

République Algérienne Démocratique Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen

Faculté de Technologie

Département de Génie Electrique et Electronique

Mémoire présenté par

Melle DJERIOUAT Khadidja

Pour obtenir le diplôme de magister en microélectronique



*Thème*

**Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à  
hétérojonctions : GaInP/GaAs**

Soutenu en

devant la commission d'examen

Président : Mr. BEREKSI REGUIG Fethi

Prof. Université de Tlemcen

Examineurs : Mr. ZERGA Abdellatif

MCA. Université de Tlemcen

Mr. KERAI Salim

MCB. Université de Tlemcen

Directeur: Mr. GHAFfour Kheir-Eddine

Prof. Université de Tlemcen

Année universitaire : 2010-2011

## REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué à l'unité de recherche et des matériaux renouvelables à l'université de **Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen**.

Tous mes remerciements à monsieur le professeur **GHAFFOUR Kheir-Eddine** pour m'avoir encadré, de la confiance qu'il m'a témoigné au cours de cette année et d'avoir dirigé mes travaux de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur **BEREKSI REGUIG Fethi**, professeur à l'université Abou-Bakr Belkaïd Tlemcen, de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à monsieur **ZERGA Abdellatif**, maître de conférences à l'université Abou-Bakr Belkaïd Tlemcen, qui a me soutenir malgré ses occupations, pour ses conseils et remarques qui ont fait avancer mes travaux et pour avoir accepté de jury ce travail et d'en être examinateur.

Je remercie vivement monsieur **KERAI Salim**, maître de conférences à l'université Abou-Bakr Belkaïd Tlemcen, membre de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement, tous les membres de la faculté de Technologie et l'URMER pour leurs encouragements sans oublier mes amies.

# DÉDICACE

*A mes chers parents*

*A toute ma famille*

*A ma sœur Nadjet*

*A ceux que j'aime*

## RÉSUMÉ :

La consommation d'énergie est nécessaire au développement social et économique. Ces médiocrités rappellent l'extrême importance de la maîtrise énergétique : savoir créer de l'énergie, savoir l'économiser aussi, il y a un compromis entre la production et la consommation et par suite il faut entrer dans une logique forte d'économies d'énergie et augmenter nettement la part des énergies renouvelables.

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue. Cette énergie électromagnétique est le plus souvent le rayonnement solaire.

Dans ce travail, nous avons réalisé une cellule solaire à hétérojonction à base des matériaux InGaP/GaAs dans le but d'optimiser le rendement en agissant sur quelques éléments constituant la cellule.

**Mots clés :** cellules solaires, silicium amorphe, Galium-Phosphore d'indium/Arséniure de Gallium.

## ABSTRACT

The consummation of energy is required for the development social and economic. These equilibrium necessities the most importance of the utilization of the energy: know how create energy and know economized this energy. There is a compromise between the production and the consummation.

Furthermore, everybody must have a fort logical in utilization of energy in the world.

The conversion photovoltaic is the transformation direct of the electromagnetic energy on electrical permanent energy. Even, this electromagnetic energy is the solar radiation.

In this work, we were realized a hetero junction solar cell InGaP/GaAs in the mean of optimization of its efficiency on action of the elements constructed the cell.

**Key words:**

Solar cell, selenium amorphous, Gallium-Phosphorus Indium/Arsenic of gallium

## ملخص:

إستهلاك الطاقة ضروري من أجل التقدم الإقتصادي و الإقتصادي، و هذا الإعتدال يتطلب ضرورة التمكن من الإستغلال الأمثل لهذه الطاقة: معرفة كيفية توليد هذه الطاقة و معرفة إستغلالها بطريقة إقتصادية أيضا يجب أن يكون هناك توازن بين إنتاج الطاقة و إستغلالها و بالتالي يجب أن يدخل الإنسان في منطق الإقتصاد في الطاقة الكهربائية و رفع أسهم الطاقات المتجددة.

تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية هي تحويل الطاقة الإلكترونيةمغناطيسية(طاقة الفوتونات الضوئية) إلى طاقة كهربائية (تيار مستمر)، هذه الطاقة الكهرومغناطيسية هي غالبا الأشعة الضوئية.

في هذه المذكرة، قمنا بإنجاز خلية شمسية من مادتي InGaP/GaAs بهدف تحسين مردود هذه الأخيرة مؤثرين على خصائص الخلية الشمسية.

**الكلمات الرئيسية:** خلايا شمسية، سيليسيوم عديم الشكل، كالسيوم، فوسفور الأندسيوم/أرسنيور القاليوم.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM [4].....	5
Figure 2 : Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM. Source NREL solar spectrum [4].....	5
Figure 3: le photovoltaïque dans le monde.....	7
Figure 4: Volume du marché mondial des modules photovoltaïques [5].....	8
Figure 5 : Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque [3].....	9
Figure 6: Mécanisme de la conversion photovoltaïque [8].....	10
Figure 7 : schéma d'une cellule solaire standard [11].....	14
Figure 8 : Schéma de principe des réflexions lumineuses sur une surface texturée. R est le coefficient de réflexion, T le coefficient de transmission et $T+R=1$ (l'absorption est négligée)[11].....	16
Figure 9 : Schéma équivalent d'une cellule solaire.....	18
Figure 10 : caractéristique I(V) d'une cellule solaire.....	20
Figure 11 : Les différentes technologies photovoltaïques.....	22
Figure I-1 :Diagramme des bandes d'une hétérojonction à équilibre.....	33
Figure I-2 : Diagramme de bande d'une hétérojonction en polarisation directe.....	33.
Figure I-3 : Schéma de la première cellule solaire à simple hétérojonction de l'entreprise Sanyo.....	34
Figure I-4 : champ et potentiel électriques à l'interface d'une hétérojonction Ge(n)-GaAs(p).....	38
Figure I-5 : structure d'une hétérojonction CuPc/PV [14].....	45
Figure II-1 : structure cristalline diamant [6].....	55
Figure II-2 : structure cristalline zinc-blende [6].....	55
Figure II-3 : structure cristalline wurtzite [6]. ....	56
Figure II-4 : Structure de bandes du silicium (transition indirecte) et de l'arséniure de gallium (transition directe).....	59
Figure II-5 : Evolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages des composés III-V [7].....	60
Figure II-6: (a)semiconducteur à gap direct, (b) semiconducteur à gap indirect.....	60
Figure II-7 : Concentration intrinsèque des porteurs pour différents semi-conducteurs en fonction de la température [8].....	64

Figure II-8 : Variation de la vitesse de dérive des électrons pour différents matériaux (Si, III-V, grand gap) en fonction du champ électrique [9].....	65
Figure II-9. Résistivité à température ambiante du silicium de type n ou p en fonction de la concentration des atomes donneurs ou accepteurs [11].....	66
Figure II-10 : valeur de la bande interdite du Si, Ge, et de le GaAs en fonction de la température [17].....	69
Figure III-1: Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl <sub>3</sub> .....	77
Figure III-2: Bâti d'épithaxie par jet moléculaire.....	78
Figure III-3 : Les différents types de réacteurs d'épithaxie en phase gazeuse [3].....	79
Figure III-4 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote.....	80
Figure III-5 : Schéma simplifié d'un implanteur ionique d'énergie d'accélération maximale de 200keV.....	81
Figure III-6 : Bâti de MOCVD classique.....	83
Figure III-7 : schéma d'un bâti GIR [14].....	87
Figure III-8 : Analyse MEB de la couche épithaxiée Si-p (100) a) vue de dessus b) vue de profil [18].....	89
Figure III-9: Equipement utilisé pour le dépôt, par rotation (spin-on) de la couche antireflet. [34] .....	93
Figure IV-1 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de l'épaisseur de l'émetteur.....	99
Figure IV-2 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction du dopage de l'émetteur.....	100
Figure IV-3: Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de l'épaisseur du substrat.....	101
Figure IV-4 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction du dopage du substrat.....	102
Figure IV-5 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de l'épaisseur du BSF.....	103
Figure IV-6 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de dopage du BSF.....	104
Figure IV-7 : Influence de la température sur la caractéristique I(V).....	105
Figure IV-8 : Structure de la cellule photovoltaïque InGaP /GaAs.....	106

Figure IV-9 : Maillage de la cellule solaire InGaP /GaAs.....	107
Figure IV-10 : La caractéristique I(V) de la cellule solaire InGaP /GaAs.....	108

## LISTE DES TABLEAUX

Tbleau 1 : Le coefficient d'absorption pour les semi-conducteurs les plus utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques.....	12
Tableau II-1: paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K.....	60
Tableau II-2 : Le coefficient de variation linéaire avec la température des matériaux binaires.....	68
Tableau II-3: Expression de la bande interdite en fonction de composition d'alliage à 300K.....	68
Tableau II-4: paramètres de la variation de la bande interdite en fonction de la température.....	69
Tableau II-5: La variation de la bande interdite en fonction de la température pour des alliages en accord de maille avec InP.....	69
Tableau VI-1: Influence de la couche antireflet sur les paramètres de la cellule solaire.....	109.
Tableau VI-2: Influence de la largeur du contact métallique sur les paramètres de la cellule solaire.....	109
Tableau VI-3: Influence du BSF sur les paramètres de la cellule solaire.....	110

# TABLE DES MATTIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	.....
Etat de l'art.....	4
Historique du photovoltaïque.....	6
I-Le photovoltaïque.....	8
I-1-Description de la cellule solaire .....	9
I-2-Principe physique de fonctionnement .....	9
a) <i>L'absorption de la lumière</i> .....	11
b) <i>Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement</i> .....	12
c) <i>La collecte des charges</i> .....	13
I-3-Architecture de la cellule photovoltaïque .....	13
I-4-Les principaux éléments dans la cellule.....	14
a) <i>La couche absorbante</i> .....	14
b) <i>La couche tampon</i> .....	14
c) <i>La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)</i> .....	15
d) <i>Texturation et Couche Anti-Reflét</i> .....	16
e) <i>Champ de Surface Arrière</i> .....	17
I-3-Modélisation de la cellule solaire .....	17
I-5-Comment caractériser une cellule solaire .....	20
a) <i>Réponse spectrale et cartographie en photo courant</i> .....	20
b) <i>Facteur de forme</i> .....	21
II-Les différentes technologies .....	21
II-1- La filière silicium en couches minces.....	23
II-1-1- <i>cellules en silicium amorphe</i> .....	23
II-1- 2- <i>cellules en silicium monocristallin</i> .....	23
II-1-3- <i>cellules en silicium polycristallin</i> .....	23
II-2- La filière CdTe .....	24
II-3- La filière chalcopyrite Cu-III-VII .....	24
III- Panneau solaire .....	25
III-1- Principe :.....	26
III-3-Evolution des prix des modules photovoltaïques.....	27
III-4 Effet de la température d'utilisation sur le module photovoltaïque .....	27
Conclusion.....	28

Références bibliographiques.....	29
Chapitre I : Etude des cellules solaires à hétérojonctions .....	30
Introduction.....	31
I-Définition de l' hétérojonction .....	32
II-Historique de la première cellule à hétérojonction .....	33
III-Fonctionnement physique d'une hétérojonction .....	35
✚ <i>Hétérojonction à l'équilibre thermodynamique</i> .....	35
✚ <i>Calcul du champ, potentiel, W(largeur de la ZCE) et la capacité différentielle</i> <i>C</i> .....	36
III-Etude de quelques cellules solaires à hétérojonctions.....	39
III-1- Les cellules à base de c-Si ou mc-Si .....	39
✚ <i>Cellules à hétérojonctions a-Si:H / c-Si</i> .....	39
✚ <i>Cellules à hétérojonctions a-Si:H / c-Si et contacts en face arrière</i> .....	42
III-2- les cellules en couches minces silicium amorphe.....	43
III-3- les cellules en couches minces de la famille des chalcopyrites.....	44
III-4- les multi-jonctions en semiconducteurs III-V (GaAs, AlGaAs, InGaAsP etc.) .....	44
✚ <i>Cellule à hétérojonction à dopage modulé GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As</i> .....	44
✚ III-5- Les cellules solaires organiques .....	45
✚ III-6- Les cellules solaires couches minces polycristallines .....	45
a) <i>Structures bicouches à base de petites molécules</i> .....	46
b) <i>Hétérojonction à base de polymère et C60</i> .....	48
c) <i>Hétérojonction tout polymère</i> .....	49
Conclusion .....	50
Références bibliographiques .....	51
Chapitre II : L'état de l'art du matériau.....	53
Introduction.....	54
I-Structure cristalline des semiconducteurs .....	55
II-Les différents types des semiconducteurs .....	56
II-1 Semi-conducteur intrinsèque .....	56
II-1-2 <i>Température intrinsèque</i> .....	57
II-2 Semiconducteur extrinsèque .....	57
II-2-1 <i>semiconducteur dopé n</i> .....	57
II-2-2 <i>semi-conducteur dopé p</i> .....	57
II-2-3 <i>Semi-conducteur compensé</i> .....	58

II-3 Loi d'action de masse .....	58
III-Propriétés optiques et électriques .....	58
III-1 Gap direct ou indirect .....	60
III-2 Recombinaison et la durée de vie des porteurs libres .....	61
III-3 Densité de porteurs intrinsèques .....	63
III-4 Mobilité des porteurs, vitesse des porteurs .....	64
III-5 Conductivité en fonction de la température .....	65
III-6 Résistivité en fonction du dopage .....	66
VI- La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semiconducteurs $AB_xC_{1-x}$ .....	67
VI-1 Le paramètre du réseau.....	67
VI-2 L'énergie de bande interdite.....	67
VI-1-1 Le système GaAs .....	61
VI-1-2 Le système GaInP .....	61
Conclusion.....	71
Références bibliographiques .....	72
Chapitre III : Procédé de fabrication d'une cellule solaire photovoltaïque .....	74
Introduction.....	75
I- Les principales étapes nécessaires à la fabrication d'une cellule solaire en silicium.....	75
I-1 Purification du silicium .....	75
I-1-1 Sources du Silicium .....	75
I-1-2 Pureté chimique requise .....	76
I-1-3 Purification du silicium .....	76
I-2 L'épitaxie .....	77
I-2-1 L'épitaxie par jet moléculaire .....	77
I-2-2 L'épitaxie en phase vapeur .....	78
I-2-3 L'épitaxie en phase liquide .....	79
I-2-4 Epitaxie sélective .....	79
I-3 le dopage.....	80
I-3-1 La diffusion .....	80
I-3-2- Implantation ionique .....	80
I-4 L'oxydation .....	81
I-5- Les dépôts.....	82
I-5-1- La technique Sol-Gel .....	82

I-5-2	<i>La technique de dépôt par organométalliques</i>	83
I-5-3	<i>L'ablation LASER</i>	84
I-5-4	<i>La pulvérisation cathodique</i>	84
I-6	Techniques de gravure	85
I-6 -1	<i>La gravure humide</i>	85
I-6 -2	<i>Gravure ionique réactive</i>	86
I-6 -3	<i>Pulvérisation</i>	87
I-7	Photolithographie	87
I-7-1	<i>Le procédé "lift-off"</i>	88
II	Procédé de fabrication d'une cellule solaire au Si-c	88
II-1	Traitement de la surface des plaquettes de silicium cristallin	88
II-1-1	<i>Texturation</i>	89
II-2	Formation de la jonction n+/p et de la structure n+/pp+	89
II-2.1	<i>Procédé de sérigraphie</i>	90
II-2.2	<i>Procédé de pulvérisation chimique (spray)</i>	90
II-2.3	<i>Formation de la jonction parasite</i>	90
II-3	Isolation de la jonction parasi	91
II-3-1	<i>Gravure plasm</i>	91
II-4	Passivation de la surface et des joints de grains	91
II-4-1	<i>Passivation de la surface</i>	91
II-4-2	<i>Passivation des joints de grains</i>	91
II-5	Métallisation : dépôt de la grille collectrice et du contact de base	92
II-5-1	<i>Dépôt de la grille collectrice</i>	92
II-5-2	<i>Dépôt du contact arrière</i>	92
II-6	Dépôt de la couche antireflet	93
II-6-1	<i>Matériaux de la couche antireflet</i>	93
	Conclusion	94
	Références bibliographiques	95
Chapitre IV : Simulation des cellules photovoltaïques à hétérojonctions		
	GaInP/GaAs	97
	Introduction	98
I	Première partie : Simulation par Afors-het	98
➤	Influence de l'épaisseur de l'émetteur	99
➤	Influence du dopage de l'émetteur	100

➤ Influence de l'épaisseur de la base .....	101
➤ Influence du dopage de la base .....	102
➤ Influence de l'épaisseur du BSF .....	103
➤ Influence du dopage du BSF.....	104
➤ Effet de la température sur la caractéristique I(V)..	105
II-Deuxième partie: Simulation par Silvac.....	105
✚ L'effet de la couche anti reflet .....	108
✚ Effet de la largeur du contact métallique .....	109
✚ Effet du BSF .....	110
Conclusion .....	110
<i>Conclusion et perspectives</i> .....	111
ANEX A .....	113
ANEX B.....	114

## INTRODUCTION GENERALE:

Depuis le début du xx<sup>e</sup> siècle, la consommation énergétique mondiale est en très forte croissance dans toutes les régions du monde. Il semble que tendanciellement, les consommations d'énergie vont continuer à augmenter, sous l'effet de la croissance économique d'une part, et de l'augmentation de la consommation d'électricité par habitant d'autre part. Actuellement, la production de l'énergie domestique et dans l'industrie est basée, en grande partie, sur une ressource limitée: le pétrole. Les sources du pétrole deviennent de plus en plus rares, pendant que les demandes énergétiques du monde s'élèvent continuellement. Il est estimé que les réserves mondiales seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas radicalement modifiée, et au maximum vers 2100 si des efforts sont produits sur la production et la consommation. Etant donné que cette forme d'énergie couvre une grosse partie de la production énergétique actuelle, il s'avère nécessaire de trouver une autre solution pour prendre le relais, la contrainte imposée est d'utiliser une source d'énergie économique et peu polluante car la protection de l'environnement est devenue un point important [1].

La recherche des ressources d'énergie alternatives est devenue donc une question cruciale de nos jours. Beaucoup de recherches scientifiques ont été menées, non seulement, dans le domaine de la production d'énergie nucléaire, mais également dans le secteur des sources d'énergie illimitées, telles que la production d'électricité par le vent et la transformation d'énergie solaire. Dans ce dernier cas, la conception, l'optimisation et la réalisation des systèmes photovoltaïques sont des problèmes d'actualité puisqu'ils conduisent sûrement à une meilleure exploitation de l'énergie solaire [2].

La recherche est très active dans le domaine du solaire photovoltaïque. Les prix diminuent constamment et les rendements progressent.

En 20 ans, les rendements sont passés de 15% à 36% dans les laboratoires. Ce dernier chiffre serait celui atteint sur Terre par les cellules solaires utilisées par les robots martiens. Les rendements des systèmes disponibles commercialement sont quant à eux passés de 5% à plus de 20% [3].

L'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque nécessite l'amélioration des mécanismes mis en jeu dans le processus de fabrication en faisant un bon choix pour la structure de la cellule.

L'objectif principal de cette thèse est d'optimiser le rendement d'une cellule solaire à hétérojonction à base de GaInP/GaAs qui est limité par les multiples pertes qui se produisent dans cette cellule et en particulier celles relatives aux photons et aux porteurs. Au début de notre travail, nous avons voulu faire une synthèse de l'état de l'art sur le photovoltaïque dans le monde. Ainsi, le chapitre II est consacré à l'étude d'une hétérojonction et de quelques cellules solaires à hétérojonction ensuite le troisième chapitre concerne l'étude des matériaux constituant les cellules solaires et les procédés technologiques de fabrication. Dans le quatrième chapitre, nous avons choisi un modèle d'une cellule solaire et nous avons fait la simulation du rendement en utilisant deux logiciels AFORS HET et SILVACO.

Etat de l'art

## Etat de l'art

### Introduction :

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1367 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre (pour une distance moyenne Terre-soleil de 150 Millions de km), c'est ce que l'on appelle la constante solaire égale à  $1367\text{W/m}^2$ .

La part d'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à traverser. Celle-ci est caractérisée par le nombre de masse d'air AM.

Le rayonnement qui atteint le niveau de la mer à midi dans un ciel clair est de  $1000\text{W/m}^2$  et est décrit en tant que rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1). Lorsque le soleil se déplace plus bas dans le ciel, la lumière traverse une plus grande épaisseur d'air, perdant plus d'énergie. Puisque le soleil n'est au zénith que durant peu de temps, la masse d'air est donc plus grande en permanence et l'énergie disponible est donc inférieure à  $1000\text{W/m}^2$ . Les scientifiques ont donné un nom au spectre standard de la lumière du soleil sur la surface de la terre : AM1.5G ou AM1.5D.

Le nombre "1.5" indique que le parcours de la lumière dans l'atmosphère est 1.5 fois supérieur au parcours le plus court du soleil, c'est-à-dire lorsqu'il est au zénith (correspondant à une inclinaison du soleil de  $45^\circ$  par rapport au zénith).

Le « G » représente le rayonnement "global" incluant rayonnement direct et rayonnement diffus. Le rayonnement diffus concerne tout le rayonnement dont la trajectoire entre le soleil et le point d'observation n'est pas géométriquement rectiligne et qui est dispersé ou réfléchi par l'atmosphère ou bien le sol. En considérant ceci, on obtient une référence du spectre global AM1.5G avec une puissance de  $1000\text{W/m}^2$ , et la lettre « D » tient compte seulement du rayonnement direct.

*Normalisation* : Les conditions standards de qualification des modules photovoltaïques sont : un spectre AM1.5 sous un éclairage de  $1000\text{W/m}^2$  et une température de  $25^\circ\text{C}$ .

L'irradiation solaire dépend :

- de l'orientation et l'inclinaison de la surface,
- de la latitude du lieu et son degré de pollution,
- de la période de l'année,
- de l'instant considéré dans la journée,

- de la nature des couches nuageuses.

La combinaison de tous ces paramètres produit la variabilité dans l'espace et le temps de l'irradiation journalière.

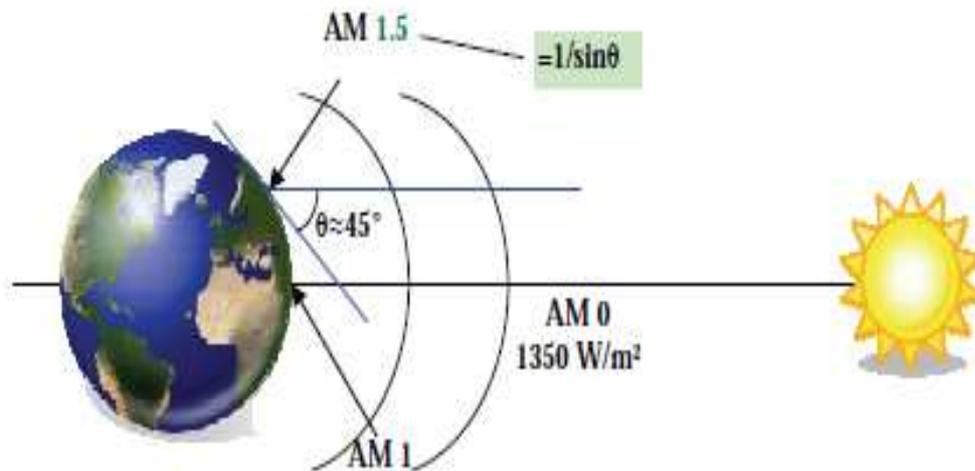
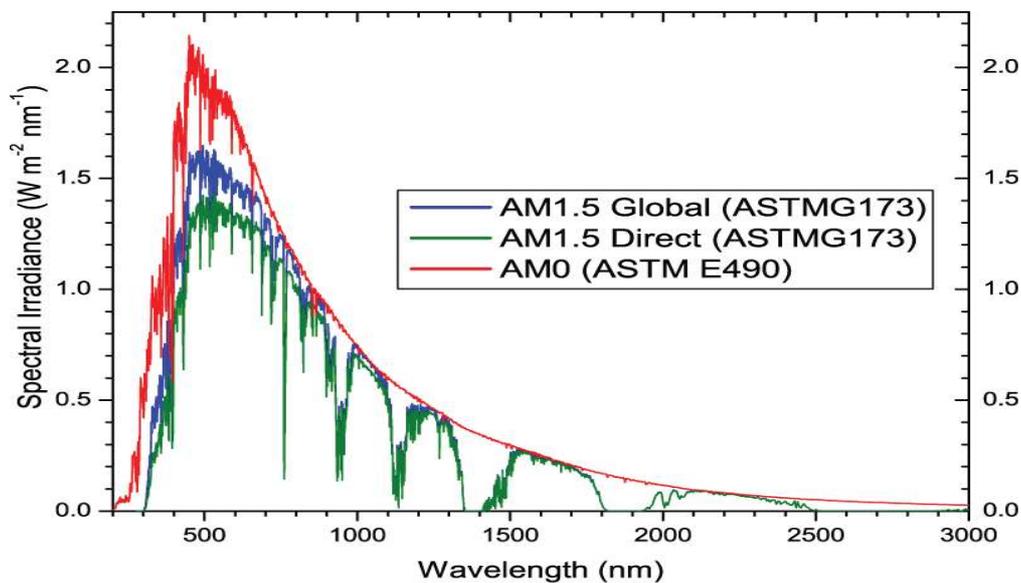


Figure I-1 : Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM [4].



FigureI- 2 : Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM.

Source NREL solar spectrum [4].

### Historique du photovoltaïque :

C'est en 1839 qu'Edmond Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide. En 1873 Willoughby Smith découvre la photoconductivité du sélénium, et en 1875, Werner Von Siemens expose devant

l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semiconducteurs, en 1877 W.G. Adams et R.E. Day développent une jonction solide à base de sélénium dont le rendement était de l'ordre de 1%. Cependant, la première véritable vision de l'énergie photovoltaïque est due à Charles Fritts, qui, en reprenant les travaux d'Adams et Day, a cherché à établir un développement industriel des cellules au sélénium. Fritts pensait pouvoir faire concurrence aux technologies de production électrique naissantes de l'époque, sa vision était que chaque bâtiment pouvait être équipé de cellules solaires et être indépendant de la distribution centralisée. Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = h \cdot c / \lambda$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  sa longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein le prix Nobel en 1905.

En 1954, Carl Fuller, au sein des laboratoires de la société Bell, cherchait à améliorer les diodes au silicium en y introduisant certains dopants. Son collègue Gerald Pearson eut l'idée de mesurer le courant produit sous illumination par les diodes de Fuller. A la surprise générale, un courant important fut observé. Ce fut le début d'un véritable projet de cellules solaires au sein de la société Bell où un rendement de 6 % fut rapidement démontré. 1954 est aussi le début des cellules en couches minces basées sur des diodes Schottky avec le CdS. A cause de leur prix élevé, la seule véritable, mais très importante, application pour les premières cellules solaires a été dans le domaine spatial qui fut le terrain de développement du photovoltaïque jusqu'au début des années 70. 1958 voit le lancement de plusieurs satellites équipés de systèmes photovoltaïques. La forte pression du programme spatial engendre des progrès très rapides en termes de rendement des cellules. De 8 % en 1957, et 9 % en 1958, on atteint 10 % en 1959 pour arriver à 14 % en 1960. Les années 60 voient un ralentissement de l'évolution du rendement des cellules au silicium mais des progrès rapides en ce qui concerne les cellules à base de CdS.

Cependant, au cours des années 80, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et même est devenue familière des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance y faisant appel : montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et réfrigérateurs solaires.

## 10 filiales, 40 distributeurs, 80 pays



Figure I-3: le photovoltaïque dans le monde.

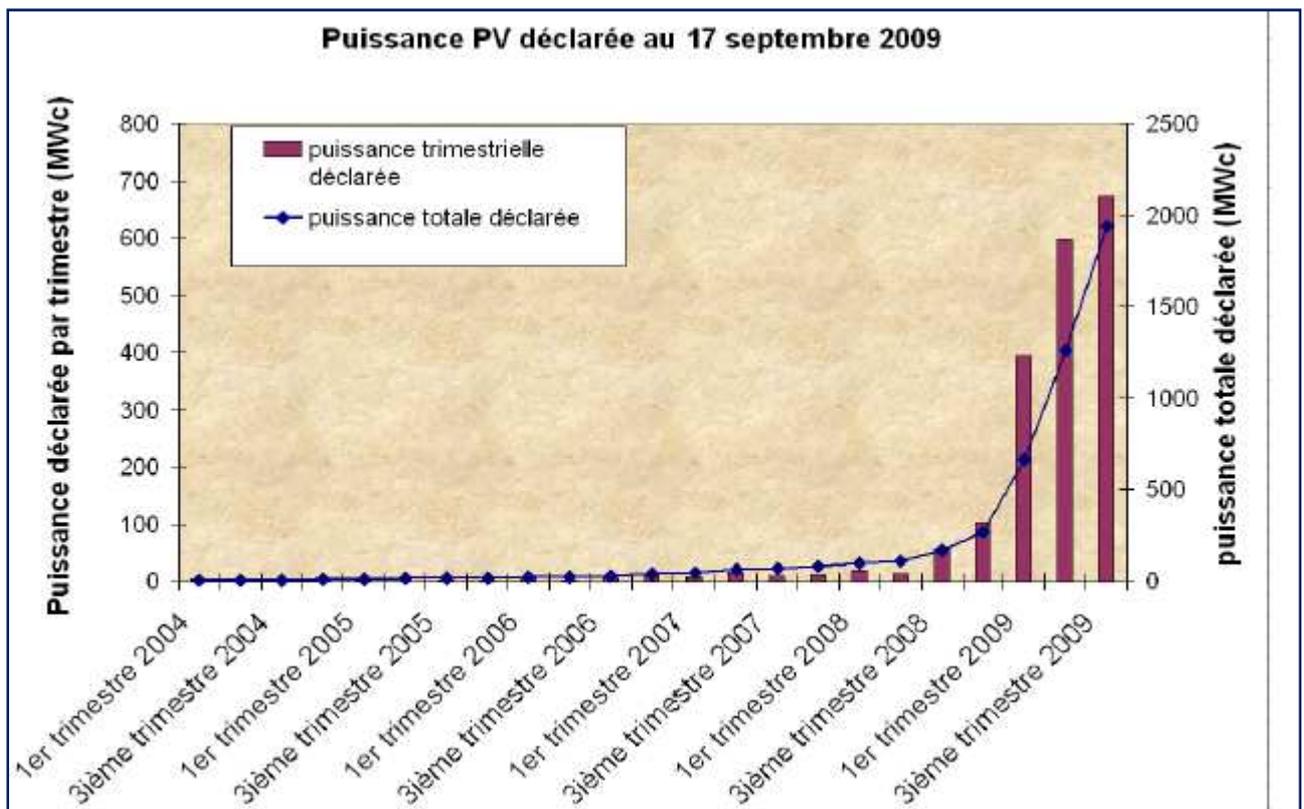


Figure I-4: Volume du marché mondial des modules photovoltaïques [5]

## **I- Le photovoltaïque :**

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue. Cette énergie électromagnétique est le plus souvent le rayonnement solaire. En ce sens, l'énergie photovoltaïque utilise la fusion nucléaire.

Pour des applications photovoltaïques, c'est le nombre de photons par unité de longueur d'onde qui est réellement utile puisque ce sont les photons qui créent des paires électron-trou. Par exemple, avec un rendement quantique de 1, chaque photon crée une paire électron-trou. Par conséquent, le nombre de photons en fonction de la longueur d'onde est l'information pratique à connaître dans les applications photovoltaïques. En utilisant la formule de Planck, on déduit de l'irradiance (une énergie par unité de surface et de longueur d'onde) ce nombre de photons. On obtient alors le graphique 1.5. La longueur d'onde correspondant au maximum de photons est de l'ordre de 650 nm – 670 nm. Le nombre total de photons sur la plage « utile » 300 nm – 1107 nm est d'environ  $2,72 \cdot 10^{21}$ .

La plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semiconducteurs (amorphes ou cristallins, alliages ou pas) pour transformer un photon en une paire électron-trou. Si l'on utilise un seul matériau semiconducteur (simple jonction), il y a un compromis entre le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) et l'énergie délivrée par photon. Un matériau avec un gap important absorbe moins de photons car il a une longueur d'onde de coupure plus petite.

Le courant est donc plus faible. Un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais a une tension plus faible. En effet, les paires électron-trou créées thermalisent très vite à l'énergie égale à la bande interdite  $E_g$  du semiconducteur. Ce compromis a été quantifié par Shockley et Queisser [6]. Le graphique 1.6 est le résultat de leurs calculs. Avec un seul matériau et sans technologies « exotiques » le rendement de conversion maximal est de 31 % pour un gap d'environ 1,4 eV. Le gap du silicium cristallin n'est pas très loin de cet optimum, avec 1,12 eV le maximum théorique accessible pour une simple jonction en c-Si est d'environ 29 % [7].

### **I-1-Description de la cellule solaire :**

Un cristal semi-conducteur dopé P est recouvert d'une zone très mince dopée N et d'épaisseur  $e$  égale à quelques millièmes de mm. Entre les deux zones se trouve une jonction. La zone N est couverte par une grille métallique qui sert de cathode **k** tandis qu'une plaque métallique **a** recouvre l'autre face du cristal et joue le rôle d'anode. L'épaisseur totale du cristal est de

l'ordre du mm. Un rayon lumineux qui frappe le dispositif peut pénétrer dans le cristal au travers de la grille et provoquer l'apparition d'une tension entre la cathode et l'anode.

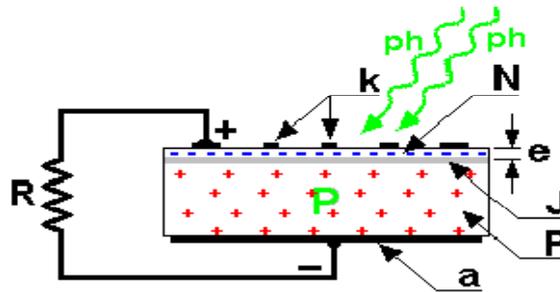


Figure I-5 : Vue en coupe d'une cellule photovoltaïque [3].

### I-2-Principe physique de fonctionnement :

La figure suivante résume les mécanismes essentiels mis en jeu, lors du processus de la conversion photovoltaïque :

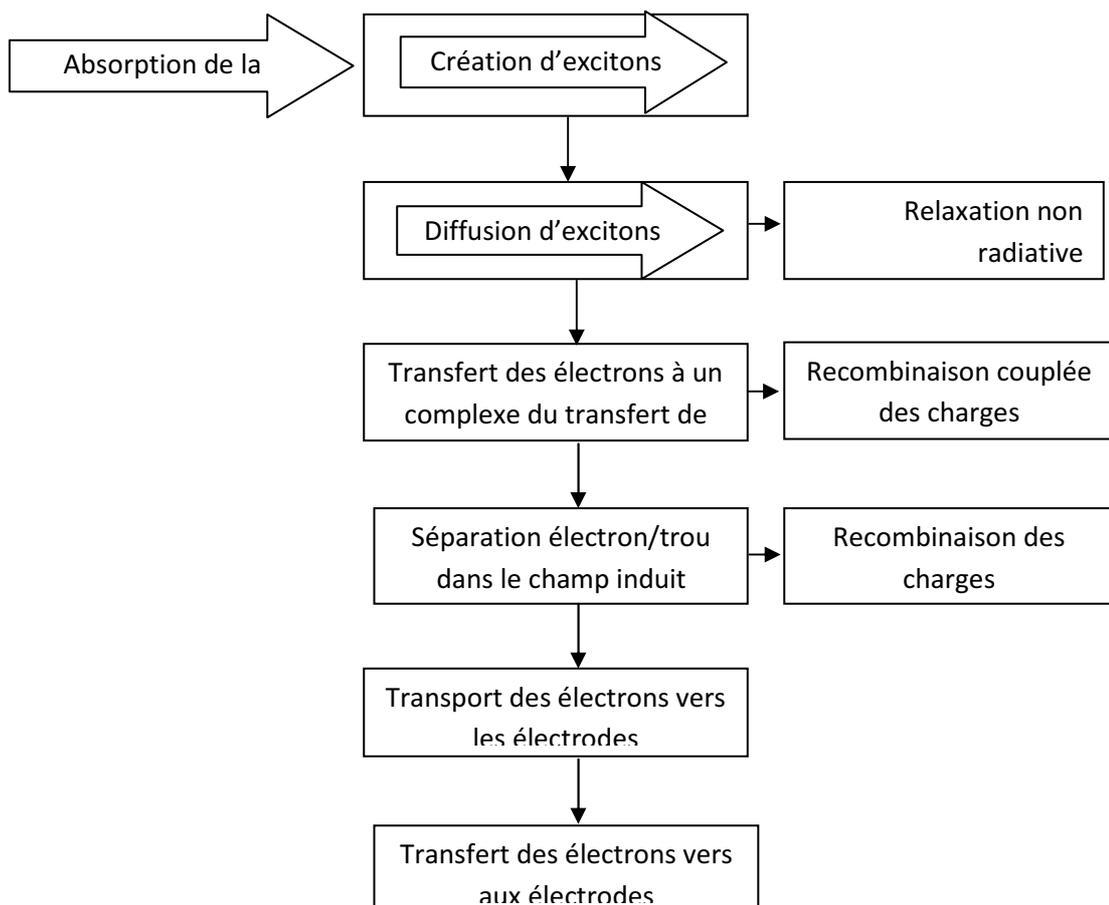


Figure4 : Mécanisme de la conversion photovoltaïque [8].

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est

absorbé par le matériau, il passe une partie de son énergie par collision à un électron l'arrachant littéralement de la matière. Ce dernier étant précédemment à un niveau d'énergie inférieur où il était dans un état stable passe alors vers un niveau d'énergie supérieur, créant un déséquilibre électrique dans la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique.

Généralement, la paire électron-trou revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique [9].

L'énergie produite par l'absorption d'un photon dans un matériau se traduit du point de vue électrique par la création d'une paire électron-trou. Cette réaction entraîne une différence de répartition des charges créant ainsi une différence de potentiel électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Le fait d'avoir associé deux types de matériaux pour créer une jonction permet de pouvoir récupérer les charges avant que ces dernières ne se soient recombinées dans le matériau qui redevient alors neutre. La présence de la jonction PN permet ainsi de maintenir une circulation de courant jusqu'à ses bornes. Le nombre de photons par unité de longueur d'onde est une donnée à connaître pour les applications photovoltaïques pour estimer l'énergie totale disponible.

La plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau. Cependant, selon le matériau utilisé, le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) diffère. En effet, chaque matériau possède son propre gap énergétique (bande d'énergie interdite). Tout photon possédant une énergie inférieure à ce gap et arrivant à la surface du matériau n'aura pas assez d'énergie pour arracher un électron au matériau même s'il entre en collision avec un. Le courant produit par un capteur PV est donc beaucoup plus faible que la quantité de photons arrivant sur le matériau car plusieurs conditions doivent être réunies pour que réellement l'énergie d'un photon se traduise en courant (compatibilité du matériau avec les longueurs d'ondes du spectre solaire, énergie des photons à leur arrivée sur le matériau, probabilité de rencontre d'un photon avec un électron, incidence du rayonnement, épaisseur du matériau, ...). De plus, un autre compromis doit être fait par le concepteur de capteurs PV. Si le gap du matériau est grand, peu de photons auront assez d'énergie pour créer du courant mais aux bornes de la cellule, la tension en circuit ouvert sera grande et facilitera d'autant plus l'exploitation de l'énergie électrique. A l'inverse, un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais présente une tension plus faible à ses bornes [10].

Les cellules photovoltaïques effectuent « la transformation directe d'une énergie électromagnétique (lumière) en énergie électrique de type continu directement utilisable » en trois étapes :

- \_ L'absorption de la lumière dans le matériau
- \_ Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement
- \_ La collecte des charges

**a) L'absorption de la lumière :**

La lumière se compose de photons. Ceux-ci peuvent pénétrer dans certaines matières, et même passer au travers. Plus généralement, un rayon lumineux qui arrive sur un solide peut subir principalement trois événements optiques qui sont :

- la réflexion, auquel cas la lumière est renvoyée par la surface de l'objet
- la transmission, où cette fois la lumière traverse l'objet
- l'absorption, où ici la lumière pénètre dans l'objet et n'en ressort pas, l'énergie est restituée sous une autre forme, à savoir généralement sous forme thermique.

Quand un matériau absorbe de la lumière, l'énergie subit une loi exponentielle, car la part qui reste à absorber diminue au fur et à mesure que l'on pénètre dans la matière, si  $E_{Inc}$  est l'énergie incidente, l'énergie restante s'écrit :

$$E = E_{inc} \star \exp(-\alpha d)$$

Donc l'énergie absorbée dans l'épaisseur \*d\* est égale à :

$$E_{abs} = E_{inc} - E_{inc} \exp(-\alpha d) = E_{inc}[1 - \exp(-\alpha d)]$$

$\alpha$  : coefficient d'absorption, dépend du matériau et de la longueur d'onde de l'énergie incidente. Il s'exprime en  $cm^{-1}$ , l'épaisseur 'd' exprimée en cm

Matériaux	$\alpha [cm^{-1}]$
Silicium cristallin	$4,5.10^3$
Silicium amorphe	$2,4.10^4$
GaAs	$5,4.10^4$

Le coefficient d'absorption pour les semi-conducteurs les plus utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

Les matériaux doivent présenter un spectre d'absorption épousant au mieux le spectre d'émission du soleil. L'association de plusieurs polymères et/ou de molécules est l'un des moyens aujourd'hui mis en œuvre pour étendre le spectre d'absorption des cellules. Par ailleurs, la mobilité des charges dans les polymères semi-conducteurs étant plus faible que celle mesurée dans les matériaux inorganiques cristallins ou poly-cristallins, l'épaisseur des films organiques ne doit pas excéder une centaine de nanomètres afin de s'affranchir du piégeage des charges photo-générées. Cela n'a pas d'incidence sur les capacités d'absorption optique de la cellule car les matériaux organiques ont un coefficient d'absorption très élevé.

***b) Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement :***

Tout solide est constitué d'atomes qui comprennent un noyau et un ensemble d'électrons gravitant autour. Les photons absorbés vont tout simplement transférer leur énergie aux électrons périphériques (les plus éloignés du noyau), leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. Ces électrons libérés sont susceptibles de produire un courant si l'on les attire ensuite vers l'extérieur. En régime permanent, l'électron libéré laisse un trou qui se traduit par une charge positive. Si cet électron est attiré en dehors, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant à nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite. On génère ainsi une circulation de charges élémentaires, d'électrons dans un sens, et de trous dans l'autre sens ; ce qui donne un courant électrique : ce phénomène physique, dit : la photoconductivité, est spécifique aux semi-conducteurs car il comporte des électrons libérables ; un seuil d'énergie minimum nécessaire à cette « libération » des électrons par les photons, si ce seuil dépend du matériau, c'est tout simplement parce que la structure électronique est différente pour chaque type d'atomes et donc les énergies mises en jeu également.

***c) La collecte des charges :***

Le comportement des porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les régions électriquement neutres « n » et « p », les photoporteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photoporteurs contribuent au courant par leur diffusion, il se crée un courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires (e-h) créées par les photons sont dissociées par le champ électrique interne (jonction), l'électron est propulsé vers la région de type « n » et le trou vers la région de type « p ». Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération.

### I-3-Architecture de la cellule photovoltaïque :

Les premières cellules solaires c-Si réalisées dans les années 1950 utilisaient des substrats de type n (dopés Phosphore). À cette époque, leur première application n'était pas terrestre, mais spatiale, pour l'alimentation de satellites. Les substrats de type p se révélant plus résistants aux radiations, les cellules PV ont ensuite été développées sur du c-Si dopé Bore. Ces premières cellules étaient seulement constituées d'une jonction diffusée (émetteur) et d'un contact ohmique. Par rapport à ces simples photodiodes, l'architecture des cellules PV a ensuite rapidement évolué, et abouti à une architecture dite « standard » schématisée sur la Figure I-5.

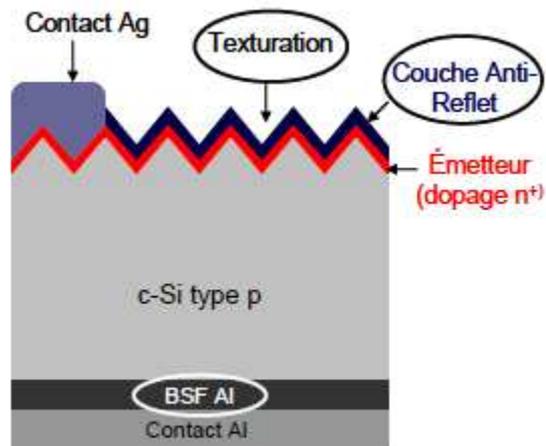


Figure I-5 : schéma d'une cellule solaire standard [11].

### I-4-Les principaux éléments dans la cellule:

- le substrat : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- un contact ohmique inférieur
- une couche absorbante
- une couche tampon
- un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO
- un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al

A ceci est parfois ajoutée une couche antireflet (MgF<sub>2</sub>). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières.

**a) La couche absorbante :**

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1-1,7 eV.

**b) La couche tampon :**

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par:

- l'inadaptation des bandes interdites
- les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains

De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante.
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains

**c) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) :**

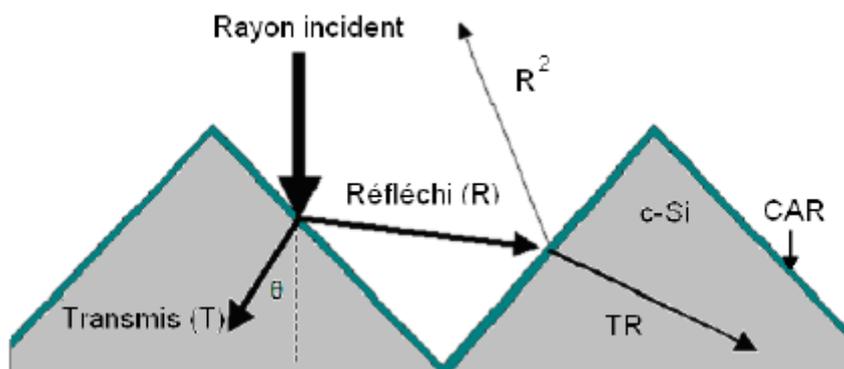
Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80%. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de leur alliage ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO puis une couche dopée de ZnOAl ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon plus épaisse.

A la différence des dispositifs réalisés pour la microélectronique, la totalité du substrat de silicium cristallin est utilisé. Ces substrats (wafers) sont découpés à la scie à fil dans des lingots cristallisés selon différents procédés (CZ, FZ, Block-cast). Une épaisseur de 80 µm suffit théoriquement pour que la quasi-totalité des photons soit absorbée. Cependant les

techniques actuelles de découpe de wafers ne permettent pas d'atteindre des épaisseurs inférieures à 100  $\mu\text{m}$ . De plus, la réduction des épaisseurs fragilise les plaques et augmente le taux de casse tout au long du procédé de fabrication (cellules et modules). Les substrats multicristallins les plus utilisés au niveau industriel ont une forme carrée d'approximativement 15 cm de côté, alors que pour le monocristallin c'est la forme pseudocarrée de 12.5 cm de côté qui est la plus répandue. Trois grandes avancées technologiques, montrées sur la Figure 5, ont permis l'augmentation du rendement des cellules PV. Il s'agit de la texturation de surface, de l'usage d'une couche antireflet ainsi que celle d'un champ de surface arrière (Back Surface Field BSF).

**d) Texturation et Couche Anti-Reflet :**

L'utilisation d'une structuration de la surface avant (texturation), alliée à une couche antireflet, permet de réduire drastiquement la réflexion du rayonnement incident. Le procédé de texturation consiste à créer un relief micrométrique à la surface du wafer de silicium. La forme généralement pyramidale du relief multiplie les réflexions et donc les chances pour la lumière de pénétrer dans le matériau. En effet, le rayonnement incident est constitué de longueurs d'onde inférieures aux dimensions des structures réalisées (quelques  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas d'une double réflexion, le coefficient de réflexion total devient  $R^2$ , ce qui entraîne une baisse de la réflexion totale de cette surface. Les techniques industrielles de texturation se font le plus souvent par voie chimique alcaline (KOH, NaOH, TMAH). Cependant, les voies acide et sèche font l'objet d'un intérêt croissant en particulier pour les matériaux multi-cristallins [11].



**Figure I- 6 : Schéma de principe des réflexions lumineuses sur une surface texturée. R est le coefficient de réflexion, T le coefficient de transmission et  $T+R=1$  (l'absorption est négligée)[11].**

Une couche antireflet déposée sur la face avant des cellules aide à améliorer le confinement optique. La CAR permet d'adapter l'indice optique entre le milieu extérieur et le semiconducteur, et ainsi minimiser les réflexions. Pour cela, il est nécessaire que cette couche possède un indice de réfraction ( $n_{CAR}$ ) ainsi qu'une épaisseur ( $e_{CAR}$ ) adaptés au milieu extérieur d'indice  $n_{ext}$ .

#### *e) Champ de Surface Arrière :*

En face arrière des cellules c-Si standard, il est nécessaire de contacter la base à l'aide d'un contact métallique. Au contact, la vitesse de recombinaison de surface atteint des valeurs très élevées qui diminuent le rendement des dispositifs. Pour réduire le taux de recombinaison sur cette face arrière, il est possible de diminuer les défauts d'interface ou d'éloigner un des types de porteurs. L'efficacité d'un champ répulsif en face arrière a été d'abord démontrée par la réalisation d'un gradient de dopage. La jonction formée éloigne les porteurs minoritaires de la face arrière, et diminue les recombinaisons au contact.

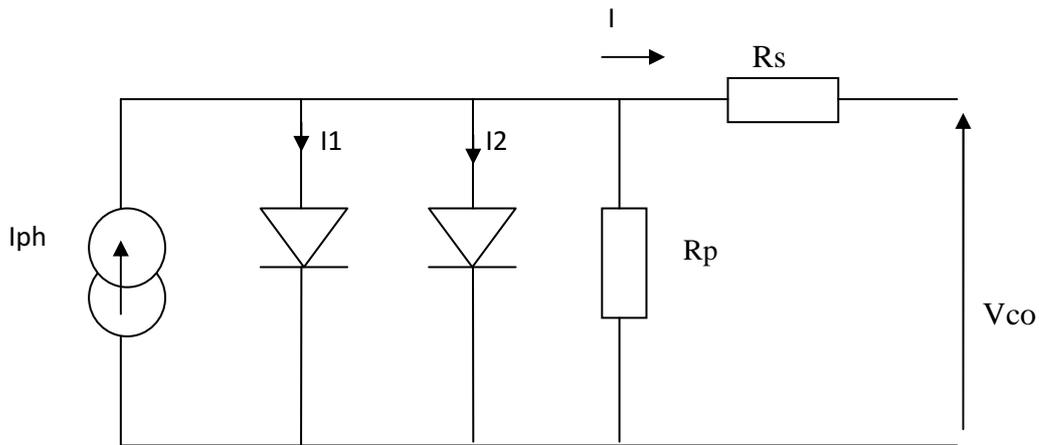
Dans le cas des cellules standard sur c-Si de type p, la technique la plus répandue au niveau industrielle

Pendant la réalisation du BSF Aluminium, des phénomènes de passivation des défauts volumiques (gettering) peuvent également apparaître. Cette étape technologique agit donc doublement sur la longueur de diffusion des porteurs, en diminuant à la fois les recombinaisons volumiques et surfaciques.

Les meilleurs rendements atteints par les cellules standards fabriquées industriellement sont de l'ordre de 15 à 16% aussi bien sur c-Si monocristallin que multicristallin. Les modules fabriqués à l'aide de ces cellules montrent donc des performances légèrement inférieures à ces valeurs, de l'ordre de 14% en moyenne [11].

### **I-3-Modélisation de la cellule solaire :**

La technique la plus importante pour caractériser une cellule solaire photovoltaïque est sa caractéristique courant-tension sous éclairement. Cette dernière permet de calculer la puissance fournie par la cellule et son rendement de conversion. Le circuit électrique équivalent d'une cellule p-i-n est représenté sur la suivante :



**Figure I-7 : Schéma équivalent d'une cellule solaire.**

Il est possible dans la plupart des cas, de modéliser une cellule solaire à l'obscurité par un schéma électrique équivalent comprenant deux diodes D1 et D2 en parallèle. La première diode correspond aux phénomènes de diffusion dans les zones neutres (base et émetteur). La seconde diode permet de modéliser la génération / recombinaison et les effets tunnels dans la zone de charge d'espace (ZCE).  $I_{s1}$  et  $I_{s1}$  sont les courants de saturation de chaque diode. Les courants de fuite, pouvant exister sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur, sont modélisés par une résistance parallèle  $R_p$  qui doit être la plus élevée possible, le seul moyen de déterminer  $R_p$  est de calculer la pente de la courbe  $I-V$  dans la région où la diode est en polarisation inverse. Comme la pente est faible, l'imprécision de cette démarche est assez grande. Possiblement qu'une mesure directe de la résistance interne d'une cellule dans l'obscurité avec un ohmmètre et que plusieurs série de mesure  $I-V$  à éclairage variable nous aurait donné plus d'information sur cette résistance. Une résistance série  $R_s$  modélise les pertes résistives dans la structure (base et émetteur), les résistances de contact aux interfaces métal / semiconducteur et celles du métal à proprement parler.

Pour modéliser le courant photogénéré sous éclairage, il suffit d'ajouter une source de courant inverse en parallèle des diodes. On peut noter que pour une cellule solaire en silicium sous éclairage, les recombinaisons dans la ZCE sont souvent négligeables par rapport à celles des zones neutres, un modèle à une seule diode peut alors suffire.

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obsc}(V) \quad (I-1)$$

avec:  $I_{ph}$ : densité de courant photogénéré et  $I_{obsc}$ : densité de courant d'obscurité.

$$I(V) = I_{ph} - [I_{s1} \left( \exp \left( \frac{qV}{n_1 kT} \right) - 1 \right) + I_{s2} \left( \exp \left( \frac{qV}{n_2 kT} \right) - 1 \right)] \quad (I-2)$$

avec :  $I_{s1}$  : courant de saturation de la diode1,  $I_{s2}$  : courant de saturation de la diode 2,  $q$  : charge élémentaire,  $k$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température,  $n_1$  et  $n_2$  : coefficients d'idéalité des diodes D1 et D2.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (I-2) peut être écrite sous la forme suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left( \exp \left( \frac{qV}{n_1 kT} \right) - 1 \right). \quad (I-3)$$

La mesure I-V à l'obscurité est également utile pour analyser le fonctionnement d'une cellule solaire.

Cette caractéristique sous obscurité est identique à celle d'une diode, sous éclairage, la caractéristique a l'allure présentée sur la figure I-8.

A partir de la caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment :

**Icc : Densité de courant de court-circuit (mA.cm<sup>-2</sup>)**

**Vco: Tension de circuit ouvert (V)**

**FF: Facteur de forme (%)**

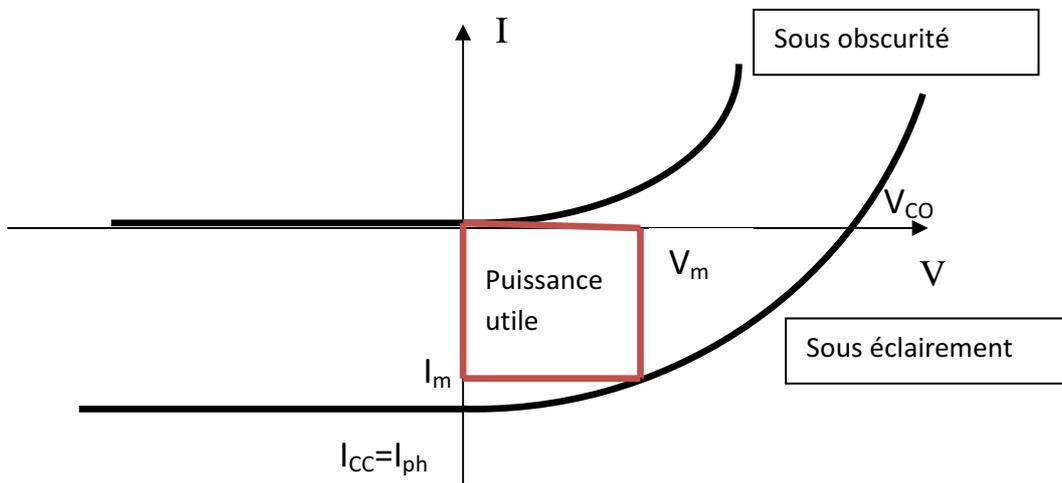
**η: Rendement de conversion (%)**

Sachant que :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{co} I_{cc}}{P_i S} \quad (I-4)$$

avec  $P_i$  : puissance d'éclairage reçue par unité de surface ;  $S$  : surface de la cellule photovoltaïque.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I-5)$$



**Figure I-8 : caractéristique I(V) d'une cellule solaire**

### I-5-Comment caractériser une cellule solaire :

#### a) Réponse spectrale et cartographie en photo courant :

La réponse spectrale (RS) permet d'évaluer le rendement quantique d'une cellule solaire en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette mesure consiste à illuminer la cellule solaire avec un spot monochromatique que l'on fait varier dans la plage d'absorption du matériau (entre 350 et 1150 nm pour le silicium cristallin). La mesure du courant débité par la cellule en fonction de la longueur d'onde permet alors de connaître la réponse spectrale de la cellule à l'aide de la relation suivante

$$RS(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (I-6)$$

Selon la longueur d'onde du rayonnement incident, le courant mesuré sera plus ou moins élevé en fonction du Rendement Quantique Externe (RQE) de la cellule. Pour connaître celui-ci, il faut multiplier RS par un facteur :

$$RQE(\lambda) = RS(\lambda) \cdot \frac{hc}{q\lambda} \quad (I-7)$$

Ceci permet d'obtenir le pourcentage d'électrons participant au photocourant par rapport au nombre de photons incidents.

Avec : **RQE(λ): Rendement Quantique Externe (%)**

**RS(λ): Réponse spectrale (A.W<sup>-1</sup>)**

**h: Constante de Planck (kg.m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>):**

**c: Célérité de la lumière dans le vide (m.s<sup>-1</sup>)**

**q : Charge élémentaire (C)**

**λ : Longueur d'onde (m)**

Pour étudier les mécanismes internes à la cellule, il est nécessaire de considérer uniquement les photons absorbés dans le dispositif. On sépare alors du calcul de rendement quantique les photons réfléchis ou transmis, ainsi que ceux absorbés dans les couches non actives comme la couche anti-reflet. Le Rendement Quantique Interne (RQI) donne ainsi le pourcentage d'électrons participant au photocourant par rapport au nombre de photons qui ont été réellement absorbés dans la cellule :

$$\text{RQI}(\lambda) = \frac{\text{RQE}(\lambda)}{1 - \text{R}(\lambda) \cdot \text{A}(\lambda) \cdot \text{T}(\lambda)} \quad (\text{I-8})$$

Avec: **RQI(λ): Rendement Quantique Interne (%)**

**RQE(λ): Rendement Quantique Externe (%)**

**R(λ): Réflectivité de la cellule (%)**

**A(λ): Absorption dans les couches non actives (%)**

**T(λ): Rayonnement transmis à travers la cellule (%)**

On considère de manière générale que les courtes longueurs d'ondes (Ultra-Violet) sont absorbées majoritairement dans les premiers μm de la cellule, alors que les grandes longueurs d'ondes (Infra-Rouge) peuvent l'être au niveau de la face arrière. L'étude du RQI aux courtes longueurs d'ondes donne donc des indications sur la qualité de la face avant, tandis que celle aux grandes longueurs d'ondes concerne plus la face arrière

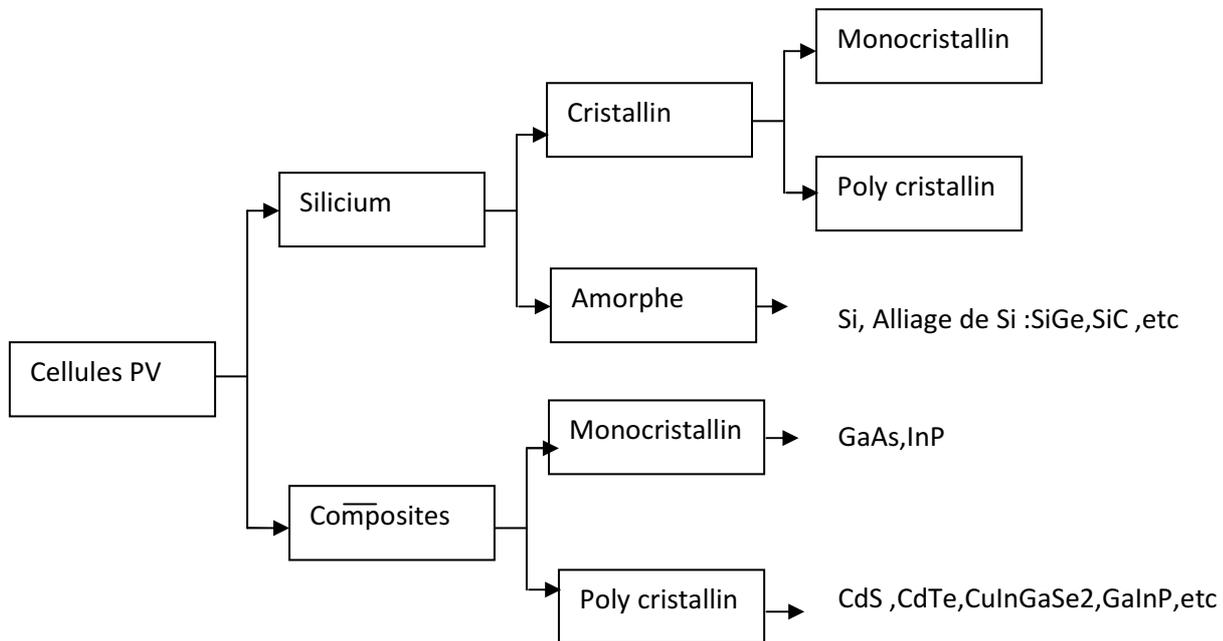
### ***b) Facteur de forme :***

Dans le cas idéal, la courbe I-V est rectangulaire. La puissance maximale produite par la cellule sous éclairage est alors égale au produit  $I_{cc} \times V_{co}$ . En réalité, les caractéristiques courant-tension suivent une forme exponentielle (équation de Boltzmann), ce qui limite la puissance maximale au produit  $I_m \times V_m$ . Sous un soleil, le facteur de forme maximal théorique d'une cellule solaire en silicium cristallin à haut rendement est de 89% [11].

## **II-Les différentes technologies :**

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et développement.

Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium mono ou poly-cristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couche mince à base de silicium amorphe ou CIS (Cuivre Indium Sélénium).



**Figure I-9 : Les différentes technologies photovoltaïques**

### **Les différentes filières photovoltaïques en couches minces :**

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dit e couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante.

Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est à dire une jonction avec deux semiconducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal-semiconducteur.

Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières:

- la filière du silicium microcristallin et/ou amorphe
- la filière Tellure de Cadmium / Sulfure de Cadmium
- la filière des composés à structure chalcopyrite basée sur le CuInSe<sub>2</sub> (CIS)
- La filière à base de composé III-V (principalement AsGa) ne sera pas mentionnée ici : son coût important en fait en effet un matériau principalement utilisé en technologie spatiale.

## **II-1- La filière silicium en couches minces**

Le silicium amorphe a-Si possède une bande interdite de l'ordre de 1,8 eV. Elle peut être diminuée de quelques dixièmes d'électron-volt en implantant de l'hydrogène.

Son coefficient d'absorption optique est 100 fois supérieur à celui du monocristal. Son handicap majeur est la faible mobilité des porteurs, ce qui limite le rendement. De plus l'effet Staebler-Wronski qui consiste en une dégradation, souvent irréversible, des propriétés des films constitue un frein au développement de son utilisation. Des cellules amorphes avec des rendements excédant légèrement les 10% ont été réalisées tandis que les triples jonctions ont donné des rendements de plus de 13 %.

### ***II-1-1- cellules en silicium amorphe :***

Le silicium n'est pas cristallisé, il est déposé sur une feuille de verre. La cellule est gris très foncé.

C'est la cellule des calculatrices et des montres.

- ✓ Avantages
  - Fonctionnement avec un éclairage faible.
  - Moins chères que les autres.
- ✓ Inconvénients
  - Rendement faible en plein soleil (environ 6%)
  - Performances diminuent sensiblement avec le temps.

### ***II-1- 2-cellules en silicium monocristallin :***

Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme.

- ✓ Avantage :
  - Très bon rendement (17.2%).
- ✓ Inconvénients :
  - Coût élevé,
  - Rendement faible sous un faible éclairage.
  -

### ***II-1-3- cellules en silicium polycristallin :***

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. Ce genre de cellule est également bleu, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux.

- ✓ Avantage :

- Bon rendement (13%), mais cependant moins bon que pour le monocristallin.
- Moins cher que le monocristallin.
- ✓ Inconvénient :
  - Les mêmes que le monocristallin.

Ce sont les cellules les plus utilisées pour la production électrique (meilleur rapport qualité-prix).

Les cellules utilisées dans ce projet proviennent de la société Photowatt. Il s'agit de cellules en silicium amorphe. La face négative supérieure est recouverte d'un réseau de peignes collecteurs. Elle est recouverte d'une couche anti-reflet en SiN (Nitrure de Silicium) afin d'augmenter le rendement photovoltaïque (jusqu'à 15%) en piégeant un maximum de lumière. La face arrière positive est en aluminium pour améliorer le captage de la lumière.

## **II-2- La filière CdTe :**

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1,5 eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été une des premières étudiées (1960). En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe date de 1972. Malgré des rendements excédant les 15%, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

- la difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables, - les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux,
- la diffusion du sodium du verre ne semble pas profiter au CdTe et, au contraire, Na paraît avoir un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe,
- la sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau,
- enfin l'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du Cadmium qui est toxique et polluant.

## **II-3- La filière chalcopyrite Cu-III-VII :**

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques CuInSe<sub>2</sub>/CdS par S. Wagner et coll de Bell Téléphone en 1974-1975. S. Wagner et coll avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n CuInSe<sub>2</sub>/CdS à partir d'un monocristal CuInSe<sub>2</sub>, dont la conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 μm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers «la fenêtre» CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70%) uniformes entre 0,55 et 1,25

$\mu\text{m}$ . Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5%. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu(InAl)Se}_2$  et  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  dont les caractéristiques structurales, optiques ainsi que les rendements actuels en couches minces sont indiqués Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites

Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1,5-2  $\mu\text{m}$  est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire (contre 100  $\mu\text{m}$  pour le silicium). Les deux principales méthodes de préparation de la couche absorbante de modules à hauts rendements sont la coévaporation et le dépôt séquentiel des différents constituants (ou des métaux précurseurs) suivi d'un recuit (sous atmosphère de chalcogène). Cependant, d'autres techniques sont aussi utilisées telle que la méthode de dépôt par voie électrochimique, procédé de faible coût, qui permet le dépôt des différents composants de la cellule solaire avec des rendements prometteurs.

Le matériau le plus prometteur semble être le CIS. Cependant, sa faible bande interdite (1,02 eV) limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement de la photopile.

Aussi, les travaux sur les cellules solaires à base de CIS portent aujourd'hui sur des alliages quaternaires  $\text{Cu(InGa)Se}_2$  (CIGS). On introduit le Ga, qui se substitue partiellement à In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite.

### **III- Panneau solaire :**

Un panneau solaire est un dispositif qui permet de produire de l'électricité à partir de la lumière. Un panneau solaire est à la base de la partie alimentation embarquée sur les satellites qui gravitent autour de la terre.

Actuellement, la plupart des panneaux photovoltaïques produisent largement plus d'énergie au cours de leur vie que l'énergie nécessaire à leur production. On a vu apparaître ces dernières années la notion de remboursement énergétique noté EPT (Energy Payback Time). Selon les technologies et les lieux de production, l'EPT s'étend de 2 à 4 ans pour des panneaux ayant une durée de vie de 15 à 25 ans. Les progrès de fabrication ont été considérables ces dernières années permettant d'avoir des fonctionnements de générateurs photovoltaïques garantis au delà de 25 ans avec en plus des coûts de fabrication qui tendent à baisser quand on ramène le prix de l'installation au prix du Watt Crête.

A l'avenir, une complémentarité des différentes sources d'énergie autant fossiles que renouvelables devrait se mettre en place progressivement pour obtenir globalement une production plus maîtrisable en adéquation avec nos besoins.

Il reste encore quelques problèmes techniques à résoudre pour rendre cette énergie compétitive par rapport aux autres solutions et en premier lieu, le fait d'être une source intermittente d'électricité difficile à anticiper et à contrôler la rend difficile à exploiter au moment où on en a besoin. La question du prix élevé de l'électricité photovoltaïque est également souvent avancée comme un frein important au développement de cette ressource énergétique, à juste titre. Cependant, ce prix, aujourd'hui à environ 5 € par Wcrête, baisse régulièrement avec les avancées technologiques diverses. L'objectif des professionnels est de passer dans quelques années, sous la barre symbolique de 1 € par Wcrête. Quelle que soit la baisse des coûts atteinte, cela rend cette énergie de plus en plus intéressante pour le grand public.

Pour l'utilisateur final, la nature technologique de la cellule utilisée pour produire de l'énergie importera donc peu en premier lieu. Les paramètres plus pertinents sont donc tout d'abord le prix du watt crête du module (€/Wc), son rendement, sa durée de vie, sa taille, son poids, son apparence esthétique et l'impact de la fabrication et du retraitement sur l'environnement.

### **III-1- Principe :**

La cellule photovoltaïque élémentaire produit un courant continu dont la puissance dépend de la surface de la cellule et la tension à vide est d'environ 0.5 à 0.6 volts. En effet, une cellule solaire de quelques dizaines de centimètres carrés délivre, au maximum, quelques watts sous une tension très faible par principe, puisqu'il s'agit d'une tension de jonction, donc une cellule solaire constitue un générateur électrique de très faible puissance au regard des besoins de la plupart des applications.

Les générateurs solaires sont, par conséquent, réalisés par association d'un grand nombre de cellules photovoltaïques élémentaires reliées entre elles en séries ou en parallèles.

Compte tenu d'un rendement d'environ 10%, la puissance crête d'un panneau photovoltaïque est de l'ordre de 100 à 180 watts par mètre carré. L'énergie captée par un module dépend de la surface du panneau mais aussi de la latitude et de l'ensoleillement du lieu où il se trouve.

Plusieurs cellules photovoltaïques, produisant environ 0,5 volts, doivent être connectées entre elles afin de fournir au récepteur extérieur une tension et une puissance adéquates. Les connexions en série de plusieurs cellules augmentent la tension pour un même courant, tandis que la mise en parallèle accroît le courant pour une même tension. Un panneau solaire représente 10% de la masse d'un satellite. Les cellules solaires sont assemblées en modules identiques formant un réseau série parallèle.

Les chaînes de cellules sont arrangées de telle manière à ce que les moments magnétiques du string soient compensés. Le nombre de cellules dépend de la puissance électrique requise, de la température des cellules et de leur dégradation subie en orbite [3].

### **III-3-Evolution des prix des modules photovoltaïques :**

Le marché des modules solaires était encore modeste au début des années 80, avec des productions annuelles de l'ordre d'une dizaine de MW. Cependant, jusqu'en 95, l'abaissement continu des coûts de production a généré un marché qui a atteint l'ordre de 75 MW par an. A partir de ce moment, une prise de conscience écologique et une volonté politique (surtout en Allemagne et au Japon) ont très rapidement fait accélérer le marché qui s'est approché des 300 MW annuels en 2000, ce qui a conduit à des prix entre \$3-\$4/Watt.

Les prédictions pour l'avenir situent les prix en 2010 aux alentours de \$2/Watt, certains analystes américains vont même jusqu'à \$0,33/Watt pour les couches minces. Sachant qu'au prix d'aujourd'hui le photovoltaïque est d'environ 4 fois le prix de l'électricité conventionnelle, il se profile à l'horizon une ère où l'énergie solaire ne sera pas seulement une des rares sources d'énergie en harmonie avec l'environnement, mais elle sera la solution la plus économique. Après avoir joué un rôle dans la conquête de l'espace, et après avoir montré qu'elles sont une solution technique pour le monde rural dans les pays en voie de développement, les cellules photovoltaïques sont en voie de devenir une solution économique à l'inégalité géographique humaine ainsi qu'aux problèmes particuliers de respect de l'environnement que pose la production d'énergie.

### **III-4 Effet de la température d'utilisation sur le module photovoltaïque :**

La température d'utilisation est un paramètre important dans le comportement des cellules et des modules photovoltaïques en raison de leur exposition à un flux énergétique solaire de 1 kW/m<sup>2</sup> (plus communément appelé irradiance). Avec une conversion au mieux de l'ordre de 15 %, cette énergie est majoritairement dissipée en chaleur (environ 80 %), le reste étant réfléchi (environ 5 %).

Ainsi en l'absence d'une ventilation correcte, la température de la cellule et du module peut monter à plus de 70 °C à midi.

On observe alors une légère augmentation du courant en raison de la diminution de la largeur de la bande interdite et une diminution significative de la tension ( $-0,4 \text{ \%}/\text{K}$ ) en raison d'une forte augmentation du courant direct de la diode [13].

En résumé, l'augmentation de température se traduit par une baisse de la puissance ( $-0,35 \text{ \%}/\text{K}$ ) et surtout par un déplacement du point de puissance maximum, qui nécessite une adaptation de la valeur de la charge. Durant l'été, la perte peut représenter jusqu'à 12 % en relatif du rendement de conversion effectif moyen du module.

## **Conclusion:**

Dans cette partie, nous avons fait une étude détaillée sur la cellule photovoltaïque, ainsi nous avons cité les différentes filières existants dans le domaine du photovoltaïque et en fin, nous avons parlé des panneaux solaires, leurs prix et l'effet de la température sur leurs rendement.

## Référence:

- [1] C. Miller and P.N. Edwards, '*Changing the Atmosphere Expert Knowledge and Environmental Governance*', Cloth / June 2001.
- [2] C. Iskander Yousif, '*Recent Developments of Applying Solar Photovoltaic Technologies in Malta*', Proceedings of the 'Enemalta' 25th Anniversary Conference on Energy Efficiency, Mediterranean Conference Centre, 18th-19th October, Valetta, Malta, 2002.
- [3] H. Mourad. « *Mise en oeuvre d'une méthodologie pour l'étude de rayonnement parasite basse fréquence de panneaux solaires sur des capteurs situés en zone proche* ». N° 24-2007
- [4] M. Petibon Stéphane. « *Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques* ». 2009
- [5] [www.developpement-durable.gouv.fr](http://www.developpement-durable.gouv.fr)
- [6] W. Shockley , H.J. Queisser. « *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells* ». J. Appl. Phys, 32 :510–519, 1961.
- [7] Jérôme Damon-Lacoste. « *Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si :H/c-Si .rôle prépondérant de l'hydrogène* ». 2007
- [8] D. Hatem\*, F. Nemmar et M.S. Belkaid. « *Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité* » *Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86*
- [9] Emery, K.; Burdick, J.; Caiyem, Y.; Dunlavy, D.; Field, H.; Kroposki, B.; Moriarty, T.; Ottoson, L.; Rummel, S.; Strand, T.; Wanlass, M.W.; « *Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems Photovoltaic Specialists Conference* », 1996, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 13-17 May 1996 Page(s):1275 - 1278
- [10] W. Shockley , Hans J. Queisser ; « *detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells* » ; J. APPL. PHYS. 32, 510 (1961); DOI:10.1063/1.1736034.
- T. Desrues. " *Developement des cellules solaires à hétérojonctions* " N° d'ordre 2009ISAL0084

# Chapitre I

Etude des cellules solaires à  
hétérojonction

**I****Etude des cellules solaires à  
hétérojonctions****Introduction :**

Dans le contexte mondial de développement d'énergies renouvelables, la conversion photovoltaïque se positionne comme alternative prometteuse aux énergies fossiles en raison d'une ressource potentiellement inépuisable, d'un principe de fonctionnement non polluant et d'une grande versatilité. Néanmoins, alors que les rendements de conversion de puissance des cellules inorganiques au silicium restent les plus importants, leurs importants coûts de fabrication limitent leur utilisation à grande échelle. Alternativement, les cellules solaires basées sur l'utilisation de matériaux organiques semi-conducteurs présentent l'avantage de procédés de fabrication simples, bon marché et promettent une utilisation sur substrats.

La recherche dans le domaine photovoltaïque est motivée principalement par l'amélioration du rendement de conversion énergétique et par la réduction du coût de réalisation.

Les performances de la cellule peuvent être améliorées par optimisation des paramètres physiques internes pour assurer à la fois un courant de court-circuit, un facteur de forme et une tension au circuit ouvert élevés pour cela l'électronique moderne fait de plus en plus appel aux hétérostructures de semiconducteur. Depuis les premiers travaux en 1970 de L. Esaki et R. Tsu [1] sur les couches minces semi-conductrices, grâce à l'évolution de la nanotechnologie, la recherche fondamentale et appliquée sur les hétérostructures semi-conductrices a bien avancé.

Les puits quantiques sont les premières structures réalisées. En 1978, pour la première fois la technique de dopage sélectif a été appliquée dans les hétérojonctions GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As par Dingle et Störmer [2]. Les multipuits quantiques et l'hétérojonction à dopage modulé font l'objet de nombreuses études dans la physique mésoscopique[3].

Durant les dernières années, les cellules solaires à base des matériaux III-V ont été largement utilisées, plus particulièrement aux applications spatiales, et ce à cause de leur rendement élevé et leur faible dégradation face aux irradiations dans l'espace [4].

Cependant, un problème important s'opposait au développement des piles solaires, à savoir, celui de la vitesse de recombinaison en surface. C'est la raison pour laquelle le rendement

réalisé pour les premières cellules solaires était seulement de l'ordre de 10 % [5]. Le courant fourni à la charge est la différence entre le photocourant et le courant d'obscurité. La minimisation de ce courant est souhaitable pour l'amélioration des performances des cellules. Le courant d'obscurité est déterminé par la combinaison des effets des mécanismes de transport des courants (injection, recombinaison).

Dans cet ordre d'idées, nous nous sommes proposé de traiter des cellules photovoltaïques à base d'hétérojonction GaInP/GaAs [6].

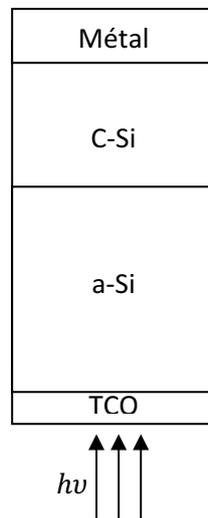
I-Définition de l' hétérojonction :

Le terme hétérojonction désigne la jonction entre deux semi-conducteurs de gaps différents, si les deux semiconducteurs sont de même type on dit que l'hétérojonction est isotype et s'ils sont différents on dit qu'elle est anisotype. Il s'agit d'une jonction épitaxiée, c'est à dire, obtenue par croissance directe d'un cristal semi-conducteur sur un plan réticulaire de surface d'un autre cristal. Une telle croissance ne peut se faire que si les constantes de réseau des deux semiconducteurs sont suffisamment proches, de manière à éviter la présence de défauts (par exemple dislocations) à la jonction parce que l'épitaxie se réalise à haute température. On remarque sur la figure II-1, l'apparition d'un pic qui peut également apparaître dans la bande de valence selon la nature et le dopage des deux semi-conducteurs.

L'aspect hétérojonction confère des propriétés intéressantes grâce à l'existence de discontinuité de bande. Cette structure possède une zone active plus importante avec l'interface des deux semiconducteurs et en plus si les deux matériaux absorbent dans des domaines complémentaires, l'absorption sera améliorée. La propriété la plus importante est qu'une hétérojonction peut être utilisée pour contrôler la position des porteurs libres en les obligeant à se situer et/ou à se déplacer dans une région bien définie région dite de confinement. Ceci tient aux barrières de potentiel que verront les porteurs et donc essentiellement aux décalages offset de bande  $\Delta E_{c0}, \Delta E_{v0}$  qui sont de plus généralement différentes pour les électrons et les trous. La grande interface de l'hétérojonction permet d'augmenter le nombre d'excitons séparés par rapport à une structure homojonction. Cependant, les charges libres créées après dissociation de l'exciton ont moins de chance de se recombiner puisque la géométrie même du dispositif conduit à la séparation spatiale des électrons et des trous, qui migrent jusqu'aux électrodes.



L'entreprise Sanyo a été la première entité (laboratoire ou entreprise) à appliquer avec succès cette idée pour réaliser des cellules solaires. La première publication date de 1991 et les premiers travaux de la fin des années 1980 [8]. Sanyo a utilisé du c-Si de type n donc du a-Si:H dopé p (pour réaliser une jonction). On peut voir sur le schéma 6 la première réalisation de Sanyo. TCO signifie Transparent Conductive Oxide



**Figure II-3 : Schéma de la première cellule solaire à simple hétérojonction de l'entreprise Sanyo.**

Sanyo a réussi avec cette nouvelle technologie à prendre 5 % (2002) puis même 8 % d'un marché pourtant très concurrentiel [9]. En effet, les cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si possèdent de nombreux avantages à la fois pour diminuer les coûts et augmenter les rendements.

L'avantage principal est que le dépôt de a-Si:H permet de réaliser simultanément la passivation (du c-Si) et la jonction p-n (en l'occurrence une hétérojonction p-n). L'excellence de la passivation s'explique à la fois par les qualités « intrinsèques » du a-Si:H et par les hétérojonctions (existence de discontinuités de bande).

D'autre part, l'intégralité du procédé est à basse température (< 250 °C voire 200 °C).

C'est un triple avantage :

- 1) on prévient toute dégradation (notamment pour les substrats de moins bonne qualité mais moins chers),
- 2) on diminue le budget thermique (plus rentable écologiquement et économiquement) et
- 3) on peut utiliser plus facilement des substrats de faible épaisseur. En effet, actuellement, un verrou technique est la courbure des cellules fines à cause des

contraintes créées par la métallisation aluminium pleine plaque en face arrière et du cycle à haute température.

Or, l'amincissement des substrats est la voie principale à moyen terme pour diminuer le coût des panneaux photovoltaïques en c-Si ou mc-Si. L'épaisseur moyenne actuelle est de 300  $\mu\text{m}$ . Des épaisseurs de 200  $\mu\text{m}$  voire moins sont envisagées.

Il est essentiel de noter qu'avec la réduction de l'épaisseur des substrats, la passivation des surfaces va devenir encore plus primordiale. Or, les cellules à hétérojonctions ont des meilleures passivations (à même rendement) que les cellules à homojonctions classiques. Cet avantage s'affirmera donc d'autant plus que l'épaisseur des substrats sera réduite. Par exemple, pour des substrats multicristallins de qualité « moyenne » une réduction de l'épaisseur du substrat peut entraîner une augmentation du rendement si la passivation est excellente.

Ajoutons aussi que, comparé aux autres technologies de la filière c-Si, le procédé cellules à hétérojonctions est simple et sa mise à l'échelle facile.

Un dernier avantage des cellules à hétérojonctions est revendiqué par Sanyo. Il s'agit du meilleur comportement thermique que des cellules solaires à homojonctions classiques. Cela implique plus d'énergie générée pour un même rendement de conversion nominal. Des mesures en extérieur ont montré que les cellules photovoltaïques à hétérojonctions avaient un coefficient de variation du rendement en fonction de la température d'environ  $-0,33 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ . Or, en conditions normales, la température à la surface de la cellule est souvent supérieure à 25  $^\circ\text{C}$ . Sanyo a mesuré un gain en énergie de 9 % pour des cellules à hétérojonctions affichant un rendement de conversion identique à des cellules classiques [8]

Le choix du c-Si de type p peut sembler étonnant mais ce substrat reste la norme dans l'industrie photovoltaïque, c'est pourquoi de nombreux laboratoires européens l'ont choisi pour leurs cellules à hétérojonctions. Sanyo a toutefois réussi à assurer une filière propre en c-Si de type n [10].

### **III-Fonctionnement physique d'une hétérojonction :**

#### **✚ Hétérojonction à l'équilibre thermodynamique :**

Considérons l'hétérojonction formée en mettant deux semiconducteur de type et de gap différent. Supposons que chacun de ces deux morceaux semiconducteurs est homogène.

Soient  $N_a$  et  $N_d$  les concentrations d'accepteurs et de donneurs dans les semiconducteurs de type p et n respectivement.

Lors de la mise en contact des deux semiconducteurs, des électrons vont diffuser du semiconducteur de type n vers celui de type p et des trous diffusent dans le sens inverse. Cette

diffusion de porteurs de charge est une conséquence des concentrations très différentes de porteurs de charge dans les deux semiconducteurs. Il en résulte un courant électrique de porteurs majoritaires, Il est appelé courant de diffusion.

Les électrons qui arrivent du côté p se recombinent avec des trous justes après la jonction. Ainsi, dans une région proche de la jonction, les trous libres disparaissent et il reste des accepteurs ionisés (charges négatives). De la même manière, les électrons libres disparaissent du côté n près de la jonction, et il reste des donneurs ionisés (charges positives).

On obtient finalement une zone avec des charges fixes (les impuretés ionisées) non compensées autour de la jonction. Cette zone s'appelle la zone de déplétion. Plus loin de la jonction, le semiconducteur garde ses propriétés non perturbées et reste en particulier électriquement neutre.

Un champ électrique apparaît, dirigé des charges + vers les charges -, c'est-à-dire du semiconducteur n vers le semiconducteur p. Ce champ électrique doit donc être localisé près de la jonction : il ne peut pas exister dans les régions où il y a des charges libres.

Au fur et à mesure que la diffusion progresse, le champ électrique autour de la jonction augmente.

Comme il s'oppose au passage des trous de p vers n et des électrons de n vers p, il en résulte une diminution de l'intensité du courant de diffusion.

Un électron libre qui suite à la génération d'une paire électron-trou- arriverait dans la partie p près de la jonction (porteur minoritaire) sera accéléré vers n par le champ électrique. De la même manière, un trou arrivant près de la zone de déplétion dans la région n, sera accéléré vers la région p. Il en résulte un courant de porteurs minoritaires (qui s'ajoutent aux porteurs majoritaires une fois qu'ils ont traversé la jonction), appelé courant de dérive. Ce courant circule dans le sens opposé au courant de diffusion.

Le courant de dérive est relativement indépendant du champ électrique à l'interface. En effet, il est limité par la génération de porteurs minoritaires et atteint donc la valeur de saturation pour des champs relativement faibles.

A l'équilibre, le champ électrique s'établit à une valeur telle que le courant de diffusion est égal et opposé au courant de dérive.

#### **Calcul du champ, potentiel, $W$ (largeur de la ZCE) et la capacité différentielle $C$ :**

Le calcul de la distribution de potentiel au voisinage de l'interface se fait comme dans le cas de l'homo-jonction PN par l'intégration de l'équation de poisson.

En fait ce calcul est relativement compliqué dans le cas où la charge d'espace résulte d'un régime d'accumulation pour plusieurs raisons. D'abord parce que le potentiel est fonction de

la distribution de charges mais les charges étant des porteurs libres leur distribution est fonction du potentiel. Il en résulte que le calcul doit être auto cohérent et ne présente pas de solution analytique en suite, étant donné la grande densité de porteurs dans la couche d'accumulation il faut tenir compte des corrélations (é)-(é). En fin en raison du fait que cette charge est localisée très près de l'interface, il faut tenir compte du potentiel image associée à ces charges.

Le calcul peut être développé en régime de déplétion en supposant comme dans le cas de l'homo-jonction PN que la zone de déplétion est vide de porteurs libres. Pour que la zone de charge d'espace soit de déplétion dans chacun des semiconducteurs il faut que ces dernières soient de types différents.

Nous supposons les semiconducteurs dopés de manière homogène. Nous appellerons  $N_{d1}$  l'excès de donneurs  $N_d - N_a$  dans le semiconducteur 1 et  $N_{a2}$  l'excès d'accepteurs  $N_a - N_d$  dans le semiconducteur 2[11].

L'équation de poisson s'écrit :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (1)$$

Dans le semiconducteur 1 :

$$\rho(x) = q N_{d1} \quad (2)$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{q N_{d1}}{\varepsilon_1} \quad (3)$$

En intégrant une fois avec la condition  $E = 0$  en  $x = x_1$ , on obtient :

$$\frac{dv(x)}{dx} = -\frac{q N_{d1}}{\varepsilon_1} (x - x_1) = E(x) \quad (4)$$

$$\text{En } x = 0 \quad E_{SC1} = \frac{q N_{d1}}{\varepsilon_1} x_1 \quad (5)$$

En intégrant une deuxième fois et en appelant  $V_1$  le potentiel de la région neutre du semiconducteur1, on obtient :

$$V(x) = -\frac{q N_{d1}}{2\varepsilon_1} (x - x_1)^2 + V_1 \quad (6)$$

$$\text{Dans le semiconducteur 2 : } \rho(x) = -q N_{a2} \quad (7)$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{q N_{a2}}{\varepsilon_2} \quad (8)$$

En intégrant une fois avec la condition  $E = 0$  en  $x = x_2$  on obtient :

$$\frac{dv(x)}{dx} = \frac{q N_{a2}}{\varepsilon_2} (x - x_2) = E(x) \quad (9)$$

$$\text{En } x = 0 \quad E_{SC2} = -\frac{q N_{a2}}{\varepsilon_2} x_2 \quad (10)$$

En intégrant une deuxième fois et en appelant  $V_2$  le potentiel de la région neutre du semiconducteurs2, on obtient :

$$V(x) = \frac{q N_{a2}}{2\varepsilon_2} (x - x_2)^2 + V_2 \quad (11)$$

Le champ et le potentiel électriques sont représentés sur la figure suivante :

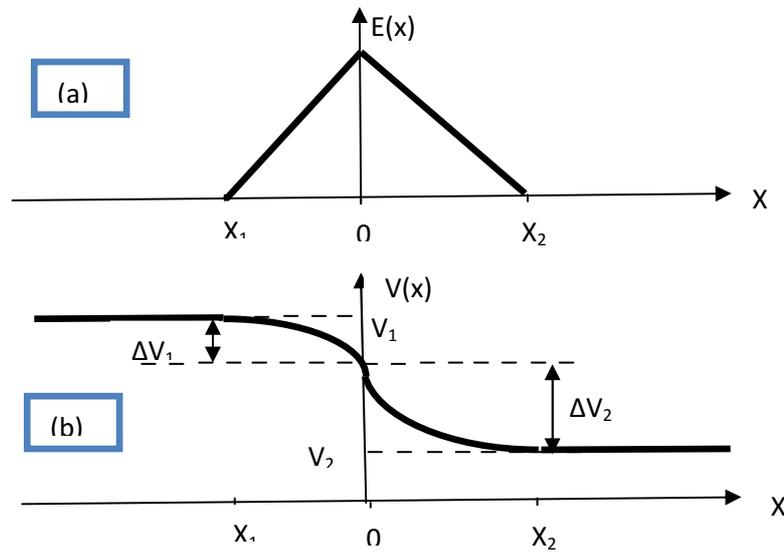


Figure II-4 : champ et potentiel électriques à l'interface d'une hétérojonction Ge(n)-GaAs(p)

La continuité du vecteur déplacement à l'interface s'écrit :

$$\varepsilon_1 E_{s1} = \varepsilon_2 E_{s2} \quad (12)$$

$$-q N_{d1} x_1 = q N_{a2} x_2 \quad (13)$$

La continuité de potentiel en  $x = 0$  s'écrit :

$$-\frac{q N_{d1}}{2\varepsilon_1} x_1^2 + V_1 = \frac{q N_{a2}}{2\varepsilon_2} x_2^2 + V_2 \quad (14)$$

$$V_1 - V_2 = \frac{q N_{d1}}{2\varepsilon_1} x_1^2 + \frac{q N_{a2}}{2\varepsilon_2} x_2^2 \quad (15)$$

En posant  $W_1 = |x_1|$  et  $W_2 = |x_2|$

On trouve  $N_{d1} W_1 = N_{a2} W_2$

La relation (4.25) devient comme suit :

$$V_1 - V_2 = \frac{qN_{d1}}{2\varepsilon_1} W_1^2 \left( \frac{\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2}}{\varepsilon_2 N_{a2}} \right) = \frac{qN_{a2}}{2\varepsilon_2} W_2^2 \left( \frac{\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2}}{\varepsilon_2 N_{d1}} \right) \quad (16)$$

D ou les expressions de la largeur de la zone de charge d'espace dans chacun des semiconducteurs

$$W_1 = \left( \frac{2N_{a2}\varepsilon_1\varepsilon_2}{qN_{d1}(\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2})} \right)^{\frac{1}{2}} (V_1 - V_2)^{1/2} \quad (17)$$

$$W_2 = \left( \frac{2N_{d1}\varepsilon_1\varepsilon_2}{qN_{a2}(\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2})} \right)^{\frac{1}{2}} (V_1 - V_2)^{1/2} \quad (18)$$

La largeur total de la zone de déplétion est donnée par

$$W = W_1 + W_2$$

$$W = \left( \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2(N_{d1} + N_{a2})^2}{qN_{d1}N_{a2}(\varepsilon_1 N_{d1} + \varepsilon_2 N_{a2})} \right)^{\frac{1}{2}} (V_1 - V_2)^{1/2} \quad (19)$$

La différence de potentiel  $(V_1 - V_2)$  s'établit en partie dans chacun des semiconducteurs le rapport des chutes de potentiel correspondantes est donnée par :

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} = \frac{(V(x=0) - V_1)_{sc1}}{(V(x=0) - V_2)_{sc2}} = \frac{qN_{d1}W_1^2/2\varepsilon_1}{qN_{a2}W_2^2/2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_2 N_{d1}W_1^2}{\varepsilon_1 N_{a2}W_2^2} \quad (20)$$

Soit en utilisant les relations (17) et (18) :

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} = \frac{\varepsilon_2 N_{a2}}{\varepsilon_1 N_{d1}} \quad (21)$$

En l'absence de polarisation extérieure la différence de potentiel  $(V_1 - V_2)$  correspond à la tension de diffusion. En présence d'une polarisation  $V$  de semiconducteur 2 par rapport au semiconducteur 1, cette différence devient :

$$V_1 - V_2 = V_d - V$$

La tension de diffusion  $V_d$  est distribuée entre les deux semiconducteurs dans le rapport :

$$\frac{\Delta V_{d1}}{\Delta V_{d2}} = \frac{\varepsilon_2 N_{a2}}{\varepsilon_1 N_{d1}} \quad (22)$$

Comme dans le cas de l'homojonction PN ou de la diode Schottky toute variation de  $V$  entraîne une modulation de la largeur  $W$  de la zone de charge d'espace et par suite une modulation de la charge développée dans chacun des semiconducteurs. Il en résulte que la structure présente une capacité différentielle. La charge d'espace est donnée par

$$Q_{sc1} = -Q_{sc2} = qN_{d1}W_1 = qN_{a2}W_2$$

Soit en explicitant  $W_1$  donnée par l'expression (6) et  $V_1 - V_2$  par  $V_d - V$

$$Q = \left( \frac{2q\varepsilon_1\varepsilon_2N_{d1}N_{a2}}{\varepsilon_1N_{d1} + \varepsilon_2N_{a2}} \right)^{\frac{1}{2}} (V_d - V)^{1/2} \quad (23)$$

La capacité différentielle est donnée par :

$$C(V) = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \left( \frac{2q\varepsilon_1\varepsilon_2N_{d1}N_{a2}}{2(\varepsilon_1N_{d1} + \varepsilon_2N_{a2})} \right)^{\frac{1}{2}} (V_d - V)^{-1/2} \quad (24)$$

### III-Etude de quelques cellules solaires à hétérojonctions :

Il existe de très nombreuses filières photovoltaïques. C'est une chance même si cette diversité déroute parfois les industriels désireux de se lancer dans le domaine.

Nous ne détaillons pas toutes les technologies mais listons les principales :

#### III-1- Les cellules à base de c-Si ou mc-Si :

Il y a une multiplicité de détails et subdivisions mais la base reste un substrat en silicium (multi) cristallin et une jonction (ou hétérojonction) p-n. Ces cellules dominent encore largement le marché avec plus de 90 % des ventes.

Le meilleur rendement en laboratoire sur une petite cellule (4 cm<sup>2</sup>) est de 24,7 %. Les rendements des modules vont d'environ 12 % à 20 %. Le substrat est encore « épais » (300 μm) et représente une part importante du coût total.

#### Cellules à hétérojonctions a-Si:H / c-Si :

Les cellules PV à hétérojonctions (HJ) sont obtenues par la mise en contact de matériaux d'énergie de gap (EG) différente. L'hétérojonction silicium (Si-HJ) consiste à mettre en contact le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) avec le silicium cristallin (c-Si).

L'énergie de gap du a-Si:H (1.5 eV ≤ EG ≤ 1.9 eV) est en effet plus élevée que celle du c-Si (1.12 eV). À la différence des cellules à homojonctions classiques, les zones dopées et la passivation de surface sont ici réalisées par un unique dépôt de silicium amorphe hydrogéné.

Celui-ci possède en effet de bonnes qualités de passivation de surface, et l'on peut changer ses propriétés électriques par l'insertion d'impuretés dopantes. En général, les couches a-Si:H d'une épaisseur de quelques nm sont déposées grâce à la technique de CVD assistée par plasma ou par filament chaud (Plasma Enhanced CVD et Hot Wire CVD).

La conductivité du a-Si:H est très inférieure à celle du c-Si, il faut donc ajouter une couche conductrice sur toute sa surface afin de pouvoir collecter le courant. Sur la face illuminée de la cellule, cette couche conductrice est constituée d'un oxyde transparent conducteur (OTC) qui collecte le courant. Cet OTC assure également un bon contact avec les électrodes

métalliques, tout en jouant le rôle de couche anti-reflet. Si l'on n'éclaire pas la face arrière des cellules, un simple métal peut y être déposé sur la couche amorphe, plutôt qu'un OTC.

Les premiers développements des cellules Si-HJ ont été réalisés sur des structures où l'émetteur seulement était constitué d'un film d' a-Si:H. Pour ces cellules à simple hétérojonction, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 17%, limités par la qualité moyenne du BSF. C'est pourquoi la majorité des recherches se fait aujourd'hui sur des cellules Si-HJ à double hétérojonction avec à la fois l'émetteur et le BSF réalisés en a-Si:H.

Depuis 15 ans, les performances des cellules Si-HJ se sont considérablement améliorées pour atteindre des rendements de 23% en laboratoire et de 19.5% en production sur des cellules de 100 cm<sup>2</sup>.

La réussite industrielle des cellules HIT<sup>tm</sup> a validé les multiples avantages des hétérojonctions a-Si:H/c-Si :

- La tension de circuit ouvert peut atteindre des valeurs extrêmement élevées grâce aux excellentes passivations de surface obtenues par l'hétérojonction a-Si:H / c-Si. Les  $V_{co}$  des cellules HIT sont d'ailleurs plus élevées sur des substrats de 85  $\mu\text{m}$  (739 mV) que sur des substrats plus épais (729 mV). Ceci prouve que ces cellules sont désormais davantage limitées par les recombinaisons dans le matériau plutôt qu'en surface.
- Les étapes de fabrication de la cellule se font à des températures inférieures à 250°C, ce qui diminue fortement le budget thermique du procédé de fabrication. En plus d'économiser de l'énergie, cet aspect peut être positif pour des matériaux sensibles aux étapes à haute température (mc-Si de type n, substrats minces).
- Par rapport aux cellules à homojonction, le rendement des cellules Si-HJ se dégrade moins avec la température. En effet, les performances des cellules solaires c-Si chutent légèrement avec la température, du fait principalement d'une chute de la  $V_{co}$ . La baisse de puissance produite en fonction de la température se traduit par un coefficient de température qui s'exprime en % $\cdot\text{K}^{-1}$ . Les cellules Si-HJ peuvent atteindre des coefficients de 0.3 % $\cdot\text{K}^{-1}$  alors qu'ils sont en général supérieurs à 0.4 % $\cdot\text{K}^{-1}$  pour les cellules standard. Une installation PV fonctionnant en moyenne à 70-80°C, un module HIT<sup>tm</sup> produit donc dans la journée plus d'électricité qu'un module classique de même puissance.

Le choix du type de substrat cristallin et son état de surface semblent tout d'abord être primordiaux pour l'obtention de très hauts rendements. Le développement de couches a-Si:H, d'OTC ainsi que de contacts métalliques optimisés est également critique, tout comme l'influence des traitements thermiques post-dépôt.

### 🚧 *Cellules à hétérojonctions a-Si:H / c-Si et contacts en face arrière :*

La structure Si-HJ à contacts en face arrière est évoquée pour la première fois dans une demande de brevet de la firme EBARA en 2003. Ce type de cellules permettrait théoriquement d'atteindre des rendements supérieurs à 25%. C'est pourquoi plusieurs laboratoires, dont le CEA-INES, ont commencé à l'étudier depuis 2007.

Par rapport aux cellules Si-HJ classiques, cette structure représente une voie d'amélioration du rendement ainsi qu'une possibilité de mise en module simplifiée. Elle doit néanmoins faire face aux mêmes problématiques que les structures RCC classiques, à savoir la nécessité d'utiliser des substrats de bonne qualité électrique avec une passivation de surface excellente en face avant.

L'usage de dépôts de a-Si:H plutôt que de dopages thermiques pour la réalisation de cellules RCC peut permettre à la fois de simplifier les structures et leur procédé de fabrication (localisation plus simple des couches a-Si:H). Au niveau expérimental, la première réalisation de cellules IBC Si-HJ peut être attribuée à Lu et al qui ont obtenu en 2007 un rendement de 11.8% sur c-Si de type n (1 cm<sup>2</sup>) en utilisant la technique de photolithographie. La V<sub>co</sub> (602 mV) et le J<sub>cc</sub> de cette structure (26.7 mAcm<sup>-2</sup>) sont limités par les recombinaisons entre les électrodes (gap). Les recombinaisons dans le gap ont en effet un impact important sur les performances de ce type de cellules. Mais le procédé de fabrication utilisé par Lu et al implique de laisser une zone large de 2 μm non passivée dans ce gap.

La structure BEHIND (Back Enhanced Heterostructure with INterDigitated contact) est réalisée à l'aide d'un procédé basé sur l'utilisation de masques métalliques. Une étape de gravure sèche à travers un masque est utilisée après le dépôt de l'émetteur pour le localiser. Le dépôt du BSF peut ainsi s'effectuer ensuite à travers le même masque. Les cellules BEHIND ont été développées sur c-Si de type p et détiennent le record mondial avec un rendement de 15% sur une surface de 6.25 cm<sup>2</sup>.

Une structure originale appelée RECASH (Rear Contact Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction) a été développée par le HZB. La RECASH est réalisable seulement sur un substrat de type p dans la mesure où le BSF est réalisé avec un contact d'aluminium, et seul l'émetteur est en a-Si:H. Ce design ne nécessite théoriquement pas d'étapes de masquage particulières, car l'isolation entre le BSF et l'émetteur peut être obtenue par croissance d'un oxyde d'aluminium sur la grille de contact. Un rendement proche de 14% a été démontré sur c-Si de type p (1cm<sup>2</sup>) en utilisant des étapes de photolithographie. Ces performances sont limitées par une forte résistance au contact et une forte densité de défauts à l'interface c-Si/a-

Si:H, induite par le procédé de fabrication. Le même laboratoire explore également une voie différente avec la PRECASH (Planar Rear Emitter back Contact Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction), qui a pour l'instant donné des résultats limités. L'avantage possible serait une augmentation du courant et de la tension grâce à la structure de « point-contact » pour le BSF ici en a-Si:H.

D'excellentes valeurs de  $V_{co}$  proches de 700 mV ont pu être obtenues avec l'insertion d'un film a-Si:H intrinsèque pour la passivation de la face arrière. Les cellules réalisées avec cette couche tampon souffrent cependant de problèmes de conduction dans la couche intrinsèque, et leur facteur de forme reste inférieur à 60%. La comparaison expérimentale avec une structure à émetteur en face avant a été réalisée avec les mêmes empilements, cependant celle-ci ne souffre pas des problèmes de conduction à travers le silicium amorphe intrinsèque. La variation de conduction du a-Si:H(i) en fonction de l'éclairement et/ou du taux d'injection pourrait expliquer son comportement différent selon qu'il est situé sur la face avant (éclairée) ou sur la face arrière. Des résultats de simulation montrent que la diminution de EG ou un léger dopage de la couche a-Si:H tampon permettrait d'obtenir de meilleurs facteurs de forme sur les cellules IBC Si-HJ [12].

### **III-2- les cellules en couches minces silicium amorphe:**

Ces cellules ont une ou plusieurs jonctions (a-Si:H + alliages de a-Si:H et/ou  $\mu\text{-Si}$ ) et ont des structures p-i-n. Les meilleurs rendements sont obtenus avec des triples jonctions. La faible épaisseur (quelques  $\mu\text{m}$ ) les rend moins chères mais les rendements sont aussi inférieurs. Les meilleurs rendements sont de l'ordre de 14 % pour des cellules. Le rendement des modules vendus oscillent entre 5 % et 10 %. C'est la seconde technologie en termes de vente avec environ 5 % du marché. Ils s'intègrent bien au bâti et ont de bons rendements en lumière diffuse ou dans des environnements « chauds ». Enfin, les cellules a-Si:H sur substrat flexible sont une application intéressante avec une forte valeur ajoutée.

### **III-3- les cellules en couches minces de la famille des chalcopyrites:**

Il s'agit des cellules en  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ou  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$  (resp. CIGS et CIGSS). Les meilleures cellules CIGS sans cadmium affichent des rendements de 15 % et des modules de 8 % à 14 %. Cette technologie possède de nombreux avantages mais, pour l'instant, reste handicapée par l'utilisation importante d'indium pour devenir une industrie produisant des millions de MW.

#### **III-4- les multi-jonctions en semiconducteurs III-V (GaAs, AlGaAs, InGaAsP etc.) :**

Ce sont, de loin, les cellules les plus chères (bâti sous ultra-vide, croissance très lente) mais aussi celles qui ont le meilleur rendement. Elles dominent le marché de niche du spatial. En utilisant des concentrateurs, certains pensent pouvoir baisser les prix (moins de surface de cellule utilisée) et prendre une place dans le marché conventionnel terrestre. Le meilleur rendement sans concentrateur pour une triple jonction GaInP/GaAs/Ge est de 32 % et de 41 % avec concentrateur (dans ce dernier cas la surface est de  $0,27 \text{ cm}^2$ ).

##### **🚧 Cellule à hétérojonction à dopage modulé GaAs/AlxGa1-xAs :**

Le semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur pur, c'est à dire dans lequel il y a très peu d'impuretés. Il ne conduit pas l'électricité à très basse température. Tous les électrons dans le cristal sont utilisés pour former les liaisons solides. Il n'y a pas d'électrons libres. Pour pouvoir conduire l'électricité, on devra introduire des porteurs (soit des électrons, soit des trous), cette étape est connue sous le nom de "dopage". Cependant, ce dopage introduit des impuretés qui diffusent très fortement les porteurs. Dans le cas du matériau massif, ce dilemme est infranchissable.

Alors que dans le système bidimensionnel, on peut introduire une couche séparatrice appelée espaceur, qui permet de séparer les porteurs mobiles de leurs centres d'impuretés. Cette couche n'est pas très épaisse pour que les impuretés puissent transférer leurs porteurs, mais elle n'est pas non plus mince afin de diminuer l'interaction de Coulomb entre le centre d'impuretés et leurs porteurs. L'hétérojonction à dopage modulé est un système constitué de deux semi-conducteurs dont la bande interdite est différente. Pour le cas de GaAs/AlxGa1-xAs, elle est obtenue par la croissance sur un substrat GaAs d'épaisseur de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  d'une succession de couches de grande bande interdite AlxGa1-xAs (qui jouent le rôle de barrières) et de couches de petite bande interdite GaAs (qui jouent le rôle de puits). Ces deux semiconducteurs formant le puits et la barrière sont pratiquement en accord de maille.

Ceci permet d'avoir des hétéro-interfaces sans défaut, sans contrainte et de hautes qualités. Au cours du processus de la croissance, les dopants<sup>2</sup> sont introduits dans la barrière, une couche séparatrice d'AlxGa1-xAs non-dopée est mise entre la barrière et le puits permettant de faire varier la mobilité des électrons situés à l'interface du GaAs et de l'AlxGa1-xAs. L'épaisseur de cette couche séparatrice est de l'ordre de 15 nm. Du fait de la discontinuité de la bande de

conduction (et la bande de valence) à l'interface, les donneurs transfèrent donc spontanément et irréversiblement leurs électrons dans le semi-conducteur de faible bande interdite (GaAs). Les porteurs du gaz bidimensionnel d'électrons (ou de trous) formés à l'interface d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et GaAs sont confinés suivant la direction de croissance  $z$  et

2 On utilise du Si comme dopant si on veut avoir une hétérojonction de type n. Par contre, si on veut avoir une de type p, on utilise du Be.

### **III-5- Les cellules solaires organiques :**

Elles restent à l'état de recherche. Les meilleurs rendements pour des cellules sont de 5 % et il n'y a pas vraiment de modules. Elles sont potentiellement très économiques et ne sauraient être négligées à moyen terme même si l'encapsulation pour lutter contre l'oxydation sera essentielle. Les cellules à colorants (dites parfois Grätzel) sont aussi bas coûts. Les rendements sont meilleurs avec 11 % mais le vieillissement de ces cellules semble problématique.

### **III-6- Les cellules solaires couches minces polycristallines :**

Les cellules solaires à base de silicium cristallin ou multicristallin représentent la technologie la plus ancienne et pourtant encore dominante. À moyen terme, l'approvisionnement en silicium ne pose aucun problème même pour une industrie en milliards de watts puisque cet élément est très présent dans la croûte terrestre. En revanche, à court terme l'industrie doit sécuriser son approvisionnement et créer sa filière de c-Si ou mc-Si dédiée aux applications photovoltaïques. On parle de solar grade silicon.

Parmi toutes les options technologiques de la filière c-Si, nous avons utilisé les cellules à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Succinctement, il s'agit de déposer sur la face avant et la face arrière du substrat des couches de a-Si:H qui vont créer des hétérojonctions.

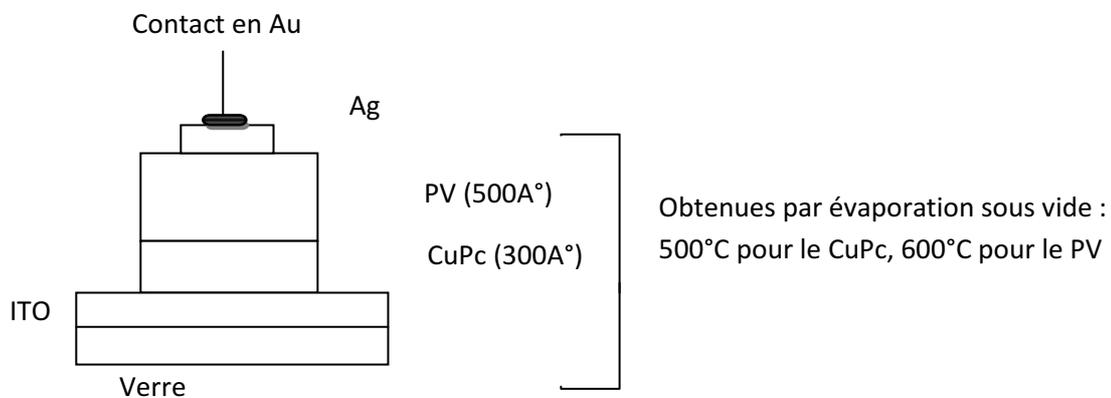
L'aspect hétérojonction (due à la différence de gaps des deux semiconducteurs) confère des propriétés intéressantes à ces cellules. L'existence des discontinuités de bande, discontinuité de bande de conduction ( $\_Ec$ ) et discontinuité de bande de valence ( $\_Ev$ ) doit être prise en compte [10].

### ***a-Structures bicouches à base de petites molécules :***

Bien que l'épaisseur de la couche utile de génération de charge dans les cellules organiques soit beaucoup plus fine que celle des cellules inorganiques, d'honnêtes rendements de conversion de puissance peuvent être atteints à cause des forts coefficients d'absorption de ces

petites molécules. Ces « dye molecules » ont une bonne stabilité thermique, de hauts coefficients d'absorption ( $>105\text{cm}^{-1}$ ), et une conductivité électrique suffisante.

En 1985, une grande nouveauté est apportée en passant d'une couche organique entre deux électrodes différentes (système Schottky) à deux couches organiques (CuPc : phtalocyanine de cuivre; PV : dérivé perylène tétracarboxylique) [13]. Il en résulte une conversion de puissance de 1%. L'efficacité de la génération de charge est trouvée indépendante de la tension appliquée, et le FF (facteur de remplissage : fill factor) de cette cellule est de 0,65. De plus, l'interface entre les deux couches organiques est cruciale pour déterminer les propriétés photovoltaïques de la cellule.



**Figure II-5 : structure d'une hétérojonction CuPc/PV [14].**

On peut noter dans cette architecture que la surface décrite par l'électrode d'argent Ag définit la surface active de la cellule.

Le rendement de production des porteurs est faiblement dépendant du champ appliqué.

On dépasse ainsi la sérieuse limitation des cellules monocouches et on obtient un FF significativement plus fort. De plus, la grandeur et la polarité de la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$  montrent une plus grande dépendance vis à vis de la nature de l'interface organique - organique que vis à vis de l'interface électrode - organique et de la nature des matériaux des électrodes.

A cette époque, Tang propose que cette cellule se comporte telle une jonction p-n :

- Le CuPc se comporte comme un semi-conducteur de type p à température ambiante, mais ce comportement n'implique pas nécessairement que la concentration en porteurs puisse être influencée par des dopants. Sa résistivité est presque indépendante de sa préparation.

- Le PV est lui de type de conduction inconnu (maintenant défini comme matériau de type n).

Si l'intensité du champ créé à la jonction est suffisamment grande ( $\approx 106$  V/cm), l'efficacité de la génération de porteurs serait virtuellement saturée et en fait déterminée par la diffusion des excitons vers l'interface (la paire électron-trou étant une entité globalement neutre, sa diffusion s'effectue de manière arbitraire).

En conclusion, cette première structure bicouche ne souffre pas de la dépendance usuelle (dans les structures Schottky) de la production de charges sous l'effet du champ électrique. On a ainsi une amélioration du FF et du rendement photovoltaïque.

Les études plus récentes d'une cellule fabriquée à partir de perylène (MPP) et phtalocyanine (ZnPc) [15] montrent que la génération de porteurs apparaît seulement au niveau d'une très fine région de la couche active. Cette jonction p – n organique est modélisée dans le cas où les semi-conducteurs ont une faible longueur de diffusion.

Tous photons absorbés dans la région active contribuent au photocourant avec une probabilité de 1. En première approximation, l'effet des photons absorbés hors de la région active sur la photoconductivité est négligeable. Les photons absorbés hors de la région active ne contribuent pas au photocourant. [16]). Pratiquement, les meilleurs rendements sont trouvés pour des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nm.

En plus de cette optimisation d'épaisseur, l'insertion d'une couche diélectrique non absorbante mais bonne conductrice entre la couche active et la cathode métallique permettrait d'obtenir le maximum d'absorption lumineuse dans les couches organiques, à proximité de l'interface D-A.

Outre les dérivés de perylène, une autre molécule acceptrice largement répandue et employée est le C60 (buckminster fullerène). Le C60 est un composé organique moléculaire et un semi-conducteur à bande étroite sous sa forme intrinsèque, ainsi qu'un métal et même un supraconducteur haute température dans l'état fortement dopé n (où il présente aussi des propriétés ferromagnétiques). Néanmoins, le C60 est une molécule conjuguée et la plupart de ses propriétés à l'état solide peuvent être comprises avec la structure des solides moléculaires  $\pi$  - électron [17]. Le C60 peut capter jusqu'à 6 électrons.

De plus, le C60 apparaît comme une excellente molécule acceptrice dans la réalisation de cellule photovoltaïque organique du fait de [18]:

- ❖ une longueur de diffusion relativement grande permettant d'éloigner la couche du donneur de la cathode (l'interface organique – cathode étant un noeud des

champs optiques) et profiter ainsi des régions de plus forte intensité du champ optique incident,

- ❖ un indice de réfraction  $> 2,1$  dans le visible qui donne l'opportunité de réduire son épaisseur puisque le maximum d'intensité se trouve vers  $\lambda/4n$  de la cathode,
- ❖ une absorption photonique en générale différente de celle du donneur employé (du type phtalocyanine pour les petites molécules) [17].

### ***b-Hétérojonction à base de polymère et C60 :***

Ce type d'architecture alliant le C60 et un polymère a été le premier réalisé, le C60 n'étant que très faiblement soluble pour réaliser des films composites de grande teneur en fullerène. La couche de C60 est donc en général déposée par sublimation sur un film de polymère étalé par spin-coating. Un avantage important des polymères par rapport aux petites molécules est une plus grande longueur de diffusion excitonique (60 à 80 nm dans le PPV [18])

Un effet redresseur est observé entre polymère et C60 [18] [14], démontrant le fonctionnement de la jonction p-n entre ces 2 composés. Le choix du polymère en fonction de ses bandes électroniques paraît crucial. Ainsi, pour l'exemple du PITN [14] (poly(isothianaphthalène)) qui a la particularité intéressante d'avoir un gap électronique de 1eV, soit un large domaine d'absorption photonique, contre environ 2eV pour la plupart des autres polymères, les excitons créés dans le PITN présentent une forte recombinaison du fait que sa LUMO(Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest unoccupied molecular orbital)) soit bien inférieure à celle du C60. Une meilleure dissociation excitonique et de meilleures performances ont été reportées dans le PPP [19] et le PPV [18]. Pour le cas du PPV, une tension VCO élevée de 0,9V a été mesurée. De plus il a été observé que la couche de C60 agit comme un espaceur diélectrique, fournissant une augmentation des champs optiques à l'interface PPV – C60. La lumière traversant d'abord la couche de PPV se propage ensuite dans le C60, se réfléchit au contact avec l'Al (avec un indice de réflexion  $R \approx 0.92$ ) et rentre à nouveau dans le PPV via le C60. Les phases relatives des ondes directes et réfléchies dépendent de l'épaisseur de la couche de C60. Il est donc possible d'imposer une interférence constructive à l'interface PPV / C60, où la génération d'exciton est la plus favorable pour donner lieu ensuite à la séparation des charges. De plus, l'indice du C60 ( $\approx 2$ ) est proche de celui du PPV dans le visible. On a donc peu ou pas de réflexion à l'interface PPV / C60 [17].

### ***c- Hétérojonction tout polymère :***

La méthode du spin-coating étant la plus usitée, les structures bicouches ont pu être réalisées une fois trouvé des solvants distincts pour chaque polymère de la couche active.

La grande variété des polymères permet d'imaginer bon nombre d'hétérojonctions facilitant le transfert de charge. Ainsi pour exemple, des cellules à base de PPyV (poly(ppyridyl vinylène de type n)/P3HT (poly(3-hexylthiophène) de type p), PPyV/PAT6 (poly(3-alkylthiophène))[20], ou alors MDO-PPV (type p)[poly(2-méthoxy-5-dodécyloxy-p-phénylène vinylène) / PPy (type n)[polypyridine] [20] ont été réalisées. Toutes ces cellules montrent une photoréponse (par une extinction de la photoluminescence) prouvant un transfert de charge photoinduite. Dans le cas du MDO-PPV/PPy ce transfert ne peut s'expliquer par les états d'énergie électronique des polymères. Un mécanisme proposé serait la modulation des états d'énergie électronique à l'interface due à la distorsion du réseau local

Pour améliorer les rendements des structures bicouches, on se doit d'augmenter les épaisseurs des régions actives en utilisant des matériaux de plus grande pureté ou des molécules se disposant en agrégat H, et/ou de concevoir de nouvelles structures de cellules [17].

### **Pour augmenter davantage le rendement stabilisé des cellules solaires:**

1) Déposer de meilleures couches amorphes, spécialement des couches intrinsèques avec :

- Moins de recombinaison ( $\tau_p$ ,  $\tau_n$  plus grands);
- Longueurs de collection  $L_n$  et  $L_p$  plus grandes, donc des produits  $\mu_n \tau_n$  et  $\mu_p \tau_p$  plus grands
- Un champ électrique interne  $F_{int}$  plus uniforme et plus élevé dans les structures p-i-n. Cela peut être obtenu en réduisant la densité d'états dans les queues de bande ainsi que la densité des liaisons pendantes.

Pour améliorer le matériau, il serait utile d'avoir une meilleure compréhension des relations entre les points suivants:

- Les méthodes (et les paramètres) de déposition des couches.
- La microstructure des couches déposées.
- Les paramètres de transport.

2) Amélioration de la couche p pour les cellules en silicium amorphe à haut rendement: en introduisant une "window layer" (couche de fenêtre souvent réalisée en alliage de SiC amorphe dopé p), on diminue l'absorption dans les couches inactives de la cellule. Cette technique est couramment utilisée, mais on pense qu'on pourra dans l'avenir encore sensiblement améliorer la qualité de cette couche fenêtre.

- 3) Adapter le gap optique de la couche intrinsèque au spectre de la lumière incidente. Le silicium amorphe hydrogéné "pur" possède un gap optique de l'ordre de 1,7-1,8 eV; il est préférable d'avoir un matériau avec un gap optique de 1,4-1,5 eV ou même un matériau à gap graduel. C'est-à-dire une couche intrinsèque ayant un gap de 1,8 eV vers le contact p et 1,1 eV vers le contact n. Cela peut être réalisé avec les composés de silicium-germanium amorphes (a-SiGe:H), mais la qualité structurale de ces composés n'est pas encore satisfaisante.
- 4) Utiliser des cellules tandems. Les meilleures cellules du type a-Si/a-Si ont un rendement stable (en 1993) de 9 % (Fuji, 1200 cm<sup>2</sup>, 10,4 % initial). Les cellules triples atteignent des rendements stables de 9 % Solarex, 929 cm<sup>2</sup>, structure a-Si/a-Si/a-SiGe, initial 11,35 %) à 9,5 % (United Solar, 929 cm<sup>2</sup>, structure a-Si/a-SiGe/a-SiGe, initial 11,4 %). Des rendements stables dépassant les 10 % ont été obtenus sur de petites surfaces (Sharp, 1 cm<sup>2</sup>, 10,2 % stable, structure a-SiC/a-Si/a-SiGe, 11,4 % initial).

### **Conclusion :**

Ce chapitre nous a permis d'aborder le fonctionnement et les caractéristiques d'une hétérojonction qui a un rôle primordiale dans la cellule solaire et qui réside dans l'obtention de très faibles recombinaisons en surface donc réduction des pertes optiques et la résistance série et par suite avoir un bon rendement qui est le but de notre travail.

### **Référence :**

- [1] L. Esaki et R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970)
- [2] R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard et W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 33, 655 (1978).
- [3] T. N. Quang. " *Effets de spin dans les nanostructures* " 2006.
- [4] M. Orgeret, ' *Les piles Solaires, le Composant et ses Applications* ', Edition Masson, (1985)
- [5] H.J. Hove land J.M. Woodall, ' *Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As – GaAs p-p-n Heterojunction Solar Cell* ', Journal of Electrochemical Society, Vol. 120, p. 1246, (1973).
- [6] H. Ben Slimane et A. Helmaoui. ' *Etude analytique d'une cellule solaire à hétérojonction p+ (GaAs)/n (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As)/N (Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As.* ' *Revue des Energies Renouvelables Vol. 11 N°2 : 259-266 (2008)*

- [7] W. Fuhs, K. Niemann, and J. Stuke. ‘ *Heterojunctions of amorphous silicon and silicon single crystals*’. Bull. Am. Phys. Soc., 19 :345–349, (1974).
- [8] H. Sakata, T. Nakai, T. Baba, M. Taguchi, S. Tsuge, K. Uchihashi, and Seiichi Kiyama. ‘ *20.7% Highest Efficiency Large Area (100.5 cm<sup>2</sup>) HITTM Cell* ’. Proc. of the 28th IEEE PSC, pages 7–12, (2000).
- [9] Trends in photovoltaic applications,(1992-2005). Technical report, IEA Photovoltaic Power Systems Programme, (September 2006).
- [10] M. S. Shur, « *GaN and related materials for high power applications, in Symposium Proceedings of Material Research Society, Symposium E, Fall* »1997.
- [11] New Semiconductor Materials.Characteristics and Properties, Ioffe Institute, St. Petersburg, Russie; <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM>
- [12] Bounab, "*Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semiconducteur GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>*" (2002 [13] Tang : ‘ *two-layer organic photovoltaic cell* ’. Appl. Phys. Lett. 48 (2), (13 jan. 1986).
- [14] Tada, Morita, Onoda, Yoshino, Zakhidov ‘*Effect of C60 on conducting polymer with small band gap*’. Synthetic Metals 70:1347-1348(1995).
- [15] J.Rostalski, D.Meissner “*Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanism in organic p/n-junction solar cells*”. Solar Energy Materials & Solar Cells 63 (2000) 37-47.
- [16] S. Heutz et al., “*Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C60 heterojunctions*” , Solar Energy materials & Solar Cells 83 (2004) 229-245.
- [17] B. Brousse. “*Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique*”. Thèse N° 54(2004).
- [18] Halls, Pichler, Friend, Moratti, Holmes “*Exciton dissociation at a PPV / C60 heterojunction*”. Synthetic Metals 77 (1996) 277-280.
- [19] Lee, Khabibullaev, Zakhidov, Morita, Yoshino “*Photovoltaic properties of C60 / PPP heterojunction : molecular D – A photocell*”. Synthetic Metals 71 (1995) 2247-2248.
- [20] Onada, Tada “*Photovoltaic effects of MDOPPV / PPy layer*”. Thin Solid Films 393 (2001) 284-290.

## Chapitre II

L'état de l'art du matériau

## II

## L'état de l'art du matériau

### Introduction :

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en termes de marché, par le silicium. Ce dernier a un gap indirect de 1.11 eV et a été l'un des premiers matériaux utilisés (avec le germanium) pour fabriquer des composants électroniques. Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V (GaAs, InP, GaN, etc.). Les composants fabriqués à partir de ces semi-conducteurs, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance, mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique

Les alliages ternaires des composés semiconducteurs III-V, sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, gap énergétique, indice de réfraction, constantes optiques et d'autres paramètres physiques qui peuvent être ajustés et contrôlés pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré [1].

Le gap énergétique, les constantes optiques et diélectriques sont des paramètres importants et jouent un rôle important en physique [2]. Une connaissance précise de la structure de bandes du matériau étudié est nécessaire pour l'évaluation de son domaine d'application, les transitions directes et indirectes en fonction de la composition sont particulièrement d'une importance principale pour l'étude et la fabrication des cellules solaires [3,4].

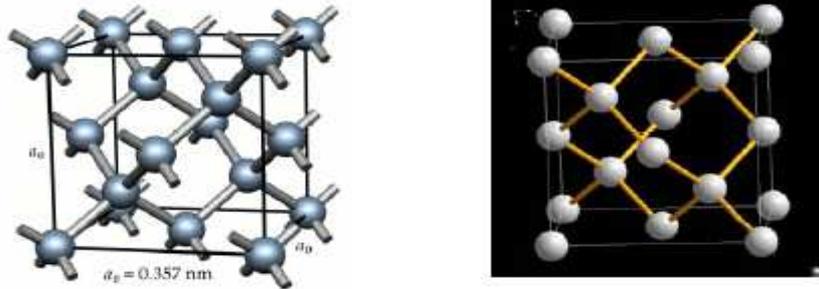
Les alliages ternaires semiconducteurs des composés III-V de la forme  $AB_xC_{1-x}$  où  $(x)$  représente la concentration du composé AB et  $(1-x)$  celle du composé AC, ont attiré une attention considérable pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire  $x$  [5].

### I-Structure cristalline des semiconducteurs :

Un cristal peut être représenté à partir d'une cellule de base qui est répétée périodiquement, formant ainsi le réseau cristallin. Selon la nature des opérations de symétrie qui laissent la

structure cristalline invariante, on est amené à définir sept systèmes cristallins, parmi lesquels le système cubique.

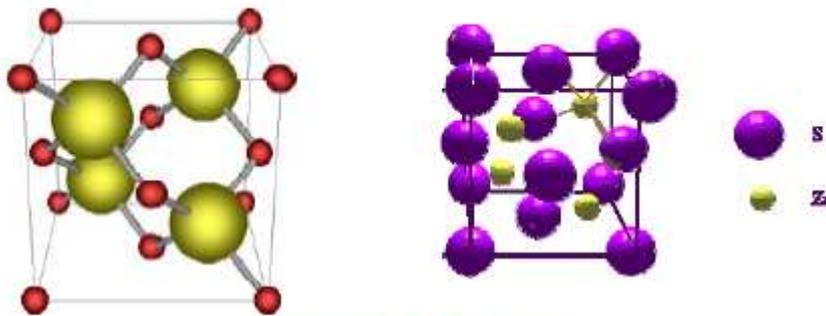
*-Semiconducteur simple :*



Si, Ge, C (Diamant)

Figure III-1 : structure cristalline diamant [6].

*-Semiconducteur composé :*



Composés IV-IV : SiC, SiGe

Composés III-V : GaAs, InP, GaP, InAs, InSb, GaSb, AlP, AlAs, AlSb

Composés II-VI : ZnS, ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe

Composés ternaires :  $\text{AlGa}_x\text{As}_{1-x}$ ,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

Composés quaternaires :  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$

Figure III-2 : structure cristalline zinc-blende [6].

*-Semiconducteur composé :*



Figure III-3 : structure cristalline wurtzite [6].

## II-Les différents types des semiconducteurs :

### II-1 Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué (volontairement ou non) par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres.

#### II-1-1 Concentration intrinsèque :

A l'équilibre thermique, les densités totales d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence sont données par les expressions suivantes:

$$n = N_c \exp \left[ \frac{E_F - E_c}{kT} \right] \text{ avec } N_c = \frac{2}{h^3} (2\pi m_n kT)^{3/2} \quad (1)$$

$$p = N_v \exp \left[ \frac{E_v - E_F}{kT} \right] \text{ avec } N_v = \frac{2}{h^3} (2\pi m_p kT)^{3/2} \quad (2)$$

Où :  $N_c$  et  $N_v$  sont respectivement la densité effective d'états des électrons dans la bande de conduction et la densité effective d'états des trous dans la bande de valence.

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne pouvant résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence, les trous et les électrons existent nécessairement par paires ( $n_i = p = n$ ), donc on obtient les expressions suivantes, pour la concentration intrinsèque des porteurs et le niveau de Fermi intrinsèque :

$$n_i = (N_c - N_v)^{1/2} \exp \left[ -\frac{E_g}{2kT} \right] \quad (3)$$

$$E_F = \frac{1}{2} [E_v + E_c] + \frac{3}{4} kT \log \frac{m_p}{m_n} \quad (4)$$

### **II-1-2 Température intrinsèque :**

La transition entre le régime d'épuisement et le régime intrinsèque marque la température limite pour un dispositif semi-conducteur, dite température intrinsèque. D'où l'importance, dans les cas d'applications en haute température, de repousser au maximum cette transition.

Si on définit la température intrinsèque  $T_i$  comme la température où la concentration intrinsèque  $n_i(T_i)$  devient comparable ou égale à la concentration des impuretés dopantes nette :

$$n_i(T_i) = |N_d - N_a| \quad (5)$$

### **II-2 Semiconducteur extrinsèque :**

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité.

#### **II-2-1 semiconducteur dopé n :**

Les atomes pentavalents comme l'arsenic, l'antimoine ou le phosphore possèdent cinq électrons de valence. Si de tels atomes sont introduits dans le réseau cristallin du silicium, quatre électrons de valence servent à la liaison de l'atome étranger avec les atomes de silicium voisins tandis que le cinquième électron n'est engagé dans aucune liaison.

Ce cinquième électron est fort peu lié à l'arsenic et sous l'effet de l'agitation thermique, à température ordinaire, il circule librement comme électron de conduction au sein du cristal. L'atome pentavalent est devenu un ion positif figé dans le cristal. Cet atome porte le nom de donneur car il a accru le nombre d'électrons libres. Le silicium est dopé par les donneurs et comme la concentration des électrons libres a augmenté, on parle d'un dopage n : le silicium est devenu du silicium de type n. A la température ambiante, pratiquement tous les donneurs sont ionisés et si la concentration en atomes donneurs est  $N_d$ , la densité de porteurs libres du semi-conducteur sera :

$$n = n_0 + N_d \quad (6)$$

#### **II-2-2 semi-conducteur dopé p :**

Si certains atomes de silicium sont remplacés par des éléments trivalents comme le bore, l'indium ou le gallium, une des liaisons de l'impureté avec les atomes de silicium voisins ne peut se réaliser correctement parce qu'il manque un électron de valence. Le trou ainsi créé se déplace de liaison en liaison par agitation thermique. Les impuretés ayant alors leurs quatre liaisons saturées sont devenues des ions négatifs. Ces impuretés figées dans le cristal s'appellent accepteurs car elles tendent à capter (à accepter) un quatrième électron. Le silicium dopé par des accepteurs est appelé silicium de type p car le nombre de trous a augmenté. Les

trous sont donc les porteurs majoritaires dans le silicium de type p. De la même façon que pour le semi-conducteur dopé n, la concentration en trous du semi-conducteur sera :

$$p = p_0 + N_a \quad (7)$$

### **II-2-3 Semi-conducteur compensé :**

Les impuretés dopantes (ou même profondes) de type différent peuvent se compenser, partiellement ou totalement. Le semi-conducteur aura le type de l'impureté dominante. Si on arrive à compenser parfaitement ( $N_a = N_d$ ), on obtient alors un semi-conducteur <sup>2</sup>intrinsèque par compensation<sup>2</sup> (...bien qu'il contienne des impuretés dopantes).

### **II-3 Loi d'action de masse :**

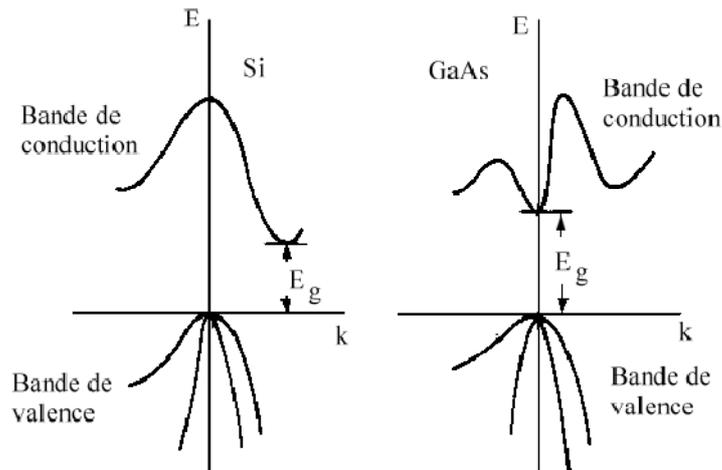
La loi d'action de masse relie, à une température T, la densité de porteurs (électrons et trous) à la densité intrinsèque du semi-conducteur. Elle s'exprime par:

$$n_i^2 = p \cdot n \quad (8)$$

### **III-Propriétés optiques et électriques :**

Les constituants des composés III-V appartiennent, comme leur nom l'indique, aux colonnes III et V de la table périodique des éléments. L'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP) forment les composés binaires de base et jouent le rôle de substrats, sur lesquels d'autres couches réalisées à partir de composés ternaires ou quaternaires peuvent être déposées par croissance cristalline. L'atout majeur des semiconducteurs III-V est leur gap direct (contrairement au silicium) qui en fait des composants de choix pour les dispositifs optoélectroniques. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation énergétique d'un semi-conducteur, dans le diagramme E (Energie) - k (vecteur d'onde). Ce type de diagramme permet de définir partialement les extrema des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) du cristal qui représentent, à l'équilibre, les domaines énergétiques où les densités de porteurs type p et n sont importants.

Dans le cadre d'applications photovoltaïques, les matériaux à gap direct sont privilégiés car, comme les extrema des bandes BV et BC sont situées à des valeurs de k semblables, les probabilités de génération et de recombinaison radiative des porteurs sont importantes.



**Figure III-4 : Structure de bandes du silicium (transition indirecte) et de l'arséniure de gallium (transition directe).**

Parmi les autres avantages des matériaux III-V sur le silicium, le GaAs et l'InP possèdent de grandes vitesses de saturation et des mobilités plus élevées, ce qui leur permet de fonctionner à des fréquences pouvant atteindre 250 GHz. De même, la tension de claquage des composés III-V est très élevée (10 fois supérieure à celle du silicium dans le cas du GaN), ce qui en fait d'excellents candidats pour l'électronique de puissance.

Enfin, un atout supplémentaire est la possibilité de réaliser des alliages ternaires et quaternaires à partir des éléments Ga, As, Al, In, P ou N, en remplaçant l'un des éléments par un élément de la même colonne. Les matériaux III-V offrent ainsi une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés physiques. Le diagramme de la figure III-5 représente les variations du gap en fonction du paramètre cristallin des alliages de composés III-V. Il permet de connaître la composition de tout alliage susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP [7].

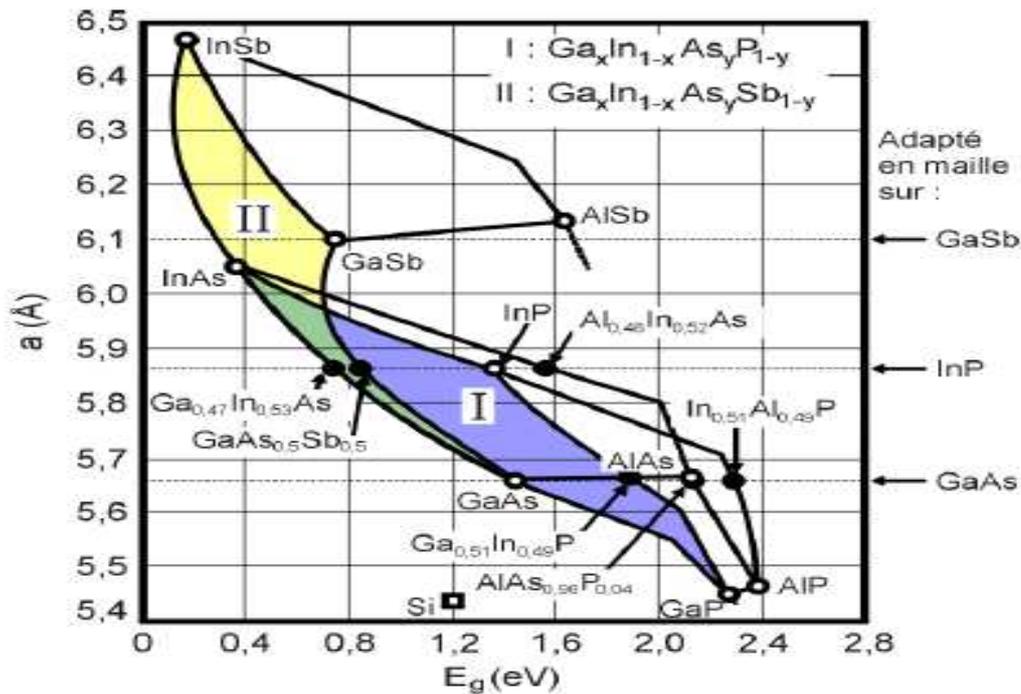


Figure III-5 : Evolution de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages des composés III-V [7].

	GaSb	GaAs	InSb	InP	GaP	InAs
$E_g(\text{eV})$	0,726	1,42(d)	0,18(d)	1,35(d)	2,26(i)	0,36(d)
$a(\text{Å})$		5,65	6,48	5,87	5,45	6,06
$E$	15,7	13	17,7	12,4	11	14,6
$\mu_p$		400	750	150	100	460
$\mu_n$		8500	78000	5000	300	33000
$N$	3,8	3,3	4,0	3,1	3,02	3,51
$n_i(\text{cm}^{-3})$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^7$	-	$1 \cdot 10^{15}$
$m_n^*/m_0$	0,041	0,067	0,0145	0,077	0,82	0,023
$\chi(\text{eV})$	4,06	4,07	4,59	4,38	3,8	4,9

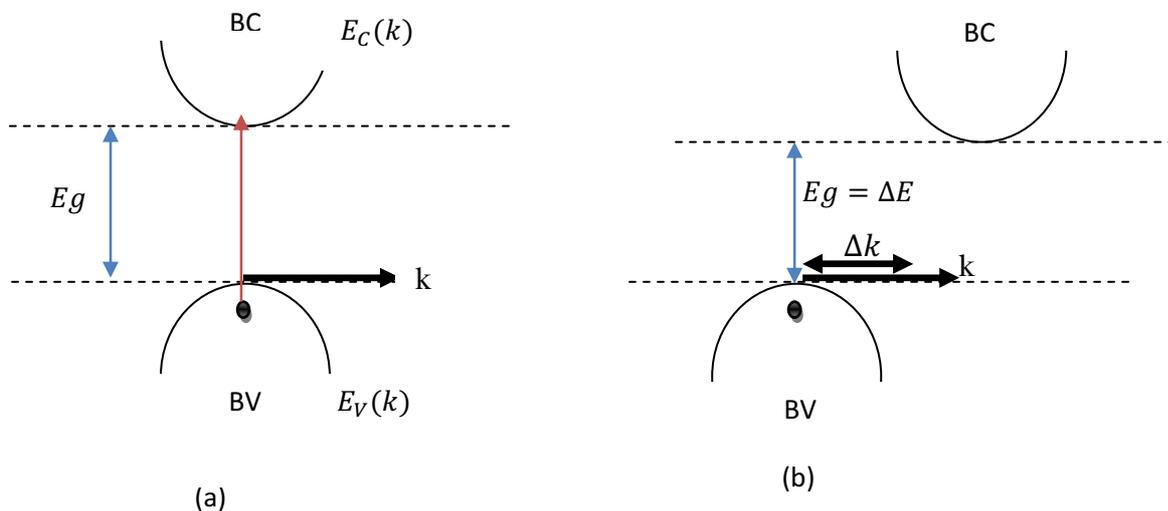
Tableau III-1: paramètres des principaux composés binaires III-V à 300 K.

d = transition directe, i = transition indirecte.

### III-1 Gap direct ou indirect :

Les courbes  $E_{C,V}(\vec{k})$  dites aussi "relations de dispersion" où  $E_C$  est le bas de la bande de conduction,  $E_V$  le haut de la bande de valence et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde associé à un électron font

apparaître deux types de semi-conducteur : ceux pour lesquels minimum de  $E_C$  et maximum de  $E_V$  se produisent pour la même valeur de  $\vec{k}$ , que l'on appellera semiconducteur à gap direct, et les autres appelés semiconducteur à gap indirecte.



**Figure III-6: (a) semiconducteur à gap direct, (b) semiconducteur à gap indirect.**

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. On peut remarquer, pour l'instant, que dans un semiconducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie  $E_G$  passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un semiconducteur à gap indirect.

### III-2 Recombinaison et la durée de vie des porteurs libres :

Le processus de génération de porteurs est équilibré par un processus de disparition appelé "recombinaison". La recombinaison peut être qualifiée de :

- Par rapport au mécanisme de disparition :
  - Directe (bande à bande) : l'électron passe directement de la BC à la BV
  - Indirecte : l'électron passe de la BC à un niveau d'énergie d'une impureté agissant comme centre de recombinaison et situé dans la bande interdite, puis il sera réémis vers la BV. Cette étape peut aussi être décrite, de façon équivalente, comme la capture par le centre recombinant d'un trou de la BV.
- Par rapport aux échanges d'énergie :

- Radiative : l'énergie (de recombinaison) est cédée sous forme lumineuse (photon)
- Non radiative : l'énergie est cédée sous forme de phonons (vibrations du réseau) ou à un autre électron libre (recombinaison Auger).

Comme pour la génération, on caractérise le processus de recombinaison par un taux de recombinaison  $R_n$  ( $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) pour les électrons et  $R_p$  pour les trous. Si la variation de la concentration de porteurs est due uniquement à la recombinaison, on aura :

$$R_{n,p} = -\frac{dn,p(t)}{dt} \quad (9)$$

Si la variation de la concentration de porteurs par rapport à l'équilibre est :

$dn = n - n_0$ , on peut dire au premier ordre que le taux de recombinaison est proportionnel au déséquilibre. Le coefficient de proportionnalité a comme dimension l'inverse d'un temps, le taux de recombinaison s'écrira donc :

$$R_n = \frac{\delta n}{\tau_n} \quad (10)$$

où  $\tau_n$  est appelé durée de vie des porteurs de type n.

D'un point de vue probabiliste, cette durée de vie  $\tau$  peut être définie par rapport à la densité  $\lambda$  du processus poissonnien décrivant la recombinaison :

Probabilité de recombinaison d'un électron pendant une durée  $dt = \lambda dt = dt/\tau$

$\lambda = 1/\tau$  Correspond donc au nombre moyen de recombinaisons par unité de temps, et la durée de vie  $\tau$  apparaît alors comme le temps moyen qu'un électron passe dans la bande de conduction avant de se recombiner.

La recombinaison dans le Silicium est indirecte et non radiative. Si le cristal est pur la durée de vie est de l'ordre de 1 ms mais elle peut descendre à  $10^{-9}$  s (1 ns) s'il y a des centres de recombinaison tels que l'or (Au) ou le platine (Pt).

Dans le GaAs, la recombinaison est directe et radiative avec une longueur d'onde de 0,9  $\mu\text{m}$ .

Pour le GaP la recombinaison est indirecte et non radiative mais la présence d'impuretés peut la rendre radiative. Les longueurs d'ondes émises peuvent être dans la gamme du visible, ce semiconducteur est utilisé pour la réalisation d'afficheurs (LED rouge ou verte). Dans le composé  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ , la recombinaison est directe et radiative tant que  $x < 0,45$ , l'émission a lieu dans le rouge mais peut être décalée en introduisant des impuretés.

### III-3 Densité de porteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur pur, c'est-à-dire sans défaut ni chimique ni structural susceptible de modifier les densités de porteurs de charge. A la

température de 0°K, la bande de valence est saturée et la bande de conduction est vide : il n'y a pas de porteurs de charge. A température supérieure à 0°K, chaque fois qu'un électron part de la bande de valence, et passe dans la bande de conduction, un trou apparaît dans la bande de valence. La quantité d'électrons est ainsi rigoureusement égale à la quantité de trous ; leur concentration commune est appelée concentration ou densité de porteurs intrinsèques (notée  $n_i$ , unité :  $\text{cm}^{-3}$ ) :

$$n_i = p = n \quad (11)$$

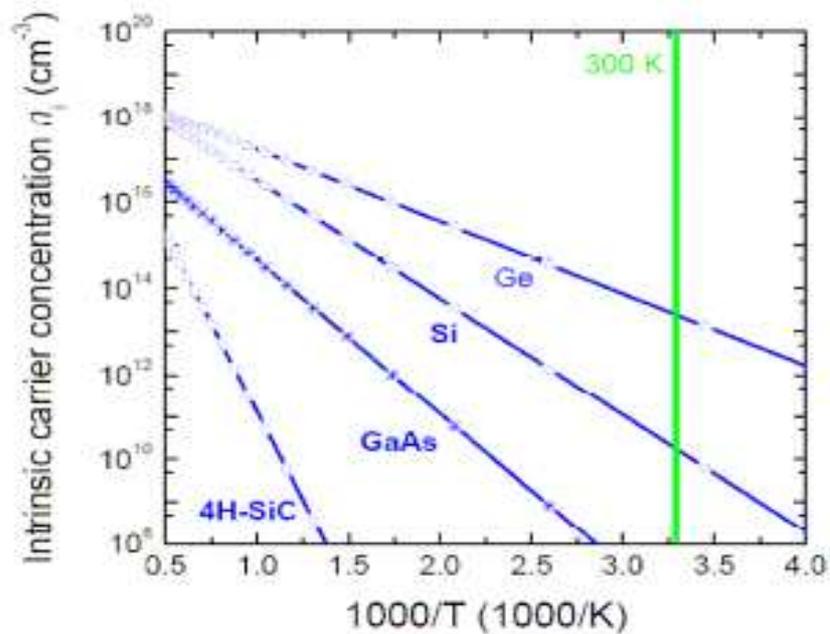
où  $n_i$  est la densité de porteurs intrinsèques.

$$n_i^2 = AT^3 e^{-\frac{E_{g0}}{kT}} \quad (12)$$

où  $A$  est une constante dépendante du matériau mais indépendante de la température,  $E_{g0}$  est la valeur du gap à 0°K,  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

Comme nous avons vu à la Figure 4, la bande interdite  $E_g(T)$  ne varie que très lentement en fonction de la température. La densité de porteurs intrinsèques est donc principalement une fonction exponentielle de la température. Le facteur  $T^3$  est nettement moins important que le facteur  $e^{-\frac{E_{g0}}{kT}}$ . La densité en porteurs intrinsèques est donc un paramètre important à prendre en compte pour des applications à haute température. Ainsi, les matériaux grand gap ( $E_{g0}$  est grand, supérieure à 3.4 eV pour le GaN) ayant une faible valeur de densité de porteurs intrinsèques ont un faible courant de fuite pour des valeurs de température importante.

En résumé, nous pouvons dire qu'un matériau possédant un  $n_i$  faible peut être un excellent choix pour les applications à hautes températures.



**Figure III-7 : Concentration intrinsèque des porteurs pour différents semi-conducteurs en fonction de la température [8].**

#### III-4 Mobilité des porteurs, vitesse des porteurs :

La mobilité (notée  $m$ , unité :  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) étant liée au libre parcours sans choc dans le semiconducteur, toute modification du réseau cristallin entraîne une modification de cette mobilité. En effet, l'ajout d'atomes dopants et/ou l'élévation de température, créent des perturbations dans le cristal et affectent la mobilité.

Dans le domaine des faibles champs électriques, les porteurs libres sont en équilibre thermodynamique avec le réseau, et leur vitesse moyenne est proportionnelle au champ électrique. En d'autres termes, la mobilité des porteurs est indépendante du champ électrique et la vitesse de dérive (notée  $V$ , unité :  $\text{cm/s}$ ) s'écrit :

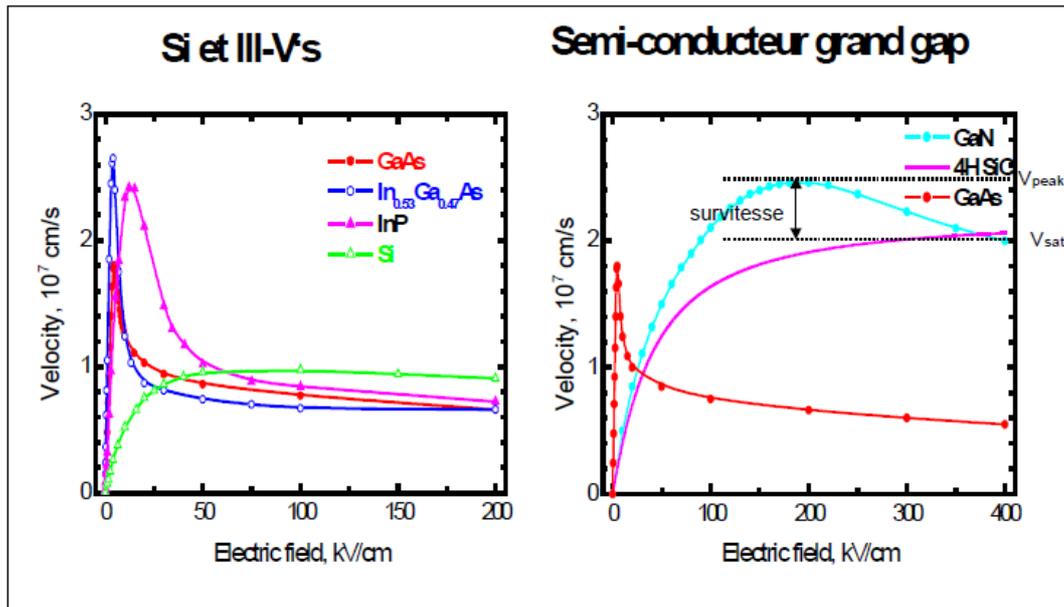
$$\vec{V} = \mp \mu_0 \vec{E} \quad (13)$$

avec  $\mu_0 = \frac{q\tau}{m^*}$

où  $\tau$  est le temps de relaxation,  $m^*$  est la masse effective et  $\mu_0$  est la mobilité pour des champs faibles (constante).

Lorsque le champ électrique devient important, les interactions des porteurs avec les vibrations du réseau entraînent une diminution de la mobilité des porteurs. La loi de variation de la mobilité par rapport au champ électrique varie d'un matériau à l'autre, en fonction de la nature de la structure de bandes du semi-conducteur, elle se traduit par une variation non linéaire (Figure 9) de la vitesse de dérive des porteurs :

$$\vec{V} = \mu(E) \cdot \vec{E}$$



**Figure III-8 : Variation de la vitesse de dérive des électrons pour différents matériaux (Si, III-V, grand gap) en fonction du champ électrique [9].**

Seuls les éléments de la colonne III-V présentent un pic de survitesse, alors que pour les autres les éléments la vitesse de dérive des porteurs est continûment croissante jusqu'à la saturation. Pour le nitrure de gallium, le pic de survitesse se produit pour un champ électrique d'environ 200 kV/cm, alors que pour l'arséniure de gallium le champ électrique pour le pic de survitesse est d'environ 5 kV/cm. Cela signifie que la vitesse des porteurs dans le GaN est très supérieure à celle du GaAs pour des forts champs électriques.

La vitesse de dérive est directement proportionnelle à la mobilité des porteurs, elle est donc aussi influencée par la température [10]. Par exemple, la vitesse de dérive des porteurs est 3.8 fois plus grande dans le matériau GaN que dans le matériau GaAs pour un même champ électrique appliqué.

### III-5 Conductivité en fonction de la température :

A très basse température, les donneurs ou accepteurs ne sont pas encore ionisés. La concentration de porteurs de charge libres (électrons ou trous) est donc très faible et la conductivité est négligeable.

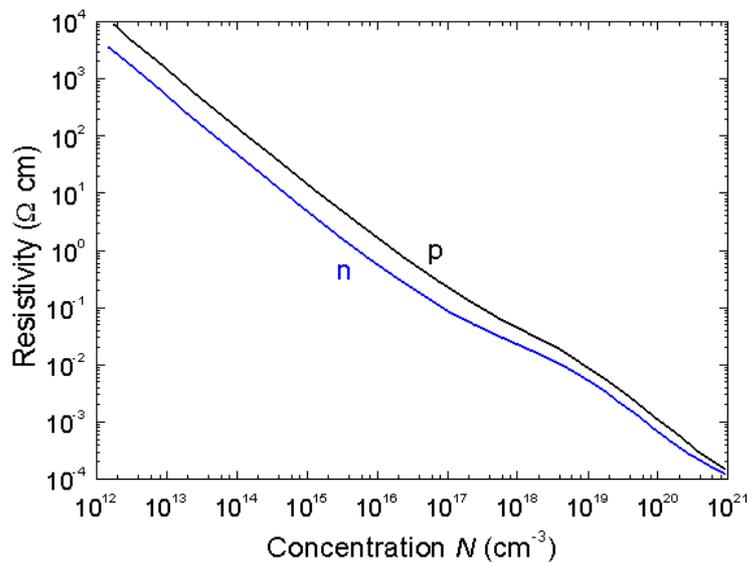
Si la température croît (de  $-273^{\circ}$  à  $-100^{\circ}\text{C}$  par exemple pour le silicium), la concentration de porteurs libres augmente progressivement suite à l'ionisation des impuretés. Ces concentrations augmentent beaucoup plus vite que la concentration de porteurs intrinsèques, puisque l'énergie nécessaire à l'ionisation des impuretés n'est que de quelques dizaines de meV. Comme la conductivité électrique vaut :

$$\sigma = q n \mu_n + q p \mu_p \quad (14)$$

$\sigma$  augmente avec T. Vers - 100°C (cas du silicium), toutes les impuretés sont ionisées et leur nombre est nettement plus élevé que les paires électron-trous dues à l'effet thermique. Il s'ensuit que dans un intervalle de température (de - 100°C à + 150°C) le semiconducteur se comporte comme un métal : la conductivité diminue avec la température : n ou p reste pratiquement constant mais  $\mu$  diminue. Les collisions sont en effet plus nombreuses. Pour des températures encore plus élevées (> 150°C), la conductivité augmente à nouveau suite à la création de paires électrons-trous.

### III-6 Résistivité en fonction du dopage :

Les formules  $\sigma = q n \mu_n$  (semiconducteur n) et  $\sigma = q p \mu_p$  (semiconducteur p) montrent que la conductivité d'un semiconducteur est proportionnelle à la concentration des impuretés si celles-ci sont complètement ionisées. Comme la concentration d'impuretés peut généralement être contrôlée dans l'intervalle  $10^{12}$  à  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, la conductivité peut être modifiée sur plusieurs décades en fonction du dopage (Figure III-9). Par ailleurs, comme il est difficile de produire du silicium avec une concentration d'impuretés inférieure à  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>, il est difficile d'atteindre dans la pratique la résistivité du silicium intrinsèque.



**Figure III-9. Résistivité à température ambiante du silicium de type n ou p en fonction de la concentration des atomes donneurs ou accepteurs [11].**

**VI- La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semiconducteurs  $AB_xC_{1-x}$  :**

Un alliage ternaire semiconducteur est supposé uniforme, cependant l'effet des fluctuations dû à la composition  $x$  est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation les propriétés dynamique du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition  $x$  et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [12].

Le cristal ternaire  $AB_xC_{1-x}$  est composé de molécules AB avec une fraction molaire  $x$  et des molécules AC avec une fraction  $(1-x)$ , certaines propriétés suivent la loi de Vegard [13].

### VI-1 Le paramètre du réseau:

Le paramètre du réseau est donné par:

$$a_{AB_xC_{1-x}}(x) = xa_{AB} - (1 - x) a_{AC} \quad (15)$$

$a_{AB}$  est la constante du réseau du composé AB, et  $a_{AC}$  est la constante du réseau du composé AC et  $x$  est la concentration molaire [9].

Le paramètre de maille d'un matériau quaternaire est déterminé en première approximation par interpolation linéaire des paramètres de maille des matériaux ternaires.

$$a_{ABCD}(x) = xa_{ABC} - (1 - x) a_{BCD} \quad (16)$$

### VI-2 L'énergie de bande interdite :

L'énergie de bande interdite est la mesure de la quantité d'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction lorsque celui-ci est soumis à une excitation.

Le gap énergétique pour la plupart des alliages ternaires est approximativement donné sous la forme d'une fonction quadratique :

$$E_{ABC}(x) = xE_{AB} + E_{BC}(1 - x) - Cx(1 - x) \quad (17)$$

avec  $E_{AB}$  est le gap énergétique du composé AB  $E_{AC}$  est le gap énergétique du composé AC.

"C " est prouvé par l'expérience. C'est le paramètre de courbure (bowing parameter) qui corrige l'interpolation linéaire entre matériaux binaires. La valeur de  $c$  pour des alliages III-V est typiquement positive (la bande interdite d'alliage ternaire est plus petite que le résultat de l'interpolation linéaire par exemple pour le  $Ga_{1-x}In_xAs$   $c = 0.45eV$ ), et peut en principe dépendre de la température [15].

Semiconducteurs	InAs	InP	GaAs	AlAs
$\frac{\partial E_g}{\partial T} [^*10^{-4} \text{ eV/K}]$	-3,5	-2,9	-3,9	-5,2

**Tableau III-2 : Le coefficient de variation linéaire avec la température des matériaux binaires.**

L'origine physique du coefficient de courbure, qui représente la non-linéarité, est le désordre. Ce désordre est échantillonné par l'exciton. Plus l'exciton est localisé, moins il traduit la composition moyenne de l'alliage, et plus il révèle sa composition locale.

Cet effet d'environnement local est encore appelé désordre d'alliage. Le coefficient de courbure est donc d'autant plus important que le désordre d'alliage soit grand et il est généralement indépendant de la concentration  $x$ , il est de l'ordre de 1eV dans ce types d'alliages. Cette tendance est en fait bien représentée par la figure 5 où l'on voit effectivement que la courbure reliant deux composés voisins n'est pas très prononcée par contre dans le cas des composés azotés, la courbure devient anormalement grande(c est de l'ordre de 16 pour le GaAsN).

Alliages	Energie de la bande interdite
$In_{1-x}Ga_xAs$	$0,356 + 0,7x + 0,4x^2$
$GaAs_{1-x}Sb_x$	$1,43 - 1,9x + 1,2x^2$

**Tableau III-3: Expression de la bande interdite en fonction de composition d'alliage à 300K**

La variation de bande d'interdite en fonction de la température emploie l'expression établie par Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\theta} \quad (18)$$

Les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\theta$  sont données dans le tableau III-3 pour quelques semiconducteurs :

Semiconducteurs	$\alpha * 10^{-4} \text{ eV/K}$	$\theta(K)$
GaAs	5,405	204
Si	4,73	636

Ge	4,774	235
GaN	7,32	700
AlN	17,99	1432

**Tableau III-4: paramètres de la variation de la bande interdite en fonction de la température.**

Alliages	Energie de la bande interdite
InP	$1,421 - 3,63 \times 10^{-4}T^2/(T + 162)$
InGaAs	$0,822 - 4,5 \times 10^{-4}T^2/(T + 324)$
GaAsSb	$0,816 - 8,4 \times 10^{-4}T^2/(T + 867)$

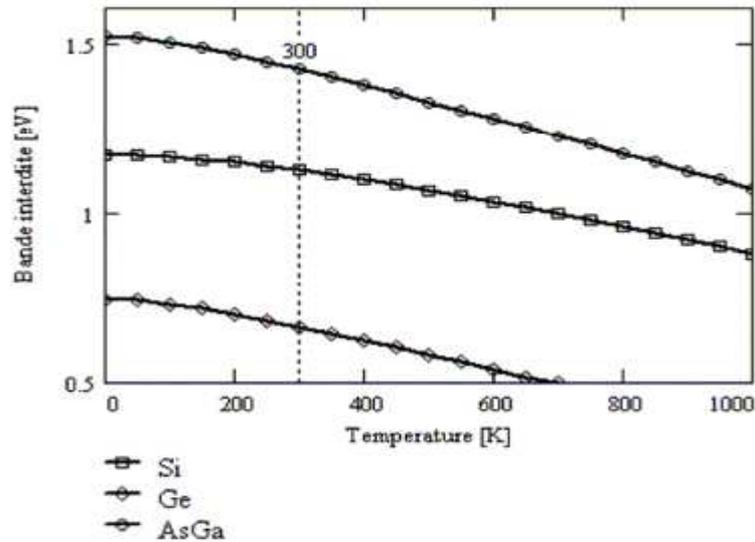
**Tableau III-5: La variation de la bande interdite en fonction de la température pour des alliages en accord de maille avec InP.**

Aux alentours de la température ambiante, la variation de l'énergie de bande interdite avec la température devient linéaire et on peut écrire en première approximation :

$$E_g(T) = E_g(0) + \alpha'T \quad (19)$$

Avec  $\alpha' = \frac{\partial E_g}{\partial T}$  (tableau III-2).

La mesure de bande interdite de l'InGaAs par Zielinski a montré qu'à basse température (<150 K), la bande interdite de l'InGaAs est bien décrite par l'expression de Varshni (équation 18) [16], mais que pour  $T > 200$  K l'approximation 4 surestime légèrement la valeur de la bande interdite et que l'approximation linéaire représente mieux les résultats expérimentaux.



**Figure III-10 : valeur de la bande interdite du Si, Ge, et de le GaAs en fonction de la température [17]**

Les deux filières nous intéressant sont le GaAs et le GaInP

#### **VI-1-1 Le système GaAs :**

La structure de bande directe du GaAs, lui confère des propriétés électroniques intéressantes. La masse effective des électrons est très faible dans la vallée centrale  $\Gamma$ , et par conséquent, la mobilité électronique est élevée. La hauteur de bande interdite est élevée (1,424 eV à 300K). Pour comparaison, les valeurs correspondantes dans le silicium et dans le germanium sont de 1,12 eV et 0,6 eV respectivement. A faible champ, la mobilité des électrons est plus importante dans le GaAs que dans le Silicium, même à fort niveau de dopage. Conjuguée à l'effet de sur vitesse dans le GaAs, ceci va permettre de réduire le temps de transit dans la base ainsi que les résistances de contact.

#### **VI-1-2 Le système GaInP :**

On peut obtenir le GaInP qui est un composé ternaire à partir des deux semiconducteurs binaires InP et le GaP, l'énergie de sa bande interdite est de 1,87 eV, Ce matériau est utilisé pour la fabrication de l'émetteur des cellules photovoltaïques. La masse effective des électrons est plus faible dans le GaInP, ce qui permet une plus forte mobilité électronique : 1,6 fois plus importante que dans le GaAs et 9 fois plus que dans le Silicium, d'où une résistance de base plus faible. La vitesse de recombinaison en surface est plus faible dans le GaInP que dans le GaAs ce qui permet d'augmenter le courant. Le GaInP présente une conductivité thermique de substrat plus grande que le GaAs.

➤ **Quelques propriétés du GaInP à 300K:**

- L'énergie du gap :

Pour  $x < 0,63$  (gap direct) :

$$E_g = 1,34 + 0,69x + 0,48x^2$$

Exemple pour  $Ga_{0,51}In_{0,49}P \Rightarrow E_g = 1,849eV$

Pour  $0,77 < x < 1$  (gap indirect)

$$E_g \cong 2,26 eV$$

- L'affinité électronique :

$$4,38 - 0,58x$$

Pour  $Ga_{0,51}In_{0,49}P \Rightarrow \chi = 4,1eV$

- La constante diélectrique :

$$\varepsilon = 12,5 + 1,4x$$

## **Conclusion :**

Le choix du matériau semiconducteur est un élément crucial dans la fabrication des cellules solaires pour avoir un bon rendement. Dans notre travail, nous avons choisi un semiconducteur ternaire pour l'émetteur (GaInP) et un semiconducteur binaire pour la base et le BSF(GaAs) afin d'avoir une hétérojonction. Nous avons parlé dans ce chapitre des propriétés physiques et électriques des semiconducteurs et puis nous avons cité comment peut-on calculer quelques paramètres importants d'un semiconducteur ternaire en fonction des celles-ci des semiconducteurs binaires le constituant.

## Référence :

- [1] N. Bouarissa, R. Bachiri, Phys B. 322 (2002) 193.
- [2] R. R. Reddy, M. Ravi Kumar, T.V.R. Rao, Infrared Phys, Vol.34, No.1, (1993) 103.
- [3] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohon, J. Appl. Phys. 89 (2001)
- [4] N. Bouarissa, Mater. Sci. Eng. B 86 (2001) 53.
- [5] N. Bouarissa, Matter. Chem. Phys. 72 (2001) 387
- [6] C. Algani/G. Hincelin.ELE101composants électroniques
- [7] Emilie Despiau-Pujo. « *Gravure des semi-conducteurs III-V par plasmas inductifs chlorés* ». 2009.
- [8] ] Sang-Kwon Lee, « *Processing and Characterization of Silicon Carbide (6H- and 4H-SiC) Contacts for High Power and High Temperature Device Applications*», PhD Dissertation,KTH, Royal Institute of Technology, Department of Microelectronics and Information Technology, Device Technology Laboratory, Stockholm 2002 .
- [9] Frank Schwierz, « *Wide Bandgap and Other Non-III-V RF Transistors: Trends and Prospects*», ASU Tempe – 25 March 2004
- [10] M. S. Shur, « *GaN and related materials for high power applications, in Symposium Proceedings of Material Research Society, Symposium E, Fall* »1997.
- [11] New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties, Ioffe Institute, St. Petersburg, Russie; <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM>
- [12] Bounab, "*Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semiconducteur GaAsxSb1-x*" (2002).
- [13] K. Kassali, N. Bouarissa, Solid State Electronics 44 (2000) 501.
- [14] Mme Mezrag Fadila. « *Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semiconducteur GaAsxSb1-x* ».2003
- [15] Vurgaftman I, Meyer JR, Ram-Mohan LR. « *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*». J. Appl.Phys. 2001 ;89 :5815-75.

[16] Zeilinski E, Schweizer H, Streubel K. «*Excitonic transitions and exciton damping processes in InGaAs/InP*». J. Appl. Phys. 1986 ;59 :2196-204.

[17]Raúl-Andrés Bianchi, « *Techniques de conception des circuits intégrés analogiques pour des applications en haute température, en technologies sur substrat de silicium* », 21 Octobre 1999

## Chapitre III

### **Procédé de fabrication d'une cellule solaire photovoltaïque**

## III

### Procédé de fabrication d'une cellule solaire photovoltaïque.

#### Introduction :

La technologie microélectronique met en œuvre un grand nombre d'étapes élémentaires nécessaire à la fabrication d'un composant électronique. Ces étapes permettent de faire évoluer la matière depuis son état naturel et désordonné vers une structure de grande complexité et la mieux ordonnée possible.

#### I- Les principales étapes nécessaires à la fabrication d'une cellule solaire en silicium:

- 1) la purification du silicium
- 2) l'épitaxie
- 3) les procédés de dopage
  - a. diffusion
  - b. implantation de dopants
- 4) l'oxydation : cette étape est une spécificité du matériau silicium
- 5) les dépôts
  - a. dépôt de matériaux semi-conducteurs,
  - b. dépôt d'isolants,
  - c. dépôt de conducteurs.
- 6) la gravure
- 7) la photolithogravure

Mettre en œuvre cet ensemble d'étapes dans des séquences précises permettra d'aboutir à un procédé complet de fabrication d'un circuit électronique.

#### I-1 Purification du silicium :

##### I-1-1 Sources du Silicium :

Le silicium existe en grande quantité à la surface du globe terrestre. C'est le deuxième élément le plus fréquent de la croûte terrestre;  $O_2$  (46%),  $Si$  (28%),  $Al$  (8%). Sa température de fusion est de  $1415\text{ }^\circ C$ , qui est donc assez élevée, et son affinité chimique est forte à haute température. Les sources naturelles sont essentiellement les silicates (sable, etc.). Le silicium existe essentiellement sous forme oxydée et nécessite d'une part d'être réduit et d'autre part

d'être purifié afin d'obtenir un matériau dit de qualité électronique. Le problème est que la silice n'est pas réduite simplement par l'hydrogène et qu'il faut donc trouver une technique de réduction, notamment par le carbone à haute température.

### ***I-1-2 Pureté chimique requise :***

La qualité électronique ou microélectronique est en fait difficile à obtenir et nécessite une succession importante d'étapes de purification. Il faut se rappeler que d'une part toute la théorie effectuée sur les dispositifs à semi-conducteur est basée sur un cristal parfait ou quasi-parfait. La notion de dopage tient compte du fait que l'on peut maîtriser la concentration d'atomes dopants au niveau de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

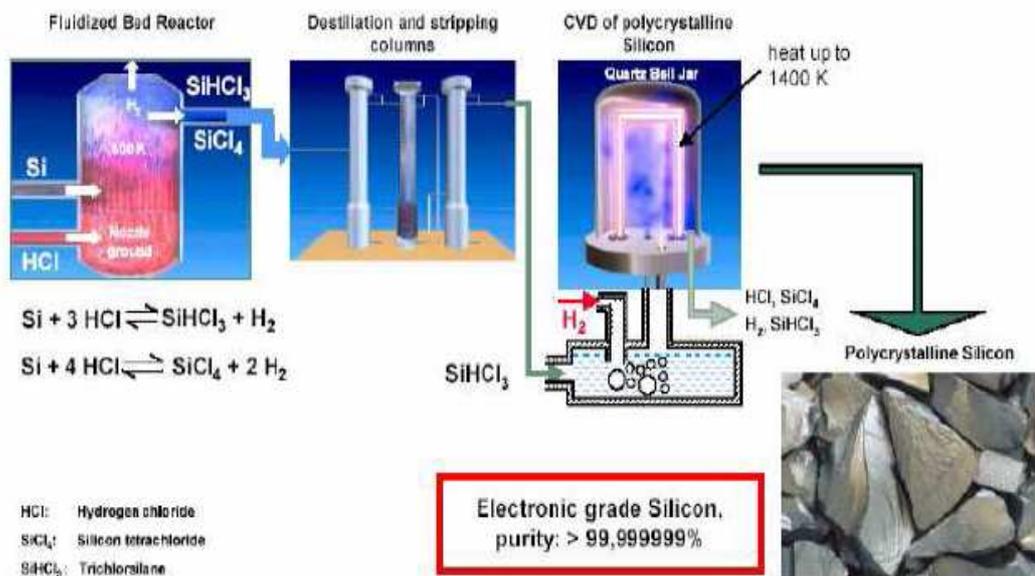
Bien que ce chiffre puisse paraître grand il est en fait très faible par rapport au nombre d'atomes par unité de volume du réseau cristallin. En effet, dans le cas du silicium, il y a  $5 \cdot 10^{22}$  atomes par  $\text{cm}^3$ . Cela signifie que la pureté chimique exigée doit être meilleure que  $10^{-9}$ , soit d'une partie par milliard (ou 0,001 ppm). La démarche va donc consister dans un premier temps à obtenir du silicium de qualité dite métallurgique, puis de purifier le matériau pour atteindre la pureté requise.

### ***I-1-3 Purification du silicium :***

Il s'agit, en partant du silicium métallurgique de faire une purification chimique. Une des méthodes utilisées consiste à faire une distillation à partir d'un produit liquide à température ambiante, qui contient le silicium. Une possibilité consiste à fabriquer un halogénure de silicium.

De nombreux procédés ont été développés par les différents producteurs mondiaux de silicium basés sur le trichlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ), c'est le cas de Rhône-Poulenc, Westinghouse, Texas, Saint Gobain, le dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) mis au point par Wacker, ou le trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ) par Siemens ou Union Carbide. D'autres techniques sont basées sur le tétrafluorosilane ( $\text{SiF}_4$ ) ou le tétraiodure de silicium ( $\text{SiI}_4$ ). L'exemple choisi concerne la fabrication du trichlorosilane par pulvérisation du silicium réagissant avec le gaz de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$  ou acide chlorhydrique) [1].

La réaction avec le chlore permet une première purification puisque par exemple des précipités chlorés de métaux ne sont pas mélangés au trichlorosilane. Une distillation (type alambic) permet alors une purification supérieure. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium dans un réacteur [2].



**Figure III-1: Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl<sub>3</sub>.**

## I-2 L'épitaxie :

L'épitaxie est un procédé de dépôt qui permet de reproduire l'organisation cristalline du substrat sous-jacent. Ainsi lorsque le substrat est multicristallin, la croissance sera également multicristalline prolongeant l'orientation des grains du support.

La croissance par épitaxie concerne un grand nombre de matériaux : silicium, alliage, germanium, composés III-V binaires ou ternaires, métaux,

On distingue trois différentes techniques d'épitaxie :

- L'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy)
- L'épitaxie en phase vapeur (VPE ou CVD pour Chemical Vapor Deposition)
- L'épitaxie en phase liquide (LPE pour Liquid Phase Epitaxy)

### I-2-1 L'épitaxie par jet moléculaire :

L'épitaxie par jet moléculaire consiste à envoyer sous ultravide des flux contrôlés d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé.

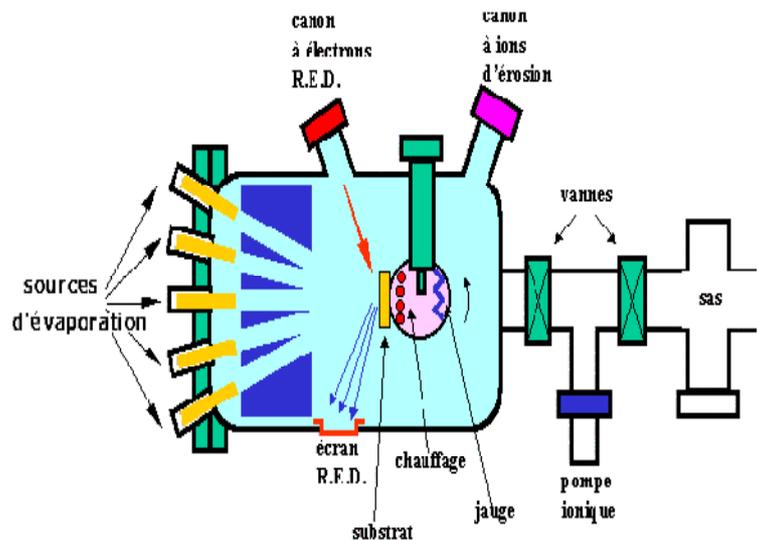
La figure 2 représente un bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

L'utilisation d'un vide très poussé permet d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels.

Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources contenues dans des cellules de Knudsen et évaporées sous vide par chauffage. Ces sources peuvent être de nature et de dopage différents.

En choisissant les sources, on peut réaliser couche après couche des structures très complexes. L'építaxie par jet moléculaire permet une croissance à plus basse température (typiquement de 400 à 800°C) que la VPE mais avec des vitesses de croissance faibles, de l'ordre de 0,1 à 1 µm/h.

Industriellement, cette technique très coûteuse ne concerne donc que des dispositifs à forte valeur ajoutée, mais elle est concurrente de l'építaxie en phase vapeur dans le cas des semi-conducteurs III-V.



**Figure III-2: Bâti d'építaxie par jet moléculaire.**

### ***I-2-2 L'építaxie en phase vapeur :***

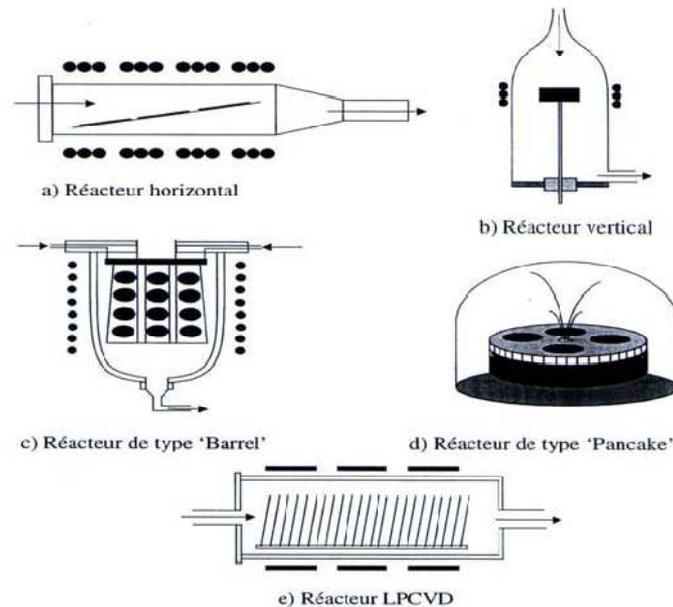
L'építaxie en phase vapeur consiste à faire croître un cristal à partir de sources gazeuses décomposées au contact d'un substrat monocristallin chauffé.

La multiplicité des sources gazeuses assure une grande diversité tant dans la nature du matériau építaxié que dans ses possibilités de dopage.

La pression à laquelle se déroule la croissance cristalline permet de différencier plusieurs méthodes d'építaxie en phase vapeur :

- Réacteur opérant sous pression atmosphérique : APCVD, acronyme de Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition.
- Réacteur opérant sous pression réduite : LPCVD, acronyme de Low Pressure Chemical Vapor Deposition.
- Réacteur opérant sous ultravide : UHVCVD, acronyme d'Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition. Le mode de chauffage du substrat détermine également le type d'építaxie : chauffage par résistances, par induction radio-fréquence, par lampes (RTCVD pour Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition), ou par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Le réacteur d'épithaxie devra alors tenir compte des caractéristiques de la technique choisie. La figure 3 représente différents types de réacteurs CVD.



**Figure III-3 : Les différents types de réacteurs d'épithaxie en phase gazeuse [3]**

La diversité des techniques existantes, associée à des vitesses de croissance cristalline pouvant atteindre plus de 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ , explique pourquoi l'épithaxie en phase vapeur est à l'heure actuelle la technique la plus répandue au sein de l'industrie des semi-conducteurs.

Dans le cas des semi-conducteurs III-V ou II-VI, l'épithaxie en phase vapeur est devenue une méthode très utilisée du fait du grand nombre de dérivés organo-métalliques (EPVOM).

### ***1-2-3 L'épithaxie en phase liquide :***

La croissance par épithaxie en phase liquide s'appuie sur l'équilibre thermodynamique entre une phase liquide et un substrat solide. L'élément silicium se retrouve en sursaturation dans la phase liquide suite à la décroissance contrôlée de la température et, par conséquent, précipite sur le substrat. La croissance a lieu en quasi-équilibre thermodynamique ce qui permet l'obtention de films de très bonne qualité. La vitesse de dépôt, autour de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  dépend de la rampe de décroissance en température (entre 0,5  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  et 2  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ).

### ***1-2-4 Epithaxie sélective :***

En fonction des gaz en présence dans les réacteurs et en fonction de la nature du matériau en surface, le phénomène d'épithaxie se produit ou non. En d'autres termes, il est possible de trouver des conditions pour lesquelles on effectue une croissance sélective. Il est par exemple possible d'effectuer une croissance de silicium sur du silicium en évitant la formation de la couche sur l'oxyde. Le phénomène est actuellement exploité pour éviter des opérations de photolithographie

qui permet de diminuer les dimensions des composants élémentaires et donc d'augmenter l'intégration.

### **I-3 le dopage :**

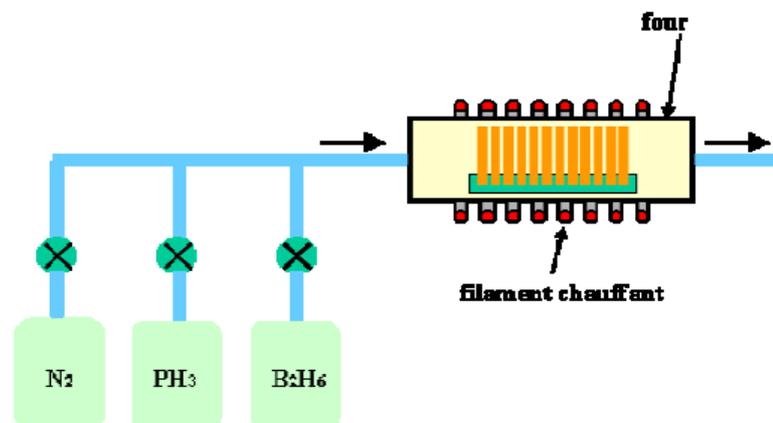
Peut être réalisé soit par diffusion, soit par implantation ionique.

#### ***I-3-1 La diffusion :***

Le phénomène de diffusion est un phénomène très général dans la nature, qui correspond à la tendance à l'étalement d'espèces, particules, atomes ou molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand.

A température ambiante le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, il faudra chauffer le matériau à des températures voisines de 1000°C.

Les procédés de diffusion vont dépendre de la nature des sources de dopants. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir les éléments dopants que l'on doit faire pénétrer dans les substrats. Ces sources sont gazeuses, liquides ou solides.



**Figure III-4 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote.**

#### ***I-3-2- Implantation ionique :***

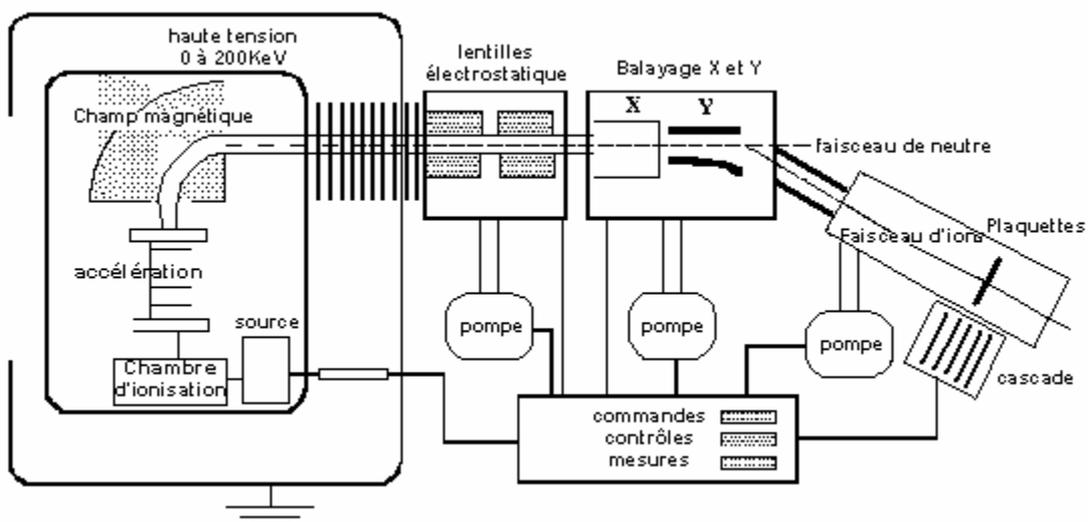
Les techniques d'implantation ionique permettent d'incorporer mécaniquement des ions dans un matériau, par un procédé qui consiste à accélérer des ions de masse et d'énergie sélectionnées en direction de la surface.

Cette opération consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible (en général une plaquette). Cette pénétration

ne s'effectue que dans des régions de surface. Cette opération est essentiellement utilisée pour doper le semi-conducteur durant la fabrication des dispositifs. Les énergies des atomes ionisés peuvent être dans la gamme  $3\text{ keV}$  à  $500\text{ keV}$ . En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération la profondeur moyenne de pénétration peut aller de  $100\text{ \AA}$  à  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

Elle permet un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant et l'inconvénient majeur est que Le bombardement d'un monocristal par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée. Il y a donc nécessité de restituer la cristallinité du matériau; ceci est réalisé par un recuit thermique. Ce recuit thermique permet aussi une redistribution des atomes dopants et donc une modification du profil de dopage par phénomène de diffusion.

Notons que ce recuit peut aussi permettre l'activation du dopant implanté (passage en site substitutionnel) [4-5-6-7].



**Figure III-5 : Schéma simplifié d'un implanteur ionique d'énergie d'accélération maximale de 200keV.**

#### I-4 L'oxydation :

Pour obtenir un oxyde de qualité électronique satisfaisante, on préfère l'oxydation thermique soit avec de l'oxygène, soit en présence de vapeur d'eau. En général, la croissance de l'oxyde avec de l'oxygène pur donne une croissance plus lente de l'oxyde qui lui confère de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriquement actifs). La croissance avec de l'eau donne une croissance plus rapide mais plus de défauts électriques. Cette méthode sera donc préférée pour réaliser des oxydes épais (quelques milliers d'Angström) de masquage ou d'isolation.

Pour obtenir une oxydation sur une "grande épaisseur", il faudra activer le phénomène par une élévation de température. Les opérations d'oxydations s'effectuent en général dans des fours similaires à ceux de diffusion dans lesquels on fait circuler de l'oxygène, sec ou humide, ou de la vapeur d'eau.

Toutefois, dans les technologies submicroniques, les plaquettes peuvent être traitées dans des réacteurs à chauffage très rapide à lampes (type halogène) en présence d'un élément oxydant. Cette technique s'appelle oxydation thermique rapide.

On peut aussi créer la vapeur d'eau dans le four en effectuant une synthèse à partir d'un flux d'hydrogène et d'un flux d'oxygène. Cette réaction étant très exothermique, elle est donc dangereuse. Le dispositif contient alors un grand nombre de sécurités (détection de flamme, contrôle des débits, etc.) afin d'éviter toute explosion.

### **I-5-Les dépôts :**

Les méthodes de dépôts de films minces peuvent se diviser en deux grands groupes, à savoir les dépôts par voie chimique ou les dépôts par voie physique. Un bref résumé des principales techniques utilisées est représenté ci dessous.

#### ***I-5-1-La technique Sol-Gel :***

Les procédés sol-gel sont voisins de la précipitation. Cette technique est désormais appelée CSD pour "chemical solution deposition". Deux types de méthodes peuvent être mis en oeuvre, conduisant soit à des gels colloïdaux soit à des gels polymériques. Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc.), soit des composés moléculaires (alcoolates, acétates, etc...). Ils sont dissous dans un solvant approprié. La solution obtenue est hydrolysée. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse mène à un gel qui après dessiccation conduit à un solide (xérogel). Celui-ci peut être transformé en matériau pulvérulent, fibre, film ou verre par un traitement thermique approprié.

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

- C'est une technique à faible coût, en effet, une tournette, un four, une salle de chimie (et accessoirement une salle blanche) suffisent à la mise en oeuvre de ce genre de dépôt.
- Le deuxième avantage est que le dosage de chaque élément dans la solution peut se faire très facilement en ajustant la concentration des précurseurs.

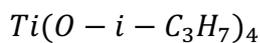
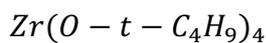
Les principaux inconvénients sont, d'un point de vue de production industrielle :

La faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt (dans beaucoup de cas inférieur à 100 nm).

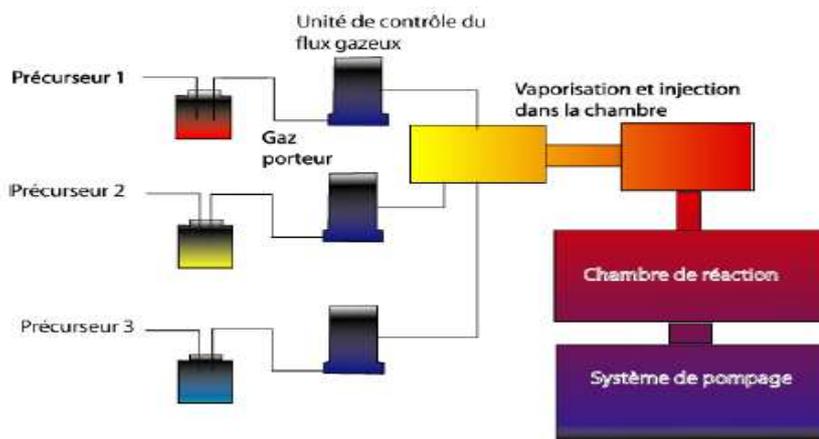
La courte durée de vie des solutions préparées. En effet, la viscosité des solutions augmente en fonction du temps.

***I-5-2 La technique de dépôt par organométalliques :***

MOCVD signifie Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. Les organométalliques sont bien connus des chimistes depuis leurs découvertes en 1825 par le chimiste danois W.C Zeise. En micro-électronique, le PZT peut être obtenu, comme le montrent Fujisawa *et al* [8] grâce aux trois organométalliques suivant :



Les ions métalliques sont stockés dans des récipients sous leurs formes d'organométalliques volatiles. Ces derniers sont chauffés et introduits à l'aide d'un gaz porteur à l'intérieur de la chambre de réaction. Afin d'éviter toute condensation le long Les parois des lignes transportant les gaz, celles-ci doivent être chauffées.



**FigureIII-6 : Bâti de MOCVD classique.**

Les avantages de ces dépôts sont communs à tous ceux de la CVD classique, à savoir :

- Une excellente maîtrise (avec les bâtis actuels) de la concentration des réactifs et donc de la stoechiométrie finale.
- Une très bonne reproductibilité.
- Pour le PZT, des températures de dépôt variant de 395 °C à 440 °C ont donné des polarisations rémanentes de 20 μC/cm<sup>2</sup> à 50 μC/cm<sup>2</sup> [9-10]

Les inconvénients sont, hormis un coût élevé de l'équipement et des sécurités à ajouter derrière chaque ligne de gaz :

- La stabilité des précurseurs.

- Leurs toxicités.
  - Des températures assez hautes qui peuvent parfois rendre le procédé de fabrication incompatible avec la micro-électronique standard.
- Des vitesses de dépôt plutôt faibles ( $100 \text{ nm.h}^{-1}$ ).

### ***I-5-3 L'ablation LASER :***

Lors de l'interaction d'un champ laser de faible intensité (entre  $10^8$  et  $10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) avec une cible solide de PZT ou autre, le plasma créé subit une expansion dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible. De l'interaction de ce plasma formé de différents types d'espèces (neutres et ions) avec la surface d'un substrat résulte alors la nucléation et la croissance d'un film sur ce substrat. Cette technique de dépôt de couches minces est de plus en plus utilisée pour les dépôts de céramique. Elle permet la réalisation d'une vaste gamme de matériaux (ferroélectriques, semi-conducteurs, etc.) avec une bonne maîtrise de la composition et l'absence de contaminant. Ses propriétés intrinsèques font qu'en général la composition du film reproduit la stœchiométrie de la cible.

Les couches obtenues par ce procédé d'élaboration donnent des résultats dans la moyenne inférieure de ce qui peut se trouver à l'heure actuelle et cela dépend des paramètres de dépôt ainsi que des substrats utilisés. La vitesse de dépôt est, quant à elle, raisonnable ( $200 \text{ nm.h}^{-1}$ ) pour son intégration dans les procédés de la microélectronique.

### ***I-5-4 La pulvérisation cathodique :***

Le principe de cette technique consiste à arracher des atomes du matériau que l'on veut déposer à une cible par l'intermédiaire d'un plasma. Ce plasma est obtenu grâce à une décharge électrique dans un gaz à faible pression. Ce gaz est souvent de l'argon, dans le cas de la pulvérisation réactive, et un gaz réactif ( $\text{O}_2$ ). Le plasma froid est dû à l'ionisation des atomes d'argon subissant les chocs des électrons libres du gaz. Ce plasma est visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions  $\text{Ar}^+$  ayant récupérés un électron. Ces ions  $\text{Ar}^+$ , accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent en grande majorité des atomes et en plus faible quantité des ions ou des petits agrégats de ces deux dernières espèces. Ces atomes sont éjectés dans toutes les directions de l'espace et une partie va se déposer sur un substrat placé au-dessus de la cible pour constituer la couche en formation. Les ions du plasma doivent avoir une énergie suffisante afin d'éjecter des atomes de la cible. Cette énergie minimale est appelée seuil de pulvérisation. En se plaçant au-dessus de ce seuil énergétique, le supplément d'énergie est transformé en chaleur d'où la nécessité d'un système de refroidissement maintenant la cible à une température inférieure à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce

système a un défaut majeur, l'accumulation des charges positives sur la cathode fait chuter l'intensité du champ électrique accélérateur en agissant comme un écran. Si la tension d'accélération n'est pas suffisante, le plasma et donc la pulvérisation s'arrêtent.

La pulvérisation est utilisée industriellement depuis déjà quelques dizaines d'années, puisque les premiers travaux datent de 1953 [13], et le plus ancien modèle ne pouvait pulvériser que des matériaux conducteurs en utilisant des grandes tensions d'accélération comprises entre 3 et 5 kV. Il fonctionnait en tension continue d'où son nom de pulvérisation cathodique DC. Afin de pouvoir résoudre le problème d'écran évoqué plus haut et aussi de pouvoir déposer des matériaux isolants (céramique, silice, etc. ...), l'idée introduite a été d'utiliser une tension alternative pour l'excitation du plasma. L'alternance négative pulvérise la cible, tandis que l'alternance positive rétablit l'équilibre des charges à la surface de la cible en y précipitant les électrons. Par contre, pendant cette dernière alternance, on risque de voir les ions  $Ar^+$  pulvériser le substrat, il faut donc une fréquence d'excitation élevée pour limiter leur parcours moyen.

#### **I-6 Techniques de gravure :**

Présentant dans ce paragraphe les techniques de gravure des matériaux semiconducteurs à base d'Arséniure de Gallium et de Phosphure d'Indium, en considérant respectivement les méthodes de gravure humide et de gravure ionique réactive.

Ces gravures se feront, soit par la face avant lorsque l'on est amené à isoler les composants par mésas ou à dégager des éléments de connexion suspendus, soit par la face arrière lorsque l'on cherche à dégager des membranes. Pour le premier cas, elles seront peu profondes, de l'ordre du micromètre alors que pour le second, elles auront lieu sur plusieurs centaines de microns.

Ces gravures se révèlent souvent sélectives; c'est notamment le cas pour les structures composites diélectriques/semiconducteurs, mais aussi pour les hétérostructures de matériaux III-V.

##### ***I-6 -1 La gravure humide :***

Ce procédé de gravure des semiconducteurs se fait en plongeant la structure dans une solution liquide. Il fait intervenir de manière générale un processus d'oxydation réalisé généralement par  $H_2O_2$  (eau oxygénée) qui oxyde la surface du semi-conducteur. Cette couche oxydée est ensuite attaquée par une solution de type acide ou une base [10]. On ajoute par ailleurs de l'eau qui joue le rôle de solvant et permet notamment d'avoir une très grande latitude dans la cinétique de gravure.

Généralement on distingue deux types de mécanismes limitant la gravure du semiconducteur:

D'une part, la réaction peut être limitée par le processus de diffusion des espèces chimiques pour atteindre la surface à attaquer. A titre d'ordre de grandeur on peut estimer que le coefficient de diffusion des espèces chimiques dans un liquide est de l'ordre de  $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ .

D'autre part, la gravure peut être limitée par la réaction chimique, dans ce cas la température de la solution joue un rôle très important.

#### ***I-6 -2 Gravure ionique réactive :***

La Gravure Ionique Réactive (G.I.R. ou R.I.E. en anglais), est une technologie développée en gravure sèche. Par opposition à la gravure humide utilisant un élément liquide pour graver le matériau semiconducteur, la gravure sèche met en œuvre des plasmas.

L'une des principales limitations de la gravure chimique humide vient des effets de sous-gravure importants.

Par contre, la gravure ionique réactive permet d'obtenir des flancs de gravure quasi verticaux. De plus, ce type de gravure permet parfois une très grande sélectivité, en particulier dans le cas de la gravure des diélectriques sur les semiconducteurs.

Le principe de la G.I.R. est de polariser un plasma entre deux électrodes. Le plasma est obtenu en appliquant une source alternative de forte puissance, en pratique une centaine de Watt à une fréquence d'excitation. Le schéma d'un bâti de G.I.R. est représenté sur la figure 1. Sur l'une des électrodes, celle du bas, on dispose l'échantillon à graver.

Compte-tenu de la différence de masse entre les électrons et les ions, une électrode placée dans le plasma se charge négativement, ce qui crée une réaction de charge d'espace. Ces zones, adjacentes aux électrodes forment les gaines ioniques du plasma. L'électrode qui supporte le substrat à graver est connectée au générateur R.F. au travers d'une capacité de blocage. Cette capacité empêche qu'un courant continu soit extrait du plasma. Cependant, une tension continue d'autopolarisation se forme aux bornes des électrodes. En effet, la caractéristique statique d'un plasma présente un effet de redressement à cause des cinétiques différentes des électrons et des ions. La moyenne des valeurs temporelles de courant est non nulle. Pour la rendre nulle, il apparaît une tension d'autopolarisation, d'autant plus grande que la puissance de la source alternative est élevée.

Pour graver convenablement un matériau, le choix des gaz de gravure doit respecter certains critères, en particulier:

- Les réactions chimiques mises en jeu doivent produire des espèces volatiles pouvant être évacuées par pompage.
- Les espèces réactives doivent être sélectives par rapport au matériau à graver.
- La vitesse d'attaque doit permettre une profondeur de gravure maîtrisée.

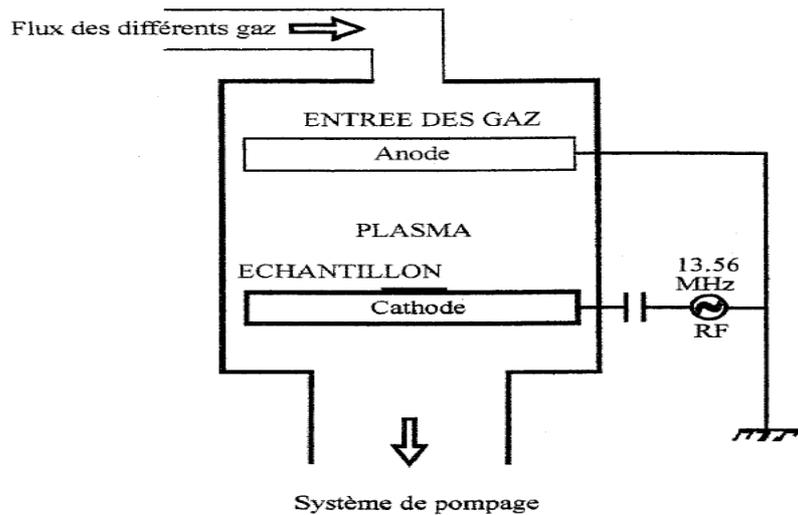


Figure III-7 : schéma d'un bâti GIR [14].

### I-6 -3 Pulvérisation :

A l'état stationnaire, les ions présents dans la gaine sont accélérés vers les surfaces, générant un flux d'ions énergétiques fortement anisotrope qui bombarde les parois environnant le plasma. L'éjection d'atomes sous l'effet de ce bombardement ionique énergétique est appelé pulvérisation.

### I-7 Photolithographie :

Le procédé de transfert d'un masque (physique ou logiciel) vers la plaquette s'appelle photolithographie. Il s'agit d'un procédé photographique qui permet la gravure d'une (ou plusieurs) couche(s) solide(s) suivant un motif bien défini.

Cette opération consiste à déposer une résine photosensible en film mince (quelques fractions de micromètre à plusieurs micromètres), uniforme, de grande qualité et fortement adhérente. Ces résines sont des composés organiques (généralement des polymères thermoplastiques) dont la solubilité est affectée par le rayonnement UV.

L'opération de dépôt de la résine photosensible, s'effectue par centrifugation au moyen d'une tournette composée d'un système permettant la mise en rotation à grande vitesse de la plaque à résiner. Cette dernière est maintenue par aspiration à vide sur un support solidaire du plateau en rotation. L'épaisseur finale de la couche de résine est principalement fonction de la quantité de résine déposée sur l'échantillon, de sa viscosité, et des conditions de rotation (accélération, vitesse, temps).

La résine photosensible, visqueuse après son étalement sur l'échantillon, est alors durcie sur une plaque chauffante ou dans un four, de façon à éliminer toutes les traces de solvant avant son insolation.

#### ***I-7-1 Le procédé "lift-off" :***

La technologie des composants III-V se distingue de celle du silicium par l'utilisation de métaux difficiles à graver. De ce fait, contrairement à la technologie du silicium où, pour former un contact métallique, on dépose un film métallique sur toute la surface de l'échantillon et on élimine ensuite les parties indésirables au moyen d'une gravure à travers un masque de résine, en technologie III-V, on réalise un masque résine avant de déposer le métal qui est déposé seulement dans les parties désirées. En disparaissant, la résine élimine le métal qui a été déposé sur sa surface, laissant derrière elle les motifs métalliques recherchés.

Cette technique requiert :

- l'emploi d'un film relativement épais avec un profil révélé adéquat de sorte que le film métallique déposé soit mince sur les bords de la marche pour permettre une dissolution rapide du masque de résine : c'est la technique du "lift-off",
- l'utilisation d'un procédé de dépôt métallique anisotrope comme l'évaporation.

#### **II-Procédé de fabrication d'une cellule solaire au Si-c :**

Nous allons discuter brièvement des nouveaux procédés technologiques de réalisations des photopiles par exemple au silicium cristallin. Ces derniers issus sur tout de la technologie d'élaboration des circuits intégrés ont été adaptés aisément à celles de réalisation des cellules solaires. Ils ont contribué à une réduction notable du coût de fabrication et à l'installation de ligne de fabrication de photopiles.

- ❖ Traitement de la surface–Texturation :
- ❖ Formation de la jonction – BSF
- ❖ Isolation de la jonction parasite
- ❖ Passivation de la surface et des joints de grains
- ❖ Décapage de la jonction parasite
- ❖ Métallisation : Grille collectrice Et contact arrière
- ❖ Dépôt de la couche anti-reflet (CAR).

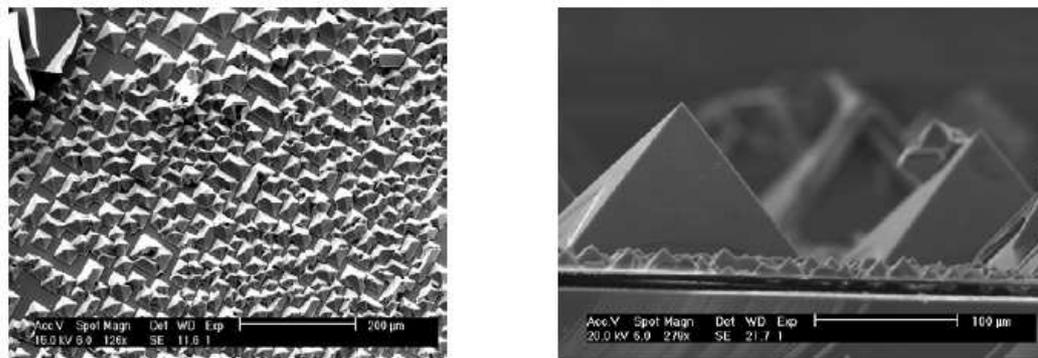
#### **II-1 Traitement de la surface des plaquettes de silicium cristallin :**

Les surfaces des plaquettes sont brutes de sciage surtout depuis la mise au point du sciage à fil notamment pour les dernières où la perturbation est ramenée de 10 à 5 microns [15]. Elles doivent être traitées de manière à éliminer les traits de scie ainsi que les graisses et les effluents de sciage. Par ailleurs, les épaisseurs des plaquettes étant fixées par le diamètre du

lingot et la technique de sciage ne sont pas optimisées. Il faut donc les amincir et éliminer les traces de sciage. Le dégraissage est effectué dans des bains classiques de solvants bien connus dans la technologie des semiconducteurs. Quant à l'amincissement, il est réalisé dans des bains constitués par un mélange d'acides et tout récemment, dans le but d'alléger le procédé de décapage, dans une solution à base de d'hydroxyde de sodium ou de potassium (NaOH ou KOH) [16]. Ces produits bon marché et peu dangereux que les premiers ont contribué largement à la simplification de l'étape et à la réduction du coût du dispositif tout en permettant à la fois l'amincissement de la plaquette et la croissance de micropyramides à la surface.

### **II-1-1 Texturation :**

Un procédé important de la technologie de réalisation des cellules solaires est la possibilité de faire croître, par une attaque anisotropique de la surface à l'aide de solution à base d'hydroxyde de potassium ou de sodium (KOH ou NaOH), des micropyramides qui piègent les rayons lumineux tout en permettant le dépôt éventuel d'une couche antireflet (CAR) [17]. Ce traitement est mal adapté au silicium semicristallin à cause de l'orientation aléatoire des grains.



**Figure III-8 : Analyse MEB de la couche épitaxiée Si-p (100) a) vue de dessus b) vue de profil [18]**

### **II-2 Formation de la jonction n+/p et de la structure n+/pp+ :**

Cette jonction est formée dans un four à tube ouvert par la diffusion du phosphore à partir d'une source liquide d'oxychlorure de phosphore ( $\text{POCl}_3$ ), solide de pentaoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ou gazeuse de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) cette méthode est lourde, coûteuse notamment en énergie et dangereuse à l'usage. Ces considérations et principalement celle du coût ont conduit à la recherche de procédés de diffusion alternatifs. Ces derniers issus, entre autres, de la technologie des couches épaisses (épaisseur de l'ordre de 10 microns) et de l'étalement des

résines photocensibles sont en compétition. Les plus prometteurs sur le plan économique et la possibilité de la conception locale de l'équipement sont la sérigraphie [19], la pulvérisation chimique (spray) [20]. Celles-ci permettent la réalisation de plusieurs étapes avec un même équipement et notamment la couche p+ (BSF) sur la face arrière [19, 21, 22], la couche antireflet et pour le premier, en plus, celle de la métallisation. Par ailleurs, le recuit peut être réalisé dans un four à convoyeur à l'air libre, plus approprié pour une production industrielle de photopiles solaires. Les températures de recuit varient entre 850 °C et 1100 °C [20, 21,23].

### ***II-2.1 Procédé de sérigraphie :***

Ce procédé est largement utilisé pour l'impression des contacts métalliques et la réalisation de composants dans les circuits électroniques hybrides sur céramique. La pâte dopante de viscosité appropriée est étalée au moyen d'une raclette sur le tamis contenant le motif à imprimer et sous lequel est déposée la plaquette. Les paramètres de la jonction ne dépendent que de la température et du temps de recuit, aucune précaution particulière n'est prise pour le dépôt de la couche dopante si ce n'est que son épaisseur  $d$  qui doit satisfaire à l'expression  $d \geq D \cdot t$  où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'impureté dopante dans le film imprimé et  $t$  le temps de recuit [16]. Le séchage de la couche imprimée est effectué dans un four à lampes infrarouges à convoyeur. Il en est de même de son recuit à une température supérieure à 850 °C pour la formation de la jonction n+/p. Ce procédé est caractérisé par une automatisation facile pour la production de dispositifs en continu à l'air libre et un faible investissement en équipements.

### ***II-2-2 Procédé de pulvérisation chimique (spray) :***

Ce procédé est similaire à la peinture au pistolet couramment utilisé par les peintres.

L'émulsion dopante est rendue moins visqueuse par ajout d'éthanol ou autres solvants similaires afin de la rendre facilement atomisable. Elle est ensuite pulvérisée sur toute la surface de la plaquette jusqu'à atteindre l'épaisseur appropriée. La même démarche que celle du procédé de sérigraphie est adoptée pour la formation de la jonction [20]. Il est également bien adapté pour le dépôt de la couche antireflet. Il a été initié en 1980 [24].

### ***II-4-4 Formation de la jonction parasite :***

La création d'un champ électrique arrière appelé BSF (Back Surface Field) par la construction d'une interface p+/p réduit le taux de recombinaison sur la face arrière et la résistance de contact tout en accroissant le courant de court-circuit par une limitation du courant d'obscurité et l'augmentation de la tension en circuit ouvert. La région p+ est formée avec les mêmes procédés que ceux de la formation de la jonction n+/p par un recuit simultané.

### **II-3 Isolation de la jonction parasite :**

Cette étape qui est souvent occultée dans les procédés de réalisation des cellules solaires a une incidence directe sur les performances électriques du dispositif et son coût. En effet, à l'exception du procédé de sérigraphies ou des dispositions peuvent être prises pour éviter la formation d'une jonction parasite, pour les autres, l'émulsion de viscosité plus faible déborde sur les bords de la plaquette et conduit à la formation d'une jonction parasite lors du recuit.

Ceci est bien établi dans le cas d'une diffusion en tube ouvert à partir d'une source liquide ou solide à moins de prendre la précaution de protéger la face arrière de plaquette par une épaisse couche d'oxyde. Pour isoler la jonction parasite, plusieurs techniques ont été développées mais la plus utilisée est appelé gravure plasma.

#### ***II-3-1 Gravure plasma :***

La gravure plasma est une technique très répandue dans la technologie des circuits intégrés et des traitements de surface. Ses avantages résident dans le traitement d'un nombre élevé de plaquettes par opération et l'utilisation d'un gaz non dangereux et non polluant. L'opération de décapage, dans le cas de jonctions peu profondes, ne dépassent pas 20 minutes pour un réacteur de puissance moyenne [25].

### **II-4 Passivation de la surface et des joints de grains :**

Cette opération est utilisée couramment pour passiver et protéger la surface des dispositifs électroniques de l'environnement. Elle a été appliquée aux cellules solaires au silicium cristallin. L'objectif principal est la saturation des liaisons pendantes en surface et aux joints de grains limitant ainsi le courant de recombinaison [26].

#### ***II-4-1 Passivation de la surface :***

Après formation de la jonction, on fait croître une couche d'oxyde thermique d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Cette étape est réalisée par différentes techniques dont la plus courante et la plus simple est la croissance d'un film mince dans un tube ouvert sous une ambiance d'oxygène sec [27]. Elle permet la réduction de la vitesse de recombinaison en surface et améliore l'interface métal - semiconducteur [28].

#### ***II-4-2 Passivation des joints de grains :***

Cette opération est réalisée dans le cas du silicium polycristallin. Celui-ci est constitué de grains dont les joints présentent aux interfaces des liaisons insatisfaites qui jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charges et limitent les performances photovoltaïques de la photopile. La passivation des joints de grains est réalisée en incorporant de l'hydrogène ou du fluor atomique ou moléculaire. Les techniques utilisées sont

nombreuses. Les principales sont le recuit sous un flux gazeux d'hydrogène, par implantation au moyen d'une source de type Kauffman ou dans un plasma radiofréquence [26-28].

## **II-5 Métallisation : dépôt de la grille collectrice et du contact de base :**

Dans la technologie de réalisation des cellules solaires, la métallisation est l'étape principale après celle de la formation de la jonction. Elle permet d'établir la liaison entre la structure et le circuit extérieur lors de l'assemblage des photopiles dans un cadre rigide ou encapsulation. Un soin particulier est apporté à la définition de la géométrie de la grille collectrice ainsi qu'au traitement thermique après métallisation [29].

### ***II-5-1 Dépôt de la grille collectrice :***

Les configurations des grilles collectrices sont définies en tenant compte de plusieurs paramètres dont les principaux sont une occultation minimale de la surface active (<10 %) et une faible résistance de contact pour limiter les pertes par effet joule, tout en diminuant la consommation de matière. Son dépôt, éventuellement sur les deux faces, est effectué, entre autres, par évaporation thermique sous vide d'un alliage Ti/Pd/Ag à travers un masque ou par photolithographie d'une couche métallique déposée par la même technique. Cette dernière est lourde et coûteuse en matériaux et en équipement. Par ailleurs, elle ne permet que le traitement d'un nombre limité de plaquettes par opération et donc mal adapté pour une production à grande échelle. Ces handicaps ont orienté la recherche vers de nouveaux procédés dont le plus important est la sérigraphie. Celui-ci, bien adapté pour une production en série, est aujourd'hui le plus utilisé pour la fabrication industrielle de photopiles au silicium cristallin à usage terrestre [30].

### ***II-5-2 Dépôt du contact arrière :***

Sauf dans certains cas où une grille est également imprimée sur la face arrière notamment pour les cellules solaires bifaciales, lorsqu'on fait subir des traitements particuliers (passivation de la face arrière pour les photopiles au silicium multicristallin) ou une économie de matériaux, le contact arrière couvre toute la surface jusqu'à 2 mm du bord de la plaquette. Le procédé retenu, pour son dépôt, est celui de grille collectrice [31-32]. Il présente moins de difficultés que celles de cette dernière, notamment lorsqu'il y a formation de la couche p+ fortement dopée (BSF) qui favorise l'ohmicité du contact.

## II-6 Dépôt de la couche antireflet :

Le rôle de la couche antireflet (CAR) est d'adapter les indices optiques entre l'air (ou le verre) et le silicium afin de minimiser la réflexion. Pour annuler le coefficient de réflexion à une longueur d'onde donnée, il faut que le déphasage entre l'onde incidente réfléchi à l'interface Air-CAR et l'onde incidente réfléchi à l'interface CAR-Silicium soit en opposition de phase (interférences destructives). Il faut également que l'épaisseur de la CAR soit faible pour que les deux ondes puissent interférer et que la résultante soit nulle. Dans ce cas, l'onde incidente est intégralement transmise ou absorbée.

### II-6-1 Matériaux de la couche antireflet :

Les plus adaptés sont le monoxyde et le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}$ ,  $n = 1,9$  et  $\text{SiO}_2$ ,  $n = 1,9$ ), le pentaoxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $n = 2,1$ ) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ,  $n = 2,3$ ) [33] le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et une double couche de sulfure de zinc et fluorure de magnésium ( $\text{ZnS}/\text{MgF}_2$ ). Ces derniers sous forme d'organo-métalliques dissous dans un solvant tel que l'éthanol ou rendu pâteux sont déposés par les nouveaux procédés pour la formation de la jonction. Par ailleurs, le dépôt, par ces procédés, nécessitent une bonne morphologie de la surface de la plaquette. Cette étape qui peut être réalisée avant ou après celle de la métallisation est la dernière du procédé de fabrication de la cellule au silicium cristallin.

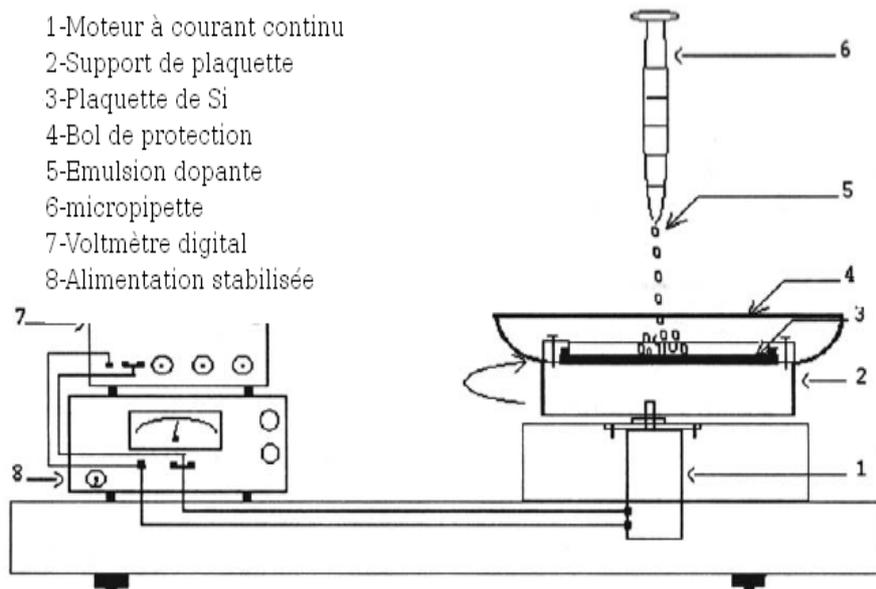


Figure III-9: Equipement utilisé pour le dépôt, par rotation (spin-on) de la couche antireflet. [34]

Le principe sur lequel repose le dépôt d'une couche antireflet est d'adapter l'indice de réfraction de la couche de manière à produire des interférences destructives à une certaine longueur d'onde selon l'épaisseur de la couche.

Malgré les performances moindres de la simple couche de  $\text{TiO}_2$ , elle est la seule à être utilisée par les entreprises au niveau industriel, car elle est également la seule à être obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui est une technique courante dans l'industrie. Le dépôt des autres types de CAR nécessite une technique sous vide et l'assistance d'un plasma ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ce qui ne contribue pas seulement à augmenter les coûts de la production mais rend également difficile le traitement d'une grande quantité de plaquettes.

L'optimisation de l'épaisseur de la CAR faite pour une surface texturisée ne conduit pas à un résultat optimal et dépend du pourcentage de grains non texturisés à la surface d'une plaquette. D'ailleurs, le choix des matériaux est limité par les paramètres cristallographiques, qui doivent être proches à ceux du Si, pour éviter la création de nouveaux centres de recombinaison à l'interface Si/CAR.

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons abordé tous les procédés de fabrication des cellules solaires et puis nous avons choisi une cellule en silicium cristallin et nous avons cité les étapes principales dans le procédé de fabrication cette filière.

## Références bibliographiques:

- [1] Scitec Publications, c2003. QC 185 D44 2003.
- [2] D.V. Morgan and K. Boar, "An introduction to semiconductor technology", 2nd edition, John Wiley & sons (1990).
- [3] Quoizola S. « *Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût* ». 163p, 2003.
- [4] S.M. Sze, « *VLSI Technology* », 2nd edition, McGraw-Hill International Editions (1988).
- [5] S.M. Sze, « *Semiconductor devices* », Wiley, New York (1985).
- [6] S. Furukawa, H. Matsumura, and H. Ishirwara « *heoretical consideration of lateral spread of implanted ions* », Jap. J. Appl. Phys., vol. 1 (1972).
- [7] W.K. Hofker, H.W. Werner, D.P. Ooesthoek, and N.J. Koeman, « *Boron implantations in silicon: a comparison of charge carrier and boron concentration profiles* » J. Appl. Physics, vol. 4 (1974)
- [8] Fujisawa H., Nonomura H., Shimizu m., Niu h. « *Observation of initial growth stage of epitaxial  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films on  $SrTiO_3(100)$  substrate by MOCVD, journal of crystal growth* », 2002, vol. 237-239, pp. 459-463
- [9] Shimizu M., Fujisawa H., Niu H., Honda K. « *Growth of ferroelectric  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)* » Journal of crystal growth, 2002, Vol. 237-239, pp. 448-454
- [10] Tatsumi, T. « *MRS Fall meeting presents broad spectrum of current material research, MRS bulletin* », 1999, Vol.24, p.67.
- [11] Chen Q., Wu w. B., Mak C. L., Wong k. H., « *Growth of highly oriented of  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  film on porous silicon, Thin solid films* », 2001, Vol. 397, pp. 1-3.
- [12] Fujita H., Mitsunori I., Mitsuo S., Sakai A., Zaima S., Yasuda Y., « *Orientation dependence of ferroelectric properties of  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  thin films on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrates* », applied surface science, 2000, Vol. 159-160, pp. 134-137
- [13] Holland L., Siddall G., « *Reaction sputtering and associated plant design, Vacuum* », Vol. 3, 1953, 375 p.
- [14] Patrice Salzenstein. « *Technologie des composants à hétérostructures pour les têtes de réception aux longueurs d'ondes millimétriques* ». N° d'ordre : 1845
- [15] W. Koch, W. Krumbe, I.A. Swirtlich, Proc. 11th, EC PVSEC, Montreux 12-16 Oct, 1992.
- [16] P.G.Werner, I. Muhlis Kenter, Proc. Int. Symp. Chicago – Illinois, 28 Nov.-2 Déc., 1988.

- [17] A. Mouhoub, Proc. 3ème J.M.S.M., Alger, 168, 1992.
- [18] A. Ould Abbas , S. Berger\*, A. Kaminski\*, A. Fave\*, A. Laugier\*, D. Barbier\* et N. E. Chabane-Sari. « *Croissance de Fines Couches de Silicium sur une Double Couche de Silicium Poreux Par EPL* ». Rev. Energ. Ren. ICPWE : (2003) 93-98.
- [19] A. Mouhoub, Rapport Interne, « *Traitement de la Surface des Plaquettes de Silicium Monocristallin* », UDTS, Avril 1988.
- [20] G.C. Cheek, R.P. Mertens, R. Van Overstraeten and L. Frisson, Trans. on Elect., Dev., IEEE, ED 31, 5, 602, 1984.
- [21] S. Reh and D.G.S. Chuah, Sol. Energy Materials, 19, p. 237, 1989.
- [22] H. Saha and U. Gangopaphyay, Proc. 8th EC PVSEC, p. 1456, Florence, 9-13 May, 1989.
- [23] M. Lipinski and T. Zdanowicz, Sol. Energy Mater. And Sol. Cells, 26, p. 331, 1992.
- [24] M.L. Barry and P. Olofsen, J. of Electroche. Soc. Solid State Science, 116,6, 854, 1976.
- [25] A. Mouhoub et A.E.K. El Amrani, Rev. Sciences et Technologie, 11, p. 43, 1999.
- [26] H. Kiess, R. Morf, W. Rehwald, H. Birbaumer, F. Glauss, T. Mezzacasa and P. Scherrer, Proc. 12th EC PVSEC, Amsterdam, 11-15 April, 1994.
- [27] C.H. Seager, D.J. Sharp, J.K.G. Panitz et J.J. Fukui, J. de Phys. Col.43, 10,C1-103, 1980.
- [28] M.A.G. Soler and A.M. Andrade, Proc. 11th EC PVSEC, Lisbon, p. 290, 1991.
- [29] R. Mertens, G. Cheek, P. de Pau and L. Frisson, Proc. 5th EC PVSEC, Athens, p. 976, 17-23 Oct. 1983.
- [30] J. Dyslin, Hybride Circuit Technology, 8, p. 48, 1980.
- [31] A. Cuevas, A. Luque, J. Eguren and J. Del Alamo, Sol. Cells, 31, p. 337, 1981.
- [32] R.B. Campbell, D.L. Meyer and J.M. Hwang, J. Electrochem. Soc. Sol. State Science and Technology, 134, 12, p. 3130, 1987.
- [33] M.M. Koltun, '*Selective Optical Surfaces for Solar Energy Converter*', Allerton Press, Inc, New-York.
- [34] A. Mouhoub. « *Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin* ». Rev. Energ. Ren. Vol. 4 (2001) 11-22

## Chapitre VI

# **Simulation des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs.**

# VI Simulation des cellules photovoltaïques à hétérojonctions GaInP/GaAs.

## Introduction :

Avec l'augmentation de la complexité dans tous les dispositifs électroniques, il est devenu nécessaire pour les ingénieurs de conception, de prédire le comportement de ces systèmes avec des modèles rigoureux. La simulation a donc été largement utilisée dans le domaine photovoltaïque afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule en vue d'obtenir un rendement maximum. La difficulté majeure réside dans le grand nombre de paramètres influençant le rendement.

Les logiciels les plus utilisés pour la simulation numérique sont PC1D, ISE TCAD Silvaco et Afors-het. Nous avons utilisé les deux derniers pour la simulation de notre cellule.

Tout d'abord, nous avons présenté la structure de la cellule et puis les résultats de simulation et en fin l'interprétation des résultats obtenus.

### I- Première partie : Simulation par Afors-het

La cellule a été étudiée sous spectre solaire AM1.5 avec  $P = 1000 \text{ Mw/cm}^2$  et à température 300 k, les mesures des paramètres ont été pris dans le cas d'une résistance parallèle infiniment grande et une résistance série nulle.

#### Cellule de référence :

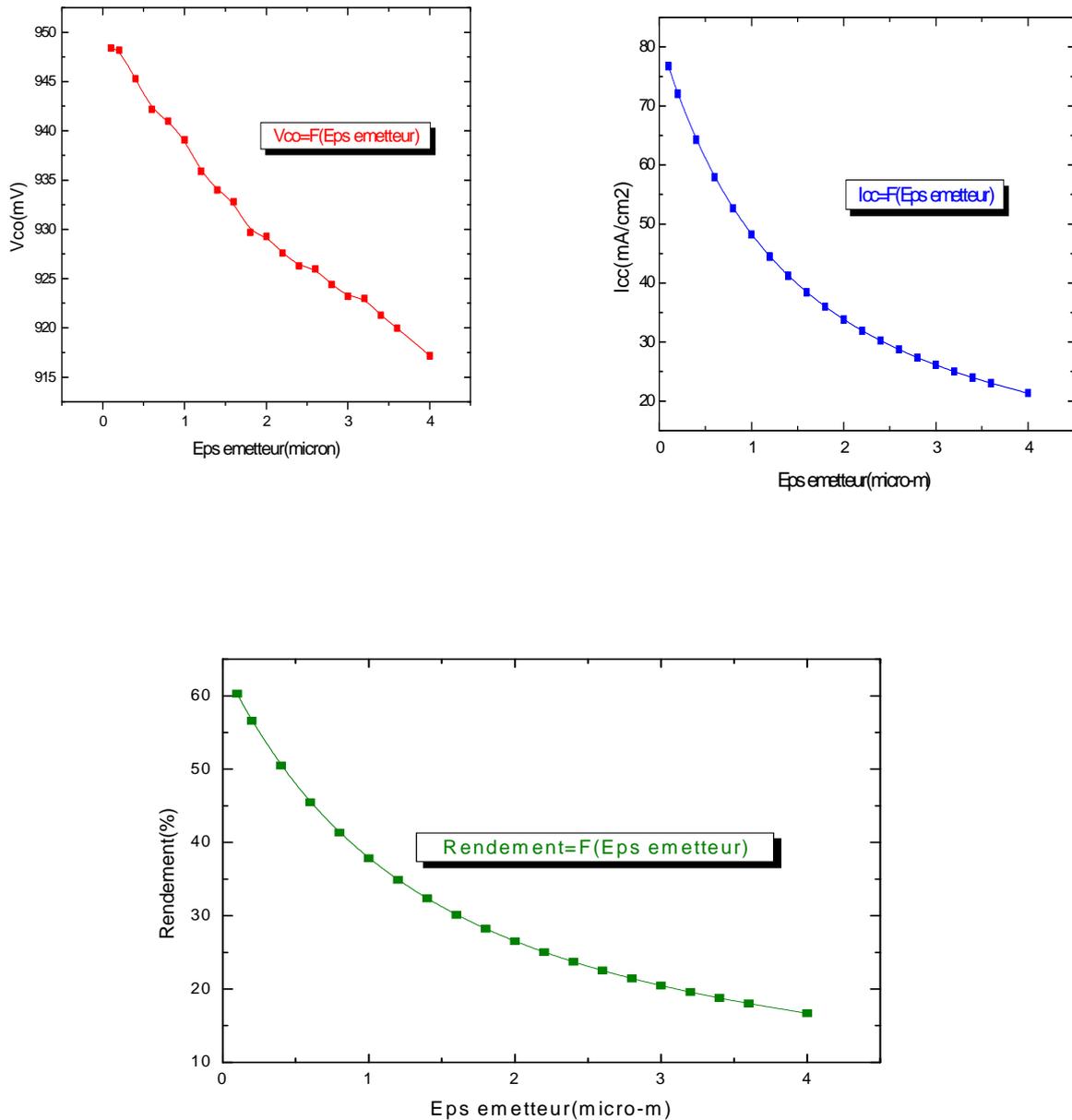
On va voir quelle est l'influence des paramètres géométriques et le dopage sur le rendement.

	Emetteur	Base	BSF
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	0.6	248.4	1
Dopage ( $\text{At/cm}^3$ )	$\text{Nd}=8 \cdot 10^{20}$	$\text{Na}=10^{16}$	$\text{Na}=10^{19}$

#### Résultats :

Vco (mV)	Icc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	$\eta$ (%)
942.2	57.90	83.34	45.47

➤ **Influence de l'épaisseur de l'émetteur :**

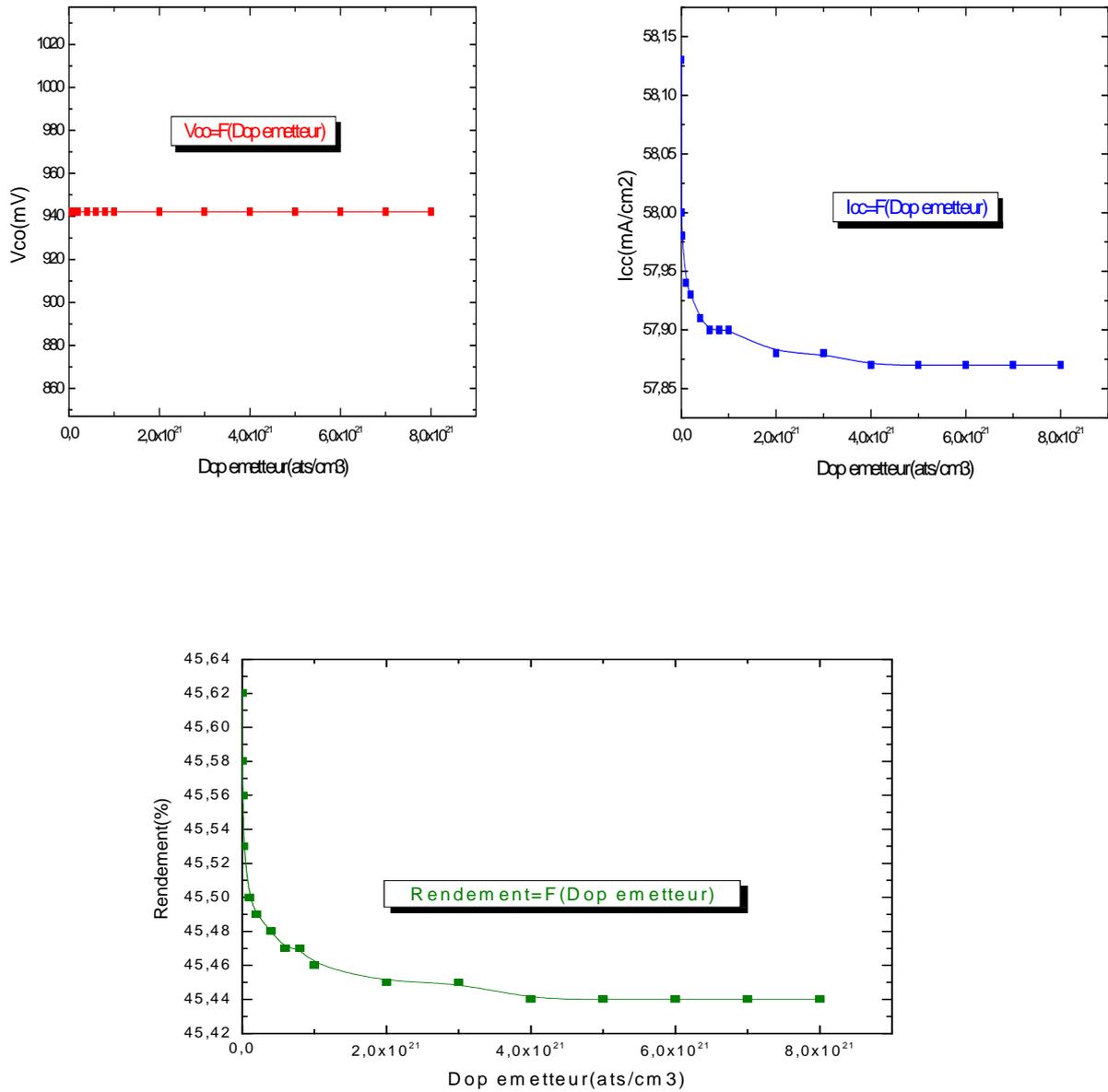


**Figure IV-1 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de l'épaisseur de l'émetteur.**

Comme on peut le voir sur la figure (IV-1), l'augmentation de l'épaisseur de l'émetteur entraîne la décroissance de la tension de circuit ouvert et le courant de court circuit et par suite le rendement. L'explication de ce résultat est que la couche d'émetteur doit faire passer toute

l'intensité de la lumière qu'elle reçoit à la base ce qui empêche ce passage lorsqu'elle sera épaisse.

➤ **Influence du dopage de l'émetteur :**

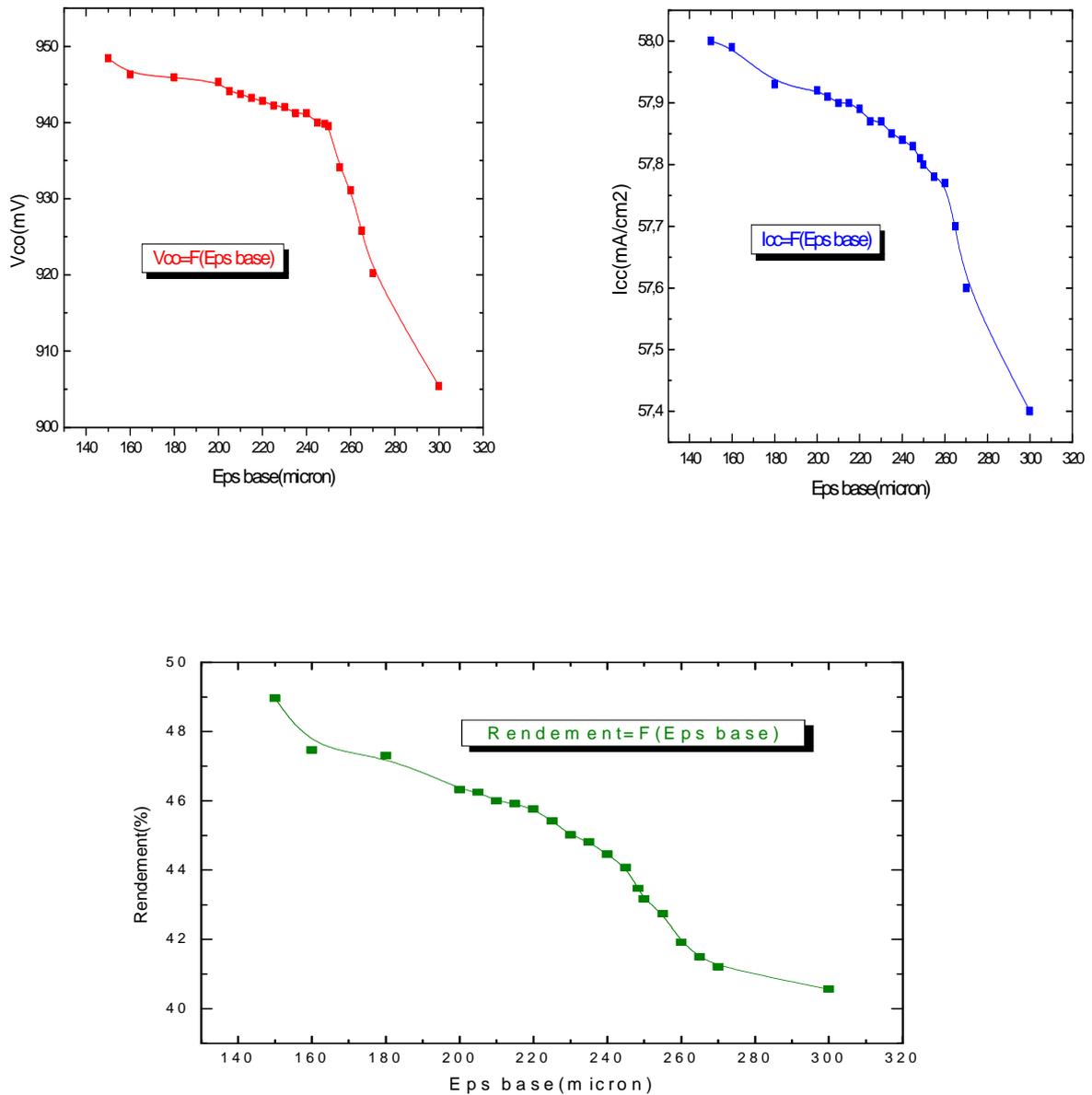


**Figure IV-2 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction du dopage de l'émetteur.**

D'après les résultats trouvés, l'élévation du dopage de l'émetteur entraîne une légère diminution du courant de court circuit et par conséquent du rendement alors que la tension de

circuit ouvert reste stable à cause de la décroissance de la barrière de potentiel et faisant diminuer la zone de charge d'espace ce qui entraîne la décroissance du champ séparateur.

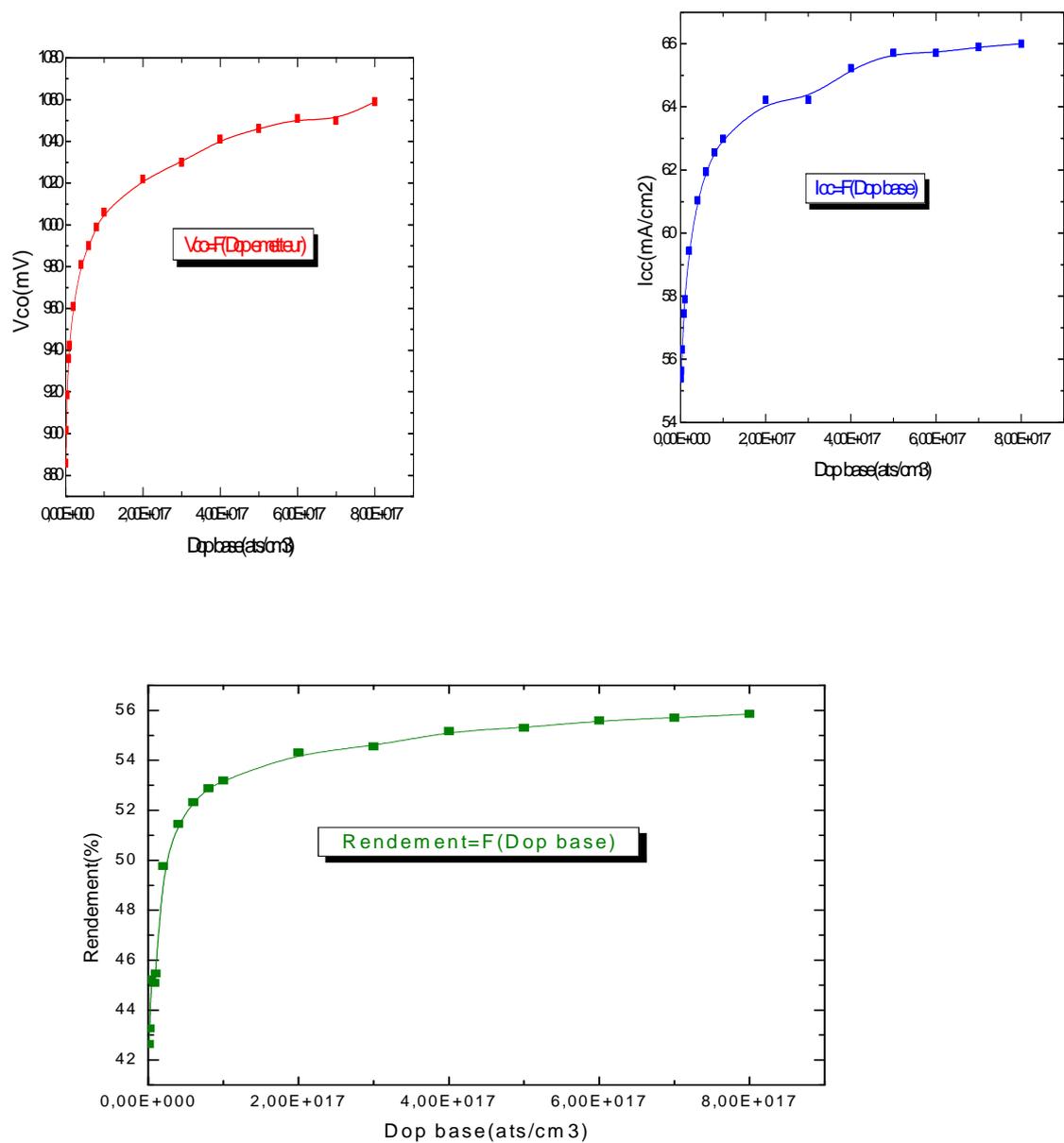
➤ **Influence de l'épaisseur de la base :**



**Figure IV-3: Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de l'épaisseur du substrat.**

D'après les résultats de la simulation, nous avons remarqué que lorsque l'épaisseur du substrat augmente, il y a une décroissance dans la tension de circuit ouvert et légère décroissance dans le courant de court circuit et par conséquent le rendement diminue. Ce résultat est expliqué par le retard du temps de transit des paires électrons –trous créées à l'interface émetteur-base vers le contact arrière.

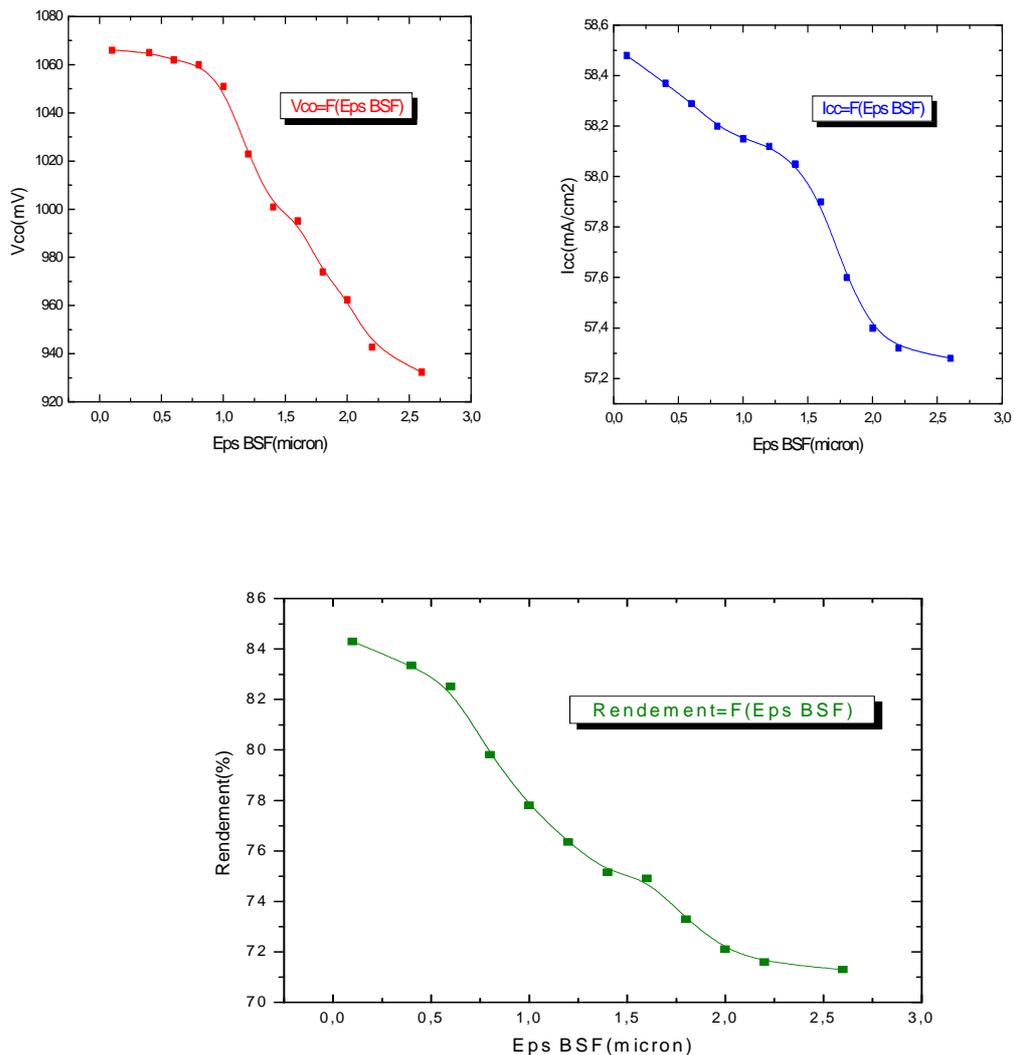
➤ **Influence du dopage de la base :**



**Figure IV-4 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction du dopage du substrat.**

Lorsqu'on augmente le dopage du substrat, la tension de circuit ouvert et le courant de court circuit augmente et par conséquent le rendement croit grâce à l'augmentation de la mobilité des électrons et de la durée de vie des porteurs de charges, ces résultats sont obtenus pour des dopages moyens alors que pour les forts dopages le rendement de la cellule diminue à cause de la croissance des recombinaisons Auger.

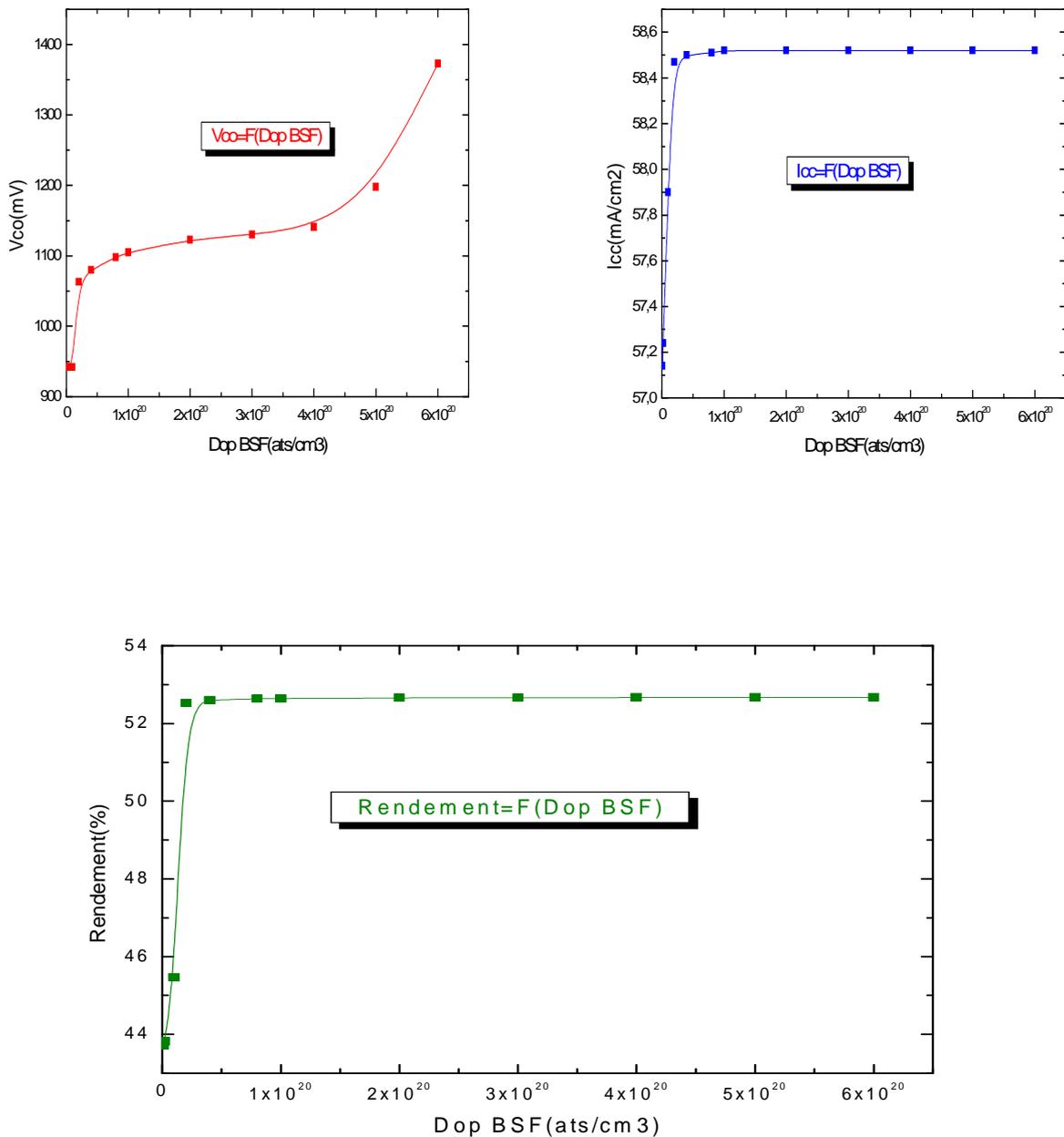
➤ **Influence de l'épaisseur du BSF :**



**Figure IV-5 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de l'épaisseur du BSF.**

La croissance de l'épaisseur du BSF entraîne la diminution de tous les paramètres de la cellule donc l'épaisseur du BSF doit être fine pour réduire la recombinaison dans cette couche en permettant le passage des paires électrons-trous créées au contact arrière.

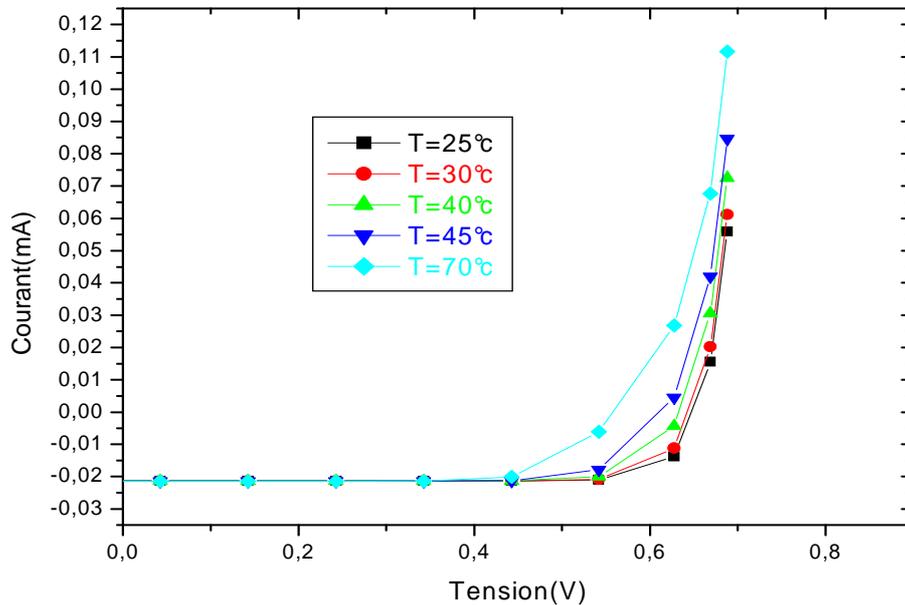
➤ **Influence du dopage du BSF :**



**Figure IV-6 : Variation de la tension de circuit ouvert, le courant de court circuit et le rendement en fonction de dopage du BSF.**

L'augmentation du niveau de dopage du BSF donne une amélioration importante de toutes les caractéristiques de la cellule. La recombinaison dans le BSF est très faible étant donné son emplacement sur la face arrière de la cellule. Un BSF fortement dopé permet de réduire la recombinaison au niveau du contact métal semi-conducteur.

## Effet de la température sur la caractéristique I(V) :



**Figure IV-7 : Influence de la température sur la caractéristique I(V).**

Les résultats ci-dessus sont obtenus grâce au logiciel PC1D. L'influence de la température sur les paramètres de la cellule est nettement visible sur la figure IV-7, on constate que la cellule photovoltaïque fonctionne bien à la température ambiante c'est-à-dire elle aura le maximum du rendement à cette température et dès que celle-ci commence à croître, les paramètres de la cellule extraits de la courbe I(V) diminuent ce qui induit la décroissance du rendement.

Lorsque la température augmente, le nombre des électrons excités ainsi augmente ce qui entraîne le freinage de ces derniers et par conséquent la diminution des paires électrons-trous qui doivent arriver aux contacts métalliques de la cellule, ce problème est inévitable grâce au milieu d'installation de la cellule mais nous pouvons le minimiser en réalisant celle-ci à l'aide des matériaux résistant un peu plus la température.

## II- Deuxième partie: Simulation par Silvaco :

Nous n'avons pas choisi de simuler notre cellule solaire à l'aide du logiciel Silvaco après la simulation à l'aide du logiciel Afors het pour comparer les résultats des deux logiciels mais parce que les résultats obtenus par Silvaco sont plus proche de la réalité (Silvaco est un espace de fabrication virtuel).

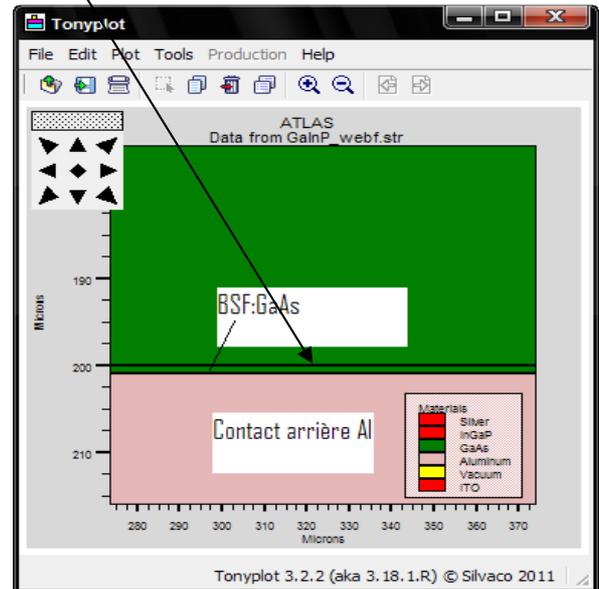
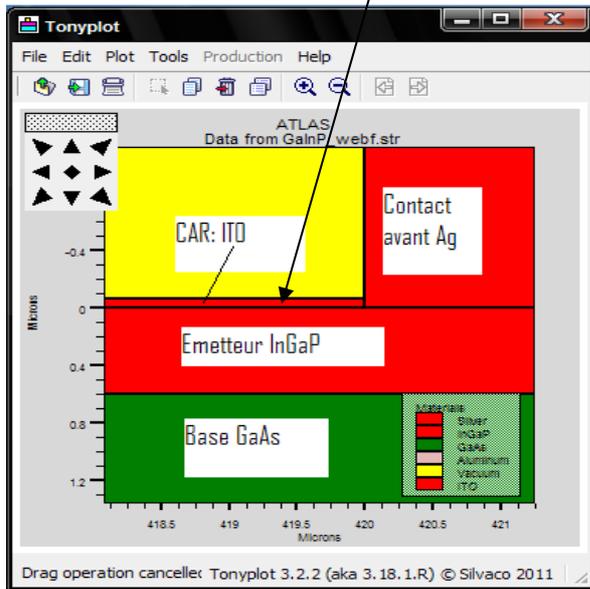
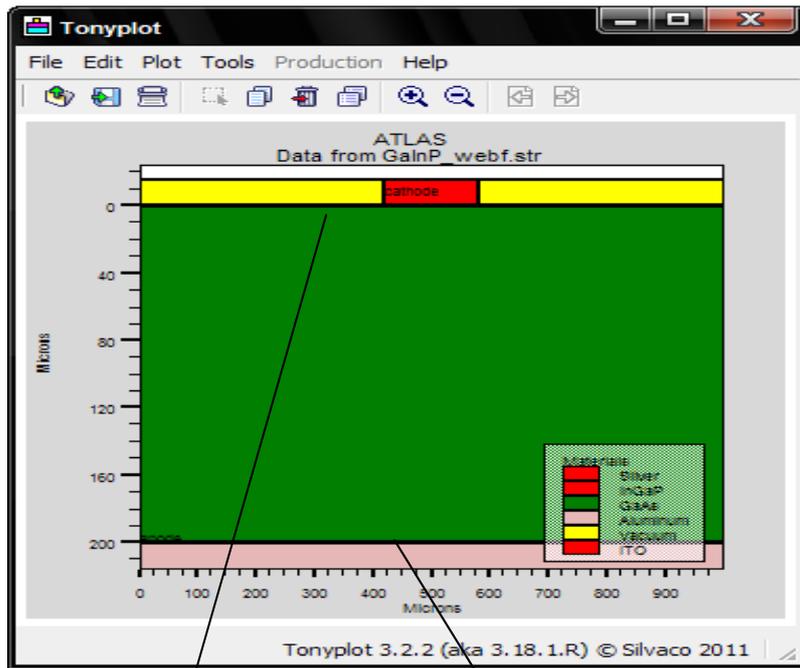
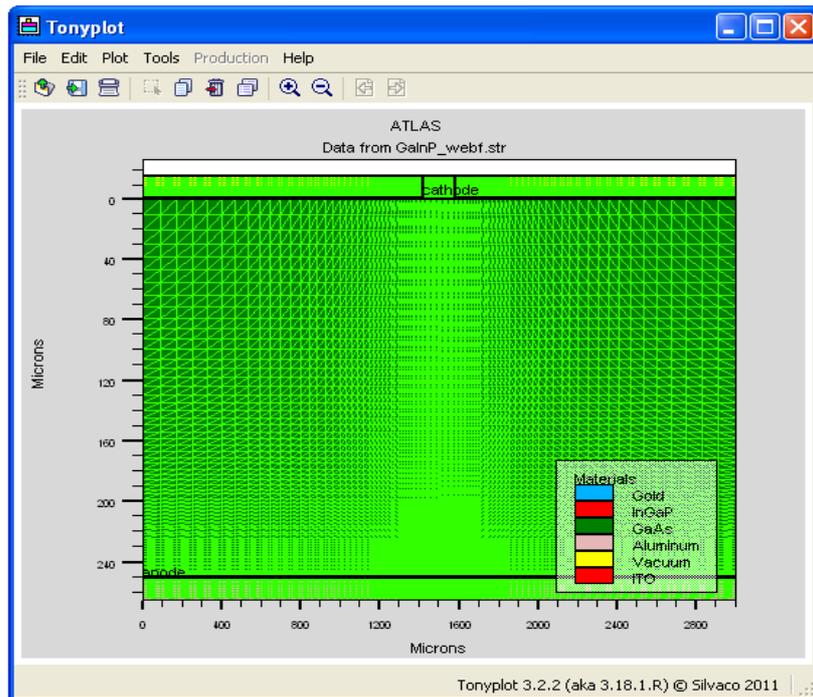
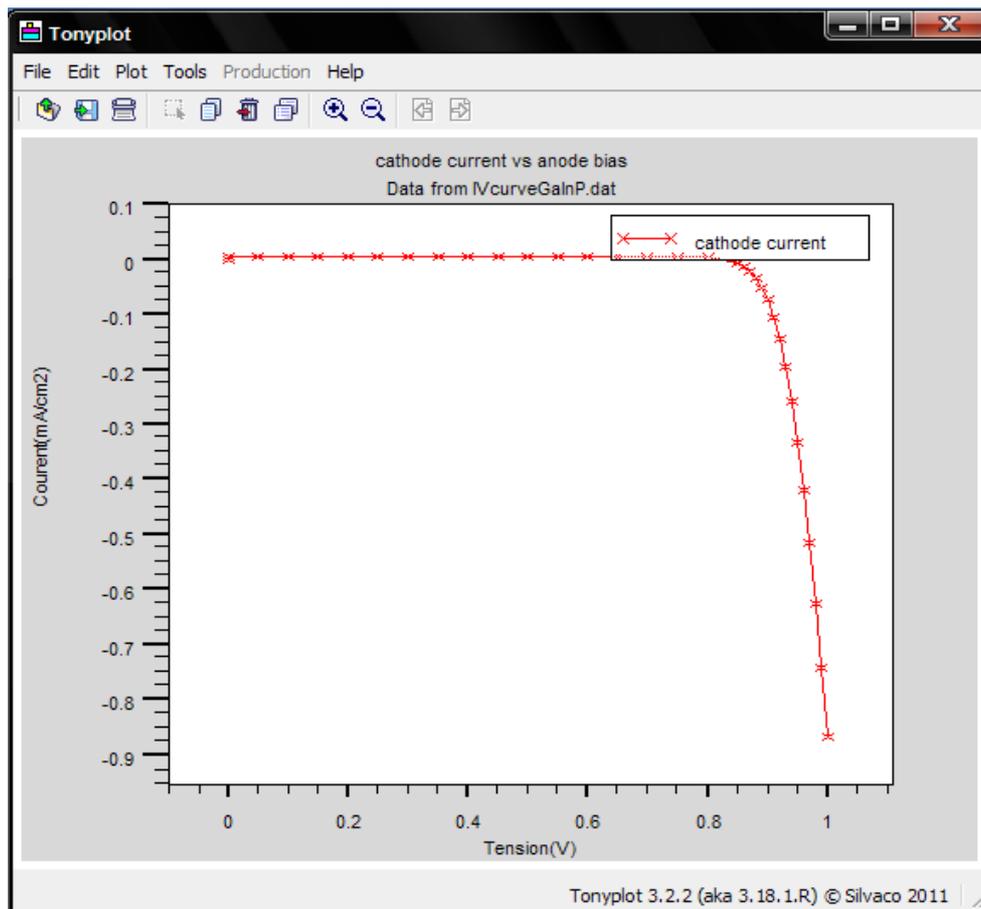


Figure IV-8 : Structure de la cellule photovoltaïque InGaP /GaAs.



**Figure IV-9 : Maillage de la cellule solaire InGaP /GaAs.**

La figure ci-dessus présente une partie de la structure de notre cellule photovoltaïque, elle contient un émetteur en GaInP de  $0.6 \mu\text{m}$ , un BSF et une base en GaAs d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  et  $248.4 \mu\text{m}$  respectivement, deux contacts métalliques : le contact avant est en Au et le contact arrière est en Al de l'ordre de  $15 \mu\text{m}$  et une couche antireflet de l'ordre de  $80 \text{ nm}$  en ITO. Nous avons raffiné le maillage au niveau des contacts métalliques afin de pouvoir obtenir des bons résultats.



**Figure IV-10 : La caractéristique I(V) de la cellule solaire InGaP /GaAs.**

**🚦 L'effet de la couche anti reflet :**

Pour minimiser la réflexion de la lumière, nous avons utilisé une couche antireflet (CAR) et nous avons choisi **ITO**, et après l'obtention de ces résultats nous avons inséré au lieu du l'ITO un autre couche en **ZnO** pour savoir quel est le matériau le plus approprié à notre cellule et comme troisième étape nous avons déposé du l'**ITO** et du **ZnO** c'est-à-dire deux couches anti reflet, les résultats sont mis dans le tableau suivant :

	<b><i>I<sub>cc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>V<sub>co</sub>(V)</i></b>	<b><i>I<sub>max</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>V<sub>max</sub>(V)</i></b>	<b><i>η (%)</i></b>
Cellule à CAR : ITO	<b>4.650</b>	<b>0.816</b>	<b>5.806</b>	<b>0.750</b>	<b>43.54</b>
Cellule à CAR : ZnO	<b>0.673</b>	<b>0.816</b>	<b>4.670</b>	<b>0.55</b>	<b>25.73</b>
Cellule à CAR : ITO et ZnO	<b>1.604</b>	<b>0.813</b>	<b>4.91</b>	<b>0.75</b>	<b>36.76</b>

**Tableau VI-1: Influence de la couche antireflet sur les paramètres de la cellule solaire.**

L'utilisation d'une couche antireflet dans le processus de fabrication d'une cellule solaire est un élément important pour optimiser le rendement de la cellule photovoltaïque mais l'utilisation seule n'est suffisante, il faut bien choisir le matériau de cette couche. Le matériau le plus approprié à notre cellule est l'ITO ce qui est démontré par les résultats obtenus par simulation. Parmi les fonctions que doit remplir le matériau constituant la couche anti reflet est qu'il sera transparent et la transparence de l'ITO est de l'ordre de 85% dans le visible.

**🚦 Effet de la largeur du contact métallique :**

largeur du contact (μm)	<b><i>η %</i></b>	<b><i>I<sub>cc</sub>(mA/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>V<sub>co</sub>(V)</i></b>	<b><i>I<sub>max</sub>(mA/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>V<sub>max</sub>(V)</i></b>
<b>220</b>	<b>41.27</b>	<b>0.77</b>	<b>0.816</b>	<b>5.500</b>	<b>0.075</b>
<b>200</b>	<b>42.00</b>	<b>2.71</b>	<b>0.816</b>	<b>5.600</b>	<b>0.75</b>
<b>180</b>	<b>42.70</b>	<b>3.10</b>	<b>0.816</b>	<b>5.694</b>	<b>0.75</b>
<b>160</b>	<b>43.54</b>	<b>4.65</b>	<b>0.816</b>	<b>5.806</b>	<b>0.75</b>

**Tableau VI-2: Influence de la largeur du contact métallique sur les paramètres de la cellule solaire.**

Remarque : le rendement diminue quand la largeur du contact augmente car le nombre des photons arrivant à la surface va être diminué grâce au nombre créé par la grille métallique.

**Effet du BSF :**

	<i>I<sub>cc</sub></i> (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>V<sub>co</sub></i> (V)	<i>I<sub>max</sub></i> (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>V<sub>max</sub></i> ( V)	<i>η</i> (%)
Cellule sans BSF	<b>3.12</b>	<b>0.816</b>	<b>4.38</b>	<b>0.750</b>	<b>42.49</b>
Cellule avec BSF	<b>4.65</b>	<b>0.816</b>	<b>5.806</b>	<b>0.750</b>	<b>43.54</b>

**Tableau VI-3: Influence du BSF sur les paramètres de la cellule solaire.**

On remarque que les paramètres de la cellule avec un BSF (Field surface back) sont meilleurs que celles de la cellule sans BSF, il a dopé en p<sup>+</sup> et a pour rôle de création d'un champ retardeur en face arrière.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'optimiser le rendement de la cellule solaire de type InGaP/GaAs (x=0,5). Nous avons choisi une cellule de référence ensuite nous avons changé les paramètres un par un en fixant les autres et puis nous avons fait varier la température afin de savoir quelle est la gamme de température où la cellule fonctionne correctement. Nous avons étudié aussi l'influence de la couche antireflet, du BSF et du contact métallique.

On a trouvé que la meilleure structure doit avoir une couche antireflet en ITO pour minimiser les pertes par réflexion et un BSF mince et fortement dopé pour abaisser la valeur effective de la vitesse de recombinaison au surface arrière et par suite améliorer les paramètres de la cellule. Pour la géométrie et le dopage de la cellule, nous avons remarqué que le rendement sera bon pour un émetteur mince et un BSF et fortement dopé afin de faciliter le passage des paires électrons-trous créés aux contacts avant et arrière.

### ***Conclusion et perspectives:***

Les cellules solaires à base de matériaux III-V peuvent, avec les développements des technologies d'élaboration microélectronique constituer des dispositifs prometteurs dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Le travail de notre thèse a concerné l'optimisation du rendement des cellules photovoltaïques en InGaP/GaAs, au début, nous avons parlé de la cellule solaire et puis des différentes technologies existantes actuellement, la technologie la plus dominante est à base de silicium, ensuite nous avons fait une étude de l'hétérojonction qui a un rôle primordiale dans la cellule solaire et qui réside dans l'obtention de très faibles recombinaisons en surface donc réduction des pertes optiques et de la résistance série. En plus, le choix du matériau est une étape très importante et qui doit être étudiée avant de commencer de travailler sur n'importe quelle structure, nous avons choisi ces matériaux (InGaP/GaAs) parce qu'ils ont presque les même paramètres de maille, une grande discontinuité au niveau de bandes énergétiques et une vitesse de recombinaison très faible en surface.

Parmi les étapes citées dans un cahier de charge de réalisation d'une cellule solaire, le procédé de fabrication est l'élément de base pour avoir un bon rendement et ce procédé se diffère d'une filière photovoltaïque à une autre. Quelque soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire pour avoir un bon rendement. Habituellement, les paramètres à optimiser sont l'épaisseur des couche de la cellule, les niveaux et les profils de dopage, la configuration des contacts et le confinement optique. Les valeurs des paramètres optimaux dépendent de la structure de la cellule solaire, de la qualité du matériau du substrat, de la qualité des contacts ohmiques, de la vitesse de recombinaison en faces avant et arrière, etc.... L'optimisation de la cellule solaire comprend donc l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum.

Pour savoir quel est le paramètre le plus influençant sur le rendement, nous avons changé les paramètres un par un en fixant les autres et nous avons trouvé que l'émetteur doit être le plus mince possible pour permettre le passage des photons à la base et le BSF doit être fortement dopés ( BSF :  $1 * 10^{19} \text{at/cm}^3$ ) afin d'abaisser la valeur effective de la vitesse de recombinaison à surface et par suite améliorer les paramètres de la cellule en facilitant le passage des paires électron-trou aux contacts.

Nous avons déposé la grille métallique sur l'émetteur directement pour minimiser les pertes ohmiques et nous avons choisi la cathode en 'argent' parce qu'il a un travail de sortie très

grand et stable à l'oxygène ainsi nous avons déposé une couche anti reflet en ITO sur le reste de la surface, l'ITO est le matériau le plus approprié à notre émetteur ce qui est démontré par simulation à l'aide de SILVACO. La couche antireflet présente un avantage considérable sur le rendement énergétique et elle a des fonctions à remplir : entraîner une réflexion minimale de l'onde incidente, pour la totalité du spectre solaire et représenter une bonne tenue mécanique aux contraintes du milieu ambiant.

N'importe quel travail scientifique n'est achevé et nous pensons que nos camarades qui travailleront sur les cellules photovoltaïques s'intéressent au même type de cellule III-V ou bien aux cellules à contacts interdigités et concernant ces dernières, les techniques de passivation utilisées actuellement restent à tester et à optimiser de manière systématique. De plus, des analyses supplémentaires concernant l'influence des paramètres d'élaboration du matériau sur la passivation sont nécessaires.

## ANNEXE A

# Afors-het

Afors-het : est logiciel de simulation numérique selon une seule dimension des composants semi-conducteurs à hétérojonction.

La première étape pour commencer la simulation est la définition d'une structure :

Define structure :

Dans une structure, on trouve : un contact avant, contact arrière et un certain nombre de couche entre lesquelles existent des interfaces.

External parameters :

Ils sont divisés en trois : température, illumination et boundary condition.

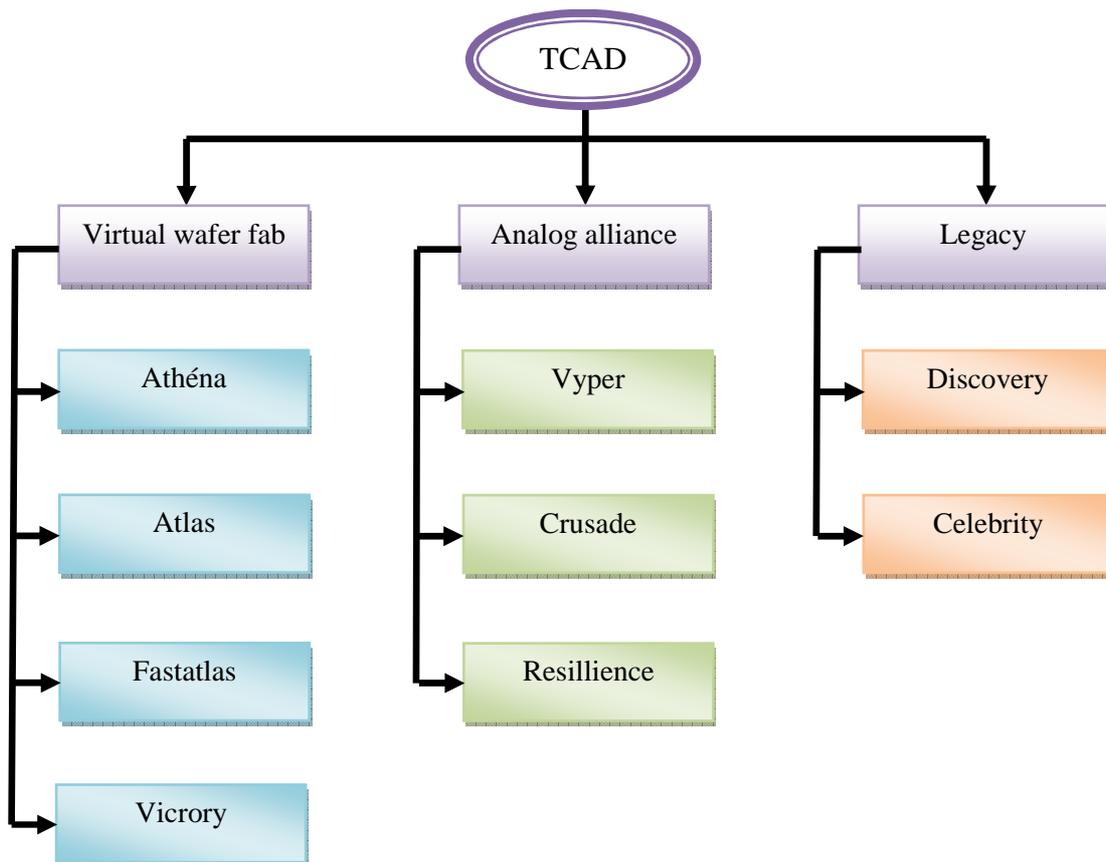
Les principales informations fournies par Afors-het sont :

- ✓ I-V (Current Voltage)
- ✓ QE (Quantum Efficiency)
- ✓ IQE analytic
- ✓ ADM (Admittance)
- ✓ IMP (Impedance)
- ✓ C-V (Capacity-Voltage)
- ✓ C-T (Capacity-Temperature)
- ✓ SPVs (spectral dependent Surface Photovoltage)
- ✓ SPVv (voltage dependent Surface Photovoltage)
- ✓ SPVi (intensity dependent Surface Photovoltage)
- ✓ EBIC (Electron Beam induced Current)
- ✓ PEL (Photo-Electro-Luminescence)
- ✓ EDMR (Electrical Detected Magnetic Resonance)
- ✓ PMCC
- ✓ PMCC analytic

# ANEX B

## SILVACO

Silvaco est un logiciel de simulation numérique des composants électroniques (diode, transistor, ccd, cellule photovoltaïque, etc...). Il est constitué d'un ensemble des logiciels de programmation constituant un moyen de fabrication virtuel.



Virtual wafer fab : simulateur de traitement des composants.

Athéna : Il fait la simulation en une dimension et 2 dimension de toutes les étapes du traitement tel que la lithographie, l'implantation, l'oxydation, la diffusion etc....

Atlas: la simulation par ce logiciel est en 2D et 3D de toutes les technologies modernes des composants électroniques.

Fastatlas: c'est un simulateur rapide des composants tel que MESFET et HEMT optimisé pour fournir TCAD spécifié aux modernes composants III-V FET.

Vicrory: simulateur en 1D, 2D et 3D faisant un lien entre la fabrication et la simulation du composant dans un seul logiciel.

Analog Alliance: c'est un simulateur analogique et numérique.

Crusade: Modéliser et vérifier les signaux analogiques et mixés dans les circuits intégrés.

Resillience: caractériser et modéliser les effets de fiabilité : haute injection des porteurs des charges, l'électro migration et l'intégrité d'oxyde.

Legacy: fait les modèles des circuits intégrés.

Discovery3: Un niveau d' hiérarchie parasite pour l'extraction des solutions pour des utilisateurs (caractérisation interconnectée)

Celebrity: Pour la modélisation des circuits intégrés du schéma jusqu'à la génération.

Dans cette thèse, nous avons utilisé Atlas simulateur.