

CRN-CNPA 76-7 Energie

FR7603628

TENSION EN CIRCUIT OUVERT DES  
CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM

J. P. PONPON, P. SIFFERT

Laboratoire de Physique des Rayonnements  
et d'Electronique Nucléaire

Colloque International  
Electricité Solaire  
Toulouse, 1976

Institut National  
de Physique Nucléaire  
et de Physique  
des Particules

Université  
Louis Pasteur  
de Strasbourg

# TENSION EN CIRCUIT OUVERT DES CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM

par

J. P. PONPON, P. SIFFERT

Centre de Recherches Nucléaires - STRASBOURG

## RESUME

L'augmentation de la tension en circuit ouvert des cellules solaires du type diode Schottky peut être obtenue de diverses façons : entre autres par un choix convenable du métal (structure M-S), par l'utilisation d'une zone interfaciale implantée (structure MIS) ou par l'emploi d'une structure MOS. Nous avons étudié ces différentes structures et présentons les résultats essentiels, en particulier, la dépendance de la tension en circuit ouvert vis à vis de la hauteur de barrière de potentiel au contact métal-semiconducteur. Un effort particulier a été apporté à l'étude des diodes or-oxyde-silicium N. Selon les propriétés de la couche d'oxyde interfaciale, la tension en circuit ouvert de ces dispositifs a pu être augmentée jusqu'à 550 mV, soit un gain d'environ 70 %.

## ABSTRACT

The increase of the open circuit voltage of Schottky silicon solar cells can be obtained by three different ways : a proper choice of the metal (MS structure), the use of MIS structure with an interfacial implanted layer and the use of a MOS structure. These structures have been studied and the main results will be presented, especially, the dependence of the open circuit voltage upon the barrier height at the contact. Special attention has been devoted to the study of gold-oxide-n type silicon diodes. Depending upon the properties of the oxide interfacial layer the open circuit voltage has been increased up to 550 mV, that is an improvement of about 70 %.

## INTRODUCTION

L'utilisation de l'énergie solaire pour des applications terrestres a conduit à rechercher de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques, principalement dans le but de réduire les coûts de production. C'est ainsi qu'un grand intérêt se manifeste depuis peu pour les cellules de type semiconducteur-métal (diode Schottky). Ces dispositifs présentent, en effet, par rapport aux jonctions p-n conventionnelles, un certain nombre d'avantages que nous rappellerons brièvement, à savoir :

- une fenêtre d'entrée mince qui permet la création de porteurs dans la zone de charge d'espace même par les courtes longueurs d'ondes et une meilleure collection des porteurs minoritaires ;
- une fabrication qui ne nécessite pas de température élevée et par conséquent qui ne provoque pas de dégradation des longueurs de diffusion et des durées de vie des porteurs ;
- une facilité plus importante de mise en oeuvre sur des structures polycristallines qui seront certainement les matériaux futurs.

Toutefois, à l'heure actuelle, les rendements des cellules Schottky au silicium sont généralement inférieurs à 10 %, donc nettement plus faibles que ceux des meilleures jonctions P-N, soit 18 %. A notre sens, cette situation n'est pas définitive et nous avons entrepris une étude approfondie des moyens d'augmenter ces rendements.

Nous nous intéresserons ici plus spécialement à l'augmentation des tensions en circuit ouvert  $V_{oc}$  des barrières de surface.

D'une façon générale, dans le cas le plus simple

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( 1 + \frac{I_p}{I_o} \right) \quad (1)$$

où les différents termes ont leur signification habituelle, notamment  $I_p$  désigne le courant photogénéré et  $I_o$  le courant de saturation dont l'expression est :

- diode Schottky :

$$(I_o)_B = A^{++} T^2 \exp \left( - \frac{q \phi_B}{kT} \right) \quad (2)$$

- jonction P-N :

$$(I_o)_{PN} = \frac{q p_{no} D_p}{L_p} \quad (3)$$

de sorte que les tensions en circuit ouvert seront :

- barrière de surface :

$$(V_{oc})_B = n \Gamma \phi_B + \frac{kT}{q} \ln \frac{I_p}{A^{++} T^2} \quad (4)$$

- jonction P-N :

$$(V_{oc})_{P-N} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_p L_p}{q p_{no} D_p} \quad (5)$$

Comme dans le cas du silicium  $\frac{(I_o)_B}{(I_o)_{PN}} \approx 10^3$ , la tension en circuit ouvert sera plus élevée dans la jonction P-N que dans la diode Schottky.

L'examen de la relation (4) nous indique qu'il est possible d'accroître  $(V_{oc})_B$  de 2 manières :

- \* par une augmentation de la hauteur de barrière  $\phi_B$
- \* par une augmentation de  $n$ .

La figure 1 représente la variation de la tension en circuit ouvert d'une diode Schottky au silicium en fonction de la hauteur de potentiel  $\phi_B$  et du facteur de qualité  $n$ . Si l'on considère le contact or-silicium N<sub>1</sub>, qui présente la hauteur de barrière la plus élevée que l'on sache réaliser simplement dans le cas d'une structure M-S ( $\phi_{Bn} = 0,8 \text{ eV}$ ), la tension en circuit ouvert pour une diode idéale ( $n=1$ ) sera de l'ordre de 0,32V sous éclaircissement AMO. Un accroissement notable du facteur de qualité  $n$  devrait, en principe, conduire à des tensions en circuit ouvert plus élevées.

Toutefois, il faut remarquer que cette dégradation de la caractéristique directe de la diode s'accompagne d'une diminution du facteur de remplissage  $F$ . L'augmentation de la tension en circuit ouvert doit donc s'accomplir essentiellement par un accroissement de la hauteur de barrière  $\phi_B$ . Celui-ci peut être atteint par trois voies différentes au moins :

\* choix convenable du métal

\* dopage de la région de surface par des atomes de conductivité opposée à celle de ceux existant en volume [1, 2]

\* structure MOS obtenue par interposition d'une couche d'oxyde. Dans ce cas, la tension  $V_{oc}$  résultant de la présence à l'interface d'une couche d'oxyde d'épaisseur  $\delta$ , de largeur de bande  $\chi$  et de constante diélectrique  $\epsilon_i$ , est donnée, selon CARD et RHODERICK [3] par :

$$(V_{oc})_{MIS} = n [\phi_B + \frac{kT}{q} \chi^{1/2} \delta + \frac{kT}{q} \ln \frac{I_p}{A^{++T^2}}]$$

Lorsque tous les états d'interface (de densité  $D_s$ ) sont en équilibre avec le métal

$$n = 1 + \frac{\delta \epsilon_s}{w(\epsilon_i + \delta q D_s)}$$

et le facteur de qualité est peu affecté par la présence d'une couche interfaciale.

Si tous les états sont en équilibre avec le semiconducteur :

$$n = 1 + \frac{\delta}{\epsilon_i} \left( \frac{\epsilon_s}{w} + q D_s \right)$$

Selon la formulation plus complète de FONASH [4], le comportement d'une structure MIS peut se résumer comme suit : lorsque l'épaisseur du film est suffisamment faible pour ne pas empêcher la circulation des porteurs majoritaires et qu'en plus, il n'existe pas d'états localisés, ou seulement en équilibre avec le métal, le dispositif se comporte comme une diode Schottky classique. Si la couche d'isolant est suffisante pour empêcher le transport des porteurs majoritaires entre le semiconducteur et le métal, le dispositif fonctionne par porteurs minoritaires et le comportement, notamment la caractéristique I-V, se rapproche de celui d'une jonction P-N : le courant de saturation diminue et la tension en circuit ouvert croît. Cependant, dans les deux cas,  $V_{oc}$  demeure inférieur à la courbure des bandes  $V_{bi}$ . Enfin, si le film isolant provoque le piégeage de charges sur des états localisés au voisinage de l'interface oxyde-semiconducteur, la tension en circuit ouvert peut notablement excéder  $V_{bi}$ , le facteur de qualité  $n$  demeurant voisin de l'unité.

Nous nous sommes intéressés à ces 3 méthodes d'augmentation de  $V_{oc}$ , que nous allons aborder successivement.

#### A. CHOIX DU METAL

Le choix du métal pour réaliser le contact redresseur est déterminé, en premier lieu, par la hauteur de barrière de potentiel que l'on peut atteindre, puisque le rendement augmente très rapidement avec  $\phi_B$ , passant par exemple dans le silicium, pour des conditions idéales de 10 à 18 % lorsque

$\bar{\phi}_B$  augmente de 0,8 à 1 eV ; en second lieu, par la facilité avec laquelle le métal peut être déposé et éventuellement par son prix.

- Sur le silicium de type N, les barrières les plus hautes sont obtenues pour les métaux possédant le travail d'extraction le plus élevé : platine, or, palladium. Bien que  $\bar{\phi}_{Bn}$  soit un peu plus important pour le platine (0,85 eV), nous avons généralement utilisé l'or ( $\bar{\phi}_{Bn} = 0,80$  eV) pour des raisons de commodité.

- En ce qui concerne le silicium de type P, les hauteurs de barrière stables les plus élevées (0,6 - 0,7 eV) sont obtenues pour l'aluminium ou le chrome. On peut noter que des hauteurs de barrières  $\bar{\phi}_{Bp}$  de 1 eV ont été mesurées sur des diodes Hf-SiP par SAXENA et al. [5], alors que d'autres auteurs ont obtenu seulement 0,6 eV [6]. Nous avons tout d'abord vérifié que cette différence ne provenait pas de la formation de siliciures, puis établi que la hauteur de la barrière M-S est  $\bar{\phi}_{Bp} = 0,65 \pm 0,02$  eV. Cette valeur peut être aisément portée au delà de 0,9 eV si une couche d'oxyde subsiste à l'interface métal-semiconducteur. Le procédé de préparation des échantillons utilisés par SAXENA et al, qui fait amplement appel à des traitements chimiques par des acides oxydants est probablement à l'origine d'une telle couche interfaciale. Par conséquent, la structure MIS, Hf-oxyde-SiP pourrait être au moins aussi avantageusement employée pour réaliser des cellules solaires de type Schottky sur le silicium P que les structures Al ou Ti-oxyde-SiP qui donnent des hauteurs de barrière  $\bar{\phi}_{Bp}$  de l'ordre de 0,85 eV et des tensions en circuit ouvert d'environ 500 mV [7, 8].

D'une façon générale, on peut observer qu'une diode Schottky présente en réalité une structure MIS avec un interface d'oxyde naturel. Des analyses de surface par spectrométrie de masse d'ions secondaires, effectuées sur des diodes or-silicium N, font en effet apparaître, sous la couche d'or, une forte concentration d'oxygène, dont la distribution est très différente de celle mesurée à la surface du silicium vierge. Les hauteurs de barrière mesurées pour un métal donné dépendent ainsi fortement des propriétés de cet interface, même dans le cas de structures MS.

## B. COUCHE INTERFACIALE IMPLANTÉE

Nous avons montré dans un article précédent [2] que la hauteur effective de la barrière de potentiel au contact métal-semiconducteur peut être augmentée par dopage, par implantation ionique de faible énergie, par un élément de conductibilité opposée à celle du substrat. Ainsi, une dose d'ions bore ou gallium comprise entre  $10^{11}$  et  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> permet d'accroître la hauteur de barrière d'une diode Au-SiN jusqu'à 0,9 eV. Sur le tableau I, nous avons reporté les caractéristiques ( $\bar{\phi}_{Bn}$ , n,  $V_{oc}$ ) de telles diodes préalablement implantées à différentes doses. Les tensions en circuit ouvert ont été mesurées sous éclairage d'une lampe à filament de tungstène (2900°K, 100 mW/cm<sup>2</sup>). En tenant compte du facteur de transmission de la couche d'or (100 Å), constituant la fenêtre d'entrée, soit 50 %, la relation calculée liant les divers paramètres s'écrit :

$$V_{oc} = n (\bar{\phi}_{Bn} - 0,52) \\ \text{(calculé)}$$

L'accroissement de la tension en circuit ouvert résulte conjointement de l'augmentation de la hauteur de barrière  $\bar{\phi}_{Bn}$  et du facteur de qualité n. Toutefois, les tensions  $V_{oc}$  mesurées sont plus faibles que les valeurs attendues; cet effet peut résulter d'une réduction de la courbure des bandes sous éclairage (autrement dit de la charge d'espace) due à un piégeage de trous photogénérés.

Tableau I

dose ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\bar{\epsilon}_{\text{Bn}}$ (eV)	n	$V_{\text{oc}}$ (mV)	$V_{\text{oc}}$ (c) mV
0	0,78	1,01	270	263
$10^{11}$	0,85	1,01	290	333
$5 \cdot 10^{11}$	0,86	1,18	330	347
$10^{12}$	0,89	1,25	360	463

### C. ADJONCTION D'UNE COUCHE D'OXYDE

#### 1. Tension en circuit ouvert

Nous avons reporté dans le tableau II les résultats les plus récents publiés dans la littérature pour des cellules solaires au silicium de type MIS possédant une couche interfaciale d'oxyde.

Tableau II

type	résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$	épaisseur oxyde (Å)	contact	$V_{\text{oc}}$ (mV)	facteur de remplissage	rendement %	réf.
P	2	5-10	50 Å Cr + 50 Å Cu + 10 Å Cr	520	0,65	9,5	9
P	3,5-15	20-40	Al 80-100 Å	470		8	7
P	5-10	40-80	Ti	520			8
N	4,9	10-23 optimum 19	Au 100 Å	410	0,66	6,5	10
N			Au	410	0,48	8,8	11

Jusqu'à présent, les tensions  $V_{\text{oc}}$  mesurées sur le silicium de type P sont plus élevées que celles obtenues sur des matériaux de type N. Toutefois, la hauteur de barrière "naturelle" de l'aluminium ou du titane sur Si P étant beaucoup plus faible que celle de l'or sur SiN, on peut penser que les valeurs de  $V_{\text{oc}}$  reportées pour les diodes à l'or (410 mV) ne représentent pas une limite supérieure pour ces dispositifs. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié des diodes or-oxyde-silicium N (MOS) sur des matériaux de résistivité comprise entre 1 et  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , orientés selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Avant formation de la couche interfaciale d'épaisseur voisine de 20 Å et dépôt par évaporation sous vide de 100 Å d'or, les échantillons sont

nettoyés par les procédés conventionnels et pour terminer rincés dans l'acide fluorhydrique et l'eau désionisée. Le contact ohmique est formé par dépôt, par évaporation sous vide, de magnésium.

Les hauteurs de barrière sont mesurées par des techniques photométriques, les coefficients  $n$  déduits des caractéristiques  $I-V$ . Quelques résultats obtenus sont reportés sur le tableau III. On notera que les hauteurs de barrière peuvent dépasser 0,9 eV et les tensions  $V_{oc}$  atteindre 550 mV pour des valeurs de  $n$  relativement peu élevées. On remarquera également l'excellent accord entre les valeurs calculées et expérimentales de  $V_{oc}$ , lié à la bonne qualité des caractéristiques  $I-V$  ( $n < 1,4$ ). Cet accord apparaît clairement sur la figure 3 où  $V_{oc}/n$  a été porté en fonction de  $\phi_{Bn}$ .

Tableau III

$\phi_{Bn}$ (eV)	$n$	$V_{oc}$ (mV)	$V_{oc}$ (c) (mV)
0,79	1,34	325	362
0,80	1,13	310	316
0,81	1,04	312	302
0,815	1,22	356	360
0,825	1,15	358	351
0,83	1,22	398	378
0,83	1,59	490	493
0,84	1,19	405	380
0,845	1,39	420	450
0,85	1,18	410	390
0,88	1,25	517	450
0,88	1,34	550	484
0,89	1,19	536	440
0,92	1,21	505	483

## 2. Cellules photovoltaïques

Ces diodes à structure MIS (de diamètre actif 5 mm) ont été étudiées, sans couche antiréfléchissante, sous éclairnement d'une lampe à filament de tungstène filtré par 4 cm d'eau (100 mW/cm<sup>2</sup>). Dans tous les cas, le courant de court circuit a été trouvé supérieur à celui d'une diode Schottky témoin (sans couche interfaciale) et atteint environ 21 mA/cm<sup>2</sup>. Le facteur de remplissage est généralement compris entre 0,65 et 0,75, ce qui correspond à une efficacité de l'ordre de 9 % (sans grille, ni couche antiréfléchissante).

## CONCLUSION

Nous avons montré que la tension en circuit ouvert des cellules solaires au silicium du type diode Schottky peut être largement augmentée (de 320 à 550 mV, soit un gain de 70 %) par adjonction d'une couche d'oxyde sur

du silicium de type N. Bien qu'aucun effort particulier n'ait été apporté à la réalisation du contact ohmique, de l'épaisseur du contact d'or, d'une couche antiréfléchissante, un rendement de conversion de 9 % a été atteint. Une optimisation de ces divers paramètres devrait porter cette valeur au delà de 10 %, pour un dispositif entièrement préparé à température ambiante.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. J.M. SHANNON, Appl. Phys. Lett. 25, n°1 (1974) 75
2. J.P. PONPON, P. SIFFERT, 11th Photovoltaic Specialists Conference, Phoenix (1975) 342
3. H.C. CARD and E.H. RHODERICK, J. Phys. D, vol. 4 (1971) 1589
4. S.J. FONASH, 11th Photovoltaic Specialists Conference, Phoenix (1975) 376
5. A.N. SAXENA, J.J. GROB, M. HAGE-ALI, P. SIFFERT, I.V. MITCHELL, Metal Semiconductor Contacts Conf. Series n°22, The Institute of Physics, London (1974) 160
6. Pour une bibliographie complète, voir les articles cités en référence dans [5]
7. F.J. CHARLSON and J.C. LIEN, Journal of Appl. Phys. 46 (1975) 3982
8. M. PECKERAR, H.C. LIN, R.L. KOCHER, IEEE Trans. Electron Devices, Conf. IEEE, Washington, décembre 1975, p. 23
9. W.A. ANDERSON and R.A. MILANO, Proceedings of the IEEE, January 1975, 206
10. D.R. LILLINGTON and W.G. TOWNSEND, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 97
11. S. SHEVENOCK, S. FONASH, J. GENEZKO, Idem ref. 8, p. 211.



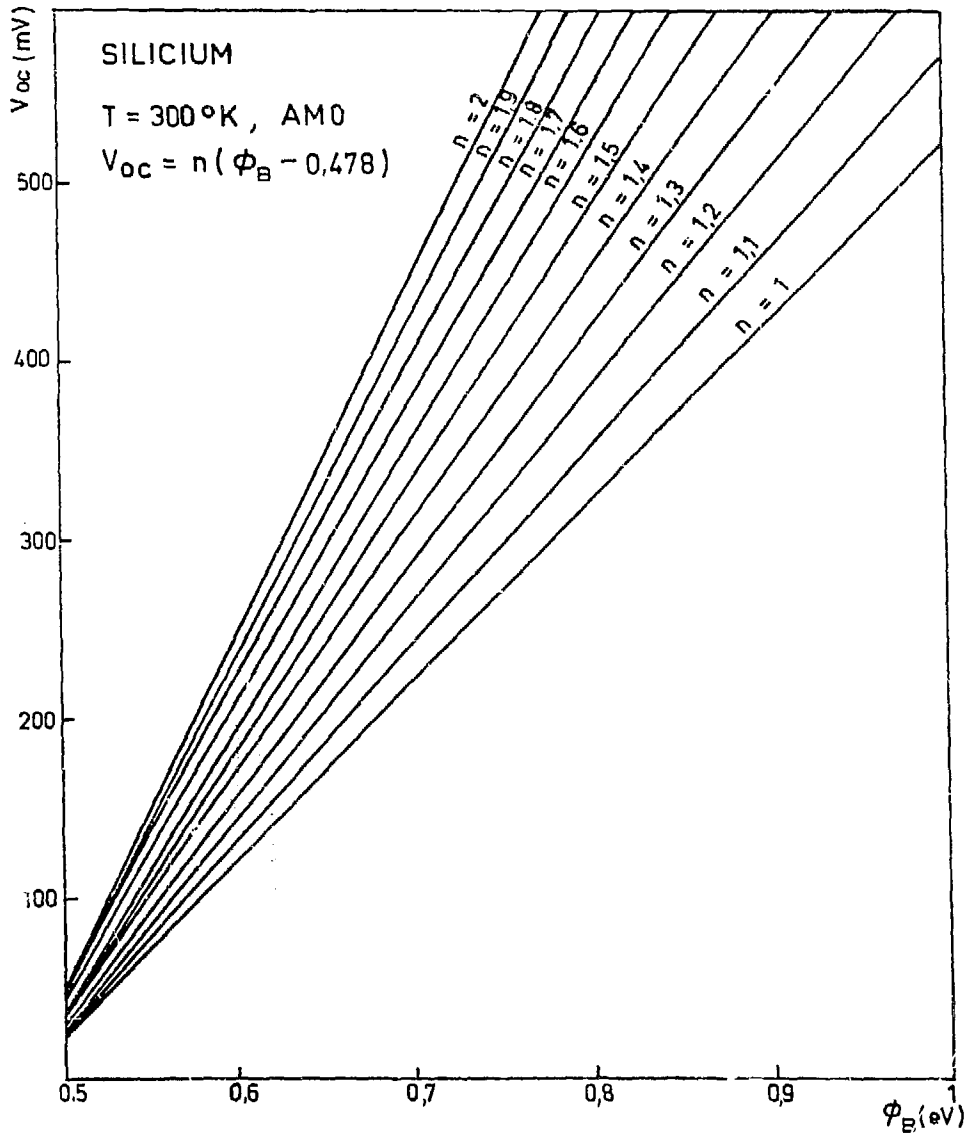
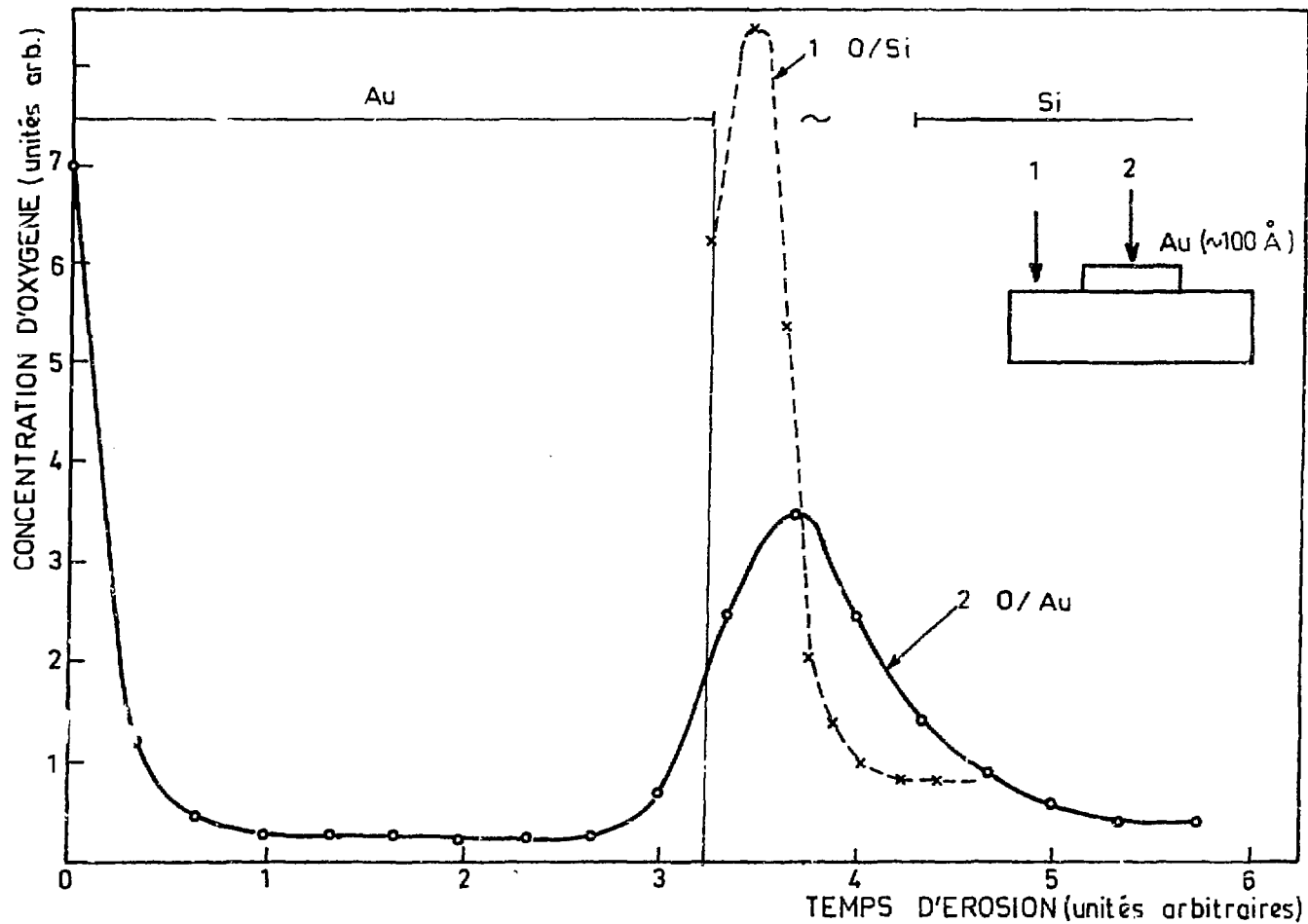
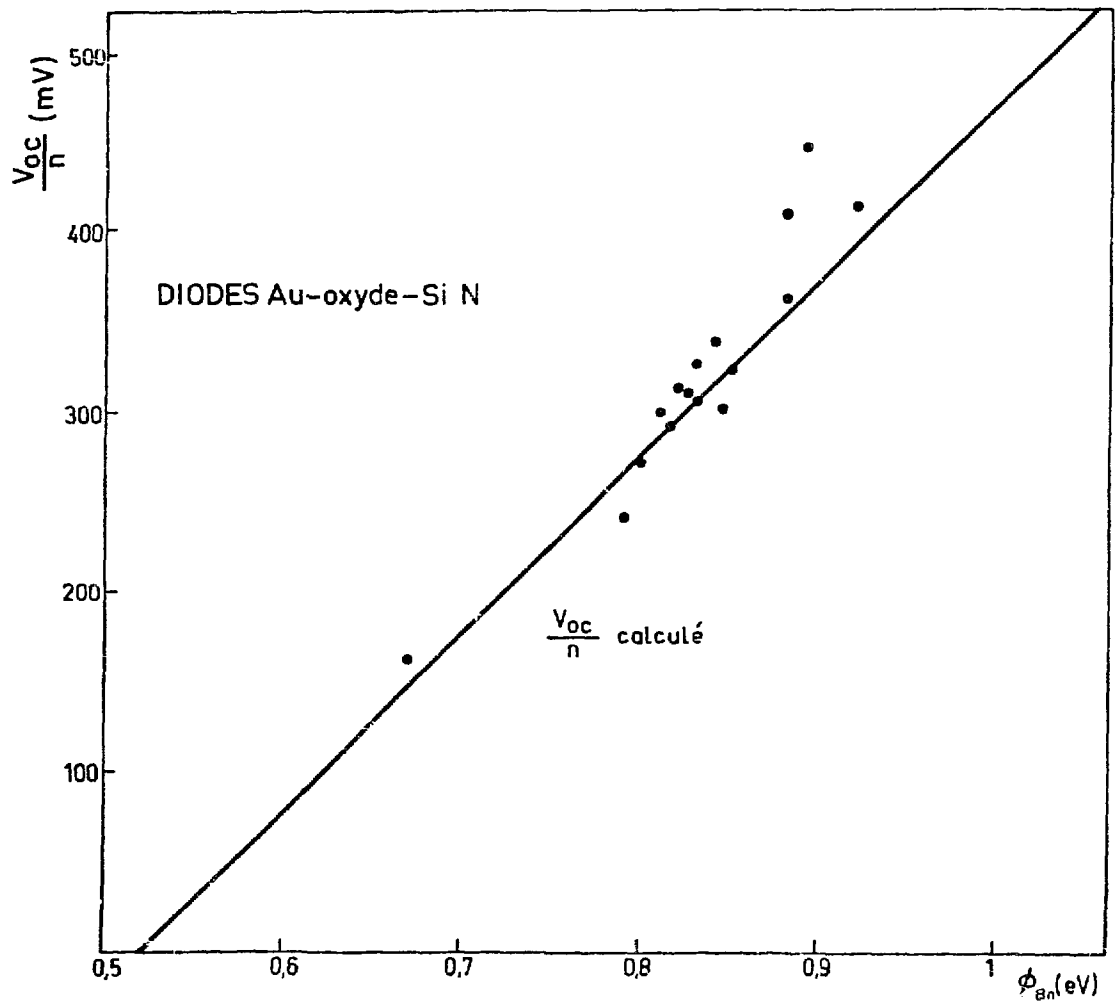


FIG. 1



F. 2



F. 13