

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf



Faculté de Génie Electrique
Département d'Electronique

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Magister

Spécialité : Electronique
Option : Composants et Systèmes de la Microélectronique Avancée

Présenté et Soutenu par :
BENKHALED Mohamed

Intitulé
**Etude, modélisation et simulation
de l'effet des structures de faibles dimensions
sur la conversion photovoltaïque**

Le jury est composé de :

Pr. MEKKAKIA MAAZA Nasr-Eddine	Président	USTO-MB
Pr. BOUDGHENE STAMBOULI Amine	Rapporteur	USTO-MB
Pr. HAMDADOU Nasr-Eddine	Examineur	ENP Oran
Pr. BENCHOUK Kheireddine	Invité	Univ. Oran1

Année Universitaire 2018 / 2019

Résumé

La réduction des dimensions du matériau à quelques nanomètres offre de nouvelles perspectives pour concevoir des cellules solaires photovoltaïques de 3^{ème} génération, permettant d'atteindre de très hauts rendements de conversion (i.e. au-delà de la limite de Shockley-Queisser). Les structures de silicium de faibles dimensions sont particulièrement intéressantes en raison du fait que le silicium est un matériau abondant, peu cher, non toxique et sa technologie est bien maîtrisée industriellement. Au regard des propriétés prédites par le modèle du confinement quantique, ces nanostructures (ns-Si) pourraient être particulièrement prometteuses pour les cellules à conversion de photons, et les cellules tandem. Néanmoins, l'origine de ces propriétés intéressantes n'est toujours pas complètement cernée et de nombreuses études sont encore nécessaires avant de pouvoir les adapter dans le but de développer de telles cellules avancées. Ce travail de recherche consistait à montrer l'effet de la réduction des dimensions des ns-Si sur leurs propriétés optiques ainsi que l'intérêt de l'utilisation de ces nanostructures pour accroître le rendement de conversion des cellules en silicium. Après avoir modélisé et optimisé une structure photovoltaïque à jonction simple, en silicium multicristallin, nous avons exploré, par simulation numérique, le concept de décalage spectral intégré à la couche antireflet. Le choix de la matrice diélectrique s'est porté sur le nitrure de silicium hydrogéné. Nous avons également exploré la fabrication de silicium nanostructuré.

Mots clés : Cellule solaire photovoltaïque de 3^{ème} génération, nanocristaux, nanoparticules, boîtes quantiques, confinement quantique, réponse spectrale.

ملخص

إختزال أبعاد المادة إلى بضعة نانومترات يفتح آفاقاً جديدة لتصميم خلايا شمسية ضوئية من الجيل الثالث، تسمح ببلوغ مردودات تحويل جد عالية (أي فوق الحد الأقصى للمردود النظري). تكتسي بُنيات السليسيوم الصغيرة الأبعاد أهمية خاصة بسبب أنّ السليسيوم مادة وفيرة، قليلة التكلفة، ليست سامة وتحظى بتكنولوجيا مُتحكّم فيها صناعياً. بالنظر للخصائص المتوقعة من خلال نموذج الإحتواء الكمّي، فإنّ بُنيات السليسيوم النانومترية سيمكنها أن تكون واعدة بشكل خاصّ لخلايا تحويل الفوتونات، والخلايا الترادفية. إلا أنّ مصدر هذه الخصائص الهامّة يبقى دائماً غير مكتمل الوضوح ولا تزال العديد من الدراسات ضرورية قبل التمكن من تكيفها لتطوّر مثل هذه الخلايا المتقدّمة. إعتد هذا البحث على إبراز تأثير التقليل من أبعاد بُنيات السليسيوم على خواصّها البصريّة وكذا إبراز أهمية استخدام هذه البُنِيَات النانومترية من أجل الزيادة في مردود التحويل لخلايا السليسيوم. بعد نمذجة وتحسين خلية ضوئية أحادية الوصلة، مصنوعة من السليسيوم المتعدّد البلّورات، قمنا بالكشف، من خلال المحاكاة الرّقمية، عن مفهوم الإنزياح الطّيفي المُدمج في طبقة مقاومة الإنعكاس. تمّ إختيار المصفوفة العازلة من نتريد السليسيوم المهدرج. قمنا أيضاً بإستكشاف تصنيع السليسيوم النانومتري.

الكلمات المفتاحية : الجيل الثالث من الخلايا الشمسية الضوئية، البلّورات النانومترية، الجسيمات النانومترية،

العلب الكمّية، الإحتواء الكمّي، الإستجابة الطّيفية.

A la mémoire de mon père Belkacem,

Qu'Allah, le Tout Puissant et Miséricordieux, lui
accorde Sa sainte miséricorde et l'accueille en
Son vaste Paradis.

(وَإِخْفِضْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا)

[الإسراء : 24]

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au sein de l'équipe Energie Solaire du Laboratoire de Génie Electrique d'Oran (LGEO) de la faculté de Génie Electrique de l'USTO-MB. Il a été effectué dans le cadre d'une étude plus vaste visant à concevoir, réaliser et caractériser des cellules solaires photovoltaïques en silicium, à bas coût et à très haut rendement de conversion (i.e. au-delà de la limite de Shockley-Queisser).

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah, le tout puissant, pour la chance qu'Il m'a accordée et le courage qu'Il m'a donné pour réaliser ce travail de Magister.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Boudghene Stambouli Amine, directeur du LGEO et manager du Projet Sahara Solar Breeder avec les Japonais, d'avoir dirigé mes travaux scientifiques. Tout en me laissant une autonomie importante, il a su me faire profiter de son abondante expérience. Je le remercie aussi pour la grande confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce mémoire.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Zaafrane Mohamed Amine, docteur de l'USTO-MB, pour son soutien constant et ses multiples coups de main.

J'exprime ma profonde gratitude envers Monsieur le Professeur Mekkakia Maaza Nasr-Eddine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Je tiens également à remercier chaleureusement Messieurs les Professeurs Hamdadou Nasr-Eddine et Benchouk Kheireddine pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Larbi Filali, docteur de l'université d'Oran1, qui m'a donné de nombreux coups de main pour les manips. Il m'a fait le plaisir d'accepter l'invitation à ma soutenance.

Finalement, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille pour leur soutien : Ma mère, mes sœurs, mes frères ainsi que tous mes proches et amis.

Sommaire

RESUME	I
REMERCIEMENTS	III
SOMMAIRE	IV
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	X
INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE	6
CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART	7
1.1 NOTIONS PRELIMINAIRES SUR LE RAYONNEMENT SOLAIRE	7
1.2 LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN SILICIUM	8
1.2.1 <i>Le silicium comme matériau de base</i>	9
1.2.2 <i>Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque</i>	11
1.2.3 <i>Schéma électrique équivalent</i>	12
1.2.4 <i>Caractéristique électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque</i>	14
1.2.5 <i>Pertes physiques et technologiques</i>	15
1.2.5.1 Pertes physiques	15
1.2.5.2 Pertes technologiques	16
1.2.6 <i>Rendement quantique et réponse spectrale</i>	17
1.3 TECHNOLOGIES POUR LA REDUCTION DES PERTES OPTIQUES	19
1.3.1 <i>Constantes optiques et réflectivité</i>	19
1.3.2 <i>Texturisation</i>	23
1.3.3 <i>Couche antireflet (CAR)</i>	23
1.4 TECHNOLOGIES POUR LA REDUCTION DES PERTES DUES A LA RECOMBINAISON	25
1.4.1 <i>Passivation de la surface</i>	26
1.4.1.1 Passivation par neutralisation des défauts d'interface	26
1.4.1.2 Passivation par effet de champ	26
1.4.2 <i>Passivation en volume : Le Gettering</i>	27
1.4.2.1 Effet getter intrinsèque	27
1.4.2.2 Effet getter extrinsèque	27
1.5 METHODE STANDARD DE FABRICATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN SILICIUM MULTICRISTALLIN	27
1.6 CONCLUSION	31
BIBLIOGRAPHIE	32

CHAPITRE 2. LES TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION	34
2.1 TECHNIQUES D'ELABORATION	34
2.1.1 <i>La pulvérisation cathodique</i>	35
2.1.1.1 Principe général	35
2.1.1.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence	36
2.1.1.3 Cathode magnétron	36
2.1.1.4 Mécanisme de pulvérisation	37
2.1.1.5 Description du réacteur utilisé	38
2.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	40
2.2.1 <i>La transmission optique</i>	40
2.2.1.1 Le dispositif des mesures de transmission optique	40
2.2.1.2 Traitement des spectres de transmission optique	42
2.2.2 <i>La spectroscopie infrarouge</i>	47
2.2.2.1 Principe de mesure	48
2.2.2.2 Variété des liaisons silicium-hydrogène	49
2.2.2.3 Contenu total d'hydrogène lié	52
2.2.2.4 Procédure de traitement d'un spectre de transmission infrarouge	52
2.2.3 <i>La diffraction des rayons X</i>	53
2.2.3.1 Principe	53
2.2.3.2 Appareillage	54
2.2.3.3 Taille des grains	55
2.3 CONCLUSION	56
BIBLIOGRAPHIE	57
CHAPITRE 3. CONCEPT PHOTOVOLTAÏQUE DE 3^{EME} GENERATION : CELLULES A CONVERSION DE PHOTONS	60
3.1 LE SILICIUM MULTICRISTALLIN	60
3.1.1 <i>Défauts intra-granulaires</i>	62
3.1.2 <i>Défauts inter-granulaires</i>	62
3.2 NITRURE ET OXYNITRURE DE SILICIUM	63
3.3 LOGICIEL DE SIMULATION PC1D	65
3.4 MODELES UTILISES POUR LA SIMULATION SOUS PC1D	67
3.4.1 <i>Recombinaisons</i>	68
3.4.1.1 Recombinaison radiative	68
3.4.1.2 Recombinaison Auger	69
3.4.1.3 Recombinaison Shockley Read Hall	70
3.4.1.4 Recombinaison de surface	71
3.4.2 <i>Mobilité</i>	72
3.4.3 <i>La densité effective (band gap narrowing)</i>	73
3.4.4 <i>Les modèles optiques</i>	73
3.5 OPTIMISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES EN SILICIUM DE PREMIERE GENERATION	74

3.5.1	<i>Effet de la couche antireflet (CAR)</i>	76
3.5.1.1	Cas où le milieu extérieur est l'air (cellule non encapsulée – $n_0 = 1$)	76
3.5.1.2	Cas industriel (cellule encapsulée)	79
3.5.2	<i>Effet de la texturisation</i>	81
3.5.3	<i>Développement de multicouches antireflet (MCAR)</i>	83
3.5.3.1	Cellule non encapsulée ($n_0 = 1$)	84
3.5.3.2	Cellule encapsulée ($n_0 = 1,46$)	86
3.5.4	<i>Effet de la passivation</i>	88
3.5.4.1	Effet de charges fixes Q_f	88
3.5.4.2	Effet du champ de surface arrière (BSF)	92
3.5.5	<i>Vers les cellules photovoltaïques à conversion de photons</i>	96
3.5.5.1	Propriétés des nanostructures de silicium	96
3.5.5.2	Effets de confinement quantique des nc-Si incorporés dans le SiN	97
3.5.5.3	Concept de décalage spectral intégré à la couche antireflet	98
3.6	CONCLUSION	102
	BIBLIOGRAPHIE	103
CHAPITRE 4. CONCEPT PHOTOVOLTAÏQUE DE 3^{EME} GENERATION : CELLULES TANDEM « TOUT SILICIUM »		105
4.1	LES CELLULES TANDEM « TOUT SILICIUM »	106
4.2	ASPECTS GENERAUX SUR LE SILICIUM CRISTALLIN, AMORPHE ET MICROCRISTALLIN	108
4.2.1	<i>Rappels sur les structures atomiques et électroniques du silicium cristallin</i>	108
4.2.2	<i>L'état amorphe</i>	109
4.2.3	<i>Le silicium microcristallin hydrogéné $\mu\text{-Si:H}$</i>	113
4.2.3.1	Aspects généraux	113
4.2.3.2	Mécanisme de croissance	115
4.2.3.3	Propriétés électroniques	119
4.2.3.4	Stabilité du silicium microcristallin	120
4.2.3.5	Post-oxydation	120
4.3	RESULTATS EXPERIMENTAUX	121
4.3.1	<i>Protocol expérimental</i>	121
4.3.2	<i>Résultats des mesures de la transmission optique</i>	122
4.3.3	<i>Résultats de la spectroscopie Infrarouge</i>	126
4.3.4	<i>Résultats de la diffraction de rayons X</i>	130
4.3.5	<i>Discussion</i>	131
4.4	CONCLUSION	134
	BIBLIOGRAPHIE	135
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		139

Liste des figures

FIGURE 1.1 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DES SPECTRES AM0 ET AM1.5	8
FIGURE 1.2 : TRANSITIONS INTER-BANDES D'ELECTRONS DANS UN SEMICONDUCTEUR	9
FIGURE 1.3 : COEFFICIENT D'ABSORPTION DU SILICIUM ET PROFONDEUR DE PENETRATION DES PHOTONS EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE	10
FIGURE 1.4 : STRUCTURE ET DIAGRAMME DE BANDE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	11
FIGURE 1.5 : SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE REELLE	13
FIGURE 1.6 : CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE SOUS ECLAIREMENT ET SOUS OBSCURITE ET REPRESENTATION CONVENTIONNELLE DE LA COURBE I(V)	14
FIGURE 1.7 : PRINCIPALES PERTES INTRINSEQUES POUR UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN SILICIUM	16
FIGURE 1.8 : RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	18
FIGURE 1.9 : INDICE DE REFRACTION ET COEFFICIENT D'EXTINCTION DU SILICIUM	20
FIGURE 1.10 : ILLUSTRATION DES PHENOMENES DE REFLEXION ET DE REFRACTION A L'INTERFACE ENTRE DEUX MILIEUX	21
FIGURE 1.11 : SCHEMA COMPARATIF DES PHENOMENES DE REFLEXION SUR SURFACE PLANE ET TEXTUREE	23
FIGURE 1.12 : DIVISION D'AMPLITUDE DE L'ONDE INCIDENTE, ET PHENOMENES D'INTERFERENCES ENTRE LES RAYONS REFLECHIS	24
FIGURE 1.13 : SCHEMA D'UN FOUR DE CROISSANCE DE LINGOT POLIX	28
FIGURE 1.14 : SUBSTRAT DE SILICIUM MULTICRISTALLIN ; FACE AVANT ET ARRIERE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	30
FIGURE 2.1 : PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE	35
FIGURE 2.2 : STRUCTURE D'UNE CATHODE MAGNETRON CIRCULAIRE	37
FIGURE 2.3 : LES TROIS REGIMES DE PULVERISATION	38
FIGURE 2.4 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU BATI DE PULVERISATION CATHODIQUE (VUE DE DESSUS)	39
FIGURE 2.5 : APPAREILLAGE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON RF DU LABORATOIRE LPCMME	40
FIGURE 2.6 : SPECTROPHOTOMETRE CHIMADZU UV3600 DU LABORATOIRE LPCMME	41
FIGURE 2.7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROPHOTOMETRE UTILISE	41
FIGURE 2.8 : SPECTRE DE TRANSMISSION OPTIQUE D'UNE COUCHE DE A-Si:H, DEPOSEE SUR LE VERRE	42
FIGURE 2.9 : MODELISATION DE L'ENSEMBLE COUCHE + SUBSTRAT BAIGNANT DANS L'AIR	43
FIGURE 2.10 : SPECTRE DE TRANSMISSION TYPIQUE D'UNE COUCHE DE SILICIUM DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT DE VERRE PAR PULVERISATION CATHODIQUE	43
FIGURE 2.11 : LES VALEURS CALCULEES DE L'INDICE DE REFRACTION	47
FIGURE 2.12 : SYSTEME DE MESURE D'ABSORPTION INFRAROUGE DANS LPCMME	48
FIGURE 2.13 : CONFIGURATIONS LOCALES DES LIAISONS Si-H	49
FIGURE 2.14. A : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MOUVEMENTS DES ATOMES	51
FIGURE 2.14. B : FREQUENCES ATTRIBUEES AUX DIFFERENTS MODES DE VIBRATION DES GROUPES SiH, SiH ₂ , SiH ₃ ET (SiH ₂) _N	51
FIGURE 2.15 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES PLANS RETICULAIRES (HKL)	54
FIGURE 2.16 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN DIFFRACTOMETRE DE RAYONS X	54

FIGURE 2.17 : CALCUL DE LA TAILLE DES GRAINS A PARTIR DE LA COURBE DE DIFFRACTION DES RAYONS X	55
FIGURE 3.1 : DENOMINATION DES DIFFERENTS TYPES DE SILICIUM EN FONCTION DE LA TAILLE DES GRAINS	61
FIGURE 3.2 : PHOTO D'UN SUBSTRAT DE SILICIUM MULTICRISTALLIN	62
FIGURE 3.3 : STRUCTURE CRISTALLINE DES CONFIGURATIONS A ET B DU Si_3N_4 ET DU Si_2N_2O	64
FIGURE 3.4 : STRUCTURE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE CONVENTIONNELLE	66
FIGURE 3.5 : SCHEMA DES DIFFERENTES RECOMBINAISONS DE PORTEURS EXISTANTS	69
FIGURE 3.6 : COUPE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN SILICIUM	74
FIGURE 3.7 : SIMULATION DU PROFIL DE LA DENSITE DU DOPAGE DE L'EMETTEUR	75
FIGURE 3.8 : SIMULATION DE LA REFLECTIVITE POUR LA CELLULE STANDARD NON ENCAPSULEE, RECOUVERTE OU NON DE SiN	77
FIGURE 3.9 : SIMULATION DE LA REFLECTIVITE POUR DIFFERENTES EPAISSEURS DU SiN	79
FIGURE 3.10 : SIMULATION DU RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE POUR DIFFERENTES EPAISSEURS DU SiN	79
FIGURE 3.11 : SIMULATION DE LA REFLECTIVITE ET DU RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE POUR LA CELLULE STANDARD ENCAPSULEE, RECOUVERTE OU NON DE SiN	80
FIGURE 3.12 : SIMULATION DE LA REFLECTIVITE ET DU RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE POUR LA CELLULE NUE AYANT SUBI OU NON L'OPERATION DE TEXTURISATION, AVEC OU SANS SiN	81
FIGURE 3.13 : SIMULATION DU RENDEMENT QUANTIQUE INTERNE POUR LA CELLULE NUE AYANT SUBI OU NON L'OPERATION DE TEXTURISATION	82
FIGURE 3.14 PROFIL DE DOUBLE COUCHE EN « U »	85
FIGURE 3.15 PROFIL DE DOUBLES COUCHES EN « W »	85
FIGURE 3.16 : PROFIL DE DOUBLE COUCHE EN « U »	87
FIGURE 3.17 : PROFIL DE DOUBLE COUCHE EN « U »	88
FIGURE 3.18 : DIAGRAMME DE BANDES POUR LA CELLULE NON ENCAPSULEE, ILLUSTRANT L'EFFET DE CHARGES FIXES Q_f	89
FIGURE 3.19 : SIMULATION DU RENDEMENT QUANTIQUE INTERNE POUR LA CELLULE NON ENCAPSULEE, AYANT SUBI L'OPERATION DE TEXTURISATION, AVEC OU SANS Q_f	90
FIGURE 3.20 : CARACTERISTIQUES I-V SOUS ECLAIREMENT DE LA CELLULE NON ENCAPSULEE, AYANT SUBI L'OPERATION DE TEXTURISATION, AVEC OU SANS Q_f	90
FIGURE 3.21 : SIMULATION DU RENDEMENT QUANTIQUE INTERNE POUR LA CELLULE NON ENCAPSULEE, RECOUVERTE D'UNE DCAR, AVEC OU SANS Q_f	91
FIGURE 3.22 : CARACTERISTIQUES I-V SOUS ECLAIREMENT DE LA CELLULE NON ENCAPSULEE, RECOUVERTE D'UNE DCAR, AVEC OU SANS Q_f	92
FIGURE 3.23 : SCHEMA DU PRINCIPE DE FORMATION DU BSF EN ALUMINIUM PAR ALLIAGE AVEC LE SILICIUM	93
FIGURE 3.24 : DIAGRAMME DE BANDES DE LA CELLULE NON ENCAPSULEE AYANT SUBI LA TEXTURISATION, ILLUSTRANT LA PASSIVATION DE LA SURFACE ARRIERE PAR GRADIENT DE DOPAGE DU BSF	93
FIGURE 3.25 : CARACTERISTIQUES I-V SOUS ECLAIREMENT DE LA CELLULE NON ENCAPSULEE, AYANT SUBI L'OPERATION DE TEXTURISATION, AVEC OU SANS BSF	94
FIGURE 3.26 : SIMULATION DE LA REONSE SPECTRALE POUR LA CELLULE NON ENCAPSULEE, AYANT SUBI L'OPERATION DE TEXTURISATION, AVEC OU SANS BSF	94

FIGURE 3.27 : SIMULATION DE LA REPONSE SPECTRALE POUR LA CELLULE NON ENCAPSULEE, RECOUVERTE D'UNE DCAR, AVEC OU SANS BSF-----	95
FIGURE 3.28 : CARACTERISTIQUES I-V SOUS ECLAIREMENT DE LA CELLULE NON ENCAPSULEE, RECOUVERTE D'UNE DCAR, AVEC OU SANS BSF-----	95
FIGURE 3.29 : SCHEMAS DE LA CELLULE AVEC MODIFICATION DU SPECTRE PAR UNE COUCHE « DOWN-CONVERTER » ET DU PRINCIPE DE LA « DOWNCONVERSION » POUR L'AUGMENTATION DE LA PERFORMANCE DES CELLULES-----	99
FIGURE 3.30 : SIMULATION DU RENDEMENT QUANTIQUE INTERNE POUR LA CELLULE NON ENCAPSULEE, AVEC OU SANS NC-Si-----	100
FIGURE 4.1 : SCHEMA D'UNE CELLULE TANDEM « TOUT SILICIUM » A TROIS JONCTIONS-----	107
FIGURE 4.2 : VUE SCHEMATIQUE DE L'ARRANGEMENT ATOMIQUE DANS LA STRUCTURE : CRISTALLINE ET AMORPHE-----	109
FIGURE 4.3 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES FONCTIONS D'ONDE DANS LA STRUCTURE AMORPHE-----	110
FIGURE 4.4 : DISTRIBUTION DE DENSITE D'ETATS DANS LA STRUCTURE CRISTALLINE ET AMORPHE-----	111
FIGURE 4.5 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DU SILICIUM MICROCRISTALLIN HYDROGENE (MC-Si:H)-----	113
FIGURE 4.6 : COEFFICIENT D'ABSORPTION A DU C-Si, A-Si:H ET MC-Si:H), MESURE PAR PDS-----	114
FIGURE 4.7 : TAILLE ET FORME DES GRAINS, ET RUGOSITE DE SURFACE POUR DES COUCHES MICROCRISTALLINES-----	116
FIGURE 4.8 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION D'UNE COUCHE DE SILICIUM MICROCRISTALLINE DEPOSEE PAR LBL-----	118
FIGURE 4.9 : SCHEMATISATION DE LA CROISSANCE D'UNE COUCHE DE SILICIUM MICROCRISTALLINE-----	119
FIGURE 4.10 : BAIN ULTRASON-----	122
FIGURE 4.11 : SPECTRES DE TRANSMISSION OPTIQUE OBTENUS POUR LES DEUX ECHANTILLONS-----	123
FIGURE 4.12 : INDICES DE REFRACTIONS OBTENUS POUR LES DEUX ECHANTILLONS-----	123
FIGURE 4.13 : EXTRAPOLATION DE LA PARTIE LINEAIRE DES GRANDES ENERGIES POUR DETERMINER LES VALEURS DU GAP OPTIQUE	124
FIGURE 4.14 : SPECTRES DE TRANSMISSION IR OBTENUS POUR LES DEUX ECHANTILLONS-----	127
FIGURE 4.15 : BANDES D'ABSORPTION (WAGGING) OBTENUES POUR LES DEUX ECHANTILLONS-----	128
FIGURE 4.16 : DECOMPOSITION DE LA BANDE STRETCHING-----	129
FIGURE 4.17 : SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS X POUR LES DEUX ECHANTILLONS-----	130
FIGURE 4.18 : DISTRIBUTION DES ETATS ELECTRONIQUES DU Si AMORPHE EN FONCTION DE LA TAILLE DE L'AMAS-----	132

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1 : LES DIFFERENTS MODES DE VIBRATION DES LIAISONS DE L'HYDROGENE DANS LE A-Si:H-----	50
TABLEAU 3.1 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	78
TABLEAU 3.2 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	81
TABLEAU 3.3 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	82
TABLEAU 3.4 : RESULTATS DE SIMULATION DE REFLECTIVITE (IMD) ET DE COURANT DE COURT-CIRCUIT (PC1D) POUR DIFFERENTES DOUBLES COUCHES ANTIREFLET DANS LE CAS D'UNE CELLULE NON ENCAPSULEE -----	84
TABLEAU 3.5 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	86
TABLEAU 3.6 : RESULTATS DE SIMULATION DE REFLECTIVITE (IMD) ET DE COURANT DE COURT-CIRCUIT (PC1D) POUR DIFFERENTES DOUBLES COUCHES ANTIREFLET DANS LE CAS D'UNE CELLULE ENCAPSULEE -----	86
TABLEAU 3.7 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	87
TABLEAU 3.8 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	89
TABLEAU 3.9 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	91
TABLEAU 3.10 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	93
TABLEAU 3.11 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES-----	95
TABLEAU 3.12 : VARIATION DE L'ENERGIE DU GAP EN FONCTION DE LA TAILLE DES NC-Si-----	98
TABLEAU 3.13 : RESULTATS PHOTOVOLTAÏQUES -----	101
TABLEAU 4.1 : CONDITIONS DE DEPOT-----	121
TABLEAU 4.2 : POURCENTAGES DES GAZ Ar ET H ₂ , EPAISSEURS DES COUCHES, INDICES DE REFRACTION STATIQUES, GAPS OPTIQUES DE TAUC, AINSI QUE LA CONCENTRATION D'HYDROGENE LIE DEDUITE DE LA SPECTROSCOPIE IR-----	126
TABLEAU 4.3 : TAILLES DES NS-Si CONTENUES DANS L'ECHANTILLON E ₂ -----	131

Introduction

Durant les quarante dernières années, la consommation d'énergie primaire¹ a doublé et la consommation d'électricité a été multipliée par quatre [1]. À l'échelle mondiale, l'énergie électrique est majoritairement produite à partir des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) dont les réserves sont limitées et pour lesquelles la combustion produit de grandes quantités de gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique [2]. Le développement des sources d'énergies renouvelables et non polluantes est donc au cœur des préoccupations des gouvernements du monde entier.

Parmi toutes les sources d'énergies renouvelables dites également "propres", le solaire photovoltaïque possède de loin le plus grand potentiel énergétique et offre une solution très pratique pour l'obtention de l'électricité partout, en site isolé ou intégrée au réseau électrique. Cette électricité photovoltaïque est obtenue par la conversion directe de l'énergie lumineuse du soleil en électricité, au moyen de cellules photovoltaïques, et ce, sans mouvement ni émission polluante. L'utilisation de cette source d'énergie pour la production d'électricité apparaît donc comme une alternative particulièrement intéressante.

De par sa situation géographique, l'Algérie dispose de l'un des meilleurs gisements solaires au monde. C'est une opportunité pour anticiper la croissance attendue de la consommation nationale d'électricité, mais aussi économiser au maximum le gaz naturel actuellement utilisé pour la production de l'électricité et ainsi diminuer nos rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Au niveau mondial, la puissance photovoltaïque installée progresse de manière importante depuis une dizaine d'année. À la fin de 2016, la capacité photovoltaïque totale installée était de plus de 300 GW. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA), le solaire photovoltaïque est la source d'énergie qui devrait être la plus déployée à l'avenir dans le monde, avec des perspectives de croissance d'environ 70 GW par an jusqu'en 2020 [3]. Ce développement est lié au fait que le rendement de conversion photovoltaïque, rapport de l'énergie électrique produite et de l'énergie lumineuse reçue, est de plus en plus grand, et que le prix des installations photovoltaïques a beaucoup baissé ces dernières années, grâce à la recherche

¹ Energie disponible dans la nature avant toute transformation.

scientifique et aux progrès industriels réalisés. Malgré cela, le principal inconvénient de l'énergie solaire photovoltaïque reste le coût de production des systèmes photovoltaïques, et en particulier celui des cellules solaires qui représente entre 30 et 50 % du coût total de l'installation [4]. La recherche dans le domaine doit donc intervenir à ce niveau de manière à développer des procédés de fabrication moins onéreux tout en garantissant des rendements de conversion stables, voire meilleurs.

La 1^{ère} génération de cellules solaires photovoltaïques, basée sur le silicium massif, est la plus mature et occupe la quasi-totalité du marché industriel avec près de 93 % de la production mondiale en 2016 [5]. Ces cellules standard sont fabriquées à partir d'un substrat en silicium cristallin avec un absorbeur de type p et un émetteur de type n (une seule jonction p-n). À l'intérieur de cette filière, les cellules les plus commercialisées sont les cellules en silicium multicristallin puis les cellules en silicium monocristallin. D'autres technologies, non silicium, sont également présentes sur le marché et augmentent progressivement mais le silicium cristallin restera dominant dans les prochaines années à venir. Ce dernier présente en effet de nombreux avantages : il est le deuxième élément le plus abondant sur terre après l'oxygène, il n'est pas toxique et il bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique.

La technologie silicium massif est donc parfaitement maîtrisée industriellement et reste privilégiée des fabricants de cellules. Si l'on veut augmenter la part du photovoltaïque dans la production d'électricité, c'est donc prioritairement cette technologie qu'il faut améliorer. Ainsi, les travaux de recherche continuent, au sein de la filière, et de nombreux points d'optimisation sont obtenus régulièrement dans l'industrie pour maintenir un rendement de conversion proche de 15 % tout en réduisant les coûts de production, notamment ceux relatifs à la préparation des plaquettes de silicium (substrats) comme, par exemple, la diminution de la pureté du matériau utilisé ou la diminution de l'épaisseur des substrats (dans la limite de ce que permet un sciage : de 300 μm à 150 μm). Néanmoins, elle reste limitée dans son développement par son prix du watt crête qui demeure encore trop élevé pour concurrencer les énergies fossiles et fissiles (nucléaires).

Par conséquent, une partie de la recherche est tournée vers le développement des technologies sur substrats minces afin de réduire le coût de fabrication de manière importante, la part du matériau dans la réalisation de cellule étant d'environ 50 %. Cette voie de recherche, appelée 2^{ème} génération, se focalise donc principalement sur le développement de couches

minces de silicium selon deux méthodes : basse température (silicium amorphe ou microcristallin) ou haute température (silicium multicristallin ou même monocristallin de haute pureté). Du point de vue du rendement, les approches à haute température sont plus prometteuses. Cependant, de nouvelles technologies adaptées aux substrats fins (inférieurs à 50 μm) sont à mettre en œuvre. En outre, les cellules en silicium atteignent aujourd'hui en laboratoire, des rendements de l'ordre de 25,6 % [6], ce qui est très proche de la limite théorique maximale développée par Kerr et al. [7] qui donne un rendement d'environ 29 % pour une cellule simple jonction avec l'énergie de bande interdite (ou gap) $E_g = 1,12$ eV du silicium cristallin.

Le développement de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement est aussi une alternative prometteuse. Pour des coûts de production similaires, les cellules ayant le rendement le plus élevé sont en effet les plus avantageuses. Dans ce cas, la principale limite au rendement, à prendre en compte est l'inadéquation entre le spectre du rayonnement solaire incident et le spectre d'absorption de la cellule. Dans le but de surpasser cette limite, et atteindre des rendements de conversion largement supérieurs, de nombreux concepts photovoltaïques, dits de 3^{ème} génération, ont été proposés dont les plus remarquables font intervenir les nanomatériaux silicium ou le silicium nanostructuré, qui renferment tous les deux des structures de silicium de faibles dimensions (inférieures à quelques nanomètres), également appelées nanostructures de silicium (ns-Si), élaborées par des procédés à bas coûts compatibles avec l'industrie de la microélectronique. Celles-ci présentent de nouvelles propriétés physiques (optiques, structurales ...), avec en particulier un gap supérieur à celui du silicium massif. Toutefois, l'origine de ces propriétés intéressantes n'est toujours pas complètement cernée et plusieurs études sont encore en cours pour mieux les appréhender, et ainsi permettre un meilleur contrôle de la taille, de la densité des ns-Si et de la passivation de leurs interfaces, avec comme finalité l'application de ces concepts innovants directement sur des cellules industrielles en silicium. Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit précisément dans cette dynamique et s'attache, en particulier, à montrer l'effet de la réduction des dimensions des ns-Si sur leurs propriétés optiques ainsi que l'intérêt de l'utilisation de ces nanostructures pour accroître le rendement de conversion des cellules solaires en silicium, avec la perspective de dépasser le rendement théorique maximal.

La stratégie d'augmentation du rendement utilisée dans ce mémoire, est d'essayer d'adapter le spectre incident à la cellule photovoltaïque conventionnelle (à simple jonction) en exploitant, à partir de deux approches bien distinctes, les propriétés particulières qu'expriment les ns-Si enfouies dans une matrice diélectrique ou dans une matrice de silicium amorphe hy-

drogéné (a-Si:H) sous forme de couches minces obtenues par différentes techniques de dépôt. La première approche consiste à modifier le spectre solaire avant son interaction avec la cellule absorbante en convertissant les photons de haute ou basse énergie en photons d'énergie plus appropriée (Concept de cellules photovoltaïques à conversion de photons). L'utilisation de ce principe permettrait d'augmenter le photocourant généré par la cellule. Le rendement théorique maximal serait en effet de 48 % pour l'« up conversion » [8] et de 40 % pour la « down conversion » [9]. La deuxième est l'empilement de plusieurs matériaux à base de silicium, possédant des gaps décroissants permettant ainsi de collecter une plus large partie du spectre solaire (Concept de cellules photovoltaïques multi-jonctions ou tandem "tout silicium"). Ce type de cellules pourrait fournir une tension plus importante, et des calculs ont montré que le rendement maximal pourrait dépasser 50 % dans le cas de trois jonctions [10].

Les exigences nouvelles portent alors ici sur les propriétés optiques des matériaux comportant les ns-Si. Ainsi, pour de telles applications, il est nécessaire de maîtriser les propriétés optoélectroniques des ns-Si afin d'obtenir des films minces de bonne qualité. Ceci passe par l'étude de l'effet de taille de ces ns-Si et l'étude du potentiel de leur utilisation pour les différents concepts cités, mais également par la compréhension des propriétés structurales de ces couches et leur caractérisation. Pour cela, nous avons choisi premièrement d'explorer, par simulation numérique, le concept de décalage spectral (ou « down-shifting ») du spectre incident, qui s'inspire du mécanisme de « down conversion ». C'est une approche concrète qui n'est pas strictement de 3^{ème} génération puisqu'elle ne permet pas de dépasser la limite du rendement théorique, mais elle permettrait tout de même d'augmenter le photocourant récolté avec la cellule classique. Le choix de la matrice diélectrique s'est porté sur le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$), matrice largement moins étudiée que celle d'oxyde de silicium. L'objectif principal de l'étude est de mettre en évidence les effets d'interface/confinement quantique à l'origine de la propriété de photoluminescence de la couche mince composite de $\text{SiN}_x\text{:H}$ contenant les ns-Si, et disposée en amont de la cellule conventionnelle en tant que couche antireflet (CAR). Cette étude a montré aussi tout l'intérêt de l'introduction de ces nanostructures dans ce type de CAR pour améliorer la réponse spectrale des cellules solaires classiques. Une partie de ce travail a consisté en l'optimisation de ces dernières, car ce sont les composantes de base des concepts photovoltaïques étudiés. Dans un deuxième temps, notre travail est axé sur l'exploration de la fabrication de silicium nanostructuré. L'objectif est double : il s'agit en premier lieu de mener une étude sur les propriétés structurales de ce matériau permettant de mieux appréhender les propriétés exploitées dans les cellules photovol-

taïques tandem "tout silicium" (propriétés optoélectroniques), et par ailleurs de mettre en évidence le phénomène de confinement quantique, induit par les ns-Si, permettant ainsi de réaliser des structures tandem "tout silicium" en se servant de la taille de ces ns-Si comme moyen de contrôler le gap des différentes jonctions p-n.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres : le chapitre 1 rapporte un état de l'art sur le fonctionnement de la cellule photovoltaïque en silicium ; nous y rappelons le principe de la conversion photovoltaïque, ainsi que les différents facteurs influençant le rendement de conversion. Nous exposons également les technologies utilisées pour réduire les pertes.

Dans le chapitre 2, nous présentons la technique de dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron, ainsi que le réacteur disponible au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME), de l'Université d'Oran 1. Nous décrivons ensuite les techniques de caractérisation utilisées.

Dans le chapitre 3, nous étudions en détail, à l'aide d'outil de simulation, les performances des cellules photovoltaïques en silicium de 1^{ère} génération en optimisant plusieurs paramètres physiques et géométriques de la cellule solaire multicristalline ; la première partie est consacrée à la description des matériaux au centre de ce chapitre, le silicium multicristallin et le nitrure et oxynitrure de silicium. La deuxième partie est consacrée à la présentation de l'outil informatique et des modèles, utilisés pour la simulation. Puis, dans la dernière partie, nous regardons l'impact des différents paramètres sur le rendement, notamment celui des ns-Si contenues dans la couche antireflet de $\text{SiN}_x\text{:H}$, avec pour but d'exploiter le concept de cellules photovoltaïques à conversion de photons.

Enfin, le chapitre 4 expose l'étude des propriétés structurales du silicium nanocristallin hydrogéné à partir d'une dilution hydrogène, avec pour but de mieux appréhender les propriétés optoélectroniques qui en découlent et donc de mieux les exploiter pour le concept de cellules photovoltaïques tandem "tout silicium" ; nous abordons d'abord l'évolution de la structure et de la composition des liaisons chimiques des couches déposées dans notre réacteur, grâce à différentes méthodes de caractérisation. Dans un deuxième temps, nous nous focalisons sur le phénomène de confinement quantique, et l'élargissement du gap qui en découle, au sein des ns-Si.

Nous soulignons, en conclusion générale, les résultats les plus marquants de cette étude et envisageons des perspectives de recherches futures.

Bibliographie

- [1]International Energy Agency IEA. *Key Worls Energy Statistic*. 2015.
- [2]Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat GIEC. *Résumé à l'intention des décideurs*. Contribution du groupe de travail 1 au cinquième rapport d'évaluation, 2013.
- [3]Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie ADEME. *Le solaire photovoltaïque*. Les Avis de l'ADEME, 2016.
- [4]Agence International des ENergies Renouvelables. Renewable Energy Cost Analysis Solar Photovoltaics. Volume 1, issue 4/5. Disponible sur http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/RE_Technologies_Cost_Analysis_SOLAR_PV.pdf. (Rapport publié en 2012).
- [5]I. S. E. Fraunhofer. Photovoltaics report. *Fraunhofer ISE, Freiburg*, 2017.
- [6]Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 48). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 24 (7) : 905–913, July 2016.
- [7]MJ Kerr, P Campbell & A Cuevas. *Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells*. Conference Record of the 29 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pages 438–441, 2002.
- [8]T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel, « Improving solair cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light, » *Journal of Applied Physics*, vol. 92, 2002, p. 4117.
- [9]T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel, « Improving solair cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons, » *Journal of Applied Physics*, vol. 92, 2002, p. 1668.
- [10]Abdelilah Salaoui, nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques, Edition : technique de l'ingénieur, nm 5200, Réf : NM5200 v1, p5-10, 2010. Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr> (Consulté le 09/06/2019).

Chapitre 1. État de l'art

Nous proposons dans ce chapitre d'exposer les notions essentielles à la compréhension du sujet. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium, leurs caractéristiques principales et leurs limites. Puis nous étudierons en détail les technologies mises en œuvre pour améliorer les performances des cellules solaires. Pour finir, nous présenterons les étapes standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin.

1.1 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le Soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K conduisant à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0,5 \mu\text{m}$ [1]. Le rayonnement solaire moyen obtenu hors atmosphère terrestre est d'environ $1,36 \text{ kW/m}^2$. A son entrée dans l'atmosphère, l'irradiance du soleil va être pondérée par divers facteurs présents à la surface de la terre : l'absorption par les différentes couches de l'atmosphère, les conditions climatiques, la longitude et l'altitude d'observation ainsi que la saison. Des gaz comme l'ozone (O_3) pour des longueurs d'onde inférieures à $0,3 \mu\text{m}$, le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O) pour les infrarouges au dessus de $2 \mu\text{m}$, absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison, ce qui conduit à des «trous» dans le spectre solaire visible au sol, (Figure 1.1). Par ailleurs, les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui entraîne une baisse globale de la puissance incidente.

L'intensité lumineuse et le spectre du soleil variant à la surface de la Terre, des références appelées Air Mass (AM) ont été établies afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans le monde. AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère. AM1 correspond à l'irradiance du soleil lorsqu'il est au zénith, distance minimum à parcourir par les photons à travers l'atmosphère. La référence la plus utilisée est AM1.5G, elle correspond à une position à 45° du soleil par rapport au zénith et permet

d'obtenir un rayonnement d'environ 1 kW/m^2 . Le «G» représente le rayonnement "Global" incluant rayonnement direct et rayonnement diffus.

Il apparaît que la partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la Terre concerne le domaine du visible (390 – 780 nm) et du proche infrarouge.

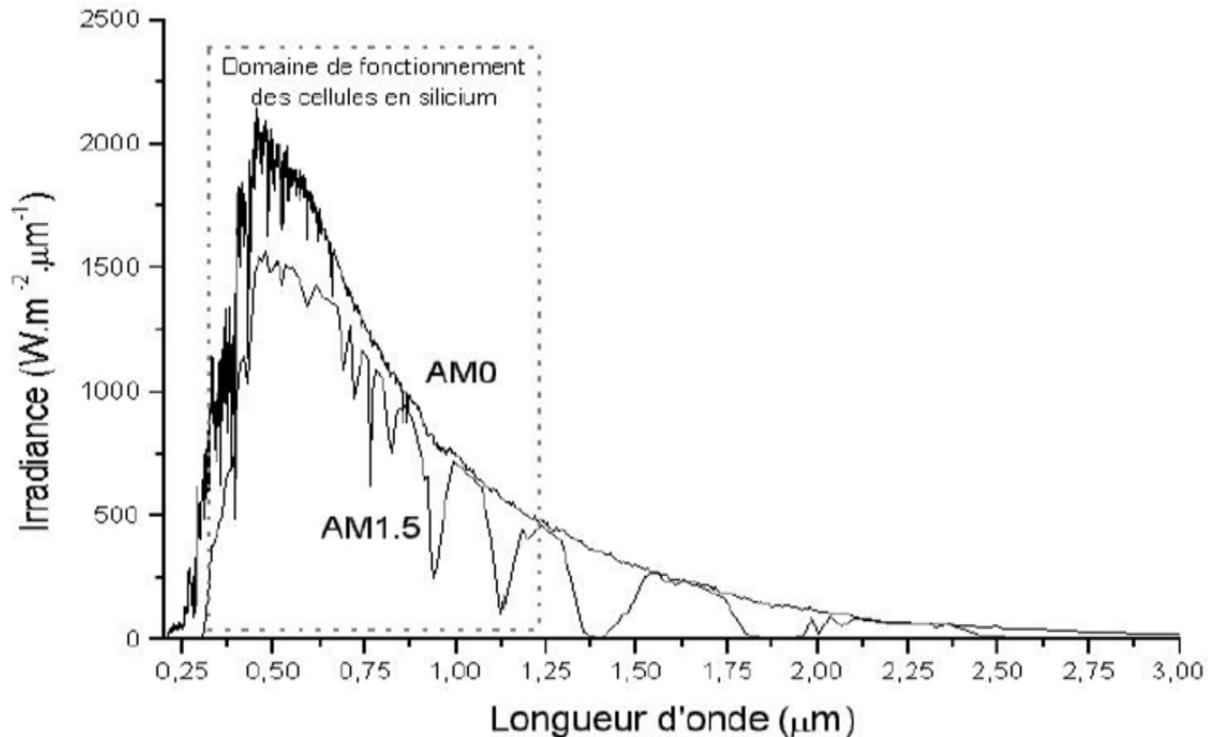


Figure 1.1 : Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 d'après [1]. Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence.

1.2 La cellule photovoltaïque en silicium

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons par le matériau constituant le dispositif ;
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau ;
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des

semiconducteurs pour l'industrie photovoltaïque. En pratique, le silicium est le plus utilisé, le plus souvent sous la forme d'une homojonction p-n.

1.2.1 Le silicium comme matériau de base

Le silicium massif domine le marché photovoltaïque actuel. Ce semiconducteur présente en effet, différents avantages : il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable ; il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs III-V ; il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). En outre, il bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique. Son seul véritable inconvénient est sa bande interdite (ou gap) qui est légèrement trop faible pour le fonctionnement optimal des cellules solaires et comme elle est indirecte, son coefficient d'absorption est relativement faible.

Lorsqu'un matériau semiconducteur est illuminé, une partie du rayonnement est absorbée et entraîne la création de paires électron-trou : l'énergie d'un photon permet à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Celui-ci laisse une pseudo-charge positive dans la bande de valence : le trou. Cette transition est régie par les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, et donc du vecteur d'onde k .

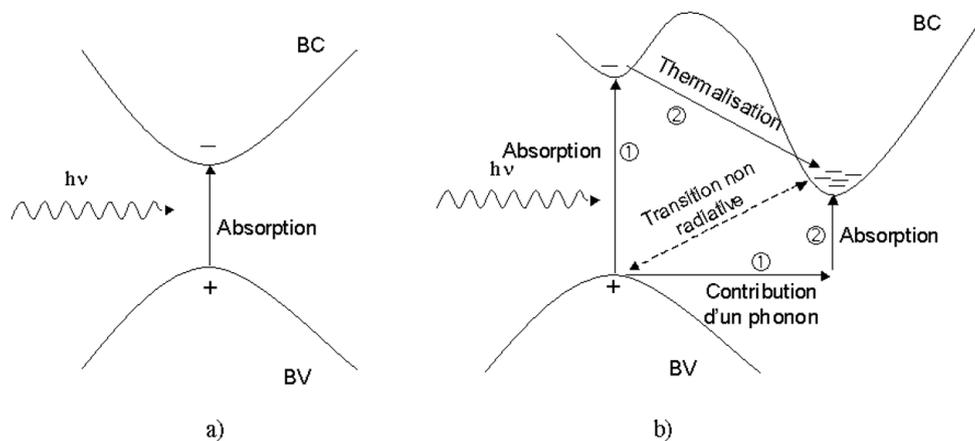


Figure 1.2 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur.

Le cas a) correspond à un semiconducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect [2].

La Figure 1.2 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions interbandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (Figure 1.2 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le

cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. La transition électronique peut s'effectuer par le gap indirect à condition qu'un phonon fasse correspondre préalablement le vecteur d'onde de l'électron au niveau du minimum de la bande de conduction (Figure 1.2 (b)). Un photon de haute énergie peut également entraîner une transition radiative vers le minimum relatif central de la bande de conduction (premier gap direct d'énergie 3,4 eV, correspondant à une longueur d'onde de 365 nm), suivie d'une thermalisation vers le minimum de la bande de conduction. Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300 K (soit 1107 nm).

L'interaction entre les photons et un semiconducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Celui-ci correspond, pour chaque longueur d'onde, au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau. Pour le silicium (Figure 1.3), la majorité des photons incidents ayant une énergie supérieure au gap direct de 3,4 eV (365nm) est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. Ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus importantes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de transition. Le coefficient d'absorption diminue donc pour des longueurs d'onde croissantes. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau, la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

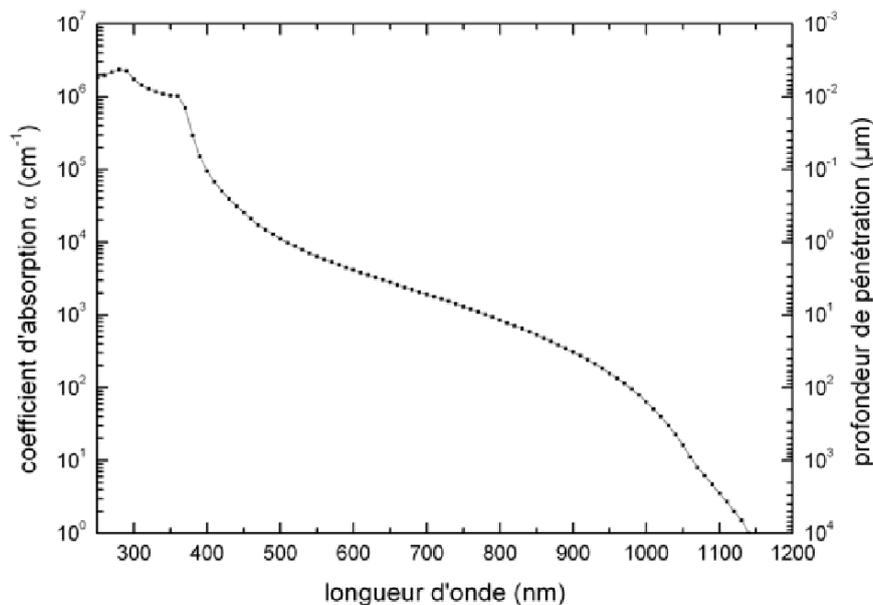


Figure 1.3 : Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [1].

L'absorption est caractérisée par le taux de génération optique, noté G . Il s'agit du taux de création de paires électron-trou (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$). Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type p et trous dans un matériau de type n) sont métastables et n'existeront, en moyenne, que pour un temps égal à la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Cette grandeur définit la durée de vie moyenne avant que les porteurs ne se recombinent et est liée à la longueur de diffusion L_D et au coefficient de diffusion D du matériau par la relation :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (1.1)$$

Pour générer du courant, il faut donc dissocier les paires électron/trou photogénérées et les collecter dans un circuit électrique extérieur avant que les porteurs ne se recombinent.

1.2.2 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron/trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les schottky, peuvent également être utilisées.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la Figure 1.4 :

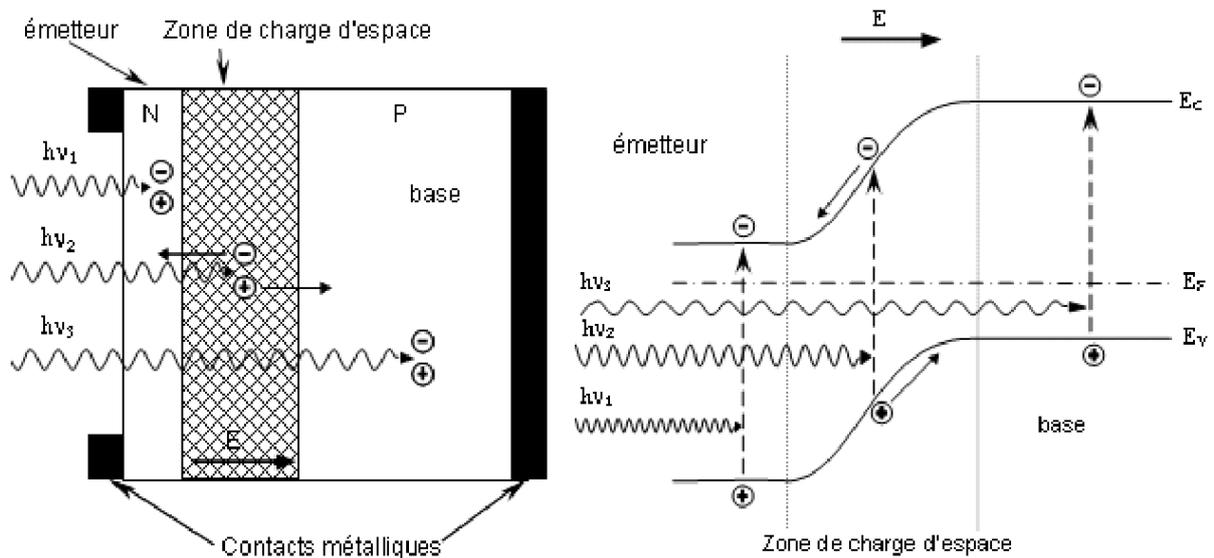


Figure 1.4 : Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace (ZCE). Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires photogénérés diffusent et ceux qui atteignent la ZCE sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion ;
- Dans la ZCE, les paires électron/trou créées par les photons incidents sont immédiatement dissociées par le champ électrique : les électrons sont accélérés vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé courant d'obscurité I_{obs} , qui résulte de la polarisation du composant.

Le courant résultant I est :

$$I = I_{obs} - I_{ph} \quad (1.2)$$

Avec

$$I_{obs} = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (1.3)$$

Où

q : Charge élémentaire ;

V : Tension aux bornes de la jonction ;

k : Constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) ;

T : Température (K) ;

I_0 : le courant de saturation en inverse de la diode ;

n : le facteur d'idéalité de la diode, fonction de la qualité de la jonction.

1.2.3 Schéma électrique équivalent

La Figure 1.5 propose un modèle électrique de la cellule photovoltaïque prenant en compte les différents facteurs limitatifs. On y retrouve le générateur de courant I_{ph} , corres-

pendant au courant photogénéré ainsi que des résistances complémentaires, une résistance série R_s et une résistance parallèle R_p , et deux diodes en parallèle.

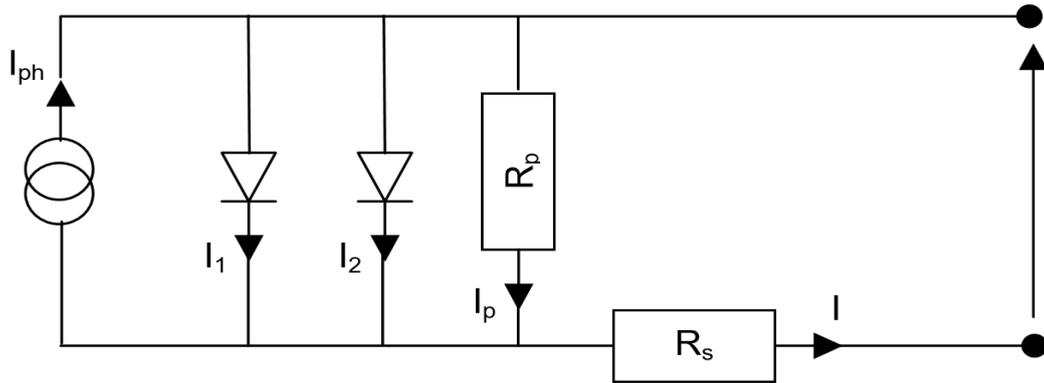


Figure 1.5 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

L'équation (1.2) correspondant à un cas idéal du fonctionnement de la cellule photovoltaïque devient :

$$I = I_1 + I_2 + I_p - I_{ph} \quad (1.4)$$

$$I = I_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_1 kT} \right) - 1 \right) + I_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph}$$

Nous avons ainsi tenu compte d'un modèle plus rigoureux au niveau des différents courants en faisant appel à deux diodes. La première diode correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur ; I_{01} est le courant de saturation de ce phénomène. Le paramètre n_1 est le facteur d'idéalité de la diode, et doit être proche de 1 dans ce cas. I_2 est le courant de génération/recombinaison ou d'effet tunnel au sein de la zone de charge d'espace. De la même manière, I_{02} est le courant de saturation, et n_2 est le facteur d'idéalité de la seconde diode, qui cette fois doit être ≥ 2 .

La résistance parallèle ou de court-circuit R_p traduit quant à elle, la présence d'un courant de fuite à travers l'émetteur, causé par un défaut. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible.

La résistance série R_s est due à la résistivité des différentes couches de la cellule : émetteur, base et contacts métalliques (en particulier leur interface avec le semiconducteur). Ce

terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semiconducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé. Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs.

1.2.4 Caractéristique électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque

La caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire est la superposition de celle de la diode sous obscurité et du courant photogénéré (voir Figure 1.6.a). L'éclairement de la structure a pour effet de déplacer la courbe $I(V)$ de la diode vers les courants inverses. La cellule produit donc de l'énergie et par convention, on inverse l'axe des courants, comme illustré sur la Figure 1.6.b.

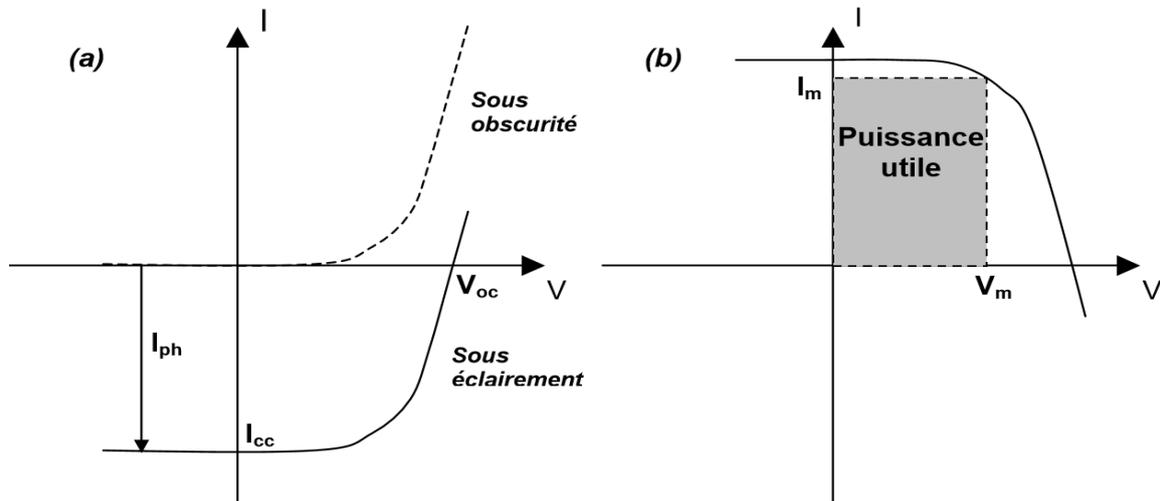


Figure 1.6 : (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclaircissement et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe $I(V)$.

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

- I_{cc} : Courant de court-circuit (obtenu pour $V=0$) ;
- V_{oc} : Tension de circuit ouvert (obtenu pour $I=0$) ;
- I_m : Courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule ;
- V_m : Tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule ;
- FF : Facteur de forme ;
- η : Rendement de conversion.

La qualité électrique de la cellule est déterminée par le facteur de forme FF, donné par l'équation suivante :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{oc}} \quad (1.5)$$

Le rendement η est un autre paramètre important pour comparer les performances des photopiles. Il est défini par le rapport de la puissance fournie sur la puissance incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{cc}}{P_{in}} \quad (1.6)$$

Ces paramètres électriques varient avec l'intensité lumineuse, la convention est d'utiliser pour les tests sous éclairements les conditions d'ensoleillement standard AM1.5 et une température de 25 °C.

On exprimera alors la puissance maximale en Watt crête (W_c) pour spécifier que les mesures ont été réalisées sous ces conditions standard.

1.2.5 Pertes physiques et technologiques

Il est bien évident que la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée.

En prenant en compte les différents facteurs de pertes, le rendement peut être exprimé de la façon suivante [3] :

$$\eta = \underbrace{\frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda}}_{1^{er} \text{ terme}} \times \underbrace{\frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}}_{2^{ème}} \times \underbrace{\frac{qV_{oc}}{E_g}}_{3^{ème}} \times \underbrace{FF}_{4^{ème}} \times \underbrace{(1-R)}_{5^{ème}} \times \underbrace{\frac{(S - S_{m\acute{e}tal})}{S}}_{6^{ème}} \times \underbrace{\eta_{\alpha}}_{7^{ème}} \times \underbrace{\eta_{col}}_{8^{ème}} \quad (1.7)$$

1.2.5.1 Pertes physiques

– 1^{er} terme : Pertes par les photons de grande longueur d'onde : Tous les photons ayant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du matériau ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent pas générer de paire électron/trou et sont donc perdus. Sous éclairement AM1.5, ces pertes sont évaluées à 23,5 % dans le cas du silicium [4].

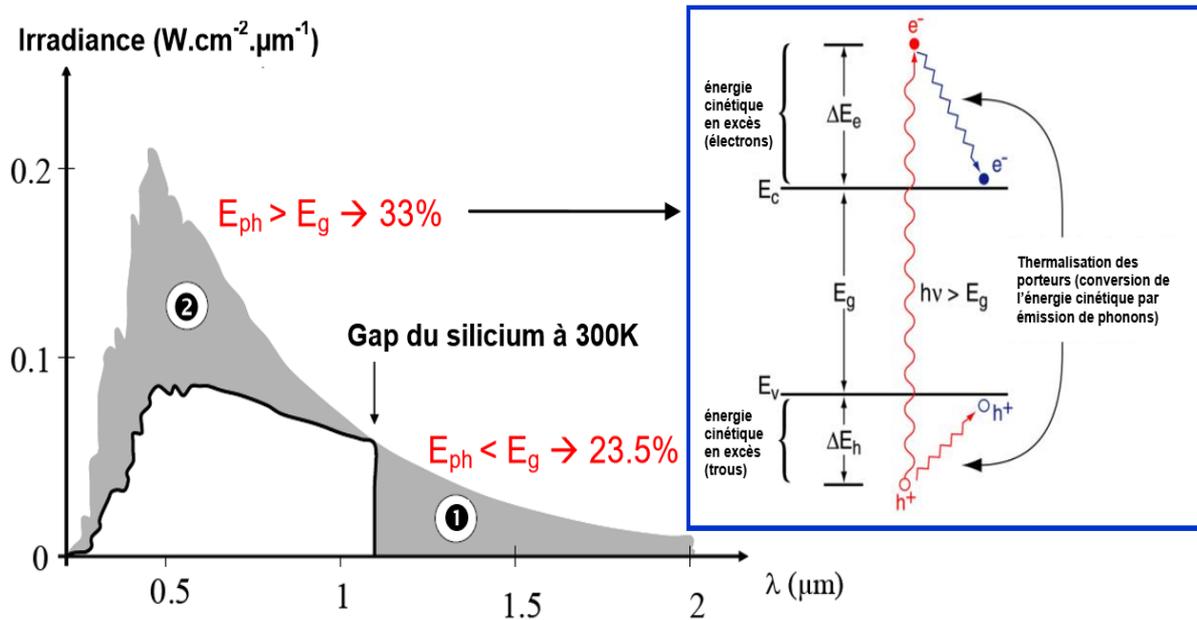


Figure 1.7 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. (1) Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. (2) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons. L'insert illustre le phénomène de thermalisation.

– 2^{ème} terme : Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons : Les photons possédant une énergie supérieure au gap génèrent une seule paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation - Figure 1.7). Sous un éclairement de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [4].

– 3^{ème} terme : Facteur de tension : Le facteur de tension est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{oc}) par la tension de gap E_g/q . La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction.

– 4^{ème} terme : Facteur de forme FF : Ce facteur est lié à la forme de la caractéristique courant-tension de la cellule régie par les équations de Boltzmann. Du fait du caractère exponentiel de cette dernière, il lui est impossible d'être rectangulaire. Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0,89 [3]. Ce terme dépend également de la qualité de la jonction p-n, de la résistance série et parallèle [5].

1.2.5.2 Pertes technologiques

– 5^{ème} terme : Réflectivité : Le rendement d'une cellule dépend aussi à la base du nombre de photons y pénétrant. Cette quantité est limitée par le coefficient de réflexion R de la surface

de la cellule. Ce coefficient peut être optimisé par la mise en œuvre de couche antireflet ainsi que de traitements de surface adéquats.

– 6^{ème} terme : Taux d'ombrage : De manière analogue, le taux d'ombrage tient compte de la couverture partielle de la surface de la cellule par une partie opaque correspondant à la surface des contacts métalliques de la face avant. Par contre, pour certaines structures de cellules, le taux d'ombrage est égal à zéro.

– 7^{ème} terme : Rendement d'absorption : Du fait de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable des photons, bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traverse l'épaisseur de la cellule sans être absorbée. Ce terme devient important quand la cellule est très fine (<100 μm), et peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière).

– 8^{ème} terme : Rendement de collecte : Le rendement de collecte correspond au rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. Ce terme tient donc compte des recombinaisons de porteurs survenant dans le volume et en surface de la cellule, et il dépend directement de la durée de vie τ des porteurs minoritaires.

Les facteurs de pertes sont donc liés d'une part à des limitations propres au matériau (du 1^{er} au 4^{ème} terme) et d'autre part à la technologie d'élaboration de la cellule (du 5^{ème} au 8^{ème} terme). C'est sur ces derniers que se portent la majorité des optimisations des cellules photovoltaïques.

1.2.6 Rendement quantique et réponse spectrale

Les paramètres électriques de la cellule photovoltaïque obtenus avec une caractérisation $I(V)$ nous renseignent sur les performances globales de celle-ci sans indiquer précisément leurs origines. La réponse spectrale, et plus particulièrement le rendement quantique externe, permet de déterminer la réponse de la cellule en fonction de la longueur d'onde et permet de localiser dans la cellule les sources qui limitent (ou non) ses performances.

Le rendement quantique externe (ou EQE pour External Quantum Efficiency) est le rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre de photons incidents d'une énergie donnée. Pour une longueur d'onde donnée, si chaque photon génère un porteur de charge effectivement collecté : le rendement quantique vaut l'unité. Or, comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient d'absorption du silicium varie avec la longueur d'onde du rayonne-

ment. Les photons de faible longueur d'onde sont absorbés près de la surface (dans l'émetteur) alors que ceux de longueur d'onde plus élevée sont majoritairement absorbés au cœur de la cellule (dans la base). Il est donc possible d'accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région de la cellule.

Plusieurs facteurs sont responsables de la diminution du rendement quantique externe : citons les phénomènes de recombinaisons aussi bien en surface qu'en volume et la réflexion de la face avant ainsi que la faible longueur de diffusion des porteurs. La Figure 1.8 détaille les principaux facteurs de pertes selon la longueur d'onde considérée.

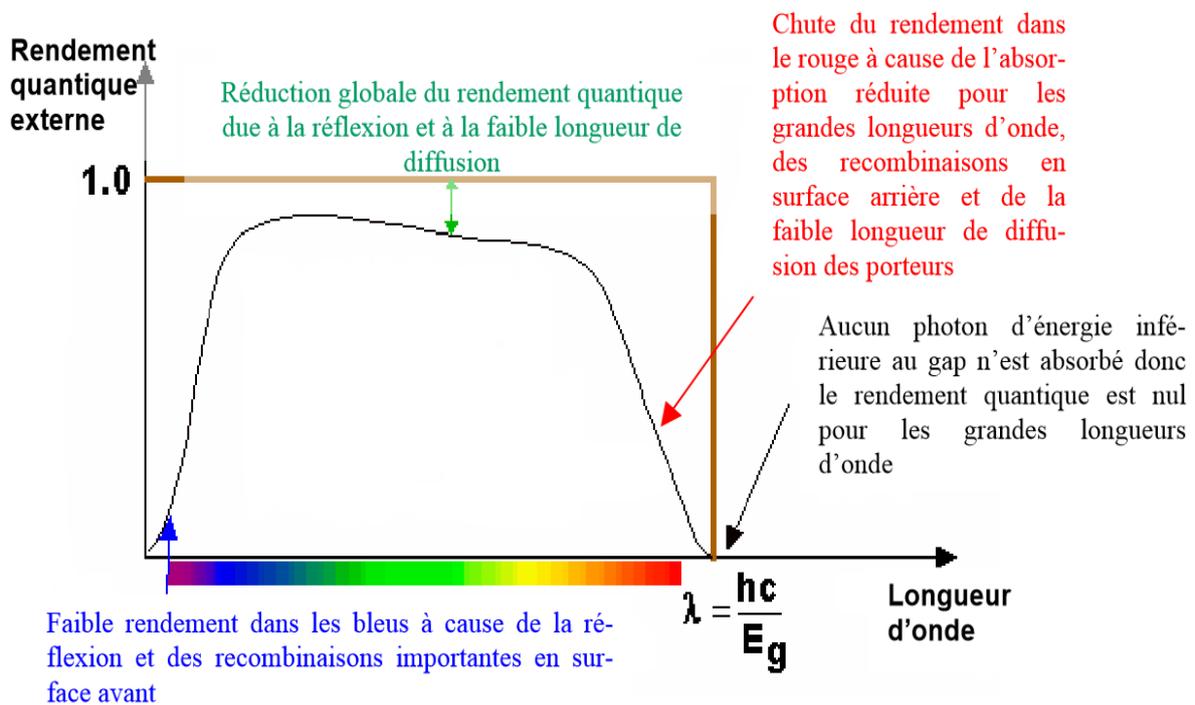


Figure 1.8 : Rendement quantique externe d'une cellule photovoltaïque [6].

Le rendement quantique externe tient compte des pertes optiques comme la réflexion (R) ou la transmission à travers la cellule. Il peut être corrigé des pertes optiques pour donner le rendement quantique interne (IQE) qui tient compte des caractéristiques propres de la cellule (longueur de diffusion, recombinaisons en surface et en volume) :

$$IQE = \frac{EQE}{(1 - R)} \quad (1.8)$$

Le rendement quantique est déterminé à l'aide de la réponse spectrale (SR pour Spectral Response) de la cellule. Celle-ci correspond au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ générée par la cellule sur la puissance incidente $P_{in}(\lambda)$, pour chaque longueur d'onde :

$$SR = \frac{I(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} = \frac{I(\lambda)}{\phi(\lambda) \cdot S} \quad (1.9)$$

Où

$\phi(\lambda)$ est le flux lumineux incident (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) ;

S est la surface de la cellule (en m^2).

C'est en général cette grandeur qui est mesurée et qui permet de calculer le rendement quantique, en prenant en compte l'énergie des photons :

$$SR = \frac{q\lambda}{hc} EQE \quad (1.10)$$

1.3 Technologies pour la réduction des pertes optiques

Les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, alors qu'ils auraient pu générer des paires électron/trou. Elles affectent ainsi fortement le courant de court-circuit I_{cc} . Mise à part la minimisation du recouvrement de la surface avant par les contacts métalliques, qui doit être un compromis avec l'obtention d'une bonne résistance série, la réflectivité de la face avant peut être réduite grâce à la texturisation et à l'utilisation d'une couche antireflet (CAR).

Enfin, le chemin optique dans la cellule peut être allongé par la combinaison de la texturisation et de l'utilisation d'un réflecteur sur la face arrière, augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons [8]. Avant de présenter ces techniques, nous ferons un rappel sur les notions de constantes optiques et de réflectivité.

1.3.1 Constantes optiques et réflectivité

Les propriétés optiques de tout milieu peuvent être décrites par l'indice optique complexe [8] :

$$N = n + ik \quad (1.11)$$

La partie réelle n est l'indice de réfraction, c'est-à-dire le rapport entre la vitesse c de propagation de la lumière dans le vide et la vitesse v dans le milieu étudié ($n = c/v$). La partie imaginaire k est le coefficient d'extinction et traduit l'absorption du rayonnement par le

matériau (Figure 1.9 pour le cas du silicium). Il est lié au coefficient d'absorption α , pour chaque longueur d'onde λ , par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.12)$$

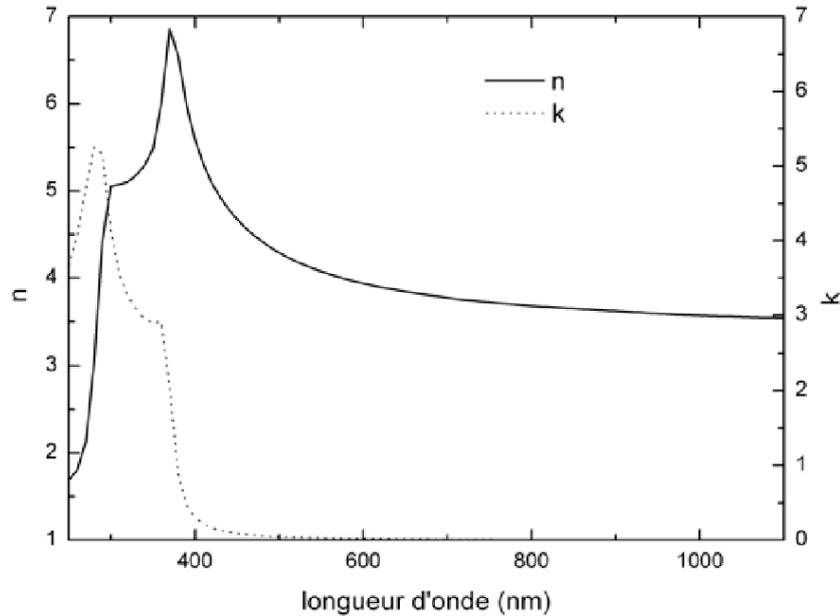


Figure 1.9 : Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k du silicium [6].

De manière analogue, les propriétés optiques peuvent également être décrites par la constante diélectrique complexe ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (1.13)$$

Avec

$$\begin{aligned} \varepsilon &= N^2 \\ \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (1.14)$$

Les constantes optiques d'un milieu sont donc n , k , ε_1 , ε_2 et α . Ces valeurs dépendent de l'énergie du photon $E = h\nu = hc/\lambda$, et les relations $N(E)$, $\varepsilon(E)$ et $\alpha(E)$ sont appelées fonctions de dispersion optiques.

Ces constantes permettent de décrire la propagation d'une onde électromagnétique, et notamment à l'interface entre deux matériaux. A partir des équations de Maxwell, les conditions de continuité des composantes tangentes des champs électrique et magnétique d'une

onde électromagnétique permettent de démontrer qu'il n'y a pas de changement de longueur d'onde à la réflexion sur un dioptre et que les rayons réfléchis et transmis sont dans le plan d'incidence. La déviation de l'onde entre un milieu d'indice optique N_1 et un milieu d'indice N_2 est calculée selon la loi de Snell-Descartes (Figure 1.10) :

$$N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2 \quad (1.15)$$

Où

θ_1 est l'angle d'incidence (et de réflexion) ;

θ_2 est l'angle de réfraction.

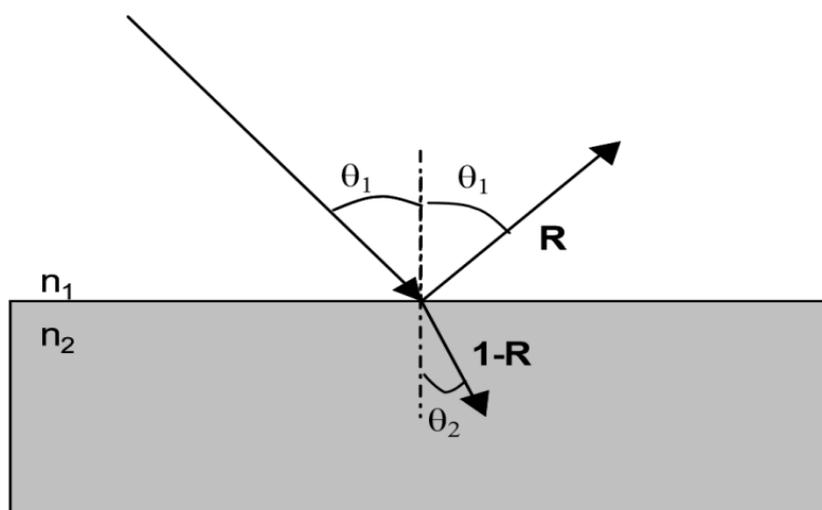


Figure 1.10 : Illustration des phénomènes de réflexion et de réfraction à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 .

Cette équation caractérise le chemin optique de l'onde transmise dans le deuxième milieu, pour laquelle on définit le coefficient de transmission T : c'est le rapport entre les intensités transmise et incidente, qui est donc compris entre 0 et 1. De manière analogue, la part de l'onde réfléchie est définie par le coefficient de réflexion R . On a donc à l'interface :

$$R + T = 1 \quad (1.16)$$

Le coefficient de réflexion R présente deux composantes : une dans le plan de polarisation parallèle au rayonnement incident ($R_{//}$, aussi dénotée R_p) et l'autre dans le plan perpendiculaire (R_{\perp} ou R_s). Elles sont définies par :

$$R = \frac{R_{//} + R_{\perp}}{2} \quad (1.17)$$

et

$$R_{//} = |r_{//}|^2, \quad R_{\perp} = |r_{\perp}|^2 \quad (1.18)$$

Où $r_{//}$ et r_{\perp} sont les amplitudes des coefficients de réflexion dans chacune des deux directions. Celles-ci sont déterminées par les équations de Fresnel :

$$r_{//} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2}$$

$$r_{\perp} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} \quad (1.19)$$

Si nous considérons une interface air-silicium ($N_1 = 1$ et $N_2 = n_{si} + ik_{si}$) en incidence proche de la normale ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 0$), ces équations deviennent donc :

$$R = R_{//} = R_{\perp} = \left| \frac{N_2 - N_1}{N_2 + N_1} \right|^2 = \frac{(n_{si} - 1)^2 + k_{si}^2}{(n_{si} + 1)^2 + k_{si}^2} \quad (1.20)$$

Dans le cas du silicium, le coefficient d'extinction k_{si} devient négligeable pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm (Figure 1.9) et on peut alors ne considérer que l'indice de réfraction. Ainsi, la réflectivité du silicium nu sera de 39 % pour les longueurs d'onde correspondant au maximum de rayonnement solaire ($\lambda = 500$ nm – $n_{si} = 4,29$; $k_{si} \cong 0$), entraînant une perte équivalente pour le courant de court-circuit.

De manière à pouvoir comparer les propriétés de réflexion de différents échantillons en s'affranchissant de l'effet de la longueur d'onde, la réflectivité effective est introduite. Elle est définie comme étant l'intégrale de la réflectivité R pondérée par rapport à l'irradiance J_0 du spectre étudié :

$$R_{eff} = \frac{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} R \cdot J_0 \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} J_0 \cdot d\lambda} \quad (1.21)$$

Où λ_{inf} et λ_{sup} sont les limites inférieure et supérieure du domaine spectral étudié. Dans le cas du silicium photovoltaïque, ces valeurs sont prises en général entre 350 et 1100 nm.

1.3.2 Texturisation

La texturisation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique (typiquement 5-10 μm), généralement de forme pyramidale (Figure 1.11). La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique.

Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus R mais R^2 . D'autre part, un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction θ différent de 0° . Le trajet de ce rayon au sein du silicium sera donc augmenté par rapport au cas d'une surface plane, ce qui aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturisation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule.

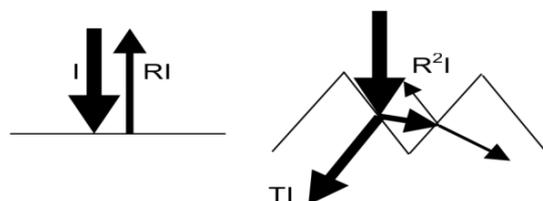


Figure 1.11 : Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surface plane et texturée. (I est l'intensité lumineuse incidente, R est le coefficient de réflexion et T celui de transmission).

Parmi les différents procédés de texturisation de la surface du silicium : les attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH [9], acides [10]), et la texturisation mécanique [11] (laminage à froid sous un peigne dentelé).

1.3.3 Couche antireflet (CAR)

Pour minimiser davantage la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Il s'agit ici d'exploiter les phénomènes d'interférences par division d'amplitude résultants de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur (d'indice n_0) et le substrat (silicium d'indice n_{Si}). Comme illustré par la Figure 1.12, le choix de l'indice de réfraction n_c et de l'épaisseur d_c de la couche mince peut conduire aux cas limites des interférences destructives ou constructives à la réflexion.

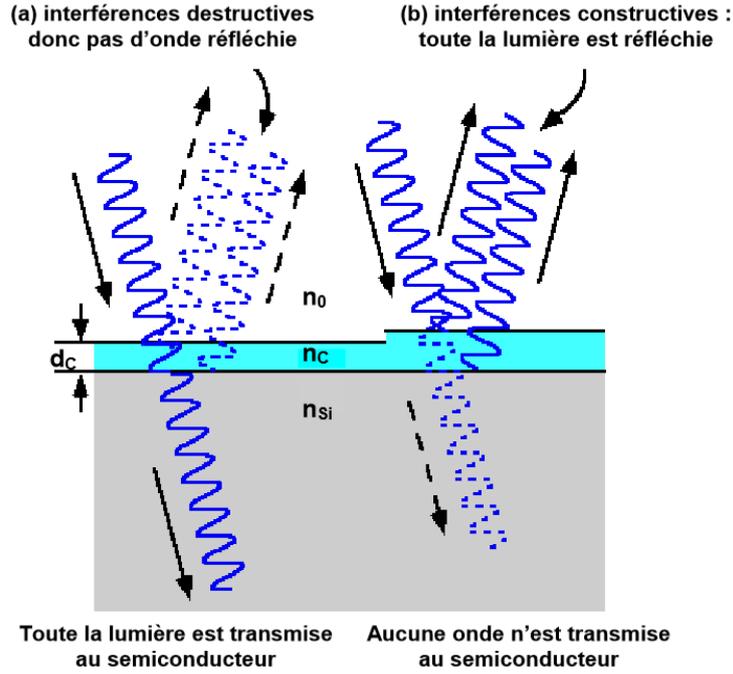


Figure 1.12 : L'introduction d'une couche mince entraîne la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis [6].

Les amplitudes des coefficients de réflexion aux interfaces extérieur/couche et couche/Si, sont, par analogie avec les équations (1.18) et (1.20) :

$$r_{0/c} = \frac{n_0 - n_c}{n_0 + n_c} \quad \text{et} \quad r_{c/si} = \frac{n_c - n_{si}}{n_c + n_{si}} \quad (1.22)$$

D'où l'on déduit le coefficient de réflectivité complexe entre le milieu extérieur et le silicium :

$$r_{0/si} = \frac{r_{0/c} + r_{c/si} e^{-i\varphi}}{1 + r_{0/c} r_{c/si} e^{-i\varphi}} \quad (1.23)$$

φ est le déphasage entre les deux ondes réfléchies, donné par la relation suivante :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad (1.24)$$

Où δ est la différence de marche ($\delta = 2.n_c.d_c.\cos \theta_2$). En considérant que les angles d'incidences (et donc de réfraction θ_2) sont faibles, le déphasage devient :

$$\varphi = 4\pi \frac{n_c d_c}{\lambda} \quad (1.25)$$

Le but de la couche antireflet est d'obtenir des interférences destructives entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, entraînant l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée. Cela se traduit par $r_{0/C} = -r_{C/Si} e^{-i\varphi}$, d'où les deux conditions suivantes :

Il faut que les rayons aient des amplitudes identiques pour obtenir une intensité résultante nulle, ce qui équivaut à $r_{0/C} = r_{C/Si}$. On obtient donc l'indice de réfraction optimal n_{CAR} :

$$n_{CAR} = \sqrt{n_0 n_{Si}} \quad (1.26)$$

D'autre part, il faut $\varphi = (2m + 1) \pi$, avec m entier. Ainsi, les épaisseurs possibles d_{CAR} de la couche antireflet sont :

$$d_{CAR} = \frac{(2m + 1)\lambda}{4n_{CAR}} \quad (1.27)$$

Différentes CAR sont utilisées en photovoltaïque : TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 , SiN_x , ... etc [12]. Cependant, le nitrure de silicium hydrogéné ($SiN_x:H$) s'est avéré comme meilleur candidat au vu de ses propriétés passivantes en surface et en volume et de la reproductibilité de son dépôt. Ses propriétés optiques sont ajustables en fonction des conditions de dépôt : son indice de réfraction peut varier entre 1,8 et 3,5 [8] et son coefficient d'absorption reste faible. Il est intéressant de noter que son coefficient d'extinction k augmente avec l'indice de réfraction n . L'amélioration apportée par un indice n_{CAR} élevé peut être atténuée par l'augmentation de l'absorption par la couche antireflet des fortes énergies du rayonnement incident.

Il est ainsi plus judicieux à partir de ce point de considérer non pas le coefficient de réflexion mais plutôt celui de transmission, puisqu'il faut également tenir compte du coefficient d'absorption A (en intensité) au sein de la couche mince. L'équation (1.16) devient donc, avec l'ajout de cette couche mince :

$$R + T + A = 1 \quad (1.28)$$

1.4 Technologies pour la réduction des pertes dues à la recombinaison

Les pertes dues à la recombinaison des porteurs affectent à la fois le courant de court-circuit I_{cc} et la tension de circuit ouvert V_{oc} [8]. On différencie en général les phénomènes de recombinaison ayant lieu en surface de ceux ayant lieu dans le volume de la cellule. Nous

nous attacherons ici plus particulièrement aux moyens de limiter ces recombinaisons en neutralisant l'activité électrique des défauts : la passivation. Nous aborderons les mécanismes de recombinaison avec plus de précision dans le Chapitre 3.

1.4.1 Passivation de la surface

Sur les surfaces de la cellule, le réseau cristallin s'interrompt brutalement. Certaines liaisons électroniques du silicium sont pendantes et deviennent des centres de recombinaison pour les porteurs de charge. A ces liaisons s'ajoutent les impuretés présentes dans le réseau cristallin et les défauts du cristal (dislocations....). La passivation consiste à améliorer la qualité électronique en surface et en volume en neutralisant les sites actifs, sources de recombinaisons. Les deux mécanismes de passivation de la surface qui permettent de réduire les recombinaisons sont les suivants :

1.4.1.1 Passivation par neutralisation des défauts d'interface

C'est une passivation chimique des défauts de l'interface par un matériau ayant une affinité chimique forte avec le substrat (SiN, SiO₂ thermique). Les atomes de ce matériau comblent les liaisons pendantes et induisent une diminution de la valeur de D_{it} (densité d'états d'interface).

1.4.1.2 Passivation par effet de champ

La présence de charges dans certains matériaux déposés (comme dans le nitrure de silicium déposé par plasma) entraîne l'existence d'un potentiel de surface et d'une courbure de bande au sein du silicium (on note Q_f la densité de charges fixes). Cette courbure réduit la concentration d'un des deux types de porteurs en surface et limite le taux de recombinaison entre eux. La passivation par effet de champ peut également être mise en place à l'aide d'un dopage supplémentaire. C'est ce qui est fait habituellement sur la face arrière des cellules : la barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et la face arrière tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base et à les éloigner du bord du cristal. Ce dopage est généralement réalisé grâce aux contacts arrières à base d'aluminium qui viennent former un alliage avec le silicium lors de leur recuit. Dans ce cas, il se forme une zone dopée p^+ sur l'ensemble de la face arrière de la cellule (on parle de BSF pour Back Surface Field ou champ de surface arrière).

Une bonne passivation impose d'avoir de faibles valeurs de D_{it} et de grandes valeurs de Q_f . La passivation en volume se fait essentiellement par diffusion d'hydrogène : soit par

hydrogénation du substrat soit par un recuit haute température d'une couche hydrogénée déposée au préalable ($\text{SiN}_x\text{:H}$).

1.4.2 Passivation en volume : Le Gettering

L'effet getter ou "gettering" est un moyen complémentaire à l'hydrogénation pour la passivation en volume. Le principe du gettering est de réduire l'impact des impuretés métalliques en les éliminant du substrat ou en les isolant vers des régions électriquement inactives. On distingue deux types d'effet getter : intrinsèque et extrinsèque.

1.4.2.1 Effet getter intrinsèque

L'effet getter intrinsèque a lieu dans le cas où la désactivation du défaut se fait sans intervention d'élément extérieur au matériau. Par exemple, l'oxygène qui est une impureté recombinante lorsqu'il se trouve en grande quantité dans le silicium peut précipiter en SiO_2 [8]. Le SiO_2 est un complexe non recombinant qui va pouvoir jouer le rôle de site de gettering.

1.4.2.2 Effet getter extrinsèque

L'effet getter extrinsèque consiste à introduire délibérément des sites de piégeage sur une ou plusieurs faces du substrat. Celui-ci peut être effectué en appliquant une contrainte, en endommageant la surface ou en déposant un matériau dont le coefficient d'expansion thermique est différent de celui du silicium. De nombreux paramètres influent sur l'efficacité de l'effet getter tels que la température, la durée du traitement thermique ou encore la contrainte induite au matériau. Notons que chaque technique d'effet getter aura des résultats sur un type particulier d'impuretés et que la combinaison de plusieurs méthodes sera, en général, plus efficace qu'un unique traitement [13].

1.5 Méthode standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium multicristallin

Le silicium se trouve dans plusieurs formes, en monocristallin, multicristallin, polycristallin, amorphe et récemment en nanocristaux. Dans cette partie, nous allons présenter le processus standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin, qui est un compromis entre le coût de production et le rendement. Afin d'appréhender au mieux les contraintes liées au matériau, nous commençons par la méthode de fabrication du silicium multicristallin.

❖ **Élaboration des lingots de silicium multicristallin**

Il existe plusieurs procédés de production du silicium multicristallin, le procédé le plus utilisé est le POLIX développé par PHOTOWATT où le lingot est obtenu par cristallisation orientée dans un creuset fixe en graphite soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel.

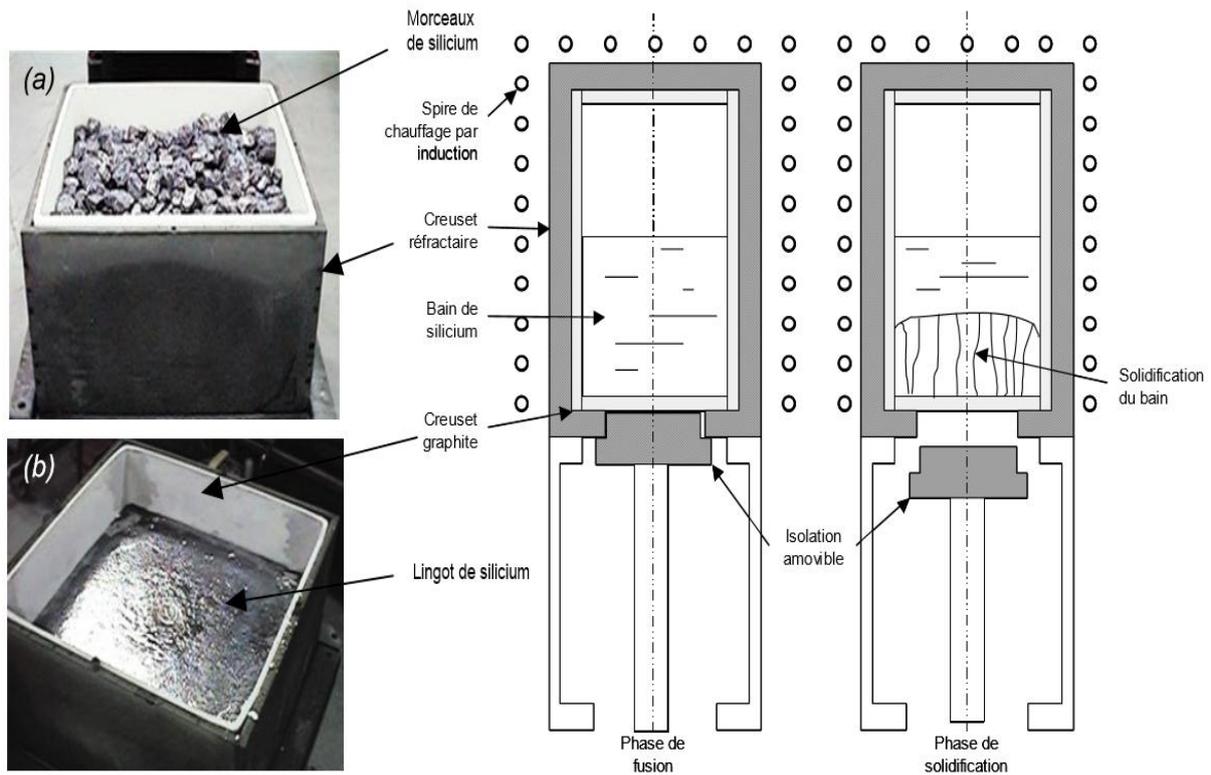


Figure 1.13 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX [14]. Les photos montrent le creuset avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu.

❖ **Découpe**

Le silicium se présente sous la forme de grains cristallins pouvant atteindre plusieurs cm^2 . Cela accorde aux porteurs minoritaires une longueur de diffusion élevée (les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans le matériau brut, du silicium de type p dopé à environ 10^{16} cm^{-3} au bore, sont de l'ordre de 120 à 150 μm).

Les lingots sont découpés en briques grâce à une scie à ruban, qui sont elles-mêmes sciées en plaques minces à l'aide d'une scie à fil. Les substrats obtenus, d'épaisseur $\sim 250\text{-}300 \mu\text{m}$ et de section 10×10 , $12,5 \times 12,5$ ou $15 \times 15 \text{ cm}^2$, sont ensuite nettoyés (Figure 1.14.a).

❖ Traitement de surface et texturisation

L'étape de sciage entraîne des dommages en profondeur à la surface des wafers, de l'ordre du rayon du fil de la scie. Un fort décapage à la soude retire la zone perturbée. Puis l'étape de texturisation est entreprise sur les faces avant et arrière à l'aide d'une solution acide ou basique.

❖ Formation de la jonction p-n

Dans l'étape suivante, le substrat est placé dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N₂, O₂ et de POCl₃. Un verre de phosphore (P₂O₅) se forme sur tout le pourtour de la plaque, à partir duquel le phosphore va diffuser sur une profondeur moyenne de 0,2 µm. On obtient donc une structure n⁺/p/n⁺.

On procède ensuite à la désoxydation, c'est-à-dire l'élimination du verre conducteur, par acide fluorhydrique (HF à 10 %). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée.

❖ Ouverture de la jonction

Les plaquettes sont superposées les unes sur les autres (~ 400 à la fois) et gravées latéralement par plasma ou laser. L'émetteur n'est ainsi plus en contact avec la face arrière de la cellule.

❖ Couche antireflet (CAR) et passivation de la face avant

Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x:H) est ensuite déposé par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) afin de faire office de couche antireflet et de passivation. On peut noter également que la couche de nitrure de silicium SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction, pendant les étapes ultérieures, d'impuretés métalliques pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénétreront moins profondément dans l'émetteur. La technique PECVD permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement élevées, à basse température (< 400°C) [8].

❖ Métallisation avant

Les contacts avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte à l'argent au travers d'une grille. Puis, ils sont séchés dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure (Figure 1.14.b).

❖ Métallisation arrière

Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur la quasi-totalité de la face arrière. De même, le métal est séché dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure (Figure 1.14.c).

❖ Cofiring : formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière

La cuisson simultanée des contacts « cofiring » permet de combiner la formation des contacts avant (à travers le SiN) et arrière (BSF), ainsi que les effets getter (Al) et passivation par hydrogénation (SiN). Elle se fait par cuisson rapide sous air à environ 800 °C pendant quelques secondes.

❖ Soudures et test des cellules

Les rubans de connexion sont ensuite soudés à température ambiante sur les faces avant et arrière. Finalement, les cellules sont testées et classifiées selon les résultats.

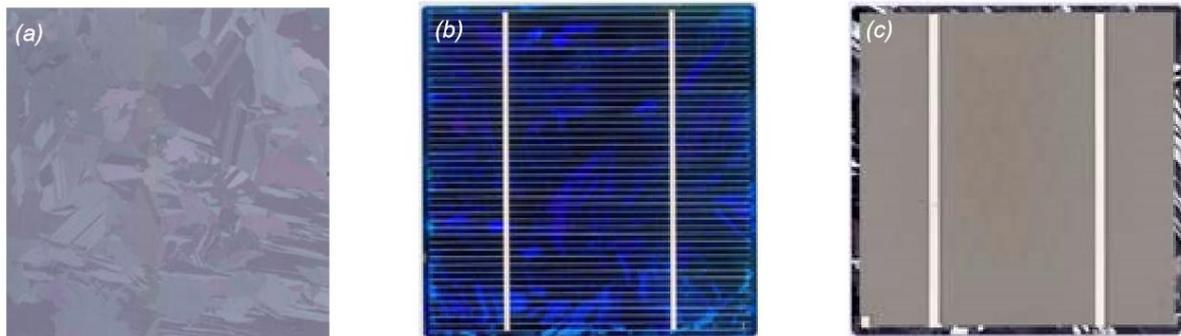


Figure 1.14 : (a) Substrat de silicium multicristallin ; (b) Face avant d'une cellule photovoltaïque ; (c) Face arrière d'une cellule photovoltaïque.

1.6 Conclusion

Cet état de l'art nous a permis de présenter les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium et leurs caractéristiques principales ainsi que les paramètres limitant leur rendement. Les technologies mises en œuvre pour améliorer les performances des cellules solaires ont été détaillées. Puis nous avons abordé le processus standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin.

Le chapitre suivant présente la technique utilisée pour la fabrication de nos échantillons, ainsi que les moyens mis à notre disposition pour les caractériser. Nous y définirons aussi certaines notions théoriques auxquelles fait appel le travail expérimental réalisé au cours de ce mémoire.

Bibliographie

- [1]HONSBURG C. BOWDEN S. Photovoltaics : Devices, Systems and Applications [CDROM]. Sydney (Aus) : Univ. of New South Wales, 1998.
- [2]FOURMOND E. Développement de techniques de dépôt plasma et photo assistées pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiNx:H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques, Thèse, INSA de Lyon, 2002, 165 p.
- [3]SZLUFCHIK J. et al. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. Proc. of the IEEE, 1997, vol. 85, No. 5, pp. 711-729.
- [4]RICAUD A. Photopiles solaires. Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997, 332 p.
- [5]KAMINSKI A. Etude des étapes technologiques critiques dans la production des cellules solaires en silicium multicristallin, Thèse, INSA de Lyon, 1997, 165 p.
- [6]HONSBURG C. and BOWDEN S., Photovoltaics : Devices, Systems and Applications [CDROM]. Sydney, Australia : University of New South Wales, 1998.
- [7]ANNE LABOURET et al : cellules solaires : les bases de l'énergie photovoltaïque, collection ETSF, Dunod, 4e édition, 2005.
- [8]LELIEVRE J.-F., Elaboration de SiNx : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, Thèse EEA, Lyon : INL - INSA de Lyon, 2007, 197 p.
- [9]ZHENQIANG X., DEREN Y. Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline. Renewable Energy, 2004, Vol. 29, pp. 2101-2107.
- [10]STOCKS M.J., CARR A.J., BLAKERS A.W. Texturing of polycrystalline silicon. Solar En. Mat. & Sol. Cells, 1996, Vol. 40, pp. 33-42.
- [11]FATH P., BORST C. et al. Progress in a novel high-throughput mechanical texturization technology for highly efficient multicrystalline silicon solar cells. Solar En. Mat. & Sol. Cells, 1997, Vol. 48, pp. 229-236.

[12]ZHAO J., WANG A., ALTERMATT P.P. et al. 24% efficient perl silicon solar cell : recent improvements in high efficiency silicon cell research. Sol. Eng. Mat.&Sol. Cells, 1996, vol. 41/42, pp. 87-99.

[13]LÖLGEN P., Surface and volume recombination in silicon solar cells, Thèse, Utrecht, Pays-Bas : Universiteit Utrecht, Faculteit Natuur en Sterrenkunde, 1995, 152 p.

[14]EHRET E. Caractérisation du silicium multicristallin élaboré en creuset froid inductif : influence des paramètres et de traitements thermiques ultérieurs sur les propriétés électriques du matériau. Thèse, Lyon : INSA de Lyon, 1996, 192 p.

Chapitre 2. Les techniques d'élaboration et de caractérisation

Ce chapitre concerne les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation mises en œuvre au cours de ce travail. Après un bref rappel sur les techniques de dépôt les plus répandues, nous décrirons plus en détail la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique, l'accent sera mis sur la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron que nous avons nous même utilisée dans le cadre de cette étude. Nous présenterons ainsi le réacteur disponible au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME), de l'Université d'Oran 1. Nous citerons ensuite les outils d'analyse dont nous nous sommes servis pour caractériser nos échantillons.

2.1 Techniques d'élaboration

De nos jours, plusieurs techniques de dépôt sont utilisées pour développer les qualités électroniques et augmenter les vitesses de dépôt des films minces du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et ses dérivés.

Les principales méthodes utilisées font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition : CVD) et à celle en phase vapeur physique (Physical Vapor Deposition : PVD).

Parmi ces techniques, nous pouvons citer les plus répandues :

- Filament chaud ou HoteWire (HWCVD) [1, 2] où la dissociation du gaz se fait par un filament de tungstène porté à une température élevée (1500 - 2200 °C) ;
- PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) [3, 4] qui correspond à la décomposition du silane, dilué ou non dans un autre gaz à travers un plasma ;
- Evaporation sous vide [5] du silicium par effet Joule ou par bombardement ionique ;
- Pulvérisation cathodique radiofréquence RF [6, 7, 8] qui consiste à bombarder une cible de silicium cristallin, en présence de l'hydrogène, par les ions d'un plasma.

2.1.1 La pulvérisation cathodique

2.1.1.1 Principe général

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux d'ions énergétiques d'un plasma. Quand les particules sont éjectées de la cible, qui est dans notre cas du silicium monocristallin utilisé comme cathode, elles viennent se déposer sur la surface du substrat (anode) placé parallèlement à la cible.

Le plasma résiduel le plus fréquent est constitué d'argon qui a l'avantage d'avoir une masse atomique du même ordre de grandeur que celle des matériaux pulvérisés, et il permet d'avoir un rendement de pulvérisation convenable ($R = \text{nombre d'atomes expulsés}/\text{nombre d'atomes incidents}$).

Les ions d'argon sont accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Donc le plasma, appelé aussi la décharge lumineuse, est la base de la pulvérisation cathodique.

Un schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation est représenté sur la Figure 2.1.

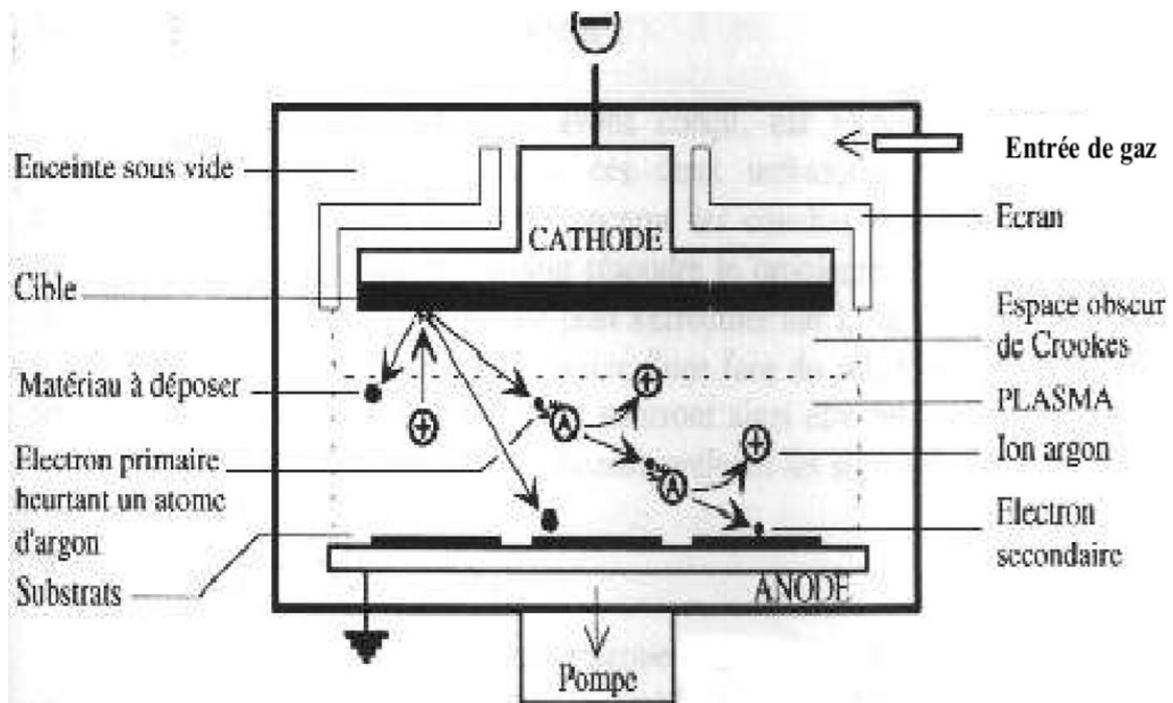


Figure 2.1 : Principe de la pulvérisation cathodique.

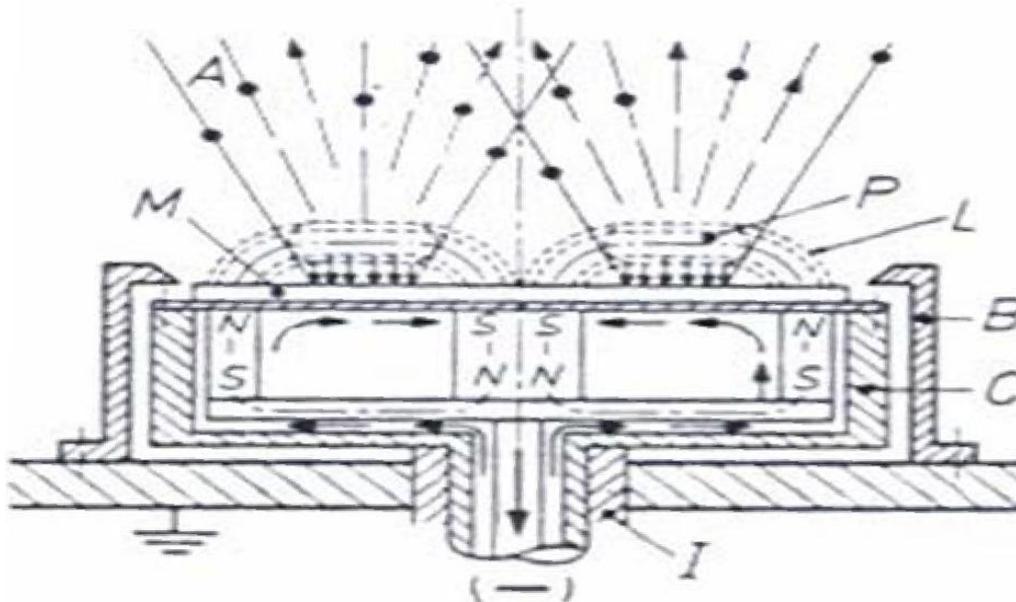
2.1.1.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence

Les couches minces peuvent être déposées par deux types de pulvérisation : le procédé en tension continue (dc), qui est le plus simple et le plus ancien, et le procédé radiofréquence (RF) que nous avons utilisé dans le présent travail.

Dans le cas de la pulvérisation RF, on applique une tension alternative dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio, soit 13,56 MHz. On peut ainsi maintenir la décharge jusqu'à une pression inférieure à 10^{-3} Torr. Avec ces fréquences, les ions ayant une masse beaucoup plus élevée que les électrons peuvent être considérés comme immobiles, ce qui entraîne un excès de charges négatives à la surface de la cible et crée un potentiel négatif, appelé potentiel d'autopolarisation, dont la valeur est fonction de la puissance radiofréquence transférée au plasma. L'avantage essentiel de ce procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant, car dans les systèmes à courant continu, les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à la surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation. Pour éviter cela, on choisit d'utiliser un plasma hautes fréquences. Pendant l'alternance négative, les ions d'argon sont attirés sur la cible et pulvérisent le matériau, on aura la surface de la cible chargée positivement (formation du potentiel d'autopolarisation). Pendant l'alternance positive, ce sont les électrons qui sont attirés à leur tour sur la cible. Ils neutralisent alors les charges positives qui s'y sont accumulées.

2.1.1.3 Cathode magnétron

Dans un système de pulvérisation (dc) classique, la décharge est entretenue par les électrons secondaires émis par la cible. Dans une cible magnétron, on superpose au champ électrique un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et donc perpendiculaire au champ électrique de manière à ce que les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique (Figure 2.2) conduisant au confinement d'un plasma très dense près de la cible ; l'allongement de ces trajectoires augmente l'efficacité d'ionisation des électrons et permet de générer des courants d'ions élevés. Les ions produits sont alors accélérés par le plasma vers la surface de la cible et la percutent avec une énergie de plusieurs centaines d'électrons volts. Le bombardement des ions pulvérise non seulement des atomes de la cible mais produit également des «électrons secondaires» qui maintiennent la décharge. La conséquence est l'obtention de vitesses de dépôts élevées, elles peuvent être jusqu'à plus de 10 fois supérieures à celles obtenues en pulvérisation dc classique.



- | | | |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|
| - A atomes pulvérisés | - I isolateur | - N pôles nord des aimants |
| - B blindage | - L ligne de champ magnétique | - P plasma intense |
| - C cathode | - M matériau cible | - S pôles sud des aimants |

Figure 2.2 : Structure d'une cathode magnétron circulaire.

Par l'effet magnétron, la décharge peut être entretenue jusqu'à des pressions d'environ 10^{-3} mbar. Le nombre de choc des particules avec le gaz est donc plus faible qu'en pulvérisation dc classique.

2.1.1.4 Mécanisme de pulvérisation

La pulvérisation résulte d'un phénomène de collision élastique entre l'ion incident et les atomes de la cible au cours duquel l'ion incident transmet une partie de son énergie cinétique aux atomes.

Nous pouvons distinguer trois régimes de collision [9] :

- Le régime de collision unique (le régime de simple collision) : à basses énergies cinétiques, l'ion rentre en collision avec un atome proche de la cible. Ce dernier acquiert une énergie suffisante pour être expulsé de son site et quitte la surface de la cible ;
- Le régime linéaire de cascade collisionnelle : ce processus se manifeste dès que l'énergie de l'ion incident est grande devant l'énergie de cohésion des atomes du solide, c'est à dire à partir de la centaine d'eV. L'ion qui s'enfonce dans le matériau subit des collisions avec des atomes qui peuvent être relativement éloignés de la surface. Après la collision, l'atome mis en mouvement peut engendrer une cascade de collisions, c'est à

dire une avalanche de chocs entre un nombre croissant d'atomes de la cible. Certaines de ces collisions peuvent aboutir à la surface de la cible et permettre ainsi l'éjection d'atomes ;

- Régime d'échauffement local (régime de pointes thermiques) : pour les ions, de fortes énergies de plusieurs dizaines de KeV, dont la masse est plus élevée que celle des atomes de la cible, la quasi-totalité des atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion sont mis en mouvement. Il apparaît alors une élévation considérable de la température autour du point d'impact de l'ion (thermal spike) car la conductibilité thermique du matériau n'est pas suffisamment élevée pour évacuer cette forte dissipation d'énergie. Des blocs entiers d'atomes mis en mouvement peuvent alors être éjectés de la surface.

Les trois régimes de pulvérisation sont schématisés sur la Figure 2.3 : le régime spéculaire, le régime linéaire de cascade collisionnelle, et le régime d'échauffement local.

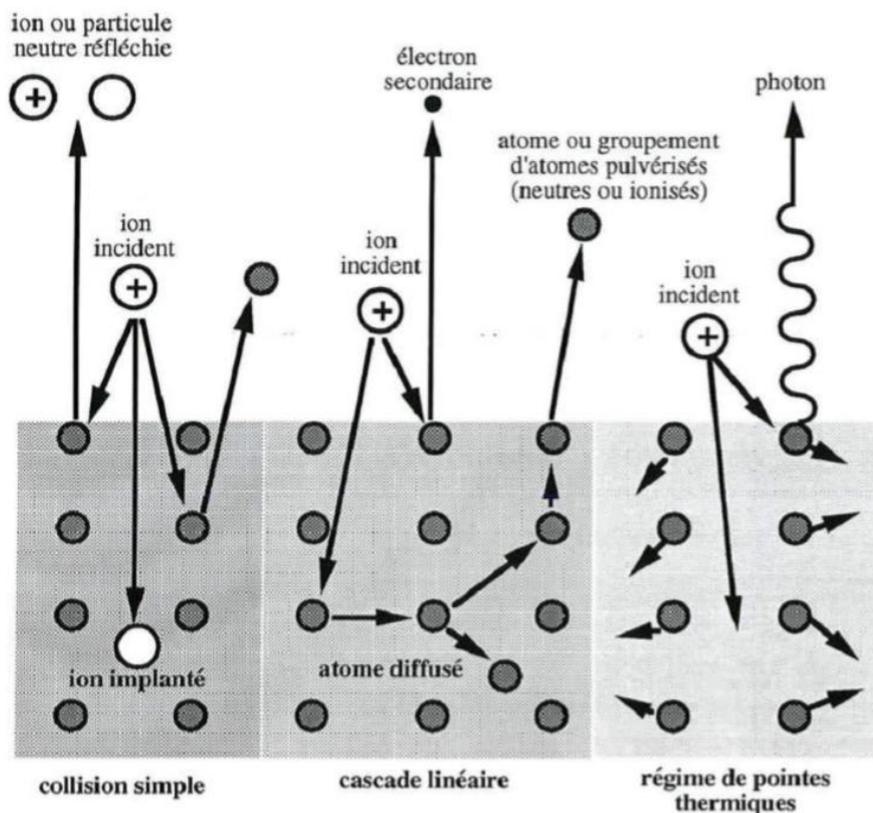


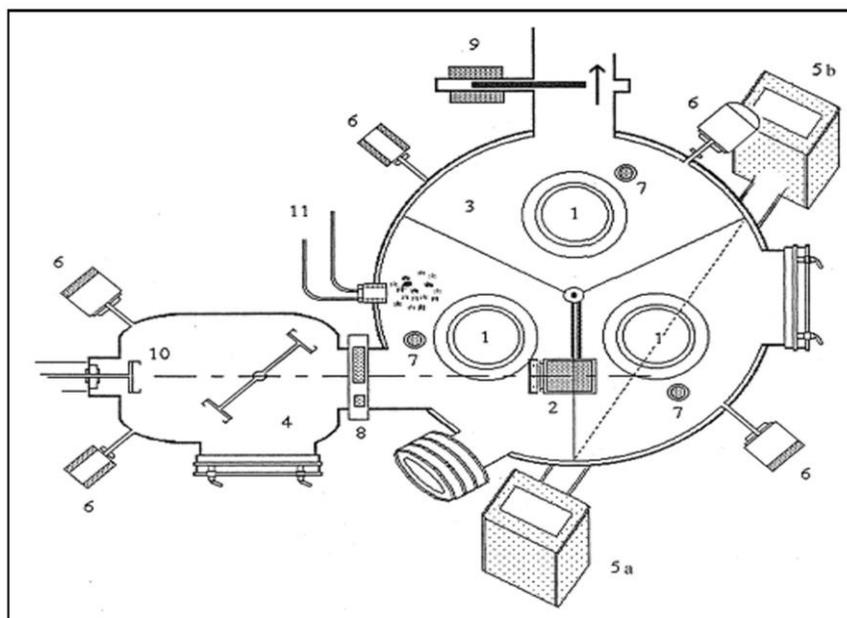
Figure 2.3 : Les trois régimes de pulvérisation.

2.1.1.5 Description du réacteur utilisé

Le bâti est représenté schématiquement sur la Figure 2.4. L'évacuation de l'enceinte de dépôt est réalisée par un groupe de pompage composé d'une pompe ionique et d'une pompe turbomoléculaire. Le générateur de puissance radiofréquence à 13,56 MHz déclenche

le plasma, il est couplé à un circuit d'accord en capacité-self-capacité (capacités ajustables) donnant la possibilité à l'adaptation de l'impédance de sortie du générateur à l'impédance d'entrée de la décharge.

Le bâti est équipé de trois cibles isolées l'une de l'autre par divers caches latéraux et supérieurs, montées sur des cathodes magnétron circulaires. Elles permettent la réalisation des séquences de dépôt variées sans recours à l'ouverture de l'enceinte. Le sas de chargement permet de maintenir constamment le bâti sous vide, l'armoire à gaz est formée par deux bouteilles d'argon et d'hydrogène. Les débits des gaz sont contrôlés séparément à l'aide d'un débitmètre capacitif. Les gaz traversent une chambre de mélange avant d'arriver dans le bâti de dépôt. La Figure 2.5 représente l'appareillage de la pulvérisation cathodique magnétron RF qui est installé au niveau du laboratoire LPCMME.



- 1-Cathodes circulaires magnétron (Edwards), de 100 mm de diamètre ;
- 2-Porte-objets chauffant (Addon) à filament de carbone déposé sur nitrure de bore, permettant d'atteindre 800°C sous vide et thermocouple Chromel-Alumel ;
- 3-Enceinte de dépôt (diamètre 500 mm) ;
- 4-Chambre de chargement et de déchargement des échantillons (sas) ;
- 5-Polariseur + modulateur (a) et analyseur (b) de l'ellipsomètre en piquage sur le bâti ;
- 6-Jauges de pression : Pirani, Penning et Baratron (pour la mesure de la pression du gaz de plasma en cours de dépôt) ;
- 7-Dispositifs de mesures d'épaisseur : balances à quartz (Edwards) ;
- 8-Électrovanne VAT permettant d'isoler l'enceinte de dépôt de la chambre de préparation ;
- 9-Électrovanne VAT de laminage du flux sortant de gaz en cours de dépôt ;
- 10-Système de manipulation permettant le transfert du porte-objets entre la chambre de préparation et l'enceinte et la manœuvre de fixation ou de libération de la platine porte-substrats sur le porte-objets via des mouvements de translation, de rotation et d'inclinaison ;
- 11-Débitmètres massiques (MKS) pour le contrôle des débits de gaz de plasma.

Figure 2.4 : Représentation schématique du bâti de pulvérisation cathodique (vue de dessus).



Figure 2.5 : Appareillage de la pulvérisation cathodique magnétron RF du laboratoire LPCMME.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 La transmission optique

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer la transmission de la lumière d'un échantillon qui est déposé sur un substrat donné. L'utilisation de la transmission optique permet de déterminer les paramètres et les propriétés des couches minces déposées essentiellement sur un substrat en verre. Une analyse mathématique bien adaptée du spectre de transmission obtenu par un spectrophotomètre permet de déterminer l'épaisseur du film, la dispersion de ses indices optiques, la présence éventuelle de porosité, de rugosité, d'inhomogénéité etc.

2.2.1.1 Le dispositif des mesures de transmission optique

Les mesures de transmission ont été effectuées sur une gamme spectrale allant de 400 nm à 2500 nm via un spectrophotomètre à double faisceau, de type «CHIMADZU UV3600», dont le schéma est représenté sur la Figure 2.7. Ce spectrophotomètre permet de balayer une gamme spectrale allant de 300 nm à 3600 nm. Il est équipé de deux lampes spectrales, l'une en tungstène pour les mesures dans le domaine du visible et du proche infrarouge et l'autre en deutérium pour les mesures dans le domaine de l'UV. L'appareil est équipé de trois détecteurs : une cellule PbS, une cellule InGaAs et un photomultiplicateur pour explorer toute la gamme spectrale. Un kit pour les mesures de réflexion complète l'appareil. Le système de mesure de

la transmission se compose de deux voies : l'une reçoit le faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon et l'autre reçoit le faisceau de référence. Les mesures peuvent être effectuées avec ou sans substrat sur le trajet de référence, l'appareil affiche et enregistre directement le rapport des signaux des deux voies.



Figure 2.6 : Spectrophotomètre CHIMADZU UV3600 du Laboratoire LPCMME.

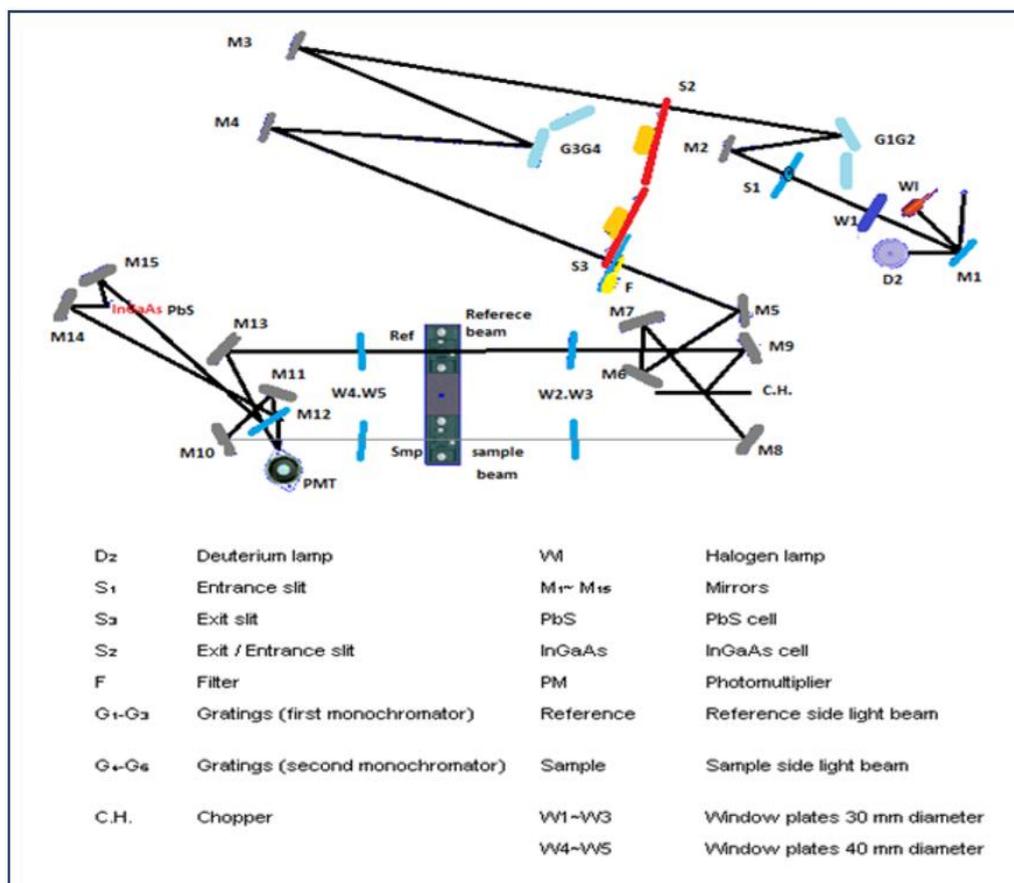


Figure 2.7 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du spectrophotomètre utilisé.

2.2.1.2 Traitement des spectres de transmission optique

La Figure 2.8 montre un exemple de spectre de transmission optique dans le cas d'une couche mince de a-Si:H, déposée sur un substrat de verre.

Sur cette figure nous distinguons clairement deux régions différentes :

- Une région de transparence dans la zone du proche infrarouge où les extrema gardent des valeurs sensiblement constantes. L'exploitation de cette partie du spectre nous permet de déterminer à la fois l'indice de réfraction de la couche et son épaisseur à partir des positions et de l'intensité moyenne des franges d'interférences.
- Une région de forte absorption qui se traduit par un amortissement progressif des franges d'interférences. L'exploitation de cette partie du spectre nous permet de déterminer le coefficient d'absorption ainsi que le gap optique.

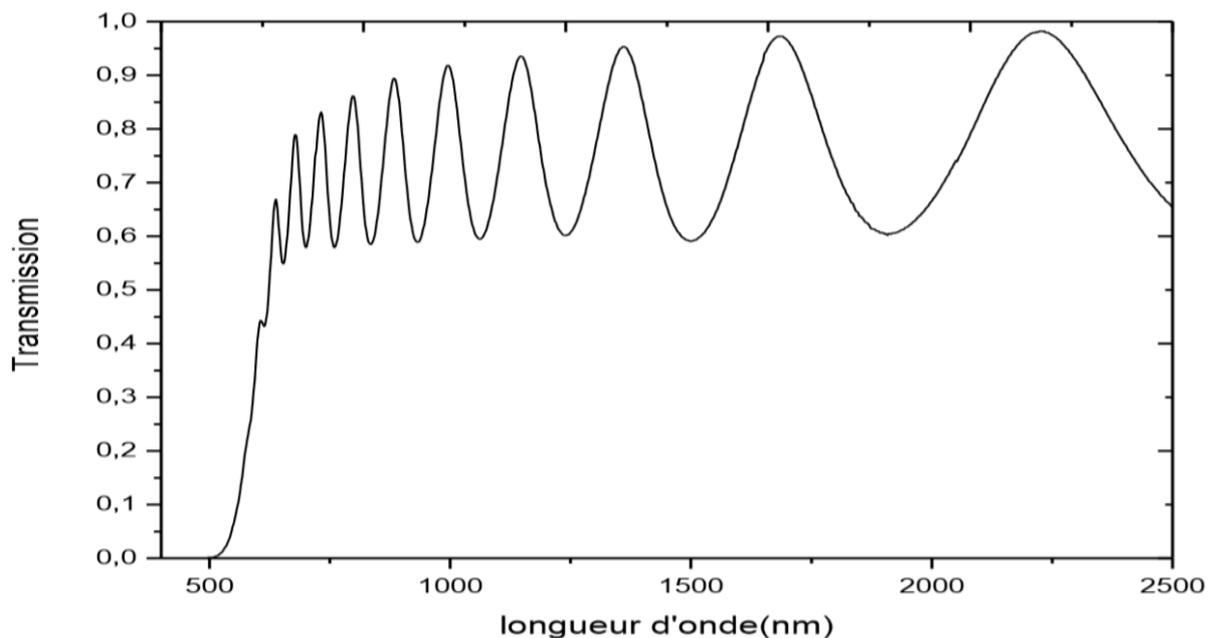


Figure 2.8 : Spectre de transmission optique d'une couche de a-Si:H, déposée sur le verre.

Les constantes optiques de nos échantillons ont été déterminées à partir des mesures de la transmission optique en utilisant la méthode des enveloppes développée par Swanepoel [10].

Nous utilisons l'expression rigoureuse de la transmission d'un échantillon constitué d'une couche mince absorbante, déposée sur un substrat transparent (Figure 2.9).

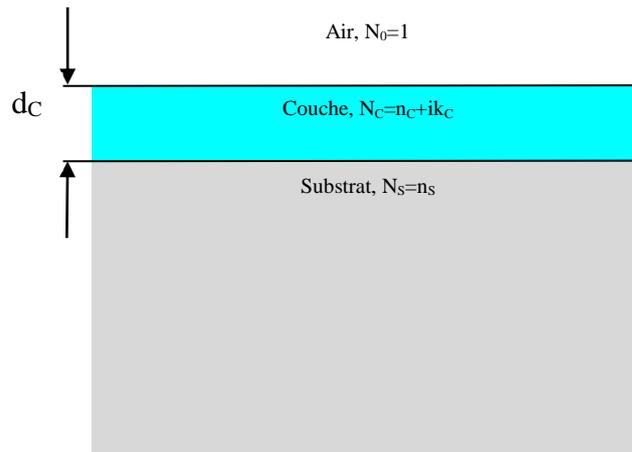


Figure 2.9 : Modélisation de l'ensemble couche + substrat baignant dans l'air.

L'analyse rigoureuse du système optique, couche-substrat, doit tenir compte des réflexions multiples aux trois interfaces.

Si l'épaisseur d_c est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission tel que celui illustré par la Figure 2.10.

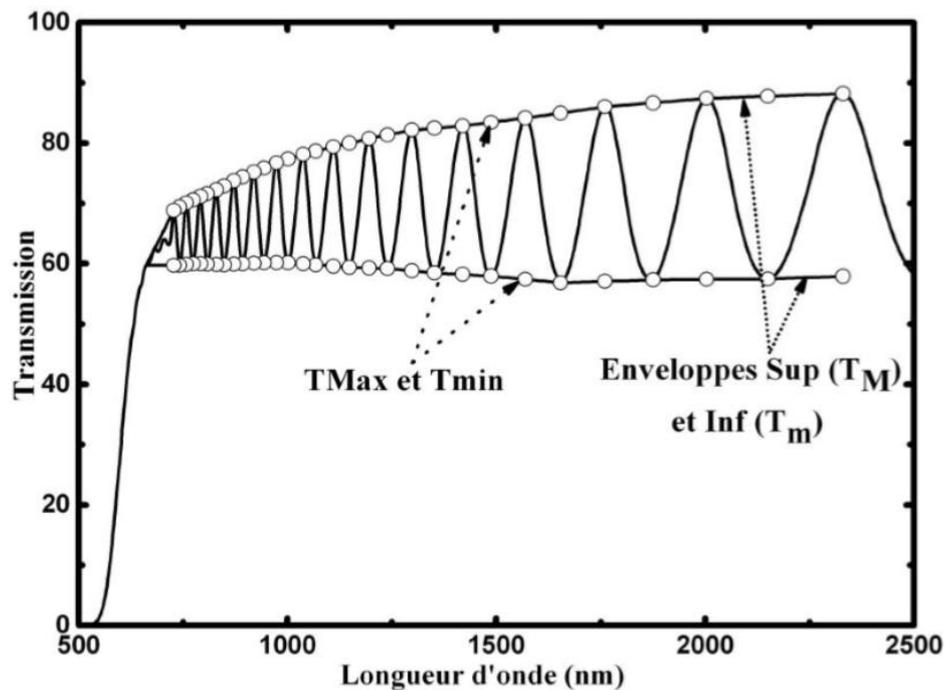


Figure 2.10 : Spectre de transmission typique d'une couche de silicium déposée sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique.

L'expression de la transmittance, dans la zone de faible absorption avec l'hypothèse du substrat épais, du système optique couche/substrat (Figure 2.9) est donnée par :

$$T = \frac{A.x}{B - C.x.\cos \varphi + D.x^2} \quad (2.1)$$

Où

$$A = 16n_c^2 n_s \quad (2.2)$$

$$B = (n_c + 1)^3 (n_c + n_s)^2 \quad (2.3)$$

$$C = 2(n_c^2 - 1)(n_c^2 - n_s^2) \quad (2.4)$$

$$D = (n_c - 1)^3 (n_c - n_s^2) \quad (2.5)$$

$$x = \exp(-\alpha d_c) \quad (2.6)$$

Avec

n_s et n_c sont les indices de réfraction du substrat et de la couche respectivement ;
 d_c est l'épaisseur de cette couche.

Pour chaque extrema, nous avons :

$$\cos\left(\frac{4\pi n_c d_c}{\lambda}\right) = \pm 1 \quad (2.7)$$

Les franges d'interférences satisfont à la relation :

$$2n_c d_c = m\lambda \quad (2.8)$$

Où m est :

- Un entier pour les maximums d'intensité transmise ;
- Un demi-entier pour les minimums.

Avec

$$n_c d_c = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{pour un maximum ;}$$

$$n_c d_c = (2m+1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{pour un minimum.}$$

Les enveloppes sont représentées par les deux courbes désignées par T_M (enveloppe supérieure) et T_m (enveloppe inférieure). Leurs expressions sont données par :

$$T_M = \frac{A.x}{B - C.x + D.x^2} \tag{2.9}$$

$$T_m = \frac{A.x}{B + C.x + D.x^2}$$

Tout d'abord, l'indice de réfraction n_s est déterminé par des mesures de transmission sur le substrat.

Le coefficient de transmission du substrat seul, c'est-à-dire en absence de dépôt, est donné par :

$$T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \tag{2.10}$$

Et

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right) \tag{2.11}$$

Après cela, la transmission d'une couche mince déposée sur le même type de substrat est mesurée.

Pour calculer l'indice de réfraction n_c , il faut obtenir les valeurs de transmission maximum (T_{Max}) et minimum (T_{min}) à différentes longueurs d'onde λ .

Les valeurs de T_{Max} et T_{min} à chaque longueur d'onde doivent être lues sur les enveloppes supérieure (T_M) et inférieure (T_m) respectivement et non pas sur le spectre.

Dans la région de faible et de moyenne absorbance, l'indice de réfraction peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$n_c = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \tag{2.12}$$

Avec

$$N = 2n_S \frac{T_{Max} - T_{min}}{T_{Max} T_{min}} + \frac{n_S^2 + 1}{2} \quad (2.13)$$

Une fois l'indice déterminé, l'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d_C = \frac{\lambda_i \lambda_j}{2(\lambda_i n_{Cj} - \lambda_j n_{Ci})} \quad (2.14)$$

Avec

n_{Ci} et n_{Cj} sont les indices de réfraction de la couche pour deux extrema successifs correspondant aux longueurs d'onde λ_i et λ_j .

Comme règle générale, les deux derniers extremums du spectre ne doivent pas être utilisés pour le calcul de n_C et donc de d_C .

Soit d_{C1} la valeur de d_C calculée à partir de l'équation 2.14, et n_{C1} la valeur de n_C calculée à partir de l'équation 2.12, ces valeurs peuvent être utilisées pour calculer m dans l'équation 2.8.

Les valeurs de m doivent être arrondies en prenant pour m les valeurs entières ou demi-entières exactes pour chaque longueur d'onde.

La nouvelle valeur de l'épaisseur d_{C2} est calculée à partir de l'équation 2.8 en utilisant à nouveau les valeurs de n_{C1} et les valeurs de m corrigées.

Finalement, l'indice de réfraction n_{C2} peut être calculé pour chaque valeur de λ , toujours avec l'équation 2.8, en utilisant les valeurs précises de m et d_{C2} .

Nous retiendrons la moyenne des valeurs de d_{C2} pour la suite du calcul.

A partir des valeurs d'indice optique n_{C2} calculées, nous effectuons un ajustement suivant la loi de Cauchy d'ordre 2 :

$$n_C = P + \frac{Q}{\lambda^2} \quad (2.15)$$

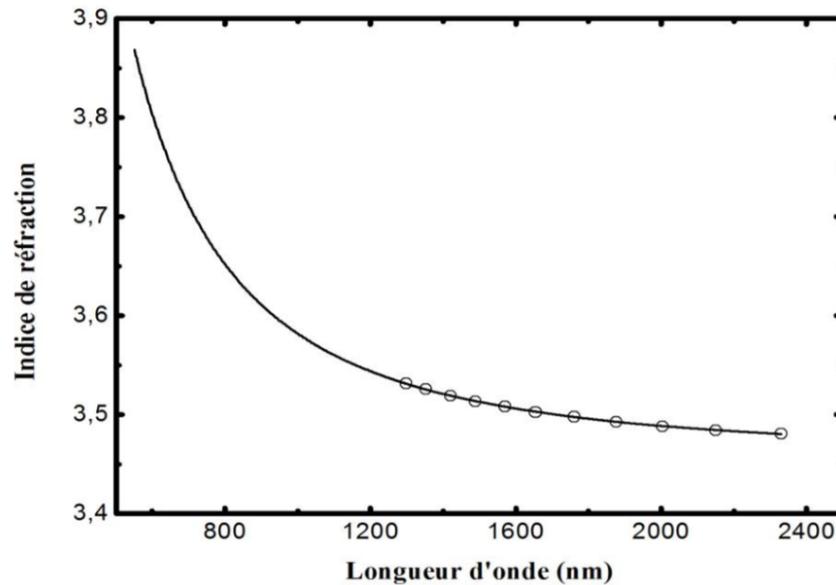


Figure 2.11 : Les valeurs calculées de l'indice de réfraction ainsi que celles ajustées de $n(\lambda)$ relatif à l'échantillon de la figure 2.10.

Le coefficient d'absorption est par la suite déterminé à partir de l'enveloppe supérieure T_M , la résolution de l'équation 2.9 donne :

$$x = \exp(-\alpha d_c) = \frac{E_M - \left[E_M^2 - (n_c^2 - 1)^3 (n_c^2 - n_s^4) \right]^{1/2}}{(n_c - 1)^3 (n_c - n_s^2)} \quad (2.16)$$

Avec

$$E_M = \frac{8n_c^4 n_s}{T_{Max}} + (n_c^2 - 1)(n_c^2 - n_s^2) \quad (2.17)$$

2.2.2 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. Son principe est basé sur le phénomène de résonance entre le rayonnement électromagnétique incident et le mode de vibration des atomes du matériau. Toutes les vibrations ne donnent pas nécessairement lieu à une absorption. Les radiations monochromatiques ne sont absorbées que si leurs fréquences sont les mêmes que celles des vibrations moléculaires du matériau étudié. Les liaisons possédant un moment dipolaire ou un moment induit entrent en vibration et donnent lieu à des bandes d'absorption dans l'infrarouge. En spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier, l'échantillon est sou-

mis à un balayage par un spectre infrarouge. L'intensité absorbée par celui-ci variera en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent. Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire.

2.2.2.1 Principe de mesure

Nous avons effectué des mesures d'absorption infrarouge grâce à un spectromètre à transformée de fourrier sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} et avec une résolution de 4 cm^{-1} , il permet de mesurer le profil vrai de raies fines et d'obtenir un rapport signal/bruit à haute résolution.

Concernant son montage, il s'agit principalement d'un interféromètre de Michelson auquel on adjoint une source et un détecteur.

Le spectromètre à transformée de fourrier remplace maintenant le spectromètre traditionnel à monochromateur pour le domaine infrarouge. L'avantage fondamental de cette méthode est qu'elle permet de recevoir en une seule fois toutes les fréquences infrarouges et donc permet un gain de temps important. Les mesures permettent d'apporter des renseignements sur les différents modes de vibration des liaisons Si-H qui se comportent, ensemble, comme un oscillateur harmonique. Ce dernier subit en plus d'une vibration propre, une oscillation forcée du fait qu'on envoie des photons avec différentes longueurs d'onde. L'absorption d'énergie pour chaque oscillateur introduit une force d'oscillateur « A » qui dépend de la nature de celui-ci qui peut varier selon la nature de l'oscillateur.

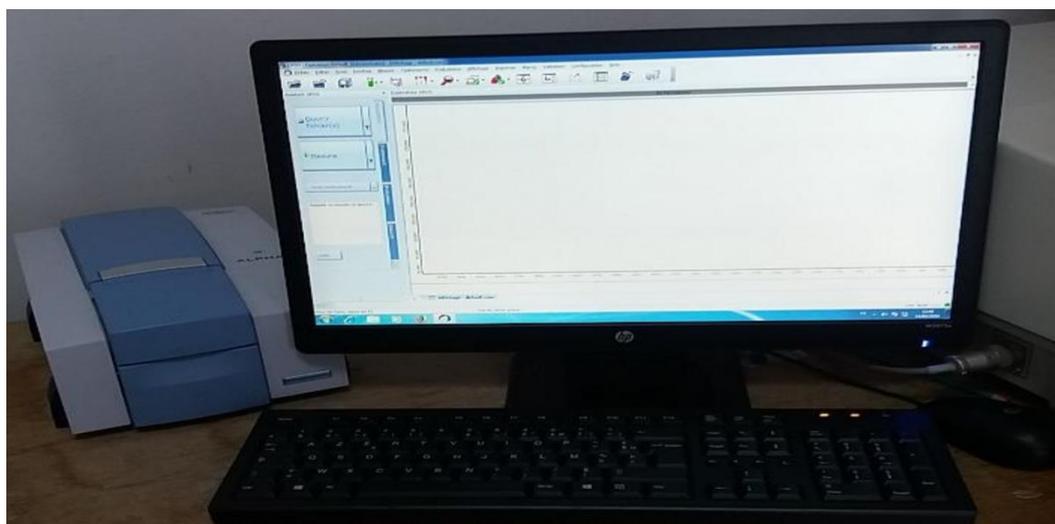


Figure 2.12 : Système de mesure d'absorption infrarouge dans LPCMME.

2.2.2.2 Variété des liaisons silicium-hydrogène

La présence de l'hydrogène fut détectée par spectroscopie d'absorption infrarouge vers le milieu des années 1970 dans des couches de silicium amorphe hydrogéné préparées par décomposition de silane sous décharge lumineuse [11]. Les premiers travaux d'identification des différentes structures silicium-hydrogène furent initiés par Brodsky et al. [12]. Par la suite, diverses études tant expérimentales que théoriques [13,14-16] furent consacrées au sujet.

Ces études réalisées sur le Si-H, notamment la décomposition chimique en phase vapeur (PECVD) du silane ou la pulvérisation cathodique [17-21], ont permis d'identifier et de classer toutes les configurations possibles suivant lesquelles l'hydrogène pouvait se lier aux atomes Si.

La Figure 2.13 donne une représentation schématique de quelques configurations possibles.

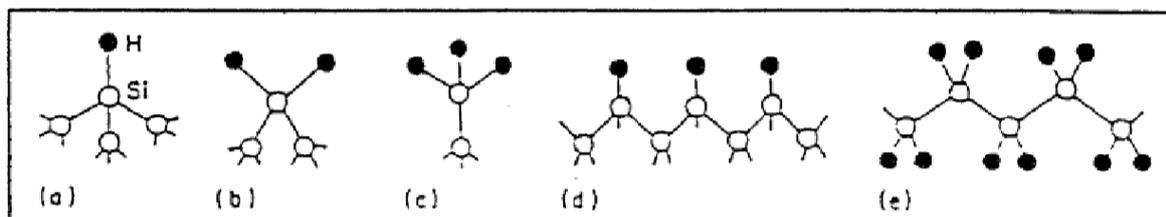


Figure 2.13 : Configurations locales des liaisons Si-H [22].

Sur cette figure, les cas (a), (b) et (c) correspondent à des sites isolés où l'atome de silicium est respectivement lié à un, deux ou trois atomes d'hydrogène. Le cas (d) représente un ensemble de sites monohydrogénés pouvant tapisser des surfaces internes dans le matériau. Le cas (e) illustre la polymérisation de groupes dihydrogénés qui peut se produire sous certaines conditions de préparation où le matériau obtenu est généralement inhomogène et présente une structure colonnaire [25].

Nous pouvons distinguer deux types de mouvements atomiques : l'un c'est la variation de la longueur de la liaison (stretching mode ou vibrations de valence) et l'autre de l'angle de la liaison (bending mode ou déformation dans le plan) et ceux qui impliquent la rotation de ces groupes de façon rigide (rocking, wagging, twisting modes ou déformation hors du plan).

Ces liaisons sont identifiées par leurs fréquences, comme il est illustré dans le Tableau 2.1 pour le cas du a-Si:H [26].

Tableau 2.1 : Les différents modes de vibration des liaisons de l'hydrogène dans le a-Si:H.

Fréquence en cm^{-1}	Configuration	Oscillation	Facteur de proportionnalité A
640	Si-H _n	Wagging	$1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [25]
890	(Si-H) _n	Bending	–
2000	Si-H	Stretching	$1,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ [26]
2090	Si-H ₂	Stretching	$1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ [26]
2150	(Si-H) _n	Stretching	–

Le silicium amorphe a-Si:H montre certains modes de vibration extrinsèques dus à la liaison de l'hydrogène, en quatre configurations différentes : mono-hydrures (Si-H), dihydrures (Si-H₂), tri-hydrures (SiH₃) et polymérique (SiH₂)_n. Le spectre IR du a-Si:H entre 400 et 4000 cm^{-1} indique l'existence de trois bandes d'absorption principales associées aux différents modes de vibration des liaisons Si-H :

- La bande d'absorption se produisant autour de 1980–2030 cm^{-1} a été attribuée au mode d'étirement « Stretching » des liaisons de type mono-hydrures (Si-H) isolées. Le mode d'étirement associé aux vibrations des liaisons di-hydrures (Si-H₂), tri-hydrures (SiH₃) et poly-hydrure [(Si-H₂)_n] donne une bande d'absorption autour de 2060-2100 cm^{-1} . Par rapport aux films a-Si:H, le mode d'étirement du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$), peut se composer de plusieurs autres contributions [27, 28, 29]. La bande d'absorption autour de 2060–2100 cm^{-1} provenant du tissu amorphe, est attribuée à l'hydrogène lié aux microcavités. Pour le $\mu\text{c-Si:H}$, cette bande s'élargit par un mode supplémentaire autour de 2120–2150 cm^{-1} , du à la contribution importante des liaisons mono-, di-, et tri-hydrures sur les surfaces des micro-cristallites.

- La bande 2080–2100 cm^{-1} est souvent accompagnée d'un doublet centré autour de 840–900 cm^{-1} , attribué aux modes de flexion (bending) des liaisons Si-H₂ [30, 31].
- Les modes de balancement (wagging) dus aux liaisons mono-hydrures et polyhydrures donnent lieu à des pics d'absorption autour de 630–640 cm^{-1} [17, 19].

Ces modes de vibration et leurs fréquences associées sont illustrés dans les Figures 2.14. a et b, les positions exactes peuvent varier en fonction de l'environnement local.

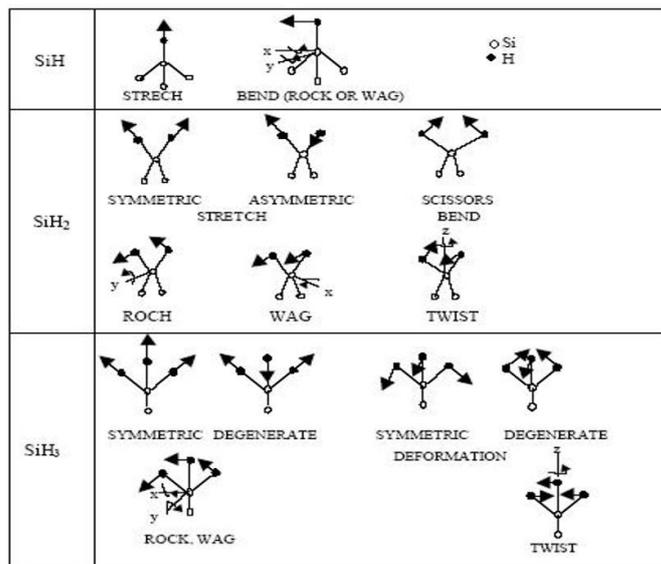


Figure 2.14. a : Représentation schématique des mouvements des atomes [23].

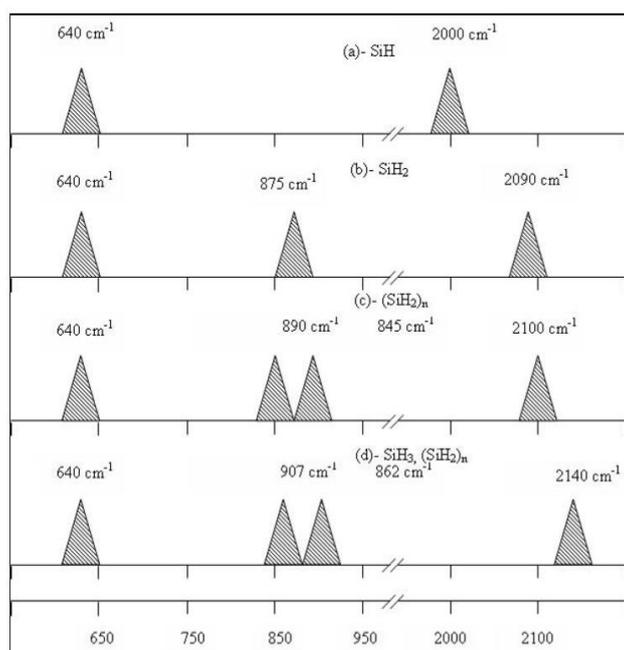


Figure 2.14. b : Fréquences attribuées aux différents modes de vibration des groupes SiH, SiH₂, SiH₃ et (SiH₂)_n [22,24].

2.2.2.3 Contenu total d'hydrogène lié

Le nombre total d'hydrogène lié, N_H , peut être déterminé à partir des spectres d'absorption IR, en considérant l'absorption intégrée des bandes centrées à 640 cm^{-1} pour le a-Si:H. La procédure complète peut être exprimée sous la forme [32, 12, 33] :

$$N_H = A_W \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = A_W I \quad (2.18)$$

$A_W = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [32] est une constante de proportionnalité représentant l'inverse de la force d'oscillateur de la liaison responsable de l'absorption.

La concentration atomique totale de l'hydrogène lié C_H (at %) sera déterminée en divisant par la densité atomique de a-Si:H, prise égale à celle du silicium cristallin ($N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) :

$$C_H (\text{at}\%) = \frac{A_W}{N_{Si}} I \cdot 100 \quad (2.19)$$

La concentration d'hydrogène est directement proportionnelle à l'inverse de la force d'oscillateur. Le calcul de la force d'oscillateur peut être sérieusement affecté par les incertitudes liées aux corrections du champ local adoptées dans le calcul de la charge effective du dipôle. Ces corrections à savoir de type Szigetti [34] et Maxwell-Garnet [35] ont abouti à des valeurs des forces d'oscillateurs qui diffèrent d'au moins un ordre de grandeur. C'est pourquoi la force d'oscillateur est déterminée expérimentalement par des mesures d'absorption infrarouge calibrées par d'autres méthodes donnant des mesures absolues de la concentration totale d'hydrogène, telles que la spectroscopie d'ions secondaires (SIMS) et l'analyse de réaction nucléaire (ERDA) [36].

2.2.2.4 Procédure de traitement d'un spectre de transmission infrarouge

Dans le cas de faibles absorptions et de supports suffisamment épais (où les réflexions multiples sont incohérentes), la transmission mesurée, T_{mes} , s'écrit sous la forme [37] :

$$T_{mes} = \frac{\exp^{-ad}}{A + B \cos \frac{4\pi d}{\lambda}} \quad (2.20)$$

Où

A, B ne dépendent que des indices du substrat et de la couche ;
d est l'épaisseur de la couche ;
 α son coefficient d'absorption.

Le calcul du coefficient d'absorption α passe par la définition de la « ligne de base », en éliminant les franges d'interférences. Théoriquement pour les couches épaisses, où le nombre de franges dans la région spectrale considérée est suffisant, et si ces franges ne sont pas déformées (cas d'une couche mince idéale), on détermine directement, à partir des extrema, l'indice de la couche et son épaisseur, puis l'équation mathématique de la sinusoïde. Si par contre le nombre de franges est insuffisant, on peut ajuster le spectre expérimental en dehors des bandes d'absorption, en prenant pour épaisseur celle déterminée à partir des mesures de transmission dans le proche infrarouge, et pour indice de la couche (constant), l'indice statique (correspondent à une énergie nulle) déduit à l'aide du modèle de Wemple-Didomenico de la loi de dispersion $n(\omega)$ obtenue à partir de ces mêmes mesures. Une simple division du signal mesuré par l'équation mathématique de la sinusoïde permet alors d'atteindre le coefficient d'absorption de la couche :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \ln T^{-1}(\omega) \quad (2.21)$$

Dans le cas où les franges sont trop déformées, nous digitalisons seulement le fond. L'erreur sur le contenu totale d'hydrogène dans cette procédure ne dépasse pas 0,5 %.

2.2.3 La diffraction des rayons X

2.2.3.1 Principe

Le principe repose sur la diffraction de rayons X monochromatiques par les plans atomiques parallèles du cristal étudié (Figure 2.15) [38]. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [39].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.22)$$

Où

d_{hkl} : distance inter réticulaire ;

θ : angle d'incidence ;

n : ordre de la réfraction ;

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ pour lesquelles les différents plans atomiques diffractent les rayons X. Les expériences de diffractions des rayons X fournissent des spectres de pics (ou raies) de diffraction, chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl).

L'identification de la phase est effectuée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society for Testing Materials).

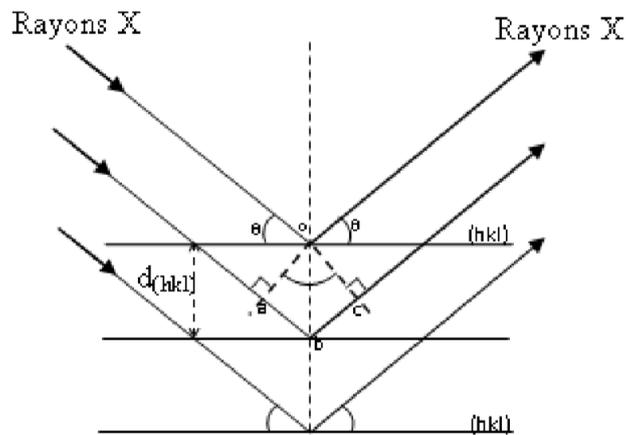


Figure 2.15 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires (hkl).

2.2.3.2 Appareillage

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction X (XRD) obtenue à partir d'un diffractomètre du Laboratoire de Microscopie Electronique et des Sciences des Matériaux (LMESM) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Bou-diaf ». (Voir schéma de principe Figure 2.16) [38].

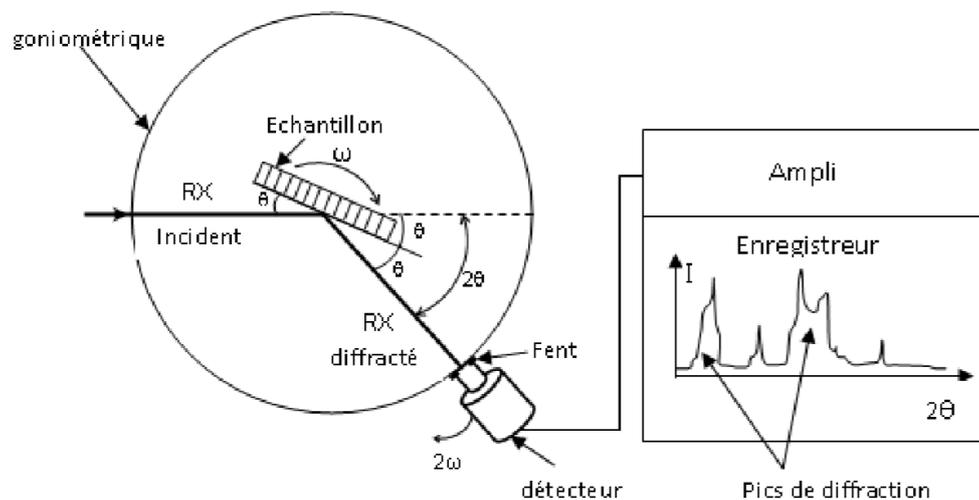


Figure 2.16 : Schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X.

2.2.3.3 Taille des grains

La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Scherrer [40, 41] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (2.23)$$

Où

D est la taille des grains ;

λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;

β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ;

θ est la position du pic de diffraction considéré.

Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

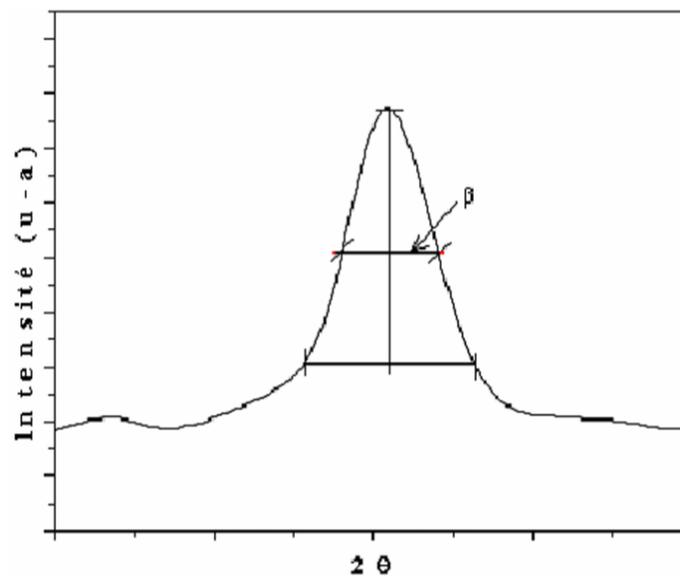


Figure 2.17 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques de dépôt et de caractérisation adoptées dans notre étude. Dans la première partie, nous avons rappelé brièvement les techniques de dépôt les plus répandues. L'appareillage et le procédé utilisés pour réaliser les couches dans notre laboratoire ont également été décrits.

Dans la deuxième partie, nous avons décrit les techniques de caractérisation mises en œuvre pour l'analyse des films élaborés. Nous avons particulièrement insisté sur les caractéristiques structurales et optiques de nos échantillons. Ces techniques seront abondamment utilisées dans le chapitre 4.

Bibliographie

- [1]J. Guillet, Thèse de doctorat d'état de l'INPG 1998.
- [2]H. Meiling, A. M. Brockhoff, J. K. Rath et R. E. I. Schropp, 1998 *J. Non-Cryst.Solids* 227-230, 1202.
- [3]M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius et F. Finger, 1997 *Phil. Mag A* 75(1) 31.
- [4]N. Layadi, Thèse de doctorat d'état de l'Ecole Polytechnique 1994.
- [5]H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, 1998 *Appl. Phys. Lett* 72, 3157.
- [6]S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa et K. Yamamoto, 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* 32,3840.
- [7]K. Kohno, Y. Osaka, F. Toyomure et H. Katayama, 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* 33,6616 ().
- [8]Q. Zhang, S. C. Bayliss et D. A. Hutt, 1995 *Appl. Phys. Lett.* 66, 1977.
- [9]B.CHAPMAN, Ed. A Wiley Intersciences 1980.
- [10]R. Swanepoel, 1983 *J. Phys. E Sci. Instrum.* 16 1214.
- [11]J. C. Knights, 1976 *AJP Conf. Proc.* 31, 296.
- [12]M. H. Brodsky, M. Cardona et J. J. Cuomo, 1977 *Phys. Rev. B* 16, 3556.
- [13]G. Lucovsky, R. J. Nemanich et J. C. Knights, 1979 *Phys. Rev. B* 19, 2064.
- [14]J. C. Knights, 'G. Lucovsky et R. J. Nemanich, 1978 *Philos. Mag. B* 37, 467.
- [15]W. B. Pollard et G. Lucovsky, 1982 *Phys. Rev. B* 26, 3172.
- [16]G. Lucovsky et W. B. Pollard, 1984 in: *The physics of hydrogenated amorphous silicon* vol. II, (Springer Verlag, Berlin,), p.301.
- [17]G.Lucovsky et W.B Pollard, 1984, in "Topics in Applied Physics", Vol. 56, ed. J.D. Joannopoulos and Lucovsky, p. 309
- [18]A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, 1992 *Phys. Rev. B* 45, 13367.
- [19]S. Vignoli, A. Fontcuberta i Morral, R. Butté, R. Meudre, M. Meudre, 2002 *J. Non Cryst. Solids* 299-302, 220.

-
- [20]A. H. Mahan, L. M. Gedvilas, J. D. Webb, 2000 J. Appl. Phys. 87, 1650.
- [21]J. Kondo, A. Tabata, T. Kawamura, T. Mizutani, 2002 Vacuum 66 409-413.
- [22]G. Lucovsky, 1981, Springer Ser. in Solid State Sci. 22, 87.
- [23]G. Lucovsky, R. J. Nemanich, J. C. Knights, 1979, Phys. Rev. B 19, 2064.
- [24]W. B. Pollard, G. Lucovsky, 1981, J. Phys. (Paris) C4, 42, 353.
- [25]R. J. Nemanich, D. K. Biegelsen et M. P. Rosenblum, 1980, J. Phys. Soc. Jap. 49, 1189.
- [26]Abdelkader BELFEDAL ; thèse de doctorat de l'Université d'ORAN ; Algérie. 2008.
- [27]A. H. M. Smets, T. Matsui, and M. Kondo, 2008 J. Appl. Phys. 104 034508.
- [28]A. H. M. Smets, T. Matsui, and M. Kondo, 2008 Appl. Phys. Lett. 92 033506.
- [29]A. H. M. Smets, M. Fischer, and M. Zeman, 2011 in 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan,.
- [30]N. Kniffler, B. Schroder, J. Geiger, 1983 J. Non-Cryst. Solids 58, 153.
- [31]G. Lucovsky, J. Yang, S. Chao, J. Tyler, W. Czubatyj, 1983 Phys. Rev. B 28 (6), 3225.
- [32]H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, and S. Kalbitzer, 1980 Phys. Status Solidi B 110, 43.
- [33]A. A. Langford, M. L. Flead, and M. H. Mahan, 1989 Sol. Cells 27, 373.
- [34]G. A. N. Connel and J. R. Pawlik, 1976 Phys. Rev. B 13, 787.
- [35]M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, 1975 Phys. Rev. B 16 3556.
- [36]C. J. Fang, K. J. Cruntz, L. Ley, M. Cardonna, F. J. Demond, G. Muller and S. Kalbitzer, 1980 J. Non-Cryst. Solids 35-36, 225.
- [37]C. Chaussat, thèse de docteur-ingénieur, Grenoble (1984).
- [38]ZEBBAR Nacéra, Thèse de Doctorat: "Elaboration et caractérisation de couches minces et d'hétéro-structures à base de ZnO", Alger: USTHB, pp. 39, (2010).
- [39]C. Zegadi, A. Abderrahmane, D. Chaumont, Y. Lacroute, K. Abdelkebir, S. Hamzaoui, and M. Adnane. " Influence of Iron Doping on Morphological, Structural and Optical Proper-

ties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Dip-Coating Method", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 52, No. 4, pp. 362–369, (2016).

[40]C. Zegadi, A. Abderrahmane, A. Djelloul, S. Hamzaoui, M. Adnane , D. Chaumont, K. Abdelkebir. "Effects on Structural and Electro-Optical Properties of Iron Incorporatio to p-Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Deposited by Dip-Coating Process", *International Review of Physics (I.RE.PHY.)*, Vol.9 N. 2, April (2015).

[41]A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf, M.S. Aida, «Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath», *Optik* 127 (2016) 8423–8430.

Chapitre 3. Concept photovoltaïque de 3^{ème} génération : Cellules à conversion de photons

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à optimiser des cellules photovoltaïques existantes, de 1^{ère} génération, par l'ajout des couches ultra-minces donnant lieu aux meilleures performances. Pour décrire correctement ces dispositifs solaires dont la taille ne cesse de décroître, il est de plus en plus nécessaire de faire appel à des modèles microscopiques qui ne présentent généralement pas de solution analytique, la méthode numérique est imposée.

La simulation a donc été largement utilisée dans le cadre de ce travail afin de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques d'une cellule photovoltaïque conventionnelle en silicium massif. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à sa forme multicristalline qui est de moins bonne qualité que son homologue monocristallin mais permet d'atteindre des rendements de conversion relativement élevés pour des coûts de fabrication largement moindres. Enfin, comme le nitrure de silicium hydrogéné est abondamment utilisé en tant que couche antireflet des cellules solaires en silicium, une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs. Un tel but pourrait être atteint en exploitant le concept de cellules photovoltaïques à conversion de photons par lequel les photons incidents sont convertis en photons dont l'énergie est effective pour créer des paires électron-trou. Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule. Néanmoins, il s'agira plutôt dans notre cas d'un décalage spectral (ou « down-shifting ») du spectre incident, l'objectif étant de mettre en évidence un processus similaire à partir de ns-Si.

Dans un premier paragraphe, nous commencerons par un bref aperçu de silicium multicristallin, de nitrure de silicium, et d'oxynitrure de silicium, ensuite nous présenterons les modèles utilisés pour la simulation et nous terminerons par les résultats obtenus.

3.1 Le silicium multicristallin

Une large partie de cette étude a été menée sur les cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin. Nous aborderons donc dans ce paragraphe quelques notions élémentaires relatives à ce matériau.

Le silicium, comme nous l'avons déjà évoqué, est le matériau le plus utilisé dans le domaine photovoltaïque et apparaît sous différentes formes selon son mode d'élaboration : monocristallin, multicristallin, polycristallin, amorphe ou microcristallin.

La différence entre ces matériaux réside dans leur régularité cristallographique (Figure 3.1) : si le silicium monocristallin comporte des tailles de grains parfaitement ordonnés supérieures à 10 cm, elles sont comprises entre 1 mm et 10 cm pour le silicium multicristallin et entre 10 nm et 10 μ m pour le silicium polycristallin. Enfin, le silicium microcristallin a une taille de grains variant de 2 à 100 nm, on voit que cette appellation est un abus de langage, puisque les cristallites sont de taille nanométrique. Ainsi, certains auteurs l'appellent « silicium nanocristallin ». Le silicium amorphe est quant à lui complètement désordonné, nous aborderons ces deux derniers aspects plus en détail dans le chapitre 4.

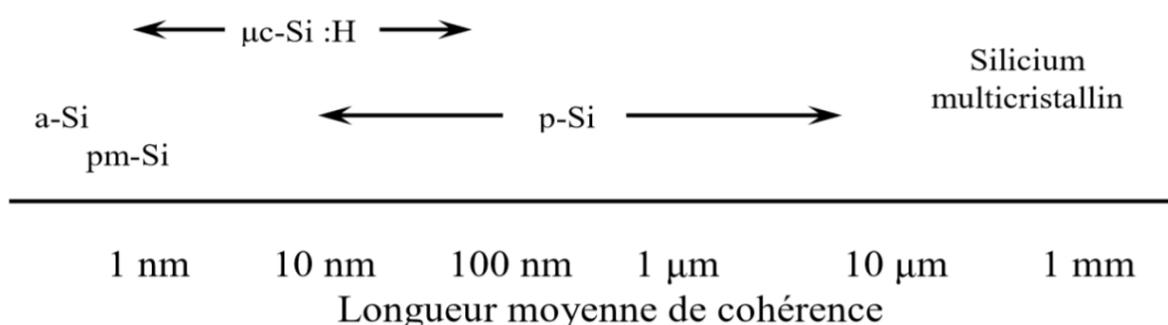


Figure 3.1 : Dénomination des différents types de silicium en fonction de la taille des grains [1].

Le silicium monocristallin comporte peu de défauts recombinants et permet d'obtenir les meilleurs rendements. Cependant, son élaboration est très coûteuse, ce qui constitue un frein à son développement industriel pour les applications photovoltaïques.

Les techniques de production du silicium multicristallin sont beaucoup plus simples et donc bien moins onéreuses à mettre en œuvre. Néanmoins, la qualité de ce matériau est moins bonne à cause de la présence de joints de grains qui introduisent des zones fortement recombinantes. Ces joints sont constitués par les surfaces adjacentes de grains d'orientations cristallographiques différentes (Figure 3.2) et contiennent beaucoup de liaisons pendantes. Ils ont pour effet de réduire la durée de vie globale des porteurs. En outre, ces joints de grains bloquent le flux de porteurs et sont une voie éventuelle d'un courant de fuite à travers la jonction.



Figure 3.2 : Photo d'un substrat de silicium multicristallin (échelle : $10 \times 10 \text{ cm}^2$) [2].

Nous pouvons différencier deux types de défauts dans le silicium multicristallins : les défauts intra-granulaires, similaires à ceux rencontrés dans le silicium monocristallin, et les défauts inter-granulaires [2].

3.1.1 Défauts intra-granulaires

Le plus important vient des impuretés, telles que le carbone ou l'oxygène, introduites essentiellement pendant la croissance du lingot. Leur influence sur les propriétés électroniques du silicium est cependant faible, bien qu'elles existent en concentration élevée. Elles peuvent toutefois devenir électriquement actives en s'associant avec d'autres défauts. Si ces impuretés sont des métaux de transition, des niveaux d'énergie profonds sont introduits dans la bande interdite du semiconducteur, constituant des centres recombinants.

Lors de l'élaboration et des différents traitements du matériau, les contraintes thermiques vont entraîner des dislocations dans le réseau cristallin. Elles peuvent également survenir par l'introduction d'impuretés avec un fort gradient de concentration ou par précipitation de certaines d'entre elles, résultant en une variation de volume. Elles sont énergétiquement favorables à leur occupation par des impuretés et deviennent alors fortement recombinantes : on parle de dislocation décorée.

3.1.2 Défauts inter-granulaires

Ces défauts correspondent aux joints de grains et sont une source importante de recombinaisons dans le volume du matériau. Leur quantité dépend de la taille des grains, qui peut varier d'une méthode de production à l'autre et qui est fonction de leur focalisation au sein

d'un même lingot : les grains périphériques sont en général plus petits que ceux situés au centre car ils sont soumis à plus de contraintes thermiques.

La géométrie des joints de grains est difficile à décrire et leur comportement est compliqué par la ségrégation d'impuretés qui y est favorisée (on parle également de défauts décrochés). On associe au joint de grains une vitesse de recombinaison de surface S (souvent autour de 10^4 cm.s^{-1} pour le silicium multicristallin), qui permet d'estimer la probabilité de recombinaison des porteurs.

Pour éviter d'importantes pertes, la taille des grains doit être d'au moins quelques millimètres, ce qui peut également favoriser l'extension des grains de la face avant vers la face arrière de la cellule, favorisant la diffusion des porteurs.

3.2 Nitrure et oxynitrure de silicium

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$ ou SiN par la suite) est un matériau très avantageux pour le photovoltaïque du point de vue de ses propriétés optiques et passivantes. Néanmoins, l'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques poussent les chercheurs à envisager des solutions alternatives au SiN ou à le combiner avec d'autres matériaux.

L'oxynitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ abrégé SiON par la suite) peut se présenter comme une alternative crédible. Très utilisé en optoélectronique, surtout dans les guides d'ondes [3], ce matériau peut se déposer par PECVD et présente des propriétés optiques compatibles avec celles du SiN pour réaliser une multicouche antireflet sur cellule photovoltaïque à base de silicium.

Sa gamme d'indice de réfraction permet de compléter l'intervalle existant entre l'oxyde de silicium (SiO_2 à 1,46) et le SiN (1,9 pour un dépôt par PECVD riche en azote) [4]. Des indices de réfraction plus élevés sont également possibles en augmentant le taux de silane (SiH_4) dans les dépôts [5]. Enfin, les couches de SiON possèdent un très faible coefficient d'extinction ce qui les rend adéquates pour une couche antireflet sur la face avant des cellules.

L'ajustement de l'indice optique du SiON se fait de la même façon que pour le SiN dans le réacteur PECVD en contrôlant le débit des gaz précurseurs. Le SiON nécessite l'ajout de protoxyde d'azote (N_2O) pour apporter l'élément oxygène. Le principe de dépôt des couches de SiON et SiN a déjà largement été abordé dans [3].

Généralement dans la littérature, le nitrure de silicium ou oxynitrure de silicium fait référence aux céramiques Si_3N_4 et $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. On parle beaucoup des applications de la microélectronique liées au Si_3N_4 mais ses excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques sont également utilisées dans des domaines aussi divers que les moteurs d'automobile, les machines de découpe ou encore les réacteurs nucléaires. En ce qui concerne le $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, ses principales applications restent la microélectronique en tant qu'oxyde de grille pour les transistors sur silicium, et surtout les guides optiques [6].

Les deux structures privilégiées thermodynamiquement α et β du Si_3N_4 sont basées sur la même structure unitaire qui consiste en des liaisons tétraédriques pour le silicium (Si-N_4) et des liaisons planes pour l'azote (N-Si_3). Le cristal de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ peut être par contre considéré comme une phase intermédiaire entre Si_3N_4 et SiO_2 (voir Figure 3.3). La cellule unitaire orthorhombique contient 4 unités $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ tels que les plans $[\text{Si}_2\text{N}_2]_n$ soient liés ensemble orthogonalement par un atome d'oxygène, tandis que les atomes de silicium restent dans une configuration tétraédrique d'unité O-Si-N_3 . Les unités tétraédriques de base sont donc SiN_4 pour le Si_3N_4 , SiON_3 pour $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et SiO_4 pour SiO_2 . La Figure 3.3 détaille la représentation de ces cristaux.

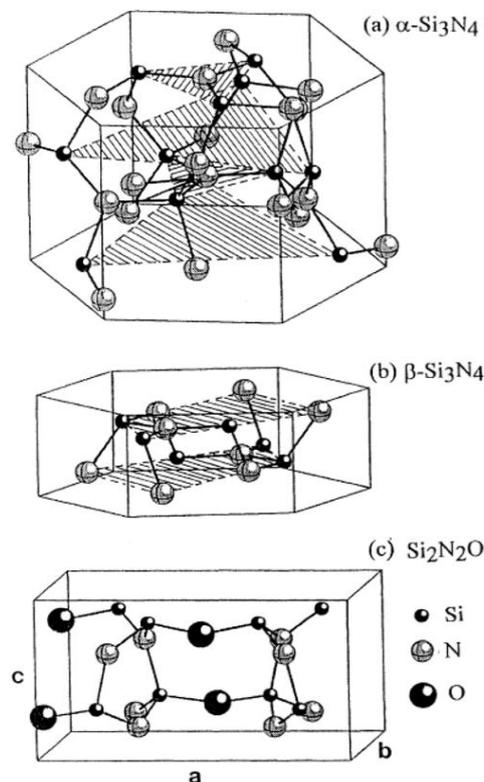


Figure 3.3 : Structure cristalline des configurations α et β du Si_3N_4 et du $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Les plans rayés sont perpendiculaires à l'axe c [6].

En ce qui concerne les couches amorphes, leurs structures diffèrent selon leur mode de création. La possibilité de changer les propriétés des couches de SiON est d'ailleurs un point clé pour les applications photovoltaïques avec en premier lieu la modification de l'indice optique. Ajoutons que la réalisation de couches de SiN et de SiON par méthode PECVD à basse température conduit à une incorporation d'hydrogène non négligeable et à une composition atomique très variable selon le choix et le débit des gaz précurseurs mis en jeu, bien loin des conditions de stœchiométrie du Si₂N₂O.

3.3 Logiciel de simulation PC1D

La Figure 3.4 montre une structure photovoltaïque conventionnelle se composant de plusieurs couches telles que les deux zones actives (n et p) ainsi que la jonction intercalant ces deux régions. L'émetteur (dopage type n) est réalisé par dopage en surface d'un substrat de silicium de type p. La partie dopée p du substrat (c'est-à-dire la majeure partie de celui-ci sauf la surface) constitue la base. L'interface de ces deux zones est celle d'une jonction p-n qui permet de dissocier les paires électron-trou créées.

Les trous photogénérés ayant une longueur de diffusion (L_p) plus faible que celle des électrons (L_n), on réalise en pratique un émetteur de faible épaisseur (0,2 – 0,3 μm) mais fortement dopé ($\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et une base de plus grande épaisseur faiblement dopée ($\approx 10^{15}$ à 10^{16} cm^{-3}). Le fort dopage de l'émetteur permet de limiter la résistance du contact métal - semiconducteur (créé par la connexion entre les contacts métalliques et l'émetteur) et de créer un champ électrique suffisant au niveau de la ZCE.

Les contacts, face avant et face arrière, constituent la structure de collecte qui récupère et envoie les porteurs photogénérés vers le circuit externe. Pour assurer efficacement ce rôle, les contacts doivent être ohmiques. De mauvais contacts, c'est à dire entraînant une forte résistance série, auront essentiellement une répercussion sur le facteur de forme de la cellule et sur le courant récupéré.

Le verre est utilisé à l'extérieure de la cellule pour protéger sa structure, il est attaché avec un adhésif transparent.

Néanmoins, cette structure a encore besoin de plusieurs améliorations afin de la rendre plus efficace et rentable. Dans cette optique, nous avons étudié l'effet de chaque couche sub-micronique rajoutée à cette cellule dite conventionnelle, à l'aide d'un code de simulation

unidimensionnelle PC1D (Personal Computer One Dimension). Ce dernier a une réputation internationale dans le domaine du photovoltaïque. Il a été développé à l'université New South Wales de Sydney en Australie qui est l'une des pionnières dans ce domaine. C'est un logiciel très performant et ses résultats de simulation sont souvent très proches des résultats expérimentaux.

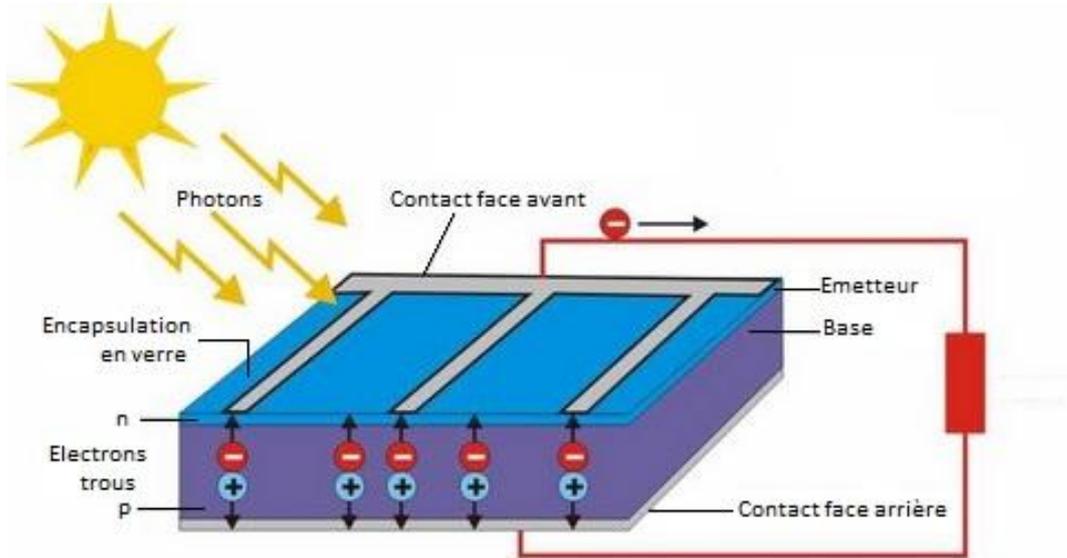


Figure 3.4 : Structure d'une cellule photovoltaïque conventionnelle.

Typiquement, le PC1D est utilisé pour modéliser des cellules solaires à base de Si, Ge et de semi-conducteurs III-V. La simulation par ce logiciel est basée sur la résolution numérique des trois équations fondamentales de transport de charges dans les semi-conducteurs qui sont respectivement l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous. La statistique de Boltzmann détermine la concentration des porteurs.

L'équation de Poisson s'exprime par :

$$\nabla \cdot \varepsilon \cdot \nabla \psi = -q(p - n + N_{D^+} - N_{A^-}) \quad (3.1)$$

Avec

- ε : la permittivité électrique ;
- ψ : le potentiel électrostatique ;
- q : la charge électronique élémentaire ;
- n et p : la densité des électrons et des trous ;
- N_{D^+} et N_{A^-} : le nombre d'impuretés ionisées.

Les équations de continuité s'expriment par :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{j}_n &= qR_n + q \frac{\partial n}{\partial t} - qG_n \\ -\nabla \cdot \vec{j}_p &= qR_p + q \frac{\partial p}{\partial t} - qG_p\end{aligned}\tag{3.2}$$

Où

R représente le taux de recombinaison électron-trou (G, le taux de génération) ;

j_n et j_p sont respectivement les densités de courant d'électrons et de trous.

Les densités des porteurs sont calculées par le modèle de Dérive-Diffusion (modèle isothermique de transport). Ce modèle est basé sur les expressions des densités de courants :

$$\begin{aligned}j_p &= -pq\mu_p \nabla \Phi_p \\ j_n &= -nq\mu_n \nabla \Phi_n\end{aligned}\tag{3.3}$$

Avec

μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous ;

Φ_n et Φ_p représentent les quasi-niveaux de Fermi.

3.4 Modèles utilisés pour la simulation sous PC1D

- Les recombinaisons : les modèles utilisés décrivent les trois principaux phénomènes gé- rant la recombinaison en volume des paires électron-trou : les recombinaisons radia- tives, Auger et SRH (*Schockley Read Hall*), auxquelles sont ajoutées les recombinaisons survenant en surface du matériau ;
- La mobilité : la mobilité des porteurs dépend du dopage (Thuber et al. 1981), saturation de la vitesse des porteurs dans le champ électrique (modèle de Canali) ;
- Variation de la largeur de bande interdite avec le dopage ;
- Formules de Fresnel pour calculer le passage de la lumière au travers des interfaces (air/Si, SiN/Si) ;
- Pas d'ionisation par impact.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons en détail chacun de ces modèles.

3.4.1 Recombinaisons

La recombinaison est le phénomène inverse de la génération. L'électron perd son énergie, en créant un photon (principalement pour les matériaux à bande interdite directe) ou plus généralement en la restituant au réseau cristallin (participant ainsi à l'échauffement de celui-ci), pour retourner en bande de valence.

Expérimentalement, c'est la durée de vie des porteurs minoritaires τ (s) qui est mesurée (dans la suite nous abrègerons souvent par durée de vie). Celle-ci peut être déterminée, pour le silicium de type p ou n, à partir du taux de recombinaison R ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) en se référant à la relation [7] :

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (3.4)$$

Avec

Δn (cm^{-3}) représentant l'excès de densité de porteurs minoritaires photo-générés (ou injectés).

L'interprétation de la durée de vie n'est pas simple car il existe différents mécanismes de recombinaison intervenant simultanément en surface et en volume d'un échantillon.

On définit donc une durée de vie effective τ_{eff} , qui prend en compte l'ensemble de ces mécanismes. Les processus de recombinaison électron-trou sont représentés sur la Figure 3.5.

Nous allons aborder les trois mécanismes de recombinaison fondamentaux que sont la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison SRH. Nous présenterons également la recombinaison de surface qui est un cas particulier de cette dernière.

3.4.1.1 Recombinaison radiative

Elle correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec émission d'un photon d'énergie égale à celle du gap du matériau. La durée de vie radiative τ_{rad} est proportionnelle à l'inverse de la densité de porteurs [7]. Elle est constante pour les faibles taux d'injection et décroît à mesure que celui-ci augmente.

Toutefois, le taux de recombinaison radiative au sein du silicium est faible en raison de la nature indirecte de son gap. Ainsi, dans le cadre de notre étude, ce type de recombinaison est négligé devant les autres mécanismes.

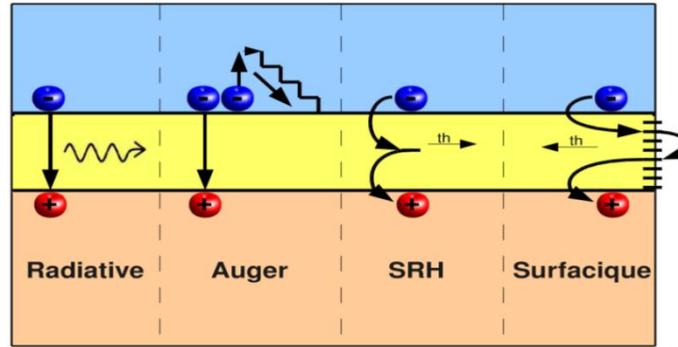


Figure 3.5 : Schéma des différentes recombinaisons de porteurs existants (d'après [7]).

Les exemples sont donnés pour des recombinaisons d'électrons.

3.4.1.2 Recombinaison Auger

Le mécanisme de recombinaison Auger est un mécanisme à trois entités. L'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence est transféré à une troisième particule, électron ou trou. La troisième particule va ensuite se thermaliser et dégager de la chaleur. La durée de vie correspondante à ce mécanisme τ_{Aug} est proportionnelle à l'inverse de la densité de porteurs au carré. Ce mode de recombinaison va donc prédominer pour des forts niveaux d'injection ou pour des dopages élevés.

Le taux de recombinaison Auger est donné par les expressions suivantes [8] :

$$R_A = (C_n n + C_p p)(np - n_i^2) \quad (3.5)$$

Où

n_i est la concentration intrinsèque ;

C_p et C_n sont les coefficients Auger pour les électrons et trous :

$$C_n = \left(A_{A,n} + B_{A,n} \frac{T}{T_0} + C_{A,n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \left(1 + H_{A,n} \exp \left(- \frac{n}{N_{0,n}} \right) \right)$$

$$C_p = \left(A_{A,p} + B_{A,p} \frac{T}{T_0} + C_{A,p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \left(1 + H_{A,p} \exp \left(- \frac{p}{N_{0,p}} \right) \right) \quad (3.6)$$

Les coefficients $A_{A,n}$, $B_{A,n}$, $C_{A,n}$, $A_{A,p}$, $B_{A,p}$, $C_{A,p}$, $H_{A,n}$, $H_{A,p}$, $N_{0,n}$ et $N_{0,p}$ décrivent empiriquement la dépendance des coefficients Auger en fonction de la température et du niveau de dopage.

3.4.1.3 Recombinaison Shockley Read Hall

Ce processus de recombinaison fut analysé pour la première fois par Shockley, Read et Hall [9, 10]. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes,...) au sein de la structure cristalline du silicium et entraînent une modification de la durée de vie τ_{SRH} . Ces défauts induisent des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite du matériau, appelés pièges, qui facilitent les mécanismes de recombinaison. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence.

On définit un taux de recombinaison SRH R_{SRH} qui est donné par l'expression [11] :

$$R_{SRH} = \frac{\sigma_p \sigma_n v_{th} (pn - n_i^2) N_t}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right]} \quad (3.7)$$

Où

σ_n et σ_p sont les sections de capture efficace respectivement pour les électrons et les trous (probabilités de capture d'électron ou de trou par les niveaux énergétiques intrabandes) ;

E_t et N_t sont respectivement la position énergétique et la concentration des états de piège ;

n_i est la concentration intrinsèque ;

E_i est le niveau de Fermi dans le semiconducteur intrinsèque ;

v_{th} est la vitesse thermique des porteurs, égale à :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \quad (3.8)$$

Où

m^* la masse effective ;

k constant de Boltzmann ;

T la température.

A l'équilibre thermodynamique, le taux de recombinaison est égal à zéro ($np = n_i^2$). Dans PC1D, l'expression (3.7) s'implémente sous la forme suivante :

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (3.9)$$

Où

n_1 et p_1 sont donnés par la statistique de Fermi pour le niveau d'énergie du piège considéré :

$$\begin{aligned} n_1 &= n_i \cdot e^{\frac{E_t}{kT}} \\ p_1 &= n_i \cdot e^{\frac{-E_t}{kT}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

τ_p et τ_n sont respectivement la durée de vie pour les trous et les électrons.

3.4.1.4 Recombinaison de surface

Les trois mécanismes de recombinaison précédents concernent le volume de la cellule photovoltaïque. Il existe également des recombinaisons en surface liées à la discontinuité du réseau cristallin où se trouvent de nombreux défauts (liaisons pendantes) ayant des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite du silicium. Le taux de recombinaison en surface est noté R_s et la durée de vie τ_s . On introduit la notion de vitesse de recombinaison à la surface de l'échantillon S (exprimée en cm.s^{-1}). Ces deux paramètres sont reliés par la relation (3.11) avec Δn_s qui correspond à l'excès de densité de porteurs minoritaires photo-générés au niveau de la surface.

$$R_s = S\Delta n_s \quad (3.11)$$

Dans PC1D, le taux de recombinaison SRH en surface est donné par l'expression suivante :

$$R_{Surf}^{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\frac{(n + n_1)}{S_p} + \frac{(p + p_1)}{S_n}} \quad (3.12)$$

Où

S_n et S_p sont respectivement la vitesse de recombinaison en surface pour les électrons et les trous.

3.4.2 Mobilité

La dépendance de la mobilité avec le dopage est donnée par la relation suivante :

$$\mu = \mu_{\min} T_n^{\beta_1} + \frac{(\mu_{\max} - \mu_{\min}) T_n^{\beta_2}}{1 + \left(\frac{N_i}{N_{ref} T_n^{\beta_3}} \right)^{\alpha T_n^{\beta_4}}} \quad (3.13)$$

Où

T_n est la température normalisée à 300 K ;

β_1 β_2 β_3 et β_4 sont des coefficients de températures ;

μ_{\max} et μ_{\min} sont les valeurs maximale et minimale de la mobilité ;

N_{ref} est le niveau de référence du dopage ;

N_i est la concentration totale des impuretés ionisées $N_i = N_A + N_D$.

Sous fort champ électrique (par exemple dans la zone de charge d'espace de la jonction p-n) la vitesse de dérive des porteurs n'augmente pas de façon linéaire en fonction du champ électrique. Ce phénomène (saturation de la vitesse des porteurs) peut être décrit comme la dégradation de la mobilité. Dans PC1D, la dégradation de la mobilité dans un fort champ électrique est décrite par la relation suivante :

$$\mu(F) = \frac{\mu_{low}}{\left[1 + \left(\frac{\mu_{low} F}{v_{sat}} \right)^{\beta} \right]^{\frac{1}{\beta}}} \quad (3.14)$$

Avec

$$\vec{F} = \vec{E} \left(\frac{\vec{j}}{|\vec{j}|} \right) \quad (3.15)$$

Où

F est le champ d'entraînement ;

μ_{low} est la mobilité dans un faible champ électrique ;

v_{sat} est la vitesse de saturation ;

β est le coefficient de l'exposant.

3.4.3 La densité effective (band gap narrowing)

Dans les semiconducteurs fortement dopés, la largeur de la bande interdite diminue en raison de l'apparition d'états supplémentaires dans la bande interdite. Dans PC1D cet effet est implémenté sous la forme suivante :

$$\Delta E_g(N_D) = \begin{cases} E_{bgn} \ln\left(\frac{N_D}{N_{ref}}\right) & si \quad N_D \geq N_{ref} \\ 0 & si \quad N_D < N_{ref} \end{cases} \quad (3.16)$$

Où

ΔE_g est la diminution de la bande interdite ;

E_{bgn} est un paramètre du matériau qui caractérise la variation du gap ;

N_{ref} est le niveau de référence du dopage.

Donc la diminution de la bande interdite a lieu si le dopage est supérieur à N_{ref} .

La concentration effective des porteurs intrinsèques est donnée par la formule suivante :

$$n_{ieff} = n_i \exp\left(\frac{-E_{g0} + \Delta E_g(N_D)}{2kT}\right) \quad (3.17)$$

Où

E_{g0} est la largeur initiale de la bande interdite du semiconducteur.

3.4.4 Les modèles optiques

PC1D permet de simuler les effets optiques dans la structure (réflexion, absorption de la lumière, passage de la lumière dans les interfaces) et la génération des porteurs dans la structure résultant d'un éclairage. Il utilise un tableau de valeurs d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde (dans notre cas, ce tableau correspond au spectre solaire AM1.5G). Il calcule tout d'abord, les coefficients de réflexion et de transmission de la lumière au niveau des interfaces en utilisant des matrices de transfert. Puis il calcule les intensités transmises et réfléchies tout au long de la succession des couches. Enfin, à l'aide de ces intensités, le taux de génération optique dans la structure est calculé selon la formule classique :

$$G = \alpha \eta \frac{I(d)}{\hbar \omega} \quad (3.18)$$

Où

α est le coefficient d'absorption ;

η est le rendement quantique ;

$I(d)$ est l'intensité à la profondeur d ;

$\hbar \omega$ est l'énergie photonique.

3.5 Optimisation des cellules photovoltaïques en silicium de première génération

La recherche et les techniques actuelles ont permis de réduire, parfois significativement, les pertes de rendement. La Figure 3.6 représente la coupe d'une cellule photovoltaïque en silicium qui comprend les optimisations industrielles les plus courantes :

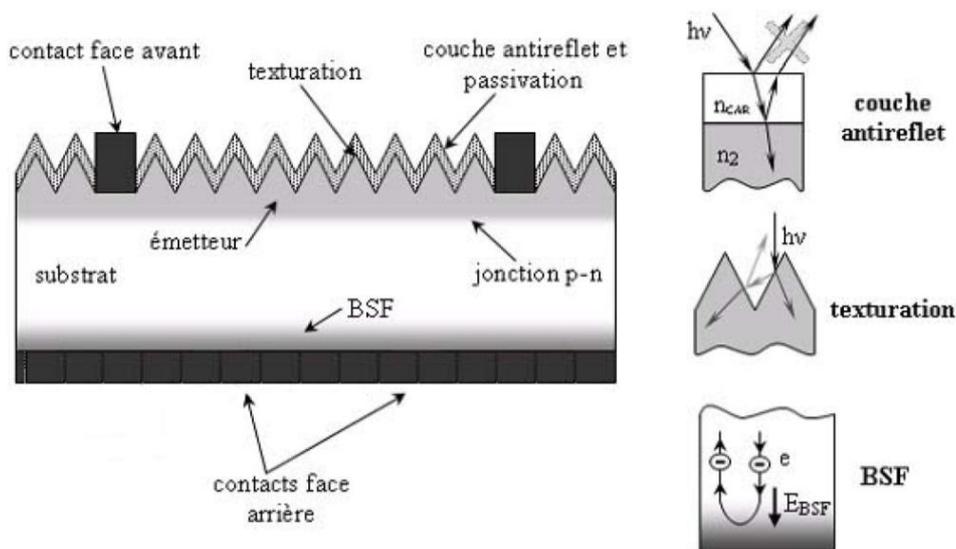


Figure 3.6 : Coupe d'une cellule photovoltaïque en silicium [12].

Pour toutes les simulations PC1D de cette étude, nous avons utilisé les paramètres typiques d'une cellule photovoltaïque standard en silicium multicristallin à bas coût :

- ✓ Une surface de captage = 100 cm^2 ;
- ✓ L'épaisseur de la cellule = $300 \text{ }\mu\text{m}$;
- ✓ Le dopage type p de la base = $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (base faiblement dopée) ;

- ✓ Le dopage type n de l'émetteur = $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x_j = 0,3 \text{ } \mu\text{m}$; erfc, cet émetteur est de faible épaisseur mais il est fortement dopé) ;
- ✓ La longueur de diffusion = $140 \text{ } \mu\text{m}$;
- ✓ La vitesse de recombinaison en surface avant $S_n = S_p = 10^6 \text{ cm.s}^{-1}$;
- ✓ La vitesse de recombinaison en surface arrière $S_n = S_p = 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$.

Ainsi, nous avons choisi les hypothèses suivantes :

- ✓ Les contacts sont entre l'émetteur et la base ;
- ✓ L'éclairage est la seule source d'excitation ;
- ✓ La face avant de type n ;
- ✓ Illumination AM1.5G ($0,1 \text{ W.cm}^{-2}$) ;
- ✓ La température est ambiante $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le profil de la densité du dopage de l'émetteur est représenté par la Figure 3.7 :

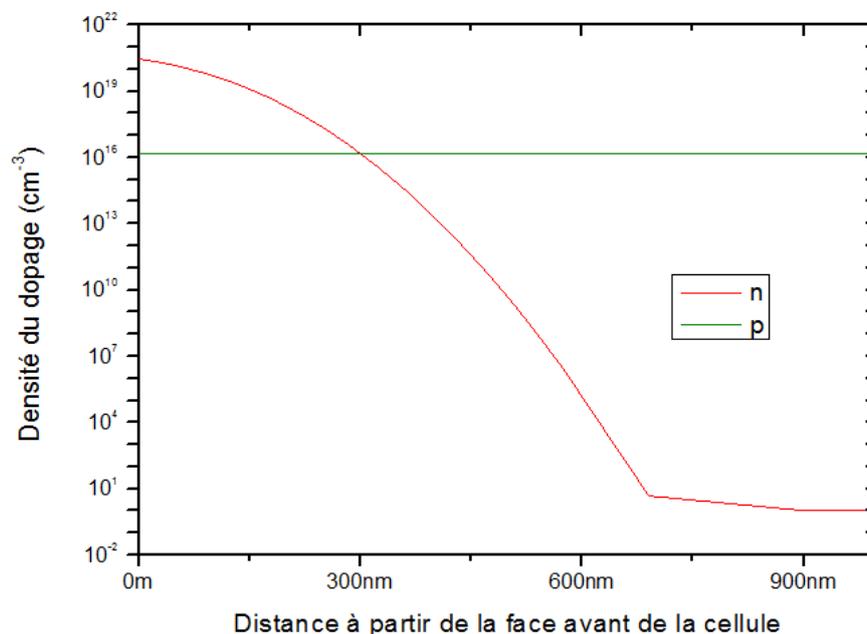


Figure 3.7 : Simulation du profil de la densité du dopage de l'émetteur.

L'épaisseur de la cellule est de $300 \text{ } \mu\text{m}$ mais seulement les quelques premiers μm constituant l'émetteur sont dopés n, le reste représente la base dopée p, et le tout constitue la jonction p-n.

3.5.1 Effet de la couche antireflet (CAR)

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la réflexion des photons incidents par le substrat de silicium est une source importante de pertes pour la conversion photovoltaïque, nous allons voir en quoi la couche antireflet (CAR) apporte une solution efficace à ce problème.

Le nitrure de silicium s'est imposé comme CAR notamment grâce à sa faible absorption et à ses propriétés optiques ajustables. Son rôle 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 (ce qui est le cas) pour que les deux ondes puissent interférer et que la résultante soit nulle. Dans ce cas, l'onde incidente est intégralement transmise (Figure 3.6).

L'optimisation de la réflectivité va même plus loin puisque généralement l'absorption de la couche antireflet (et de l'encapsulant) n'est jamais complètement nulle surtout dans les faibles longueurs d'onde.

Il faut alors distinguer l'optimisation de la réflectivité et l'optimisation de la transmission des photons dans la cellule qui peut être déterminée en optimisant le courant de court circuit de la cellule.

Nous allons illustrer cela en étudiant les deux conditions d'application de la CAR, à savoir le cas où la cellule est directement en contact avec l'air et celui où elle est encapsulée sous une plaque de verre.

3.5.1.1 Cas où le milieu extérieur est l'air (cellule non encapsulée - $n_0 = 1$)

Nous étudions à présent l'impact de la CAR sur les performances de cette cellule photovoltaïque standard, et notamment le courant de court-circuit.

Nous utiliserons tout au long de ce manuscrit l'indice de réfraction n donné à la longueur d'onde de 600 nm car c'est autour de cette valeur que la réflectivité de la cellule photovoltaïque doit être minimale. En effet, cette longueur d'onde correspond à l'émission maximale du soleil pondérée par une pénétration acceptable des photons au sein du silicium.

Nous allons d'abord considérer le cas où le milieu extérieur est l'air (cellule non encapsulée). Nous avons donc $n_0 = n_{\text{air}} = 1$ et $n_{\text{Si}} = 3,95$ (pour $\lambda = 600$ nm).

Les équations 1.26 et 1.27 nous donnent $n_{\text{CAR}} = 2$ et $d_{\text{CAR}} = 75$ nm. Pour de telles couches ($n_{\text{CAR}} = 2$), nous pouvons négliger l'absorption.

La Figure 3.8 permet d'observer l'effet de cette CAR d'épaisseur 75 nm sur la réflectivité de la cellule nue.

Ainsi, la réflectivité effective, définie par l'équation 1.21, diminue considérablement avec l'ajout de la CAR.

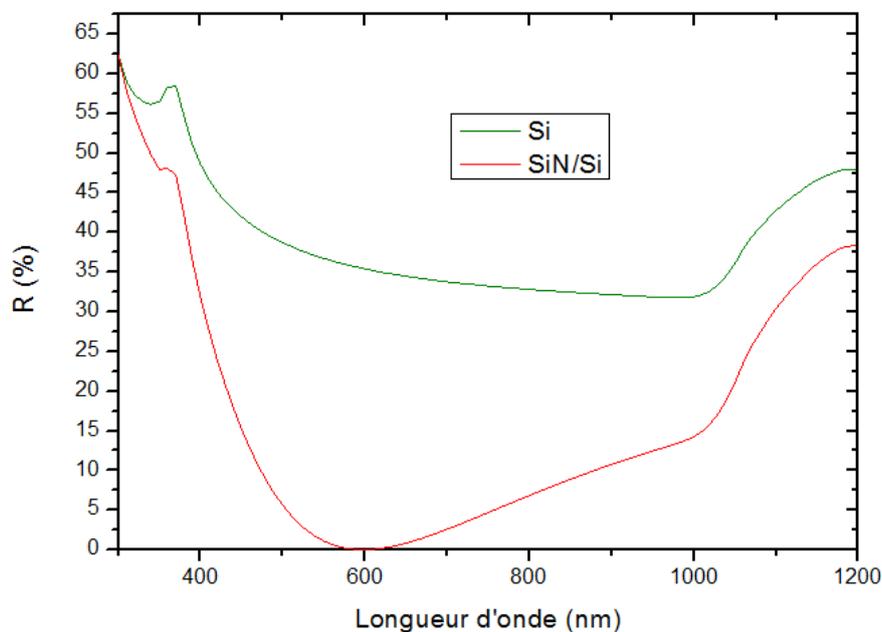


Figure 3.8 : Simulation de la réflectivité pour la cellule standard non encapsulée, recouverte ou non de SiN ($n[600 \text{ nm}] = 2$; $e = 75 \text{ nm}$).

Le choix de l'épaisseur d_{CAR} va déterminer la longueur d'onde à laquelle l'annulation de la réflexion aura lieu.

Le Tableau 3.1 présente les résultats de simulation de courant de court-circuit I_{cc} , de la tension de circuit-ouvert V_{oc} et du rendement électrique pour différentes épaisseurs de CAR. Les valeurs correspondant au rendement quantique interne (IQE – $R=0$) et à la cellule sans CAR (Si), ainsi que les longueurs d'ondes correspondant au minimum de réflectivité $R(\lambda)$ sont également indiquées.

Tableau 3.1 : Résultats photovoltaïques.

	e (nm)	min R(λ) (nm)	I _{cc} (A)	V _{oc} (V)	η (%)
SiN (n[600 nm]=2)	70	560	3,197	0,5979	13,85
	71	570	3,201	0,5979	13,86
	72	575	3,204	0,5980	13,88
	73	585	3,207	0,5980	13,89
	74	590	3,209	0,5980	13,90
	75	600	3,210	0,5980	13,90
	76	610	3,210	0,5980	13,90
	77	615	3,210	0,5980	13,90
	78	625	3,209	0,5980	13,89
	79	630	3,207	0,5980	13,89
	80	640	3,205	0,5980	13,88
IQE			3,454	0,6000	14,86
Si			2,235	0,5881	9,531

Les résultats trouvés montrent qu'une augmentation de l'épaisseur du SiN entraîne un déplacement du minimum de réflectivité vers les grandes longueurs d'ondes.

Aussi, les résultats de simulation de courant de court-circuit montrent que les meilleures performances sont obtenues pour des épaisseurs de CAR allant de 75 nm à 77 nm, correspondant à des longueurs d'ondes situées autour de 600 nm. Cela peut être attribué à une pénétration acceptable des photons au sein de la cellule, et donc à une génération de porteurs minoritaires plus loin de l'émetteur fortement recombinant.

Toutefois, cette amélioration impacte légèrement la tension de circuit ouvert V_{oc}.

Les Figures 3.9 et 3.10 présentent respectivement les résultats de simulation de réflectivité et du rendement quantique externe pour différentes épaisseurs de CAR.

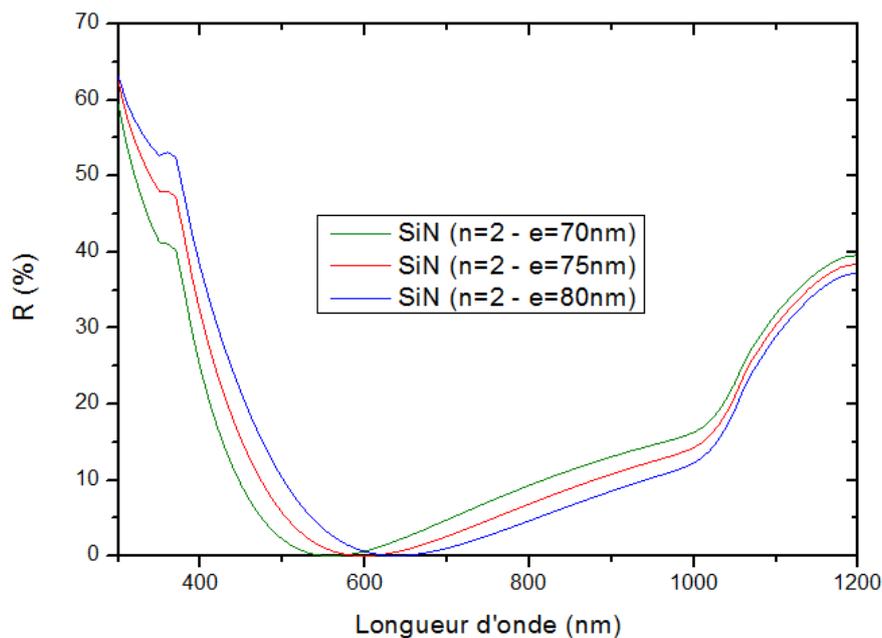


Figure 3.9 : Simulation de la réflectivité pour différentes épaisseurs du SiN ($n[600 \text{ nm}]=2$).

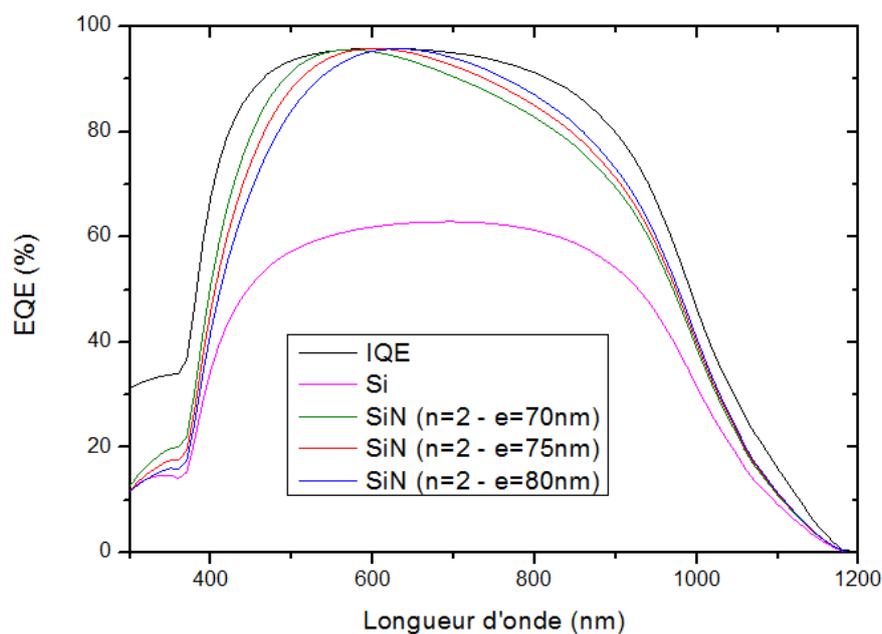


Figure 3.10 : Simulation du rendement quantique externe pour différentes épaisseurs du SiN ($n[600 \text{ nm}]=2$).

3.5.1.2 Cas industriel (cellule encapsulée)

Nous considérons maintenant le cas industriel où la cellule photovoltaïque standard est recouverte, habituellement, d'un polymère EVA (Éthylène - Vinyle - Acétate) et d'une plaque de verre faisant la taille du module.

L'EVA et le verre ont des indices de réfraction proches de 1,46. Dans ce cas, nous avons $n_0 = n_{\text{EVA-verre}} = 1,46$ et toujours $n_{\text{Si}} = 3,95$ (pour $\lambda = 600$ nm).

Les équations précédentes donnent alors $n_{\text{CAR}} = 2,4$ et $d_{\text{CAR}} = 62,5$ nm.

L'indice de réfraction du SiN peut être ajusté et donc le dépôt d'une couche antireflet est possible avec le même matériau aussi bien pour une cellule nue qu'une cellule encapsulée.

La Figure 3.11 permet d'observer l'impact de cette CAR ($n_{\text{CAR}} = 2,4$ et $d_{\text{CAR}} = 62,5$ nm) sur la réflectivité de la cellule encapsulée, dont le minimum reste toujours proche de zéro.

Cependant, l'amélioration de la réflectivité apportée par cet indice élevé peut être atténuée par l'augmentation de l'absorption au sein de la couche antireflet des photons de grandes énergies du rayonnement incident.

Il est ainsi plus judicieux de considérer non pas le coefficient de réflexion mais plutôt celui de transmission (équation 1.28).

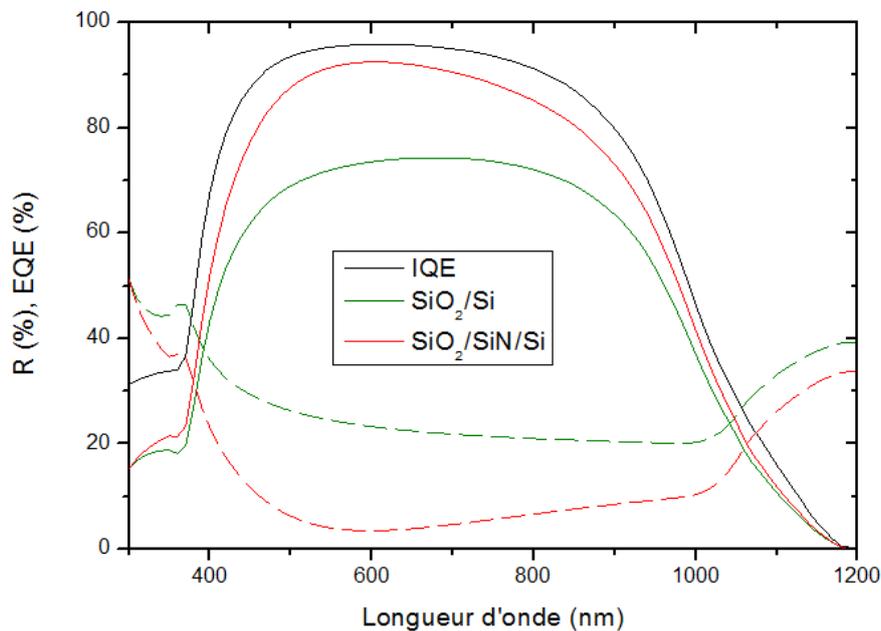


Figure 3.11 : Simulation de la réflectivité et du rendement quantique externe pour la cellule standard encapsulée, recouverte ou non de SiN ($n[600 \text{ nm}] = 2,4$; $e = 62,5$ nm). Le rendement quantique externe est représenté en trait plein et la réflectivité en trait discontinu.

Le Tableau 3.2 présente les principaux résultats de cette simulation. Les valeurs correspondant au rendement quantique interne (IQE – $R=0$) sont également indiquées.

Tableau 3.2 : Résultats photovoltaïques.

	I _{cc} (A)	V _{oc} (V)	η (%)
Cellule encapsulée, non recouverte de SiN	2,650	0,5928	11,43
Cellule encapsulée, recouverte de SiN (n[600 nm]=2,4 ; e=62,5 nm)	3,209	0,5980	13,90
IQE	3,454	0,6000	14,86

Dans ce travail de simulation, l'absorption au sein de la CAR n'a pas été prise en compte. Si la couche de SiN d'indice de réfraction $n = 2,4$ permet d'obtenir la plus faible réflectivité effective, elle ne conduit pas au résultat photovoltaïque optimal. Un compromis reste donc à faire entre la minimisation de la réflectivité et celle de l'absorption au sein de la CAR.

3.5.2 Effet de la texturisation

La texturisation est utilisée pour diminuer davantage la réflectivité de la surface de la cellule. La Figure 3.12 illustre l'influence de la texturisation (pyramides : angle 57,3°) sur la réflectivité et le rendement quantique externe pour la cellule standard non encapsulée, recouverte ou non de SiN ($n[600 \text{ nm}] = 2$; $e = 75 \text{ nm}$).

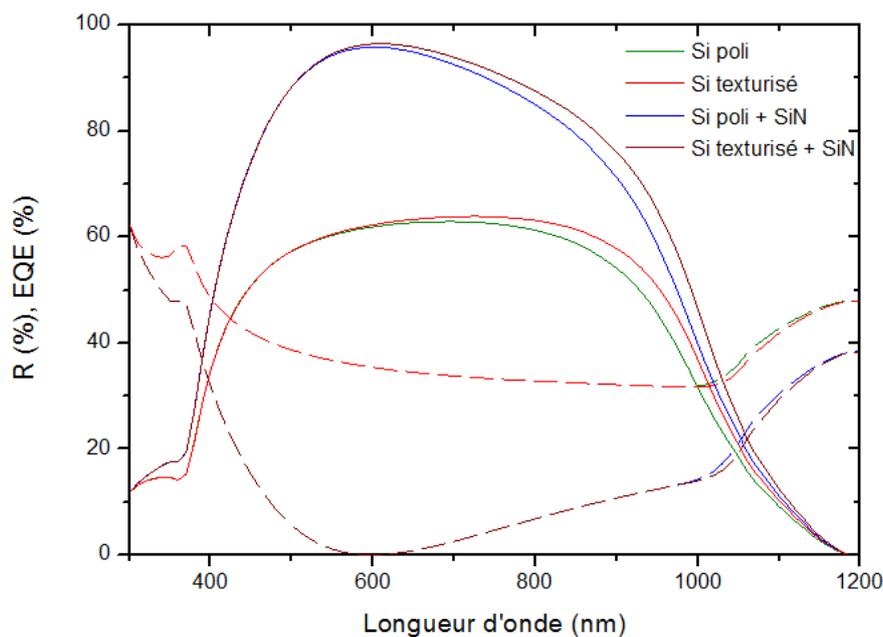


Figure 3.12 : Simulation de la réflectivité et du rendement quantique externe pour la cellule nue ayant subi ou non l'opération de texturisation, avec ou sans SiN ($n[600 \text{ nm}] = 2$; $e = 75 \text{ nm}$). Le rendement quantique externe est représenté en trait plein et la réflectivité en trait discontinu.

Le Tableau 3.3 précise les résultats de cette simulation. Nous avons remarqué une légère amélioration de la puissance maximale pour cette cellule de 100 cm^2 . Cet effet serait surtout très bénéfique dans le cas d'une surface de captage beaucoup plus importante.

Tableau 3.3 : Résultats photovoltaïques.

Structures	I_{cc} (A)	V_{oc} (V)	η (%)
Si poli	2,235	0,5881	9,531
Si texturisé	2,305	0,5819	9,675
Si poli + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm)	3,210	0,5980	13,90
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm)	3,304	0,5918	14,05

La simulation a montré que la texturisation a un faible impact sur la courbe de réflectivité pour $\lambda > 1000 \text{ nm}$, limitant ainsi la réflexion des photons de faible énergie sur la face arrière du substrat de la cellule (interface Si/Air). En outre, nous n'avons remarqué aucune influence de la texturisation sur la réflectivité de la face avant de la cellule contrairement aux études expérimentales. Ce désaccord est expliqué par le fait que le PC1D ne tient pas compte de cet effet. D'autre part, l'influence de cette texturisation sur la réponse spectrale est nettement visible sur la Figure 3.13. Une amélioration du rendement quantique interne aux grandes longueurs d'ondes est observée du fait de l'absorption des photons de faibles énergies.

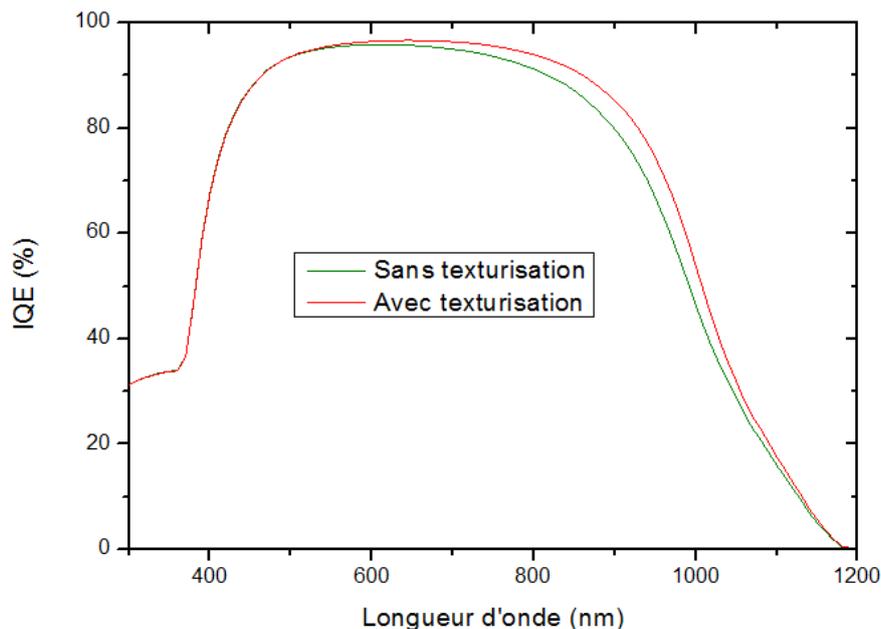


Figure 3.13 : Simulation du rendement quantique interne pour la cellule nue ayant subi ou non l'opération de texturisation.

3.5.3 Développement de multicouches antireflet (MCAR)

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.5.1, la simple couche antireflet minimise la réflectivité pour une longueur d'onde donnée. La réflectivité dépend de la longueur d'onde et ne peut pas être nulle sur l'ensemble du spectre. La texturisation du substrat est une voie privilégiée pour diminuer encore la réflectivité [13] mais elle est technologiquement plus lourde que le dépôt d'une couche antireflet et nécessite une chimie importante lorsqu'elle est réalisée par voie humide (ce qui est majoritairement le cas).

Bien que des méthodes de texturisation alternatives à la voie chimique soient en cours de développement, l'utilisation d'une multicouche antireflet reste une voie simple à étudier puisqu'elle ne demande pas d'équipement supplémentaire à celui déjà existant. Il suffit juste de disposer des gaz précurseurs adéquats pour déposer le matériau d'indice et d'épaisseur souhaités. Ainsi, le développement de multicouches antireflet permettrait d'obtenir des conditions de réflectivité nulle pour plusieurs longueurs d'onde entraînant une réflectivité effective plus faible.

Durant sa thèse, Jean François Lelièvre a développé un programme de simulation sous Matlab pour chercher à minimiser la réflectivité des cellules en silicium multicristallin grâce à des multicouches antireflet [2].

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des simulations de doubles couches antireflet (DCAR). Les principaux résultats de cette simulation pour des cellules non encapsulées sont rappelés dans le Tableau 3.4. Les indices optiques des couches ont été déterminés par des mesures ellipsométriques et la transmission des couches antireflet a été calculée à l'aide du logiciel IMD [14]. Le coefficient de transmission obtenu a ensuite été utilisé pour simuler le rendement quantique externe grâce au logiciel PC1D. Les paramètres du substrat utilisés sont rappelés ci-dessous :

- ✓ Epaisseur de 300 μm ;
- ✓ Base de type p (2,5 $\Omega\cdot\text{cm}$) ;
- ✓ Longueur de diffusion $L_D = 140 \mu\text{m}$;
- ✓ Emetteur n^+ ($3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $x_j = 0,3 \mu\text{m}$; fonction erfc) ;
- ✓ Vitesse de recombinaison en surface avant $S_n = S_p = 5000 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$;

- ✓ Vitesse de recombinaison en surface arrière $S_n = S_p = 1000 \text{ cm.s}^{-1}$;
- ✓ Les simulations ont toutes été réalisées sous une illumination de AM1.5G.

Tableau 3.4 : Résultats de simulation de réflectivité (IMD) et de courant de court-circuit (PC1D) pour différentes doubles couches antireflet dans le cas d'une cellule non encapsulée. Les indices de réfraction sont donnés pour une longueur d'onde de 605 nm [2].

CAR	n₁ (e₁ nm)	n₂ (e₂ nm)	R_{eff} (%)	J_{cc} (mA.cm⁻²)
SCAR	2,03 (73)	/	10,2	33,27
a21	1,58 (95)	2,50 (60)	4,2	33,35
a24	1,46 (102)	2,08 (62)	6,5	33,93
a25	1,46 (55)	2,10 (50)	6,9	33,97
a26	1,55 (50)	2,16 (47)	7,0	33,95

Les résultats ont mis en évidence l'influence de l'absorption des couches antireflet selon les empilements choisis : La minimisation de la réflectivité ne correspond pas à un courant de court-circuit plus important. Ainsi, malgré des réflectivités plus élevées, les meilleurs résultats ont été obtenus pour des empilements faiblement absorbants c'est à dire avec des nitrures de silicium riches en azote et donc d'indices de réfraction relativement faibles.

En résumé, la réalisation de multicouches antireflet nécessite un large panel d'indice de réfraction compris entre celui de l'air ($n = 1$) ou du verre ($n = 1,46$) et celui du silicium (proche de 4) que le SiN seul ne peut assurer d'où le besoin de le combiner avec un autre matériau d'indice adapté.

Nous avons procédé à une série de simulations afin de mesurer l'impact des meilleures DCAR sur la conversion photovoltaïque de notre cellule standard, en considérant les cas où elle est encapsulée ou non. Pour compléter l'intervalle existant entre l'oxyde de silicium (SiO₂ à 1,46) et le SiN, le choix s'est porté sur l'oxynitrure de silicium hydrogéné.

3.5.3.1 Cellule non encapsulée ($n_0 = 1$)

Les empilements (a25 et a26) conduisent à des profils de réflectivité en « U » (Figure 3.14) alors que les autres combinaisons (a21 et a24) donnent des profils en « W » (Figure 3.15). Néanmoins, ces dernières permettent de réduire la réflectivité globale puisqu'elles présentent deux minimas locaux de part et d'autre de la longueur d'onde centrale ($\lambda_0 = 600 \text{ nm}$).

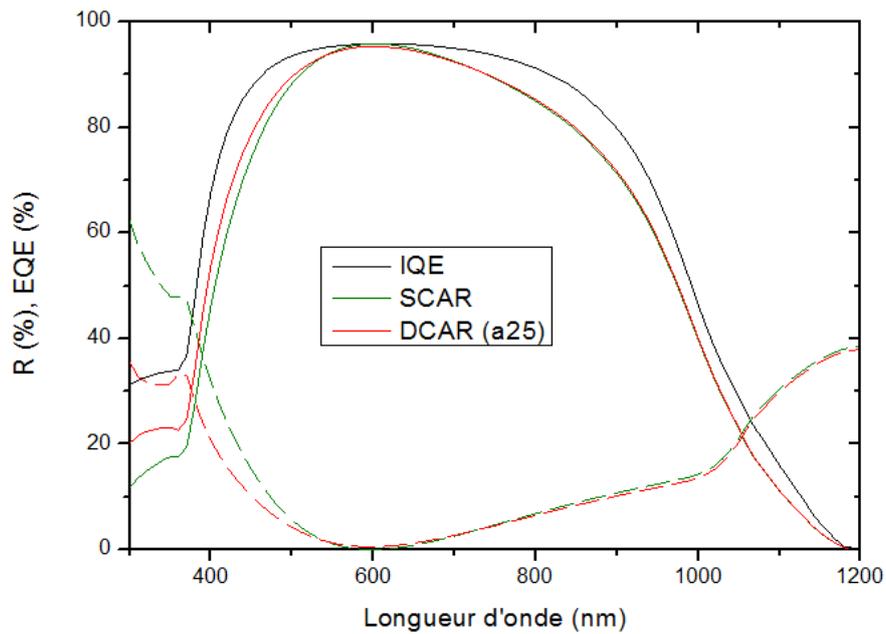


Figure 3.14 Profil de double couche (a25) en « U ». Le rendement quantique externe est représenté en trait plein et la réflectivité en trait discontinu.

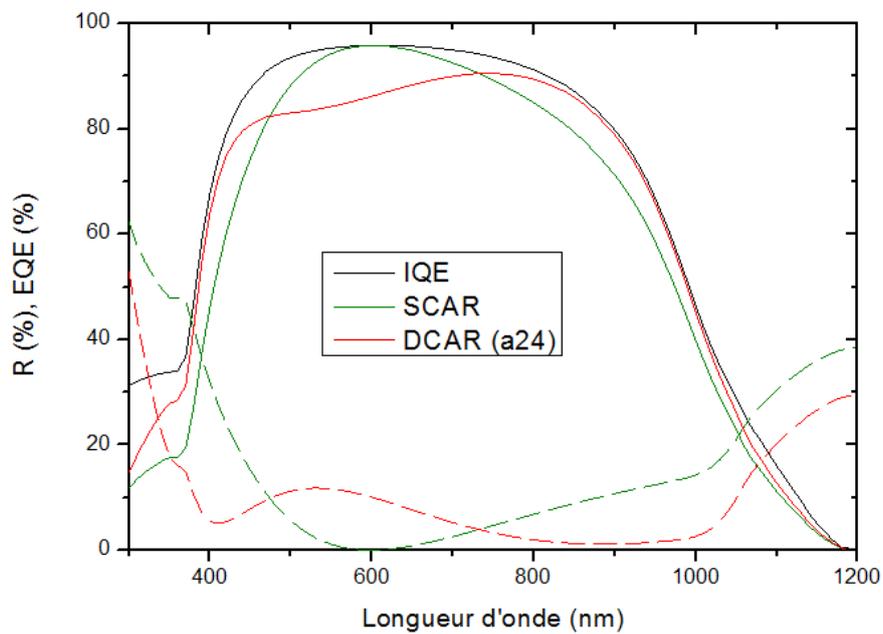


Figure 3.15 Profil de doubles couches (a24) en « W ». Le rendement quantique externe est représenté en trait plein et la réflectivité en trait discontinu.

Le Tableau 3.5 donne les résultats photovoltaïques de ces simulations. Un gain en courant est bien visible pour les deux DCAR par rapport à la simple couche antireflet (SCAR). Celles-ci conduisent à des courants de court-circuit très similaires. L'amélioration de ce der-

nier paramètre pour la DCAR (a24) est due à une amélioration du rendement quantique externe à la fois pour les faibles et les fortes énergies de photons incidents. Néanmoins, les performances sont altérées pour les longueurs d'ondes centrales. L'amélioration du courant de court-circuit obtenu grâce à la DCAR (a25) est principalement due à une meilleure transmission des photons de fortes énergies.

Tableau 3.5 : Résultats photovoltaïques.

CAR	n_1 (e1 nm)	n_2 (e2 nm)	I_{cc} (A)	V_{oc} (V)	η (%)
SCAR	2 (75)	/	3,210	0,5980	13,90
a24	1,46 (102)	2,08 (62)	3,246	0,5983	14,04
a25	1,46 (55)	2,10 (50)	3,243	0,5983	14,03

3.5.3.2 Cellule encapsulée ($n_0 = 1,46$)

Pour une cellule encapsulée, J-F Lelièvre a montré que le gain en courant n'est que de 0,5 % ce qui ne justifie pas l'application d'une DCAR à cause de l'ajout d'une étape supplémentaire au procédé (dépôt de la couche de SiON) et de la modification du profil de cuisson des contacts (Tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Résultats de simulation de réflectivité (IMD) et de courant de court-circuit (PCID) pour différentes doubles couches antireflet dans le cas d'une cellule encapsulée. Les indices de réfraction sont donnés pour une longueur d'onde de 605 nm [2].

CAR	n_1 (e1 nm)	n_2 (e2 nm)	R_{eff} (%)	J_{cc} (mA.cm ⁻²)
SCAR	2,16 (68)	/	6,5	34,19
e21	2,03 (74)	2,83 (53)	2,2	33,09
e23	1,71 (88)	2,83 (53)	2,7	33,03
e24	2,03 (50)	2,83 (35)	2,0	33,68
e25	1,61 (60)	2,36 (56)	3,6	34,17
e26	1,61 (69)	2,24 (61)	4,6	34,35

Les résultats de nos simulations montrent qu'il semble difficile de pouvoir améliorer significativement les performances de la cellule lorsqu'elle est encapsulée (Tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Résultats photovoltaïques.

CAR	n ₁ (e ₁ nm)	n ₂ (e ₂ nm)	I _{cc} (A)	V _{oc} (V)	η (%)
SCAR	2,4 (62,5)	/	3,209	0,5980	13,90
e25	1,61 (60)	2,36 (56)	3,227	0,5982	13,97
e26	1,61 (69)	2,24 (61)	3,207	0,5980	13,89

Les deux combinaisons de couches e26 (Figure 3.16) et e25 (Figure 3.17) permettent d'égaliser, voire de dépasser légèrement le courant de court-circuit généré dans le cas d'une SCAR. Néanmoins, l'amélioration reste trop faible pour justifier une modification du procédé d'élaboration des cellules photovoltaïques industrielles.

De plus, une surface homogène est nécessaire au développement de DCAR car le contrôle de l'épaisseur est alors primordial.

De manière à optimiser les pertes optiques, il serait donc plus judicieux d'utiliser la texturisation qui aurait un impact beaucoup plus important.

Il convient de préciser encore que, pour toutes les simulations que nous avons effectuées, l'absorption de la couche antireflet (et de l'encapsulant) a été négligée. En réalité, celle-ci n'est jamais complètement nulle surtout dans les faibles longueurs d'ondes.

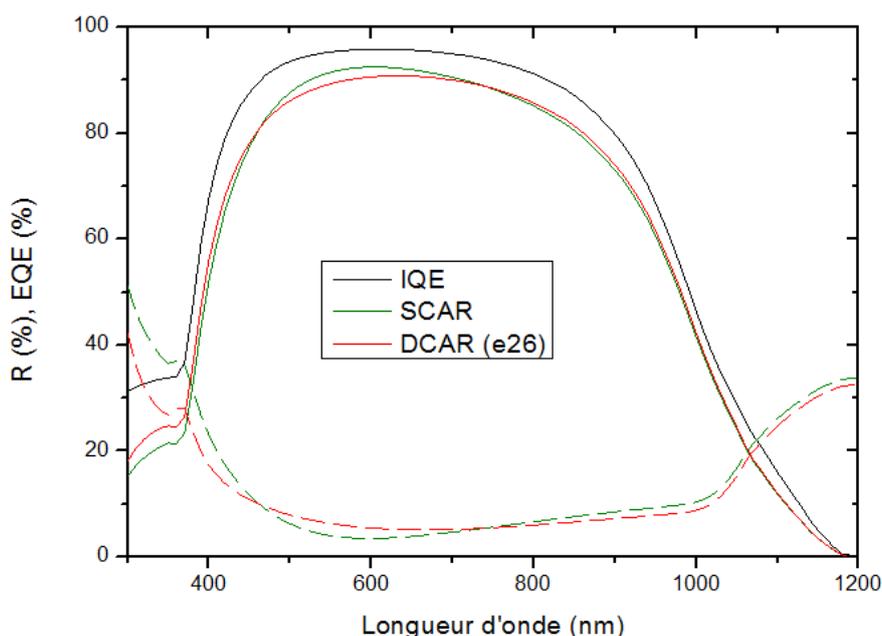


Figure 3.16 : Profil de double couche (e26) en « U ». Le rendement quantique externe est représenté en trait plein et la réflectivité en trait discontinu.

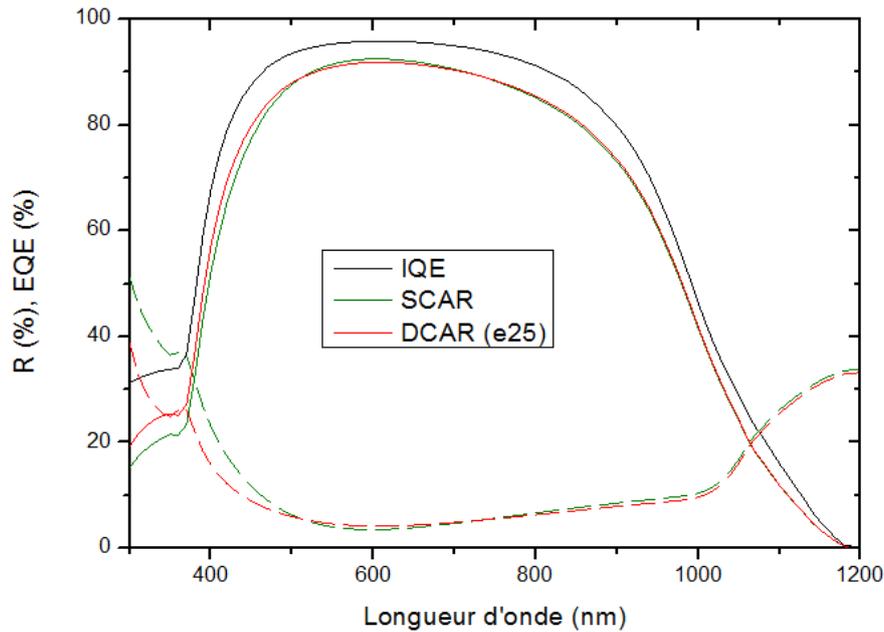


Figure 3.17 : Profil de double couche (e25) en « U ». Le rendement quantique externe est représenté en trait plein et la réflectivité en trait discontinu.

3.5.4 Effet de la passivation

Le SiN n'est pas seulement un bon candidat pour une couche antireflet, c'est également un excellent matériau pour passiver la cellule photovoltaïque en surface et en profondeur grâce à la diffusion de l'hydrogène qu'il contient lors du recuit des contacts. Cet hydrogène comble les lacunes présentes dans le silicium à l'origine de la recombinaison d'une partie des porteurs de charge [15] en surface et en volume.

La surface des cellules est une source de recombinaison importante à cause des nombreux défauts cristallins présents liés à la discontinuité du cristal. Le SiN permet de passiver une grande partie de ces défauts puisqu'il combine les deux effets de passivation que nous avons introduits dans le chapitre 1. Nous nous attacherons ici en particulier au processus de passivation par effet de champ en évaluant l'effet des charges positives présentes dans le SiN sur les performances de la cellule photovoltaïque conventionnelle. Nous examinerons, de plus, l'impact de la réalisation du contact arrière à base d'aluminium.

3.5.4.1 Effet de charges fixes Q_f

La présence de charges fixes positives Q_f liées aux défauts structuraux du SiN entraîne l'existence d'un potentiel de surface et une courbure de bande au sein du silicium. Les charges positives présentes dans le SiN permettent de réduire la concentration des trous en surface et donc d'y diminuer le taux de recombinaison. Les valeurs de Q_f peuvent être assez

élevées par rapport à l'oxyde thermique, de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} , ce qui permet d'obtenir une passivation par effet de champ plus efficace [2].

Une modélisation sur le logiciel PC1D permet aussi d'observer le phénomène à l'interface SiN/Si de la cellule étudiée (Figure 3.18).

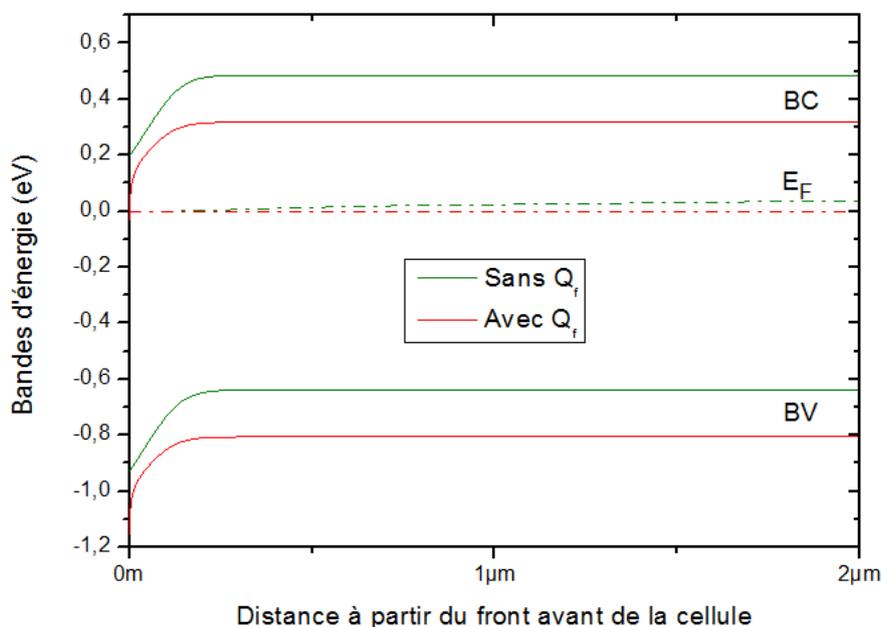


Figure 3.18 : Diagramme de bandes à l'interface SiN/Si pour la cellule standard étudiée (non encapsulée), illustrant l'effet de charges fixes Q_f .

Nous pouvons également noter que l'état de surface du substrat a une influence (Tableau 3.8) : la surface micro-rugueuse fait apparaître plus d'états d'interface et le mécanisme de passivation par effet de champ a, dans ce cas, une plus grande importance.

Tableau 3.8 : Résultats photovoltaïques.

Structures	I_{cc} (A)	V_{oc} (V)	η (%)
Si poli + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm)	3,210	0,5980	13,90
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm)	3,304	0,5918	14,05
Si poli + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm) + Q_f	3,251	0,6011	14,14
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm) + Q_f	3,345	0,5961	14,33

Ainsi, nous obtenons une plus faible recombinaison en surface avant (comme le montre la Figure 3.19) et une meilleure collecte des porteurs minoritaires aux faibles longueurs d'ondes et donc un courant de court-circuit plus important (Figure 3.20).

Néanmoins, La passivation par effet de champ de cette région n'est pas efficace du fait du dopage important de l'émetteur. La longueur de diffusion des trous y est donc fortement réduite.

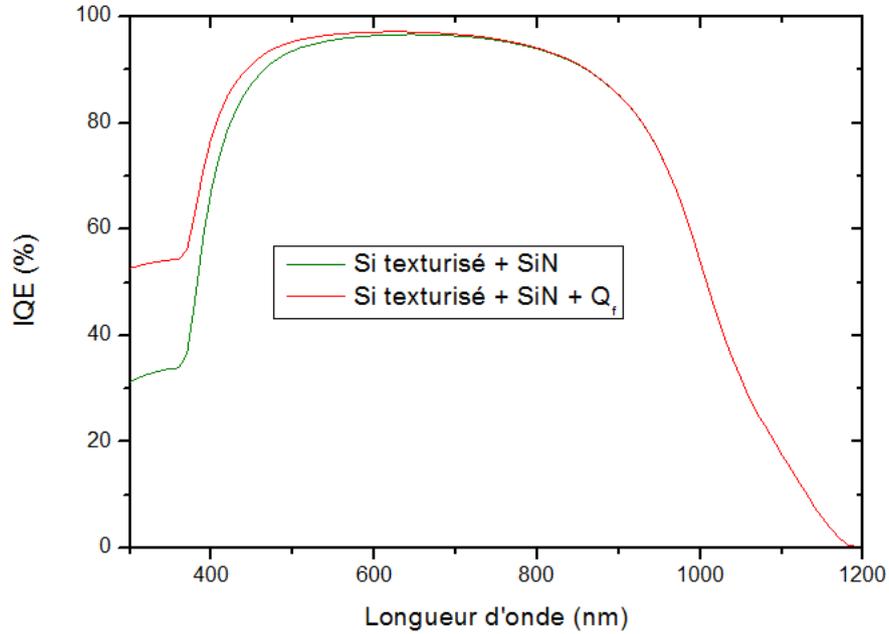


Figure 3.19 : Simulation du rendement quantique interne pour la cellule standard étudiée (non encapsulée), ayant subi l'opération de texturisation, avec ou sans Q_f .

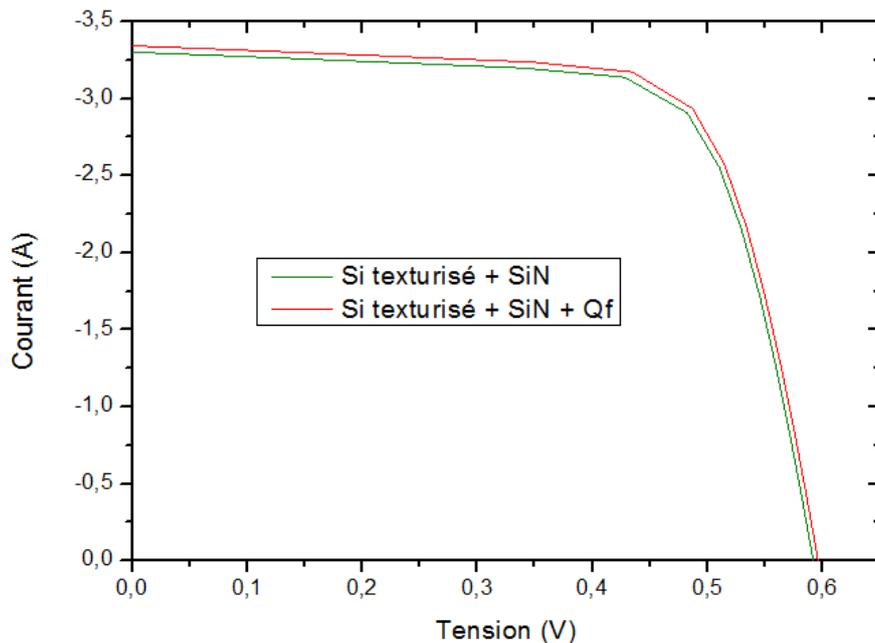


Figure 3.20 : Caractéristiques I-V sous éclairage de la cellule standard étudiée (non encapsulée), ayant subi l'opération de texturisation, avec ou sans Q_f .

De manière à conforter les conclusions, l'effet d'une double couche de nitrure de silicium riche en charges fixes positives a été évalué. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Résultats photovoltaïques.

Structures	I_{cc} (A)	V_{oc} (V)	η (%)
a24	3,246	0,5983	14,04
a24 + Q_f	3,295	0,6015	14,31

Ces résultats nous permettent ainsi de mettre en évidence l'impact de charges fixes Q_f sur les performances de notre cellule photovoltaïque. Cet effet est clairement visible sur la Figure 3.21. Les caractéristiques I-V sous éclairage avec ou sans Q_f sont présentées sur la Figure 3.22.

Peu de porteurs photogénérés en surface avant participeront au courant en raison du dopage et donc du taux de recombinaison élevés. Cela explique en grande partie pourquoi l'amélioration relative du courant de court-circuit engendrée par les charges fixes Q_f est faible.

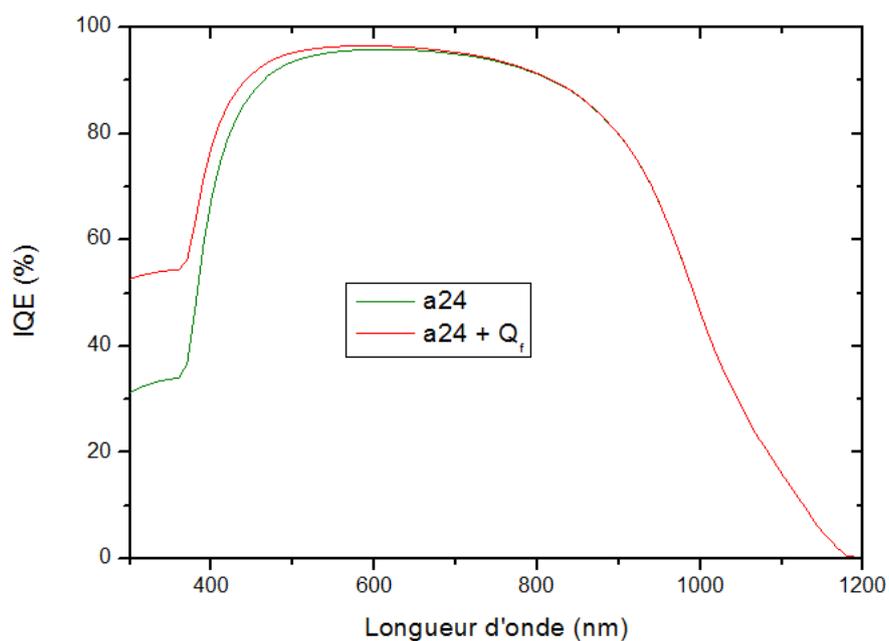


Figure 3.21 : Simulation du rendement quantique interne pour la cellule standard étudiée (non encapsulée), recouverte d'une DCAR (a24), avec ou sans Q_f .

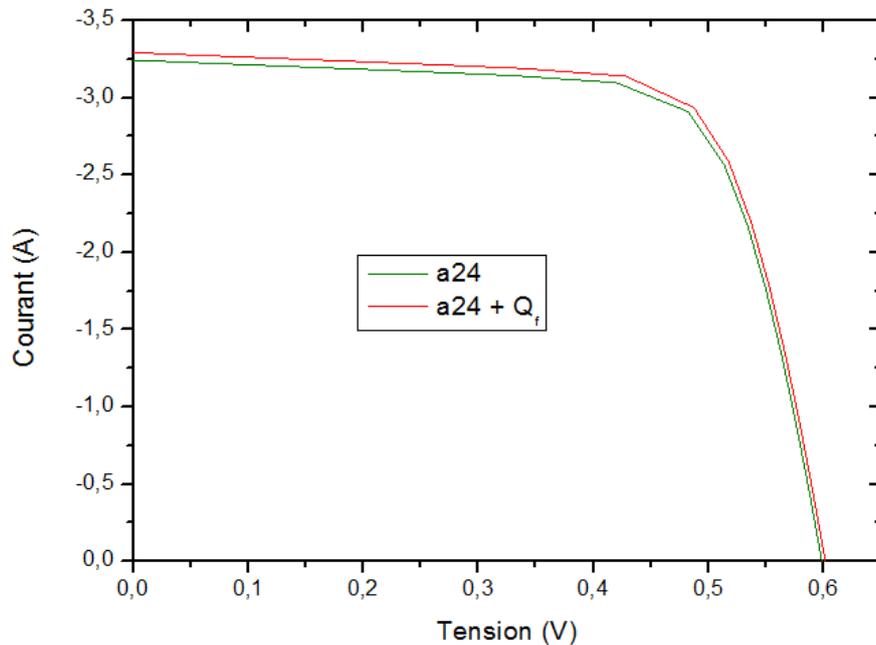


Figure 3.22 : Caractéristiques I-V sous éclairage de la cellule standard étudiée (non encapsulée), recouverte d'une DCAR (a24), avec ou sans Q_f .

3.5.4.2 Effet du champ de surface arrière (BSF)

Afin de réduire le taux de recombinaison sur la face arrière, la configuration à champ de surface arrière : Back Surface Field (BSF) a été proposée. Un BSF consiste en une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Cette zone a le même type de dopage que la base, conduisant à une structure p-p⁺. La barrière du potentiel entre les régions fortement et faiblement dopées conduit à un « confinement » des porteurs minoritaires dans la base, les maintenant éloignés du contact de la face arrière et de sa grande vitesse de recombinaison de surface. Pour le silicium de type p, les dopants les plus utilisés sont l'aluminium et le bore.

Le BSF le plus largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque consiste en une couche d'aluminium déposée sur la face arrière, suivie d'un traitement thermique conduisant à un alliage de silicium et d'aluminium. Le principe de la formation d'un tel BSF est schématisé sur la Figure 3.23. Quand le substrat de silicium recouvert d'une couche d'aluminium est porté à une température supérieure à celle de l'eutectique Al-Si (577 °C), un liquide de composition dépendante de la température est formé, mettant en jeu tout l'aluminium déposé et la quantité de silicium nécessaire. Lorsque le substrat est refroidi doucement, la concentration de silicium dans la phase liquide diminue, suivant le Liquidus du diagramme binaire Al-Si. Le silicium en excès est épitaxié à l'interface Si/liquide. La couche de silicium recristallisée est dopée à l'aluminium jusqu'à la solubilité limite propre à cette température. Quand la température eutectique est atteinte, le liquide restant (avec la composition de l'eutectique) est solidifié

sans croissance supplémentaire de silicium. En général, la largeur du BSF va de quelques micromètres à plus de 10 μm [2].

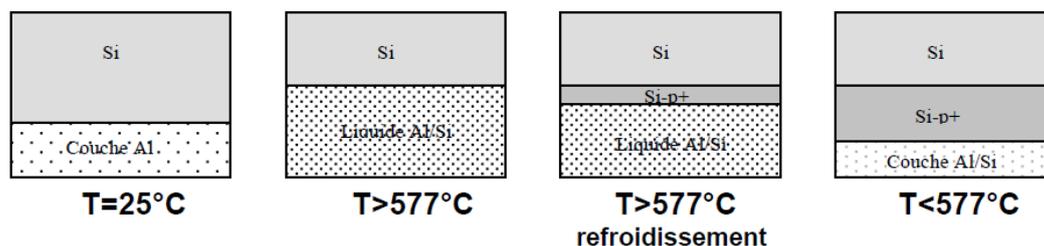


Figure 3.23 : Schéma du principe de formation du BSF en aluminium par alliage avec le silicium (les dimensions ne sont pas respectées) [2].

Un champ arrière a été prévu pour la cellule standard nue ayant subi l'opération de texturisation (Figure 3.24). Le Tableau 3.10 et les Figure 3.25 et 3.26 présentent les résultats.

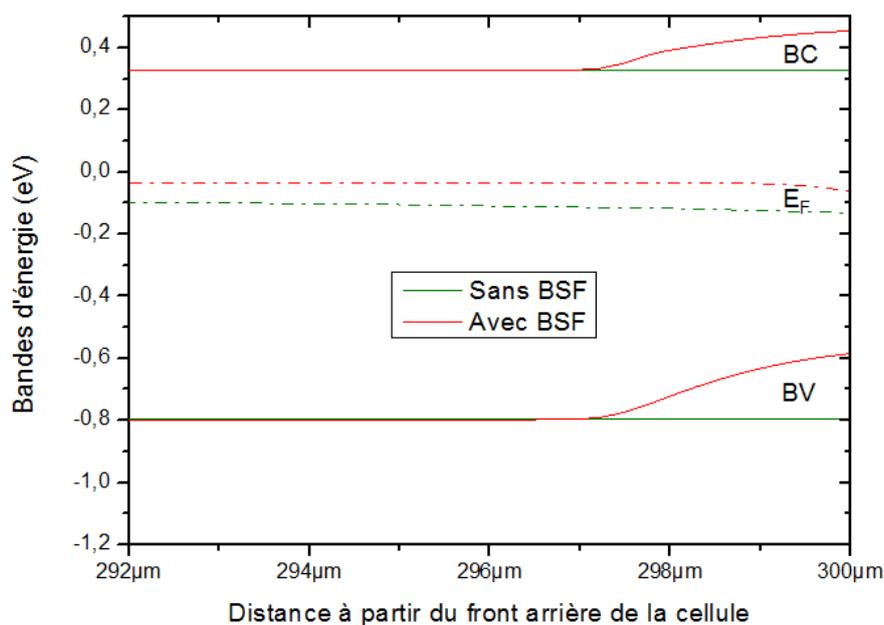


Figure 3.24 : Diagramme de bandes de la cellule standard étudiée (non encapsulée) ayant subi la texturisation, illustrant la passivation de la surface arrière par gradient de dopage du BSF.

Tableau 3.10 : Résultats photovoltaïques.

Structures	I_{cc} (A)	V_{oc} (V)	η (%)
Si poli + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm)	3,210	0,5980	13,90
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm)	3,304	0,5918	14,05
Si poli + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm) + BSF	3,245	0,5992	14,06
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm) + BSF	3,335	0,5927	14,19

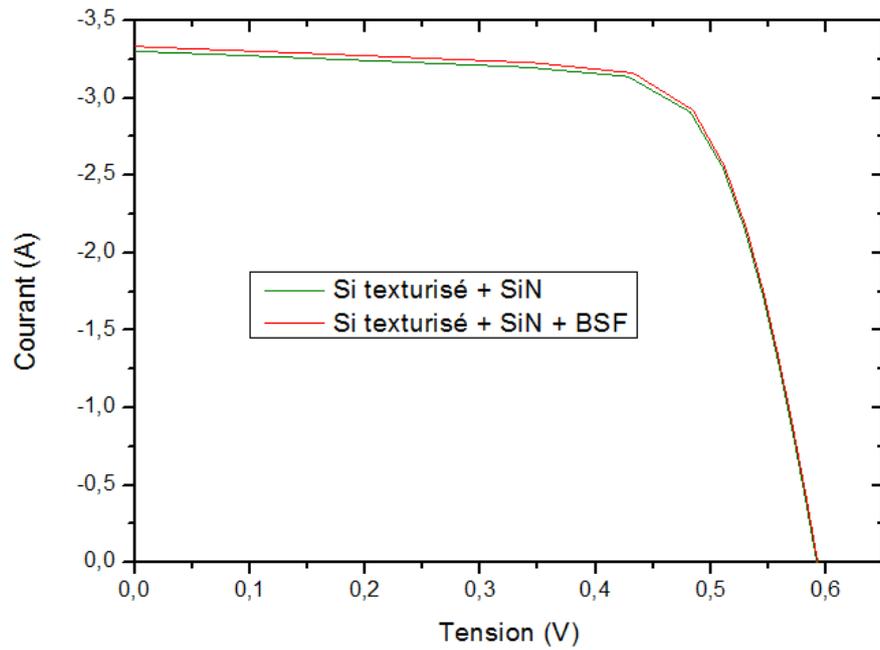


Figure 3.25 : Caractéristiques I-V sous éclairage de la cellule standard étudiée (non encapsulée), ayant subi l'opération de texturisation, avec ou sans BSF.

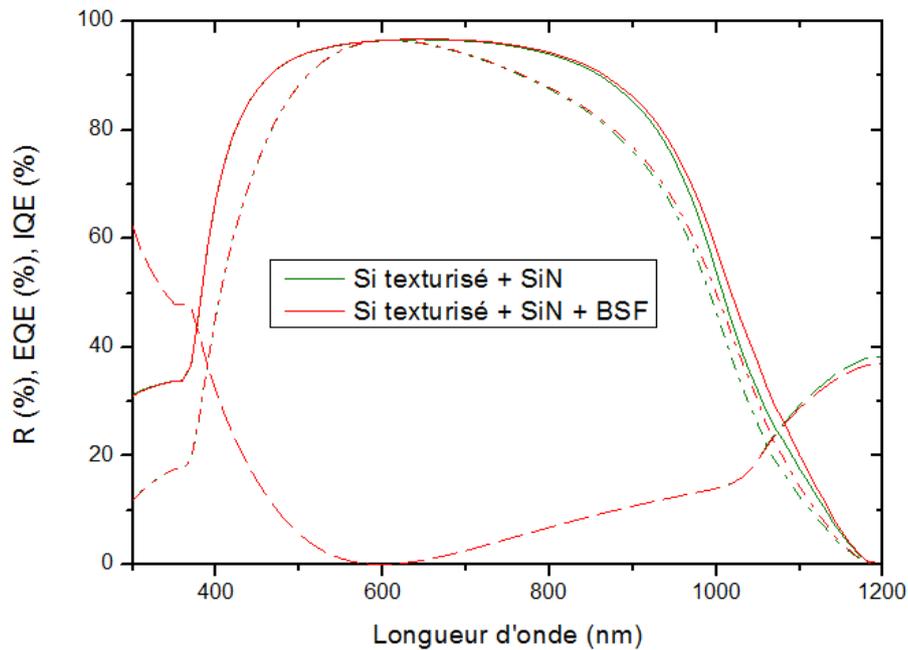


Figure 3.26 : Simulation de la réponse spectrale pour la cellule standard étudiée (non encapsulée), ayant subi l'opération de texturisation, avec ou sans BSF.

Le rendement quantique interne est représenté en trait plein, le rendement quantique externe en tiret-point et la réflectivité en trait discontinu.

Parallèlement, nous avons évalué l'effet du BSF dans le cas d'un empilement (a24). Le Tableau 3.11 et les Figure 3.27 et 3.28 présentent les résultats de cette simulation.

Tableau 3.11 : Résultats photovoltaïques.

Structures	I_{cc} (A)	V_{oc} (V)	η (%)
a24	3,246	0,5983	14,04
a24 + BSF	3,285	0,5995	14,22

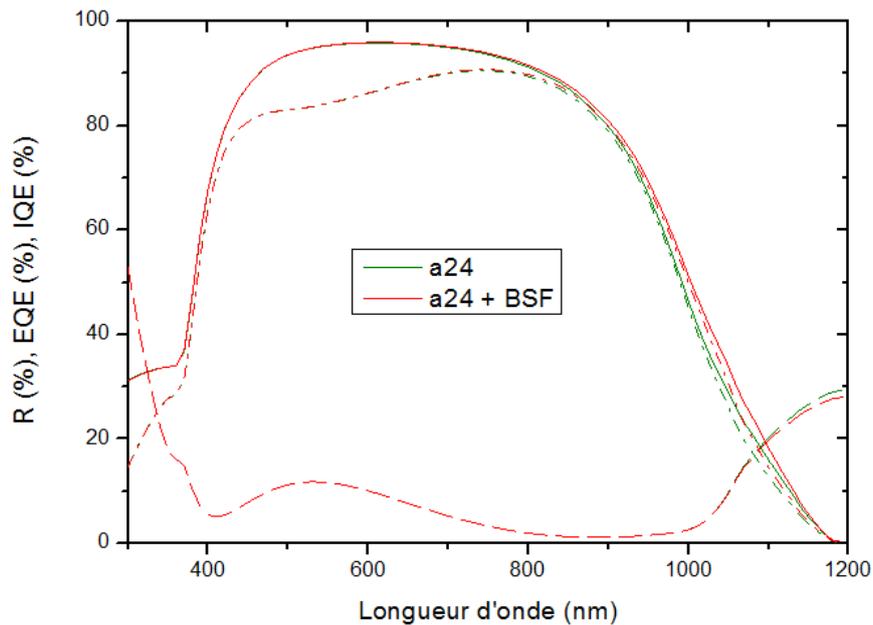


Figure 3.27 : Simulation de la réponse spectrale pour la cellule standard étudiée (non encapsulée), recouverte d'une DCAR (a24), avec ou sans BSF. Le rendement quantique interne est représenté en trait plein, le rendement quantique externe en tiret-point et la réflectivité en trait discontinu.

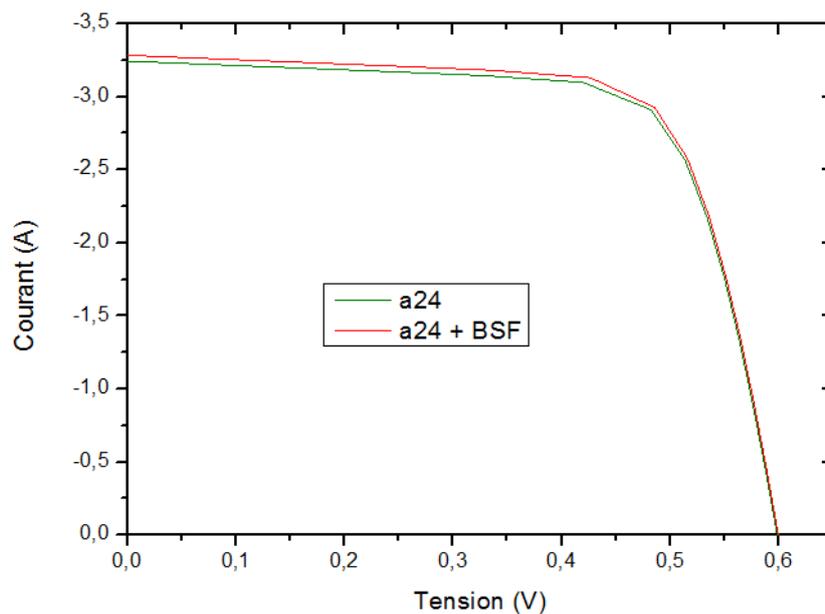


Figure 3.28 : Caractéristiques I-V sous éclairage de la cellule standard étudiée (non encapsulée), recouverte d'une DCAR (a24), avec ou sans BSF.

Ainsi, l'adjonction d'un BSF a contribué à augmenter aussi bien le courant de court-circuit que la tension en circuit ouvert, par diminution de la recombinaison des porteurs minoritaires au contact arrière. Le BSF optimal est obtenu pour une concentration en surface de $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une épaisseur de 3 μm .

3.5.5 Vers les cellules photovoltaïques à conversion de photons

En plus de ses propriétés optiques et passivantes très intéressantes pour les cellules photovoltaïques en silicium, le nitrure de silicium pourrait jouer un rôle important dans le développement de concepts innovants, dits de 3^{ème} génération, permettant d'atteindre des rendements de conversion largement supérieurs. En effet, certaines stœchiométries de SiN sont susceptibles de présenter en leur sein des nanocristaux de silicium (nc-Si) dont les propriétés pourraient être exploitées par les cellules photovoltaïques du futur [2].

Plusieurs approches ont été proposées pour exploiter les propriétés des nc-Si afin d'améliorer la conversion énergétique du spectre solaire [16]. Nous nous attacherons à étudier les concepts pouvant être appliqués aux cellules photovoltaïques en silicium, avec la perspective de dépasser le rendement théorique maximal. Nous commencerons par le concept de cellules à conversion de photons. Avant cela, il est nécessaire d'introduire les propriétés de ces nanostructures.

3.5.5.1 Propriétés des nanostructures de silicium

Les nanostructures de silicium (ns-Si) se présentent sous forme de silicium poreux, de super-réseaux ou de nanocristaux incorporés dans un composé du silicium à grand gap (SiO_2 , Si_3N_4 ,...) [2]. Ces structures de tailles nanométriques expriment de nouvelles propriétés comme une augmentation significative du taux de recombinaisons radiatives de paires électron/trou.

Considérons le cas général d'un système confiné : une particule (un électron) se localise dans un puits de potentiel, entourée par des barrières de potentiel infinies. Les effets de confinement sont présents lorsque les dimensions de la nanostructure deviennent de l'ordre de la fonction d'onde de la particule. Des calculs montrent que lorsque le rayon du nc-Si s'approche des 5 nm, les effets d'un fort confinement quantique de porteurs commencent à apparaître [17].

L'énergie des états électroniques permis augmente avec le niveau de confinement, ce qui entraîne un déplacement et une discrétisation des niveaux d'énergie E_n :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 \quad (3.19)$$

Où

n est appelé nombre quantique ;

R est la largeur du puits ;

m^* est la masse effective de la particule.

Dans un nanocristal semiconducteur, les effets de confinement quantique entraînent ainsi un élargissement du gap et une augmentation de la probabilité des transitions radiatives (le silicium à gap indirect devient pseudo-direct pour des dimensions nanométriques).

L'équation (3.19) utilise les masses effectives moyennes normalement attribuées aux électrons et aux trous dans le silicium massif. Cela entraîne une surestimation de la largeur de bande interdite mais cette approche donne une idée approximative de l'évolution du gap en fonction de la taille des ns-Si [2].

3.5.5.2 Effets de confinement quantique des nc-Si incorporés dans le SiN

Le Tableau 3.12 présente l'évolution de l'énergie du gap en fonction de la taille des nc-Si incorporés dans le SiN, selon le modèle de simulation des effets de confinement quantique, proposé par Kim et al. [18]. L'équation proposée (3.20) est une relation empirique basée sur la théorie des masses effectives :

$$E = E_{bulk} + \frac{C}{d^2} \quad (3.20)$$

Où

E est le gap des nc-Si confinés en trois dimensions ;

E_{bulk} est le gap du silicium massif ;

C est un paramètre de confinement ;

d est le diamètre des nc-Si.

Pour l'énergie du volume du silicium cristallin (1,1-1,2 eV), le paramètre de confinement est 11,8. La relation (3.20) sera donc :

$$E = 1,16 + \frac{11,8}{d^2} \quad (3.21)$$

Tableau 3.12 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la taille des nc-Si.

d (nm)	E (eV)	λ (nm)
1	12,96	96
2	4,11	302
2,8	3,03	410
3	2,79	450
4	2,07	597
5	1,71	727
6	1,57	790
7	1,46	850
8	1,43	922
9	1,34	925
10	1,31	950
20	1,20	1036
30	1,18	1054
40	1,17	1060
50	1,17	1063
60	1,16	1065
70	1,16	1066
80	1,16	1067
90	1,16	1067
100	1,16	1067

L'équation (3.21) semble appropriée pour décrire les effets de confinement prenant place au sein des nc-Si [2]. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué, la théorie des masses effectives conduit à une surestimation de l'énergie de gap des nanocristaux.

3.5.5.3 Concept de décalage spectral intégré à la couche antireflet

La modification du spectre incident par conversion énergétique de photons est un concept très séduisant puisqu'aucune modification de la partie active de la cellule n'est nécessaire mais une simple implémentation de la couche de conversion suffit.

Dans le cas du concept de down-conversion (DC), il s'agit d'insérer à l'avant de la cellule conventionnelle une couche de conversion générant – idéalement – plus d'une charge par photon incident de grande énergie (Figure 3.29) ; les photons résultants ont alors une énergie juste au dessus de la bande interdite du semiconducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement.

D'un point de vue purement théorique, l'approche DC semble très prometteuse puisque des rendements de 35 à 40 % sous concentration ont été calculés. Cependant, aucun développement expérimental n'a encore atteint ces valeurs.

Il y a plusieurs défis pour implémenter le film DC dans un composant ou module PV. Comme nous l'avons vu précédemment, les cellules solaires encapsulées ont trois couches transparentes au dessus du composant silicium : une couche antireflet (CAR), l'encapsulant (habituellement de l'acétate vinyle éthylène EVA) et un verre. En conséquence, une couche DC peut être insérée entre – ou incorporée dans – les différentes couches ci-dessus.

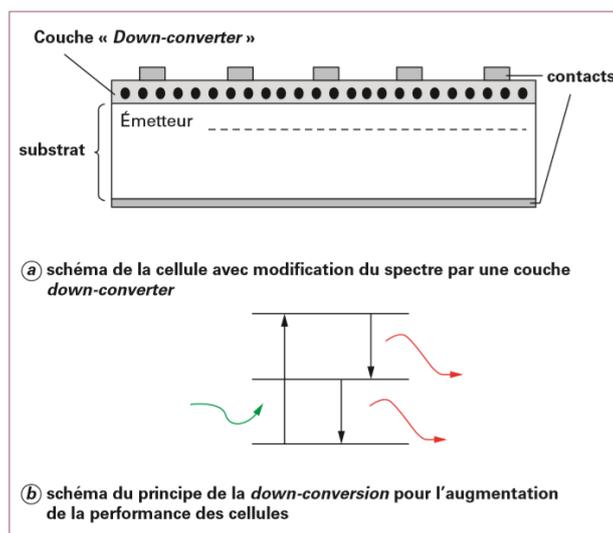


Figure 3.29 : Schémas de la cellule avec modification du spectre par une couche « down-converter » et du principe de la « downconversion » pour l'augmentation de la performance des cellules.

Le matériau DC idéal pour une cellule solaire absorberait tous les photons d'énergie supérieure à $2 E_G$ (largeur de bande interdite ou gap), et en re-émet à une énergie légèrement supérieure à E_G , tout en restant transparent aux photons dans l'intervalle $E_G - 2E_G$ (Figure 3.29b). Pour les cellules silicium par exemple, la couche DC devrait absorber les photons d'énergie supérieure à 2,2 eV. En fait, il faut faire une distinction basée sur le nombre de photons émis.

Dans le cas d'un seul photon émis avec une énergie décalée vers le rouge, nous parlons de déplacement photonique (ou down shifting, DS). C'est une conversion assistée par photoluminescence. Ainsi, si la surface de la cellule conventionnelle est recouverte d'une couche qui permet de « convertir » les photons bleus en photons rouges par luminescence via des nanocristaux semi-conducteurs, alors le rendement de conversion dans la région de forte absorption est augmenté via un décalage de la radiation et/ou une augmentation du photocourant. Cet aspect pourrait paraître marginal puisque un photon bleu donne un photon rouge, mais cela permet de convertir des photons bleus qui ne participaient pas à la conversion auparavant.

Dans le cas de deux photons de faible énergie émis, le rendement quantique est supérieur à 1 et l'effet attendu sur le rendement de conversion serait plus important.

La cellule standard étudiée pourrait ainsi produire un courant plus important si un tel processus fonctionnait au sein de la couche antireflet. Nous étudierons les propriétés de photoluminescence de nc-Si incorporés dans le SiN afin de déterminer si ceux-ci peuvent jouer ce rôle. Une telle perspective est particulièrement intéressante puisqu'il suffirait alors d'adapter simplement les conditions de dépôt du SiN pour obtenir un gain de rendement [2].

Parmi les différents modèles proposés pour expliquer la luminescence produite par les ns-Si, Wolkin et al. ont tenté de concilier les deux théories les plus acceptées, à savoir celle du confinement quantique déjà présentée et celle des états d'interface [19]. Cette dernière se base sur le confinement quantique, en considérant que l'absorption de photons se fait au cœur des nanocristaux alors que l'émission se fait par l'intermédiaire de défauts situés à l'interface des nc-Si et de la matrice environnante.

Le modèle « confinement quantique + états d'interface » paraît le plus adéquat pour interpréter les propriétés de luminescence des nc-Si [2]. Ainsi, c'est le modèle que nous utiliserons afin de tester l'éventuel apport de ces nanocristaux pour la cellule standard étudiée. Nous avons procédé à des simulations de l'effet du confinement quantique des nc-Si incorporés dans le SiN de notre cellule étudiée. Le rendement quantique interne de cette cellule est présenté sur la Figure 3.30. Le Tableau 3.13 présente les résultats photovoltaïques.

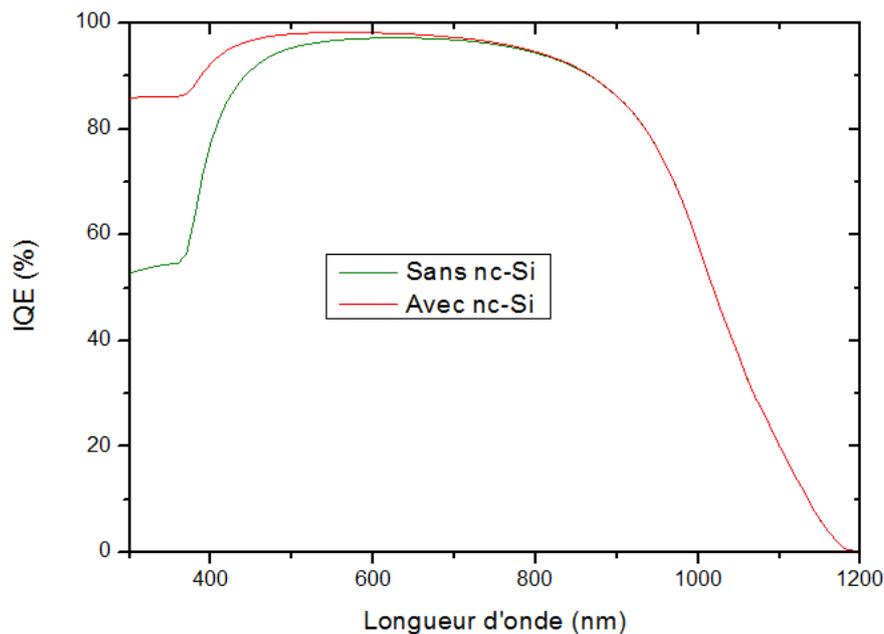


Figure 3.30 : Simulation du rendement quantique interne pour la cellule standard étudiée (non encapsulée), avec ou sans nc-Si.

Tableau 3.13 : Résultats photovoltaïques.

Structures	I _{cc} (A)	V _{oc} (V)	η (%)
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm) + Q _f + BSF	3,376	0,5971	14,47
Si texturisé + SiN (n[600 nm]=2 ; e=75 nm) + Q _f + BSF + des nc-Si incorporés dans le SiN	3,439	0,6053	14,97
a24 + Q _f + BSF	3,334	0,6028	14,50
a24 + Q _f + BSF + des nc-Si incorporés dans le SiN	3,410	0,6084	14,95

Une légère amélioration du photocourant est obtenue (+ 76 mA), ce qui est confirmé par une augmentation du rendement quantique interne, pour les photons de longueurs d'onde inférieures à 600 nm, indiquant une amélioration au sein même de la cellule. Cette évolution a pour origine les propriétés de luminescence de la couche SiN, conduisant au processus de « down-shifting ». Même si ce concept n'est pas strictement de 3^{ème} génération (il ne permet pas de dépasser la limite de rendement théorique), il pourrait tout de même être exploité dans le cas des cellules photovoltaïques en silicium. En effet, les photons « bleus » (grandes énergies) sont absorbés soit par la couche antireflet, soit au niveau de l'émetteur fortement recombinant. A l'inverse, les photons rouges (faibles énergies) pénètrent plus en profondeur dans la cellule. La conversion de photons bleus en photons rouges permettrait donc de générer des porteurs collectés plus efficacement par la structure.

3.6 Conclusion

Après avoir introduit les différents modèles utilisés pour la simulation sous PC1D, nous avons étudié une cellule photovoltaïque conventionnelle de 1^{ère} génération à base de silicium multicristallin. Nous avons vu que son optimisation n'est pas triviale et que chaque étape de réalisation doit faire l'objet de précautions particulières pour ne pas pénaliser les performances finales.

Parmi ces étapes, le dépôt de la couche antireflet à base de nitrure de silicium joue un rôle primordial : les propriétés de ce matériau permettent d'obtenir une couche antireflet de qualité et d'avoir des passivations de surface et de volume très acceptables. Toutefois, nous avons vu que la couche antireflet en SiN peut être améliorée par la réalisation d'une multicouche antireflet. Sa réalisation nécessite l'introduction d'un matériau couvrant les indices de réfraction manquants.

La dernière partie de ce travail a finalement révélé le potentiel théorique des nanocristaux de silicium formés dans la couche du SiN qui sert également de couche de passivation et de couche antireflet. Nos calculs montrent que l'introduction de ces nanostructures dans la matrice SiN peut améliorer la réponse spectrale de la cellule solaire photovoltaïque dans le domaine UV, et ainsi augmenter son rendement de conversion.

Bibliographie

- [1]S. Kasouit, Thèse de doctorat d'état de l'Ecole Polytechnique (2003).
- [2]Jean-François Lelievre. Elaboration de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2007.
- [3]Julien Dupuis. Elaboration et caractérisation de couches de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ et $\text{SiN}_x\text{:H}$ réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2009.
- [4]DEL PRADO A., SAN ANDRES E., MARTINEZ F.L. et al., Composition and optical properties of silicon oxynitride films deposited by electron cyclotron resonance, *Vacuum* vol.67 (2002), pp. 507-512.
- [5]SEIFFE J., WEISS L., HOFMANN M. et al., Alternative rear surface passivation for industrial cell production, Proc.of 23rd European. Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008, Valence, Espagne, pp 1700-1703.
- [6]XU Y-N. et CHING W.Y., Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide, *Physical Review B* vol.51 (1995) n°24, pp 17379-17389.
- [7]KERR M.J., Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells, Thèse, Canberra, Australie : The Australian National University, 2002, 228 p.
- [8]L. Huldt, N. G. Nilsson, K. G. Svantesson. The temperature dependence of band-to-band Auger recombination in silicon. *Appl. Phys. Letters*, 1979, Vol. 35, N° 10, 1979, pp. 776.
- [9]HALL R.N., Electron-Hole Recombination in Germanium, *Physical Review* vol.87 (1952) n°2, p. 387.
- [10]SHOCKLEY W. et READ W.T. Jr., Statistics of the Recombinations of Holes and Electron, *Physical Review* vol.87 (1952) n°5, pp. 835–842.
- [11]Sze S.M. *Semiconductor Devices*. New York : John Wiley, 1981, 867 p.

- [12]NICHIPORUK O., Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse EEA.Lyon : LPM-INSA de Lyon, 2005, 157 p.
- [13]PAPET P., Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin, Thèse EEA. Lyon : INL - INSA de Lyon, 2007, 157 p.
- [14]WINDT D.L., IMD-Software for modeling the optical properties of multilayer films, Computers in Physics vol.12 (1998) n°4, pp. 360-370.
- [15]ABERLEA.G., Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells vol.65 (2001) pp. 239-248.
- [16]G. Conibeer et al, Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. Thin Solid Films, 2006, vol. 511-512, pp. 654-662.
- [17]De La Torre Y Ramos Jorge. Etudes des propriétés optoélectronique de structure et de composants à base de nanostructures de Si. Thèse de doctorat. INSA de Lyon 2003.
- [18]KIM T.Y et al. Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films. Applied Physics Letters, 2004, vol. 85, n°22, p. 5355.
- [19]N.V. Wolkin, Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., and Delerue C. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. Physical Review Letters, 1999, vol. 82, n°1, pp. 197-200.

Chapitre 4. Concept photovoltaïque de 3^{ème} génération : Cellules tandem « tout silicium »

Au regard des propriétés prédites par le modèle du confinement quantique, les nanostructures de silicium pourraient être particulièrement intéressantes pour la conversion photovoltaïque et les cellules à multi-jonction (ou tandem). Dans le chapitre 3, nous avons exploré par simulation numérique la luminescence des ns-Si contenues dans une matrice de nitrure de silicium classiquement utilisée comme couche antireflet et de passivation pour les cellules solaires à base de silicium. Le but était de rendre cette couche active et ainsi d'y apporter une valeur ajoutée. D'un point de vue purement théorique, cette approche semble très séduisante puisqu'aucune modification de la partie active de la conversion photovoltaïque n'est nécessaire. Les cellules tandem « tout silicium » reposent quant à elles sur une ingénierie de la bande interdite du matériau silicium. Ceci passe avant tout par l'obtention de structures de faibles dimensions, inférieures à quelques nanomètres, pouvant présenter, du fait du confinement quantique, un gap supérieur à celui du matériau massif. Pour ces raisons, nous avons choisi d'explorer la fabrication de silicium nanostructuré.

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier les propriétés structurales du silicium nanocristallin hydrogéné (nc-Si:H), déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à basses températures, afin de comprendre et exploiter au mieux les propriétés optoélectroniques qui en découlent, et de valider ainsi la faisabilité d'une technologie de fabrication de ces cellules photovoltaïques du futur. Nous discuterons, de plus, l'effet de confinement quantique dans les nanograins de silicium.

Pour cela, nous présenterons d'abord les résultats des mesures de la transmission optique. Ensuite, nous analyserons les résultats de la spectroscopie infrarouge, révélant le taux d'hydrogène lié au silicium au sein de nos échantillons. Enfin, nous présenterons les résultats de la diffraction de rayons X pour vérifier ceux obtenus par la spectroscopie IR et la transmission optique.

Avant cela, il est nécessaire d'introduire ces cellules de 3^{ème} génération ainsi que les particularités physiques des nouveaux matériaux à base de silicium pouvant contribuer à leur développement.

4.1 Les cellules tandem « tout silicium »

Le principe de la cellule solaire à multi-jonction (ou tandem) est basé sur l'empilement vertical de plusieurs cellules de gaps décroissants, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. La cellule ayant le gap le plus élevé est ainsi placée sur le dessus de la pile afin de transmettre les photons de moindre énergie qui seront absorbés par les cellules inférieures.

Le plus haut rendement expérimentalement obtenu avec cette approche a été réalisé avec des monocristaux en semi-conducteurs III-V. La croissance monolithique de l'empilement est effectuée par des procédés d'hétéro-épitaxie, consistant en une reproduction de la structure cristalline et du paramètre de maille lors de la croissance, même en changeant de matériau.

En utilisant par exemple une triple jonction en GaIn/GaIn_s/Ge obtenue par épitaxie à jet moléculaire, il a été possible d'atteindre un rendement supérieur à 40 %, avec un potentiel vers 50 % en cas de maîtrise parfaite de la croissance et adaptation des courants de sortie des cellules connectées en série [1]. Cependant, l'utilisation de tels matériaux, à la fois trop chers et trop peu abondants, et de tels procédés coûteux, les limite aujourd'hui à des applications spatiales. Ce concept devrait être étendu à des systèmes moins chers et/ou plus exploratoires.

Une nouvelle perspective pourrait être la cellule tandem à base de silicium. Les avantages évidents sont de ne pas utiliser de produits rares ni de produits toxiques, d'employer les technologies de la microélectronique et de faciliter le recyclage. Une cellule à trois jonctions telle que proposée par Green est représentée sur la Figure 4.1.

Le concept exploite la variation de la bande interdite du semi-conducteur en fonction des dimensions de l'objet du fait du confinement quantique. Pour des nanostructures très rapprochées, une vraie minibande énergétique est formée créant effectivement un matériau à plus grand gap. Des calculs ont montré que ce type de cellules pourrait fournir des rendements dépassant 50 % dans le cas de trois jonctions, bien supérieurs à la valeur théorique maximale de 29 % pour le silicium massif.

Afin de maîtriser le gap effectif d'une cellule, un réseau de boîtes quantiques (nc-Si) est nécessaire. Idéalement, le confinement d'une boîte quantique est préservé si les boîtes sont isolées les unes des autres, ce qui peut être réalisé en encapsulant les boîtes dans une matrice amorphe dont le gap est plus élevé.

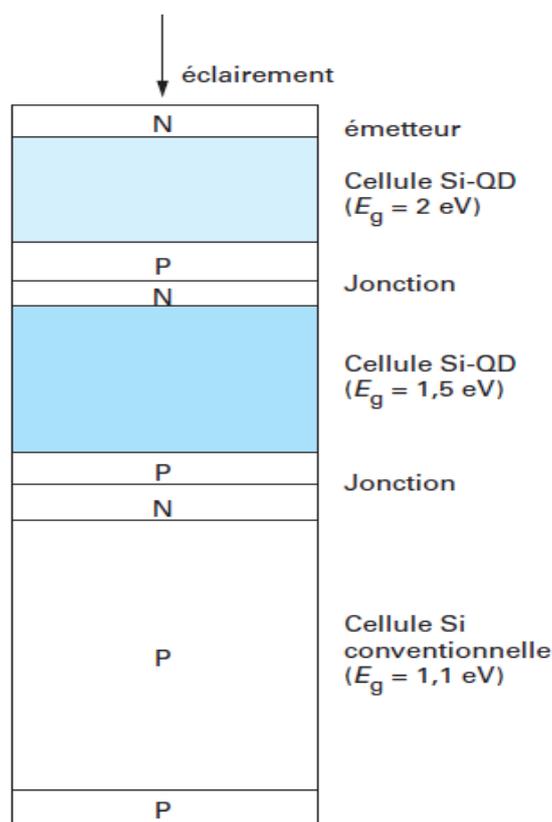


Figure 4.1 : Schéma d'une cellule tandem « tout silicium » à trois jonctions [1]
 L'ingénierie de la bande interdite peut se faire en utilisant des puits quantiques (QW) ou des boîtes quantiques (QD) en silicium de différentes dimensions insérés dans des couches diélectriques tels que SiO_2 , SiN ou SiC .

Pour des raisons technologiques, le dioxyde de silicium (SiO_2), le nitrure de silicium (SiN) ou le carbure de silicium (SiC) s'avèrent être des candidats appropriés pour la réalisation de telles matrices. Toutefois, pour permettre le transport des porteurs de charges dans ce réseau, il est indispensable que les nc-Si soient suffisamment proches les uns des autres afin que les fonctions d'onde des électrons se chevauchent dans la barrière énergétique.

Une approche plus pertinente pourrait être la cellule tandem à base de silicium nanocristallin pour tirer avantage du confinement quantique. Néanmoins, le développement d'une telle cellule passe avant tout par l'obtention de propriétés structurales appropriées, avec en particulier le contrôle de la taille et de la densité des nanoparticules.

Nous présenterons ici les premiers résultats concernant la formation des ns-Si au sein de la matrice de silicium. Avant de rentrer dans les détails de fabrication, rappelons les différentes structures du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), et en particulier celles du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$).

4.2 Aspects généraux sur le silicium cristallin, amorphe et microcristallin

Les caractéristiques électroniques et optiques (conductivité, longueur de diffusion des porteurs, durée de vie, indice de réfraction, coefficient d'absorption, etc...) d'un solide sont influencées par le réseau géométrique auquel il se rapporte.

Le désordre de la structure atomique est un trait principal qui distingue les matériaux amorphes des matériaux cristallins ou microcristallins. Avant de rappeler les structures atomiques et électroniques du silicium amorphe et du silicium microcristallin, il convient de rappeler brièvement celles du silicium cristallin.

4.2.1 Rappels sur les structures atomiques et électroniques du silicium cristallin

Le silicium cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type diamant. Chaque atome possède quatre plus proches voisins. La liaison Si-Si de type covalente, a une énergie de 2,5 eV et une longueur de 2,73 Å. La structure tétraédrique est imposée par l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques de chaque atome ; l'angle entre deux liaisons est de l'ordre de $109,5^\circ$. L'orientation relative de deux tétraèdres le long d'une liaison Si-Si est connue sous le nom d'angle diédral Φ . La position dite éclipsée correspond à $\Phi = 0^\circ$, tandis que celle dite enchevêtrée correspond à $\Phi = 60^\circ$. Dans la structure diamant, tous les angles diédraux sont en position enchevêtrée tandis que dans la structure wurtzite (état éventuel dans lequel peut cristalliser le silicium) on retrouve la position éclipsée et la position enchevêtrée respectivement en proportion 1/3 et 2/3.

Comme dans tous les systèmes cristallins, l'application de la théorie quantique a apporté un succès spectaculaire à la compréhension de leurs propriétés électroniques. Dans le cadre de cette théorie, les électrons sont décrits par des fonctions d'onde de Bloch de forme :

$$\varphi(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (4.1)$$

Où

$U_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont des fonctions périodiques de même période que le potentiel cristallin ;

\vec{k} est le vecteur d'onde associé à la première zone de Brillouin.

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à une structure de bandes d'énergie électronique $E(\vec{k})$. On a pu ainsi expliquer les propriétés optiques et de transport des systèmes cristallins et faire la distinction entre un semiconducteur, un métal et un isolant. Dans le cas des semiconducteurs cristallins, la bande de valence (occupée) et la bande de conduction (vide) ont des limites parfaitement définies et sont séparées par une bande interdite libre d'états électroniques, au milieu de laquelle se trouve le niveau de Fermi.

4.2.2 L'état amorphe

Du point de vue structure, un semiconducteur amorphe est caractérisé par la perte d'ordre à longue distance. Cependant, l'ordre à courte distance s'étendant aux premiers atomes et dans une moindre mesure aux seconds, est conservé. L'arrangement structural de base reste le tétraèdre comme dans le cristal. Dans les matériaux amorphes nous pouvons distinguer plusieurs types de désordre :

- Le désordre topologique qui introduit des anneaux à nombre impair d'atomes et qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance ;
- Le désordre quantitatif qui accompagne le désordre topologique, il est lié aux fluctuations des angles et des longueurs de liaisons ;
- Le désordre diédral qui concerne l'arrangement des tétraèdres dans l'espace ;
- Le désordre de composition qui se rencontre dans les corps composés ou dans les alliages.

Ainsi, la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angles variables (Figure 4.2). L'existence de l'ordre à courte distance préserve l'existence d'une bande de valence et de conduction.

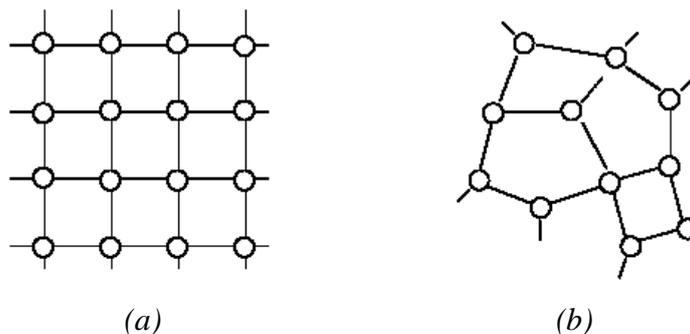


Figure 4.2 : Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure :
(a) cristalline, (b) amorphe.

La nature des états énergétiques dans la structure amorphe est basée sur la théorie d'Anderson [2]. Du fait du désordre, le potentiel vu par les électrons est aléatoire. La fonction de Bloch est remplacée par l'expression :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_j A_j \phi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (4.2)$$

Où

A_j est une fonction d'amplitude et de phase aléatoire ;

ϕ est une fonction d'onde centrée sur chaque atome.

Quand l'amplitude du potentiel devient importante, un électron d'énergie voisine du bord de bande se trouve piégé par les variations du potentiel. Les états propres deviennent localisés et sont décrits par la fonction enveloppe $\exp(-\beta^{-1}L)$ (Figure 4.3) où β^{-1} représente le rayon de localisation.

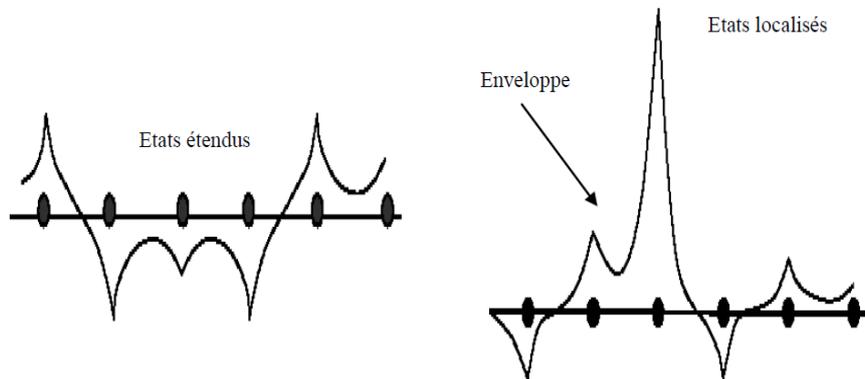


Figure 4.3 : Représentation schématique des fonctions d'onde dans la structure amorphe [2].

Bien que le modèle d'Anderson montre l'effet du désordre sur la nature des fonctions d'onde des électrons dans un amorphe, il ne précise ni la nature chimique ni la nature géométrique du désordre. En s'appuyant sur la théorie d'Anderson, Mott [3] montre que la perte d'ordre à longue distance ne peut pas conduire à une localisation complète de tous les états des bandes de conduction ou de valence, la fluctuation des angles et des longueur de liaisons conduit à la formation de queues de bandes séparées en énergie par les seuils de mobilité E_V (pour la bande de valence) et E_C (pour la bande de conduction). La différence des énergies $E_g = E_C - E_V$ définit le gap de mobilité. Davis-Mott [4] ont rendu compte que dans le cas des semiconducteurs amorphes réels, l'existence des défauts de structure (liaisons pendantes) se manifestent par l'apparition d'états profonds dans le gap. Ils considèrent qu'il existe un seuil de mobilité séparant les états étendus des états localisés et que le désordre est représenté par

des queues de bandes tandis que les défauts sont représentés par une bande centrée au milieu du gap. La Figure 4.4 montre le passage de l'état cristallin à l'état amorphe, caractérisé par une densité qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction.

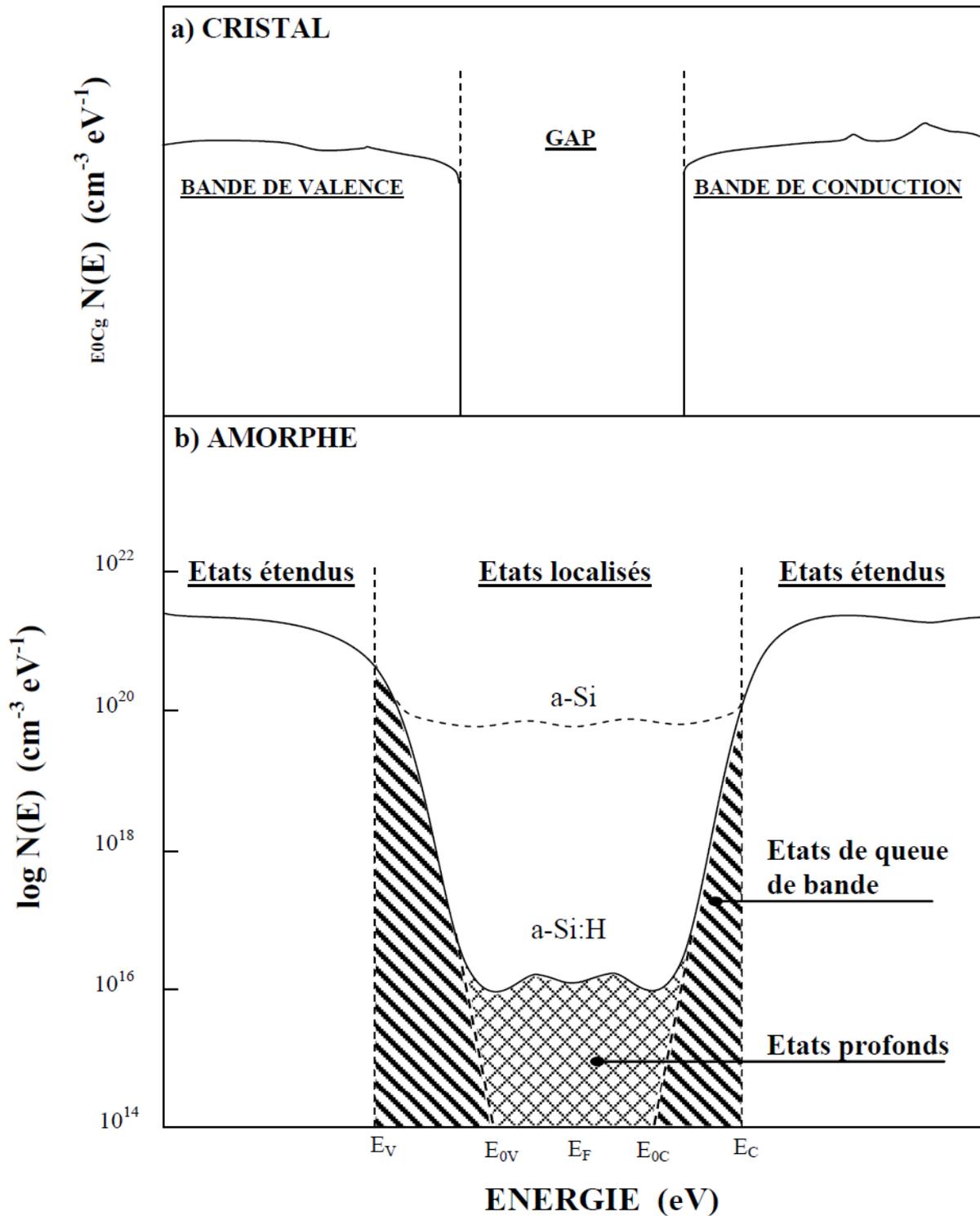


Figure 4.4 : Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b) [4].

Si le silicium amorphe pur (a-Si), préparé par pulvérisation cathodique ou évaporation thermique sous vide, s'est avéré un matériau peu intéressant du point de vue applications, en raison de sa densité d'états dans le gap élevée (10^{19} - 10^{20} cm⁻³) qui limite ses propriétés semi-conductrices [5], l'incorporation de l'hydrogène pendant ou après le dépôt, dans le réseau de silicium amorphe s'est avérée un moyen très efficace pour améliorer ses propriétés en réduisant de façon notable les états du gap. En effet, l'hydrogène se lie de façon covalente aux atomes de silicium en donnant naissance à des niveaux liants et antiliants, respectivement, dans la bande de valence et de conduction. Il y a donc disparition d'une partie des états localisés dus aux liaisons pendantes par « compensation » de ces défauts. Un autre effet important de l'hydrogène est l'élimination ou la reconstruction des liaisons faibles permettant ainsi la relaxation de la matrice de silicium et par conséquent une diminution d'une partie du désordre.

Les spectres de photoémission ont montré par ailleurs que l'incorporation de l'hydrogène produit un recul du bord de bande de valence [6, 7] vers les fortes énergies de liaisons. Les liaisons Si-Si faibles (2,5 eV) sont en effet remplacées par des liaisons Si-H plus fortes (3,4 eV), pour lesquelles la séparation entre états liants et antiliants est plus grande d'où un élargissement du gap qui représente un effet d'alliage.

Contrairement au silicium cristallin, dont le gap est indirect et qui peut varier de 1,2 à 1,17 eV, le silicium amorphe hydrogéné présente un gap direct variable entre 1,83 et 1,90 eV. Le silicium amorphe possède un coefficient d'absorption plus élevé dans le visible que le silicium cristallin, ce qui lui permet d'absorber la majeure partie de la lumière avec une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, alors que le silicium cristallin nécessite une épaisseur 100 fois plus grande. De plus les faibles températures de dépôt du a-Si:H (~200°C) présentent un avantage primordial permettant l'utilisation d'une large variété de substrats. Cependant, sa faible mobilité électronique (~ 1 cm².v⁻¹.s⁻¹ pour le a-Si:H contre 1500 cm².v⁻¹.s⁻¹ pour le c-Si) limite ses applications dans les composants microélectroniques. De plus son caractère métastable implique que ses propriétés électroniques se dégradent après exposition prolongée à la lumière (effet Staebler-Wronski) [8]. Le sujet de métastabilité reste non résolu, malgré une recherche intense menée sur ce matériau [9, 10]. Outre l'effet Staebler-Wronski qui est particulièrement dommageable pour les applications photovoltaïques, les couches de a-Si:H sont très absorbantes dans la gamme des hautes énergies (> 2eV) et leur conductivité peu satisfaisante. Ceci a conduit les chercheurs à mener des travaux permettant d'élaborer un matériau baptisé « silicium microcristallin » (μc-Si:H) de meilleures qualités électroniques que le sili-

cium amorphe standard et moins sensible à l'effet Staebler-Wronski [8]. Dans le paragraphe qui suit nous décrivons quelques aspects généraux sur ce matériau.

4.2.3 Le silicium microcristallin hydrogéné $\mu\text{-Si:H}$

4.2.3.1 Aspects généraux

En 1968, Veprék et Marecek [11] ont présenté pour la première fois un nouveau matériau préparé par transport chimique : le silicium microcristallin hydrogéné. En 1979, Usui et Kikuché montrent que le $\mu\text{-Si:H}$ peut être ainsi préparé par PECVD [12] (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). On peut aussi l'élaborer par pulvérisation cathodique d'une cible de silicium monocristallin pur [13, 14, 15], la décomposition thermique d'un hydrure [16], ou par recuit laser ou thermique d'une couche de silicium amorphe [17]. Cependant, le matériau reste jusqu'à présent problématique à tel point qu'il n'existe pas de silicium microcristallin standard. De nombreuses observations macroscopiques ainsi que des caractérisations microscopiques ont été réalisées, en utilisant diverses techniques, sur la structure des couches $\mu\text{-Si:H}$ telles que la diffraction des RX [18], la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie Raman [19, 20] et l'ellipsométrie spectroscopique [21, 22, 23]. Toutes ces études structurales montrent que le $\mu\text{-Si:H}$ est défini comme un matériau inhomogène [24] constitué d'une matrice amorphe dans laquelle baignent des cristallites de différentes tailles et orientations (Figure 4.5) [25], parfois incluses dans des colonnes [26] séparées par des régions de raccordement de quelques distances atomiques appelées joints de grains [27].

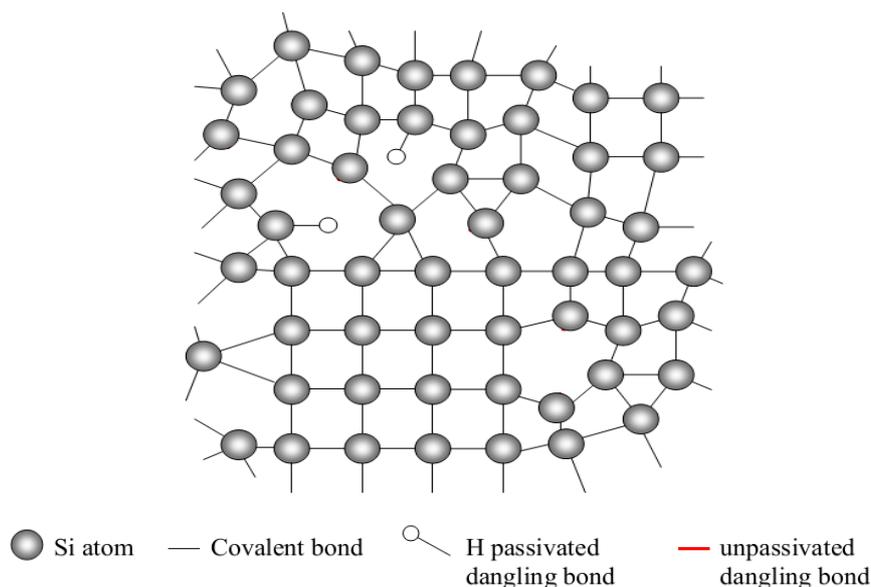


Figure 4.5 : Représentation schématique de la structure du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{-Si:H}$), des petites cristallites noyées dans la structure amorphe [25].

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'appellation « silicium microcristallin » est un abus de langage, puisque les cristallites sont de tailles nanométriques. Nous préférons garder le terme « $\mu\text{c-Si}$ » utilisé jusqu'à présent. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans la discussion.

Le spectre d'absorption optique présenté sur la Figure 4.6 montre un coefficient d'absorption supérieur pour le $\mu\text{c-Si:H}$ que pour le c-Si , dans le domaine du visible (c.-à-d. pour des énergies supérieures à 1,8 eV). Cet effet peut être expliqué par l'absorption lumineuse des régions amorphes du matériau et par le phénomène de diffusion de la lumière au sein du $\mu\text{c-Si:H}$ [29, 30].

Entre 1,1 eV et 1,6 eV, le $\mu\text{c-Si:H}$ présente un coefficient d'absorption voisin de celui du c-Si . Ainsi, son absorption est supérieure dans le rouge et l'infrarouge comparée au cas de a-Si:H .

Dans la zone d'absorption de la bande interdite (c.-à-d. pour des énergies inférieures à 1,1 eV), le coefficient d'absorption du $\mu\text{c-Si:H}$ dépasse largement celui du c-Si et est légèrement plus élevé que celui de a-Si:H . Ceci résulte de la présence des bandes localisées (aux joints des grains) et des défauts profonds, similaires à ceux trouvés dans le a-Si:H [31].

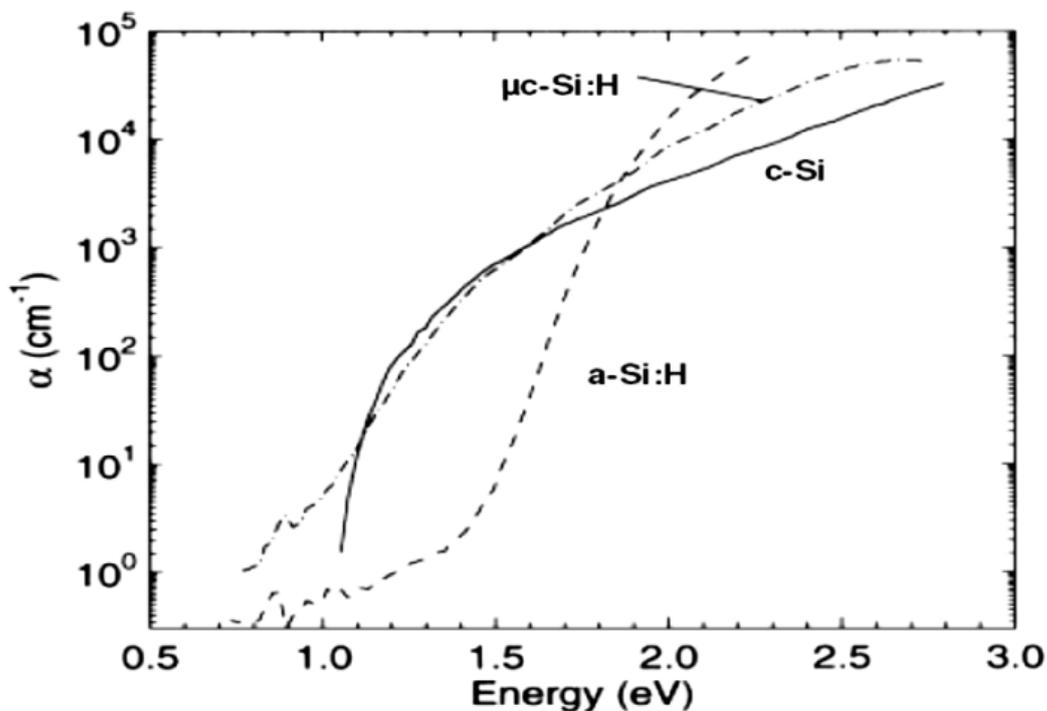


Figure 4.6 : Coefficient d'absorption α du silicium cristallin (c-Si), du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et du silicium microcristallin hydrogéné ($\mu\text{c-Si:H}$), mesuré par spectroscopie de déflexion photothermique (PDS) [28].

Le grand intérêt du $\mu\text{-Si:H}$ vient du fait qu'il se dépose à des températures inférieures à 300 °C et sa technologie est totalement compatible à celle du a-Si:H [32]. Cette température de dépôt est un avantage du $\mu\text{-Si:H}$ par rapport au silicium polycristallin dont la température de dépôt est de l'ordre de 650 °C [33].

En effet, le silicium microcristallin se situe entre les deux matériaux les plus étudiés par la communauté scientifique du domaine :

- Le silicium amorphe hydrogéné avec lequel il a en commun les techniques de dépôt et dont il se rapproche en termes de propriétés de transport, lorsque les cristallites ne percolent pas ou qu'elles sont de mauvaises qualités [34].
- Le silicium polycristallin avec lequel il partage les propriétés optiques [35], ainsi qu'une rugosité de surface importante due à la présence de cristallites, et dont il se rapproche en termes de stabilité vis à vis de la création de défauts métastables [36, 37]. Il partage avec lui également le fait que le rapport des mobilités des électrons et des trous (3 à 10) est plus petit que dans le cas du silicium amorphe (~ 100). Du fait de son hétérogénéité et de son inhomogénéité en épaisseur, les techniques de caractérisation donnent parfois des résultats contradictoires [38] du moins en apparence. En effet, selon la technique d'analyse, elle sera sensible soit à la zone de l'échantillon avec les meilleurs propriétés, soit à la plus mauvaise, à la surface ou à l'interface avec le substrat, et au fait que le transport se fasse en régime monopolaire ou ambipolaire [34].

4.2.3.2 Mécanisme de croissance

Comme nous l'avons déjà signalé, le silicium microcristallin est en général hétérogène, constitué de trois phases : il contient des cristallites enveloppées dans une matrice amorphe, avec de l'hydrogène plus faiblement lié sur les joints de grains et des microcavités. Au-delà de cette morphologie à l'échelle de l'épaisseur de la couche, les cristallites exhibent toute une faune de configurations caractéristiques qui dépendent sensiblement des paramètres de dépôt, à savoir la dilution du silane dans de l'hydrogène.

Un tour d'horizon de ces configurations est donné par Vallat-Sauvain et al [26], où des échantillons de $\mu\text{-Si:H}$ sur lesquels ont été prises des images de TEM, ont été déposés sous différentes dilutions. Elles ont conduit à la schématisation de la Figure 4.7. Aux faibles dilutions, la couche consiste en une interface amorphe contenant des petites cristallites de formes isotropes et non connectées. Au fur et à mesure qu'on augmente la dilution, le matériau tend

vers une structure colonnaire caractérisée par des cristallites de formes coniques qui traduisent une croissance latérale.

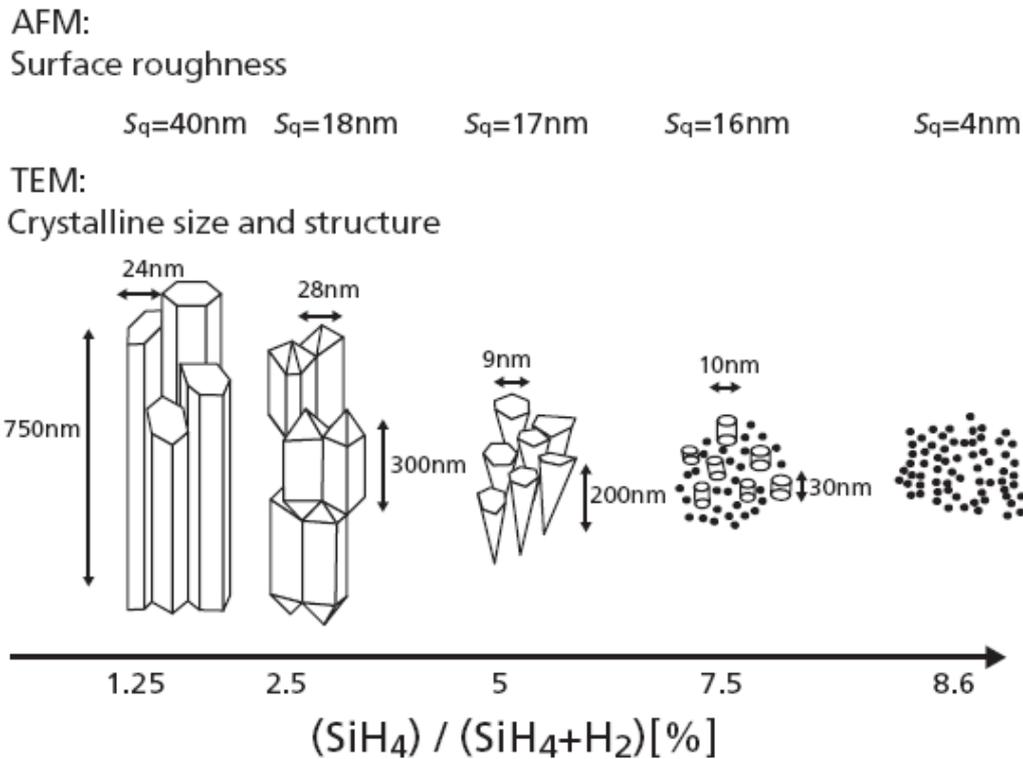


Figure 4.7 : Taille et forme des grains, et rugosité de surface pour des couches microcristallines déposées avec différentes dilutions de silane dans de l'hydrogène [26].

Une compréhension du mécanisme de croissance de ce matériau est importante pour contrôler plus précisément les propriétés structurales et optoélectroniques de celui-ci.

Le processus de croissance du $\mu\text{c-Si:H}$ se fait dans des conditions hors-équilibre thermodynamique, dans les mêmes types de réacteurs que le dépôt du silicium amorphe. Une différence notable est qu'il fait intervenir l'hydrogène atomique. Ainsi, plusieurs modèles ont été proposés et discutés pour la croissance de couches de $\mu\text{c-Si:H}$ déposées par PECVD. Tous ces modèles font contribuer à la fois des radicaux SiH_x qui fournissent la matière et de l'hydrogène atomique dont le rôle spécifique au niveau microscopique reste encore controversé. Cependant, il existe trois rôles possibles des atomes d'hydrogène qui ont été proposés pour expliquer la croissance du $\mu\text{c-Si:H}$.

Dans le premier modèle Veprèk et al [39] ont indiqué que les atomes d'hydrogène agissent comme un « décapant » pour former des espèces volatiles, et réalisent une condition d'équilibre thermique entre le dépôt et le décapage de la surface de couche en croissance.

Le deuxième modèle a été proposé par Matsuda [40]. Il suggère que le flux de l'hydrogène fait augmenter le taux de recouvrement de la surface par l'hydrogène, ce qui active le coefficient de diffusion des radicaux SiH_3 , leurs permettant de coller sur des sites favorables à la croissance de la phase cristalline.

Dans un dernier modèle, les atomes d'hydrogène diffusent à l'intérieur de la zone de croissance d'environ plusieurs dizaines de nm, où ils transforment la phase amorphe en une phase cristalline. L'énergie responsable du réarrangement du réseau est imputée à la recombinaison de l'hydrogène, qui est une réaction exothermique communément dénommée « recuit thermique » [41].

Toutefois, si la nécessité de l'hydrogène atomique dans la croissance du $\mu\text{-Si:H}$ est incontestée, la nature et le type des mécanismes d'interaction avec le réseau menant à la transition de phase amorphe/cristal, et rendant compte de la dynamique de croissance restent toujours sujet à débat.

Une étude in-situ [42, 43] par ellipsométrie a identifié clairement les phases de croissance à partir de l'évolution de la composition lors du dépôt d'une couche de silicium microcristalline. Ce dépôt a été réalisé par la technique LBL (layer by layer) qui consiste à alterner un plasma de silane correspondant au dépôt d'une couche amorphe, et un plasma d'hydrogène.

La Figure 4.8 représente l'évolution de la composition d'une couche de silicium microcristalline en fonction de l'épaisseur et du temps correspondant [44]. Il a été établi que la croissance du silicium n'est pas un processus linéaire en fonction du temps, mais procède selon quatre phases distinctes :

- Incubation : où le matériau déposé est amorphe et devient de plus en plus poreux, traduisant en fait l'augmentation du contenu en hydrogène de la couche ;
- Nucléation : une fois la couche, plus poreuse (25 % - 30 % vide) et riche d'hydrogène, est formée, la nucléation des cristallites prend place ;
- Croissance : après la phase nucléation, la fraction cristalline continue à augmenter au détriment de la phase amorphe et du vide ;
- Etat stationnaire : l'état stationnaire est atteint lorsque la composition n'évolue plus.

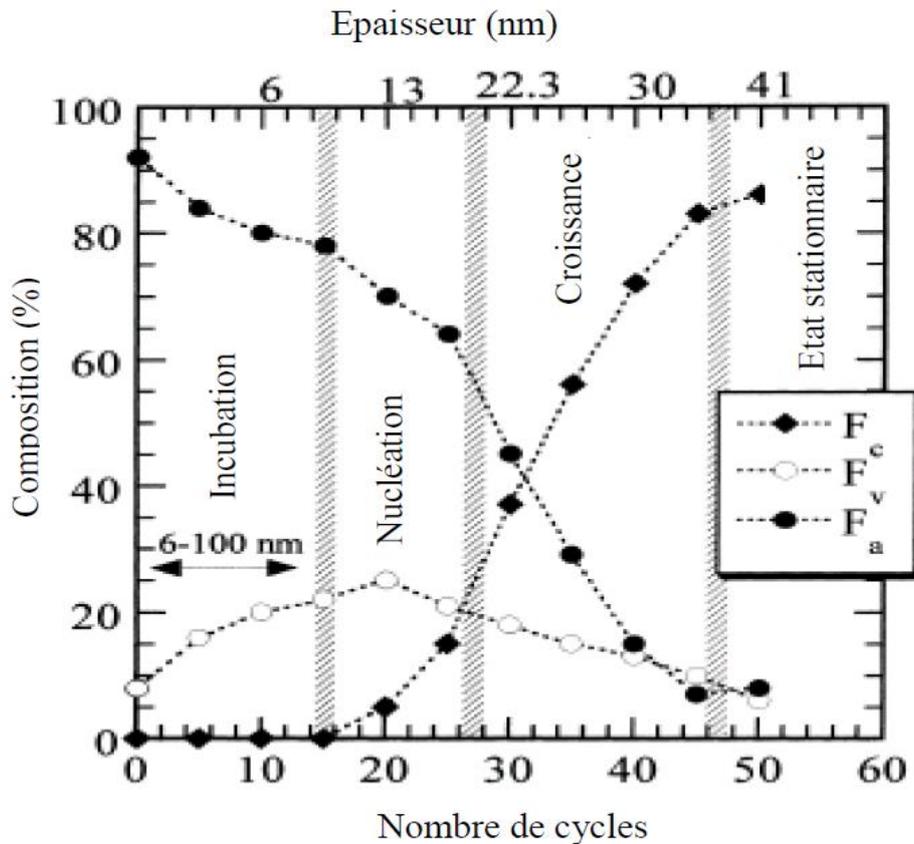


Figure 4.8 : Evolution de la composition d'une couche de silicium microcristalline déposée par LBL [44].

Comme il est montré sur la Figure 4.9, ce processus de croissance peut donner lieu à une structure en épaisseur du silicium microcristallin comprenant quatre zones. En partant du substrat, on a :

- Une couche d'interface amorphe dont la structure et l'épaisseur évoluent plus ou moins. Elle est communément attribuée à une mémoire de la phase incubation ;
- Une couche de volume qui correspond à une fraction cristalline élevée, sa structure évolue jusqu'à l'état stationnaire ;
- Une sous couche moins cristallisée que le volume, contenant une fraction de vide élevée, son origine est liée au bombardement ionique [24] et de la diffusion de l'hydrogène [45] ;
- Une rugosité de surface : celle-ci est simplement la surface apparente des cristallites. Elle renseigne parfois sur leurs tailles [26] et leurs formes. Il faut, cependant, noter que les rugosités mesurées dépendent beaucoup de la méthode utilisée.

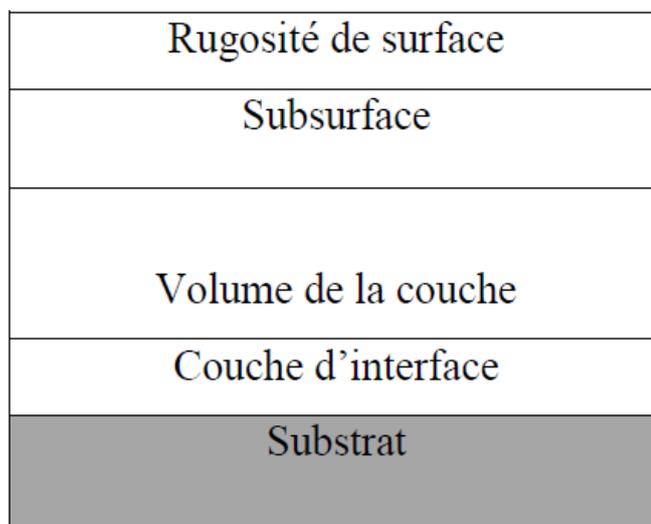


Figure 4.9 : Schématisation de la croissance d'une couche de silicium microcristalline.

4.2.3.3 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés de transport dans les systèmes multiphases apparaît très complexe. Cette complexité résulte à la fois de l'hétérogénéité [46] et de l'anisotropie du matériau.

Les travaux sur la nature des fonctions d'onde, la distribution énergétique et la densité de défauts dans le gap ainsi qu'à son voisinage sont beaucoup moins avancés dans le $\mu\text{-Si:H}$ que ceux dans le a-Si:H , car le comportement des électrons dans les semiconducteurs microcristallins tétracoordonnés n'est pas encore bien élucidé.

L'ensemble des travaux [47, 48] suggèrent la présence de queues de bandes. L'analyse des mesures d'absorption optique montrent également que le désordre structural se traduit par des queues de bandes [49], comme dans le cas du a-Si:H ; les liaisons à l'origine de ces queues de bandes, sont généralement supposées localisées dans les joints de grains. Il a été établi expérimentalement qu'il y a asymétrie de la densité d'états des queues de bandes dans les films du $\mu\text{-Si:H}$ [50].

De nombreuses études sur les propriétés électroniques des couches de $\mu\text{-Si:H}$ [51, 52, 53, 54] ont corrélé les variations de la conductivité à la fraction cristalline. Il a été montré que les propriétés de transport électroniques dans le $\mu\text{-Si:H}$ sont dominées par un processus de percolation et qu'il existe un seuil critique pour une fraction cristalline égale à 33%.

Par rapport aux couches de silicium amorphe, les couches de $\mu\text{-Si:H}$ sont caractérisées par les fortes valeurs de conductivité sous obscurité et leurs faibles valeurs de l'énergie

d'activation. Typiquement la conductivité sous obscurité à température ambiante est de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le a-Si:H, alors que celle-ci est de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans le $\mu\text{c-Si:H}$ et peut même dépasser $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [34, 35, 36, 37]. Les valeurs de l'énergie d'activation sont typiquement de l'ordre de 0,9 – 0,7 eV pour le a-Si:H et de 0,6 – 0,2 eV pour le $\mu\text{c-Si:H}$, même pour les couches intentionnellement dopées. Elle décroît lorsque la fraction cristalline du matériau augmente.

4.2.3.4 Stabilité du silicium microcristallin

Il est bien connu que les propriétés électroniques du a-Si:H se dégradent après exposition prolongée à la lumière (effet Staebler-Wronski), par contre le silicium microcristallin ne présente pas une dégradation significative [55]. Bien que dans certains travaux [36, 37, 56] il ait été montré que cet effet était lié à la microstructure (forme, orientation cristalline et fraction volumique cristalline/amorphe) du matériau.

4.2.3.5 Post-oxydation

D'autre côté, et contrairement au a-Si:H, le silicium microcristallin est très sensible à l'incorporation de l'oxygène, à la fois durant et après le dépôt (post-oxydation). Ainsi, une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ intrinsèque peut être affectée dramatiquement par l'effet post-oxydation [57].

L'effet post-oxydation induit un changement du niveau de Fermi qui sera déplacé vers le bord de la bande de conduction. Cependant, les mesures des propriétés de transport (telles que la conductivité) des couches sont délicates.

Pour vérifier la contamination par oxygène après dépôt, deux mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées [58], une juste après dépôt et l'autre un mois après dépôt, sur un échantillon déposé à 7 Pa par pulvérisation cathodique. Ils indiquent une augmentation significative des bandes caractéristiques des différents modes de vibration des liaisons de l'oxygène, avec le temps d'exposition à l'atmosphère, suggérant une contamination post-dépôt.

Les résultats obtenus [58] pour la concentration d'oxygène dans les couches sans dilution à l'hélium et dans celles avec une dilution à l'hélium, permettent de constater que l'ajout d'hélium provoque une diminution de la quantité d'oxygène dans les couches. Cette diminution est d'autant plus importante que le taux de dilution à l'hélium est plus élevé.

4.3 Résultats expérimentaux

Les mesures de cette étude ont été effectuées au Laboratoire de Microscopie Electronique et des Sciences des Matériaux (LMESM) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf » (USTO-MB) et au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME) de l'Université d'Oran 1, avec le soutien de Monsieur Zaafrane Mohamed Amine.

4.3.1 Protocol expérimental

L'élaboration de nos couches silicium a été réalisée au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME) de l'Université d'Oran 1. Nous avons préparé deux échantillons E_1 et E_2 par pulvérisation cathodique d'une cible de silicium cristallin de grande pureté, en faisant varier uniquement les proportions des gaz utilisés. Pour l'échantillon E_1 , l'argon est faiblement dilué dans de l'hydrogène, alors que pour l'échantillon E_2 , il est fortement dilué. La puissance RF est maintenue à 200 W et la pression des gaz est stabilisée à 3 Pa. La température des substrats et la distance cible-substrat sont fixées respectivement à 100 °C et 5 cm. Les temps de dépôt ont été choisis de manière à ce que nous ayons des couches moyennement épaisses ; nous avons choisi une demi-heure pour l'échantillon E_1 et une heure pour l'échantillon E_2 .

Ces paramètres initiaux sont inspirés des travaux de thèse réalisés antérieurement au laboratoire et serviront de point de départ à notre étude. Les résultats présentés ici restent généraux, cette étude devant être approfondie. Les paramètres sont reportés sur le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Conditions de dépôt (tous les paramètres sont fixes à l'exception de la proportion des gaz utilisés et le temps de dépôt).

	% H ₂	% Ar	Temps (min)	RF (W)	P (Pa)	Ts (°C)	Distance (cm)
E₁	33	67	30	200	03	100	05
E₂	67	33	60	200	03	100	05

Une attention particulière a été accordée à toutes les étapes de préparation pour réduire ou éliminer toutes les sources d'impuretés dans la chambre de dépôt où règne un vide poussé de l'ordre de 10⁻⁶ Torr.

Avant l'introduction des substrats dans la chambre à vide, ces derniers transitent d'abord par un sas où un vide de l'ordre de 10^{-4} Torr est réalisé par une pompe turbo. Après le dépôt, les couches sont retirées de la chambre à vide vers le sas, et déchargées ensuite vers l'extérieur.

Vues les techniques de caractérisation visées, deux types de substrat ont été choisis : des substrats de silicium cristallin dont une face est rugueuse, pour les mesures de spectroscopie infrarouge, et des slides de microscope pour les mesures de transmission optique.

Avant tout dépôt, ces substrats sont nettoyés aux ultrasons (Figure 4.10) dans trois bains successifs de trichloréthylène, d'acétone et de l'éthanol, puis fortement rincés à l'eau distillée pour éliminer toutes les graisses et toutes les impuretés.



Figure 4.10 : Bain ultrason.

4.3.2 Résultats des mesures de la transmission optique

Dans la suite de ce chapitre, nous nous attacherons principalement à étudier la structure et la composition des liaisons chimiques de nos échantillons de manière à appréhender efficacement les propriétés qui en découlent. Nous commencerons par analyser les résultats des mesures de la transmission optique.

Sur la Figure 4.11, nous avons représenté une allure typique des spectres de transmission obtenus sur nos deux échantillons de silicium déposés sur un substrat de verre dans le laboratoire LPCMME à l'aide d'un spectrophotomètre de type « CHIMADZU UV 3600 ».

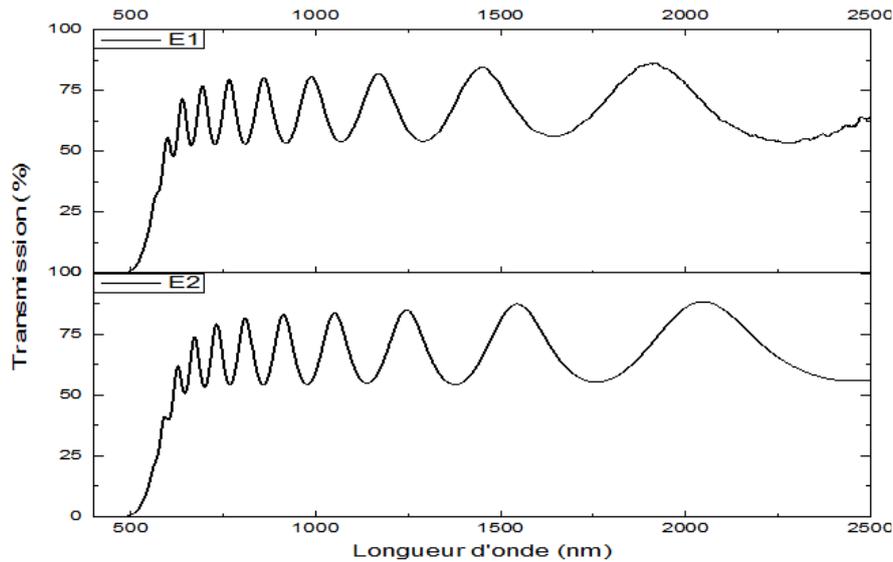


Figure 4.11 : Spectres de transmission optique obtenus pour les deux échantillons.

Ces spectres de transmission ont été analysés par la méthode de Swanepoel [59]. De cette analyse nous déduisons les paramètres physiques caractérisant nos couches tels que : l'épaisseur d , la relation de dispersion de l'indice de réfraction $n(\lambda)$. A partir des spectres d'absorption optique, nous déduisons le gap optique de Tauc E_T . Ce dernier représente la limite inférieure de l'absorption dans la couche. Ainsi, la détermination de ces paramètres est utile pour mieux comprendre la structure des matériaux et pour l'exploitation des résultats des autres caractérisations.

La Figure IV-12 représente la relation de dispersion de l'indice de réfraction, pour chaque échantillon, obtenue avec cette méthode.

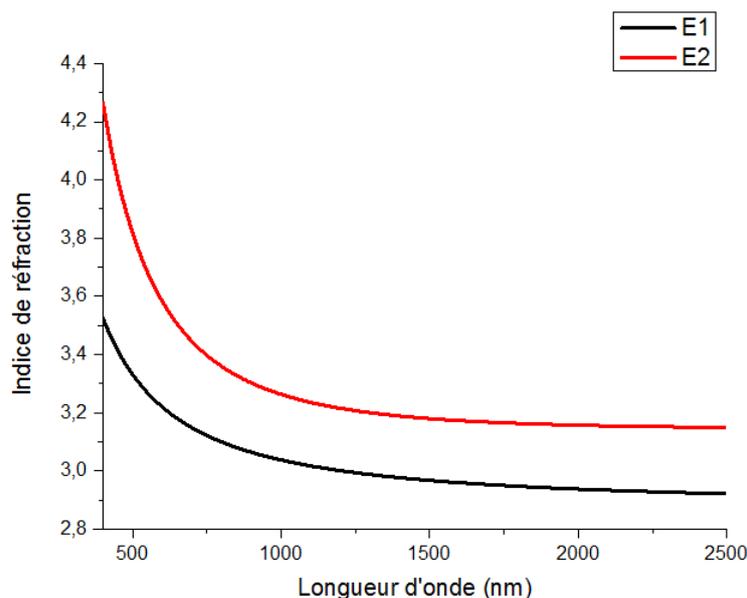


Figure 4.12 : Indices de réfractifs obtenus pour les deux échantillons.

Les valeurs de l'indice de réfraction obtenues pour les énergies inférieures au gap optique ont été fitées en utilisant le modèle d'oscillateur de Wemple-Didominico [60] :

$$n^2(\hbar\omega) = 1 + \frac{E_W E_m}{E_m^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (4.3)$$

En traçant la variation de $[n^2(\hbar\omega) - 1]^{-1}$ en fonction de l'énergie du photon $(\hbar\omega)^2$, E_W et E_m peuvent être déterminées directement à partir de la pente $(-E_W E_m)^{-1}$ et du rapport E_m/E_W donné par l'intersection de la droite avec l'axe vertical.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique n_0 (qui sont liées à la densité du matériau, au gap optique ou aux deux à la fois) sont alors déduites de la relation suivante :

$$n_0^2(0) = 1 + \frac{E_W}{E_m} \quad (4.4)$$

Selon le modèle de transition proposé par Tauc [61], les valeurs du gap optique E_T ont été déterminées en extrapolant la partie linéaire des grandes énergies jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (Figure 4.13), selon la relation suivante :

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = K(\hbar\omega - E_T) \quad (4.5)$$

Où K est une constante.

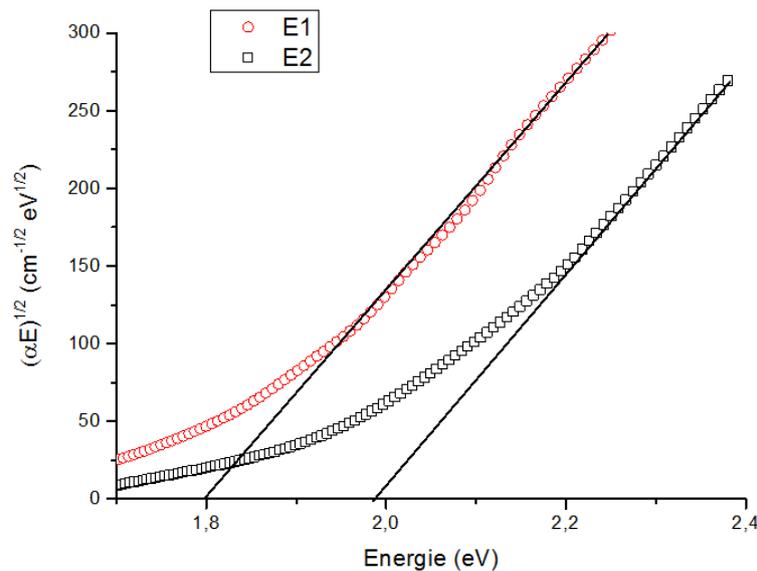


Figure 4.13 : Extrapolation de la partie linéaire des grandes énergies pour déterminer les valeurs du gap optique.

Les valeurs des paramètres optiques des deux échantillons E_1 et E_2 , tirées de la transmission optique, sont regroupées dans le Tableau 4.2.

A la lumière de ces résultats, nous remarquons clairement que l'échantillon E_2 a un indice statique plus élevé. Ceci suggère que la forte dilution en hydrogène lors du dépôt de cet échantillon améliore sa compacité.

Si nous regardons à présent les gaps optiques des deux couches, il apparaît qu'ils suivent la même tendance que les indices statiques, allant de 1,79 eV pour l'échantillon le moins dense (E_1) à 1,98 eV pour l'échantillon le plus dense (E_2). Cette tendance a également été constatée par plusieurs auteurs.

Pour expliquer les valeurs du gap mesurées, il faut considérer les différentes modifications apportées par l'incorporation d'hydrogène au sein des films de a-Si:H. La présence de cet élément dans le réseau a-Si affecte le gap optique de deux manières [62]. Tout d'abord, son incorporation conduit à un déplacement chimique des états de la bande de valence à des états plus bas et par conséquent l'élargissement de E_T . Ensuite, l'hydrogène améliore l'ordre structural. Cela réduit la densité des états des queues de bandes, ce qui entraîne l'augmentation du gap [62].

L'hydrogène a ainsi un pouvoir passivant, comme dans le cas du nitrure de silicium amorphe hydrogéné (chapitre 3). Une très grande proportion d'hydrogène pourrait donc accroître le gap de l'échantillon E_2 .

Néanmoins, cette explication ne semble pas suffire puisque le gap optique varie dans le même sens que l'indice statique. De plus, l'échantillon E_1 contient de l'hydrogène en quantité importante, comme nous le caractériserons dans la suite.

Nous pouvons donc exclure cette passivation comme étant à l'origine de l'élargissement du gap de l'échantillon E_2 .

Une autre explication pourrait résider dans la séparation de phase ayant lieu au sein de l'échantillon E_2 : des nanoparticules de silicium semblent se former.

Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : les effets de confinement quantique prennent place dans ces ns-Si, entraînant un élargissement du gap. Nous développerons ce point plus loin dans la discussion.

D'autre part, nous pouvons supposer que la faible valeur d'indice statique obtenue pour l'échantillon E_1 est due à une forte incorporation d'hydrogène au sein de la couche et une porosité relativement élevée.

Les résultats de la spectroscopie IR et ceux de la diffraction des rayons X nous permettront d'affiner ces hypothèses.

Tableau 4.2 : Pourcentages des gaz Ar et H₂, épaisseurs des couches d, indices de réfraction statiques n₀, gaps optiques de Tauc E_T, ainsi que la concentration d'hydrogène lié C_H déduite de la spectroscopie IR.

	% H ₂	% Ar	d (nm)	C _H (at%)	n ₀	E _T (eV)
E ₁	33	67	985	20,04	2,94	1,79
E ₂	67	33	972	9,19	3,16	1,98

4.3.3 Résultats de la spectroscopie Infrarouge

Il est admis que l'hydrogène joue un rôle important pour former le $\mu\text{c-Si:H}$ [63]. Nous allons donc étudier plus précisément les liaisons chimiques mises en jeu dans nos échantillons grâce à des analyses de spectroscopie infrarouge. Nos spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés au laboratoire avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker.

La Figure 4.14 montre les spectres de transmission infrarouge relatifs à nos deux échantillons, obtenus en fonction du nombre d'onde k (en cm^{-1}). Sur cette figure nous distinguons clairement les différents modes de vibrations d'hydrogène :

- Le mode "wagging", situé dans la gamme de fréquences [$500 - 700 \text{ cm}^{-1}$], caractérise les différents modes de vibrations d'hydrogène sous forme $\text{Si-H}_{n=1,2,3}$ ce qui permet d'évaluer quantitativement la concentration totale d'hydrogène lié ;
- Le mode de flexion "bending", situé entre [$800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$], caractérise les modes de vibrations polyhydrides Si-H_2 et $(\text{Si-H}_2)_n$;
- Le mode d'étirement "stretching", situé dans la gamme [$1900 - 2200 \text{ cm}^{-1}$], montre l'existence des modes de vibrations monohydriques Si-H vers 2000 à 2010 cm^{-1} , polyhydriques Si-H_2 et $(\text{Si-H}_2)_n$ vers 2090 cm^{-1} , et des liaisons sous forme Si-H_3 vers

2140 cm^{-1} . La présence de ces deux dernières bandes est associée aux bandes 840-890 dans le mode bending.

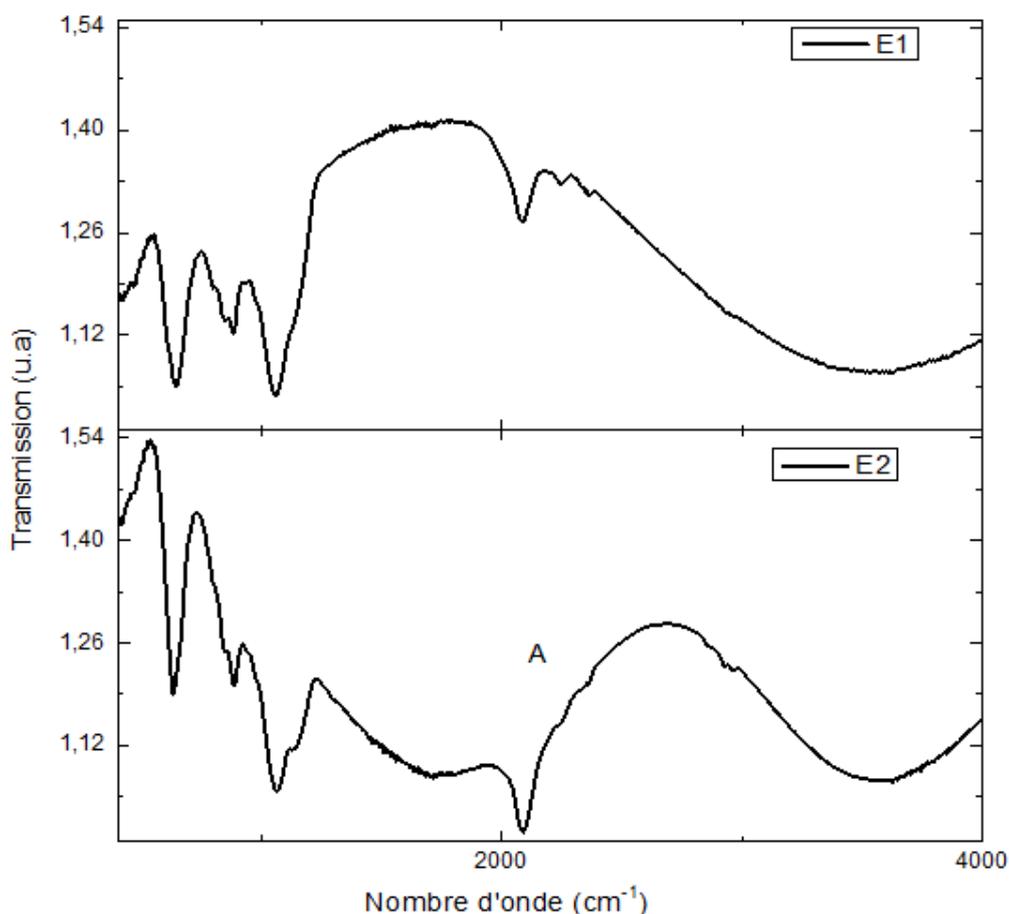


Figure 4.14 : Spectres de transmission IR obtenus pour les deux échantillons.

A partir des spectres de transmission infrarouge, nous pouvons déterminer les spectres d'absorption relatifs à chaque bande. La Figure 4.15 présente les bandes d'absorption IR du mode wagging pour les deux échantillons. Celles-ci diminuent en intensité lorsque le taux de dilution de l'argon avec l'hydrogène augmente.

Comme l'illustre cette figure, il est possible de déterminer les aires sous les pics. Celles-ci servent à obtenir la concentration totale d'hydrogène au sein des couches et permettent d'effectuer des comparaisons entre ces dernières. Pour cela, nous avons utilisé l'équation suivante [64] :

$$C_H(\text{at}\%) = \frac{1,6 \cdot 10^{19}}{\rho} \left(\int \frac{\alpha \cdot d\omega}{d\omega} \right) \cdot 100 \quad (4.6)$$

Où

$\rho = 5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ étant la densité atomique de a-Si:H, prise égale à celle du c-Si ;
 α et ω sont respectivement le coefficient d'absorption et la fréquence du photon.

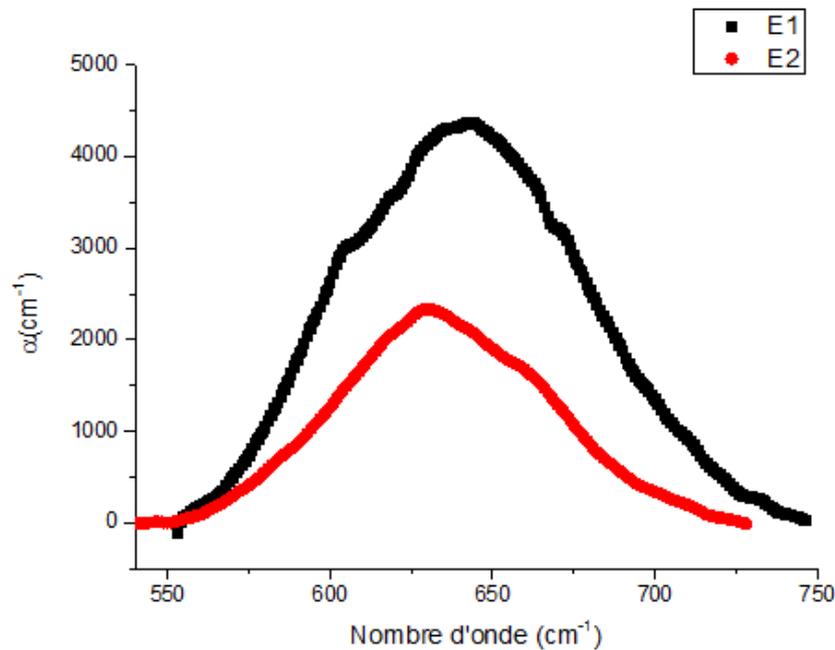


Figure 4.15 : Bandes d'absorption (wagging) obtenues pour les deux échantillons.

Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 4.2. Il semble donc que le taux d'incorporation d'hydrogène lié dans les deux échantillons varie considérablement ; il est plus que doublé dans l'échantillon E₁ par rapport à l'échantillon E₂.

Dans le domaine des grandes fréquences, le mode stretching permet d'analyser la structure des échantillons, en décomposant la bande d'absorption qui lui est associée. Cette bande est représentée sur la Figure 4.16.

Pour l'échantillon E₁, cette bande d'absorption est constituée de deux bandes centrées respectivement autour de 2000 et 2090 cm^{-1} . La première sous-bande suggère la présence des liaisons Si-H isolées, tandis que la deuxième sous-bande, centrée aux alentours de 2090 cm^{-1} , est associée aux groupements polyhydrides Si-H₂, (Si-H₂)_n. La présence d'une bande d'absorption importante autour de 2100 cm^{-1} , est associée à un matériau de mauvaise qualité (matériau poreux) comme il est spécifié par certains auteurs [65].

Pour l'échantillon E₂, nous observons les mêmes bandes d'absorption que celles de l'échantillon E₁ avec une différence notable dans leurs intensités. Ceci indique que les atomes

d'hydrogène sont plutôt incorporés en plus grande quantité sous forme de groupes polymérisés $(\text{SiH}_2)_n$, et en plus faible quantité sous forme de groupes monohydrides isolés SiH. Une autre différence notable pour l'échantillon E₂ est que ces deux bandes sont accompagnées par une bande centrée autour de 2140 cm^{-1} , résultante des importantes contributions des groupes trihydrides SiH_3 [66]. Ceci nous a conduits à suggérer que les deux échantillons présentent des structures différentes.

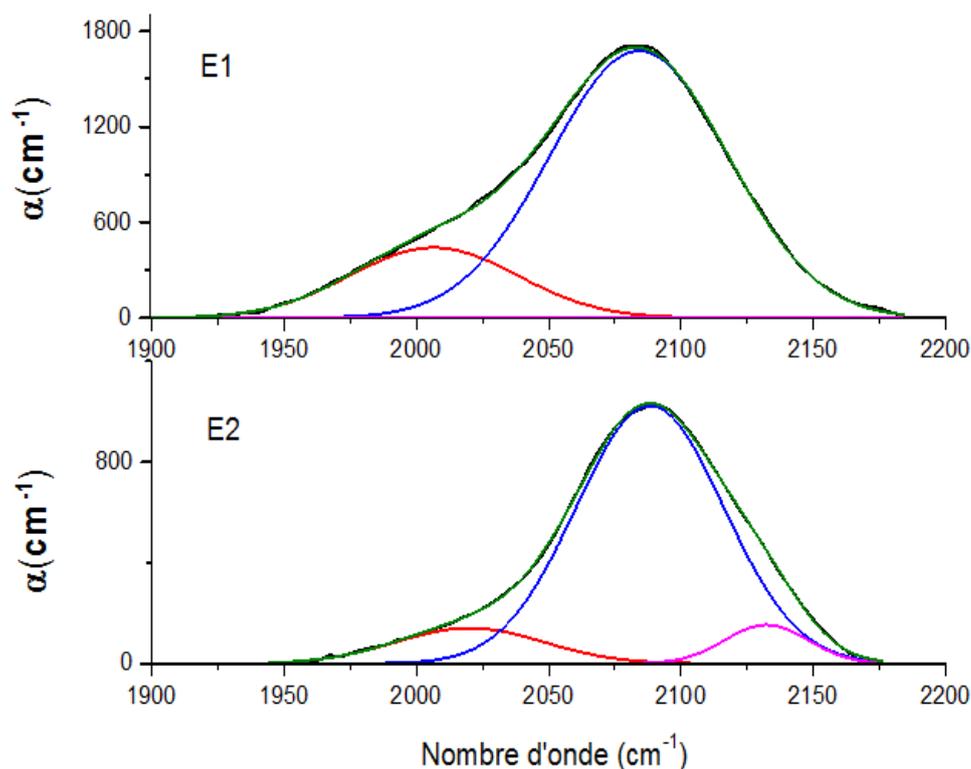


Figure 4.16 : Décomposition de la bande stretching.

Ces mesures de spectroscopie infrarouge nous ont apportés quelques renseignements sur les propriétés physico-chimiques de nos échantillons. Elles nous ont notamment permis de mieux appréhender les liaisons chimiques mettant en jeu l'hydrogène. Cet élément est majoritairement incorporé dans les couches sous forme de groupes polymérisés $(\text{SiH}_2)_n$, puis a une tendance préférentielle pour la formation de liaisons Si-H₃ lorsque le taux de dilution de l'argon avec l'hydrogène augmente.

Ainsi, la concentration de liaisons Si-H et $(\text{SiH}_2)_n$ diminue et celle de liaisons Si-H₃ augmente pour une forte dilution. Ce changement dans l'environnement de liaisons d'hydrogène témoigne de la présence de cristallites noyées dans la matrice amorphe du matériau. De plus, la densité de porosités et d'hydrogène semble diminuer avec cette forte dilution.

La part importante de porosités, conjuguée à une grande proportion d'hydrogène, seraient donc responsables de la faible valeur d'indice statique obtenue pour l'échantillon E₁.

4.3.4 Résultats de la diffraction de rayons X

Afin de compléter ces résultats, des analyses par diffraction de rayons X se sont avérées pertinentes. C'est une des techniques les plus employées pour mettre en évidence la présence de nanocristaux de silicium dans une matrice amorphe et estimer leur taille à partir de l'élargissement des pics de diffraction.

Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre D8-Advance Bruker axS du Laboratoire de Microscopie Electronique et des Sciences des Matériaux (LMESM) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf ».

La Figure 4.17 montre deux diagrammes complètement différents.

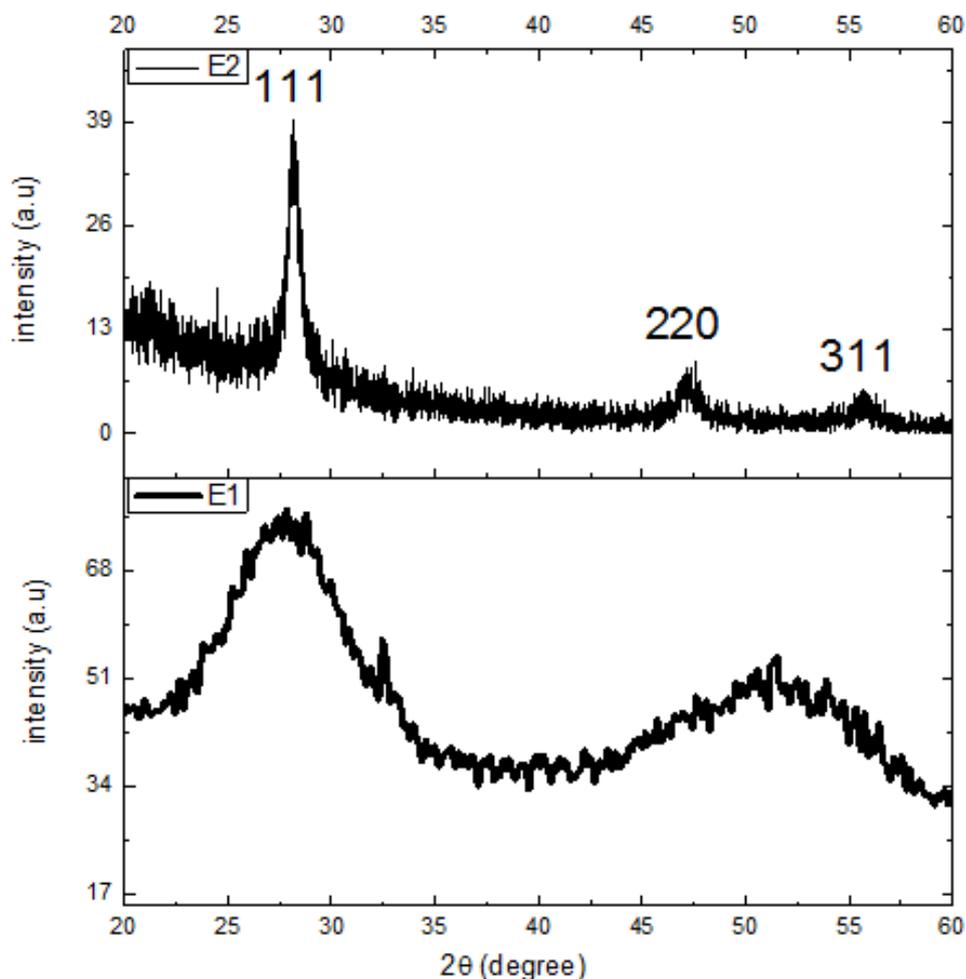


Figure 4.17 : Spectres de diffraction de rayons X en fonction de l'angle d'incidence 2θ pour les deux échantillons.

Cette analyse a montré que, pour l'échantillon E₂, les pics de diffraction des plans (111), (220) et (311) de silicium cristallin apparaissent clairement autour de $2\theta = 28,4^\circ$, $47,3^\circ$, et $56,1^\circ$ respectivement, avec une orientation cristallographique préférentielle selon la direction (111). Il en est conclu qu'il existe une séparation de phase au sein de la couche, en apportant la preuve de la formation d'agrégats de silicium. Ces pics de diffraction sont larges, ce qui indique des tailles de cristallites très faibles. De plus, les raies (220) et (311) sont ici de très faible intensité. Nous sommes à la limite de détection de la technique. C'est pourquoi il est difficile de déterminer une valeur fiable de la taille des cristallites.

En revanche, l'échantillon E₁ présente un état complètement amorphe caractérisé par l'absence de pics de diffraction.

Les tailles moyennes des grains sont alors estimées en utilisant la formule de Scherrer (équation 2.23). Le Tableau 4.3 récapitule les résultats de ces estimations.

Tableau 4.3 : Tailles des ns-Si contenues dans l'échantillon E₂.

	B (rad)	2θ (rad)	D (nm)
Pic 111	0,02181	0,24783	6,35
Pic 220	0,03490	0,41277	3,97
Pic 311	0,03926	0,48956	3,53

Les tailles de nanostructures calculées à partir des pics (220) et (311) sont inférieures au rayon de Bohr du silicium ($< 4,9\text{nm}$). Ce résultat confirme l'hypothèse de l'existence d'un effet de confinement quantique, responsable de l'élargissement du gap.

4.3.5 Discussion

Ces premiers résultats révèlent que la présence importante d'atomes d'hydrogène présents dans le gaz précurseur induit la cristallisation du a-Si:H lors du dépôt. Ces observations sont en accord avec les études réalisées par W. Beyer et al. [67] qui montrent que les effets de la dilution hydrogène au cours du dépôt des couches de a-Si:H améliorent les réactions d'abstraction de l'hydrogène et la formation des groupes SiH₄ ainsi que le cassage des faibles liaisons Si-Si, ce qui entraîne la production de films plus denses. De plus, les réactions en phase gazeuse du gaz précurseur conduisent à de gros radicaux inhibés par la dilution hydro-

gène. Cela a un effet positif sur la structure des films et entraîne souvent une diminution de la concentration en hydrogène, avec l'augmentation de la dilution [67].

D'après ces auteurs, l'influence de la dilution hydrogène sur le gap optique a été observée comme étant une relation linéaire. Nous sommes en désaccord avec cette observation. Comme le reporte le spectre de diffraction de l'échantillon E₂ (Figure 4.17), l'augmentation de cette dilution pendant le dépôt engendre la formation de structures de silicium de tailles confinées compatibles avec les effets quantiques. Nous avons donc raisonnablement attribué l'élargissement du gap de cet échantillon à un pur effet de confinement quantique dans ces ns-Si, ce qui est en bon accord avec le calcul théorique effectué par Allan et al. [68] sur des amas de silicium amorphe hydrogéné et non hydrogéné (Figure 4.18).

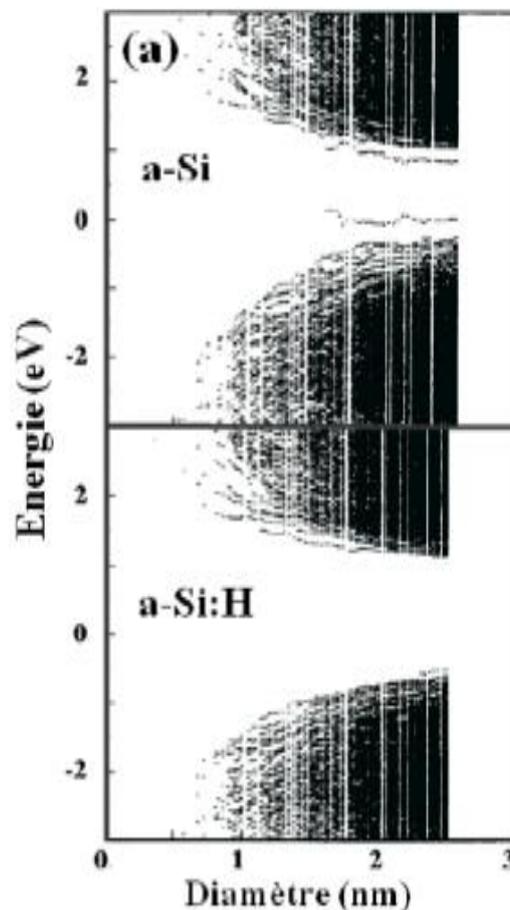


Figure 4.18 : Distribution des états électroniques du Si amorphe non hydrogéné et hydrogéné en fonction de la taille de l'amas (d'après [68]).

Les résultats de cette simulation permettent d'observer l'effet du confinement quantique, notamment l'élargissement du gap lorsque la taille de l'amas diminue. Nous voyons aussi que la présence d'hydrogène fait disparaître des états localisés au milieu du gap.

Enfin, le fait d'obtenir des nanostructures par une technique de dépôt basse température, sans étape supplémentaire de recuit thermique, semble fortement intéressant pour les applications photovoltaïques visées. Néanmoins, nous devons au préalable être capables de maîtriser la taille et la densité des ns-Si de manière à contrôler les propriétés optoélectroniques de ces couches. Ici, le silicium nanométrique est composé de grains ayant une taille moyenne bien inférieure à 10 nm. Cela confirme qu'il s'agit bien du silicium nanocristallin. La nature de ce matériau (nc-Si:H) pourrait donc être décrite comme un mélange de silicium amorphe et de silicium cristallin confinés.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude des propriétés structurales du silicium nanocristallin hydrogéné à partir d'une dilution hydrogène. Cette étude a ainsi permis de rendre compte du phénomène de confinement quantique, et l'élargissement du gap qui en découle, dans le silicium nanostructuré.

Les couches silicium ont été élaborées selon la méthode de pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à basses températures, par l'ajout d'hydrogène comme gaz diluant. Des techniques de caractérisation ont ensuite été employées pour analyser la structure et la composition des liaisons chimiques de nos couches. Comme en témoignent les mesures de transmission optique et de spectroscopie infrarouge, la densité de porosités et d'hydrogène semble diminuer avec une forte dilution. Cela peut expliquer les valeurs d'indices mesurées. Nos analyses montrent également que l'augmentation de la proportion d'hydrogène, lors du dépôt, engendre la variation des gaps optiques des couches. Cela peut d'abord être attribué au pouvoir passivant de l'hydrogène. Lorsque l'on compare les valeurs d'indices mesurées ainsi que les teneurs en hydrogène au sein des couches, cette explication ne semble pas suffire. Nous attribuons donc cet effet à la présence de nanostructures de taille compatible avec l'effet de confinement quantique. En effet, nous avons démontré la formation intrinsèque des ns-Si au sein de la matrice amorphe du silicium. Les tailles de ces nanostructures, estimées par diffraction de rayons X, sont compatibles avec l'effet de confinement quantique.

Ces résultats sont encourageants et montrent que le silicium nanostructuré a donc la possibilité d'avoir un gap ajustable en maîtrisant la taille des nanoparticules. Ainsi, la formation in-situ (c'est-à-dire sans traitement post-dépôt à haute température) de ces nanoparticules dans la matrice amorphe à basse température reste très attractive pour le photovoltaïque de la 3^{ème} génération.

Enfin, les résultats de cette étude nous ont permis de mieux comprendre les propriétés structurales du silicium nanocristallin, et ainsi mettre en évidence le phénomène de confinement quantique au sein des ns-Si par l'évolution du gap. Cela nous servira de base pour tenter de comprendre les propriétés optoélectroniques de ce matériau, et ainsi pouvoir les adapter dans le but de développer des cellules photovoltaïques à haut rendement uniquement basées sur le silicium.

Bibliographie

- [1]SLAOUI (A.) et COLLINS (R.T.). – Advanced Inorganic Materials for Photovoltaics. MRS Bulletin V. 32 (3) (2007).
- [2]R.W. Anderson, 1958 Phys.Rev.B 109, 1492.
- [3]N. F. Mott, 1972 Phil. Mag. 22.7, Eds. M. H. Cohen et Lucovsky (North-Holland, Amsterdam,) p.1.
- [4]E. A. Davis et N. F. Mott, 1970 Phil. Mag. 22, 903.
- [5]P. A. Thomas, M. H. Brodsky, D. Kaplan, D. Lepine, 1978 Phys. Rev. B. 18, 3059.
- [6]G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abèles, B. Brooks et Y. Goldstein, 1981 Phys. Rev. Lett. 47, 1480.
- [7]G. F. Feng, M. Katiyar, J. R. Abelson et N. Maley, 1992 Phys. Rev. B 45, 9103.
- [8]D. L. Staebler et C. R. Wronski, 1977 Appl. Phys. Lett. 31, 292.
- [9]B. Rech, S. Wieder, F. Siebke, C. Beneking et H. Wagner, 1996 Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 420, 33.
- [10]S. Guha, 1989 Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 149, 405.
- [11]S. Veprek et V. Marcek, 1968 Solid State Electr, 11, 683.
- [12]S. Usui et M. Kikuchi, 1979 J. Non-Cryst. Solids 34, 1.
- [13]G. F. Feng, M. Katiyar, Y. H. Yang, J. R. Abelson et N. Maley, 1993 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 283, 501.
- [14]T. D. Moustakas, H Paul. R. Friedman, 1985 J. Appl. Phys, 58, 983.
- [15]A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, P. Voivenel, 1999 Thin. Solid. Films 348, 74-78.
- [16]J. Hanna, T. Ohuchi et M. Yamamoto, 1996 J. Non-Cryst. Solids 189-200, 879.
- [17]D. Toet, S. Eittel, P. V. Santos et M. Heintze, 1996 J. Non-Cryst. Solids 198-200, 887.
- [18]A. Matsuda, T. Yoshida, S ? Yamasaki et K. Tanaka, 1981 Jpn J. Appl. Phys. 20,L439.
- [19]Z. Iqbal et S. Veprek, 1982 J. Phys.C : Solid State Phys, 15, 377.

- [20]R. J. Nemanich, E. C. Buehler, Y. M. Legrice, R. E. Shroder, G. N. Parsons, C. Wang, G. Lucovsky et J. B. Boyce, 1989 *J. Non-Cryst. Solids*, 114, 813.
- [21]P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, B. Kalache et S. Kasouti, 2003 *Solid. State. Phenomena*, 93, 257-268.
- [22]H. Fujiwara, M. Kondo et A. Matsuda, 2004 *Thin. Solid. Films*, 455.
- [23]D. Levi, B. Nelson et J. Perkins, 2003 *NCVP and Solar Program Review Meeting*, 778.
- [24]B. Kalache, A. I. Kasarev, R. Vanderhaghen et P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys*, 93, 1262 (2003).
- [25]S. Kumar, R. Brenot, B. Kalache, V. Tripathi, R. Vanderhagen, B. Drévillon et P. Roca I Cabarrocas, 2001 *Solid. State. Phenomena*, 80-81, 237.
- [26]E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, A. Shah et J. Pohl, 2000 *J. Appl. Phys.* 87,3137.
- [27]S. Vignoli, A. Fontcuberta i Morral, R. Butté, R. Meauder et M. Meauder, 2002 *J. Non-Cryst. Solids*. 299-302, 220.
- [28]R. Carius, F. Finger, U. Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, M. Otte, H. Overhof, 1997 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, vol. 467 283-294.
- [29]F. Diehl, B. Schröder, H. Oechsner, 1998 *J. of Applied Physics*, vol. 84 3416-3418.
- [30]N. Beck., J.Meier, J.Fric, Z.Remes, A.Poruba, R.Fluckiger, J.Pohl, A.Shah, M.Vanecek, 1996 *J. of Non-Crystalline Solids*, vol.200, 903-906.
- [31]W.B. Jackson, N.M. Johnson, D.K. Biegelsen, 1983 *Applied Physics Letters*, vol. 43,195-197.
- [32]J. Meier, S. dubail, R. Fluckiger, D. Fischer? H. Keppner et A. Shah, 1994 inproceedings of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversionb (New York) 409-412.
- [33]A. Harbeke, *Polycrystalline Semiconductors*, 1985 *Physical Properties and Applications*. Berlin, Springer.
- [34]R. Brenot, Thèse de doctorat d'état de l'Ecole Polytechnique (2000).

- [35]H. Tuir et P. Roca i Cabarrocas, Phys. Rev. B 65, 155330 (2002).
- [36]D. L. Staebler et C. R. Wronski, 1980 J. Appl. Phys, 51, 3262.
- [37]R. B. Wehrspohn, M. J. Poxell, S. C. Deane, I. D. French et P. Roca i Cabarrocas, 2000 Appl. Phys. Lett, 77, 750.
- [38]R. Brenot, R. Vanderhaghen, B. Drévillon, P. Roca i Cabarrocas, R. Rogel et T. Mohammed Brahim, 2001 Thins Solid Films, 383, 53.
- [39]S. Veprek, Z. Iqbal, H. R. Oswald et A. P. Webb, 1981 J. Phys. C14, 295.
- [40]A. Matsuda, 1983 J. Non-Cryst. Solids, 59-60, 767.
- [41]K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka et I. Shimiza. 1995 Jpn. J. Appl. Phys, 34, 442.
- [42]N. Layadi, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (1994).
- [43]S. Hamma, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1998).
- [44]S. Hamma et P. Roca i Cabarrocas, 1997 Thins. Solid Films, 296, 11.
- [45]A. Fontcuberta i Morral et P. Roca i Cabarrocas. 2002 J. Non-Cryst. Solids, 299-302, 196.
- [46]B. Rezek, J. Stuchlik, A. Fujfar et J. Kocka, 1999 Appl. Phys. Lett, 74, 1475.
- [47]B. Faughuhan, 1986 Appl. Phys. Lett, 50, 290.
- [48]J. Werner et M. Peisl, 1985 Phys. Rev. B3, 6881.
- [49]T. I. Karins, 1971 J. Appl. Phys, 42, 4357.
- [50]M. E. Cower et T. O. Sedgwick, 1972 J. Electrochem. Soc, 119, 1565.
- [51]M. H. Brodsky, M. Cardona et J. J Cuomo, 1977 Phys. Rev B16, 3556.
- [52]D. Adler, 1981 J. Phys. Colloq 42, C4-3.
- [53]T. Noma, T. Yonkara et H. Kuomoui, 1991 Appl. Lett 59, 653.
- [54]H. Shirai, S. Jung, Y. Fujimura et Toyoshima, 2002 J. Non-Cryst. Solids, 299-302,118.
- [55]J. Kunding, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2003).

-
- [56]S.K. Persheyev 1, K.A. O'Neill 1, S.Anthony 1, M.J. Rose 1, V. Smirnov 2, S. Reynolds, 2004 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 808.
- [57]M. Goerttizer, P. Torres, N. Beck, N. Wyrsh, H. Keppner, J. Pohl et A. Shah, 1998 J. Non-Cryst. Solids, 230, 996.
- [58]C. Goncalves, Thèse de doctorat d'état de l'Université de Picardie Jules Verne (2003).
- [59]R. Swanepoel, J. Phys. E Sci. Instrum., 16 (1983)1214.
- [60]S.H. Wemple, M. Didominico, Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials, Phys. Rev. B 3 (1971) 1338–1351.
- [61]G. D. Cody, in "Semiconductors and Semimetals", Vol. 21B, Ed. Pankove (academic Press, 1984) p. 11.
- [62]G. D. Cody, C. R. Wronski, B. Abéles, R. B. Stephens and B. Brooks, 1980 Sol. Cells 2, 227.
- [63]R.A. Street, 1991 Phys. Rev. B 43, 2454.
- [64]C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona, 1980 J. Non-Cryst. Solids 35, 255.
- [65]G. Lueovsky, B. N. Davidson, G. N. Parsons et C. Wang, 1989 J. Non-Cryst. Solids 114, 154.
- [66]D. C. Marra, E. A. Edelberg, R. L. Naone, and E. S. Aydil, 1998 J. Vac. Sci. Technol. A16, 3199.
- [67]W Beyer (1999) *Introduction to Hydrogen in Semiconductors II*. 61. Academic Press, San Diego.
- [68]G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo. Electronic structure of amorphous silicon nanoclusters. Phys. Rev. Lett., 78(16) : 3161–, April 1997.

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire s'est plus particulièrement intéressé à mettre en évidence l'effet de la diminution de la taille sur les propriétés optiques des nanostructures de silicium (ns-Si) ainsi que l'intérêt de l'introduction de ces nanostructures dans le domaine du photovoltaïque pour augmenter le rendement de conversion des cellules solaires en silicium, avec la perspective de dépasser le rendement théorique maximal. Le but étant de créer le potentiel de contourner la principale limite au rendement des cellules solaires de 1^{ère} génération (pertes des photons de hautes et basses énergies), et atteindre de meilleurs rendements de conversion, tout en gardant le potentiel de minimiser les coûts de fabrication, de la technologie couche mince, et en utilisant des matériaux constitués de ns-Si immergées dans une matrice diélectrique ou dans une matrice de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) qui sont les deux systèmes les plus prometteurs.

Au vu de cette limite, nous avons essayé d'adapter le rayonnement solaire à la sensibilité spectrale de la cellule photovoltaïque conventionnelle en exploitant les propriétés optiques qu'offrent ces ns-Si, de deux façons différentes :

- Cellules photovoltaïques à conversion de photons ;
- Cellules photovoltaïques multi-jonctions ou tandem "tout silicium".

Néanmoins, les deux approches proposées ici sont aujourd'hui loin de la maturité pour les applications en photovoltaïque de 3^{ème} génération. En effet, au contraire de certaines applications en électronique ou optique pour lesquelles les matériaux à base de ns-Si sont déjà une réalité, cela demandera encore du temps pour que nous soyons capables de contrôler d'une manière reproductible leurs propriétés optoélectroniques (maîtrise de la taille, de la densité des ns-Si ou encore de l'élément passivant de leur surface).

Afin de maîtriser les propriétés optoélectroniques des ns-Si pour obtenir des couches minces de bonne qualité, il convenait avant tout d'étudier l'effet de taille de ces nanostructures ainsi que le potentiel de leur utilisation pour ces concepts photovoltaïques, et de comprendre les propriétés structurales de ces couches et leur caractérisation. Le choix qui a donc été fait au cours de ce travail, était d'explorer tout d'abord, grâce à la simulation numérique, le concept de décalage spectral intégré à la couche antireflet (CAR). C'est une approche con-

crète qui s'inspire du mécanisme de « down conversion » et permettrait d'augmenter le photocourant récolté avec la cellule conventionnelle. L'objectif principal était de montrer les effets d'interface/confinement quantique à l'origine de la propriété de photoluminescence du film mince nanocomposite à matrice diélectrique, utilisé comme CAR dans la cellule classique, mais de souligner aussi l'importance de l'introduction des ns-Si dans la filière photovoltaïque pour améliorer le rendement de conversion. Le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) a constitué le type de la matrice diélectrique employée dans la couche nanocomposite que nous avons étudiée. Contrairement au dioxyde de silicium, les travaux de la littérature concernant l'encapsulation des ns-Si avec le $\text{SiN}_x\text{:H}$ restent minoritaires dans les études réalisées. Ensuite, nous avons choisi d'explorer la fabrication de silicium nanostructuré. Dans cette partie, deux axes majeurs ont été développés : l'un, portait sur l'étude des propriétés structurales de ce matériau de manière à comprendre au mieux les propriétés optoélectroniques exploitées dans les cellules photovoltaïques à multijonctions, basées uniquement sur du silicium, qui permettraient une augmentation significative de la tension délivrée par rapport à la simple jonction, et l'autre, visait à mettre en évidence le phénomène de confinement quantique au sein des ns-Si par l'évolution du gap. Par ailleurs, l'optimisation des cellules conventionnelles est une étape primordiale pour le développement de la 3^{ème} génération de cellules solaires à haut rendement, car ce sont les composantes de base de ces concepts photovoltaïques du futur. C'est pourquoi, nous avons optimisé une cellule solaire multicristalline, de 1^{ère} génération, en considérant les limites technologiques actuelles.

La technologie de cellule photovoltaïque dominante sur le marché est celle à base de silicium cristallin. Dans le premier chapitre, nous avons présenté le fonctionnement des cellules solaires, en insistant sur les particularités de cette filière classique de cellules photovoltaïques en silicium massif. Les différents aspects théoriques et technologiques évoqués ont montré les avantages de ces entités photovoltaïques, qu'elles soient monocristallines ou multicristallines, en ce qui concerne l'utilisation d'un matériau semiconducteur abondant, non toxique et qui bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique. Cependant, nous avons vu que les deux principaux mécanismes de pertes dans ce type de cellules conventionnelles sont la transparence des cellules aux photons possédant des énergies inférieures à l'énergie de gap et les pertes par thermalisation de l'énergie des photons excédant l'énergie de gap, constituant ainsi des verrous technologiques qu'il faut lever pour rendre compétitive cette technologie. Nous avons également vu que d'autres pertes sont présentes dans ces cellules et que de nombreux efforts restent à produire pour les dimi-

nuer, l'efficacité maximum étant atteinte lorsque tous les photons incidents sont absorbés et que leur énergie est entièrement convertie en électricité. Cet état de l'art sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium nous a permis d'identifier les trois axes d'études de ce mémoire : les cellules à conversion de photons, les cellules tandem « tout silicium » et enfin l'optimisation de leur structure conventionnelle qui est tout simplement la brique de base pour leur développement.

Pour réaliser les couches minces, la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron est le procédé qui a été utilisé. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté cette technique de dépôt ainsi que le réacteur disponible au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME), de l'Université d'Oran 1. Ensuite, nous avons décrit de façon générale les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les films élaborés. Outre l'intérêt physique de ces différentes caractérisations, des connaissances de base sont requises pour bien comprendre les résultats présentés dans le dernier chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'étude de cellules solaires à conversion de photons. Dans un premier temps, nous avons modélisé et optimisé une structure photovoltaïque à jonction simple, en silicium multicristallin, la plus réaliste possible. Plusieurs paramètres de la structure ont été optimisés et nous avons vu que chaque étape de réalisation devait faire l'objet de précautions particulières pour ne pas pénaliser les performances finales. Parmi ces étapes, le dépôt de la CAR à base de $\text{SiN}_x\text{:H}$ joue un rôle primordial : les propriétés de ce matériau permettent d'obtenir une CAR de qualité lorsque son épaisseur et son indice de réfraction sont correctement choisis. Nous avons alors montré des simulations du rendement de la cellule solaire à travers différentes couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$, qui correspond aux résultats expérimentaux obtenus par d'autres équipes. Dans le cas d'une cellule encapsulée, il est préférable d'utiliser un nitrure non optimum en termes de réflexion, de manière à réduire l'absorption au sein de la CAR. Une étude de l'effet de la texturisation a été ensuite réalisée afin de diminuer encore la réflectivité de la surface de la cellule. Dans le but de minimiser davantage les pertes optiques, nous avons également entrepris des simulations de multicouches antireflet (MCAR). Afin de couvrir les indices de réfraction manquants, nous avons introduit l'oxynitrure de silicium $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$. Si une nette amélioration peut être obtenue avec une double CAR en contact direct avec l'air ambiant, il semble difficile d'induire une meilleure transmission des photons incidents vers le substrat de silicium, lorsque la cellule est encapsulée.

Afin de déterminer l'influence des charges fixes Q_f et de la réalisation du contact arrière à base d'aluminium, des simulations numériques rigoureuses basées sur des mesures expérimentales ont été effectuées. Ces simulations ont montré qu'il est important de considérer la densité de charges fixes très élevée (de l'ordre de 10^{12} cm^{-2}) de $\text{SiN}_x\text{:H}$ pour éviter de favoriser les recombinaisons des porteurs libres. Par ailleurs, nous avons obtenu un BSF (Back Surface Field) optimal pour une concentration en surface de $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une épaisseur de $3 \mu\text{m}$.

Enfin, la dernière partie du troisième chapitre a révélé le potentiel théorique des ns-Si formées dans la CAR en $\text{SiN}_x\text{:H}$. Nous avons estimé l'impact de ces nanostructures sur le rendement à partir du modèle du confinement quantique en tenant compte le rôle des interfaces entre les nanocristaux de silicium et la matrice hôte. En incorporant à la simulation les contraintes technologiques actuelles, nous avons obtenu une légère amélioration du photocourant (+ 76 mA) ayant pour origine les propriétés de luminescence de la couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (processus de « down-shifting »). L'utilisation du modèle « confinement quantique + états d'interface » nous a permis de déterminer clairement la contribution des ns-Si et d'avoir ainsi des résultats beaucoup plus réalistes.

Le dernier chapitre de ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales du silicium nanocristallin hydrogéné à partir d'une dilution hydrogène. Les couches silicium ont été élaborées par la méthode de pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à basses températures, en utilisant l'hydrogène comme gaz diluant. Nous avons ensuite employé des techniques de caractérisation pour analyser la structure et la composition des liaisons chimiques de nos couches. Nous avons vu que la densité de porosités et d'hydrogène semble diminuer avec une forte dilution. En revanche, l'augmentation de la proportion d'hydrogène, lors du dépôt, engendre la variation des gaps optiques des couches, dont les valeurs ne peuvent s'expliquer uniquement par le pouvoir passivant de l'hydrogène. Nous attribuons donc cet effet à la présence de nanostructures de tailles compatibles avec l'effet de confinement quantique. En effet, nous avons démontré la formation intrinsèque des ns-Si au sein de la matrice amorphe du silicium. Les tailles de ces nanostructures, estimées par diffraction de rayons X, sont compatibles avec l'effet de confinement quantique. Ces résultats sont encourageants et montrent que le silicium nanostructuré a donc la possibilité d'avoir un gap ajustable en maîtrisant la taille des nanoparticules. Ainsi, la formation in-situ (c'est-à-dire sans traitement post-dépôt à haute température) de ces nanoparticules dans la matrice amorphe à basse température reste très attractive pour le photovoltaïque de la 3^{ème} génération. Enfin, les résultats de cette étude nous ont permis de mieux comprendre les propriétés structu-

rales du silicium nanocristallin, et ainsi mettre en évidence le phénomène de confinement quantique au sein des ns-Si par l'évolution du gap. Cela nous servira de base pour tenter de comprendre les propriétés optoélectroniques de ce matériau, et ainsi pouvoir les adapter dans le but de développer des cellules photovoltaïques à haut rendement uniquement basées sur le silicium.

Ce travail nous a donc permis de mieux évaluer l'effet des nanostructures de silicium sur la conversion photovoltaïque, tout en soulignant que leurs potentialités ne sont pas encore pleinement exploitées. Nous avons ainsi pu répondre à plusieurs questionnements et les résultats obtenus dans ce travail seront certainement utiles pour la maîtrise des propriétés optoélectroniques de ces nanostructures en vue de leur utilisation dans le domaine de la microélectronique en général, et le photovoltaïque en particulier. Toutefois, la suite logique de ce travail devra être axée sur le développement de cellules photovoltaïques en silicium à très haut rendement :

- L'éventuel apport des ns-Si insérées dans la CAR devra être expérimenté sur des cellules photovoltaïques industrielles afin de confirmer les simulations et d'étendre à plus grande échelle cette nouvelle technologie de fabrication ;
- Les propriétés intéressantes des ns-Si devraient être exploitées par les cellules tandem « tout silicium » : il semble nécessaire de poursuivre l'étude expérimentale entamée dans ce travail en examinant l'évolution de la morphologie et des propriétés optiques, électroniques et de transport de ces ns-Si en fonction des paramètres de dépôt, avec comme finalité d'obtenir des cellules, de 3^{ème} génération, à très haut rendement et bas coût, basées exclusivement sur le silicium.