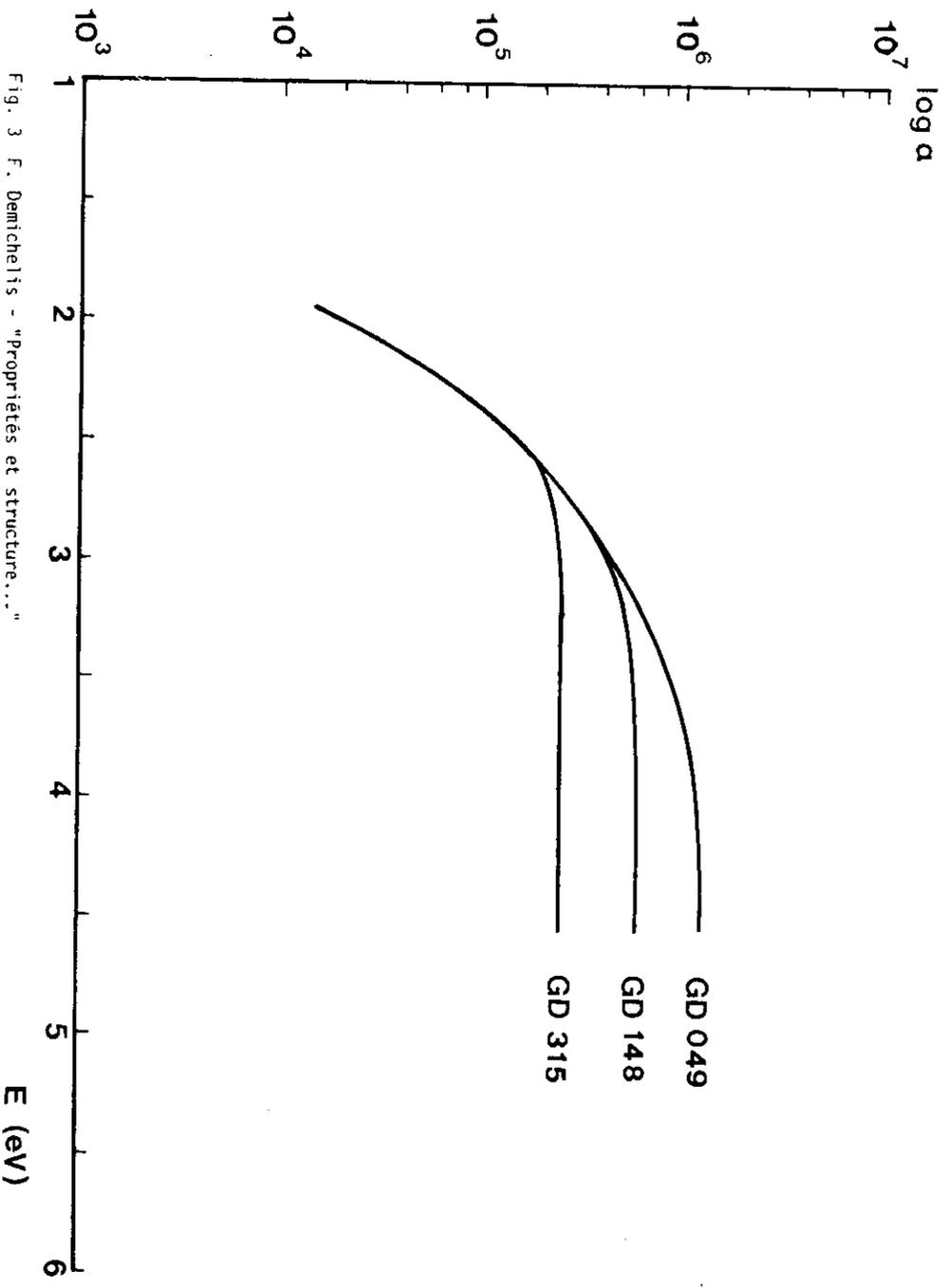


Fig. 3 F. Demichelis - "Propriétés et structure..."

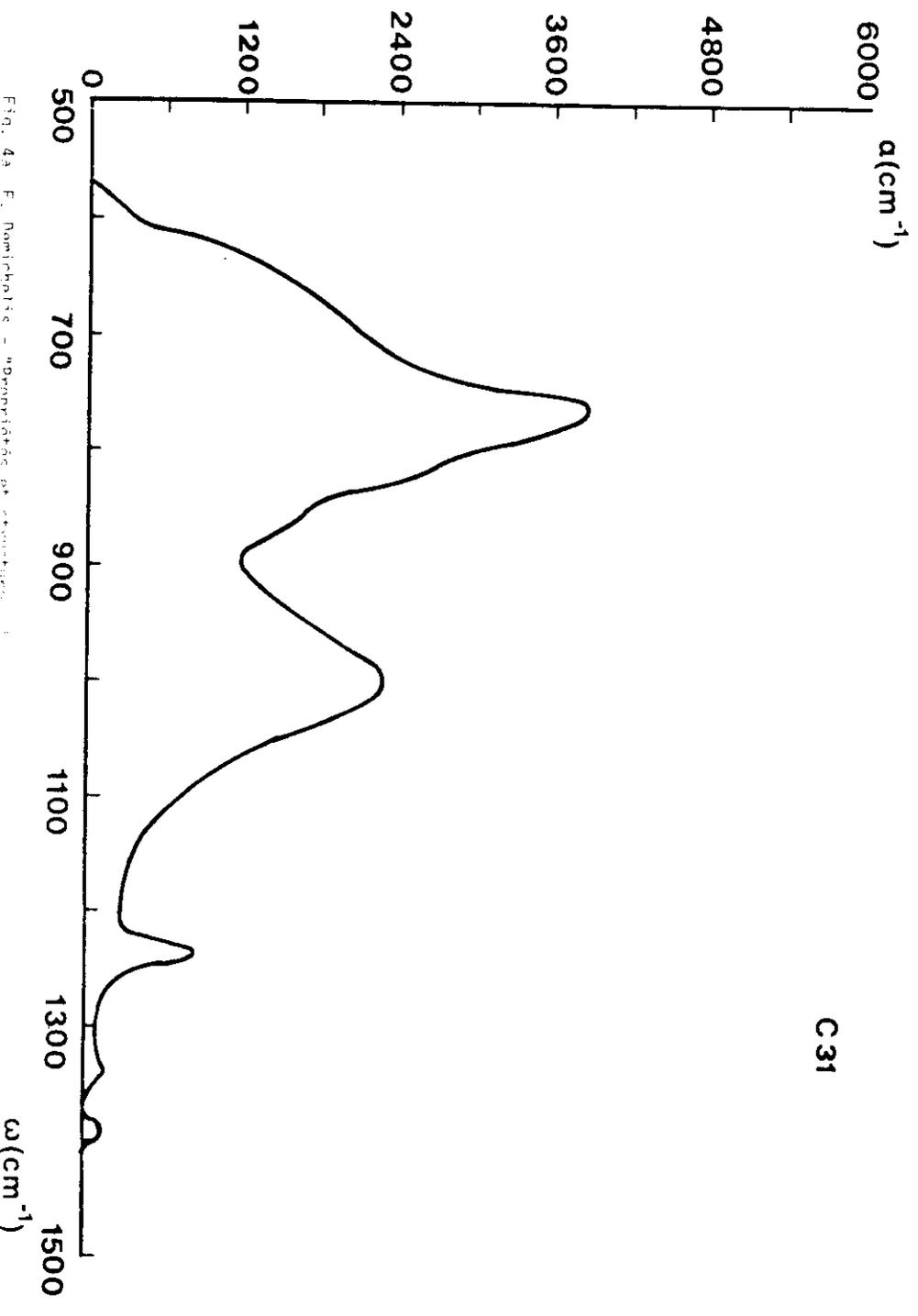
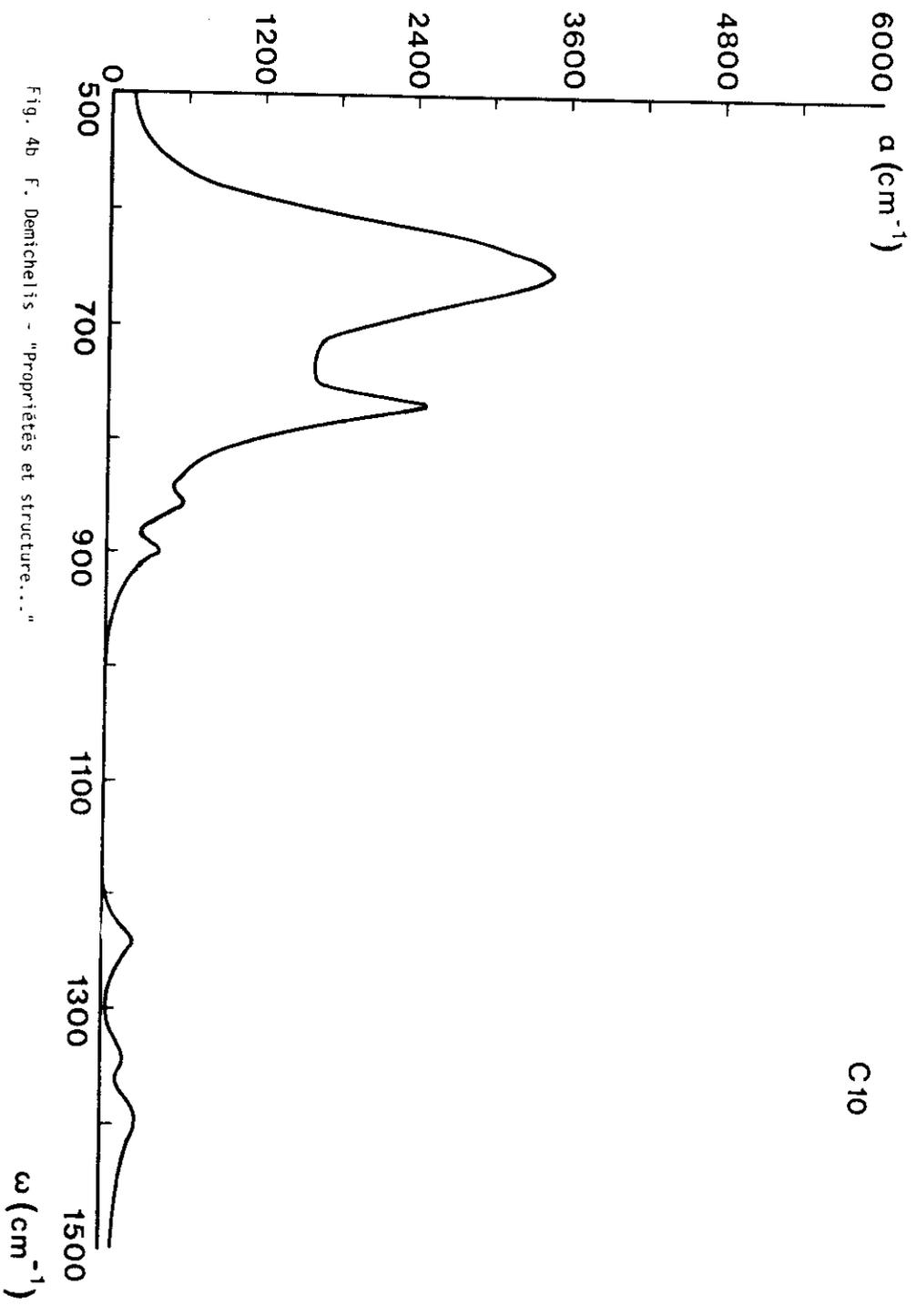
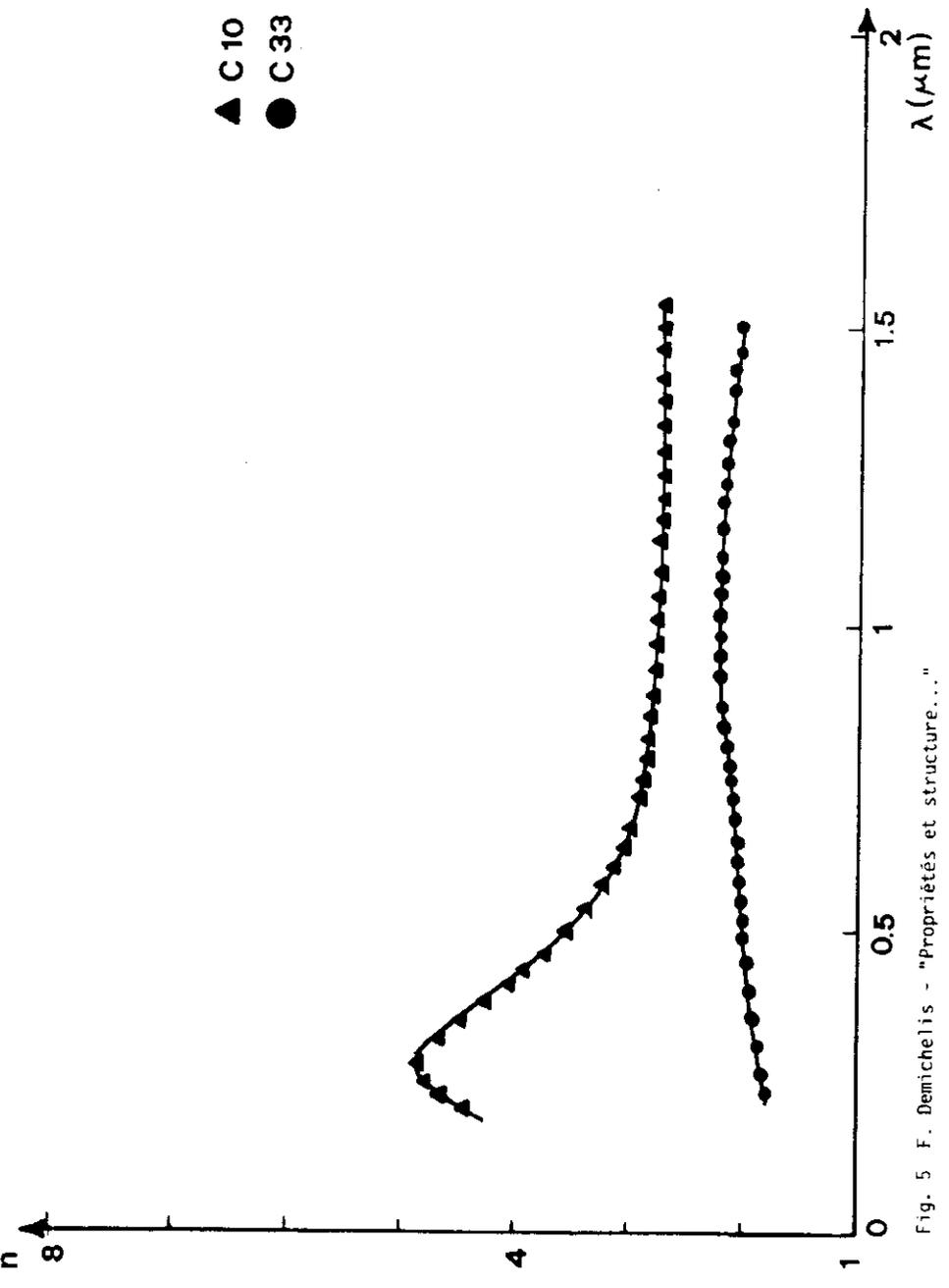


Fig. 4A F. Demichelis - "Propriétés et structure..."



C10



● C33
▲ C10

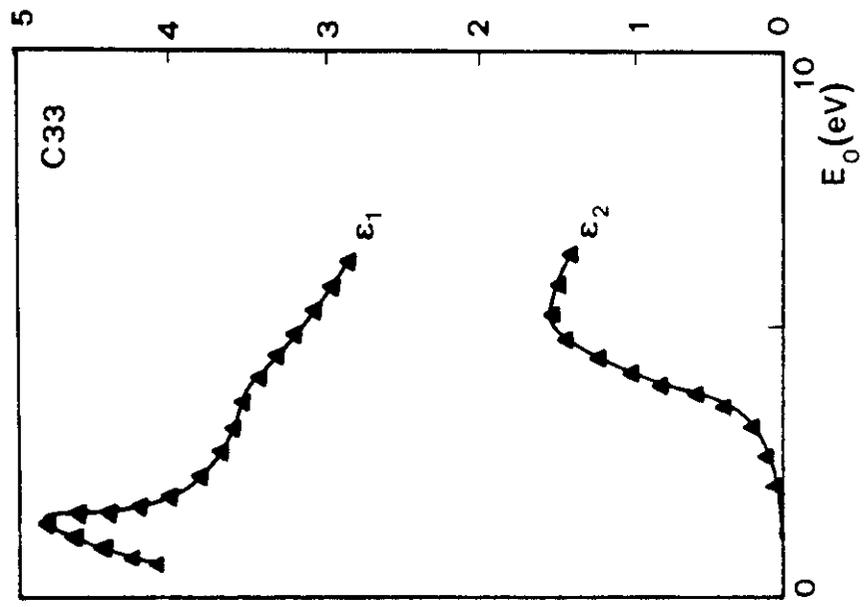
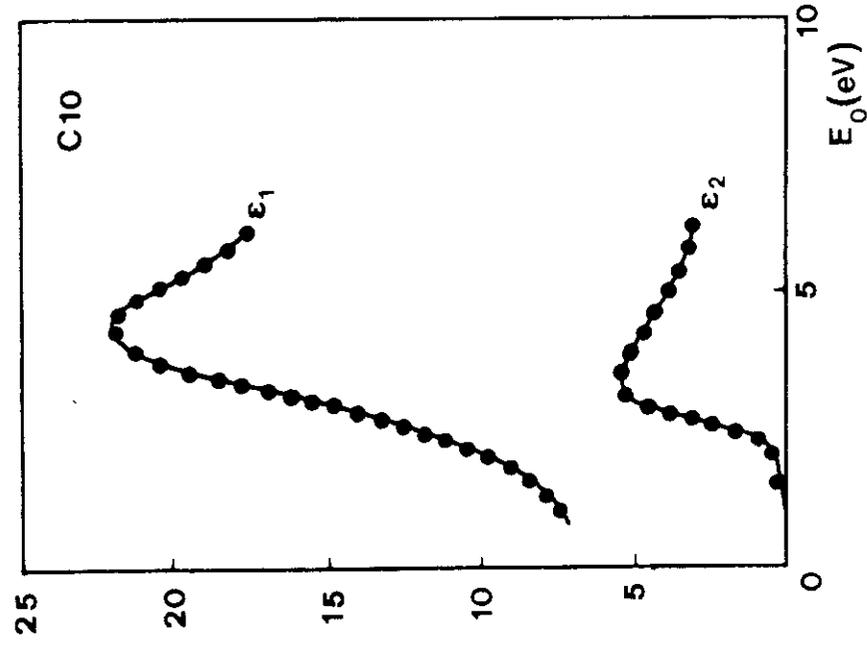


Fig. 7 F. Demichelis - "Propriétés et structure..."

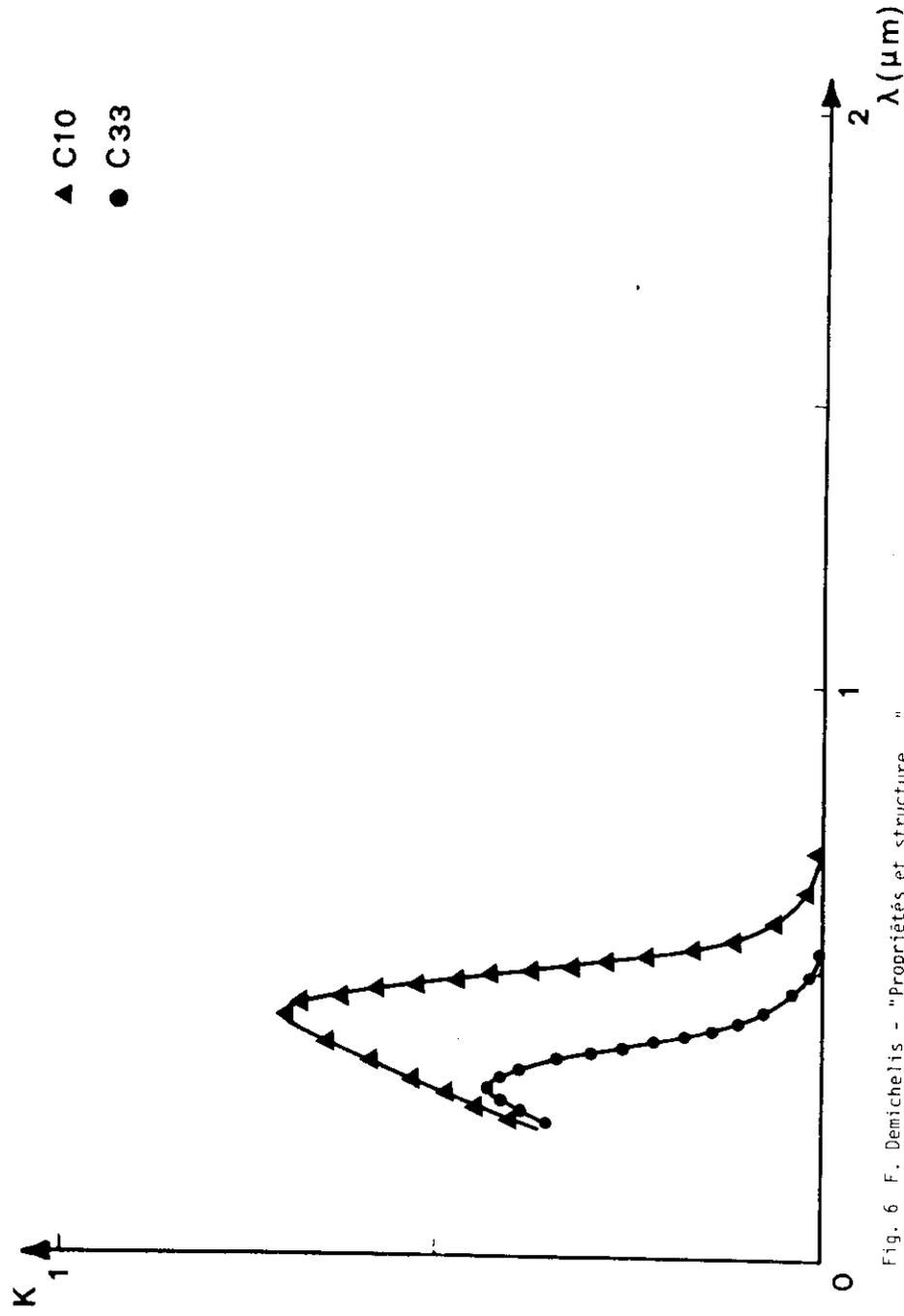


Fig. 6 F. Demichelis - "Propriétés et structure..."

