



HAL
open science

Evaluation d'une filière technologique de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb pour applications aux très fortes concentrations solaires

Emmanuel Giudicelli

► **To cite this version:**

Emmanuel Giudicelli. Evaluation d'une filière technologique de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb pour applications aux très fortes concentrations solaires. Electronique. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT330 . tel-01816922

HAL Id: tel-01816922

<https://theses.hal.science/tel-01816922>

Submitted on 15 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**UNIVERSITE DE MONTPELLIER**

Préparée au sein de l'école doctorale I2S
et de l'unité de recherche IES

Spécialité : **Electronique**

Présentée par **Emmanuel Giudicelli**

**Evaluation d'une filière technologique de
cellules photovoltaïques multi-jonctions à
base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb
pour applications aux très fortes
concentrations solaires**

Soutenue le 20/06/2016 devant le jury composé de

Mr Eric TOURNIÉ	Professeur	IES-UM	Président du jury
Mr Olivier DURAND	Professeur	INSA de Rennes	Rapporteur
Mr Mustapha LEMITI	Professeur	INSA de Lyon	Rapporteur
Mr Alain DOLLET	DR - CNRS	PROMES	Co-directeur de thèse
Mr Bruno SAGNES	MCF	IES-UM	Directeur de thèse
Mr Yvan CUMINAL	MCF	IES-UM	Encadrant

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme « investissement d'avenir » portant la référence ANR-10-LABX-22-01.

Cette thèse a été cofinancée par l'Université de Montpellier et le Labex SOLSTICE. La conception, la fabrication, la simulation ainsi qu'une grande partie des caractérisations se sont déroulées au laboratoire IES (Institut d'Electronique et Systèmes). Une première caractérisation des cellules à un soleil a été effectuée à l'INL de Lyon. Les mesures sous concentration solaire en conditions réelles ont eu lieu à Odeillo en collaboration avec le laboratoire PROMES.

Citation de François Garçon (Enseignant-Chercheur) :

« La recherche doctorale est aux antipodes de la formation de nos fameuses élites auto-déclarées, toutes passées par les classes préparatoires, puis issues des écoles d'ingénieurs et de commerce qui, jusqu'à peu, étaient si fières de leurs diplômes. Leurs étudiants y accèdent via un concours sur table, épreuve chronométrée, durant laquelle ils démontrent leur capacité à régurgiter un savoir scolaire acquis en deux ans, à résoudre rapidement un problème dont la solution est connue des examinateurs. Le concours, qu'il soit d'entrée ou de sortie, est un exercice de caniche savant : celui qui colle au plus près de la solution donnée est déclaré vainqueur. Dans l'univers de la thèse, il n'y a ni concours, ni classement, ni singe savant. »

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Alain Foucaran, Directeur du laboratoire, de m'avoir accueilli à l'IES, ainsi que Monsieur Bruno Sagnes, mon directeur de thèse (IES) et Monsieur le Directeur de Recherche Alain Dollet, mon co-directeur de thèse (PROMES) pour leur expertise, leurs encouragements et leur suivi.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Eric Tournié d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je tiens à adresser également mes plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs Olivier Durand et Mustapha Lemiti pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'être rapporteurs de ce travail et pour leurs judicieuses remarques.

J'aimerais citer Juliette Guérin : « Les docteurs savent résoudre des problèmes complexes et mal posés, notamment quand la solution n'est pas connue ».

A ce propos, je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Yvan Cuminal qui a été mon encadrant principal durant cette thèse et qui est également le chef de projet de cette étude. Grâce à son expertise dans le domaine, la problématique a été très clairement définie. Il a su alterner entre la rigueur scientifique et la convivialité durant ces trois années passées avec lui. En plus d'avoir été mon mentor, je tiens à souligner toute la sympathie et l'amitié que j'ai pour lui en tant que personne, dans le travail et en dehors.

Je souhaite remercier spécialement Stéphanie Parola qui, malgré le fait qu'elle ne soit arrivée que durant ma dernière année de thèse, s'est énormément impliquée lors de la rédaction de mon manuscrit et de la préparation de ma soutenance en me prodiguant, à chaque fois, de judicieux conseils.

Je remercie le reste de l'équipe qui a travaillé sur l'aspect modélisation avec 2 post-doctorants successifs, Jean-François Millithaler et Joanna El-Husseini, ainsi que leur superviseur Frédéric Martinez. L'optimisation des structures et la simulation du transport électrique seront un atout

déterminant pour obtenir des cellules à haut rendement de conversion. A ce titre, j'adresse également des remerciements à Nicolas Cavassillas, de l'Université d'Aix-Marseille, pour la modélisation des jonctions tunnels.

Je souhaite remercier le personnel de la salle blanche qui a su me transmettre, comme à tous les doctorants, leurs connaissances. Un grand merci donc à Frédéric Pichot, Jean Lyonnet et Jean-Marie Péris.

Ce travail n'aurait pu se faire sans les épitaxieurs de l'équipe Nanomir de notre laboratoire. Je remercie donc Laurent Cerutti, Jean-Baptiste Rodriguez et Guilhem Boissier de m'avoir fourni les échantillons.

J'aimerai également remercier le personnel de notre atelier de mécanique avec Fabrice Cano et Thomas Cohen qui, à chaque fois que j'ai eu besoin de leurs services, ont toujours été réactifs pour me fabriquer les pièces dont j'avais besoin.

Durant ma thèse, j'ai effectué des mesures à l'INL de Lyon. Je remercie donc naturellement Alain Fave et Romain Couderc pour leur gentillesse et le temps qu'ils m'ont accordé.

J'ai également effectué des mesures au laboratoire PROMES d'Odeillo et je remercie Arnaud Perona et Alexis Vossier de m'avoir aidé et transmis leur savoir-faire dans le domaine de la concentration solaire.

Ces trois années de thèse ont été particulièrement agréables grâce à la sympathie et au prêt de « petits » matériels de Brice Sorli, Alain Giani, Philippe Combette, Benoit Charlot, Béatrice Sala, Pierre Grech, Philippe Nouvel et Jérémie Torres.

Enfin, je tiens à remercier mes amis doctorants (trop nombreux pour tous les citer sans en oublier) qui m'ont encouragé et soutenu lors de la rédaction de ce manuscrit qui est un exercice long et fastidieux.

Table des matières

1	Chapitre 1 : Généralités sur le rayonnement solaire, les matériaux et cellules photovoltaïques	11
1.1	Le rayonnement solaire	12
1.2	Les matériaux semiconducteurs pour les filières photovoltaïques	16
1.2.1	Les matériaux	16
1.2.2	Etat de l'art sur les rendements	17
1.3	Principes physiques et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à semiconducteur.....	21
1.4	Caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque	27
1.4.1	Caractéristique électrique sous obscurité	27
1.4.2	Caractéristique électrique sous illumination.....	30
1.4.3	Influence des paramètres sur la caractéristique I(V) d'une cellule photovoltaïque 33	
1.5	La conversion photovoltaïque sous flux solaire concentré.....	36
2	Chapitre 2 : Cellules multi-jonctions, état de l'art.....	47
2.1	Intérêt des cellules multi-jonctions.....	48
2.1.1	Concept basé sur le découpage du spectre solaire	49

2.1.2	Concept basé sur l'empilement mécanique de cellules	50
2.1.3	Concept basé sur la croissance monolithique de cellules	52
2.2	Etat de l'art, cellules à haut rendement triple et quadruple-jonctions	53
2.2.1	Cellule InGaP/InGaAs/Ge	55
2.2.2	Cellule InGaP/GaAs/(InAlGaAs)/InGaAs	56
2.2.3	Cellule InGaP/GaAs/GaInNAs.....	58
2.2.4	Cellule InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs.....	59
2.3	Optimisation des cellules multi-jonctions	62
2.3.1	Modèle de Shockley-Queisser	62
2.3.2	Optimisation des gaps des sous-cellules.....	64
2.4	Iso-rendements d'une cellule photovoltaïque triple-jonction sur substrat de GaSb ...	65
2.5	Intérêt de la filière GaSb.....	67
3	Chapitre 3 : Fabrication des cellules photovoltaïques	73
3.1	Structures fabriquées	74
3.2	Croissance des couches par épitaxie par jets moléculaires.....	75
3.3	Structuration des cellules.....	78
3.3.1	Cellules <i>Bottom</i> en GaSb.....	78
3.3.2	Cellules <i>Middle</i> et <i>Top</i>	92
3.4	Bilan des cellules photovoltaïques fabriquées.....	100

4	Chapitre 4 : Caractérisation	103
4.1	Caractérisation sous obscurité	103
4.1.1	Qualification des métallisations, Structures TLM	103
4.1.2	Caractérisation J(V) sous obscurité des cellules	115
4.2	Caractérisations électro-optique des cellules par réponse spectrale	127
4.2.1	Principe	127
4.2.2	Montage	129
4.2.3	Calibration	130
4.2.4	Résultats	130
4.3	Caractérisation à 1 soleil	139
4.3.1	Caractérisation sous éclairage artificiel	139
4.3.1.1	<i>Principe</i>	139
4.3.2	Comparaison des paramètres électriques obtenus sous simulateur solaire continu, à intervalle de temps de 6 mois	147
4.3.3	Caractérisation en conditions réelles (PROMES, Odeillo)	149
4.3.3.1	<i>Principe</i>	149
4.4	Caractérisation sous concentration solaire en conditions réelles	154
4.4.1	Principe des caractérisations sous concentration	154
4.4.1.1	<i>Montage expérimental</i>	154

4.4.1.2	<i>Détermination de la concentration solaire</i>	156
4.4.2	Résultats	158
5	Conclusion générale et perspectives.....	171
6	Bibliographie.....	175
7	Annexe 1.....	183
7.1	Pertes fondamentales	183
7.1.1	Pertes liées à l'absorption partielle des photons	183
7.1.2	Pertes dues à la thermalisation des porteurs	184
7.1.3	Le facteur de tension	184
7.1.4	Le facteur de forme, FF	185
7.2	Pertes technologiques	185
7.2.1	Les pertes optiques	186
7.2.2	Les pertes par recombinaisons.....	187
7.2.3	Effet du dopage sur la qualité de transport du semiconducteur.....	191
8	Annexe 2.....	195
9	Annexe 3.....	197
10	Résumé	202
11	Abstract	202

Chapitre 1 : Généralités sur le rayonnement solaire, les matériaux et cellules photovoltaïques

Ce chapitre présente les bases du domaine dans lequel se situent ces travaux de thèse, l'énergie photovoltaïque. Nous décrirons la nature et les normes associées au rayonnement solaire. Les matériaux semiconducteurs utilisés par la filière photovoltaïque (PV) seront décrits. Nous aborderons les principes physiques ainsi que le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à semiconducteur. Puis, nous décrirons la caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque obtenue sous obscurité et sous illumination. Nous discuterons de l'extraction et de l'influence des paramètres électriques des caractéristiques courant-tension des cellules photovoltaïque. Enfin, nous traiterons de la conversion photovoltaïque sous flux solaire concentré et nous mettrons en avant son intérêt par rapport au photovoltaïque conventionnel.

1.1 Le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire désigne l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le soleil. Le soleil se comporte comme un corps noir à 5 800 K (température moyenne de son atmosphère). Son rayonnement se compose d'ultraviolets (dans la gamme de longueur d'onde λ : $200 \text{ nm} < \lambda \leq 380 \text{ nm}$), de la lumière visible ($380 \text{ nm} < \lambda \leq 780 \text{ nm}$) et d'infrarouges ($780 \text{ nm} < \lambda \leq 10\,000 \text{ nm}$). Par réflexion et absorption du rayonnement solaire, l'atmosphère modifie le spectre solaire arrivant au sol (Figure 1.1). Lorsqu'ils traversent l'atmosphère terrestre, les rayons lumineux subissent une atténuation causée principalement par l'absorption de certaines longueurs d'ondes par des molécules de l'atmosphère (H_2O , CO_2 et O_3 pour l'essentiel). Le spectre d'irradiance est ainsi différent dans l'espace et sur terre. Celui-ci est également différent entre l'équateur et les pôles car l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée par les rayons est différente. Une cellule photovoltaïque aura donc des performances différentes selon sa localisation (Figure 1.1).

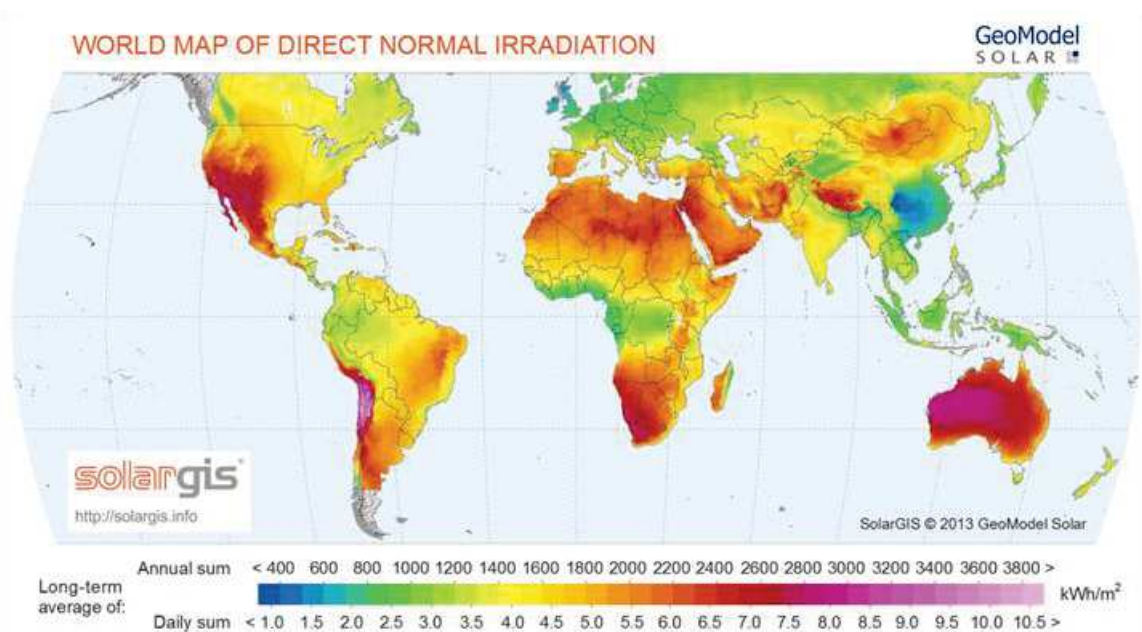


Figure 1.1 : Carte du monde représentant l'énergie d'Irradiation Normale Directe (DNI) [1].

Les zones géographiques dont l'énergie d'irradiation annuelle dépasse les 2 500 kWh/m² sont particulièrement intéressantes pour le photovoltaïque à concentration solaire (CPV).

Afin d'éviter toute confusion, la communauté scientifique a défini des spectres solaires de référence. Ces spectres normés sont publiés par l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) [2].

Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident, un coefficient appelé nombre de masse d'air, *air mass* en anglais (AM), est introduit et est défini par :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1.1)$$

Avec θ l'angle que fait le soleil avec son zénith.

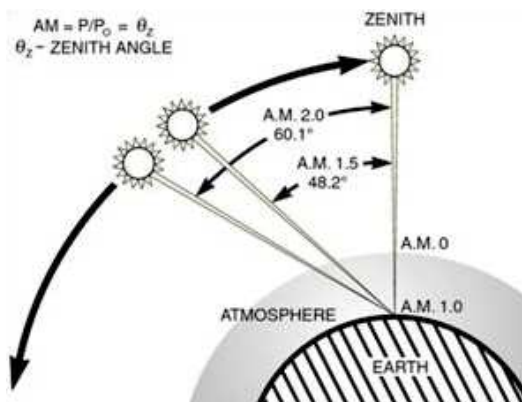


Figure 1.2 : Définition de la norme AM.

On note AM0 le spectre mesurable en dehors de notre atmosphère (ASTM E-490). Lorsque le soleil fait un angle de 48,2° par rapport au zénith, le spectre est dénommé AM1.5 (Figure 1.2)

Le coefficient AM caractérise la puissance transportée par le rayonnement, et sert de référence pour quantifier les performances des dispositifs photovoltaïques. Le coefficient AM0, en tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la Terre, conduit à un éclairement moyen de 1 366 W/m².

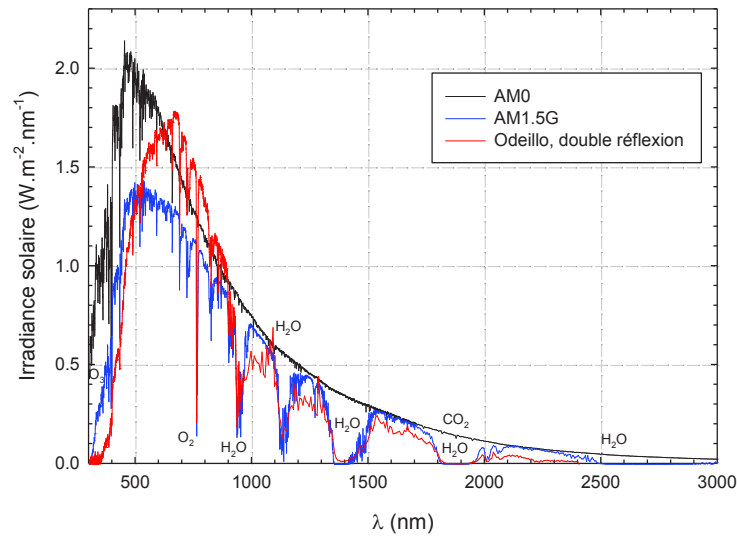


Figure 1.3 : Spectres solaires AM0, AM1.5G et après double réflexion au Four Solaire d'Odeillo (normalisé à 1 000 W/m²).

Le spectre AM1.5G (« Global ») est le plus couramment utilisé. Il correspond à un angle d'incidence de 48,2° par rapport au zénith et tient compte des composantes du rayonnement solaire. La puissance intégrée du spectre AM1.5G est de 1 000 W/m² à 25 °C (ASTM G173 Global). Cette puissance est définie comme égale à un soleil (normalisé). Le spectre solaire normalisé à 1 000 W/m² est représenté sur la Figure 1.3 (courbe bleue, AM1.5G).

Dans le cadre de notre étude, nous avons été amenés à travailler en collaboration avec le laboratoire PROMES d'Odeillo (Pyrénées-Orientales). Nous y avons caractérisé en conditions réelles sous concentration les cellules que nous avons fabriquées au cours de cette thèse. La Figure 1.4 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé. Le spectre solaire incident sur nos cellules dépend également de ce dispositif expérimental.

Le spectre solaire normalisé à 1 000 W/m² [3, 4] après double réflexion sur l'héliostat et le concentrateur parabolique est représenté sur la Figure 1.3 (courbe rouge).

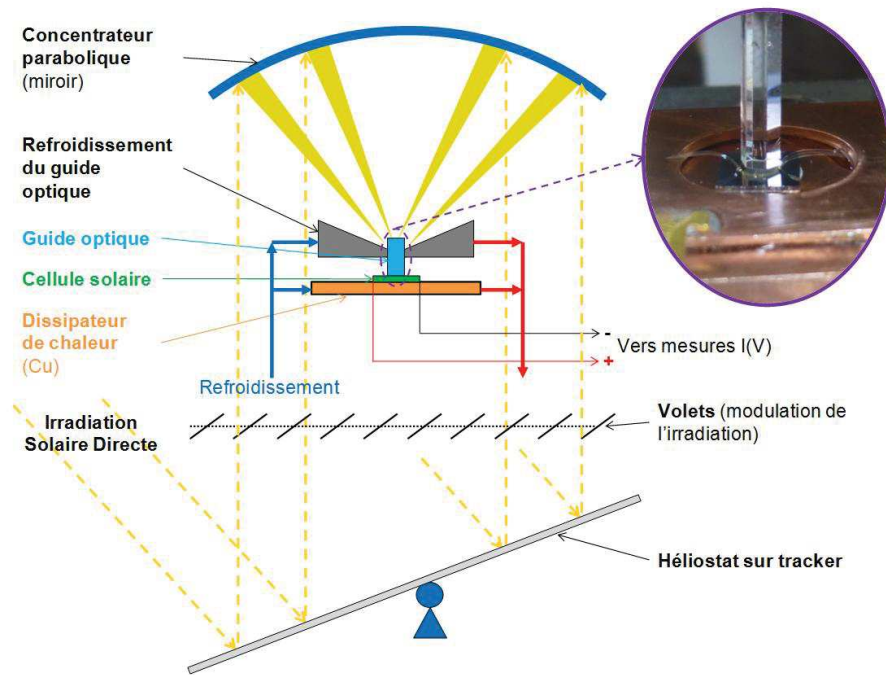


Figure 1.4 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation des cellules en conditions réelles (sous concentration solaire) après double réflexion. La photo est un zoom sur une cellule photovoltaïque et le guide optique.

On observe sur la Figure 1.3 (courbe rouge) une modification significative de la répartition spectrale de la puissance solaire par rapport au spectre ASTM G173 Global. On distingue notamment une atténuation importante du spectre réfléchi pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm, tandis que l'importance relative de la gamme de longueurs d'onde correspondant à la majorité du domaine visible est plus élevée dans le cas du spectre réfléchi que dans le cas du spectre mesuré avant la double-réflexion.

Pour les applications photovoltaïques dans le domaine spatial (satellites en particulier), le spectre de référence utilisé est l'AM0. Pour les applications terrestres conventionnelles du photovoltaïque, c'est le spectre AM1.5G normalisé à 1 000 W/m² qui est utilisé. Enfin, pour les applications photovoltaïques à concentration, on se réfère normalement au spectre AM1.5D (spectre de rayonnement direct) mais, en conditions réelles, notre spectre de référence sera ici celui de la double réflexion normalisé à Odeillo.

Le rayonnement solaire étant défini, quels sont les matériaux capables de convertir les photons incidents en électrons ?

1.2 Les matériaux semiconducteurs pour les filières photovoltaïques

1.2.1 Les matériaux

Les principaux éléments du tableau périodique de Mendeleïev, constituant les matériaux semiconducteurs éligibles dans le domaine du photovoltaïque, sont représentés dans la Figure 1.5.

		III	IV	V	VI	VII
		B	C	N	O	F
		Al	Si	P	S	Cl
I	II	Ga	Ge	As	Se	Br
Cu	Zn					
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I

Figure 1.5 : Tableau périodique des éléments pour les matériaux semiconducteurs photovoltaïques.

Dans le domaine du photovoltaïque, le marché est dominé à plus de 95% par le silicium (4^{ème} colonne, Figure 1.5). Le marché se complète par d'autres alliages de matériaux tels que le GaAs (III-V), le CdTe (II-VI), le $\text{CuInGaSe}_2(\text{S}_2)$ (I-III-III-VI), etc.

Depuis quelques années, les cellules multi-jonctions ont fait leur apparition sur le marché (Fabricants : Soitec, Azurspace, Sharp, Solar Junction, etc.). Ces cellules de nouvelle génération sont composées de plusieurs couches de matériaux, le plus souvent III-V (binaires, ternaires et/ou quaternaires). Dans le prochain chapitre, nous verrons plus en détail les cellules photovoltaïques multi-jonctions.

Nous présentons dans la suite de cette partie un état de l'art sur les rendements record suivant la technologie nous permettant de balayer l'ensemble des matériaux semiconducteur actuellement mis en œuvre dans le domaine photovoltaïque.

1.2.2 Etat de l'art sur les rendements

La Figure 1.6 représente les records mondiaux de rendement de conversion pour les cellules solaires en fonction des années pour différentes technologies. Les codes couleurs représentent les différentes technologies. En orange, les cellules organiques et pérovskites. En vert, la technologie couche mince (CdTe, CIGS). En bleu, la technologie Si. En violet, les matériaux III-V (colonnes III et V du tableau périodique des éléments).

Les tendances des rendements des différentes filières sont notifiées par des traits continus de couleur lavande. Ces tendances permettent d'évaluer l'évolution future des rendements des cellules de chaque technologie. Il est à noter que les évolutions de rendement (qui semblent linéaires) se font particulièrement par sauts technologiques.

D'après les limites théoriques de Shockley-Queisser [5], le silicium et le GaAs peuvent atteindre un rendement de conversion η similaire de 33 %. Or, le rendement du GaAs est aujourd'hui supérieur à celui du silicium. L'explication vient du fait que le GaAs est un matériau à gap direct, contrairement au silicium; il possède donc une meilleure absorption du spectre solaire. Les cellules multi-jonctions ont une meilleure absorption du spectre solaire que les cellules à une jonction et donc présentent des rendements plus élevés (voir partie 2.1).

Best Research-Cell Efficiencies

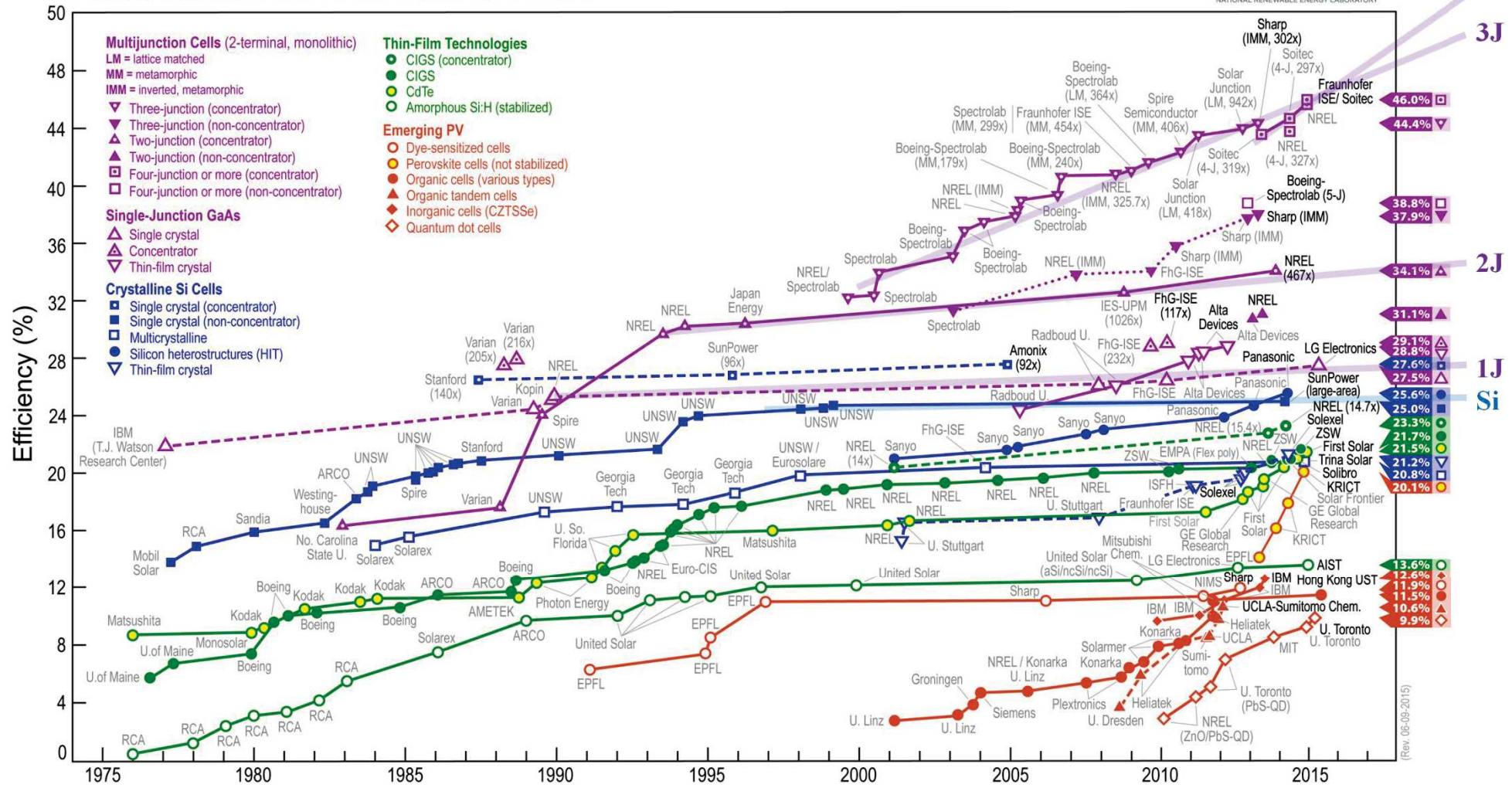


Figure 1.6 : Rendements record en fonction des années pour différentes technologies photovoltaïques. Source du NREL [6]

Sur la Figure 1.6, nous pouvons remarquer une évolution globalement linéaire avec des tendances relativement nettes pour toutes les technologies de cellules. Il apparaît que la technologie silicium est quasiment arrivée à maturité et proche de son rendement maximum. Le rendement record de 25,6 % est actuellement détenu par la société Panasonic. Pour les cellules à une jonction avec des matériaux III-V, la progression du rendement dans le temps est un peu plus rapide que celle du Si. La raison en est l'éventail des matériaux et de leurs dopants, qui autorise plus de choix pour trouver un optimum. Pour les cellules à deux jonctions, la croissance des performances est encore plus rapide. Le choix des matériaux a encore augmenté, ainsi que le nombre de couches. L'épaisseur, le dopage et le type de matériau de chaque couche ont une influence. Il y a plus de leviers pour optimiser les cellules à deux jonctions par rapport aux cellules à une seule jonction. Ceci est encore plus vrai pour les cellules triple-jonctions où apparaissent des matériaux ternaires et quaternaires. Pour les cellules à quatre jonctions, seulement deux points sont reportés avec un rendement record détenu par la société Soitec à 46 % pour une concentration de 508 soleils ($\chi = 508$) [7].

A l'heure actuelle, les technologues commencent à avoir un recul suffisant sur les cellules photovoltaïques à concentration, dénommées cellules CPV (de l'anglais : *Concentrator Photovoltaics*), dont les performances croissent très régulièrement contrairement à celles de la filière Si qui ont évolué par sauts technologiques. La Figure 1.7 présente la tendance probable des cellules CPV multi-jonctions pour les 20 prochaines années.

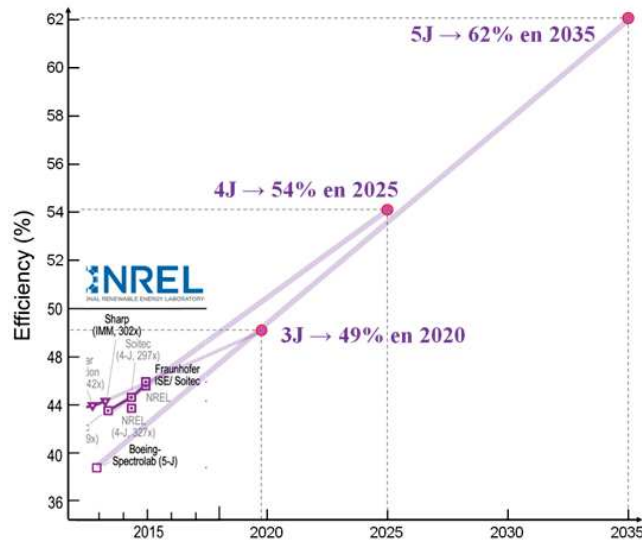


Figure 1.7 : Estimations de l'évolution des rendements pour des cellules multijonctions au cours des années à venir (source : séminaire de Mathieu Baudrit à Lyon en 2015). Les limites de rendements sont issues de l'article de Yamaguchi [8].

Selon cette prévision, d'ici 2020, le rendement limite serait de 49 % [8] pour des cellules triple-jonctions. En 2025, celui des cellules quadruple-jonctions pourrait être de 54 % et en 2035, de 62 % pour des cellules quintuple-jonctions. La limite semble être la fabrication de cellules à cinq ou six jonctions. La raison principale réside dans la difficulté à récupérer l'ensemble des électrons générés entre chaque jonction ce qui engendrerait plus de problèmes que de solutions.

Notons que ces estimations sont optimistes et que les prévisions du *A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology* [9] donnent des résultats plus bas avec 51 % de rendement de conversion atteint d'ici 2035.

Nous venons d'identifier les matériaux capables de convertir les photons incidents en électrons. Mais comment fonctionne une cellule photovoltaïque ?

1.3 Principes physiques et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à semiconducteur

Une cellule photovoltaïque est un dispositif permettant de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation d'énergie repose sur les trois mécanismes suivants :

- L'absorption des photons dont l'énergie est supérieure au gap par le matériau constituant le dispositif ;
- La conversion de l'énergie absorbée du photon en charge électrique libre. Ceci correspond à la création d'une paire électron-trou dans le matériau semiconducteur ;
- La collecte des particules générées dans un circuit électrique (le dispositif).

La Figure 1.8 présente les étapes de génération et de collecte de façon schématique.

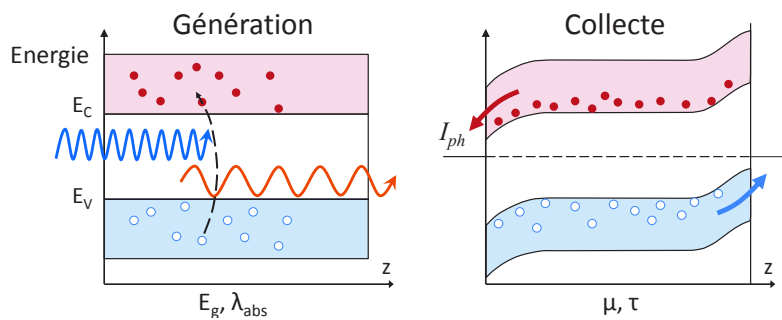


Figure 1.8 : Les deux principes de l'effet photovoltaïque.

Le composant électronique le mieux adapté pour collecter les porteurs est la jonction PN. 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 qui atteignent la zone de charge d'espace sont attirés par le champ électrique dans la zone P pour les trous (ou respectivement dans la zone N pour les électrons) où ils seront majoritaires. On parlera de photocourant de diffusion ;

- dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On parlera de photocourant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires, il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

La Figure 1.9 montre la structure d'une cellule photovoltaïque avec les différentes zones d'absorption des photons incidents, le diagramme de bandes à l'équilibre sans polarisation et sans éclairage, l'évolution du champ électrique et les densités de charges.

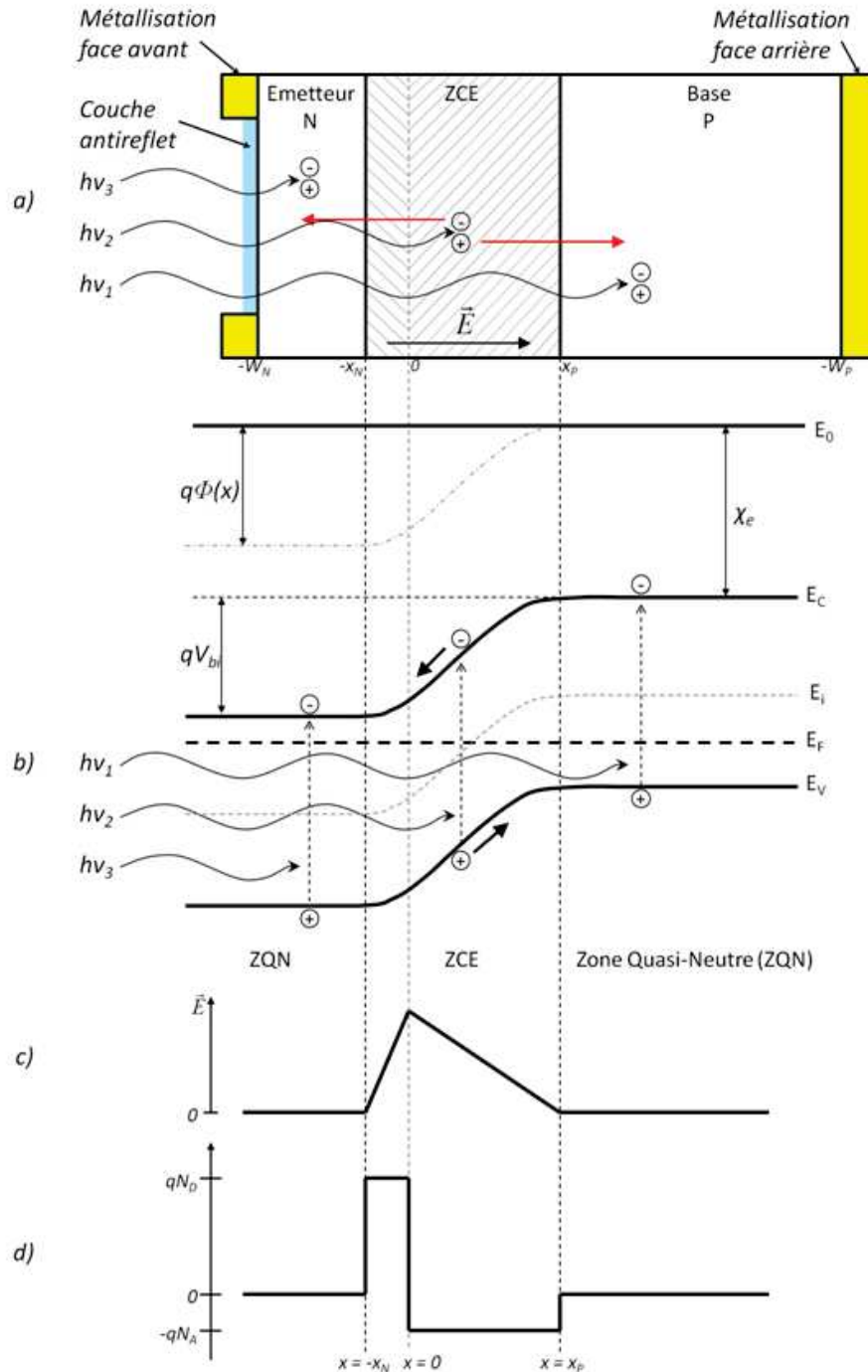


Figure 1.9 : Condition d'équilibre d'une cellule solaire : a) structure avec jonction PN ; b) diagramme de bandes correspondant à cette jonction ; c) répartition du champ électrique ; et d) répartition de la densité de charges en fonction de la profondeur de la cellule [10]. Les dimensions des différentes zones ne sont pas respectées.

La structure de base de la cellule solaire est présentée (Figure 1.9.a) et est composée d'une jonction PN. Cette jonction est réalisée en mettant en contact un semiconducteur de type N et un autre de type P. Loin de cette jonction, les bandes ne sont quasiment pas courbées et on parle de zone quasi-neutre (ZQN). Typiquement, la ZQN qui est la plus fortement dopée et la plus fine est

appelée l'émetteur (c'est la région de type N dans la Figure 1.9.a) et la région plus légèrement dopée est appelée la base. La base est aussi nommée absorbeur car la grande majorité des photons est absorbée dans cette région.

Entre les ZQN, il y a la zone de charge d'espace (ZCE) dans laquelle s'exerce un champ électrique interne. Ce champ électrique E peut se calculer à partir des concentrations des porteurs, en utilisant la relation d'Einstein:

$$E = \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dx} \quad (1.2)$$

Avec p_0 la concentration de trous à l'équilibre, k la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire et x la distance dans la ZCE.

La différence de potentiel électrostatique à travers la jonction qui en résulte est la différence de potentiel interne, V_{bi} , obtenue en intégrant le champ électrique dans l'équation (1.3). La différence de potentiel interne V_{bi} doit être continue en $x = 0$. En l'absence de toute charge d'interface à la jonction, le champ électrique est également continu en ce point.

$$V_{bi} = \int_{-x_N}^{x_P} E dx = \frac{kT}{q} \int_{p_0(-x_N)}^{p_0(x_P)} \frac{dp_0}{p_0} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{p_0(x_P)}{p_0(-x_N)} \right) \quad (1.3)$$

Avec x_p et x_n les largeurs respectives de ZCE dans les zones P et N.

En supposant la non-dégénérescence du semiconducteur, telle que : $p_0(-x_N) = n_i^2 / N_D$ et $p_0(x_P) = N_A$, V_{bi} devient :

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_D N_A}{n_i^2} \right) \quad (1.4)$$

Avec n_i la densité d'états intrinsèque, N_D la densité de dopage de donneurs dans un semiconducteur de type N et N_A la densité de dopage d'accepteurs dans un semiconducteur de type P.

La Figure 1.10 présente la structure d'une cellule photovoltaïque sous polarisation externe, polarisation inverse et directe, ainsi que les évolutions respectives du diagramme de bandes.

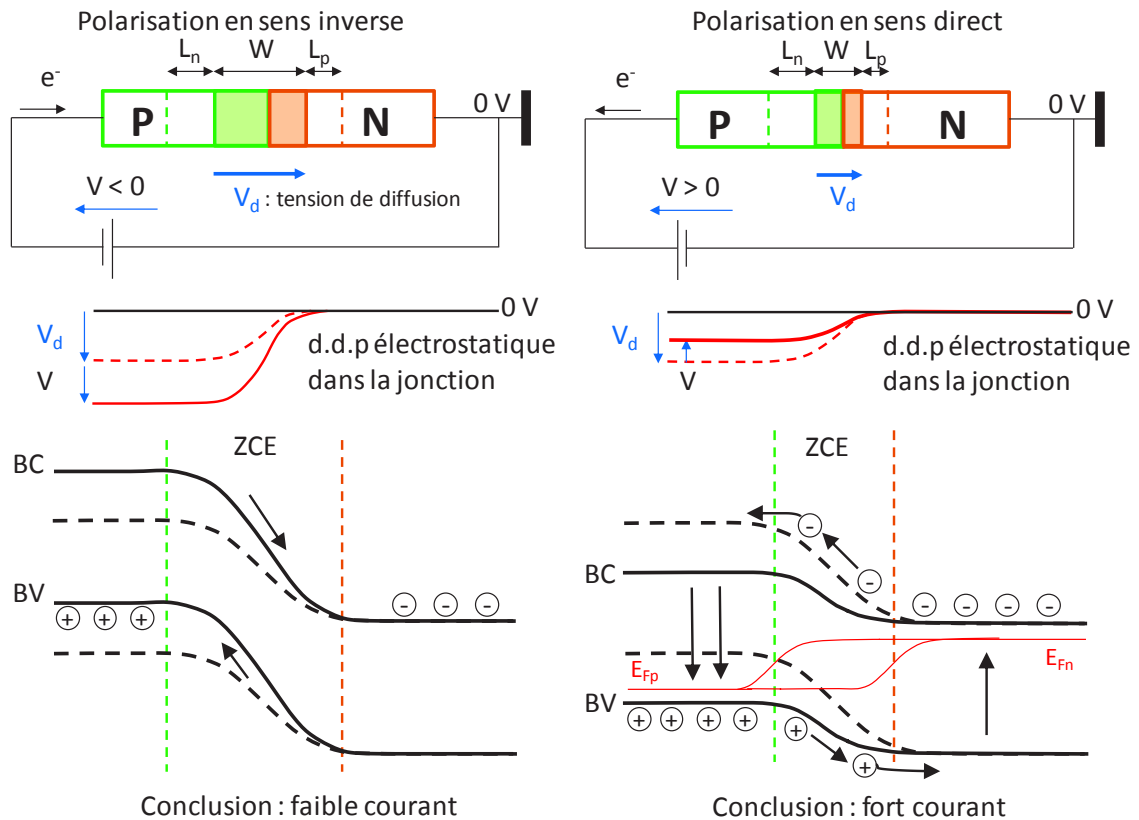


Figure 1.10 : Polarisations en sens inverse et direct d'une diode à jonction PN [11]. Les dimensions réelles des différentes zones ne sont pas respectées. Avec L_n la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (électrons) dans la zone P ; L_p la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (trous) dans la zone N ; W la largeur de la ZCE ; d.d.p la différence de potentiel ; BV la bande de valence ; BC la bande de conduction ; V_d la tension de diffusion ; E_{Fn} le niveau de Fermi des électrons et E_{Fp} le niveau de Fermi des trous.

Nous remarquons sur la Figure 1.10 la déformation de la courbure des bandes côté P due à la polarisation externe. Ainsi, lorsqu'une polarisation en sens inverse est exercée, il y a une augmentation du niveau d'énergie de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC), alors qu'une polarisation en sens direct diminue les niveaux d'énergies des BV et BC par rapport à l'équilibre thermodynamique.

Ces deux polarisations se traduisent par l'allure suivante de la courbe densité de courant-tension $J(V)$ de la diode (Figure 1.11). La polarisation directe correspond aux tensions positives de la courbe $J(V)$ et la polarisation inverse correspond aux tensions négatives.

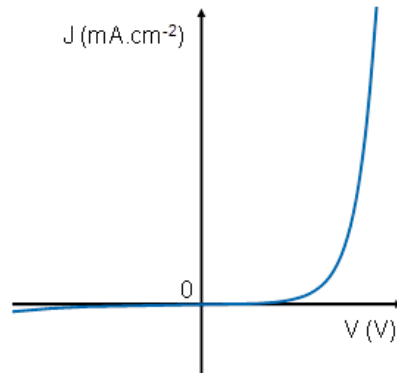


Figure 1.11 : Caractéristique densité de courant-tension d'une diode.

Sous illumination, la courbe $J(V)$ se décale vers le bas (Figure 1.12) dû à l'effet photovoltaïque qui se caractérise par l'ajout d'un photocourant.

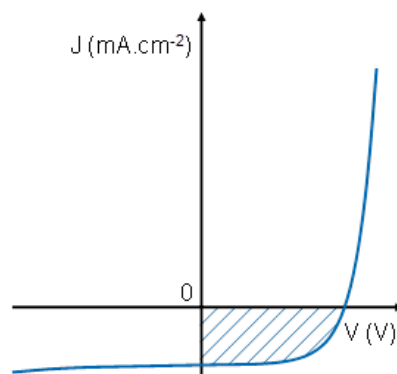


Figure 1.12 : Caractéristique densité de courant-tension d'une diode sous éclairage.

La zone hachurée sur la Figure 1.12 correspond à un fonctionnement de la diode en générateur. C'est donc dans cette zone que la cellule photovoltaïque sera caractérisée avec le courant proportionnel à l'éclairement et la tension à vide sera celle de la diode en polarisation directe.

Une présentation plus détaillée de la caractéristique $J(V)$ des cellules photovoltaïques fait l'objet des paragraphes suivants, dans lesquels nous mettrons en évidence les différents paramètres pouvant permettre d'évaluer la qualité d'une cellule.

1.4 Caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque

Dans cette partie, nous décrivons le modèle électrique « simple » équivalent à une diode sous obscurité et sous illumination à 1 soleil ($1\ 000\ \text{W/m}^2$) afin d'expliquer les influences des différents paramètres.

1.4.1 Caractéristique électrique sous obscurité

La caractéristique courant-tension sous obscurité permet de qualifier la qualité de la jonction et d'extraire ses paramètres tels que les résistances apparaissant sur le schéma électrique équivalent présenté sur la Figure 1.13. Ce circuit est composé d'une diode représentant la jonction, d'une résistance série R_s , d'une résistance shunt R_{sh} en parallèle et de la résistance de charge R_{ch} . Dans le cas d'une diode idéale, la résistance série est nulle et la résistance shunt infinie.

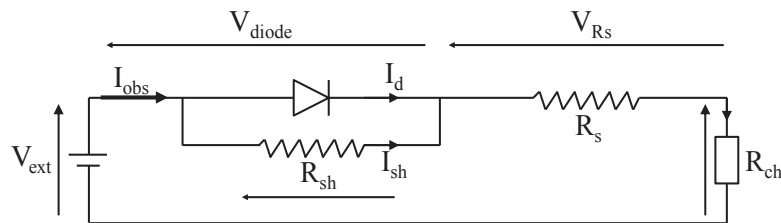


Figure 1.13 : Schéma électrique équivalent d'une diode sous obscurité.

Sous obscurité, le courant I_{obs} circulant dans une cellule photovoltaïque polarisée en direct peut être calculé à partir de l'équation de Shockley :

$$I_{obs}(V) = I_s \left(e^{\frac{q(V_{ext} - R_s I)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{V_{ext} - R_s I}{R_{sh}} \quad (1.5)$$

Avec I_s le courant de saturation de la jonction PN, n le facteur d'idéalité, R_s la résistance série, R_{sh} la résistance shunt et V_{ext} la tension externe.

La résistance shunt R_{sh} formulée par l'équation (1.6), est fonction du courant de shunt I_{sh} et de la résistance série R_s .

$$R_{sh} = \frac{V_{ext} - IR_s}{I_{sh}} \quad (1.6)$$

Le facteur n de l'équation (1.5), appelé facteur d'idéalité de la jonction PN, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction :

- le courant de diffusion,
- le courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace.

Dans le cas d'une cellule simple-jonction, la valeur du coefficient d'idéalité de la cellule sera comprise entre 1 et 2 (fonction du poids relatif de chacune des deux composantes du courant). Si $n = 1$ (cas idéal), seul le courant de diffusion est considéré.

Sur la Figure 1.14, deux résistances parasites (R_s et R_{sh}) sont introduites pour tenir compte des pertes résistives. Elles vont affecter la caractéristique $I(V)$ de la cellule. Les résistances R_s et R_{sh} sont directement liées à la technologie d'élaboration des électrodes et des jonctions. Il faut minimiser R_s et faire en sorte que R_{sh} soit la plus grande possible. Le facteur d'idéalité n n'est pas une grandeur physique mais un paramètre d'ajustement des caractéristiques $I(V)$ des diodes.

La qualité des contacts affecte fortement la résistance série R_s . La résistance R_s tient aussi compte de la mobilité des porteurs de charge dans le matériau. Du fait de l'existence de cette résistance, il apparaît que la tension aux bornes de la cellule est différente de celle aux bornes de la jonction PN.

La résistance shunt R_{sh} (ou résistance parallèle) de la diode donne une indication sur la qualité du matériau. Elle correspond à une résistance de fuite entre les deux zones P et N de la jonction et est associée à la recombinaison des porteurs de charge.

Extraction des paramètres électriques sous obscurité

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des paramètres caractéristiques des cellules solaires sous éclairement et sous l'obscurité. En se basant sur la caractéristique $I(V)$ mesurée, une méthode basée sur le tracé de tangentes en différents points a été proposée [12-15] pour déterminer les paramètres qui décrivent le modèle électrique non linéaire des cellules solaires.

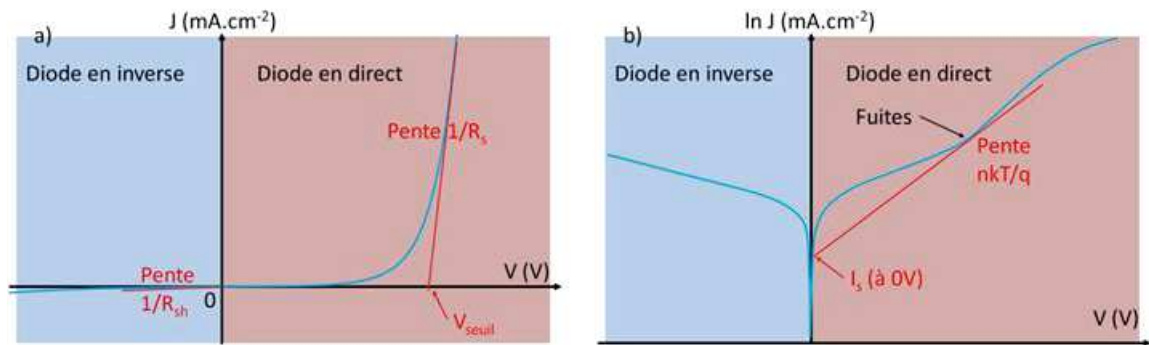


Figure 1.14 : Caractéristique $J(V)$ typique d'une cellule photovoltaïque sous obscurité a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique. Avec J la densité de courant.

A partir des caractéristiques courant-tension $J(V)$ sous obscurité en échelle linéaire et en échelle logarithmique (Figure 1.14), il est possible d'extraire les paramètres électriques V_s , R_s , R_{sh} , I_s et n de la photodiode.

La résistance série R_s et la tension de seuil V_s sont déterminées d'après la pente de la partie linéaire de la caractéristiques $J(V)$ de la diode polarisée en direct, selon l'équation à la tangente $y = ax + b$, $R_s = 1/a$ et $V_s = b/a$.

La résistance shunt R_{sh} est extraite de la pente de la partie linéaire de la caractéristique $J(V)$ de la diode en inverse. Selon l'équation à la tangente en $V(V) = J(A/cm^2) = 0$, $y = ax$, $R_{sh} = 1/a$.

La densité de courant de saturation J_s et le facteur d'idéalité n sont déterminés au niveau des courants de fuite à partir de la pente $\ln(J) = f(V)$ de la diode polarisée en direct, selon l'équation à la tangente $y = ae^{bx}$, $J_s = a$ et $n = 1/(b.kT/q)$.

Il est à noter que la détermination de la résistance série R_s se fait aux forts courants car c'est dans ces régions que se fait sentir l'effet de cette résistance. Il y a une compétition entre le comportement « en exponentielle » de la diode et celui de la résistance R_s qui est linéaire (notamment dû à la résistance du contact métallique). A faible niveau de courant, c'est la résistance de la diode qui domine (d'où une allure de courbe exponentielle). Pour des forts niveaux de courant, l'effet de la résistance R_s limite la caractéristique courant-tension par son comportement linéaire et prédomine par rapport à la résistance de la diode.

Maintenant que nous savons extraire les paramètres courant-tension sous obscurité, nous allons voir les influences de ces derniers sur la caractéristique $I(V)$ de la cellule sous éclairement.

1.4.2 Caractéristique électrique sous illumination

Le schéma électrique équivalent d'une diode sous illumination (Figure 1.15) est le même que sous obscurité (Figure 1.13) mais on y ajoute un courant photogénéré I_{ph} créé par le flux incident de photons.

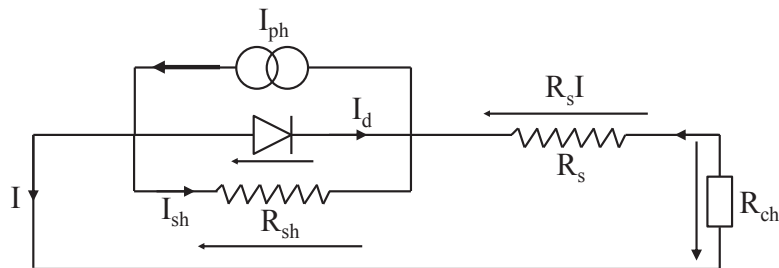


Figure 1.15 : Schéma électrique équivalent d'une diode sous illumination.

Dans le cas où les pertes résistives et les courants de fuite dans la cellule sont négligeables, le courant total délivré par la cellule photovoltaïque éclairée, bilan du photocourant et du courant d'obscurité, s'écrit donc sous la forme :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (1.7)$$

Avec I_{ph} le photocourant généré par la cellule.

Le courant total peut donc s'écrire sous la forme :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[e^{\left(\frac{q(V+IR_s)}{nkT} \right)} - 1 \right] - \left[\frac{V + IR_s}{R_{sh}} \right] \quad (1.8)$$

Avec I le courant mesuré et V la tension appliquée.

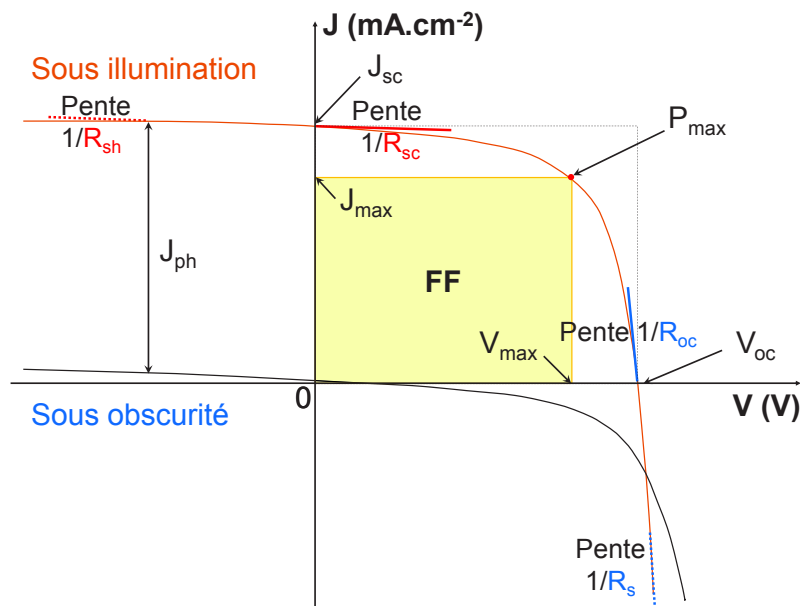


Figure 1.16 : Caractéristique $J(V)$ typique d'une cellule photovoltaïque sous obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe orange) en mode générateur.

Les caractéristiques $J(V)$ de la photodiode sont représentées sur la Figure 1.16. Par convention, la valeur du courant photogénéré est déclarée positive. L'allure de la courbe est tracée en mode générateur. La zone rectangulaire en jaune sur la Figure 1.16 représente la puissance utile (puissance maximale de sortie) de la cellule photovoltaïque. Le point de fonctionnement de la cellule P_{max} est fixé par le courant demandé par la charge, autrement dit par l'impédance de cette charge. P_{max} est le produit maximal de la tension et de la densité de courant ($P_{max} = V_{max} J_{max}$).

Comme expliqué précédemment, l'extraction des résistances série R_s et shunt R_{sh} se fait à partir des tangentes (lignes pointillées bleue et rouge respectivement) représentées sur la Figure 1.16. Il est également possible d'extraire les résistances en circuit ouvert R_{oc} et de court-circuit R_{sc} [16] des tangentes tracées en lignes continues.

A partir de la caractéristique courant-tension (Figure 1.16), se calcule le facteur de forme, FF , qui définit le degré d'idéalité de la cellule solaire. C'est le rapport entre l'aire du rectangle formé par J_{max} et V_{max} et l'aire du rectangle formé par J_{sc} et V_{oc} , donné par l'équation :

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.9)$$

Avec FF le facteur de forme (généralement exprimé en %); J_{max} et V_{max} les coordonnées de P_{max} , J_{sc} la densité de courant de court-circuit (mA/cm²) et V_{oc} la tension en circuit ouvert (V).

Dans le cas idéal d'une cellule en Si, le FF ne peut dépasser 87 % [5, 17]. Le facteur de forme dépend fortement des résistances R_s et R_{sh} .

Le rendement de conversion η est le rapport entre la puissance électrique maximale pouvant être extraite et la puissance du rayonnement incident sur la surface de la cellule solaire. Il est donné par l'équation :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc} \cdot S} = \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{inc} \cdot S} FF \quad (1.10)$$

Avec P_{inc} la puissance incidente du rayonnement (W/m²) et S la surface (totale) de la cellule solaire.

Les mesures du rendement doivent être réalisées dans des conditions d'éclairement et de température normalisées. Ces conditions de normalisation sont l'utilisation du spectre de référence AM1.5G (1 000 W/m²) à une température de 25 °C.

1.4.3 Influence des paramètres sur la caractéristique I(V) d'une cellule photovoltaïque

1.4.3.1 Influence des paramètres sous obscurité

Les Figures 1.17 a, b et c montrent schématiquement les effets de la résistance série R_s , de la résistance shunt R_{sh} , de la densité de courant de saturation J_s et du facteur d'idéalité n sur la caractéristique $J(V)$ de la diode polarisée en direct sous obscurité.

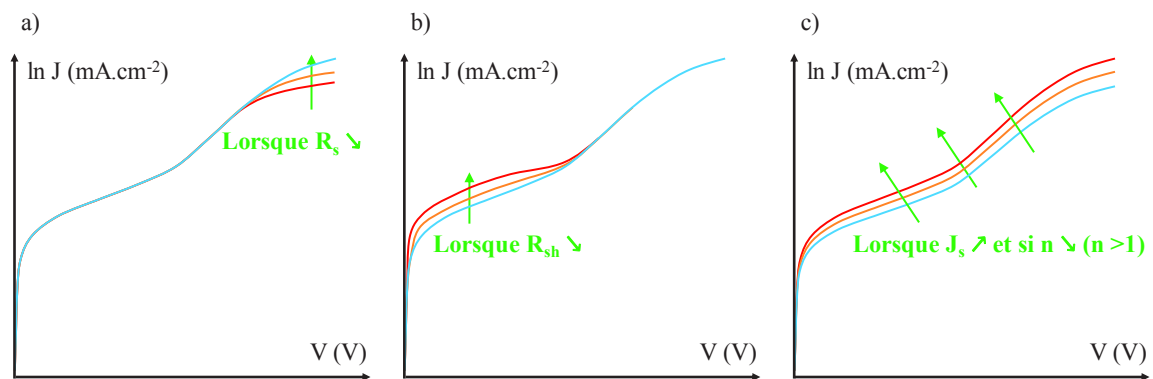


Figure 1.17 : Evolution de la caractéristique $J(V)$ sous obscurité avec les influences de a) la résistance série R_s , b) la résistance shunt R_{sh} et c) la densité de courant de saturation J_s et le facteur d'idéalité n [18].

Les Figures 1.17 a, b et c sont tracées en échelle semi-logarithmique.

La Figure 1.17.a montre l'évolution de la caractéristique $J(V)$ en fonction de différentes résistances séries. Nous remarquons que la déformation survient pour des fortes tensions. Il faut donc autant que possible diminuer la résistance R_s en améliorant la qualité des contacts métalliques.

La Figure 1.17.b montre l'évolution de la caractéristique $J(V)$ en fonction de différentes résistances shunt. Nous remarquons que la déformation apparait pour des faibles tensions. La résistance shunt est liée directement au processus de fabrication. L'existence de fissures et de défauts de structure complexes dans les matériaux (dans les régions N et P et plus particulièrement dans la ZCE) provoque des phénomènes physiques assimilables à une résistance

parallèle parasite dans le modèle électrique de la diode. Son influence ne se fait sentir que pour de très faibles valeurs de polarisation, donc au niveau des très faibles courants.

La Figure 1.17.c montre l'évolution de la caractéristique $J(V)$ en fonction de différentes densités de courant de saturation et de différents facteurs d'idéalité. Nous remarquons que cette déformation a lieu sur l'ensemble de la plage de tension. D'après ces effets, il apparaît clairement que le courant de saturation doit être le plus faible possible et le coefficient d'idéalité le plus proche possible de 1.

1.4.3.2 Influence des paramètres sous éclairement

Les Figures 1.18.a-e résument les décalages observables sur les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires en fonction des résistances série R_s et shunt R_{sh} , de la densité de courant de saturation J_s , du coefficient d'idéalité n , de la température T et de l'illumination [18].

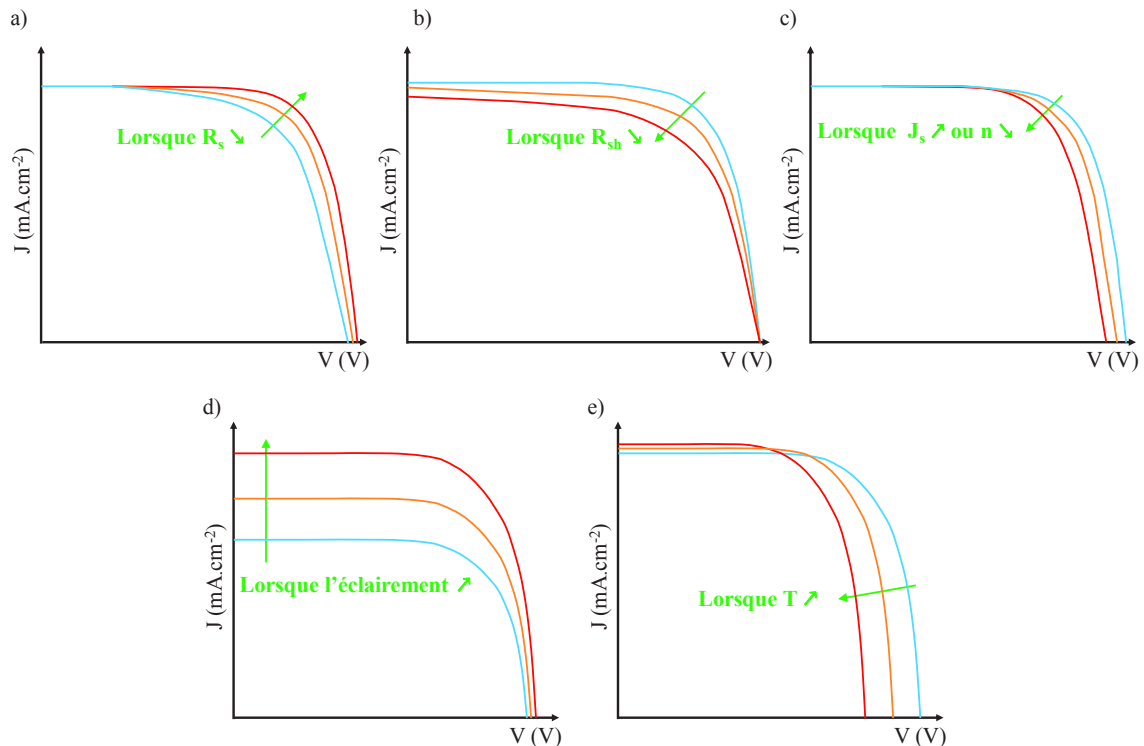


Figure 1.18 : Evolution de la caractéristique $J(V)$ sous illumination avec les influences de a) la résistance série R_s , b) la résistance shunt R_{sh} , c) la densité de courant de saturation J_s et le facteur d'idéalité n , d) l'éclairement et e) la température [18].

Les Figures 1.18.a-e représentent la caractéristique $J(V)$ de la diode en mode générateur sous éclairage.

La Figure 1.18.a montre l'influence de la résistance série R_s . La densité de courant de court-circuit n'est pas modifiée par la variation de la résistance R_s , mais la tension en circuit-ouvert est diminuée et la zone des tensions élevées présente une pente plus accentuée.

La Figure 1.18.b montre l'influence de la résistance shunt R_{sh} . La tension en circuit ouvert n'est pas modifiée par la variation de R_{sh} , la densité de courant de court-circuit est diminuée et la zone des basses tensions présente une pente plus accentuée.

La Figure 1.18.c montre l'influence de la densité de courant de saturation J_s et du facteur d'idéalité n . La densité de courant de court-circuit n'est pas modifiée par une variation de ces paramètres, mais la tension en circuit ouvert diminue lorsque la densité de courant J_s augmente ou que le facteur n diminue.

La Figure 1.18.d montre l'influence de l'éclairage sur la caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque. Une augmentation du flux lumineux se traduit par un décalage vers le haut de la caractéristique. L'accroissement de la densité de courant de court-circuit J_{sc} est beaucoup plus important que celui de la tension en circuit ouvert V_{oc} car la densité de courant J_{sc} est une fonction linéaire de l'éclairage, alors que la tension V_{oc} est une fonction logarithmique de l'illumination.

La Figure 1.18.e montre l'influence de la température de la jonction PN sur la caractéristique d'une cellule photovoltaïque. Nous observons une légère augmentation de la densité de courant de court-circuit. Cette augmentation provient d'une diminution du gap du semiconducteur (voir Annexe 1) ce qui permet d'absorber des photons de plus grande longueur d'onde. En revanche, le courant de la diode augmente rapidement avec la température. Il en résulte une diminution de la tension de circuit ouvert qui décale le point de puissance maximale vers les faibles tensions.

1.5 La conversion photovoltaïque sous flux solaire concentré

En concentration solaire, l'augmentation du rendement de conversion est proportionnelle au logarithme de la concentration solaire. Cela reste vrai si les effets thermiques sont maîtrisés, donc pour des faibles pertes résistives. Le courant débité par la cellule étant proportionnel au flux solaire absorbé, il est également possible de fabriquer des cellules beaucoup plus petites pour produire une puissance électrique donnée. Par exemple, en simplifiant, pour une cellule qui fonctionne à 1 000 soleils, la surface de cellule nécessaire sera 1 000 fois plus petite que celle d'une cellule dite classique, d'où une économie considérable sur la matière première.

Cependant, le photovoltaïque sous concentration, CPV, ne se résume pas à une cellule. Il y a certes de la nanoélectronique mais également de l'optique et de la mécatronique (Figure 1.19).

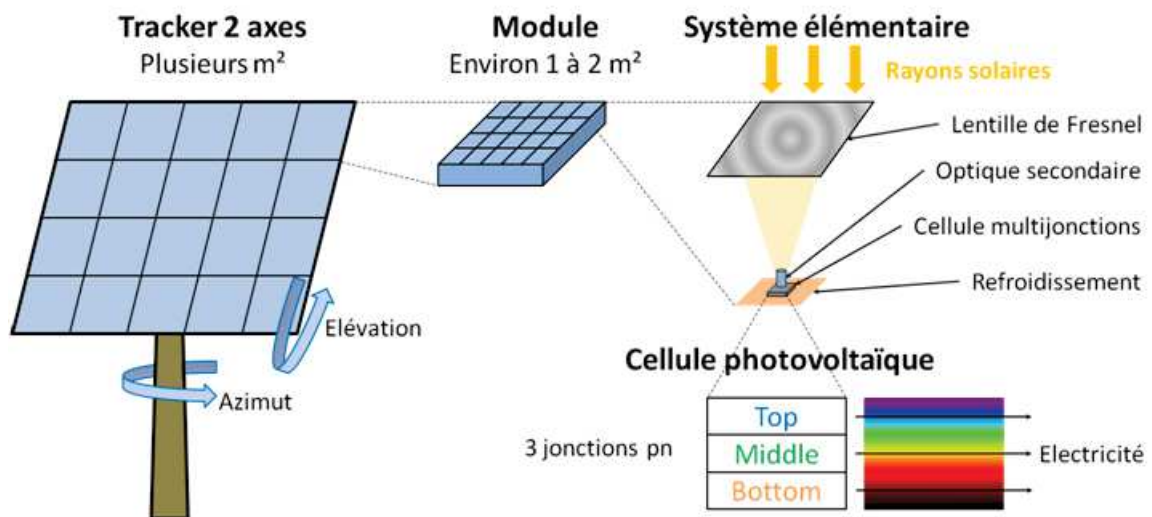


Figure 1.19 : Schéma d'un système CPV (source : séminaire de Mathieu Baudrit à Lyon en 2015).

Le schéma de la Figure 1.19 représente un exemple d'un système photovoltaïque à concentration solaire (CPV). Il est constitué d'un suiveur solaire à deux axes (*Tracker*) dans lequel sont emboîtés des modules, eux-mêmes constitués de systèmes élémentaires sous lesquels sont placées les cellules photovoltaïques.

La cellule solaire fixée sur un diffuseur de chaleur refroidi (de manière active ou passive) est placée au foyer d'une lentille de Fresnel ou d'un miroir parabolique qui concentre le rayonnement directement sur elle. Une optique secondaire peut également être utilisée pour homogénéiser le flux solaire et le guider sur la cellule. Plusieurs de ces ensembles élémentaires (cellule, refroidissement, guide optique) sont alors assemblés afin d'obtenir un module dont la taille sera de l'ordre du m². La tendance actuelle va vers la fabrication de modules de plus en plus grands. La raison est simple : un système CPV doit rester parfaitement perpendiculaire au soleil. Les modules sont donc positionnés sur des systèmes de suivi du soleil (*Trackers*) à deux axes qui suivent en permanence la trajectoire du soleil avec une précision de l'ordre du dixième de degré. Ces suiveurs solaires doivent être très précis et résister au vent. Les trackers de grande superficie (typiquement quelques dizaines de m² ou plus) s'avèrent moins coûteux mais ils doivent supporter des poids importants.

Les systèmes élémentaires peuvent être soit branchés en série (ajout de leurs tensions respectives) soit en parallèle (ajout de leurs courants respectifs). Il est possible de faire un assemblage des deux types de branchement. Entre chaque système élémentaire est utilisée une diode, communément appelée diode de dérivation (*bypass*), qui empêche tout courant de circuler en sens inverse.

La Figure 1.20 compare les puissances délivrées par des cellules Si et un système CPV dans une centrale solaire.

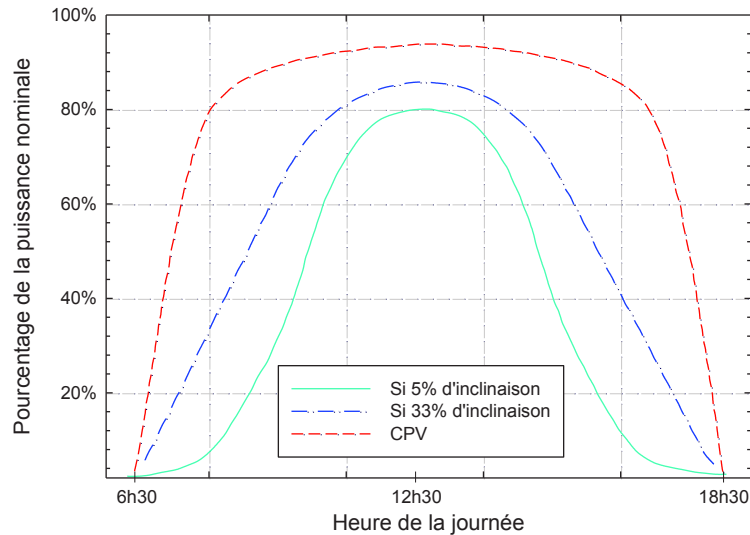


Figure 1.20 : Pourcentage de la puissance nominale en fonction des heures d'une journée entièrement ensoleillée pour des panneaux en Si et pour un tracker CPV [19].

Dans le cas d'une centrale à technologie Si classique, la courbe de production de cette dernière sera celle en bleu foncé (points-pointillés). Les cellules photovoltaïques sont alors orientées plein sud et restent fixes avec un angle de $18,26^\circ$ (inclinaison de 33 %). Le rendement pour une inclinaison de 5 % (angle de $2,86^\circ$) augmente au cours de la journée puis diminue et la courbe ressemble à une gaussienne.

Les centrales CPV (courbe en rouge pointillés) ont des performances supérieures à celles des centrales traditionnelles au Si, car les cellules suivent en permanence la trajectoire du soleil. Leur puissance nominale sera quasi-optimale (autour de 90 %) tout au long de la journée. Le système est beaucoup plus stable.

Regardons maintenant les différences de rendement de conversion entre une cellule, un module et un système avec tracker (Figure 1.21).

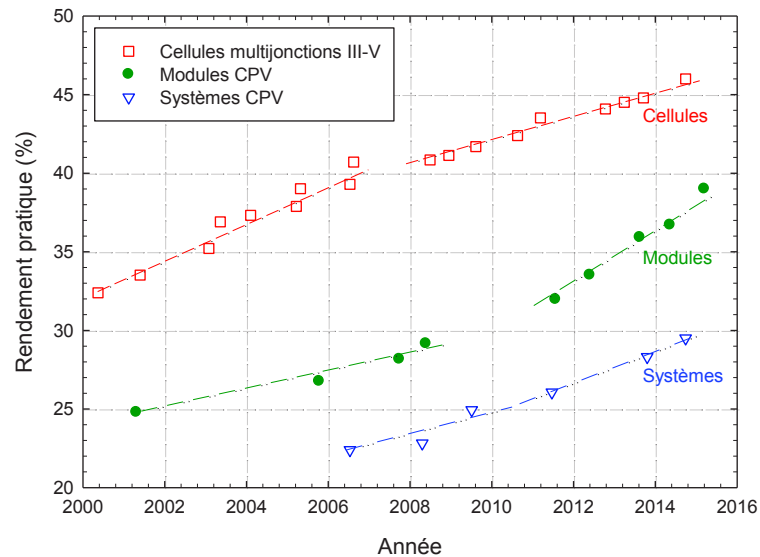


Figure 1.21 : Evolution des rendements records des cellules, modules et systèmes du début du 21^{ème} siècle à aujourd'hui [9].

Actuellement, les meilleures cellules ont un rendement de conversion qui atteint 46 % en laboratoire (Soitec). Lorsque ces cellules sont placées dans un module, cela engendre une perte de rendement minimale d'environ 7 % ou plus, le rendement module record actuel est de 39 % (Soitec, CSTC Spectrum). Une fois ces modules installés sur un tracker deux axes, il y a encore une perte de rendement. Le rendement système record est aujourd'hui de 29,5 % avec des cellules commerciales. En réalité, entre la cellule et le système, nous constatons, dans le meilleur des cas, plus de 16 % de perte de rendement de conversion. L'amélioration unique du rendement cellule ne suffit donc pas, il faut aussi regarder ce qui se passe au niveau des autres éléments du système (concentrateurs, modules, trackers, ...).

Il existe deux principales façons de concentrer fortement la lumière du soleil : soit à l'aide d'un miroir parabolique, soit avec une lentille. La lentille de Fresnel utilise moins de matériau qu'une lentille classique et son coût est moindre. Trois matériaux sont classiquement utilisés pour la réalisation des lentilles de Fresnel dans le domaine du CPV :

- Le PMMA (*Polyméthacrylate de méthyle*) ;
- Le SOG (*Silicon on glass*) ;
- Le KPOG (*Kuraray polymer on glass*).

Ota dans ses travaux [20] conclut que le matériau ayant la meilleure transmission (Figure 1.22) et offrant le meilleur rendement système élémentaire (Figure 1.23) est le KPOG.

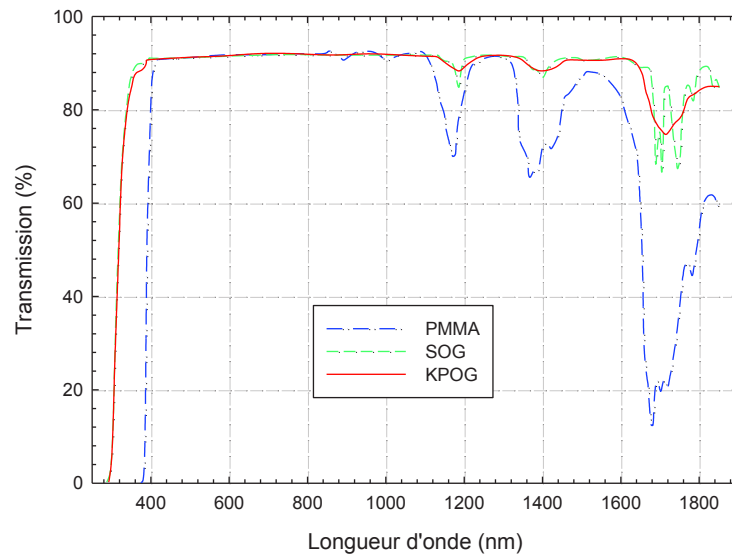


Figure 1.22 : Transmission en fonction de la longueur d'onde pour trois matériaux de lentilles de Fresnel [20] à 25 °C.

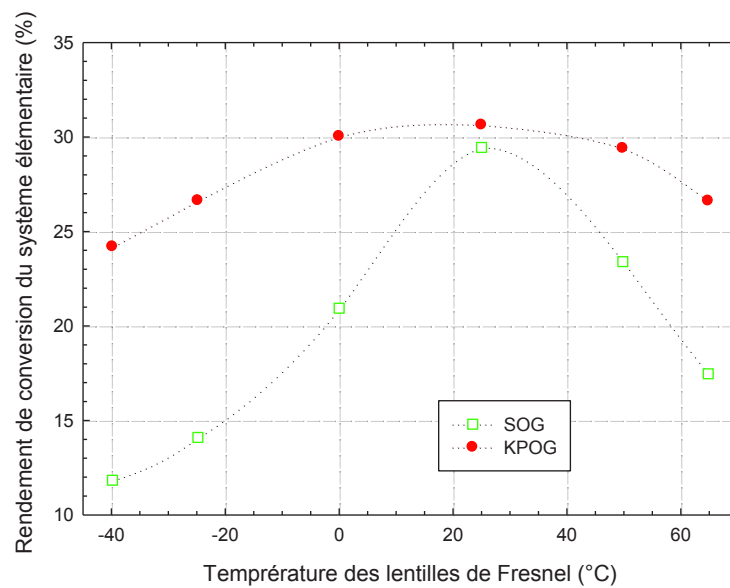


Figure 1.23 : Rendement de conversion du système élémentaire en fonction de la température pour deux matériaux de lentilles de Fresnel [20].

Il faut noter toutefois, qu'en fonction de la température, une déformation de la lentille peut être observée et donc que la distance optimale d'utilisation entre la lentille et la cellule CPV change, ceci pouvant faire chuter considérablement le rendement du système.

Une étude sur le vieillissement des lentilles de Fresnel a été présentée par Muller [21]. Dans ces travaux, une diminution moyenne de 0,5 % par an de la puissance initiale des lentilles (module Soitec *Concentrix CX200-09* en SOG) est constatée. Cette moyenne a été déterminée sur une période de 14 ans.

L'utilisation d'un système de refroidissement de la cellule est également souhaitable. Sous flux solaire concentré, la densité de courant photogénéré J_{ph} s'exprime de la manière suivante :

$$J_{ph}(\chi) = \chi \cdot J_{ph}(1) \quad (1.11)$$

Avec χ le facteur de concentration du flux solaire arrivant sur la cellule et $J_{ph}(1)$ la densité de courant photogénéré de la cellule soumise à un flux lumineux équivalent à 1 soleil (1 000 W/m²).

Cette densité est donc proportionnelle à la concentration solaire. Une augmentation de la concentration solaire entraîne celle du courant de manière linéaire.

Le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque en concentration solaire s'écrit :

$$\eta(\chi) = \eta(1) \cdot \frac{FF(\chi)}{FF(1)} \cdot \left(1 + \frac{\frac{nkT}{q} \ln(\chi)}{V_{oc}(1)} \right) \quad (1.12)$$

Le rendement à χ soleils est égal au rendement à un soleil multiplié par deux facteurs. Le terme entre parenthèse est systématiquement supérieur à 1. Donc le rendement va augmenter a priori. Mais le rapport des facteurs de forme FF est soit supérieur soit inférieur à 1. C'est donc là que va se jouer l'augmentation ou non du rendement de conversion. Cela va dépendre de la résistivité de la cellule photovoltaïque (matériaux, métallisations, contacts, défauts de structure, ...) mais également des effets thermiques.

Cette amélioration du rendement a une limite physique importante liée à la dissipation par effet Joule dans la cellule. Cette dissipation peut s'écrire :

$$P_{\text{joule}} = \chi^2 J_{ph}^2(1) R_s \quad (1.13)$$

Cette puissance étant proportionnelle à χ^2 , cette dissipation de puissance par effet joule peut devenir très importante pour des facteurs de concentration élevés à moins d'avoir une résistance R_s extrêmement faible.

Enfin, Sanchez et Araujo [22] ont déterminés le facteur optimal de concentration solaire χ_M . Ce facteur de concentration solaire optimal est approximé à partir du modèle électrique à une diode et s'écrit :

$$\chi_M \cong \frac{kT/q}{J_{sc}(1)R_s} \quad (1.14)$$

Influence de la résistance série R_s sur le rendement et la concentration solaire

Si la composition des matériaux qui constituent la cellule multi-jonctions est un élément primordial à optimiser durant la conception de la cellule, il y a d'autres facteurs qui interviennent une fois la cellule réalisée, notamment des facteurs électriques. Comme nous l'avons vu précédemment, la résistance série R_s de la cellule est l'un de ces facteurs.

Les effets bénéfiques de la concentration solaire sont contrebalancés principalement par les pertes par effet Joule ($R_s I^2$) et par l'augmentation de la température au sein de la cellule solaire.

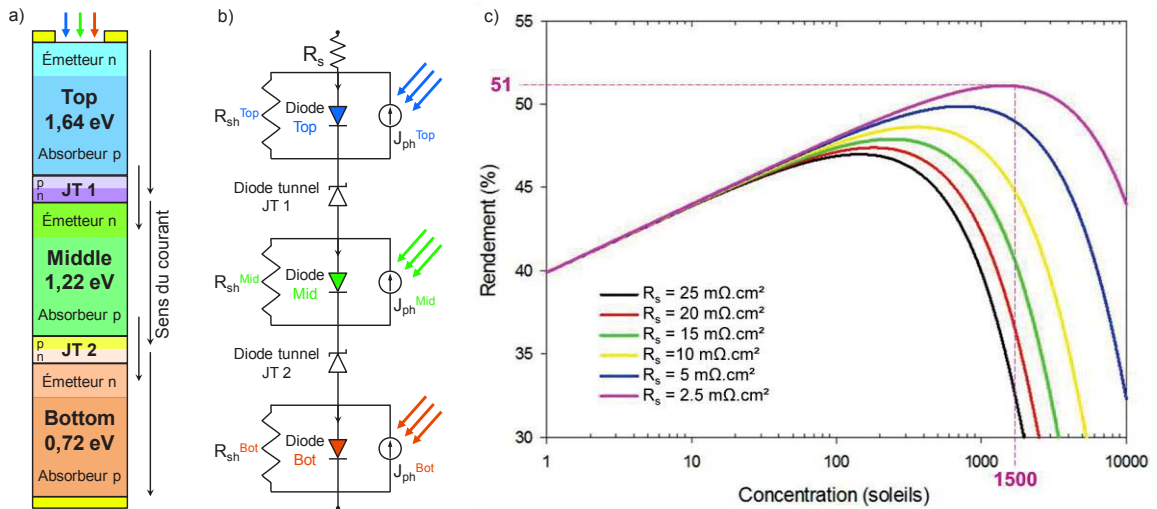


Figure 1.24 : a) Schéma simplifié d'une cellule solaire triple-jonctions. b) Schéma d'un circuit optoélectronique équivalent décrivant une cellule photovoltaïque triple-jonctions. c) Evolution des rendements de conversion en fonction de la concentration solaire pour différentes résistances séries R_s . Un maximum de rendement de 51 % est atteint pour une concentration solaire $\chi = 1\,500$ et avec une résistance série de $2,5\text{ m}\Omega.\text{cm}^2$.

La Figure 1.24.a introduit la cellule photovoltaïque triple-jonction, que nous verrons plus en détails dans le chapitre suivant. Chaque jonction (Figure 1.24.b) peut être représentée par une diode, par un générateur de courant J_{ph} qui correspond au photocourant généré et par une résistance shunt R_{sh} qui représente les courants de fuite. La résistance série R_s correspond à la résistance des contacts en face avant. Les jonctions sont reliées par des diodes tunnel (ou jonctions tunnel JT) de type Esaki [23] qui permettent de faire passer le courant d'une sous-cellule à l'autre.

La Figure 1.24.c montre l'évolution du rendement de conversion en fonction de la concentration solaire, pour différentes valeurs de résistance série. Nous avons calculé le rendement de conversion à $1\,000\text{ W/m}^2$ et obtenu un maximum de 40 % pour la cellule avec les énergies de gap représentées Figure 1.24.a, ceci en ne tenant pas compte des autres paramètres matériaux (dopage, dimensions, etc.). On a ensuite extrapolé ce rendement en fonction de la concentration solaire, en faisant les approximations suivantes :

- la résistance shunt R_{sh} a une valeur assez grande, de l'ordre du $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$, et peut donc être négligée ;

- les diodes tunnels sont considérées comme de très faibles résistances, de l'ordre de $10^{-4}\Omega.\text{cm}^2$ et sont donc négligeables devant la résistance série.

Une diminution de résistance d'une décade, de 25 à 2,5 m Ω/cm^2 [24], permet non seulement d'augmenter le rendement optimal de photoconversion, de 47 à 51 %, mais aussi de travailler à plus grande concentration, de $\chi = 140$ à 1 500.

L'utilisation de la concentration solaire permet d'augmenter le rendement de conversion $\eta(\chi)$ d'une cellule photovoltaïque mais qu'en est-il de l'aspect financier ?

D'après les travaux de Bett [25], une cellule CPV représente 27 % du prix d'installation d'une centrale solaire CPV, l'assemblage du module 32 % et le système tracker 41 %. Le coût d'installation (LCOE pour *Levelized Cost of Electricity*) d'une centrale CPV d'une capacité de 10 MW est compris entre 1,4 et 2,2 €/W_p [26] (W_p correspond au Watt crête produit) et dépend notamment du site et de la taille de l'installation.

Des estimations de l'évolution du coût de l'électricité LCOE pour des DNI (l'énergie d'Irradiation Normale Directe, voir Figure 1.1) de 2 000 et de 2 500 kWh/m² ont été réalisées par les Instituts NREL/Fraunhofer [25, 26] et sont représentées sur la Figure 1.25.

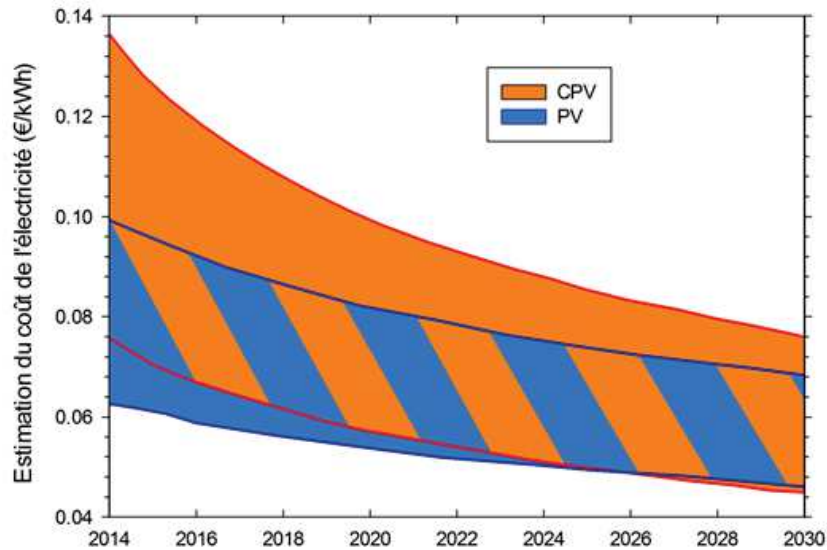


Figure 1.25 : Estimation de l'évolution du coût de l'électricité pour des centrales photovoltaïques et CPV dans les années à venir [25, 26].

Conclusion du chapitre 1

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur le rayonnement solaire. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses caractéristiques électriques principales. Enfin, nous avons montré l'intérêt d'utiliser les cellules sous flux solaire concentré en centrale par rapport aux systèmes photovoltaïques conventionnels opérant à 1 soleil.

Nous allons à présent faire un état de l'art des cellules à haut rendement de conversion, puis nous estimerons les énergies de gap optimales des trois sous-cellules qui constitueront notre cellule triple-jonctions finale et enfin nous montrerons l'intérêt de la filière des antimoniures.

Chapitre 2 : Cellules multi-jonctions, état de l'art

Ce chapitre est consacré à l'intérêt des cellules multi-jonctions. Différents concepts ont été étudiés dans ce domaine, basés notamment sur le découpage du spectre solaire, sur l'empilement mécanique et sur la croissance monolithique.

C'est à ce dernier que nous allons nous intéresser particulièrement. Nous présenterons un état de l'art des cellules photovoltaïques à haut rendement de conversion. A ce jour, seules les cellules multi-jonctions de la filière InGaP, dont la croissance se fait sur substrat de GaAs ou de Ge, ont dépassé les 40 % de rendement de conversion η .

Nous traiterons de l'optimisation, avec le modèle Shockley-Queisser, des énergies de bande interdite (gap) des sous-cellules constituant la cellule multi-jonctions. Nous évoquerons ensuite les courbes d'iso-rendement, à 1 soleil et sous concentration solaire, d'une cellule triple-jonctions à base d'antimoniures sur substrat de GaSb.

Nous discuterons enfin de l'intérêt de la filière de cellules multi-jonctions à base d'antimoniures sur substrat de GaSb.

2.1 Intérêt des cellules multi-jonctions.

Le principal intérêt des cellules multi-jonctions réside dans leur aptitude à convertir une partie beaucoup plus importante du spectre solaire que les cellules classiques (avec une seule jonction) grâce à l'utilisation de différents matériaux semiconducteurs de gaps différents. Henry a ainsi démontré en 1980 que l'on pouvait atteindre un rendement théorique de conversion de 72 % avec 36 jonctions d'énergies de gap différentes et 56 % avec trois jonctions sous une concentration de 1 000 soleils [27].

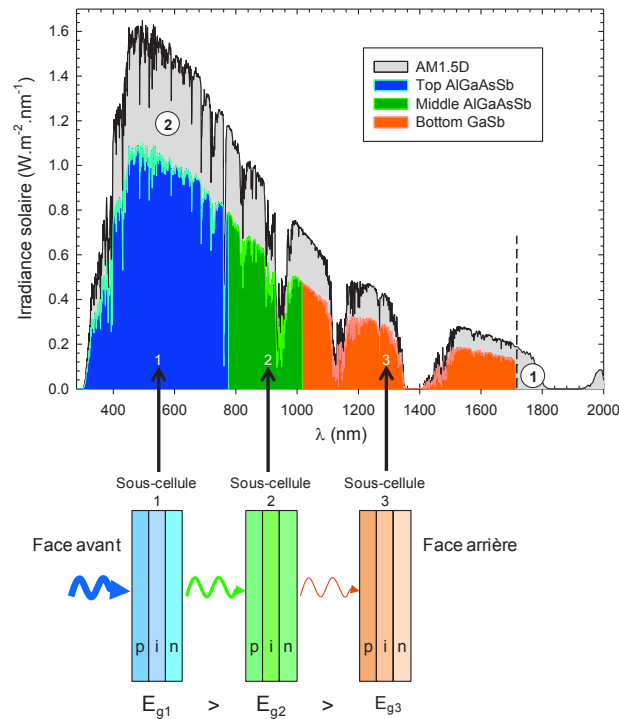


Figure 2.1 : Schéma de principe d'une cellule multi-jonctions[28].

La Figure 2.1 présente le spectre d'irradiance solaire AM1.5D en fonction de la longueur d'onde avec un exemple d'absorption des sous-cellules qui constitueraient une cellule photovoltaïque triple-jonctions. Les énergies de gap des trois sous-cellules qui illustrent cette figure sont $E_{g1} = 1,64$ eV, $E_{g2} = 1,22$ eV et $E_{g3} = 0,726$ eV.

Le fait d'utiliser des cellules multi jonctions permet une plus grande utilisation du spectre solaire. De plus, chaque jonction travaille avec son rendement optimum, absorbant la plage

spectrale qui lui est propre, et, de ces deux faits, le rendement des cellules photovoltaïques est amélioré.

Dans la zone ① de la Figure 2.1, les photons d'énergie inférieure au plus petit des gaps des sous-cellules ne sont pas absorbés.

Des pertes sont dues à la thermalisation des porteurs, qui est un phénomène résultant de l'excès d'énergie des photons. Un photon absorbé génère en principe une seule paire électron-trou. Lorsque l'énergie apportée par un photon est supérieure à l'énergie de gap, l'excès d'énergie est transféré (dissipé) sous forme de chaleur au réseau cristallin (zone ② dans la Figure 2.1). Ce phénomène est très rapide, le porteur cède son énergie au réseau en quelques picosecondes. Il génère des phonons, porteurs d'énergie thermique, qui chauffent le réseau cristallin. L'utilisation d'une cellule multi-jonctions par rapport à une cellule simple jonction limite ces pertes dues à la thermalisation des porteurs.

Comme nous l'avons dit plus haut, différents concepts ont été étudiés dans ce domaine :

- le découpage du spectre solaire ;
- l'empilement mécanique de cellules ;
- la croissance monolithique de jonctions.

2.1.1 Concept basé sur le découpage du spectre solaire

Cette méthode est basée sur l'utilisation de systèmes optiques permettant la répartition spatiale de la lumière sur plusieurs cellules en fonction de la longueur d'onde. Chaque cellule reçoit ainsi la partie du spectre solaire adaptée aux matériaux (gap) qui la constituent. Le schéma de principe de cette méthode est présenté sur la Figure 2.2.

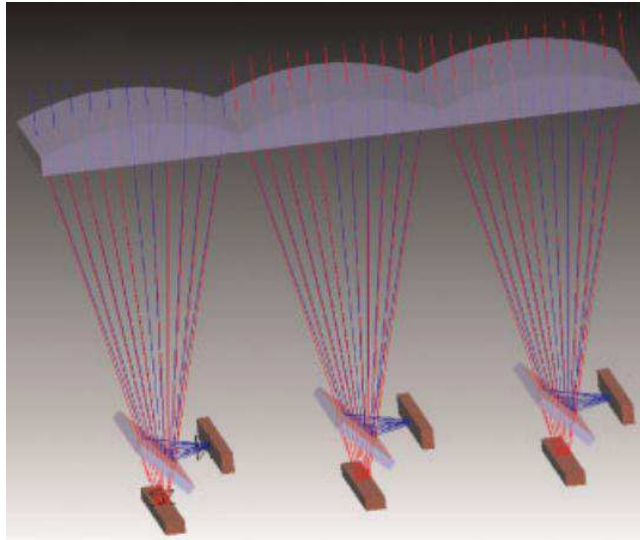


Figure 2.2 : Schéma de principe d'un séparateur spectral latéral suivant [29].

Cette approche originale a permis d'obtenir un rendement de conversion de 42,7% avec trois cellules (GaInP/GaAs ; Si ; GaInAsP/GaInAs) et à un facteur de concentration $\chi = 20$ [29].

2.1.2 Concept basé sur l'empilement mécanique de cellules

Le principe de cette méthode consiste à construire un empilement mécanique de cellules connectées en série. Il est ainsi possible d'utiliser des cellules de natures cristallographiques très différentes sans contrainte sur les paramètres de maille des matériaux. Autre avantage, il est possible de « connecter » séparément chaque « sous-cellule » et de pouvoir ainsi les associer à volonté, en série ou en parallèle, pour optimiser le comportement électrique de la cellule et son rendement. La difficulté principale de la mise en œuvre est l'alignement des grilles de chaque sous-cellule. Celles-ci doivent en effet être parfaitement à l'aplomb les unes des autres afin de limiter l'ombrage. Cet empilement mécanique présente également l'inconvénient de ne pas assurer une bonne dissipation thermique du composant à cause de l'air présent dans l'espace entre les sous-cellules.

La Figure 2.3 montre, à titre d'exemple, le schéma de principe d'un empilement de cellules GaAs/GaSb. Dans ce domaine, le meilleur résultat publié a été obtenu par Fraas et al. en 1990, avec un rendement de 38,2 % sous flux solaire concentré (AM1,5D à $\chi = 100$) [30]. Les deux

sous-cellules constituant cet assemblage fournissent respectivement un rendement de 28,9 % pour la cellule GaAs (AM1.5) et 9,3 % pour la cellule GaSb (AM1.5).

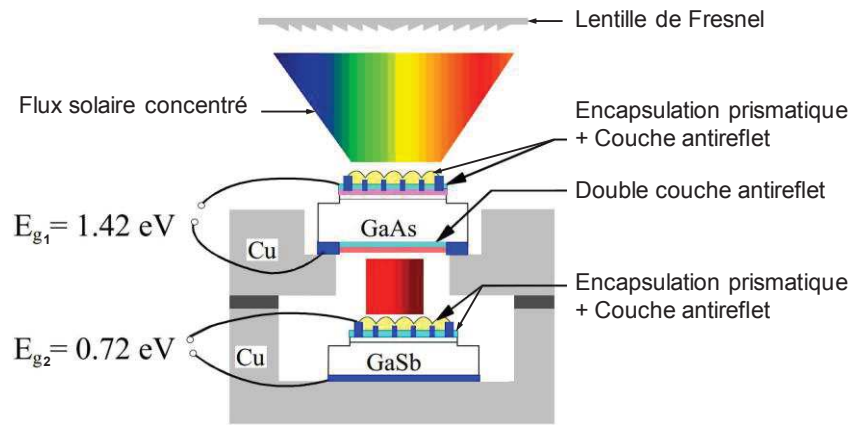


Figure 2.3 : Schéma de principe d'un assemblage mécanique de deux cellules GaAs et GaSb d'après [31].

Avec ce type de montage, il est possible de faire de l'ingénierie de diodes.

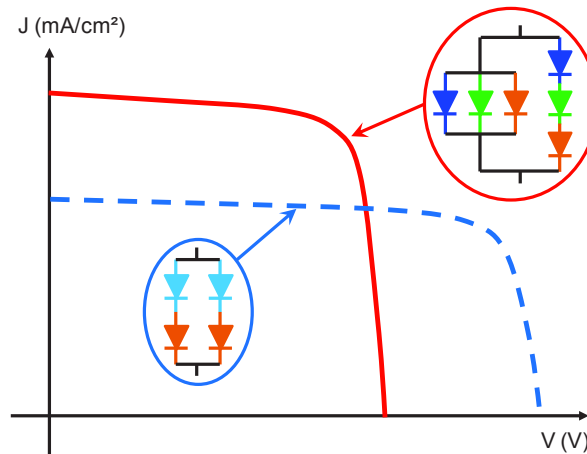


Figure 2.4 : Courbes densité de courant-tension obtenues pour deux configurations électriques de cellules multi jonctions.

La Figure 2.4 est une illustration de ce que l'on peut faire lorsqu'on est libre de mettre les cellules en série et/ou en parallèle. La ligne pointillée représente la caractéristique de quatre cellules, deux fois deux diodes en série branchées en parallèle. La ligne continue représente la caractéristique de six cellules, trois diodes en parallèle et trois en série, le tout branché en parallèle.

Selon le câblage, il est possible d'augmenter la densité de courant de court-circuit ou la tension de circuit ouvert du système électrique en jouant sur le nombre de photodiodes et sur leur assemblage série et/ou parallèle.

2.1.3 Concept basé sur la croissance monolithique de cellules

Le principe de fonctionnement de ces cellules est le même que le précédent. La différence fondamentale avec les structures à empilement mécanique tient au fait que les sous-cellules sont toutes épitaxiées de façon monolithique sur un même substrat, ce qui impose que les sous-cellules soient toutes en accord de maille avec le substrat. La deuxième contrainte imposée par cette approche est liée à la difficulté d'extraction des électrons photogénérés qui, pour être collectés sur les contacts, doivent traverser tout l'empilement en franchissant plusieurs barrières de potentiel, ce qui implique l'utilisation de jonctions tunnel entre chacune des sous-cellules. Le principal avantage de l'approche monolithique, par rapport à l'approche mécanique, est un meilleur contact entre les différentes jonctions, ce qui permet un meilleur transfert thermique par conduction. Un autre avantage de ces structures est la réduction du nombre de contacts et soudures qui sont souvent à l'origine de défaillances dans les composants.

De quels matériaux sont constituées ces cellules multi-jonctions à haut rendement de conversion η ?

2.2 Etat de l'art, cellules à haut rendement triple et quadruple-jonctions

Dans cette partie, nous présentons un état de l'art des cellules multi-jonctions monolithiques à haut rendement. Nous passerons en revue les différentes technologies de cellules permettant d'obtenir un rendement de cellule supérieur à 40 %. A ce jour, seules des cellules triple-jonctions (3J) et quadruple-jonctions (4J) ont dépassé cette valeur, à condition de les coupler à des systèmes à concentration solaire.

Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, l'une des principales difficultés concernant la fabrication des cellules monolithiques réside dans l'obtention de gaps complémentaires, permettant une couverture maximale du spectre solaire, tout en restant en accord de maille avec le substrat. La Figure 2.5 montre l'énergie de gap des principaux semiconducteurs binaires, ternaires et quaternaires en fonction de leur paramètre de maille. Dans le domaine des cellules multi-jonctions les meilleurs résultats sont obtenus avec des structures en accord de maille sur substrat Ge, GaAs et InP.

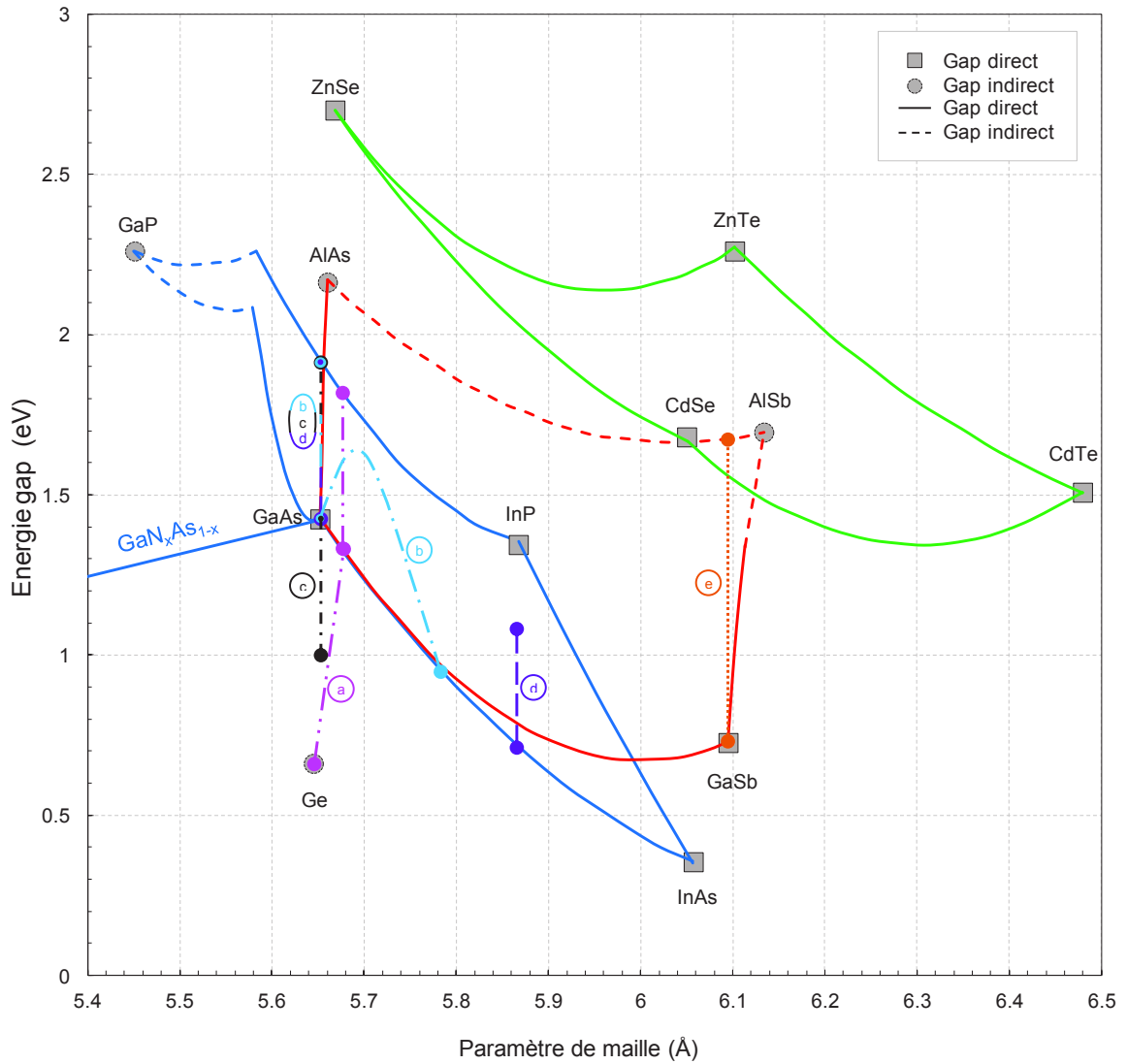


Figure 2.5 : Diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille des principaux semiconducteurs. Choix possibles de cellules photovoltaïques (a) InGaP/InGaAs/Ge ; (b) InGaP/GaAs/InGaAs ; (c) InGaP/GaAs/GaInAs ; (d) InGaP/GaAs//GaInAsP/InGaAs et (e) AlAsSb/AlGaAsSb/GaSb.

Les 1^{ères} cellules à avoir dépassé les 40 % de rendement de conversion ont été fabriquées par la société « Boeing-Spectrolab ». Ce résultat a été obtenu sous flux lumineux de 240 soleils ($\chi = 240$; soit 240 000 W/m²) en 2006 pour des cellules triple-jonctions, conçues suivant l'empilement InGaP/InGaAs/Ge [32]. Différentes approches de cellules ont été étudiées pour obtenir des cellules à encore plus hauts rendements. Le Tableau 2.1 présente l'architecture des cellules ayant dépassé des rendements de conversion de 41 %.

Tableau 2.1 : Résumé des cellules multi-jonctions à concentration solaire dépassant les 41 % de rendement de conversion [26].

Architecture des cellules	Record de rendement (Laboratoire d'essai accrédité)	Institut	Commentaires
InGaP/InGaAs/Ge	41,1% @ $\chi = 454$ (Fraunhofer ISE)	Fraunhofer/ISE	3J, métamorphique, commerciallement disponible chez AZUR SPACE et Spectrolab
	41,6% @ $\chi = 364$ (NREL)	Spectrolab	3J, monolithique, commerciallement disponible
GaInP/GaAs(wafer)/ (InAlGaAs)/GaInAs	42,3% @ $\chi = 406$ (NREL)	Spire	3J, croissance monolithique sur la face avant et métamorphique sur la face arrière du wafer de GaAs
InGaP/(GaAs)/InGaAs/InGaAs	42,4% @ $\chi = 325$ (NREL)	Emcore	3J, métamorphique inversé
	(41% @ $\chi = 1000$)		
	42,6% @ $\chi = 327$ (NREL) (40,9% @ $\chi = 1093$)	NREL	
InGaP/GaAs/GaInNAs	44,0% @ $\chi = 942$ (NREL)	Solar Junction	3J, accord de maille, Nitrures dilués, croissance MBE sur GaAs
InGaP/GaAs/InGaAs	44,4 @ $\chi = 302$ (Fraunhofer/ISE)	Sharp	3J, métamorphique inversé
InGaP/GaAs/InGaAs/InGaAs	45,7% @ $\chi = 234$ (NREL)	NREL	4J, métamorphique inversé
InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs	46,0 @ $\chi = 508$ (AIST)	Fraunhofer/ISE/ Soitec/CEA	4J, Collage mécanique, croissances en accord de maille sur GaAs et InP

Les architectures des structures grisées dans le Tableau 2.1 sont détaillées par la suite.

2.2.1 Cellule InGaP/InGaAs/Ge

Il s'agit des premières cellules triple-jonctions [8, 32-42] et le schéma de leur structure est représenté sur la Figure 2.6. Cette structure est épitaxiée sur substrat de Ge (0,66 eV) avec une croissance métamorphique d'InGaAs (~1,35 eV), puis une croissance entre les sous-cellules *Middle* (InGaAs) et *Top* (InGaP) en accord de maille est réalisée [32]. L'accord de maille entre l'InGaAs et l'InGaP est obtenu avec une composition en Ga $x=0,47$ ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$) d'après les

équations $E_g^{In_{1-x}Ga_xP} = 1,35 + 0,76x + 0,65x^2$ [43] et $a^{In_{1-x}Ga_xP} = 5,8687 - 0,4182x$ [43]

soit avec un gap de 1,85 eV et un paramètre de maille de 5,672Å.

Un des principaux inconvénients de cette structure vient de la présence de dislocations dues à la croissance en compression de InGaAs sur Ge (0,75 % de désaccord paramétrique), ce qui diminue la mobilité des porteurs photogénérés et, par conséquent, pénalise le rendement de ce type de cellule.

Un autre inconvénient majeur est que l'on ne peut choisir librement les gaps (voir Figure 2.6), avec une difficulté particulière pour l'obtention des petits gaps entre 0,66 eV et 1,35 eV.

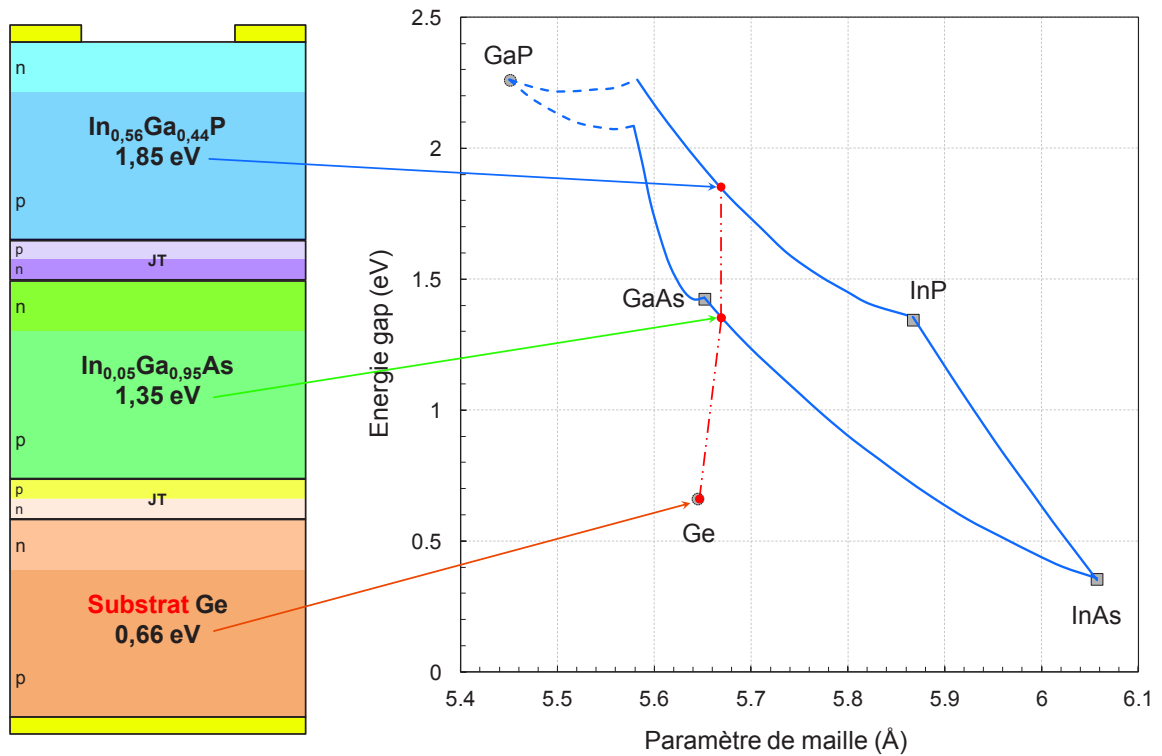


Figure 2.6 : Gauche : structure d'une cellule triple-jonctions InGaP/InGaAs/Ge. Droite : diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille pour chacune des sous-cellules.

2.2.2 Cellule InGaP/GaAs/(InAlGaAs)/InGaAs

Ces cellules triple-jonctions [44] sont épitaxiées sur substrat GaAs (voir Figure 2.7) et ont permis d'obtenir un rendement de conversion de 42,3 % à $\chi = 406$ [45]. Pour fabriquer ce type de structure, deux croissances sont nécessaires :

La première sur la face arrière du substrat de GaAs pour épitaxier la jonction *Bottom* en InGaAs (0,95 eV). Notons la présence d'un gradient de composition pour aller du paramètre de maille du GaAs 5,65325 Å jusqu'à celui de la *Bottom* ($\text{In}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}$) qui est de 5,795 Å. Ce gradient de composition est constitué de neuf matériaux, chacun d'une épaisseur de 250 nm, d' $\text{In}_x(\text{Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4})_{1-x}\text{As}$ où la composition d'indium x varie graduellement de 0,03 (côté Substrat de GaAs) à 0,31 (côté *Bottom*) par pas de 0,035. Ces matériaux sont transparents pour des photons d'énergie inférieure à l'énergie de gap de ce dernier.

La seconde épitaxie est réalisée sur la face avant du substrat et les structures *Middle* en GaAs (1,424 eV) et *Top* en $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$ (1,88 eV) sont en accord de maille sur le GaAs.

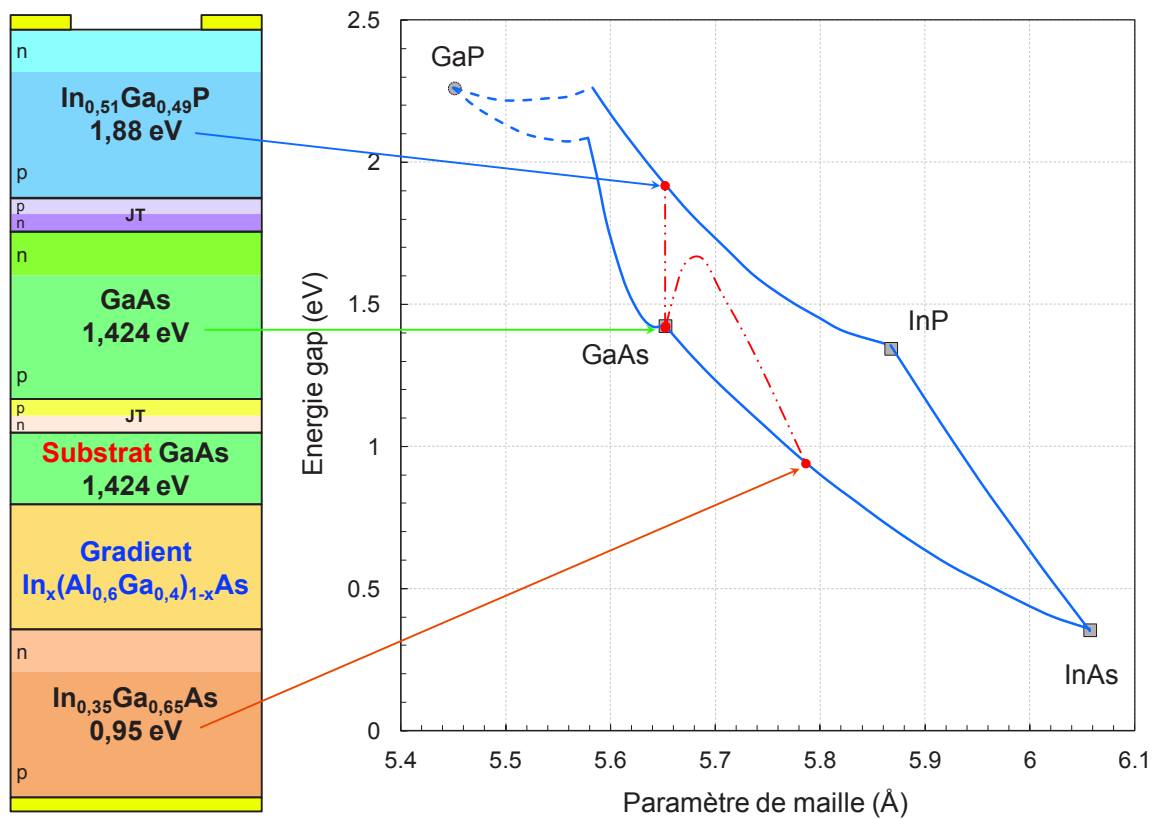


Figure 2.7 : Gauche : structure d'une cellule triple-jonctions InGaP/GaAs/InGaAs. Droite : diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille pour chacune des sous-cellules.

2.2.3 Cellule InGaP/GaAs/GaInNAs

Le principal inconvénient des structures précédentes réside dans le fait qu'elles ne permettent pas d'obtenir facilement les petits gaps accordés sur le substrat. Afin de palier à ce défaut, Wiemer et al [46] ont eu l'idée d'utiliser des alliages à base de nitrure dilués GaInNAs qui permettent de maîtriser à la fois le gap (entre 0,6 eV et 1,424 eV) tout en restant en accord de maille avec le substrat GaAs. Ce système est particulièrement intéressant car il offre la possibilité d'obtenir un gap à 1,0 eV pour la cellule *Bottom* (Figure 2.8), ce qui est très favorable pour l'ajustement des courants dans la cellule triple-jonctions.

Comme précédemment, c'est le GaAs qui est utilisé comme substrat mais avec une seule croissance réalisée en face avant. La croissance par la face avant du substrat de la sous-cellule *Top* en $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$ est en accord de maille et son gap est de 1,88 eV. La seconde croissance de la sous-cellule *Bottom* $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{N}_{0,01}\text{As}_{0,99}$ est réalisée sur la face arrière du substrat de GaAs.

L'un des soucis inhérents à cette sous-cellule *Bottom* est la difficulté de faire croître des nitrures dilués, même pour de très faibles concentrations. Des défauts structuraux ponctuels réduisent la longueur de diffusion des porteurs [47]. En effet, à cause de la différence entre les rayons atomiques de N et de l'As (respectivement 65 pm et 115 pm), une contrainte se crée dans le cristal autour des atomes de N [48, 49]. Des défauts se forment pour relaxer cette contrainte. Cela entraîne la formation de complexes (N-N) [50] et de complexes (N-As) qui occupent les sites de l'As [51]. Ce type de défaut entraîne un élargissement inhomogène dans les niveaux d'énergies et réduit la mobilité des matériaux [52]. Cette structure (Figure 2.8) a toutefois permis d'obtenir un rendement de 44 % à $\chi = 942$ [53, 54], ce qui constitue à ce jour l'un des meilleurs rendements jamais mesurés à ces fortes concentrations.

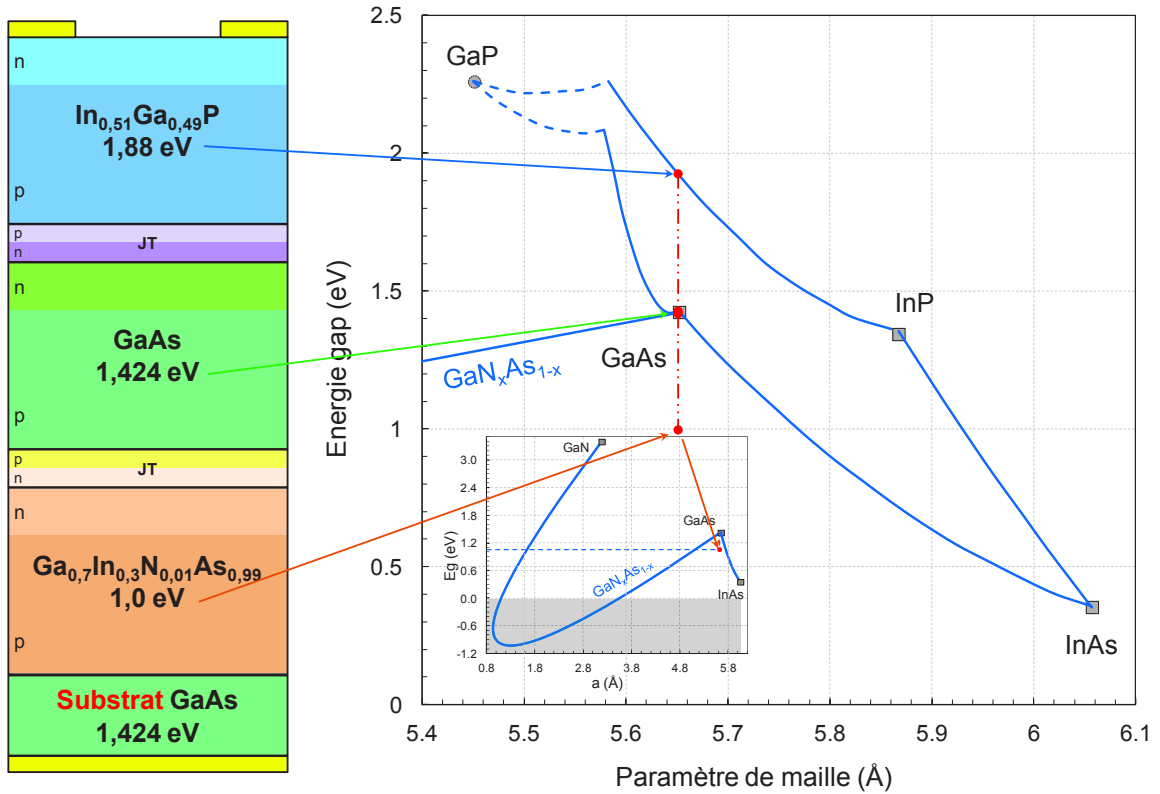


Figure 2.8 : Gauche : structure d'une cellule triple-jonctions InGaP/GaAs/GaInAs. Droite : diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille pour chacune des sous-cellules.

2.2.4 Cellule InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs

Cette structure quadruple-jonctions a obtenu un rendement de 46 % à $\chi = 508$ [7, 55-58] ce qui est le meilleur rendement jamais mesuré jusqu'à aujourd'hui sur une cellule photovoltaïque. Ce record est détenu par la société Soitec en partenariat avec le CEA LETI et le Fraunhofer ISE.

Ce résultat a été obtenu en épitaxiant sur deux substrats différents les jonctions à petits gap (sur substrat InP) et les jonctions à grands gaps (sur substrat GaAs). La 1^{ère} croissance est en accord de maille sur substrat de GaAs et permet d'obtenir 2 sous-cellules ayant de grands gaps (1,424 eV pour le GaAs et 1,88 eV pour l' $\text{In}_{0.51}\text{Ga}_{0.49}\text{P}$). La 2^{ème} croissance est réalisée en accord de maille sur substrat d'InP pour obtenir les petits gaps (0,74 eV pour l' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ et 1,09 eV pour l' $\text{In}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}_{0.35}\text{P}_{0.65}$). Un collage mécanique (wafer-bonding) est ensuite réalisé comme le montre le schéma de la Figure 2.9, puis les substrats de GaAs et d'InP sont enlevés.

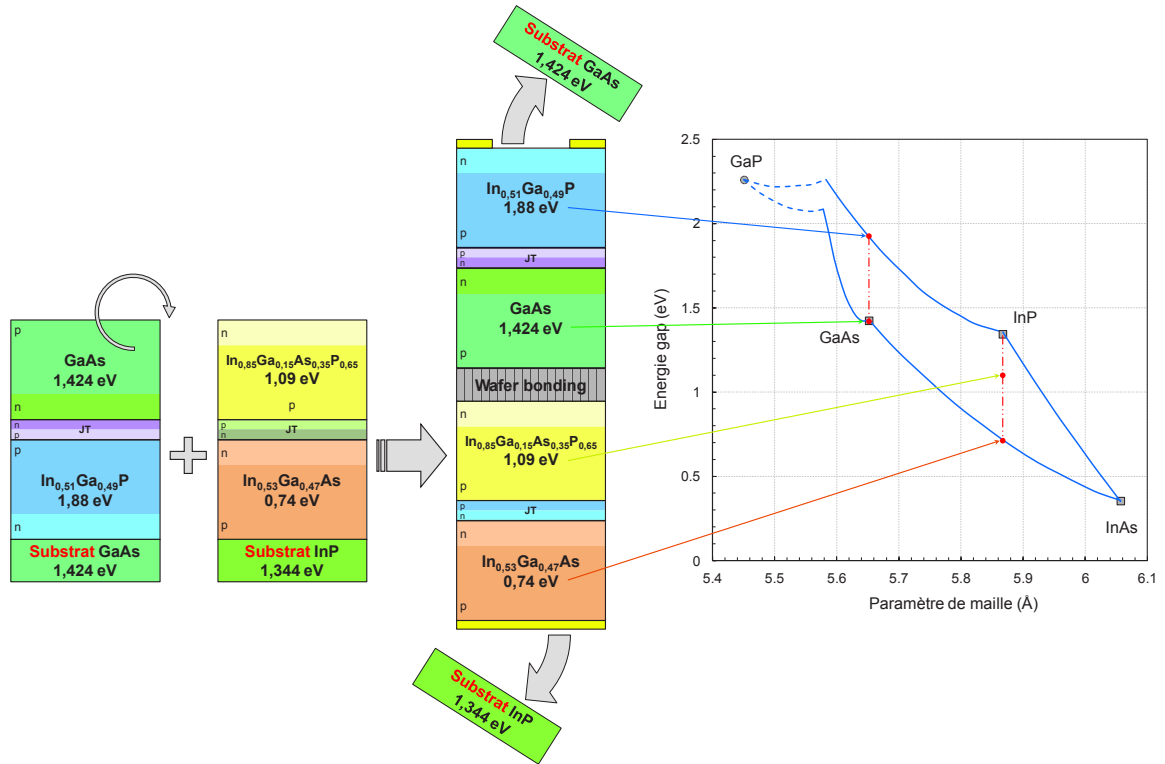


Figure 2.9 : Gauche : structure d'une cellule quadruple-jonctions InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs. Droite : diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille pour chacune des sous-cellules.

La qualité du collage est vérifiée par microscopie acoustique (Figure 2.10.a) et par l'analyse de la tranche au microscope à balayage électronique (Figure 2.10.b). Nous pouvons cependant remarquer sur ces 2 images des défauts au niveau de l'interface de collage caractérisés par des zones blanches ou noires sur la Figure 2.10.a. L'analyse de la tranche de la cellule quadruple-jonctions au MEB (Figure 2.10.b) révèle également ces défauts au niveau du collage d'interface.

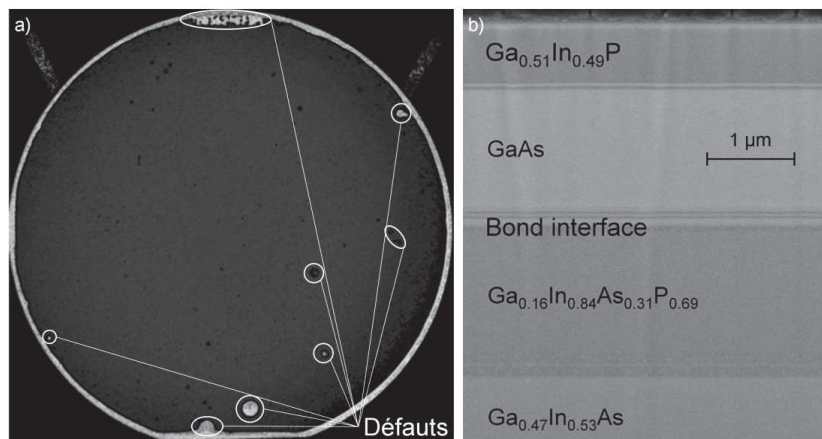


Figure 2.10 : Images aux microscopes a) acoustique b) à balayage électronique (MEB) d'un collage de wafers (wafer bonding) sur substrat massif 4 pouces en InP avec une structure de cellule solaire InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs [38].

L'inconvénient flagrant de ces cellules vient du nombre d'étapes supplémentaires nécessaires à la fabrication et à la vérification de la qualité de collage. A partir du wafer 4 pouces de la Figure 2.10.a, l'objectif est de fabriquer une matrice de cellules photovoltaïques. La présence de défauts à l'interface de collage représente autant de cellules photovoltaïques non commercialisables.

2.3 Optimisation des cellules multi-jonctions

2.3.1 Modèle de Shockley-Queisser

Le modèle de Shockley-Queisser [5], aussi appelé modèle « Detailed Balance », décrit l'équilibre thermique/radiatif de la cellule avec son entourage comme le montre la Figure 2.11. Ce modèle suppose que la cellule se comporte comme une boîte noire avec un gap donné. Il ne tient compte ni des paramètres du matériau, hormis le gap, ni des pertes limitant le rendement de la cellule (voir Annexe 1). Il suppose que le courant qui traverse la cellule est équivalent à la différence entre les flux incidents (exemple : le flux solaire) et les flux émis par la cellule

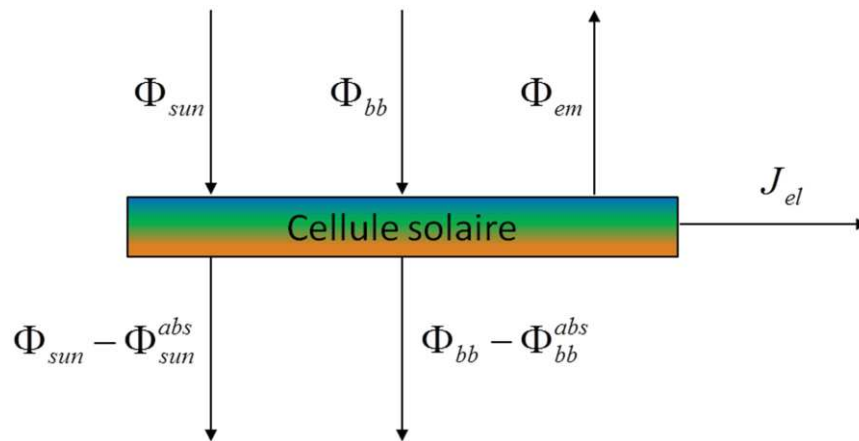


Figure 2.11 : Equilibre thermique /radiatif de la cellule avec son entourage.

Avec Φ_{sun} le rayonnement solaire incident, Φ_{sun}^{abs} le rayonnement solaire incident absorbé par la cellule, Φ_{bb} le rayonnement du corps noir ambiant, Φ_{bb}^{abs} le rayonnement du corps noir ambiant absorbé par la cellule, Φ_{em} le flux de photons émis par la cellule et J_{el} le courant électrique extrait de la cellule.

Chacun de ces flux fournit sa part de courant pour former le courant total traversant la cellule J_{el} exprimé dans l'équation (2.1):

$$J_{el} = J_{ph} + J_s - J_s e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} \quad (2.1)$$

Le flux solaire incident fournit le courant photogénéré J_{ph} . Le flux envoyé par l'entourage de la cellule donne le courant de saturation J_s . Le flux émis par la cellule elle-même équivaut au courant direct de la cellule.

Une cellule multi-jonctions monolithique est un empilement (en série) de plusieurs jonctions PN ayant des énergies de gap croissantes. La tension de circuit-ouvert de la cellule multi-jonctions $V_{oc}^{cellule}$ est alors égale à la somme des tensions V_{oc} des sous-cellules qui la constituent. Le courant de court-circuit de la cellule multi-jonctions, $J_{sc}^{cellule}$, est quant à lui imposé par la sous-cellule qui génère le courant le plus faible.

La Figure 2.12 représente un exemple de la caractéristique $J(V)$ d'une cellule triple-jonctions et des trois sous-cellules qui la constituent.

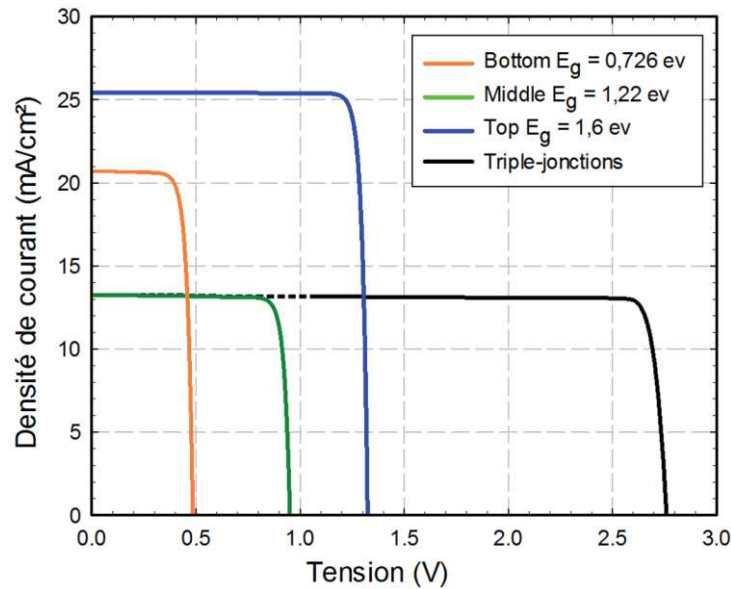


Figure 2.12 : Caractéristique $J(V)$ sous illumination ($AM1.5G$ à 300 K , 1 kW/m^2) d'une cellule triple-jonctions et de ses trois sous-cellules qui la constituent.

2.3.2 Optimisation des gaps des sous-cellules

La résolution du système basé sur le modèle Shockley-Queisser permet d'obtenir la puissance et d'en déduire le rendement de la structure par le rapport entre le maximum de puissance électrique générée et la puissance lumineuse incidente. On en déduit la combinaison optimale des gaps des sous-cellules composant une cellule multi-jonctions (Tableau 2.2). Cette combinaison des gaps donne le meilleur rendement possible de la cellule. Il s'agit ici d'une limite théorique haute, en raisons des hypothèses fortement simplificatrices de la théorie de Shockley-Queisser.

Tableau 2.2 : Rendements (modèle Detailed Balance) et énergies de gap pour des cellules solaires multi-jonctions à 1 soleil (AM1.5G à 300K, 1 kW/m²) [4] et sous concentration solaire à $\chi = 500$ [56] et maximale ($\chi = 46\ 000$) [59, 60].

Nombre de sous-cellules	Nombre de soleils	Energie gap (eV)						Rendement (%)
		E _{g1}	E _{g2}	E _{g3}	E _{g4}	E _{g5}	E _{g6}	
1	1	1,14	-	-	-	-	-	33,2
	46 000	1,11	-	-	-	-	-	40,8
2	1	0,94	1,57	-	-	-	-	45,1
	46 000	0,77	1,70	-	-	-	-	55,9
3	1	0,7	1,18	1,75	-	-	-	50,7
	500	0,69	1,17	1,74	-	-	-	61,0
3	46 000	0,62	1,26	2,10	-	-	-	63,8
	1	0,7	1,05	1,44	1,94	-	-	54,4
4	500	0,51	0,96	1,37	1,88	-	-	65,1
	46 000	0,52	1,03	1,61	2,41	-	-	68,8
5	1	0,7	0,99	1,26	1,61	2,07	-	56,6
	500	0,54	0,92	1,21	1,56	2,03	-	67,5
5	46 000	0,45	0,88	1,34	1,88	2,66	-	72
	1	0,68	0,95	1,17	1,44	1,74	2,18	58,7
6	46 000	0,40	0,78	1,17	1,60	2,12	2,87	74,4

Les énergies de gap optimales, ainsi que les rendements de conversion correspondant, sont rapportés dans le Tableau 2.2 pour des cellules solaires multi-jonctions comprenant jusqu'à six sous-cellules, sous illumination (AM1.5G à 300 K) à 1 soleil (1 kW/m²) et sous concentration solaire à $\chi = 500$ et $\chi = 46\ 000$. Nous pouvons remarquer que lorsque la concentration solaire augmente, le gap optimum de la sous-cellule *Bottom* diminue, alors que celui de la *Top* augmente.

Notons que pour avoir une cellule triple-jonction optimale fonctionnant à $\chi = 500$, les gaps des trois sous-cellules qui la composent sont de 0,69, 1,17 et 1,74 eV.

2.4 Iso-rendements d'une cellule photovoltaïque triple-jonction sur substrat de GaSb

Les iso-rendements consistent à calculer le rendement théorique d'une cellule constituée de plusieurs jonctions PN avec différentes combinaisons d'énergies de gap des matériaux. Pour tracer les courbes d'iso-rendements (Figure 2.13), nous avons fixé le gap de la sous-cellule *Bottom* en GaSb (0,726 eV) et nous avons fait varier les énergies de gap des sous-cellules *Middle* et *Top* en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

Lors d'une croissance monolithique sur un substrat de GaSb, le gap maximum pour un matériau à base d'antimoniure est de 1,64 eV pour le matériau ternaire $\text{AlAs}_{0,084}\text{Sb}_{0,916}$.

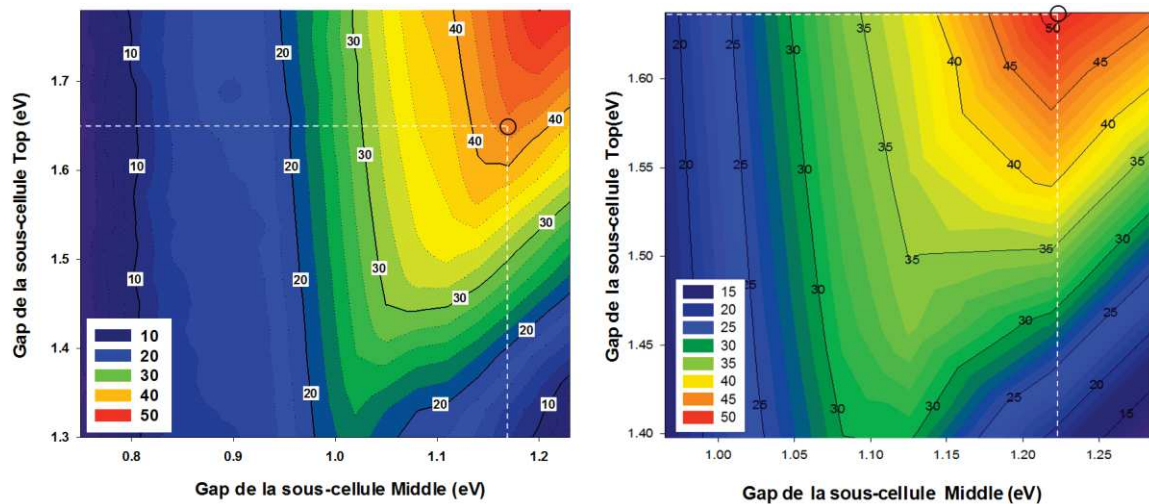


Figure 2.13 : Courbes d'iso-rendements sur substrat de GaSb (0,726 eV) pour une cellule triple-jonctions en faisant varier le Gap de la Middle et de la Top à 1 soleil (gauche) et 1500 soleils (droite).

A 300 K, les rendements maximaux théoriques sont de 43 % et 51 %, respectivement à 1 soleil (1 kW/m²) et à 1 500 soleils (1 500 kW/m²) pour les combinaisons de gaps d'une cellule triple-jonctions données dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Rendements et énergies de gap pour des cellules solaires triple-jonctions sur substrat de GaSb à 1 soleil (AM1.5G à 300 K, 1 kW/m²) et sous concentration solaire à $\chi = 1\ 500$ soleils.

Nombre de soleils	Energie gap (eV)			Rendement (%)
	E _{g1} GaSb	E _{g2} Al _x Ga _{1-x} As _y Sb _{1-y}	E _{g3} AlAs _{0,084} Sb _{0,916}	
1	0,726	1,17 (x = 0,3 et y = 0,027)	1,64	43,0
1 500		1,22 (x = 0,34 et y = 0,03)		51,0

A 300 K, le gap de la sous-cellule *Bottom* est fixé à 0,726 eV (gap du GaSb). Le gap de la sous-cellule *Top* est optimal à 1,74 eV, mais ne peut pas excéder 1,64 eV (pour respecter l'accord de maille de l'AlAs_{0,084}Sb_{0,916} sur GaSb, voir Figure 2.15). Il est donc fixé à 1,64 eV.

Afin d'obtenir un rendement optimum, la sous-cellule *Middle* doit avoir un gap compris entre 1,17 et 1,22 eV, selon que l'on veuille travailler sous illumination à un soleil ou en forte concentration. La sous-cellule *Middle* aura donc une composition en aluminium comprise entre 30 % à un soleil et 34 % à $\chi = 1\ 500$ pour des rendements respectifs de 43 et 51 %.

2.5 Intérêt de la filière GaSb

Comme nous venons de le voir, une des difficultés de la fabrication monolithique de cellules multi-jonctions réside dans l'obtention de semiconducteurs à petits gaps en accord de maille sur le substrat. Dans ce contexte, la filière antimoniure présente un grand intérêt dans la mesure où il est possible d'obtenir une très grande variété de semiconducteurs, en particulier pour les petits gaps, en accord de maille sur substrat GaSb. Ainsi le quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ paraît être un bon candidat pour la fabrication de cellules multi-jonctions puisqu'il permet d'obtenir des gaps compris entre 0,725 eV et 1,64 eV tout en restant en accord de maille sur GaSb (voir Figure 2.14 et Figure 2.15). Dans le cas d'un quaternaire de type $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$, où A et B sont des éléments de la 3^{ème} colonne et C et D de la 5^{ème} colonne du tableau périodique, la proportion y à respecter pour rester en accord de maille sur GaSb [43] est donnée par l'équation :

$$y = \frac{A_0 + B_0x}{C_0 + D_0x} \quad (2.2)$$

Avec, dans le cas de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en accord de maille sur GaSb, $A_0 = 0$, $B_0 = 0,0396$; $C_0 = 0,4426$ et $D_0 = 0,0315$ [43].

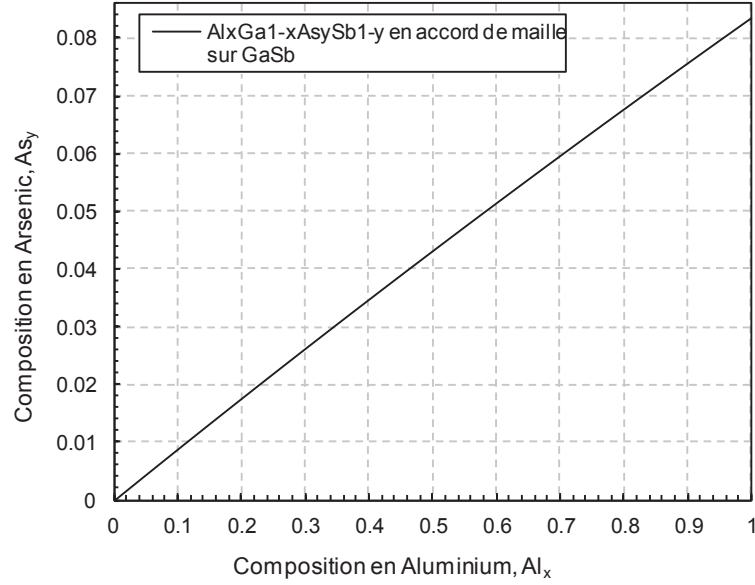


Figure 2.14 : Compositions en aluminium et en arsenic afin que le quaternaire $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ reste en accord de maille sur GaSb.

Ainsi, il est possible de réaliser autant de jonctions PN que souhaité avec n'importe quelle valeur de gap entre 0,726 eV et 1,64 eV [43] en une seule croissance (Figure 2.15) et en faisant uniquement varier la proportion des éléments chimiques du matériau. La composition en x impose celle en y du matériau afin qu'il soit toujours en accord de maille sur GaSb.

La loi de Vegard pour ce type de quaternaires sert à déterminer la proportion des éléments pour une valeur de gap souhaitée. Elle est donnée par :

$$\begin{aligned}
 Q(x, y) = & xyQ_{AC} + x(1 - y)Q_{AD} \\
 & + (1 - x)yQ_{BC} + (1 - x)(1 - y)Q_{BD} - x(1 - x)(1 - y)C_{AD_BD} \\
 & - y(1 - x)(1 - y)C_{BC_BD} - xy(1 - x)C_{BC_AC} - xy(1 - y)C_{AC_CD}
 \end{aligned}$$

Avec C le paramètre de courbure et Q le paramètre matériau à définir, par exemple l'énergie de gap, l'affinité électronique, les densités d'états, la constante diélectrique, les masses effectives, la conductivité thermique, etc.

Avec, dans le cas de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en accord de maille sur GaSb, $E_g^{\text{GaAs}} = 1,424 \text{ eV}$; $E_g^{\text{GaSb}} = 0,726 \text{ eV}$; $E_g^{\text{AlAs}} = 2,168 \text{ eV}$; $E_g^{\text{AlSb (direct)}} = 2,22 \text{ eV}$; (NB : $E_g^{\text{AlSb (indirect)}} = 1,58 \text{ eV}$) ; $C_{\text{GaAs-AlAs}} = 0,213 \text{ eV}$; $C_{\text{GaAs-GaSb}} = 1,07 \text{ eV}$; $C_{\text{GaSb-AlSb}} = 0,098 \text{ eV}$ et $C_{\text{AlAs-AlSb}} = 1,318 \text{ eV}$ [61].

Cette loi permet de tracer entre autres l'évolution du gap d'un quaternaire en fonction de sa composition (Figure 2.15).

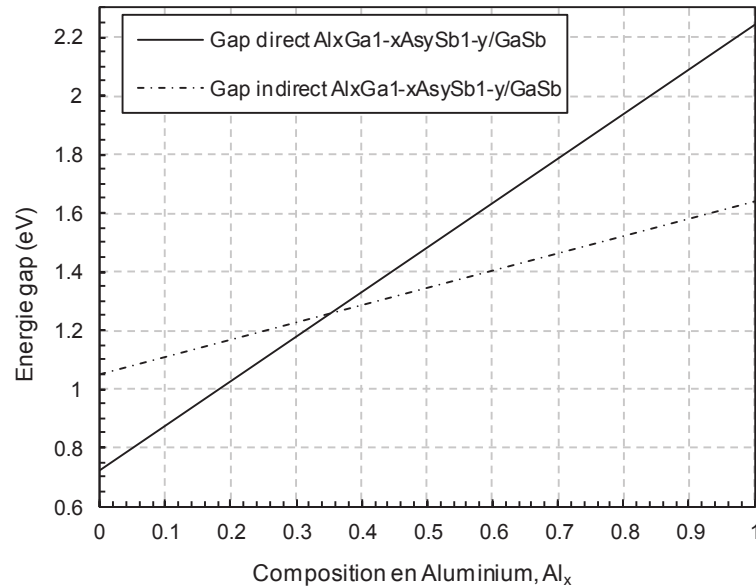


Figure 2.15 : Energies de gap direct et indirect en fonction de la composition en aluminium x pour le quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en accord de maille sur GaSb à 300 K.

Pour une composition de 0 à 35 % en aluminium, le gap du matériau est direct ce qui permet une meilleure absorption. Pour une composition entre 36 et 100 %, le gap du matériau est indirect.

Les absorbeurs des cellules *Middle* et *Top* sont réalisés avec des matériaux AlGaAsSb de compositions différentes. Ces compositions permettent d'obtenir les énergies gap optimisées pour une cellule triple-jonctions (Figure 2.16).

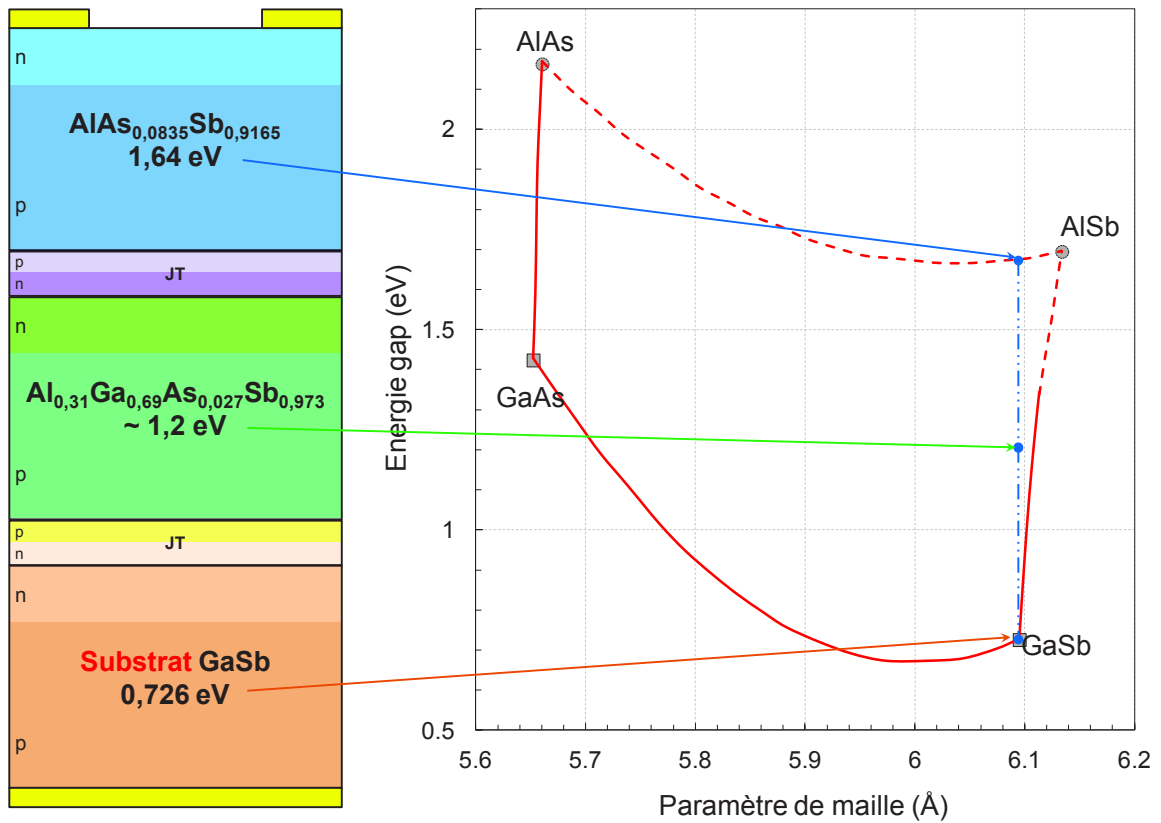


Figure 2.16 : Gauche : structure d'une cellule triple-jonctions $\text{AlGaAsSb}/\text{AlGaAsSb}/\text{GaSb}$. Droite : diagramme d'énergie de gap en fonction du paramètre de maille pour chacune des sous-cellules.

Les diagrammes de bandes de trois sous-cellules avec des gaps respectifs de 0,726 eV, 1,22 eV et 1,6 eV sont représentés sur la Figure 2.17. Nous pouvons remarquer que l'utilisation de ces matériaux n'induit pas de barrière de potentiel d'une sous-cellule à l'autre, permettant ainsi une collecte optimale des porteurs photogénérés.

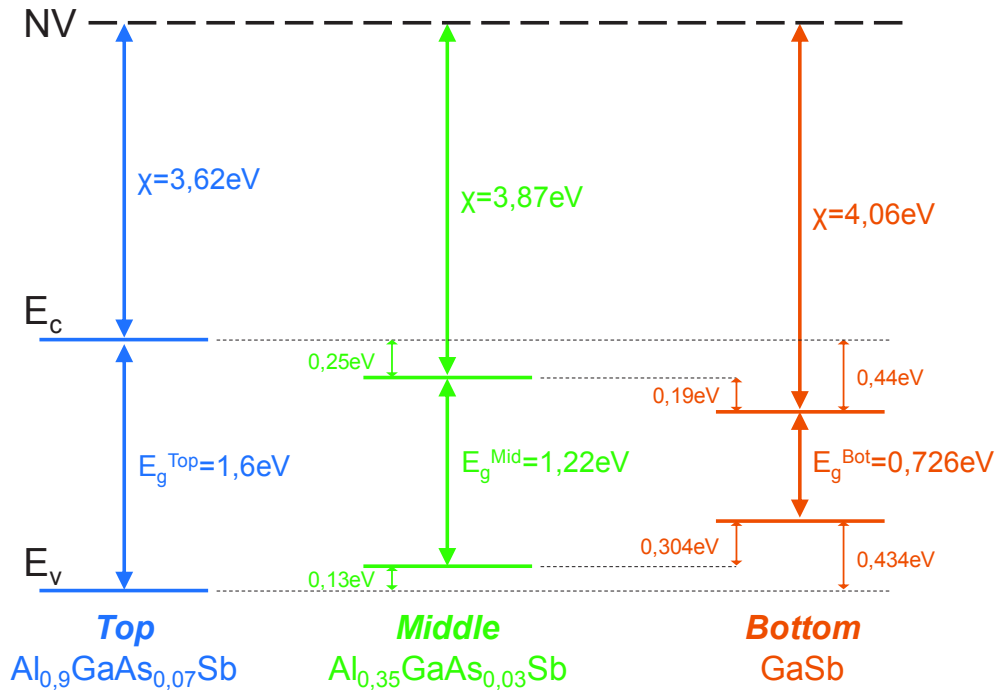


Figure 2.17 : Diagrammes de bandes des trois sous-cellules (cellule Bottom en orange, Middle en vert et Top en bleue). χ est l'affinité électronique. Avec NV le niveau du vide.

Il est connu que plus la teneur en aluminium est importante dans des matériaux III-V, plus le matériau aura tendance à s'oxyder rapidement à l'air. La fabrication du ternaire avec une composition de 100 % en aluminium, dans le cadre d'une première expérimentation, aurait pu poser des complications causées par une oxydation prématurée.

Nous avons donc choisi de travailler avec un quaternaire de composition fixée à 90 % d'aluminium avec un gap égal à 1,6 eV, au lieu du ternaire de gap 1,64 eV.

Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état de l'art des cellules multi-jonctions.

Nous avons présenté l'ensemble des structures multi-jonctions présentes dans la littérature ayant obtenu les rendements de conversion les plus élevés. Nous avons montré les avantages mais aussi les difficultés de réalisation de ces cellules.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la filière des matériaux antimoniures. Nous avons tracé à l'aide du modèle de Shockley-Queisser des courbes d'iso-rendements à 1 soleil et sous concentration solaire pour une cellule triple-jonction à base d'antimoniures sur substrat de GaSb. Nous avons pu estimer les énergies de gap optimales des trois sous-cellules, soit 0,726 eV, 1,22 eV et 1,64 eV à une concentration solaire $\chi = 1\ 500$.

Nous avons vu l'intérêt des matériaux à base d'antimoniure (AlGaAsSb/GaSb) avec la possibilité d'utiliser autant de jonctions PN qu'on le souhaite entre 0,726 et 1,64 eV. De plus, l'utilisation de ces matériaux n'induit pas de barrière de potentiel d'une sous-cellule à l'autre et permet une collecte optimale des porteurs photogénérés.

Maintenant que nous avons déterminé les énergies de gap optimales pour les trois sous-cellules, nous pouvons passer à la fabrication séparée de ces dernières, avant d'envisager une croissance monolithique globale. Cette étape préalable nous permettra de les caractériser indépendamment l'une de l'autre.

Chapitre 3 : Fabrication des cellules photovoltaïques

Cette partie vise à décrire les étapes technologiques effectuées pour la fabrication de cellules multijonctions à base d'antimoniures pour une application photovoltaïque sous forte concentration solaire. La fabrication des échantillons s'est déroulée dans une salle blanche de classe ISO 5 et ISO 3 sous les hottes aspirantes. Dans un premier temps, la structure des échantillons réalisés ainsi que la description de la fabrication des couches à base d'antimoniures seront présentées. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à la description des étapes technologiques mises en œuvre pour former les cellules photovoltaïques à partir des structures épitaxiées.

La première étape de fabrication des cellules consiste à faire croître un empilement de multicouches à base de matériaux III-V constituant les trois sous-cellules.

3.1 Structures fabriquées

Mon travail s'inscrit dans l'objectif de l'équipe M@CSEE qui consiste à réaliser des cellules multi-jonctions à base d'antimoniures et à haut rendement sous forte concentration solaire. Avant de réaliser la cellule multi-jonctions optimale de façon monolithique, mes travaux se sont portés sur les trois sous-cellules fabriquées indépendamment.

Pour cela, trois types de structures ont été épitaxiées sur des substrats de GaSb (1 0 0) de type n dopé au tellure (Figure 3.1).

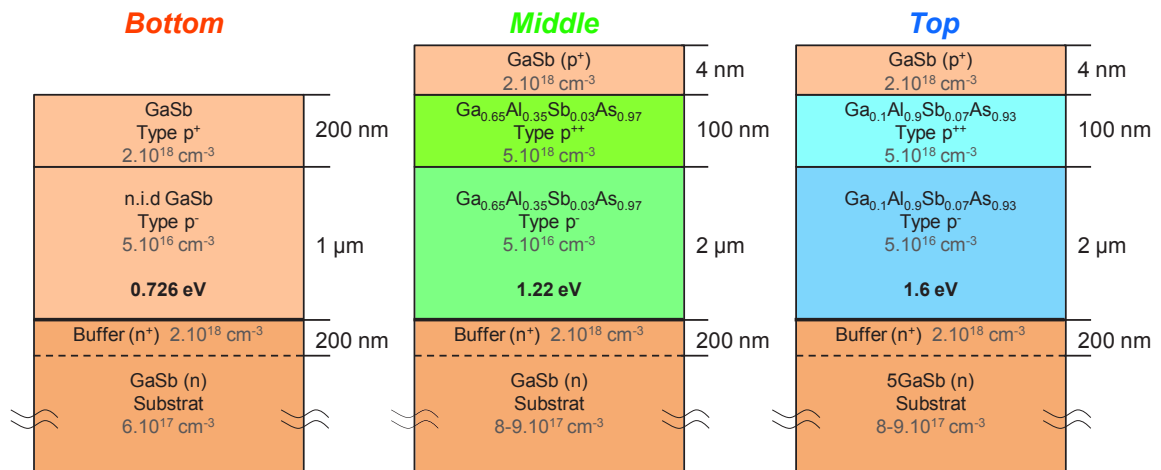


Figure 3.1 : Schéma des structures des trois sous-cellules fabriquées par MBE. Avec n.i.d : non intentionnellement dopé.

Les compositions des matériaux ont été choisies de façon à réaliser les trois sous-cellules avec des énergies de gap de 0,726 eV, 1,22 eV et 1,6 eV (respectivement pour les sous-cellules *Bottom*, *Middle* et *Top*).

Concernant la structure pin de la cellule *Bottom*, le GaSb-p⁻ est non intentionnellement dopé car il n'est pas possible d'obtenir une densité de dopage inférieure à $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour ce type de matériau.

3.2 Croissance des couches par épitaxie par jets moléculaires

La croissance des structures, présentées dans le paragraphe précédent, a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires (ou Molecular Beam Epitaxy, MBE) à l'aide d'un bâti Varian type GEN II.

Le principe de l'épitaxie par jets moléculaires consiste à faire croître un matériau sur un substrat qui sert de germe de croissance. La structure cristalline du matériau déposé est imposée par celle du substrat. Les matériaux déposés sont composés d'éléments III et V, en particulier l'aluminium, le gallium, l'arsenic et l'antimoine. Ces matériaux sont contenus dans des creusets contrôlés en température et isolés de la chambre de croissance par des caches. Sous l'effet des températures auxquelles ils sont soumis dans ces creusets (par exemple 900 °C pour le gallium et 430 °C pour l'arsenic), les matériaux se subliment, puis, lorsque le cache est ouvert, les atomes qui en sont issus se propagent sans collision dans l'enceinte sous ultravide (environ 10^{-10} Torr) jusqu'à la surface du substrat où ils se condensent en phase cristalline. Le substrat est contrôlé en température (typiquement autour de 480 °C) pour permettre le déplacement et le réarrangement des atomes juste déposés à la surface. Les séquences d'ouverture des caches et les températures respectives du substrat et des différents creusets déterminent la composition des matériaux déposés, leur dopage et leur vitesse de croissance.

Les conditions particulières de croissance par MBE (chambre de dépôt sous ultra vide et vitesse de croissance très lente) permettent un excellent contrôle de la croissance des couches. Ainsi, les matériaux synthétisés sont de grande pureté et l'épaisseur des couches peut être contrôlée à la monocouche atomique près.

Le bâti MBE utilisé pour la croissance des structures dans notre laboratoire est présenté sur la Figure 3.2.a. Il est constitué de cinq cellules à effusion contenant des sources pour les éléments

III : aluminium, gallium et indium (Figure 3.2.b), de deux cellules à vanne pour les éléments V : antimoine et arsenic et de trois cellules à effusion de dopants (Figure 3.2.c) : tellure, béryllium et silicium. Le bâti de dépôt est équipé d'un dispositif RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) qui permet de vérifier la désoxydation du substrat et de contrôler en temps réel les vitesses de croissance (Figure 3.2.d). Sur cette figure, on observe :

- trois raies de diffractions, fines et intenses, caractéristiques d'un matériau cristallin ;
- des raies parallèles correspondant à la signature d'une surface reconstruite et lisse.

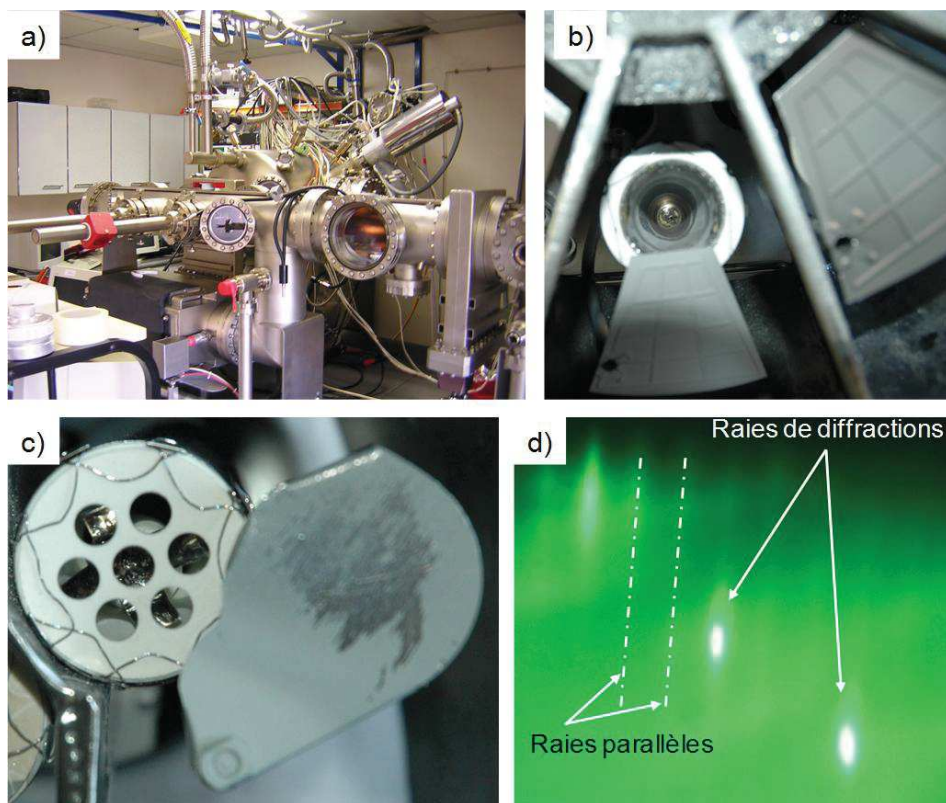


Figure 3.2 : Photographie a) du bâti d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) utilisé pour la croissance des cellules photovoltaïques ; b) du creuset d'une source avec son cache ouvert ; c) du creuset de dopant avec son cache ouvert. d) Image RHEED d'une couche de GaSb/GaSb stabilisée montrant une reconstruction.

A titre d'exemple, le Tableau 3.1 donne les conditions de croissance utilisées pour réaliser une couche de GaSb sur un substrat de GaSb.

Tableau 3.1 : Conditions de croissance du GaSb sur substrat de GaSb. Avec ML : MonoLayer (monocouche atomique).

Désoxydation	25 minutes à 555°C sous flux d'antimoine 1,5 ML.s ⁻¹
Rapport V/III durant la croissance	1,5 ML.s ⁻¹ / 0,9 ML.s ⁻¹
Température	Buffer et croissance 480°C
Vitesse	0,9 ML.s ⁻¹
Dopage N buffer	1,4.10 ¹⁸ atomes/cm ³
Dopage nid (non intentionnellement dopé) type P	1 - 7.10 ¹⁶ atomes/cm ³
Dopage P contact Graduel	7.10 ¹⁷ jusqu'à 2.10 ¹⁸ atomes/cm ³

Après dépôt, une analyse par diffraction des rayons X peut être mise en œuvre pour évaluer l'accord de maille entre le substrat et la couche déposée. La Figure 3.3 présente les résultats obtenus pour un dépôt d'AlGaAsSb pour différentes compositions. On observe un excellent accord de maille entre le GaSb et l'Al_{0,35}GaAs_{0,03}Sb, car les pics principaux de diffraction sont parfaitement alignés.

Le léger décalage du pic de diffraction (0,023 °) entre le GaSb et l'Al_{0,9}GaAs_{0,07}Sb correspond à un désaccord de maille inférieur à 0,8 %. Ce désaccord de maille est faible et n'affecte pas la qualité de la couche d'Al_{0,9}GaAs_{0,07}Sb.

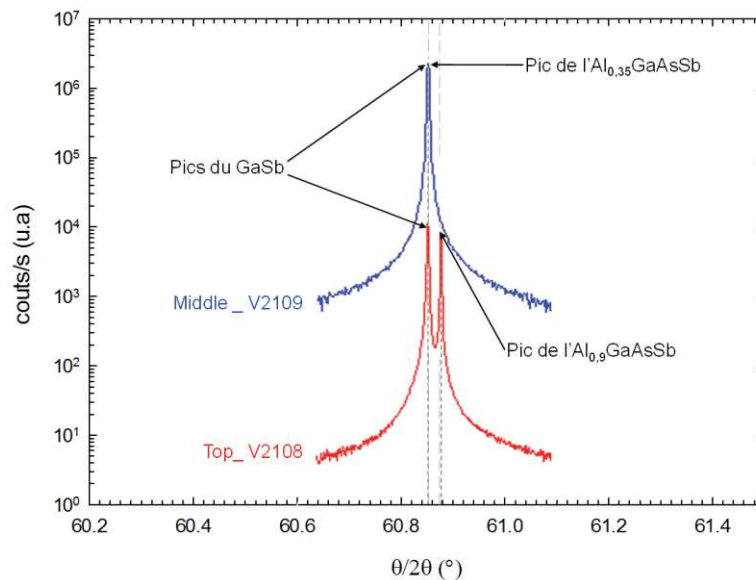


Figure 3.3 : Diagramme de diffraction des rayons X des structures Middle et Top.

3.3 Structuration des cellules

Afin de pouvoir caractériser les performances photovoltaïques des structures épitaxiées, il est nécessaire de réaliser des contacts métalliques de part et d'autre des échantillons. Cette partie est consacrée à la description des étapes technologiques permettant de compléter les cellules par des contacts métalliques. La qualité de ces étapes est cruciale car elle impactera directement les performances des cellules.

J'ai fabriqué 9 cellules *Bottom*, 22 cellules *Middle* et 22 cellules *Top*. La fabrication des cellules *Middle* et *Top* diffère des cellules *Bottom*. Un résumé des échantillons étudiés est donné dans la partie 3.4.

3.3.1 Cellules *Bottom* en GaSb

La fabrication des cellules *Bottom* comporte cinq étapes technologiques :

- la préparation des échantillons ;
- la réalisation des contacts sur la face avant ;
- la réalisation de structures méso ;
- la préparation et la métallisation de la face arrière ;
- l'encapsulation de la cellule.

Après chaque phase, un suivi des étapes technologiques a été effectué à l'aide de caractérisations I(V) sous obscurité.

3.3.1.1 Préparation des échantillons

La surface doit être nettoyée afin de s'affranchir de toute impureté pouvant affecter la qualité de la photolithographie. Pour cela, un premier nettoyage classique aux solvants est réalisé (bains successifs de trichloréthylène, acétone et éthanol).

Ce nettoyage est suivi d'une étape de désoxydation afin d'éviter la formation d'une couche d'oxyde à l'interface métal/semiconducteur. La désoxydation du GaSb s'effectue par immersion pendant 15 secondes dans un bain d'acide chlorhydrique ($\text{HCl}_{37\%}$) dilué à 20 % (dans de l'eau désionisée).

3.3.1.2 Réalisation des contacts sur la face avant

Mon travail a consisté à optimiser l'ensemble des procédés décrits dans cette partie.

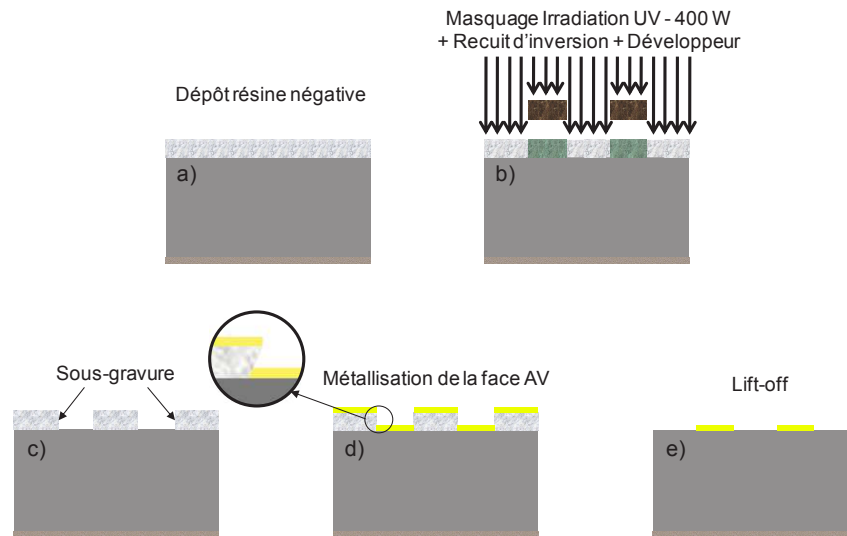


Figure 3.4 : Illustration des étapes technologiques effectuées sur la structure Bottom GaSb pour la réalisation de contacts métalliques sur la face avant.

La réalisation des contacts métalliques en face avant comprend une étape de lithographie UV, un dépôt métallique, puis une étape de retrait de la résine appelée *lift-off* (Figure 3.4).

La lithographie UV (Figure 3.4.a, b et c) consiste à étaler une résine, à l'insoler à travers un masque et à la développer pour obtenir les motifs du masque dans le cas d'une résine positive (ou son négatif pour une résine négative). Deux résines ont été utilisées : une résine négative AZ2020 et une résine positive S1818. Les paramètres utilisés pour cette lithographie sont présentés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres d'utilisation de la résine AZ2020 pour la première lithographie.

AZ2020 négative		
Dépôt résine	Tours / minutes	4000
	Accélération	9 secondes
	Durée	30 secondes
	<hr/>	
Séchage résine	110 °C durant 1 minute sur plaque chauffante	
Insolation / Irradiation	Lampe UV 400 W durant 3 secondes	
Recuit d'inversion	110 °C durant 1 minute sur plaque chauffante	
Développement	90 secondes puis rinçage à l'eau désionisée	

Nous disposons de plusieurs masques pour réaliser les contacts sur la face avant. Ces masques contiennent trois motifs de grille différents (Figure 3.5), avec, pour chaque motif, trois épaisseurs de doigts possibles (6 μm , 12 μm et 24 μm).

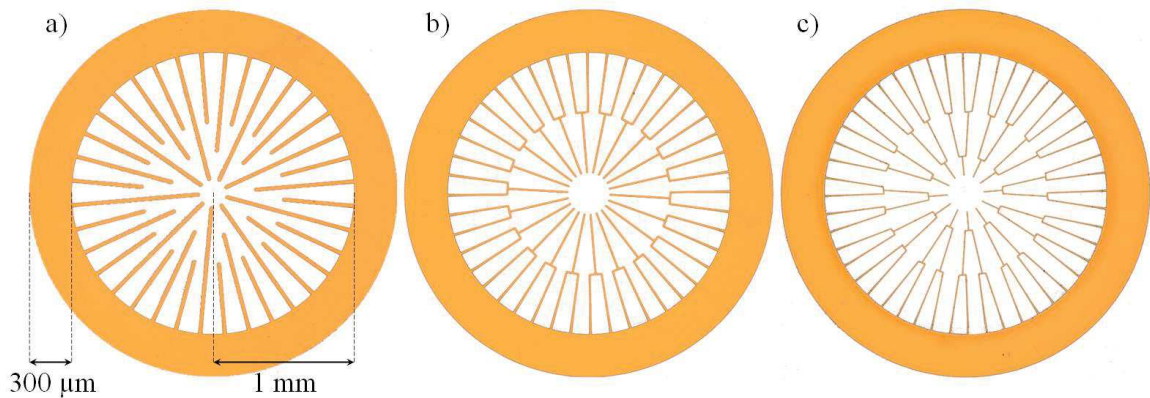


Figure 3.5 : Géométries des masques pour la fabrication de cellules CPV. Epaisseur de doigts de contact a) 24 μm , b) 12 μm et c) 6 μm .

Un récapitulatif des géométries des masques avec la largeur des doigts de contacts est présenté dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Résumé des masques utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques Bottom, Middle et Top.

Géométrie des masques	Figure 3.5.a		Figure 3.5.b	Figure 3.5.c
Largeur des doigts de contact	12 μm	24 μm	12 μm	24 μm
Cellules photovoltaïques	B02, B05, B06, B09, B10, B11 et T09	M12 et M16	M10 et M11	M17

La fabrication des cellules *Middle* et *Top* sera expliquée dans la partie suivante.

Les paramètres de la lithographie ont été optimisés, en particulier le temps d'exposition, afin d'obtenir des profils de résine en sous-gravure (Figure 3.6). Ce type de profil est nécessaire pour un retrait facile de la résine après métallisation. Dans le cas contraire, le dépôt métallique adhère aux parois de la résine et empêche son retrait.

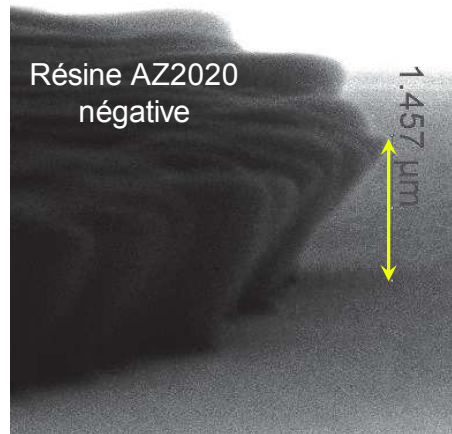


Figure 3.6 : Sous-gravure de la résine négative AZ2020.

Différentes métallisations ont été étudiées : 300 nm d'AuZn déposé par pulvérisation et deux tri-couches Ti/Pt/Au (50/50/300nm) et Cr/Pd/Au (30/30/300 nm) réalisées par évaporation par faisceau d'électrons. Une étude portant sur la qualification des métallisations sera décrite dans le chapitre suivant.

Le retrait de la résine s'effectue par immersion de l'échantillon dans un bain d'acétone. La Figure 3.7 présente des images d'une cellule et d'un contact après retrait de la résine.

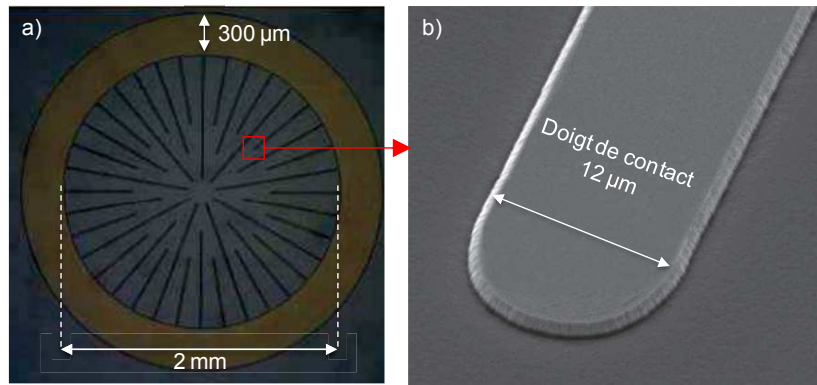


Figure 3.7 : a) Photographie d'une cellule après retrait de la résine. b) Image MEB (microscope à balayage électronique) d'un doigt de contact après retrait de la résine.

Cette étape de retrait a été optimisée et nous avons constaté :

- qu'un retrait de la résine (et donc de la métallisation) par « effeuillage » est un signe de qualité de l'étape technologique *lift-off* ;
- que l'utilisation d'ultra-sons pour retirer la résine décompose la métallisation en très fines particules qui se collent définitivement sur la face avant la cellule.

3.3.1.3 Réalisation des structures méso

La surface des échantillons est de nouveau nettoyée afin d'éliminer toute impureté pour la prochaine étape.

La réalisation des structures méso (Figure 3.8) comprend une étape de lithographie UV, un durcissement de la résine (qui lui permet de résister à la gravure), une gravure, puis un *lift-off*.

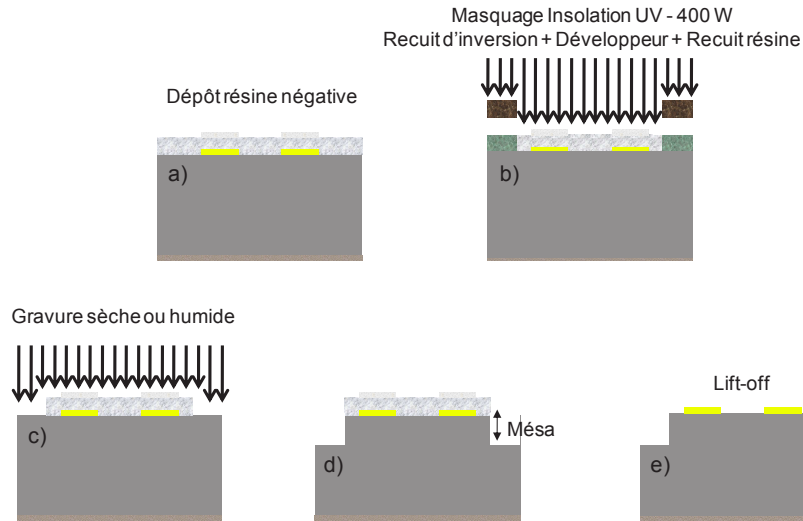


Figure 3.8 : Illustration des étapes technologiques effectuées sur la structure Bottom en GaSb pour la réalisation de structures méso.

Pour cette opération, les flancs de la résine doivent être abrupts (Figure 3.9) afin de contrôler la surface gravée. Les paramètres utilisés pour cette lithographie sont présentés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Paramètres d'utilisation de la résine AZ2020 pour la deuxième lithographie

AZ2020 négative	
Dépôt résine	Tours / minutes 4000
	Accélération 7 secondes
	Durée 30 secondes
Séchage résine	110 °C durant 1 minute sur plaque chauffante
Insolation / Irradiation	Lampe UV 400 W durant 6 secondes
Recuit d'inversion	110 °C durant 1 minute sur plaque chauffante
Développement	90 secondes puis rinçage à l'eau désionisée
Recuit résine (solidification)	90 °C durant 5 minutes sur plaque chauffante

Un masquage circulaire de taille supérieure à l'anneau de la cellule CPV est utilisé pour la gravure de la méso. Le diamètre du masque est de 3,0 mm (pour un diamètre extérieur de l'anneau de la cellule de 2,6 mm).

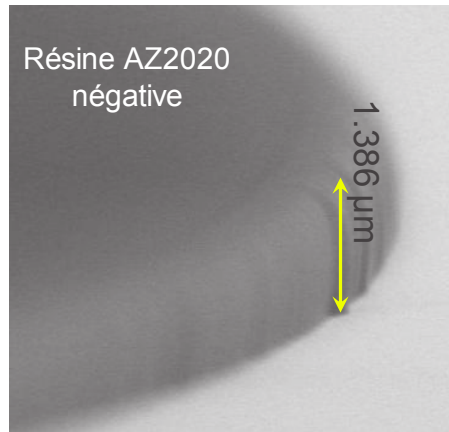


Figure 3.9 : Image MEB des flancs abrupts de résine AZ2020.

Un dernier recuit à 90 °C pendant cinq minutes permet de solidifier la résine et de la rendre moins sensible à la gravure. Ses flancs doivent être abrupts afin de contrôler la surface gravée. La Figure 3.9 montre qu'ils sont effectivement bien abrupts.

Ensuite, une gravure du GaSb a été réalisée pour isoler les cellules en effectuant des mésas. La gravure pour la réalisation de méso est une étape cruciale pour limiter les chemins de conduction parasites sur la tranche de la méso (Figure 3.10.a) et obtenir des cellules à haut rendement.

Deux types de gravures ont été étudiés : la gravure humide et la gravure ICP (Inductive Coupled Plasma).

La gravure humide est réalisée par une immersion dans une solution composée d'acide acétique, d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HF} + \text{HNO}_3$ (30 : 1 : 19)). Cette gravure est non sélective. La cinétique de gravure est de $95 \text{ nm/sec} \pm 5$.

Le contrôle de la profondeur gravée est réalisé à l'aide d'un profilomètre. Pour isoler les cellules, celle-ci doit être au minimum de $1,2 \text{ } \mu\text{m}$ afin de dépasser la jonction PN.

Les flancs de gravure ont été observés au MEB (Figure 3.10.b). On observe qu'ils forment un angle d'environ 57° . Cet angle correspond à la structure cristalline du GaSb, en particulier à l'angle de 60° entre les plans cristallographiques (1 0 0) et (1 1 0) de la structure zinc-blende. Cette légère sur-gravure de 3° est due à l'isotropie de la gravure humide.

Un état de l'art sur des solutions d'attaque chimique sur GaSb est résumé en Annexe 2.

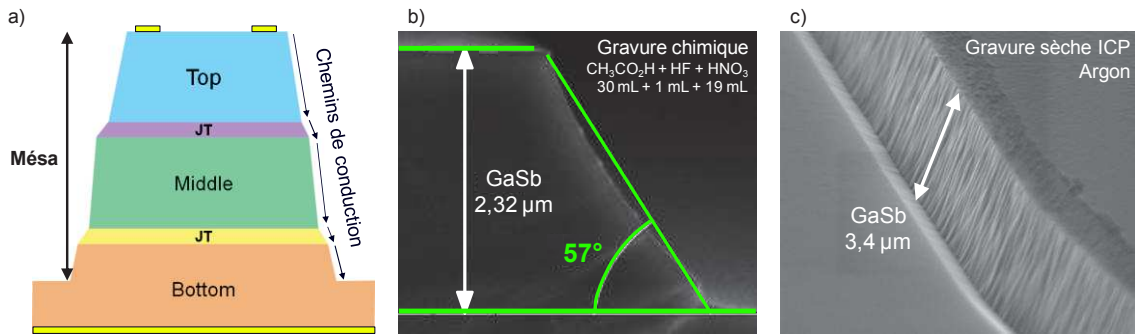


Figure 3.10 : a) Image MEB des flancs de GaSb après gravure humide. b) Image MEB des flancs de GaSb après gravure sèche. c) Schéma d'une structure après gravure « non contrôlée » montrant les chemins de conduction sur la tranche de la méso.

En parallèle, une gravure sèche par ICP (plasma couplé par induction), c'est-à-dire par pulvérisation d'Argon, a été étudiée. Celle-ci repose exclusivement sur le principe du bombardement mécanique de la surface par les ions Ar⁺, qui sont inertes chimiquement vis à vis des matériaux utilisés.

Les conditions expérimentales de cette gravure sèche sont présentées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Conditions expérimentales de gravure sèche des matériaux III-V étudiés.

Pulvérisation	Gaz (sccm)	Puissance RF (W)	Puissance LF (W)	Pression (mTorr)	Température (°C)
Ar 150 W	Ar : 50	150	200	10	22

Le plasma est obtenu par application d'un champ magnétique sur un gaz qui circule à l'intérieur d'une bobine d'induction.

La puissance RF (*Radio Frequency*) injectée au niveau du porte-substrat sert à créer une différence de potentiel entre le substrat et le gaz. Le gaz ainsi ionisé vient bombarder le substrat. La puissance LF (*Low Frequency*) permet de commander la bobine à induction.

La cinétique de gravure est de 170 nm/min ± 10. La Figure 3.10.c présente une image MEB des flancs de gravure du GaSb par ICP. Ceux-ci sont ici plus abrupts que ceux obtenus par

gravure humide. Cependant, une sur-gravure due à la réflexion du bombardement ionique sur les flancs de gravure apparaît à leur base.

En conclusion, la gravure sèche permet d'obtenir des flancs de gravures plus abrupts que la gravure humide ; elle est par conséquent plus adaptée pour la réalisation de méso.

Après gravure, la résine est retirée par immersion dans l'acétone.

3.3.1.4 Préparation et métallisation de la face arrière

La réalisation de la métallisation en face arrière comprend une étape de polissage du substrat, puis un dépôt métallique pleine plaque (Figure 3.11).

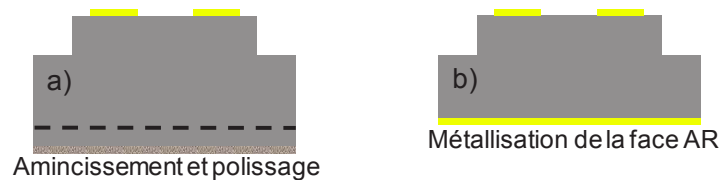


Figure 3.11 : Illustration des étapes technologiques effectuées sur la structure Bottom en GaSb pour la réalisation de contacts métalliques sur la face arrière.

Le but recherché à travers l'amincissement du substrat est double. D'une part, la conservation de toute l'épaisseur n'est pas utile car la majorité des photons absorbés par le substrat le sont dans les sept premiers μm , d'autre part, une surface plus lisse améliore l'adhésion du métal sur la face arrière des cellules. Par ailleurs, un substrat épais augmente inutilement la résistance électrique du composant et réduit ses propriétés électriques de collecte sous illumination.

Nous avons procédé à un amincissement du substrat de GaSb par polissage mécanique. Pour cela, la face avant de la cellule est protégée par une résine déposée au préalable.

Pour une manipulation aisée des échantillons et pour éviter les risques de casse, les cellules sont collées (à la cire *Crystalbond 509*) du côté de leur face avant sur une plaque de verre. Le polissage est ensuite réalisé en deux étapes.

La première étape de polissage est réalisée avec de la poudre d'alumine dont les grains ont une taille moyenne de 12 μm . Cette étape permet d'enlever la majorité de l'épaisseur superflue du substrat. Des mesures au profilomètre ont permis d'estimer une rugosité de 2,5 μm .

Puis un second polissage est réalisé à l'aide d'une poudre d'alumine plus fine (taille de grain moyen de 1 μm) afin de réduire la rugosité de la face polie à 0,8 μm .

Après polissage, la plaque de verre servant de support est retirée ainsi que la résine de protection de la face avant. Pour finir, nous procédons à une étape de nettoyage et de désoxydation similaire à celle présentées dans la partie 3.3.1.1.

Deux métallisations pour la face arrière ont été étudiées : 300 nm d'AuSn déposés par pulvérisation et une tri-couche Ti/Pt/Au (10/5/250 nm) réalisée par évaporation par faisceau d'électrons.

3.3.1.5 Encapsulation de la cellule

La réalisation de l'encapsulation (Figure 3.12) comprend la fabrication du support, le collage de la cellule sur celui-ci et la réalisation de microsoudures sur les contacts métalliques.

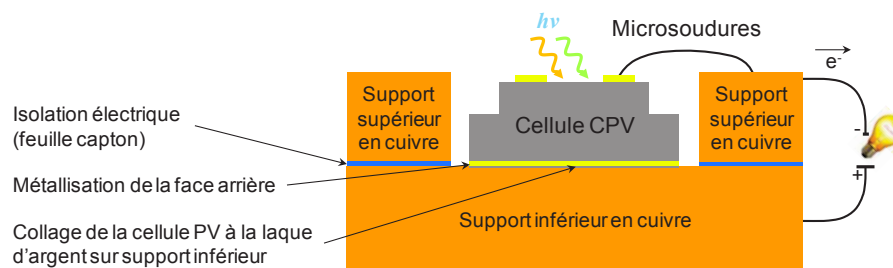


Figure 3.12 : Illustration de l'encapsulation de la cellule photovoltaïque.

L'embase doit être :

- bonne conductrice électrique pour limiter les pertes résistives ;
- bonne conductrice thermique pour assurer une dissipation thermique efficace ;
- peu coûteuse.

Pour ces raisons, notre choix s'est porté sur un support en cuivre. Il est composé de deux plaques de cuivre séparées par une feuille de capton pour assurer l'isolation électrique entre elles. Le support est désoxydé et poli pour assurer un bon contact électrique. La cellule est ensuite collée.

Etude du collage de la cellule sur le support inférieur (embase)

Nous avons étudié quatre collages différents de la cellule sur l'embase : par soudure (d'indium ou d'étain), ou par collage (thermocolle DELO (référence AC265) ou laque d'Argent).

Pour cela, les quatre types de collage ont été réalisés sur trois échantillons (Figure 3.13) à partir d'un substrat de GaSb dopé N à $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

- le 1^{er} échantillon (Figure 3.13.a) n'a pas de métallisation en face arrière ;
- le 2^{ème} échantillon (Figure 3.13.b) possède une métallisation face arrière en Ti/Pt/Au (10/5/200nm) ;
- le 3^{ème} échantillon (Figure 3.13.c) possède une métallisation face arrière en Ti/Pt/Au (10/5/200nm) et le substrat a été préalablement aminci et poli.

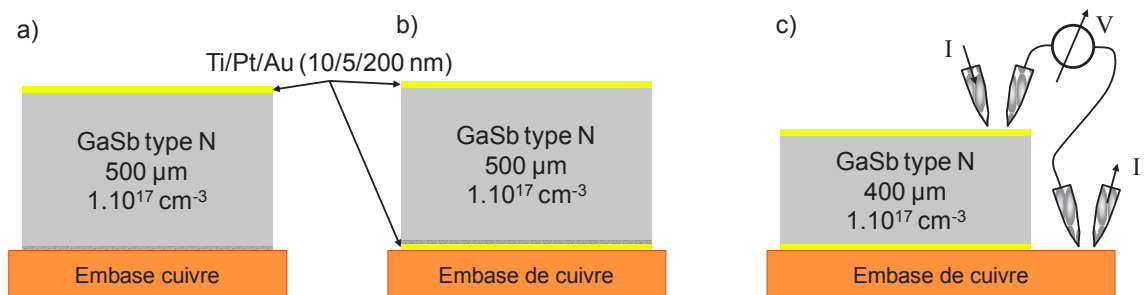


Figure 3.13 : Illustration des échantillons pour les tests de collage des cellules sur embase cuivre, a) sans métallisation de la face arrière, b) avec métallisation de la face arrière et c) avec polissage et amincissement puis métallisation de la face arrière.

L'indium, l'étain et la thermocolle doivent être chauffés (respectivement à 156,6 °C, 217 °C et 100 °C durant 1 h) pour effectuer le collage de la cellule sur le support. Notons que ce recuit a pour effet d'oxyder le cuivre laissé à l'air libre et de recuire non intentionnellement les cellules.

Les résultats des résistances obtenues à partir des I(V) pour les quatre collages sont présentés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Mesures des résistances entre la face avant des échantillons et l'embase de cuivre en face arrière.

	Résistance ($\Omega.cm^2$)		
	Sans métallisation de la face arrière	Avec métallisation de la face arrière	Après polissage et métallisation de la face arrière
Sans collage	Non mesurable (comportement redresseur)	1605	640
Indium	1865	1365	550
Étain	1650	1220	530
Thermocolle AC265	Non mesurable (comportement redresseur)	880	480
Laque d'argent	1410	865	435

Lorsque l'échantillon n'est ni métallisé en face arrière, ni collé, le contact est redresseur. Ce résultat est attendu à cause de la mauvaise qualité du contact arrière.

La soudure à l'indium est celui qui présente les plus fortes résistances, que ce soit avec ou sans métallisation de la face arrière.

La soudure à l'étain ($Sn_{0,958}Ag_{0,035}Cu_{0,07}$) conduit à des résistances plus basses que le collage à l'indium mais qui restent tout de même élevées.

La thermocolle a besoin d'être encapsulée entre deux métallisations pour avoir un contact ohmique. Ce collage permet toutefois d'obtenir de meilleures résistances que les soudures à l'indium et à l'étain.

Le collage à la laque d'argent s'effectue à froid et présente la plus faible résistance entre les faces avant et arrière des échantillons. C'est donc cette méthode que nous retiendrons pour réaliser les prototypes des cellules.

Enfin, des microsoudures avec des fils d'aluminium de 25 μm de diamètre pour relier la métallisation de la face avant au support de cuivre supérieur ont été effectuées (Figure 3.14).

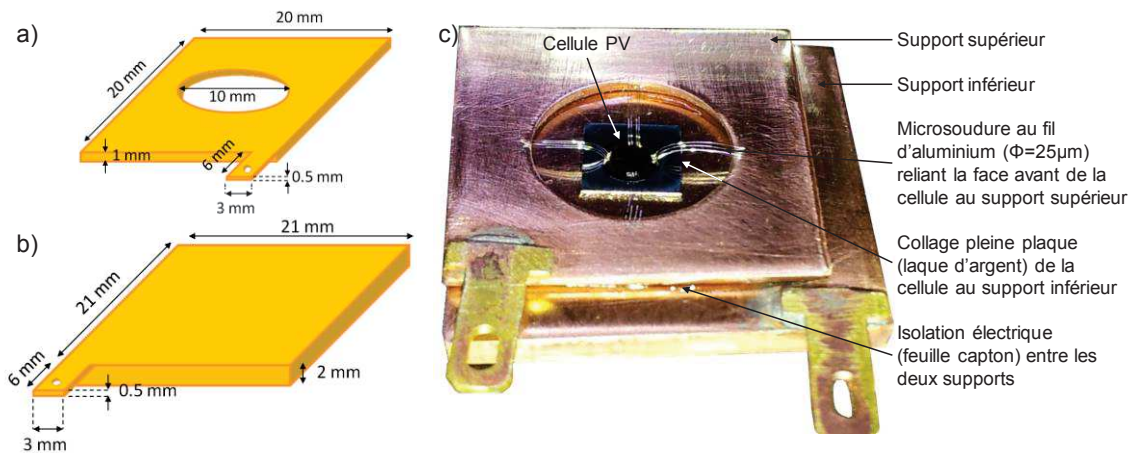


Figure 3.14 : a) Schéma du support supérieur ; b) schéma du support inférieur et c) photographie d'un prototype de cellule photovoltaïque à concentration encapsulée.

3.3.1.6 Suivi des étapes technologiques de la cellule Bottom

Un suivi des étapes technologiques a été effectué à l'aide de caractérisations I(V) sous obscurité entre la face avant et la face arrière des échantillons. La Figure 3.15 présente les résultats de suivi d'étapes technologiques pour la fabrication d'une cellule *Bottom* typique. Des mesures J(V) ont été réalisées après métallisation de la face avant, après gravure méso, après polissage de la face arrière, après métallisation de la face arrière et une fois la cellule encapsulée.

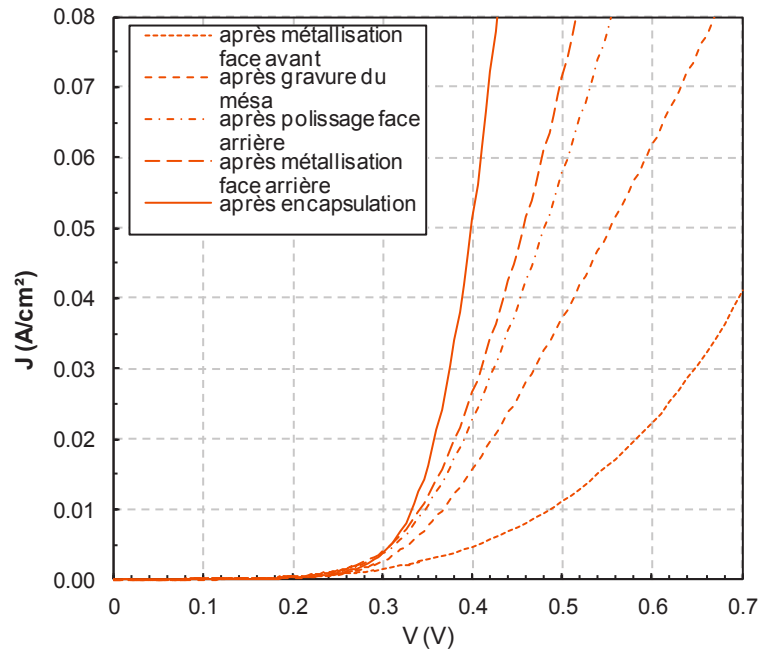


Figure 3.15 : Suivi des étapes de fabrication par caractérisation $J(V)$ sous obscurité d'une cellule Bottom.

Sur la Figure 3.15, il apparaît clairement que la caractéristique $J(V)$ sous obscurité devient plus abrupte après chaque étape effectuée. Cette modification peut être quantifiée grâce à la résistance série R_s . Le Tableau 3.7 présente l'évolution de cette résistance R_s après chaque étape technologique.

Tableau 3.7 : Evolution des résistances série R_s et shunt R_{sh} après chaque étape de fabrication pour une cellule Bottom.

	Après métallisation face avant	Après gravure de la méso	Après polissage face arrière	Après métallisation face arrière	Après encapsulation
R_s ($m\Omega/cm^2$)	152,5	125,5	81,4	58,7	27,8
ΔR_s (%)	-	21,5	54,2	38,7	110,9
R_{sh} (Ω/cm^2)	240	480	495	508	557
ΔR_s (%)		100,0	3,1	2,6	9,6

La présence de la méso améliore la caractéristique de la diode avec une diminution de la résistance série de 21,5 %. Ceci s'explique par une diminution importante des recombinaisons de surface.

Après polissage de la face arrière, la résistance série diminue de 54,2 % et après métallisation de celle-ci, la résistance série diminue de 38,7 %. Ces deux opérations permettent d'avoir une plus grande surface de contact avec le métal, donc une meilleure collecte de courant pour une tension donnée.

Après encapsulation, grâce à un bon contact entre la face arrière de la cellule et le support, nous observons une amélioration supplémentaire de la collecte des porteurs, avec une diminution de la résistance série de 110,9 %.

Au final, l'ensemble de ces étapes technologiques permettent de réduire les pertes résistives sous obscurité avec une diminution considérable de la résistance série. Cela diminuera les pertes par effet Joule sous concentration solaire et augmentera donc le rendement de conversion η des cellules.

Il est également à noter que la résistance shunt R_{sh} s'améliore d'un facteur deux après gravure de la méssa. Ce phénomène est attribué à une diminution des courants de fuite sur la cellule *Bottom*.

3.3.2 Cellules *Middle* et *Top*

Le procédé utilisé sur les cellules *Middle* et *Top* est ici légèrement différent car il a dû être adapté après que le dépôt métallique de la face arrière ait été réalisé par mégarde en face avant. La première lithographie a dû être ajustée pour graver la métallisation afin d'obtenir les motifs de la grille de contact.

Les différences de fabrication par rapport aux cellules *Bottom* sont les suivantes :

- la désoxydation des échantillons ;
- la gravure de la métallisation (Figure 3.16.i) ;
- le dépôt d'une couche de protection (Figure 3.16.k) ;

- l'ouverture de la couche de protection pour la prise des contacts sur la face avant (Figure 3.16.m).

Le processus complet de fabrication des cellules *Middle* et *Top* est représenté sur la Figure 3.16. Seules les étapes qui diffèrent de la fabrication des cellules *Bottom* précédemment traitée seront détaillées.

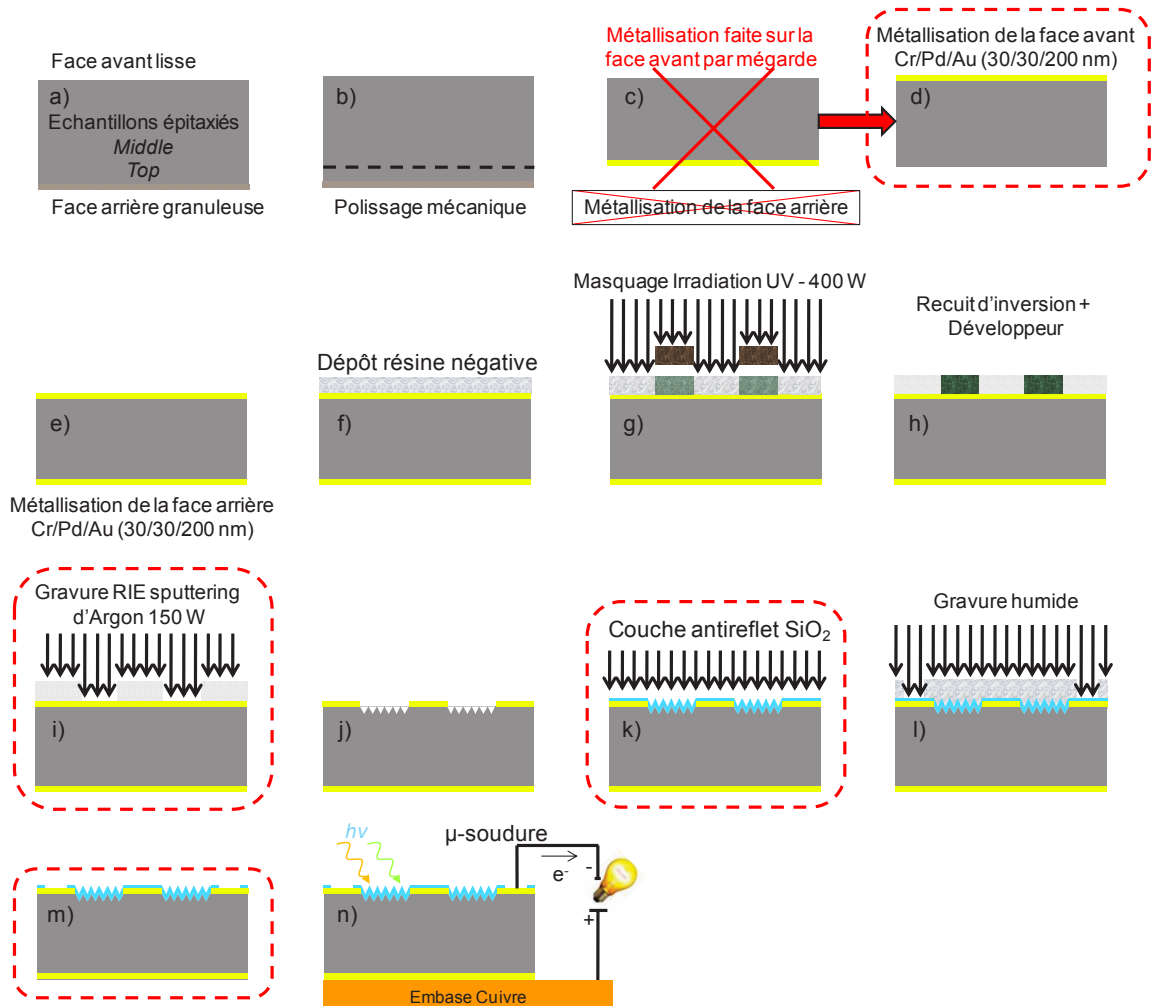


Figure 3.16 : Illustration des étapes technologiques effectuées sur les structures *Middle* et *Top*.

Notons que les deux quaternaires ($Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$) s'oxydent rapidement à l'air libre (proportionnellement à la teneur en aluminium). Il faudra donc effectuer les étapes d'ouverture (gravure) de la métallisation, de mesures $J(V)$ et de dépôt de couche antireflet le plus rapidement possible (Figures 3.16.i, j et k) avant que l'échantillon ne se détériore.

3.3.2.1 Préparation des échantillons

Après un nettoyage aux solvants (bains successifs d'acétone et d'éthanol) des structures épitaxiées, la désoxydation de l'AlGaAsSb s'effectue par immersion pendant 10 secondes dans un bain d'acide fluorhydrique ($\text{HF}_{67\%}$) dilué à 10 % (dans de l'eau désionisée).

3.3.2.2 Gravure de la métallisation

Une fois le masque de résine déposé (première lithographie), il faut graver les trois couches de métallisation (Cr/Pd/Au) sans endommager la surface du semiconducteur.

La difficulté de cette étape réside dans la gravure du chrome. En effet, aucune solution chimique (à notre connaissance) ne grave sélectivement le Cr sans attaquer le GaSb et l'AlGaAsSb. En conséquence, nous avons opté pour une gravure sèche et mécanique par ICP par pulvérisation d'Argon.

Une observation au microscope à balayage électronique (MEB) en coupe a été effectuée afin de déterminer les épaisseurs exactes des couches métalliques à graver (Figure 3.17). Celles-ci sont de 155 ± 10 nm pour l'Au et de $110 \text{ nm} \pm 10$ pour le Pd/Cr, éléments pour lesquels on ne peut distinguer les épaisseurs respectives à l'analyse MEB.

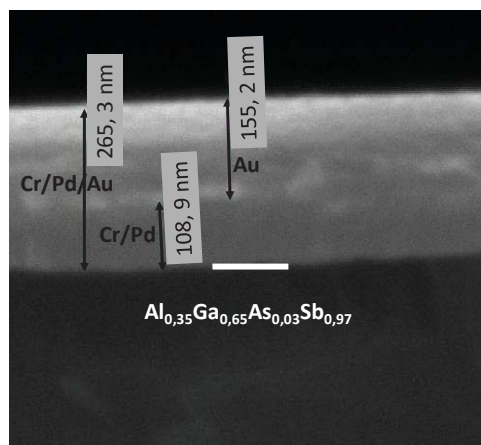


Figure 3.17 : Image MEB de la tranche de métallisation.

Nous voulons graver uniquement les métaux et nous arrêter aux couches semiconductrices. Une étape de gravure peut s'effectuer avec un suivi optique par faisceau laser, en contrôlant la réflectivité.

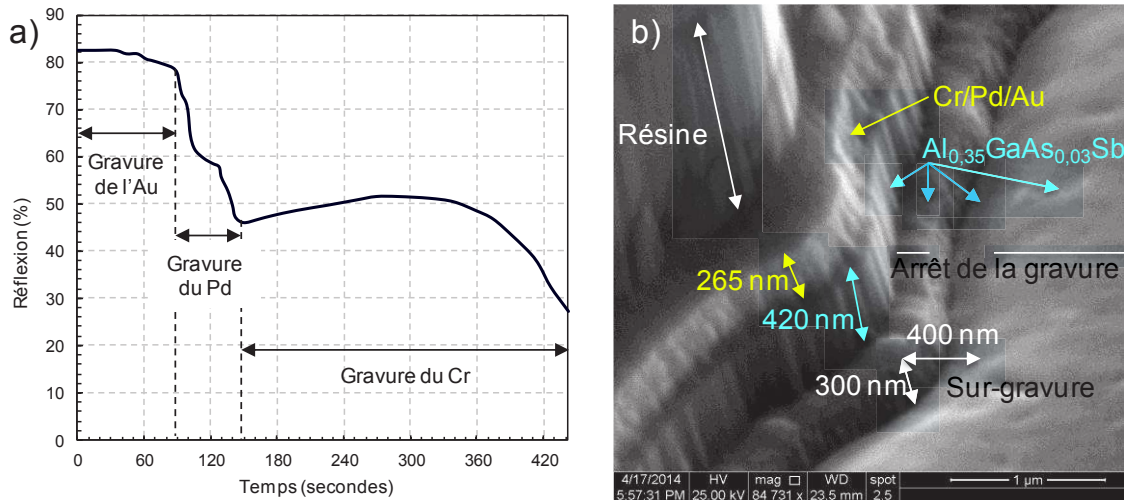


Figure 3.18 : a) Graphe du suivi laser de réflectivité lors de la gravure métallique et b) image MEB d'une sur-gravure.

La Figure 3.18.a montre la modification du coefficient de réflexion pendant la gravure. On peut distinguer les gravures successives de l'or, du palladium et du chrome. Afin de déterminer les cinétiques de gravure de chacun des éléments, nous avons effectué les gravures de dépôts de palladium et de chrome séparément.

Les résultats des durées, profondeurs et vitesses de gravure des métallisations et des semiconducteurs étudiés sont présentés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Résultats de gravure en Sputtering Argon 150 W des différents matériaux étudiés.

Matériaux	Temps de gravure	Profondeur	Cinétique
Au	1 min 26 sec	155 nm	108 ± 5 nm/min
Pd	54 secondes	25 ± 5 nm	27 ± 5 nm/min
Cr	5 min 02 sec	85 ± 5 nm	17 ± 5 nm/min
Cr/Pd/Au	7 min 22 sec	265 nm	36 ± 5 nm/min
GaSb	20 minutes	3,4 µm	170 ± 10 nm/min
Al_{0,35}GaAs_{0,03}Sb	3 min 38 sec	400 nm	110 ± 10 nm/min
Al_{0,9}GaAs_{0,07}Sb	3 min 38 sec	235 nm	65 ± 10 nm/min

La Figure 3.18.b montre une image MEB du flanc de gravure de l'échantillon $\text{Al}_{0,35}\text{GaAs}_{0,03}\text{Sb}$. Les couches des matériaux visibles sous forme de marches indiquent les profondeurs de gravure de ces derniers. Ces dénivelés sont causés par le retrait progressif du bord de résine.

En raison de la réflexion des ions d'argon sur les flancs, il apparaît clairement sur la Figure 3.18.b un fossé de sur-gravure à la base du flanc, de 300 nm de profondeur et de 400-500 nm de large. Cette sur-gravure a pour conséquence d'augmenter les chemins de conduction parasites et donc d'amplifier les courants de fuite.

Par ailleurs, nous pouvons constater que la cinétique de gravure diminue lorsque la concentration en aluminium augmente. Ce résultat est attendu car l'aluminium sous forme de métal est un matériau très rigide et dur à graver. Une perspective intéressante serait de développer une gravure RIE avec un gaz chloré qui devrait permettre d'obtenir des flancs de gravure plus abrupts et plus nets, ce qui limiterait les chemins de conduction parasites.

Après gravure, chaque échantillon est caractérisé électriquement sous obscurité afin d'avoir un suivi complet des étapes de fabrication.

3.3.2.3 *Dépôt d'une couche de protection*

Une couche de 100 nm de SiO_2 est déposée par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) à 200°C. Ce matériau est adapté pour réaliser une couche antireflet sur du silicium (dopé p), mais n'est pas optimal pour nos matériaux. Néanmoins, il protégera convenablement la surface de l'oxydation. Une perspective intéressante serait l'étude des couches antireflets pour des cellules III-V à base d'antimoniures.

3.3.2.4 *Ouverture de la couche de protection*

Afin d'avoir accès à la métallisation, et ainsi prendre les contacts sur la face avant, il est nécessaire de procéder à l'ouverture de la couche de protection.

La Figure 3.19.a représente la structure voulue. Pour réaliser celle-ci, nous avons fabriqué un masque qui comporte un anneau de 200 μm de large et de rayon intérieur de 1 020 μm .

La Figure 3.19.b est un agrandissement après réalisation de la gravure. L'ouverture du SiO_2 a été réalisée par gravure humide par immersion pendant 17 secondes dans un bain d'acide fluorhydrique ($\text{HF}_{67\%}$) dilué à 20 % (dans de l'eau désionisée). La cinétique de gravure est de $350 \pm 10 \text{ nm/min}$.

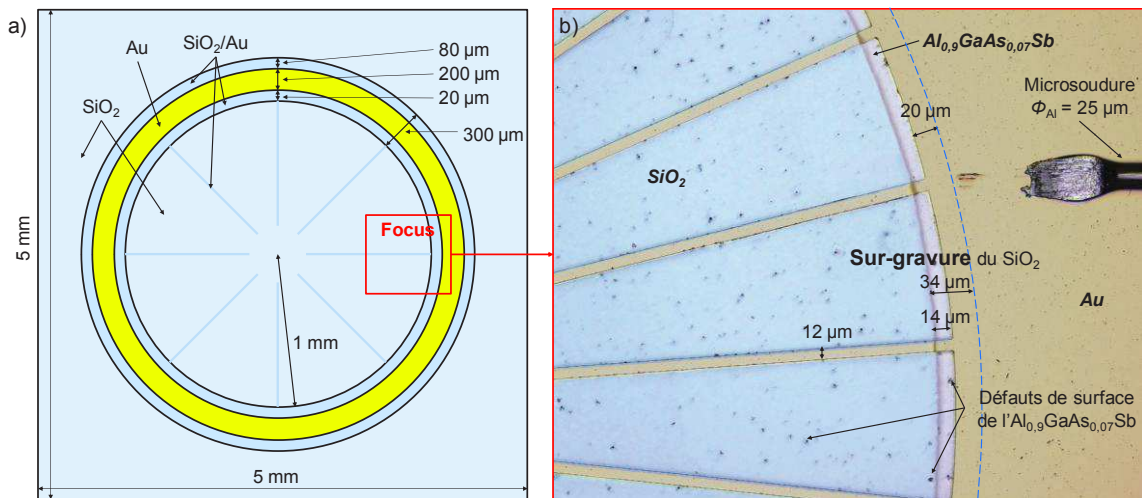


Figure 3.19 : a) Illustration d'une cellule après ouverture du dépôt de SiO_2 et b) Image au microscope confocal à balayage laser 3D d'une cellule Top typique.

Sur la Figure 3.19.b, après ouverture du SiO_2 , nous pouvons remarquer une sur-gravure de 34 μm . Sur l'ensemble des échantillons, une sur-gravure de $35 \pm 3 \mu\text{m}$ a été observée au bord de l'anneau interne. La première conséquence est que l'anneau interne a disparu. La deuxième est que le quaternaire se retrouve localement exposé à l'air libre. Ceci entraîne une oxydation de l'aluminium présent dans l'alliage du quaternaire et donc une potentielle réduction des performances photovoltaïques.

Nous voyons également de nombreux défauts de surface (points noirs inférieurs au micromètre sur la Figure 3.19.b) espacés de 10 à 20 μm à la surface du quaternaire. L'imagerie au microscope confocal à balayage laser 3D permet de visualiser des défauts de surface présents sous les couches des diélectriques. Ces défauts apparaissent en contraste. Nous mettons ainsi en évidence la

présence de sur-gravures très localisées du quaternaire. Cela aura pour effet d'augmenter considérablement les recombinaisons de surface et les pertes par effet Joule, et au final, la résistance série de la cellule.

A cause de la fermeture de la salle blanche, de mai 2014 à février 2015, les structures mésas n'ont pu être réalisées sur ces échantillons.

Les échantillons sont collés face arrière à la laque d'argent sur leurs supports et les contacts face avant sont réalisés par microsoudures au fils d'aluminium.

3.3.2.5 Suivi des étapes technologiques des cellules Middle et Top

Un suivi des étapes technologiques (Figure 3.20) a été effectué par une caractérisation $J(V)$ sous obscurité entre la face avant et la face arrière des échantillons afin de vérifier l'évolution des caractéristiques après gravure de la métallisation (avant dépôt du SiO_2), après dépôt et ouverture du SiO_2 et une fois la cellule encapsulée.

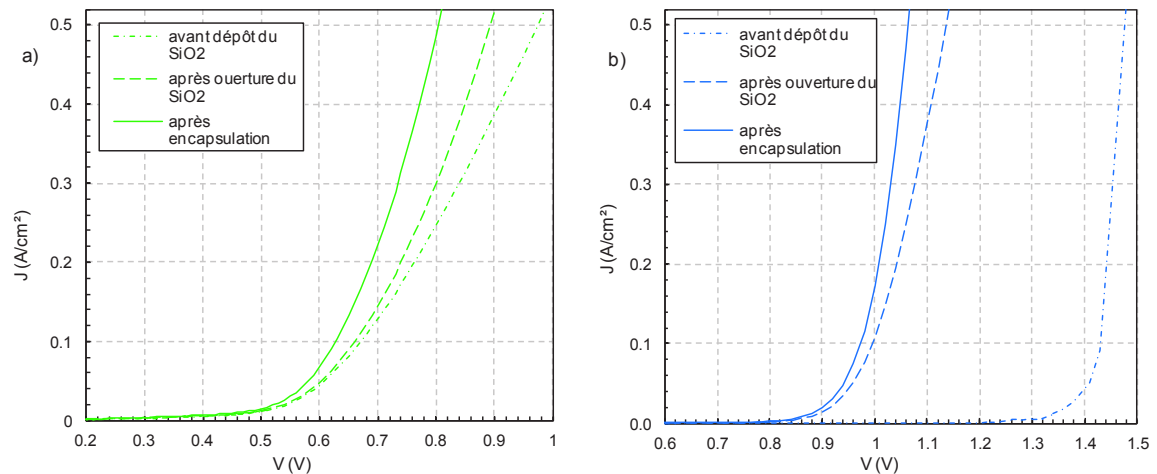


Figure 3.20 : Suivi des étapes de fabrication par caractérisation $J(V)$ sous obscurité des cellules photovoltaïques a) d'une cellule Middle typique et b) d'une cellule Top typique.

Les Figures 3.20.a et b représentent les caractéristiques $J(V)$ sous obscurité après ces trois étapes de fabrication pour les cellules a) *Middle* ($\text{Al}_{0,35}\text{GaAs}_{0,03}\text{Sb}$) et b) *Top* ($\text{Al}_{0,9}\text{GaAs}_{0,07}\text{Sb}$).

Sur la Figure 3.20.a, nous observons un redressement du coude entre les trois étapes, ce qui entraîne une amélioration des résistances séries. Cette évolution est présentée sur le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Evolution des résistances séries R_s après chaque étape de fabrication pour une cellule Middle typique et une cellule Top typique.

		Avant dépôt du SiO ₂	Après dépôt du SiO ₂	Après encapsulation
R_s (mΩ/cm ²)	<i>Middle</i>	612	313	227
	<i>Top</i>	115	233	114

L'amélioration des pertes résistives après ouverture du SiO₂ n'est observée que pour une faible majorité des échantillons. Cette amélioration pourrait être due à un léger effet de passivation apporté par la couche de SiO₂ [62].

Après encapsulation, les résistances série diminuent, et par voie de conséquence les pertes résistives par la face arrière aussi, grâce à une meilleure qualité de contact sur la face arrière.

Sur la Figure 3.20.b, un important décalage du coude se produit après dépôt du SiO₂ caractéristique d'une oxydation du quaternaire laissé à l'air libre. Du point de vue matériau, c'est l'aluminium présent dans le quaternaire qui va s'oxyder rapidement. Cette dégradation fait passer l'échantillon d'une tension de seuil de 1,42 V à 0,94 V.

L'influence de cette oxydation sur les performances de cette cellule sous illumination est présentée dans le chapitre suivant.

3.4 Bilan des cellules photovoltaïques fabriquées

Le Tableau 3.10 présente un récapitulatif des cellules photovoltaïques fabriquées. Les métallisations face avant et arrière ainsi que les épaisseurs de substrats y sont indiquées.

Tableau 3.10 : Récapitulatif des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* réalisées à base d'antimoniures.

Cellules photovoltaïques	Métallisation face avant (nm)	Métallisation face arrière (nm)	Epaisseur du substrat (μm)	
<i>Bottom</i>	B02	AuZn (300)	AuSn (300)	250
	B05	Ti/Pt/Au (50/50/300)	Ti/Pt/Au (10/5/250)	200
	B06			340
	B10	Cr/Pd/Au (50/50/300)	Ti/Pt/Au (10/5/250)	320
	B11			450
<i>Middle</i>	M10	Cr/Pd/Au (30/30/200)		400
	M11			
	M12			
	M16			
	M17			
<i>Top</i>	T09	Cr/Pd/Au (30/30/200)		400

La production de ces cellules se divise en deux processus de fabrication distincts : celui des *Bottom* et celui des *Middle* et *Top*.

Pour les *Bottom*, différentes épaisseurs de substrat ont été utilisées pour étudier l'influence de ce paramètre sur les performances finales (notamment sous concentration solaire). Nous avons également réalisé trois métallisations avec différents métaux (un alliage AuZn, et deux tri-couches Ti/Pt/Au, Cr/Pd/Au), afin d'étudier leur comportement électrique. Les cellules *Bottom* en GaSb (0,726 eV) ont des structures méssa mais pas de couche antireflet.

Pour les *Middle* et *Top*, nous avons été tributaires des difficultés rencontrées lors de la fabrication (inversion des métallisations face avant-arrière). Elles ont toutes la même épaisseur et les mêmes métallisations face avant et arrière (une tri-couche Cr/Pd/Au d'épaisseur

30/30/200 nm). Les cellules *Middle* en $\text{Al}_{0,35}\text{GaAs}_{0,03}\text{Sb}$ (1,22 eV) et *Top* en $\text{Al}_{0,9}\text{GaAs}_{0,07}\text{Sb}$ (1,6 eV) n'ont pas de méssa mais possèdent une couche de SiO_2 .

Conclusion du chapitre 3

Nous avons décrit l'ensemble du processus de fabrication des cellules photovoltaïques, de la croissance des matériaux par épitaxie par jet moléculaire jusqu'à la réalisation finale de ces cellules.

Le suivi des étapes technologiques a été réalisé par une caractérisation courant-tension sous obscurité, ce qui nous a permis d'observer une dégradation de la cellule *Top* entre la gravure de la métallisation et le dépôt et l'ouverture du SiO_2 .

Il est également à noter que l'encapsulation limite les pertes résistives par la face arrière pour l'ensemble des échantillons et améliore ainsi les performances de la diode.

Les cellules *Bottom* en GaSb (0,726 eV) ont des structures méssa mais pas de couche antireflet. Les cellules *Middle* en $\text{Al}_{0,35}\text{GaAs}_{0,03}\text{Sb}$ (1,22 eV) et *Top* en $\text{Al}_{0,9}\text{GaAs}_{0,07}\text{Sb}$ (1,6 eV) n'ont pas de méssa mais possèdent une couche de SiO_2 .

Nous sommes à présent en mesure de caractériser ces cellules photovoltaïques. Dans le chapitre suivant, nous présentons les caractéristiques électriques sous obscurité, optique et sous illumination des cellules photovoltaïques que nous venons de présenter.

Chapitre 4 : Caractérisation

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus. Dans la première partie, nous discuterons des mesures faites sous obscurité pour la caractérisation des métallisations par la méthode TLM (Transmission Line Method) et l'étude des paramètres électriques des cellules CPV en fonction de la température.

La seconde partie portera sur l'étude des réponses spectrales destinée à la mesure du rendement quantique.

La troisième partie portera sur la caractérisation, sous éclairage à un soleil, de nos cellules ; nous y comparerons les résultats obtenus sous simulateur continu et en conditions réelles.

Enfin, les résultats obtenus sous concentration solaire (χ) en conditions réelles seront analysés.

4.1 Caractérisation sous obscurité

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps la méthode TLM. Ensuite, nous comparerons les caractéristiques courant-tension des trois structures (*Bottom*, *Middle* et *Top*) à température ambiante. Enfin, nous discuterons de l'évolution des paramètres électriques des cellules CPV en fonction de la température.

L'intégralité des mesures courant-tension a été réalisée sous obscurité à l'aide de l'analyseur de paramètres Agilent 4156C.

4.1.1 Qualification des métallisations, Structures TLM

4.1.1.1 Principe

La méthode TLM, introduite par Shockley en 1964 [63] est la technique la plus utilisée pour la mesure de la résistivité de contact spécifique, ρ_c en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Plus tard, cette technique a été

améliorée pour éliminer l'influence des contacts sur la mesure de tension. Une structure TLM est présentée sur la Figure 4.1.a, où les plots métalliques sont séparés par des distances inégales (d_i).

L_T , la longueur de transfert schématisée sur la Figure 4.1.b, est une longueur qui s'étend à l'intérieur du contact, pour laquelle la différence de potentiel est nulle. C'est donc la « longueur électrique » du contact à travers laquelle la totalité du courant passe du métal vers le SC ou inversement.

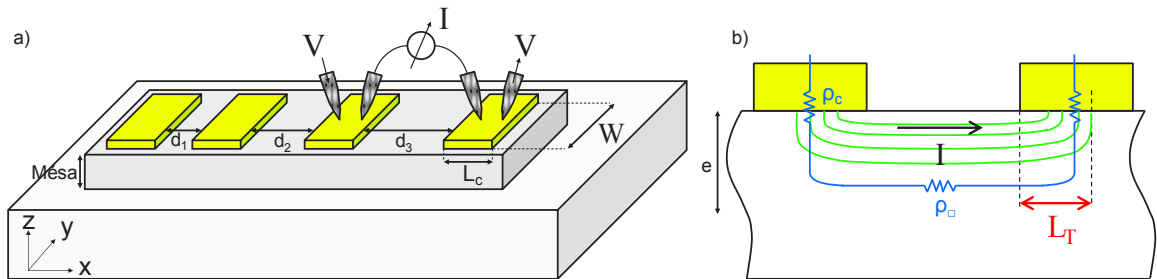


Figure 4.1 :a) Structure TLM avec différents espacements inter-électrodes d_i , de largeur W , de longueur L_c et d'épaisseur e . b) Illustration de la répartition des lignes de courant durant une polarisation sous l'interface métal-semiconducteur définissant la longueur de transfert L_T .

La résistance totale R_t mesurée entre deux contacts adjacents de la Figure 4.1.a, est donnée par :

$$R_t = 2R_c + R_{SC} = 2R_c + \frac{\rho d_i}{eW} = 2\frac{\rho_c}{WL_T} + \rho_\square \frac{d_i}{W} \simeq \frac{\rho_\square}{W} (d_i + 2L_T) \quad (4.1)$$

Avec R_c la résistance du contact, R_{SC} la résistance du semiconducteur correspondant à la distance d_i , ρ la résistivité du semi-conducteur, e l'épaisseur dans le semiconducteur, ρ_\square la résistance carrée entre les contacts ($\rho_\square = \frac{\rho}{e}$), W est la largeur du contact et L_T la longueur de

transfert défini par : $L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_\square}}$.

Comme le montre l'équation (4.1), le tracé de la résistance R_t en fonction de l'espacement d_i est une droite permettant d'évaluer la longueur L_T , la résistance R_c , la résistance carrée ρ_\square et la résistivité de contact spécifique ρ_c .

La longueur L_T est obtenue par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses, la résistance R_c par l'intersection avec l'axe des ordonnées et ρ_{\square}/W par la pente de la droite.

La résistivité de contact spécifique ρ_c se déduit ensuite de l'équation suivante :

$$\rho_c = L_T R_c W \quad (4.2)$$

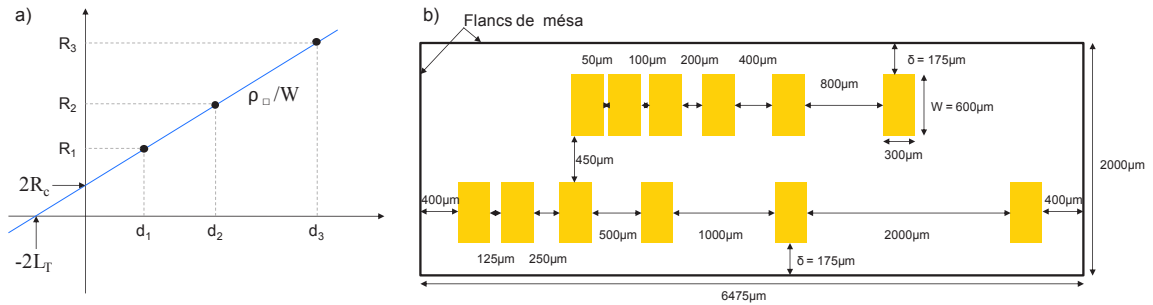


Figure 4.2 : a) Résistance R_i en fonction de l'espacement d_i ; b) schéma des structures TLM utilisées avec $W = 600 \mu\text{m}$ et $\delta = 175 \mu\text{m}$.

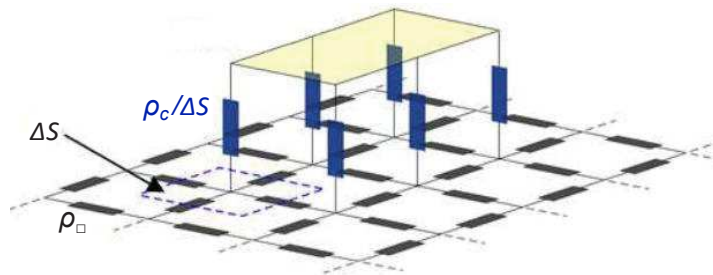
Les équations développées dans la partie précédente décrivent un transport du courant suivant une seule dimension nécessitant donc une isolation électrique tout autour des contacts pour empêcher une propagation latérale des lignes du courant. Une gravure méso autour des contacts assure l'isolation électrique de la surface étudiée.

4.1.1.2 Modélisation de la résistivité de contact

Cette partie est consacrée à la description d'un modèle numérique bidimensionnel développé pour l'évaluation de la résistivité de contact métal/semiconducteur. Ce modèle a été fait dans le but d'une correction du modèle unidimensionnel qui a présenté des difficultés dans l'évaluation de la résistivité de contact à cause du courant latéral non négligeable. Nous commençons par une description du modèle, puis nous présentons nos résultats obtenus sur les différentes métallisations déposées sur les couches de GaSb cristallin fortement dopées ($2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Le modèle développé dans la thèse de Pascale Abboud [64] décrit la couche et l'interface métal-semiconducteur par un réseau de résistances électriques comme le montre la Figure 4.3. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- le plot est une équipotentielle tout au long du métal ;
- la couche du semiconducteur n'a pas changé durant le processus du dépôt métallique et est donc homogène.



➤ *Figure 4.3 : Circuit équivalent montrant la distribution des résistances ρ_\square dans un réseau bidimensionnel et les résistances $\rho_c/\Delta S$ reliant les nœuds du circuit au nœud externe d'un contact.*

La valeur de la résistance entre les nœuds correspond à la résistance carrée de la couche ρ_\square . Chaque plot métallique, considéré comme équipotentiel, est représenté par un seul nœud électrique externe. Pour insérer les résistances de l'interface métal/semiconducteur, des nœuds du réseau sont reliés aux nœuds externes des contacts par des résistances ayant la valeur $\rho_c/\Delta S$. ρ_c est la résistivité du contact spécifique, ΔS est la surface élémentaire du maillage. La topologie des nœuds connectés aux contacts externes suit exactement la structure des motifs TLM déposés, en respectant leurs dimensions et leurs espacements consécutifs.

Un algorithme spécifique a été développé dans le cadre de la thèse de Pascale Abboud [64] pour résoudre le circuit équivalent en utilisant la méthode de l'analyse nodale modifiée [65]. Les mesures de la résistance totale sont effectuées séparément entre les contacts. Pour chaque espacement, une source de tension reliée aux deux nœuds externes est insérée dans le circuit (Figure 4.4).

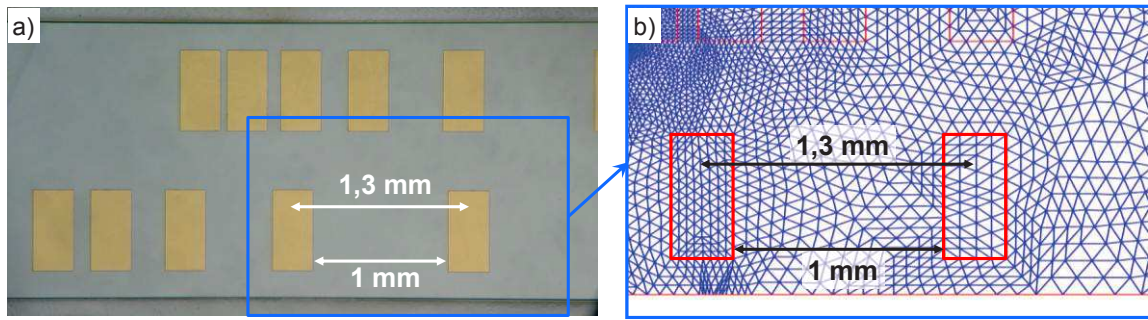


Figure 4.4 : a) Photographie d'une structure TLM et b) agrandissement avec maillage correspondant à un espacement entre les plots de $1 \mu\text{m}$.

4.1.1.3 Impact de la conduction latérale sur les mesures TLM

La Figure 4.5 montre une distribution des potentiels des nœuds du réseau électrique, pour une mesure effectuée entre deux plots espacés de $1 \mu\text{m}$. Cette distribution montre un large étalement du courant latéral autour des contacts.

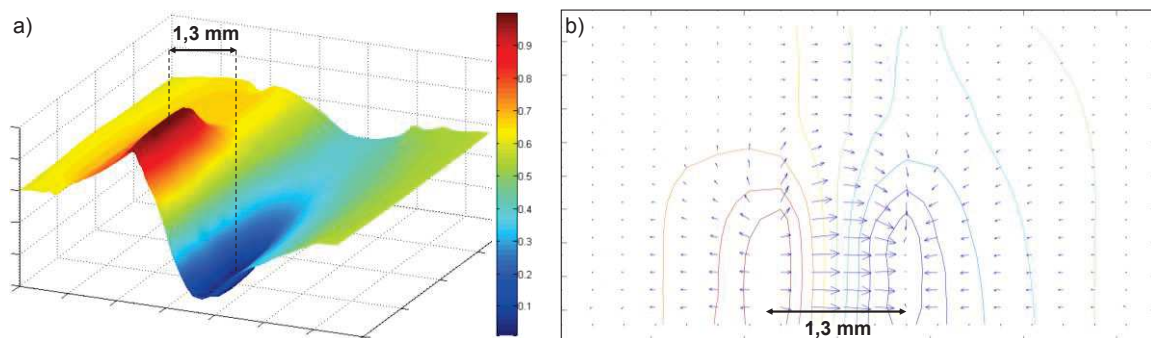


Figure 4.5 : a) Distribution du potentiel des nœuds du réseau électrique pour une mesure entre les plots séparés de $1 \mu\text{m}$. b) Gradients des courants autour des contacts pour le même espacement inter-électrodes de $1 \mu\text{m}$. La taille des flèches est proportionnelle à l'intensité du courant.

4.1.1.4 Résultats

En s'appuyant sur la littérature (voir Annexe 3), nous avons étudié six métallisations sur substrat GaSb de type P de densité de dopage $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ résumés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Récapitulatif des métallisations étudiées sur GaSb de type P en fonction de la nature des métallisations et des conditions des recuits.

GaSb type P (cm^{-3})	Métal.	Epaisseur (nm)	Recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de recuit (minute)	Métallisations réalisées sur les cellules
$\sim 2.10^{18}$	AuZn	300	250	Non 1	B02
	Au	200	200	Non 2 + 3	
	AuGeNi	200	200	Non 2 + 3	
	Ti/Pt	20/150	200	Non 1	
	Ti/Pt/Au ①	50/50/300	250	Non 1	B05 et B06
	Ti/Pt/Au ②	30/30/200		Non	
	Cr/Pd/Au	30/30/300	250 + 320	Non 1 + 1	B09, B10 et B11

Dans le Tableau 4.1 sont également précisées les métallisations utilisées pour les cellules *Bottom*. La Figure 4.6 présente l'évolution de la résistance en fonction de l'espacement inter-électrode pour les structures TLM réalisées avec les différentes métallisations suivie d'un recuit. Les espacements entre électrodes varient de $50 \mu\text{m}$ à $2\,000 \mu\text{m}$ (Figure 4.2.b). Les motifs TLM, de largeur $W = 600 \mu\text{m}$, sont, dans ce cas, isolés par une gravure méso qui n'est pas équidistante des plots. Les mesures courant-tension entre chaque espacement, d_i , ont été effectuées sous testeur 4 pointes. A partir de ces caractéristiques I(V), les résistances associées à chaque espacement sont calculées.

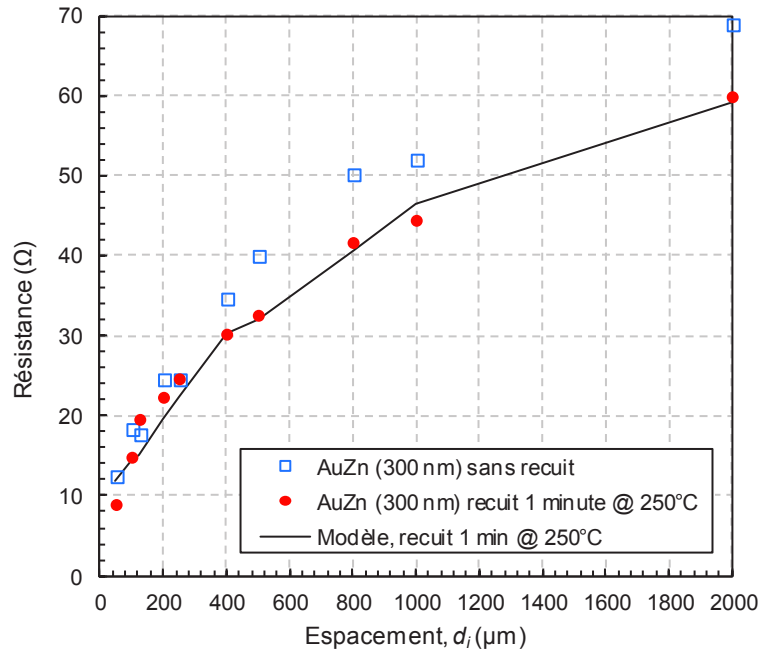


Figure 4.6 : Résultat des mesures TLM effectuées sur des échantillons GaSb type P avec une métallisation AuZn de 300 nm après recuit d'une minute à 250 °C pour des espacements allant de 50 à 2 000 μm .

La Figure 4.6 présente une courbure. Dans notre cas, l'espacement δ entre les plots et le méso n'est pas équivalent de part et d'autre des plots, ce qui a pour effet d'importants courants latéraux qui déforment la linéarité de la courbe $R_i(d_i)$. Nous utilisons donc le modèle 2D précédemment cité afin de prendre en compte ces courants latéraux. Les valeurs extraites des résistivités de contact spécifiques ρ_c de ces courbes sont présentées sur la Figure 4.7. Nos valeurs y sont comparées aux meilleurs résultats trouvés dans la littérature.

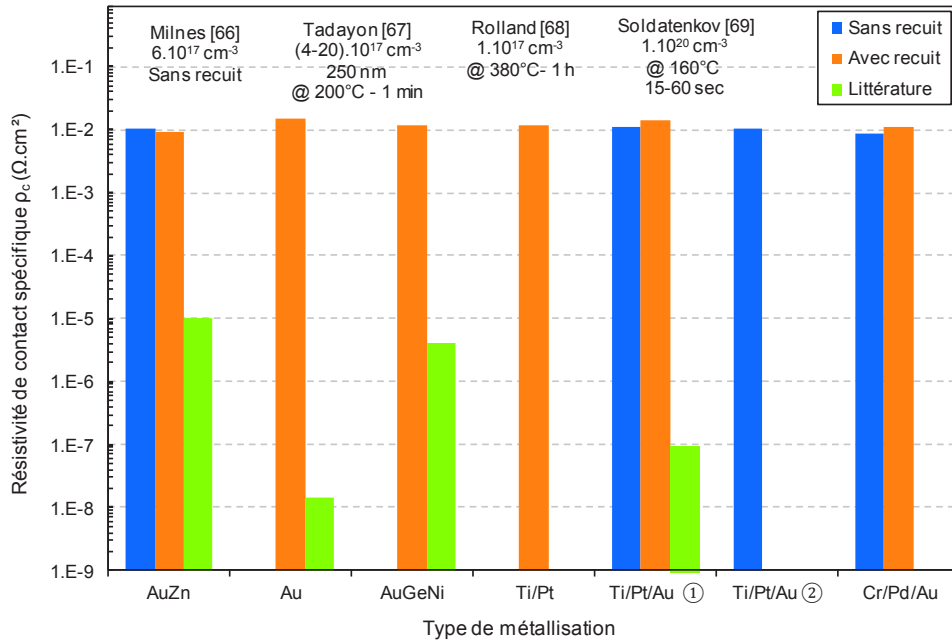


Figure 4.7 : Résistivité de contact spécifique des métallisations étudiées sur GaSb type P avec et sans recuit. Comparaison aux meilleurs résultats trouvés dans la littérature [66-69].

Sur GaSb type P ($2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$), la métallisation tri-couches Cr/Pd/Au (30/30/300nm) a présenté la meilleure résistivité de contact spécifique avec $\rho_c = 8,5.10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. De plus, après 2 recuits à 250 °C (1 minute) et 320 °C (1 minute), la résistivité ρ_c s'est très peu détériorée. Il est également à noter que la surface de la métallisation après recuit est visuellement restée inchangée contrairement à celles des autres métallisations étudiées (Figure 4.8). Le changement de couleur est typique d'une évaporation/diffusion de l'Au et de la formation d'un alliage non désiré.



Figure 4.8 : Photographies des états de surface des métallisations Cr/Pd/Au et Ti/Pt/Au avant et après recuit d'une minute à 250 °C.

La résistivité de contact spécifique de la métallisation tri-couches Ti/Pt/Au s'est détériorée après recuit. Une hypothèse que l'on peut émettre est que la couche d'accroche en Ti limite la diffusion du métal dans le semiconducteur empêchant l'amélioration du contact après recuit.

Les métallisations Au, AuGeNi et Ti/Pt ne présentent pas de comportement ohmique sans recuit. Nous remarquons qu'après recuit, la résistivité des métallisations AuZn, Au et AuGeNi s'est améliorée.

Notons que pour Khvostikov [70], sous H₂ et sous N₂ à 190 °C durant 1 à 2 minutes, la métallisation Ti/Pt/Au (50/50/300 nm) s'est détériorée après recuit. Néanmoins, pour Khvostikov [70] sous N₂ à 250 °C durant 1 à 2 minutes et pour Soldatenkov [69] à 220 °C et 305 °C durant 15 à 60 secondes, cette tri-couche Ti/Pt/Au s'est améliorée après recuit.

D'une manière générale, les valeurs des résistivités de contact spécifique mesurées sont de 3 à 6 décades supérieures à celles trouvées dans la littérature. Afin d'abaisser nos résistivités de contact, nous pouvons optimiser technologiquement :

- la désoxydation de la surface ;
- les épaisseurs des métaux ;
- la taille des particules des métaux déposés ;
- le budget thermique ;
- l'atmosphère des recuits ;
- le dopage du semiconducteur au niveau de l'interface métal-semiconducteur (un dopage par diffusion de Zn dans le GaSb semble être une piste intéressante [69]).

Un état de l'art des résultats de résistivité ρ_c sur GaSb type P est présenté dans l'Annexe 3. Nous constatons que le remplacement de la couche d'Au par une couche d'Ag dans les multicouches couramment utilisées pour réaliser des contacts ohmiques permet d'obtenir des résultats équivalents ($\rho_c \sim$ quelques $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$) [69]. L'intérêt de ce remplacement réside dans la réduction des coûts de fabrication car l'Ag est actuellement 78 fois moins cher que l'Au.

Afin de faciliter le passage des porteurs vers le métal, il faut diminuer au maximum la largeur de barrière de potentiel pour que ceux-ci la traversent par effet tunnel (en augmentant la densité de dopage du semiconducteur à l'interface) et/ou diminuer la hauteur de la barrière métal-semiconducteur (choix des métaux).

4.1.1.5 Modélisation de la résistivité de contact spécifique ρ_c

Intéressons-nous maintenant au type de mécanisme de conduction des porteurs à travers la barrière de potentiel pour un contact métal-semiconducteur. La densité de courant J d'un tel contact dépend de la différence de potentiel appliquée à celui-ci, de la hauteur de barrière de potentiel Φ_b et de la densité de dopage N , tel que : $J = f(V, qE_b, N)$. La résistivité de contact spécifique ρ_c est définie par : $\rho_c^{-1} = \frac{\partial J}{\partial V} \Big|_{V=0}$. D'après Padovani [71], il existe trois types de mécanisme de conduction :

- Pour les faibles dopages, les porteurs sont excités thermiquement pour passer au-dessus de la barrière de potentiel. Ce mécanisme est défini comme une émission thermoïonique (TE).
- Pour les très forts dopages, la largeur de la barrière est réduite et favorise le passage des porteurs par effet tunnel. Ce mécanisme est défini comme une émission par effet tunnel (TF).
- Dans le cas de dopages intermédiaires, les porteurs dont l'énergie est assez grande franchiront la barrière par effet tunnel lorsqu'elle sera suffisamment étroite. Ce mécanisme est défini comme une émission thermoïonique assistée tunnel (TFE).

Afin de déterminer le type de mécanisme mis en jeu sur nos contacts [71, 72], il faut calculer le rapport E_{00}/kT (voir équation (4.4)) en fonction de la densité de dopage, avec E_{00} l'énergie de référence. Pour un matériau GaSb de type P, avec une densité de dopage de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et pour une masse effective tunnel m^{tun} comprise entre 0 et 1, le type de mécanisme de transport est l'émission thermoïonique assistée tunnel (TFE) comme présenté sur la Figure 4.9 [73].

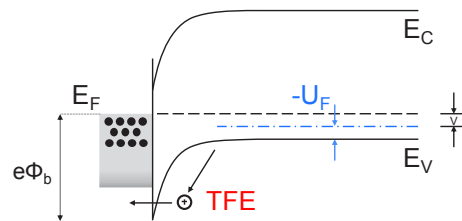


Figure 4.9 : Diagramme de bande du contact métal-semiconducteur type P ayant pour mode de conduction à travers la barrière l'émission thermoïonique assistée tunnel (TFE)

La résistivité de contact spécifique ρ_c pour un mécanisme TFE s'écrit d'après Ng et al.[74] :

$$\rho_c = \frac{k\sqrt{E_{00}}}{qA^{**}T\sqrt{\pi(e\phi_b + U_F)}} \cosh\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) e^{\frac{e\phi_b + U_F}{E_0} - \frac{U_F}{kT}} \quad (4.3)$$

Avec :

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N}{K_s \varepsilon_0 m_{sc}^{tun}}} \quad \text{et} \quad E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (4.4)$$

Avec A^{**} la constante de Richardson [75, 76], U_F le niveau de Fermi [77], q la charge de l'électron, h la constante de Planck, K_s la constante diélectrique du semiconducteur, ε_0 la permittivité du vide, N la densité de dopage (d'accepteurs ou de donneurs), m_{sc}^{tun} la masse tunnel effective et $e\Phi_b$ la hauteur de la barrière d'interface métal-semiconducteur.

Dans le cas du GaSb, les valeurs de la hauteur de barrière $e\Phi_b$ et de masse effective tunnel normalisée m^{tun} ne sont pas connues avec précision. La valeur de $e\Phi_b$, pour passer d'un semiconducteur de type P au métal, est définie par : $e\phi_b = E_g + e\chi - e\phi_m$ avec une énergie de gap $E_g^{GaSb} = 0,726 \text{ eV}$ à 298 K et une affinité électronique $e\chi^{GaSb} = 4,06 \text{ eV}$. Les hauteurs de barrière $e\Phi_b$ sont présentées dans le Tableau 4.2 en fonction du travail de sortie du métal $e\phi_m$

Tableau 4.2 : Travail de sortie des métaux Φ_m et hauteur de barrière Φ_b pour GaSb type P.

Métal	Au	Ti	Cr	Pd	Pt	Zn
$e\Phi_m$ (eV)	5,1 - 5,47	4,33	4,5	5,22 - 5,6	5,12 - 5,93	3,63 - 4,9
$e\Phi_b$ (eV)	0,31 - 0,68	0,46	0,29	0,43 - 0,81	0,33 - 1,14	0,11 - 1,16

Toutes nos métallisations contiennent de l'Au. Comme le montre le Tableau 4.2, le travail de sortie $e\Phi_m$ de l'Au varie beaucoup (de 5,1 à 5,47 eV). Il est donc difficile de déterminer précisément la valeur de la hauteur de barrière $e\Phi_b$ d'un contact Au/GaSb.

La Figure 4.10 présente la résistivité de contact spécifique ρ_c déduite de l'équation (4.3) pour différentes hauteurs de barrière $e\Phi_b$ en fonction de la masse effective tunnel normalisée m^{tun} .

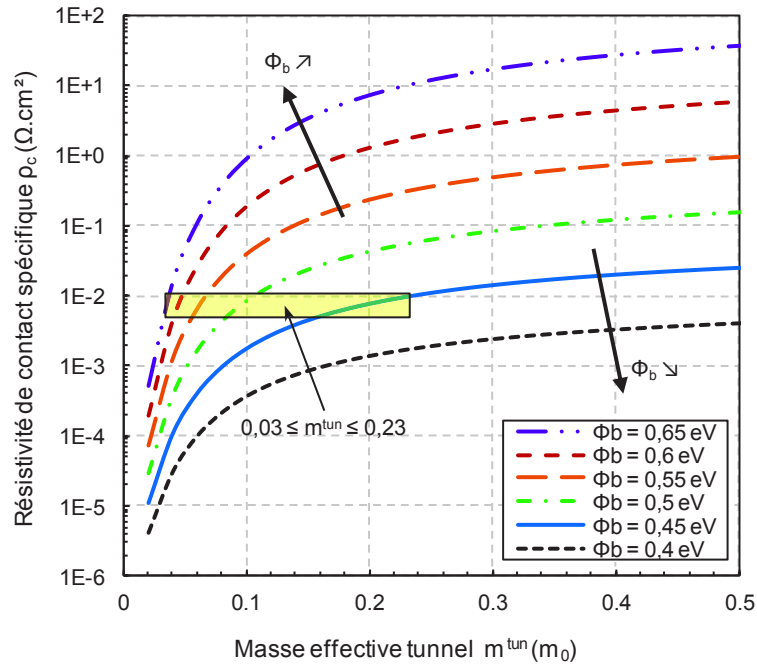


Figure 4.10 : Résistivité de contact spécifique sur GaSb type P ($2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) pour différentes hauteurs de barrière Φ_b en fonction de la masse effective tunnel m^{tun} .

Sur la Figure 4.10, nous constatons qu'avec une hauteur de barrière $e\Phi_b$ de 0,4 eV, il n'est pas possible d'atteindre une résistivité de contact spécifique de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nous pouvons donc dire que $e\Phi_b$ est supérieur à 0,4 eV. Nous pouvons remarquer également une grande influence de la hauteur de barrière $e\Phi_b$ sur la valeur de la résistivité de contact spécifique ρ_c . Celle-ci varie de 4 décades pour des hauteurs de barrière comprises entre 0,4 et 0,65 eV.

Plusieurs jeux de paramètres permettent de retrouver les valeurs de résistivité de contact spécifique ρ_c extraites par les mesures TLM. Le Tableau 4.3 présente les valeurs des hauteurs de barrière $e\Phi_b$ et de masses effectives tunnel m^{tun} donnant des résistivités de contact spécifique ρ_c comprises entre $8,5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tableau 4.3 : Valeurs des hauteurs de barrière Φ_b et de masses effectives tunnel m^{tun} donnant des résistivités de contact spécifique ρ_c extraites à partir des mesures TLM.

$e\Phi_b$ (eV)	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65
m^{tun} (m_0)	0,23	0,11	0,066	0,047	0,036

Dans le cas d'un mécanisme thermoïonique, il serait possible de déterminer la hauteur de la barrière par des caractéristiques $I(V)$, $C(V)$ et de photoluminescence mais pour un mécanisme thermoïonique assisté tunnel, seule une étude de photoluminescence est requise [78].

Conclusion

Parmi l'ensemble des métallisations étudiées sur substrat GaSb de type P, la meilleure est constituée de l'assemblage Cr/Pd/Au (30/30/300 nm) avec une résistivité de contact spécifique $\rho_c = 8,5.10^{-3} \Omega.cm^2$ après recuit d'une minute à 250 °C. Cette métallisation est également celle qui a le mieux tenu aux recuits.

4.1.2 Caractérisation $J(V)$ sous obscurité des cellules

4.1.2.1 Résultats obtenus pour les 3 cellules à température ambiante

Les cellules ont, dans un premier temps, été étudiées à température ambiante sous obscurité. Un exemple de caractéristique $J(V)$ des 3 photodiodes (*Bottom*, *Middle* et *Top*) est représenté en échelle linéaire sur la Figure 4.11.a et en échelle semi-log sur la Figure 4.11.b. Les cellules *Bottom* (orange), *Middle* (vert) et *Top* (bleu) ont des gaps respectifs de 0,726 eV, 1,22 eV et 1,6 eV.

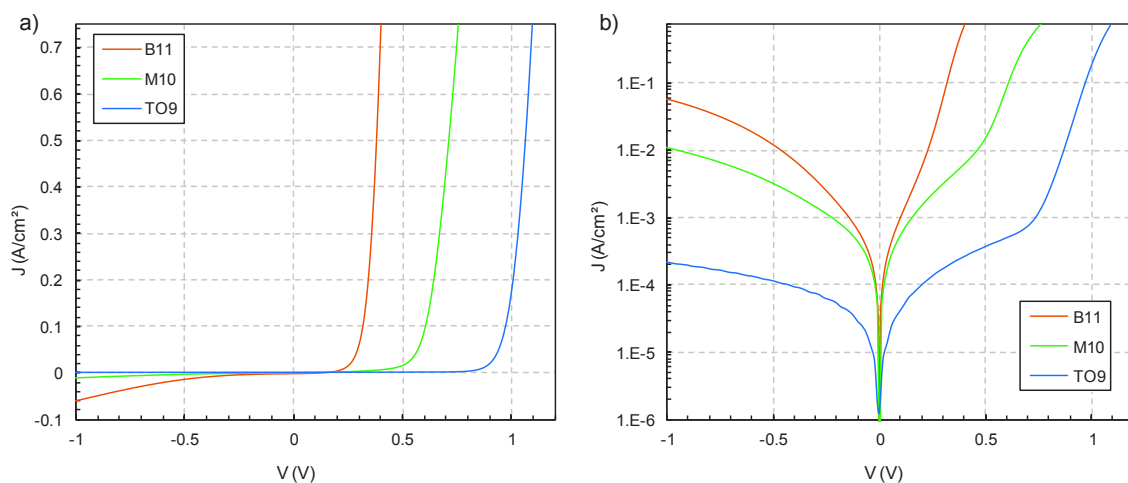


Figure 4.11 : Caractéristique $J(V)$ à température ambiante de 3 cellules CPV (*Bottom* B02, *Middle* M10 et *Top* T09) sous obscurité.

Sur la Figure 4.11.a, la caractéristique de la diode *Bottom* (orange) indique une bonne maîtrise de la technologie car l'augmentation de la densité de courant est très abrupte après redressement du signal, ce qui est difficile à réaliser sur des matériaux à petits gaps (InAs, Ge, GaSb, ...). La Figure 4.11.b montre la présence de courants de fuite importants pour les cellules *Middle* et *Top* comme on peut l'observer respectivement aux alentours de 0,4 et 0,7 V. Les paramètres électriques (R_s , R_{sh} , J_s et V_s) sont tirés des mesures J(V) à température ambiante pour les trois structures et sont rassemblés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Récapitulatif des paramètres électriques (résistance série R_s , résistance shunt R_{sh} , densité de courant de saturation J_s et tension de seuil V_s pour les trois types de structures ayant présenté les meilleurs résultats sous obscurité.

	R_s (m Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)	J_s (A/cm ²)	V_s (mV)
Bottom (B11)	28,9	557	$8,0 \cdot 10^{-6}$	360
Middle (M10)	170,5	227	$1,2 \cdot 10^{-7}$	600
Top (T09)	110,3	3 521	$1,5 \cdot 10^{-10}$	982

A partir des caractéristiques J(V) des cellules *Bottom*, la moyenne des résistances série est de 30 m Ω .cm². La surface (méssa) de cette cellule est de 0,0707 cm², la résistance série est donc de 0,4 Ω . La résistivité de contact spécifique ρ_c précédemment extraite des mesures TLM est d'environ 10^{-2} Ω .cm². La surface de cette métallisation est de 0,025 cm², la résistance associée est de 0,4 Ω . La résistance série R_s est donc principalement impactée par la résistivité de contact spécifique et peut s'écrire :

$$R_s(\Omega) = \frac{\rho_c}{S_{\text{métal}}} \quad (4.5)$$

Avec $S_{\text{métal}}$ la surface de la métallisation (0,025 cm²).

Pour les cellules *Bottom*, la résistance série la plus basse (B11) est pour la métallisation Cr/Pd/Au, un résultat attendu car c'est cette métallisation qui a la plus faible résistivité de contact

spécifique. La plus faible résistance R_s trouvée dans la littérature est de $3,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [24], mais pour du GaSb type N avec un contact métallique Cr/Au après recuit à 200°C durant 2h.

Les résistances R_s pour les cellules *Middle* et *Top* sont très élevées. Ceci est dû à la résistance d'interface métal-semiconducteur. L'amélioration principale viendra de la préparation de cette surface.

Les limites de densité de courant de saturation en fonction du gap du matériau considéré sont tracées sur la Figure 4.12 et sont données par l'équation (4.6) [79]:

$$J_s = \frac{2\pi kTq}{Sh^3c^2} (E_g/q + kT)^2 e^{-\frac{E_g/q}{kT}} \quad (4.6)$$

La Figure 4.12 présente l'évolution de la densité de courant de saturation J_s en fonction de l'énergie de gap à température ambiante selon l'équation (4.6).

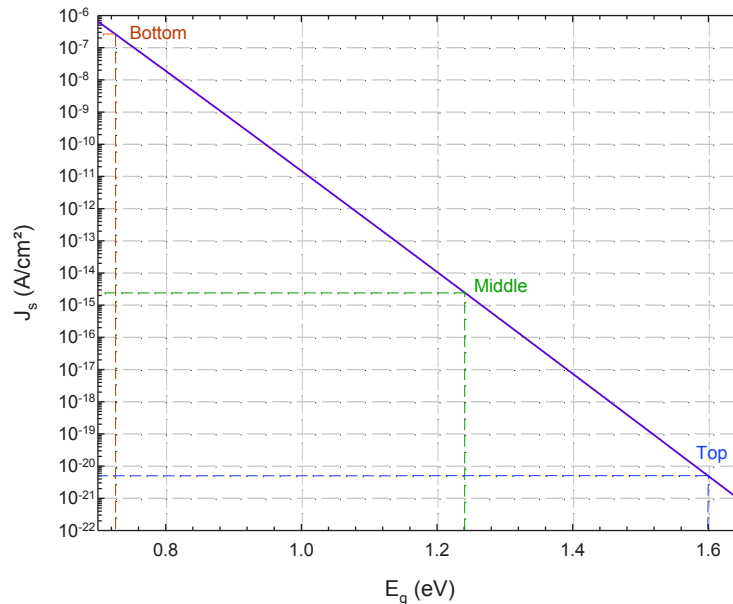


Figure 4.12 : Limite Shockley-Queisser pour les courants de saturation en fonction du gap des matériaux tracée avec l'équation (4.6).

A température ambiante, les limites de Shockley-Queisser [5] pour les gaps de $0,726 \text{ eV}$ (*Bottom*), $1,22 \text{ eV}$ (*Middle*) et $1,6 \text{ eV}$ (*Top*) sont respectivement de 3.10^{-7} A/cm^2 , $5.10^{-15} \text{ A/cm}^2$ et

de 5.10^{-21} A/cm². Pour les cellules *Bottom*, il y a seulement un ordre de grandeur de différence entre la densité de courant de saturation mesurée et celle obtenue à partir de l'équation (4.6) théorique. Pour les cellules *Middle* et *Top*, la différence entre les valeurs extraites et la théorie est respectivement de sept et neuf décades. Le courant de saturation est directement lié au courant de fuite de la diode. La différence anormale entre les valeurs extraites et théoriques pour les cellules *Middle* et *Top* est synonyme d'importants courants de fuite dans ces cellules par rapport aux optimums qu'elles pourraient atteindre.

Enfin, la tension de seuil étant proportionnelle à l'énergie de gap du matériau, il est logique qu'elle augmente avec E_g .

4.1.2.2 Résultats obtenus pour les 3 cellules à température supérieure à l'ambiante

Les diodes sont placées sur un élément chauffant (Peltier *RS 693-7043*) permettant de faire varier la température de 25 à 85 °C. La température à la surface de l'élément est mesurée à l'aide d'une thermistance *Pt100*. Une fois la température de cet élément déterminée et stabilisée, une tension est appliquée et le courant de la cellule photovoltaïque sous obscurité est mesuré. La Figure 4.13 présente l'évolution des caractéristiques $J(V)$ des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* en fonction de la température.

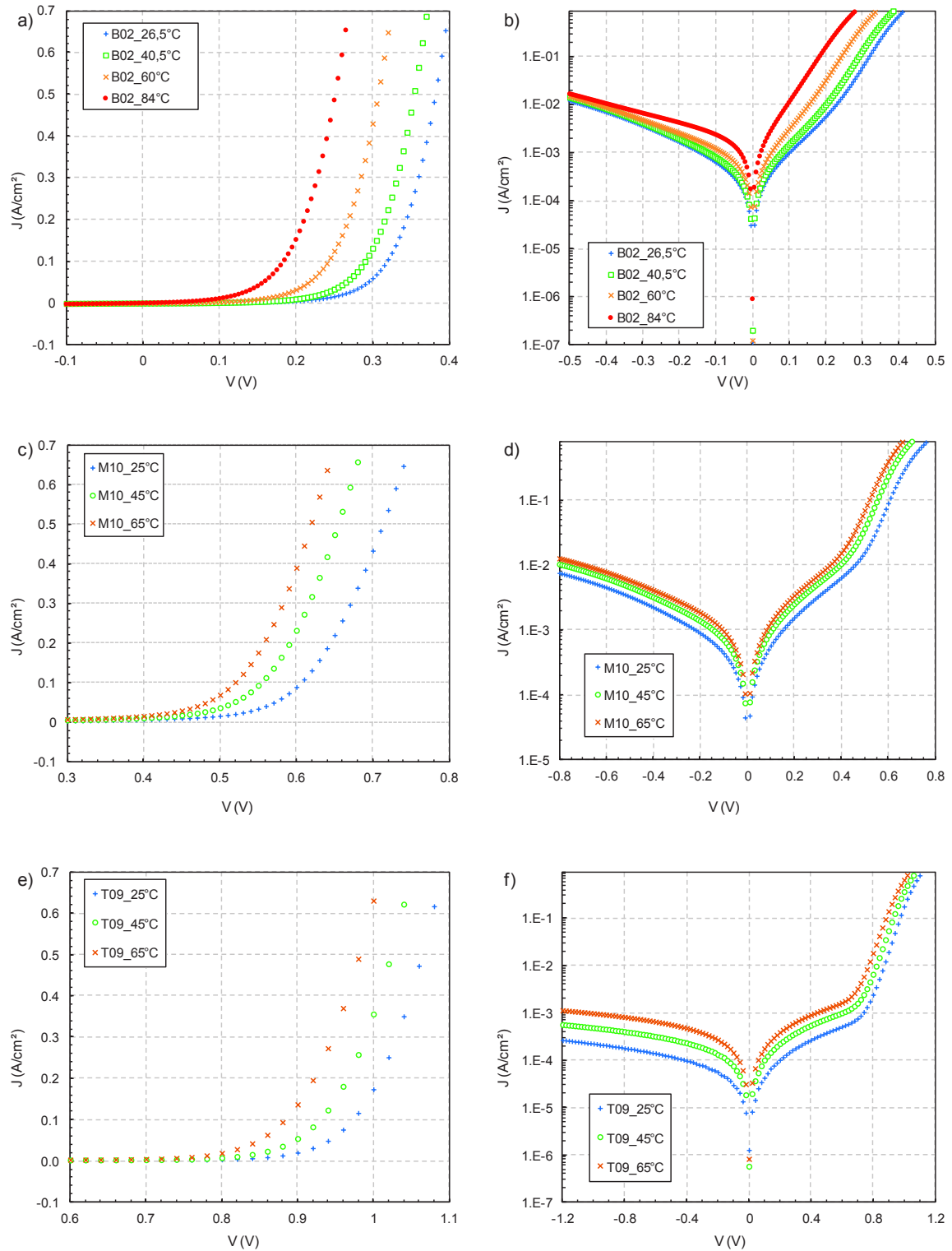


Figure 4.13 : Caractéristiques $J(V)$ en température sous obscurité des cellules CPV a et b) Bottom B02 ; c) et d) Middle M10 ; e) et f) Top T09.

Les mesures ont été réalisées sous obscurité; elles sont présentées en échelle linéaire (Figures 4.13.a, c et e) et en échelle semi-logarithmique (Figures 4.13.b, d et f). Les graphiques en échelle linéaire montrent un décalage du coude de redressement vers les plus basses tensions lorsque la

température augmente. Les graphiques en échelle semi-logarithmique montrent une augmentation de la densité de courant sur l'ensemble de la plage de tension lorsque la température augmente.

A partir de ces caractéristiques $J(V)$, nous avons extrait les paramètres électriques des cellules photovoltaïques. Ces paramètres sont la tension de seuil V_s , la résistance série R_s , la résistance shunt R_{sh} et la densité de courant de saturation J_s .

4.1.2.2.1 Résistance série en fonction de la température

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de la résistance R_s , notamment en fonction de la température (Figure 4.14). Dans certains travaux [80-83], les résistances séries R_s sont données en Ω et non en $\Omega.cm^2$ et leurs valeurs varient de plusieurs décades. On ne peut donc pas directement comparer ces valeurs entre elles car elles ne sont pas données en unité de surface. Afin de pouvoir comparer l'allure des courbes, nous avons normalisé les valeurs obtenues par rapport à celle obtenue à la température ambiante, en les fixant à 1 $\Omega,u.a.$

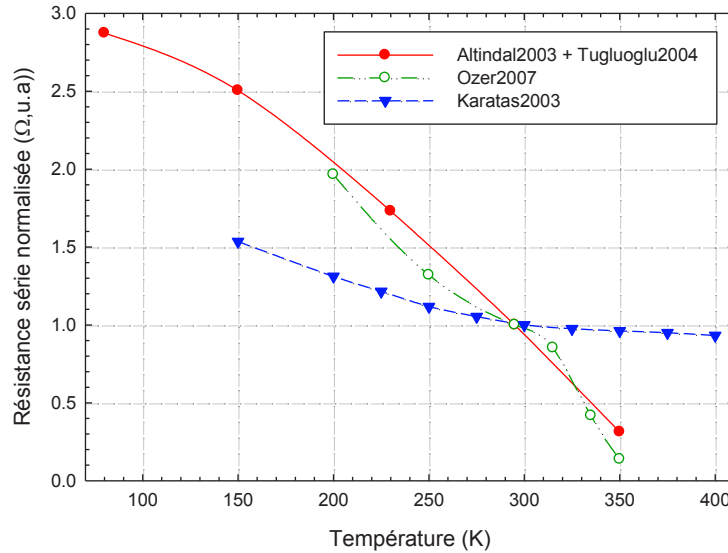


Figure 4.14 : Mesures expérimentales de la dépendance en température de la résistance R_s pour des cellules photovoltaïques en silicium d'après [80-83]. Ces expériences ont été réalisées sous obscurité.

Il apparaît clairement que la résistance série R_s diminue lorsque la température augmente. Les courbes des résistances séries en fonction de la température trouvées dans la littérature servent de comparaison pour l'étude de nos données.

Sur la Figure 4.15.a, nous avons tracé la résistance (en Ω) d'une cellule *Bottom* en fonction de la température et celle de la résistance associée à la résistivité de contact spécifique ρ_c d'après l'équation (4.3), dans le cas d'une émission thermoïonique assistée tunnel. A titre d'exemple, nous avons tracé l'évolution de cette résistance suivant le modèle de l'équation (4.3) pour deux hauteurs de barrière différentes. La première pour une hauteur de barrière de 0,5774 eV à 298 K avec une diminution de $1,01.10^{-3}$ eV/K et une masse effective tunnel pour le GaSb de 0,056. La seconde pour une hauteur de barrière de 0,6502 eV à 298 K avec une diminution de $9,1.10^{-4}$ eV/K et une masse effective tunnel pour le GaSb de 0,056. Les Figures 4.15.b, c et d présentent les évolutions de la résistance série (en $\Omega.cm^2$) des trois types de cellules en fonction de la température.

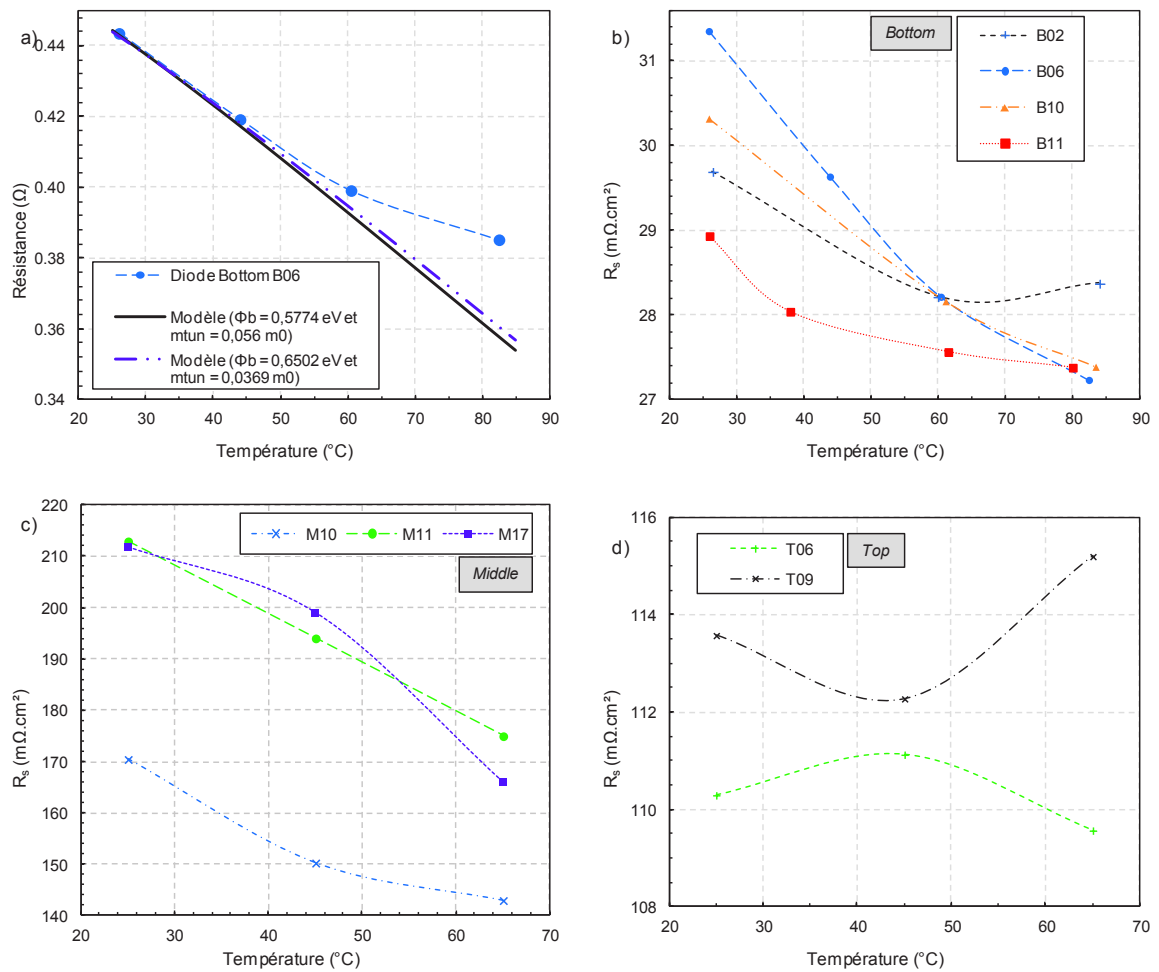


Figure 4.15 : a) Résistances en fonction de la température d'une cellule *Bottom* et celle issue du modèle de la résistivité de contact spécifique ρ_c . Evolution de la résistance série, R_s , en fonction de la température pour les échantillons b) *Bottom*, c) *Middle* et d) *Top*.

Nous remarquons sur la Figure 4.15.a que la résistance associée à la résistivité de contact spécifique calculée (ligne continue) à partir du modèle de l'équation (4.3) suit la même variation en température que les résistances série extraites des caractéristiques J(V) des cellules *Bottom*.

Comme expliqué précédemment, pour les cellules *Bottom* et *Middle*, la diminution de la résistance R_s lorsque la température augmente implique une diminution de la résistivité de contact métal-semiconducteur. Ceci en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Cette diminution de la résistance série est de $6,4 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 / ^\circ\text{C}$ pour la cellule *Bottom* et de $9,2 \pm 5,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 / ^\circ\text{C}$ pour la cellule *Middle*. Par contre, pour les cellules *Top*, les résistances R_s sont relativement stables sur la plage de température étudiée ($\Delta R_s(T) \leq 8\%$). Il est difficile de se prononcer sur cette évolution.

4.1.2.2.2 Tension de seuil en fonction de la température

La variation de la tension à courant constant s'écrit :

$$\left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_I = \frac{1}{T} \left(V - \frac{E_g}{q} \right) \quad (4.7)$$

Elle est déterminée à partir des équations ci-dessous :

$$I = I_s \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad \text{et} \quad I_s = Sq n_i^2 \left(\frac{D_p}{L_p N_D} + \frac{D_n}{L_n N_A} \right) \quad (4.8)$$

Avec n_i la concentration intrinsèque de porteurs, D_p et D_n les coefficients de diffusion des porteurs minoritaires, L_p et L_n les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires, N_A et N_D les densités de dopage respectives des accepteurs et des donneurs.

A titre d'exemple, pour une diode en silicium, la tension de seuil décroît avec un coefficient de température $\frac{\Delta V}{\Delta T} \approx 2 \text{ mV} / ^\circ\text{C}$.

Les Figure 4.16.a, b et c présentent les évolutions des tensions de seuil en fonction de la température des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top*.

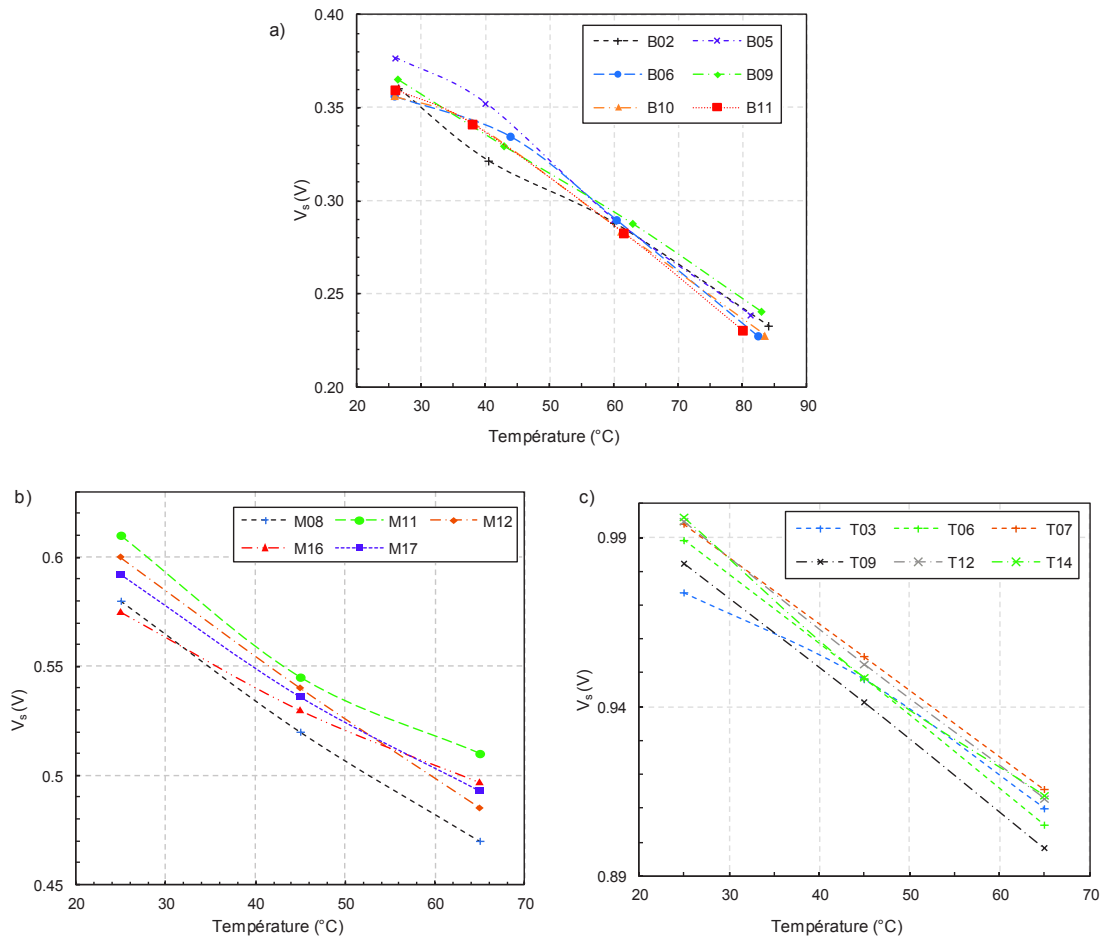


Figure 4.16 : Evolution de la tension de seuil, V_s , en fonction de la température pour les échantillons a) *Bottom*, b) *Middle* et c) *Top*.

Pour l'ensemble des cellules, nous observons que la tension de seuil V_s décroît de façon linéaire lorsque la température augmente (de $2,3 \pm 0,2$ mV/°C pour la cellule *Bottom*, de $2,5 \pm 0,3$ mV/°C pour la cellule *Middle* et de $2,0 \pm 0,3$ mV/°C pour la cellule *Top*) ce qui est conforme à la théorie. Le résultat est toutefois un peu surprenant pour la cellule *Middle*, car la variation de la tension de seuil en fonction de la température devrait être moins importante pour les matériaux à grand gap (voir équation (4.7)). On s'attendrait pour la cellule *Middle* à une variation de tension $V_s(T)$ moins importante que pour la cellule *Bottom*.

4.1.2.2.3 Densité de courant de saturation en fonction de la température

Les dépendances en température du courant de saturation pour les cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* sont montrées sur la Figure 4.17.

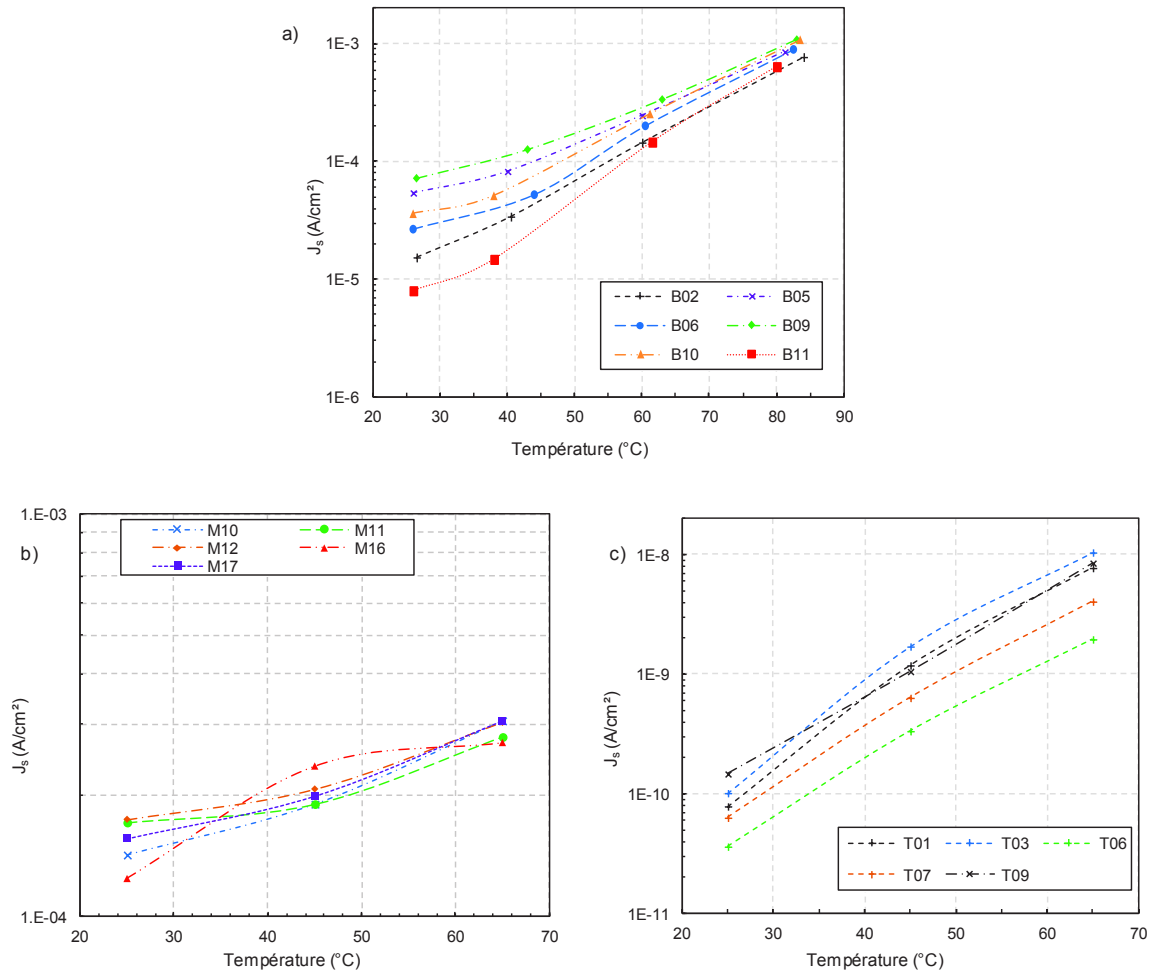


Figure 4.17 : Evolution de la densité de courant de saturation J_s en fonction de la température pour les échantillons a) *Bottom*, b) *Middle* et c) *Top*.

Dans la gamme de température étudiée (25 - 85 °C), l'augmentation de la densité de courant de saturation se fait de manière exponentielle. Ce sont des résultats expérimentaux attendus et conformes à la théorie (équation (4.6)) avec une augmentation exponentielle du courant I_s lorsque la température augmente. D'après la Figure 4.17, dans la gamme de température 25 - 85 °C, les variations des densités de courant de saturation des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* s'écrivent respectivement :

$$J_s^{\text{Bot}}(T) = (0,042 \pm 0,025) \exp^{(0,065 \pm 0,005) T}$$

$$J_s^{\text{Mid}}(T) = (8,5 \cdot 10^{-5} \pm 2,5 \cdot 10^{-5}) \exp^{(0,02 \pm 0,003) T}$$

$$J_s^{\text{Top}}(T) = (5 \cdot 10^{-12} \pm 2 \cdot 10^{-12}) \exp^{(0,15 \pm 0,05) T}$$

4.1.2.2.1 Résistance shunt en fonction de la température

La Figure 4.18 présente les évolutions de la résistance shunt des trois types de cellules en fonction de la température.

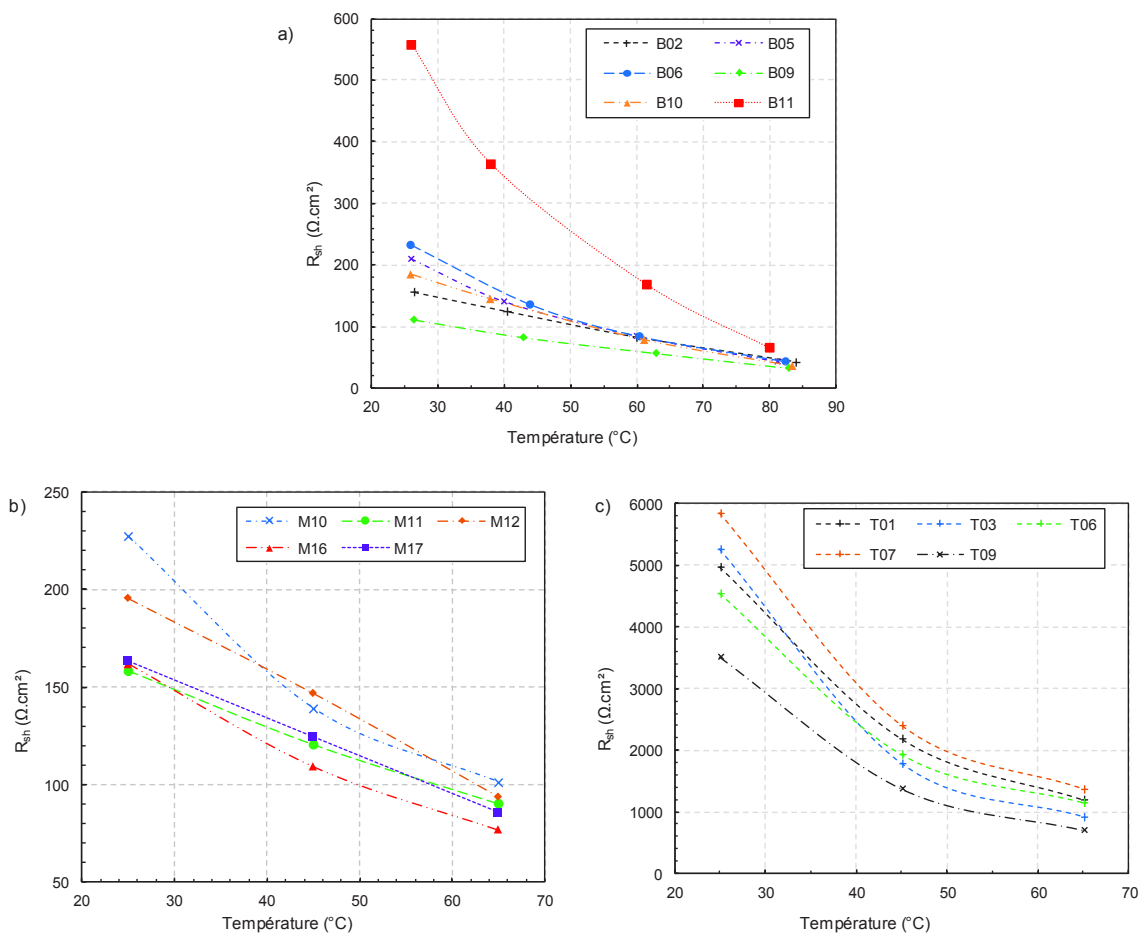


Figure 4.18 : Evolution de la résistance Shunt, R_{sh} , en fonction de la température pour les échantillons a) Bottom, b) Middle et c) Top.

Quel que soit le type de cellule, la résistance R_{sh} décroît lorsque la température augmente. La diminution des résistances R_{sh} est de $3,6 \pm 5,5 \Omega \cdot \text{cm}^2 / ^{\circ}\text{C}$, $2,7 \pm 0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2 / ^{\circ}\text{C}$ et $91 \pm 21 \Omega \cdot \text{cm}^2 / ^{\circ}\text{C}$

respectivement pour les cellules *Bottom*, *Middle* et *Top*. Ces résultats sont conformes à ceux décrits dans les études trouvées dans la littérature [16, 84-88].

La résistance shunt R_{sh} est associée à des zones de défauts localisées (ou non). Une hypothèse que l'on peut émettre est que lorsque la température augmente, l'agitation thermique accroît ces défauts qui agissent comme des pièges pour les porteurs. L'activation de ces pièges diminue la résistance shunt R_{sh} .

Conclusion

Nous avons montré que la résistance série est dominée par la résistivité de contact spécifique. Nous avons également montré que la résistance série s'améliore lorsque la température augmente contrairement à la résistance shunt, à la tension de seuil et à la densité de courant de saturation.

4.2 Caractérisations électro-optique des cellules par réponse spectrale

4.2.1 Principe

La mesure du courant produit par la cellule en fonction de la longueur d'onde λ permet de connaître sa réponse spectrale selon l'équation :

$$RS(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} \quad (4.9)$$

Avec $J_{sc}(\lambda)$ la densité de courant de court-circuit à une longueur d'onde (A/cm^2) et $P_{inc}(\lambda)$ la puissance incidente (W/cm^2).

A partir de sa réponse spectrale, nous pouvons évaluer le rendement quantique d'une cellule solaire. Le rendement quantique externe (EQE pour *External Quantum Efficiency*) est le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents sur la cellule solaire et ce, à chaque longueur d'onde. L'EQE peut être calculé d'après l'équation :

$$EQE(\lambda) = RS(\lambda) \frac{hc}{q\lambda} \quad (4.10)$$

Avec q la charge de l'électron, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière

Nous définissons également le rendement quantique interne IQE (pour *Internal Quantum Efficiency*) qui permet de s'affranchir des pertes optiques par réflexion à l'aide de la relation :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (4.11)$$

Avec $R(\lambda)$ la réflexion des photons incidents à chaque longueur d'onde.

Chaque longueur d'onde peut être associée à une profondeur de pénétration des photons dans le matériau. Celle-ci est l'inverse du coefficient d'absorption. La Figure 4.19 montre la variation de la longueur de pénétration en fonction de la longueur d'onde dans le cas du GaSb [89] et de l' $\text{Al}_{0,26}\text{GaSb}$ [90]. Ainsi, pour des faibles longueurs d'onde, les porteurs sont générés près de la surface. Pour de plus grandes longueurs d'onde, les porteurs sont générés plus profondément dans le volume du matériau. L'obtention du rendement quantique permet d'avoir une image de la génération et de la collecte des porteurs en fonction de la profondeur dans le matériau. Par conséquent, l'IQE permet de juger la qualité de la surface et de l'émetteur (pour les faibles longueurs d'onde), et les recombinaisons dans l'absorbeur et sur la face arrière pour les cellules les moins épaisses (pour les grandes longueurs d'onde).

La connaissance de l'IQE à chaque longueur d'onde permet ainsi d'identifier avec précision les zones du matériau à améliorer (qualité des couches et des interfaces).

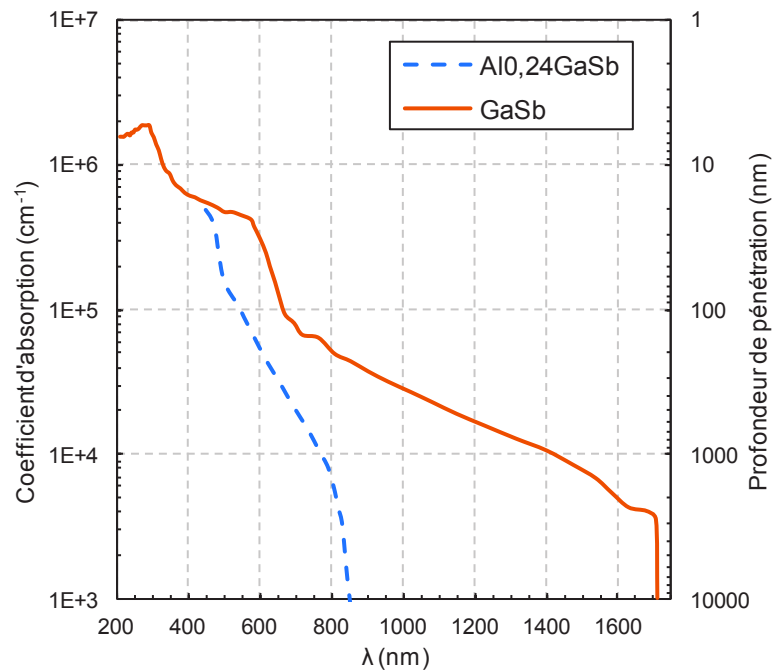


Figure 4.19 : Coefficient d'absorption et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde du GaSb [89] et de l' $\text{Al}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{Sb}$ [90].

4.2.2 Montage

La Figure 4.20 présente l'ensemble du banc de caractérisation mis en place au laboratoire pour nos mesures de réponse spectrale.

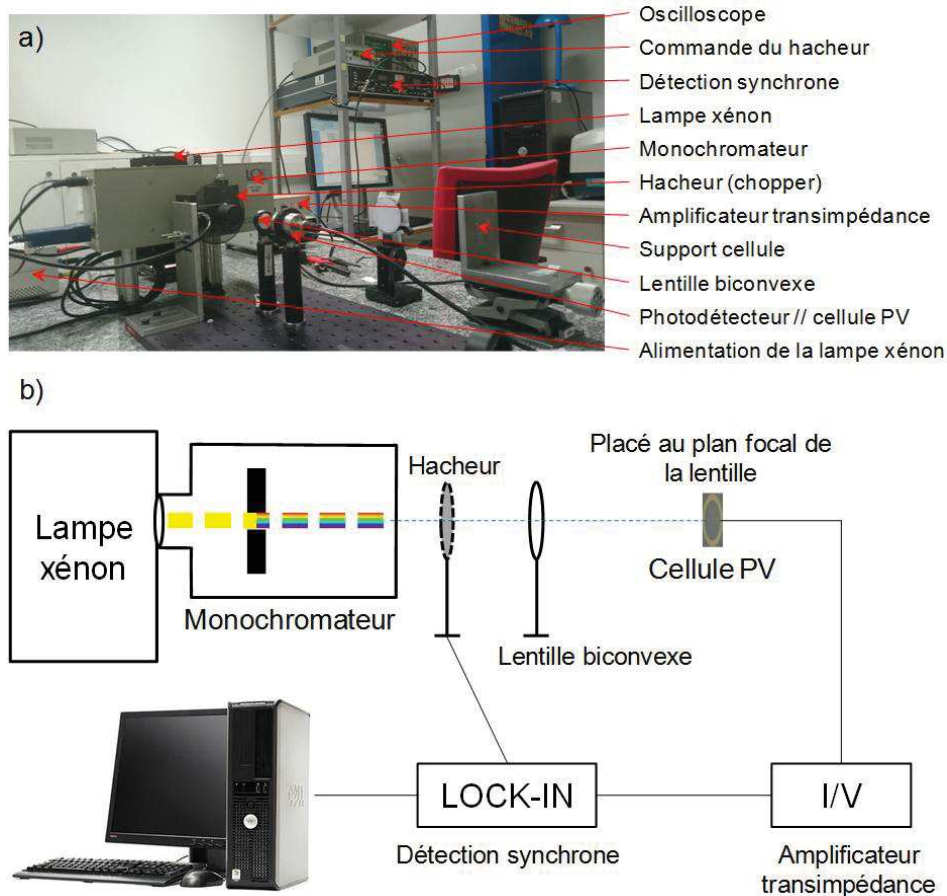


Figure 4.20 : Banc expérimental de la réponse spectrale avec a) la photographie du montage b) le schéma du montage.

Le montage est constitué :

- d'une lampe xénon, qui sert de source d'excitation lumineuse ;
- d'un monochromateur *Newport Oriel 74 000 corneston 130, 1/8 m* avec une résolution de l'ordre du nm utilisant deux gammes de longueurs d'onde : la première couvrant de 180 à 1 595 nm et la seconde de 1 600 à 2 270 nm ;
- d'un hacheur (*chopper*), pour moduler le faisceau du monochromateur ;
- d'une détection synchrone, modèle *5 209 Lock-in amplifier* ;
- d'un amplificateur transimpédance pour convertir et amplifier le courant de sortie de la cellule en tension ;
- d'une lentille biconvexe qui focalise le faisceau sur la cellule ;

- d'un oscilloscope, pour la visualisation des signaux ;
- de deux photodétecteurs calibrés pour étalonner les mesures.

4.2.3 Calibration

Nous avons utilisé deux photodétecteurs calibrés pour étalonner les mesures. L'un est en silicium pour couvrir une plage spectrale de 350 à 1 100 nm et l'autre est en InGaAs, pour couvrir la plage spectrale de 900 à 1 800 nm. L'utilisation de ces deux photodétecteurs couvre donc la gamme spectrale des trois types de cellules ($350 \leq \lambda \leq 1\,708 \text{ nm}$), servant de référence pour le calcul de la réponse spectrale des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top*.

Nous avons, en outre, fait trois mesures de vérification avec trois lasers émettant dans des longueurs d'onde de 638, 978 et 1 550 nm.

4.2.4 Résultats

4.2.4.1 Cellule Bottom

Réponse spectrale

La réponse spectrale mesurée pour la cellule *Bottom* à l'aide du banc expérimental est présentée sur la Figure 4.21.

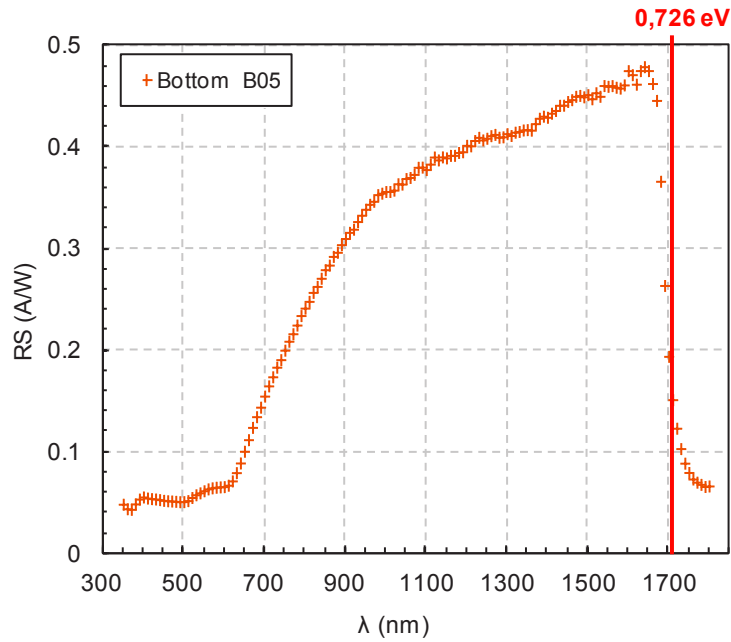


Figure 4.21: Réponses spectrales de la cellule Bottom B05.

Sur la Figure 4.21, nous remarquons une coupure à 1 700 nm qui est liée à un front d'absorption qui correspond à l'énergie de gap du GaSb à 0,726 eV (1 708 nm). A partir de la réponse spectrale, nous avons estimé la densité de courant de court-circuit J_{sc} pour une illumination de un soleil obtenue par intégration suivant la relation :

$$J_{sc} = \int RS(\lambda).Irradiance(\lambda).d\lambda \quad (4.12)$$

La valeur obtenue à l'aide de la réponse spectrale de la Figure 4.21 pour la cellule *Bottom* est de 18,4 mA/cm². Cette valeur est proche de celle mesurée en conditions réelles (19,0 mA/cm²), ce qui nous permet de valider notre mesure.

Rendements quantiques

Afin de déterminer les rendements quantiques externe EQE et interne IQE, nous traçons au préalable l'évolution du coefficient de réflexion issu de [89] sur la Figure 4.22. Les rendements quantiques externe (EQE) et interne (IQE) calculés à partir des mesures de réponse spectrale pour la cellule *Bottom* sont présentés sur la Figure 4.23.

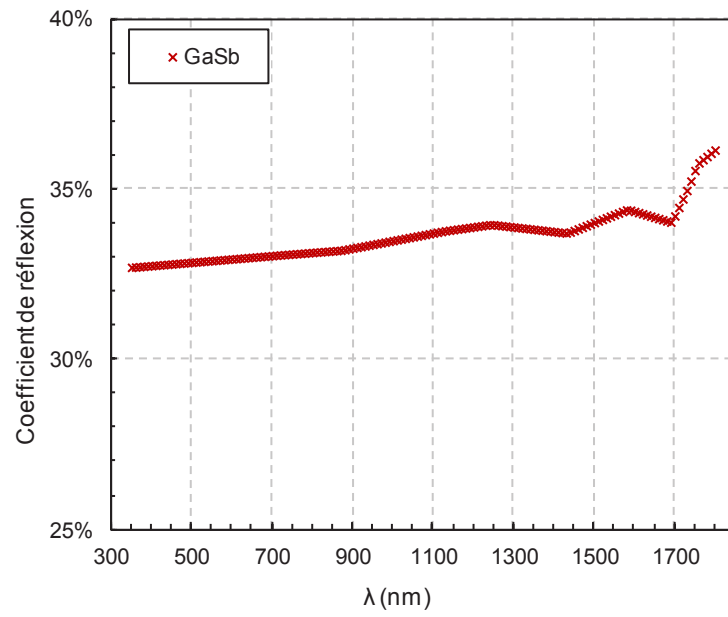


Figure 4.22 : Coefficient de réflexion des photons sur GaSb.

Sur la Figure 4.23, nous avons illustré la profondeur de pénétration des photons dans la cellule calculée à partir du coefficient d'absorption issu de la Figure 4.19.

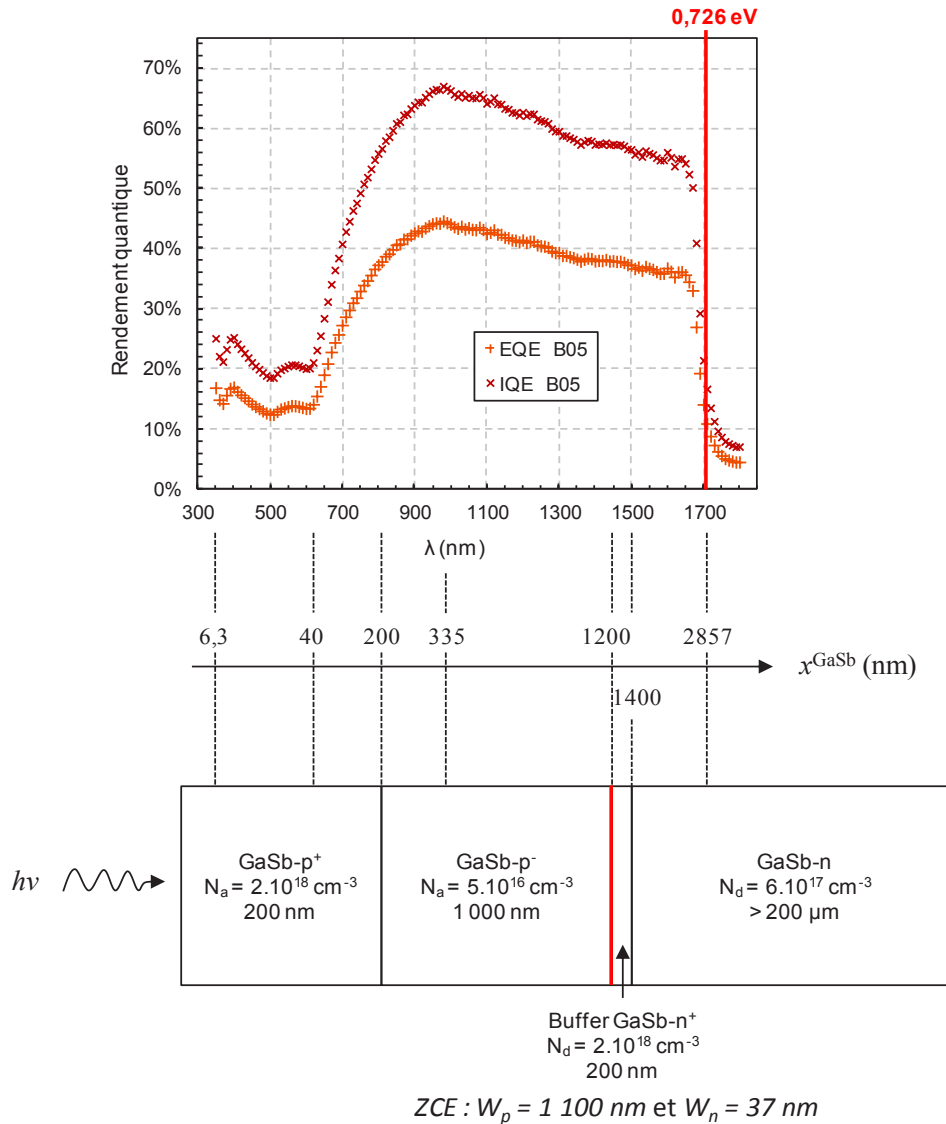


Figure 4.23 : Rendements quantiques externe et interne de la cellule Bottom (B05) avec les profondeurs de diffusion x^{GaSb} associés aux longueurs d'onde (échelle non linéaire) et le schéma de la structure associée.

L'EQE est faible (environ 15 %) de 300 à 600 nm, puis augmente pour atteindre 45 % à 1 000 nm, puis diminue de manière linéaire jusqu'au gap du GaSb. L'IQE présente la même allure que l'EQE au coefficient de réflexion près (qui est à peu près constant pour le GaSb dans la gamme spectrale d'intérêt). L'IQE nous permet de mettre en évidence les pertes électriques.

Dans la couche GaSb de type P⁺, nous observons une très faible collecte des porteurs sur les 40 premiers nm qui nous permet d'estimer une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de 160 nm. La durée de vie des porteurs minoritaires déduite de cette valeur, dans cette couche, est

d'environ 3 ps, d'après $\tau_e = \frac{L_e^2}{D_e}$, avec L_e la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (les électrons), D_e le coefficient de diffusion des électrons dans le GaSb et τ_e le temps de vie des porteurs minoritaires (les électrons). A partir du modèle de recombinaison, Ye et al [91] ont évalué la durée de vie en volume (calculée à partir des recombinaisons Auger, radiatives et SRH, voir Annexe 1) qui, pour du GaSb de type P⁺ ($2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), est d'environ 6 ns, soit 2 000 fois supérieure à la valeur estimée sur nos structures. Par conséquent, la faible durée de vie s'explique par de fortes recombinaisons en surface liées à l'absence de couche de passivation sur la face avant. Dans le cas d'une cellule multi-jonctions, ce problème sera reporté sur la sous-cellule *Top*; il n'est donc pas nécessaire de le résoudre sur la cellule *Bottom*. En supprimant virtuellement ce problème de passivation (en supposant un IQE de 67 % de 300 à 950 nm, Figure 4.23), la cellule GaSb intégrée dans une cellule multi-jonctions, présenterait une densité de courant J_{sc} de 37,7 mA/cm². Par ailleurs, en considérant les autres paramètres identiques ($V_{oc} = 258,5 \text{ mV}$ et $FF = 56 \%$), une augmentation de J_{sc} permettrait de doubler le rendement mesuré, le faisant passer de 3 à 5,5 %. Ce résultat nous permet de mettre en évidence que la plus grosse marge de manœuvre pour améliorer cette structure réside dans la diminution des recombinaisons de surface en face avant.

4.2.4.2 Cellules *Middle* et *Top*

Les rendements quantiques externes des cellules *Middle* et *Top* sont présentés sur la Figure 4.24. Sur cette figure, nous avons illustré la profondeur de pénétration des photons dans le GaSb. Nous avons délibérément fait le choix de ne pas présenter les IQE pour ces structures car les courbes de réflexion $R(\lambda)$ trouvées dans la littérature ne sont pas suffisamment précises pour que l'IQE déduit soit scientifiquement pertinent.

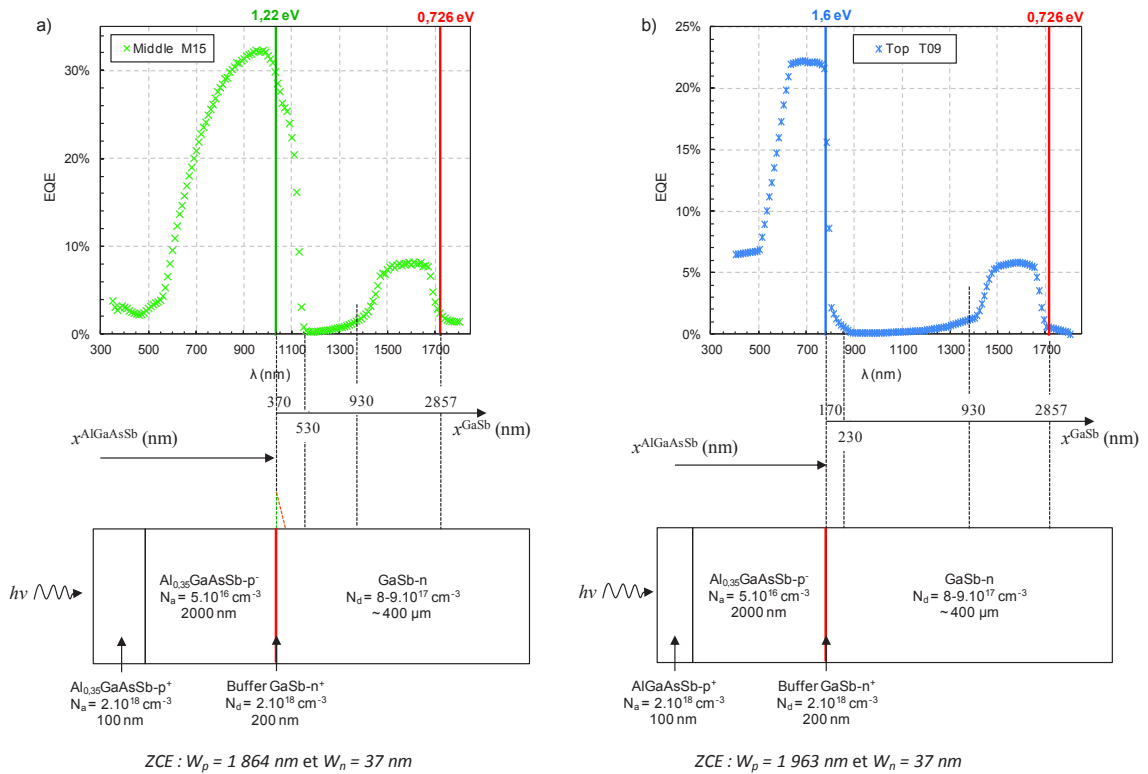


Figure 4.24 : Rendement quantique externe des cellules a) Middle M15 et b) Top T09 avec les profondeurs de pénétration des photons x^{GaSb} et les schémas des structures associées.

Les cellules *Middle* (Figure 4.24.a) et *Top* (Figure 4.24.b) présentent un faible EQE (autour de 5 %) de 300 à 500 nm, il augmente ensuite pour atteindre respectivement 32 % à 950 nm et 22 % à 600 nm, puis il chute jusqu'à extinction du signal autour des longueurs d'onde 1 016 nm (1,22 eV) et 775 nm (1,6 eV) respectivement. Pour les 2 cellules, nous remarquons également une augmentation du signal entre 1 300 et 1 700 nm, puis à nouveau une diminution à 1 700 nm. La première contribution du signal (pour les courtes longueurs d'onde) est liée à la génération et à la collecte des porteurs dans les quaternaires, comme le montrent les extinctions des signaux qui sont liées aux énergies de gap de ces matériaux. La deuxième contribution, quant à elle, est attribuée au GaSb avec une coupure autour de 1 700 nm (énergie de gap du GaSb).

De même que pour la cellule GaSb, les faibles valeurs d'EQE pour les cellules *Middle* et *Top* entre 300 et 500 nm peuvent s'expliquer par d'importantes recombinaisons de surface.

Pour les gammes de longueurs d'onde entre 1 150 et 1 300 nm pour la cellule *Middle* et de 900 à 1 300 nm pour la cellule *Top*, nous observons une extinction de l'EQE. Quatre possibilités pourraient expliquer ce phénomène :

- des artefacts de mesures. Cependant, les fronts d'absorption correspondent bien aux énergies de gap respectives des matériaux. De plus, la cellule de GaSb, caractérisée dans les mêmes conditions, ne présente pas d'extinction dans cette gamme de longueurs d'onde. Nous pouvons donc a priori éliminer cette hypothèse.
- Des problèmes de transport électrique, et donc de collecte des porteurs, peuvent également expliquer cette extinction du signal, en particulier dans la couche tampon qui est très dopée. En effet, nous savons que la longueur de diffusion des porteurs est moins bonne dans les zones très dopées. De plus, des défauts d'interface peuvent également diminuer la longueur de diffusion dans cette zone (la couche buffer est la première couche épitaxiée sur le substrat). Cependant, ce phénomène devrait également affecter la collecte des porteurs générés plus loin dans le GaSb, ce qui ne semble pas être le cas. Nous pouvons donc également réfuter cette deuxième hypothèse.
- Un faible taux de photogénération de porteurs dans le GaSb. Ce faible taux de photogénération ne peut être attribué au coefficient d'absorption, car la cellule *Bottom* présente un signal de réponse spectrale dans la gamme de longueurs d'onde considérée. Une forte différence d'indices de réfraction entre les quaternaires et le GaSb pourrait induire un fort coefficient de réflexion pour les longueurs d'onde inférieures à 1 300 nm. L'absence de données sur nos quaternaires ne permet pas de conclure définitivement sur cette hypothèse.
- Enfin, la dernière possibilité envisageable serait un problème d'interface (Figure 4.25). Le signal, entre 1 300 nm et 1 700 nm, signifie que l'on a récupéré les porteurs minoritaires (trous) du GaSb-n sur les contacts. Le passage des trous se ferait par effet

tunnel au niveau de la jonction PN, d'où un faible signal (respectivement 8 et 6 % pour les cellules *Middle* et *Top*). L'extinction du signal ne serait pas liée à un problème de transport mais probablement à un problème d'interface.

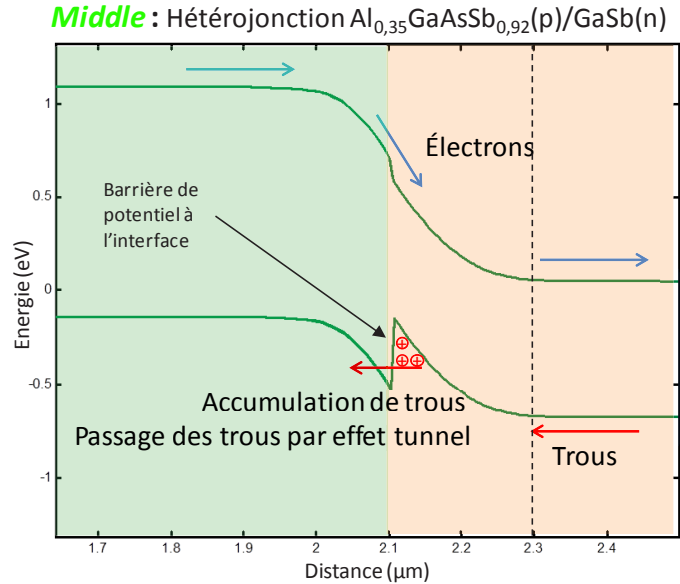


Figure 4.25 : Schéma du diagramme de bande de la structure *Middle*.

A l'heure actuelle, nous ne pouvons trancher sur l'explication de l'extinction de la réponse spectrale. Des études complémentaires ainsi que des simulations sont actuellement en cours afin de confirmer ou d'infirmer ces différentes hypothèses.

Conclusion

J'ai mis en place un banc de mesure de réponse spectrale. Ce banc expérimental a été calibré à l'aide d'échantillons de référence et de vérification laser à trois longueurs d'onde. Les mesures ont été réalisées sur les trois types de cellules. Concernant la cellule *Bottom*, les résultats sont très encourageants car le rendement IQE déduit de cette mesure est de 68 %, malgré la mise en évidence de fortes vitesses de recombinaison de surface. Une estimation de ce que pourrait être ce rendement de conversion η sans ces recombinaisons de surface est de 5,5 %.

Concernant les cellules *Middle* et *Top*, les mesures ont fait apparaître une extinction du signal entre 1 150 et 1 300 nm et entre 900 et 1 300 nm respectivement, permettant d'expliquer les faibles rendements obtenus sur ces deux types de structures. Plusieurs hypothèses ont été émises pour discuter de l'origine de cette extinction. Des mesures et simulations complémentaires seront nécessaires pour confirmer la 3^{ème} hypothèse.

4.3 Caractérisation à 1 soleil

Après avoir présenté l'extraction des paramètres électriques sous obscurité et les mesures de la densité de courant de court-circuit J_{sc} par la mesure de la réponse spectrale, nous comparons dans cette partie les caractéristiques $J(V)$ des cellules sous éclairage artificiel (simulateur solaire continu, mesures à t_0 et $t_0 + 6$ mois) et sous irradiation solaire en conditions réelles. A partir de ces mesures nous déduirons l'influence de l'éclairage sur les performances des cellules étudiées.

4.3.1 Caractérisation sous éclairage artificiel

4.3.1.1 Principe

Appareillage

Les caractéristiques $I(V)$ des cellules sous illumination ont été mesurées à Lyon à l'aide d'un simulateur solaire qui éclaire en continu. Ce dernier a été fabriqué à l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon) et n'est pas certifié mais permet cependant d'avoir une bonne estimation des performances de nos cellules sous un soleil. Le principe de la mesure est décrit sur la Figure 4.26.

La source lumineuse utilisée est une lampe xénon. Un réflecteur elliptique (*Oriel*) oriente la lumière vers un intégrateur qui collimate le faisceau. Le spectre de la lampe est ensuite modifié grâce à un filtre AM0 (*Oriel 81 011*) et un filtre AM1.5 (*Oriel 81 075*) pour reproduire le spectre solaire. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir plat, puis focalisé à l'aide d'une lentille de Fresnel qui homogénéise également le flux lumineux à la surface de la cellule. Un ensemble de sept ventilateurs est utilisé pour refroidir le dispositif optique. Les cellules solaires sont disposées perpendiculairement au faisceau sur un support thermostaté à 25 °C. Une cellule de référence en Silicium certifiée est utilisée pour étalonner le flux lumineux. L'ajustement de la puissance reçue par la cellule est obtenu par variation de la distance lentille-cellule.

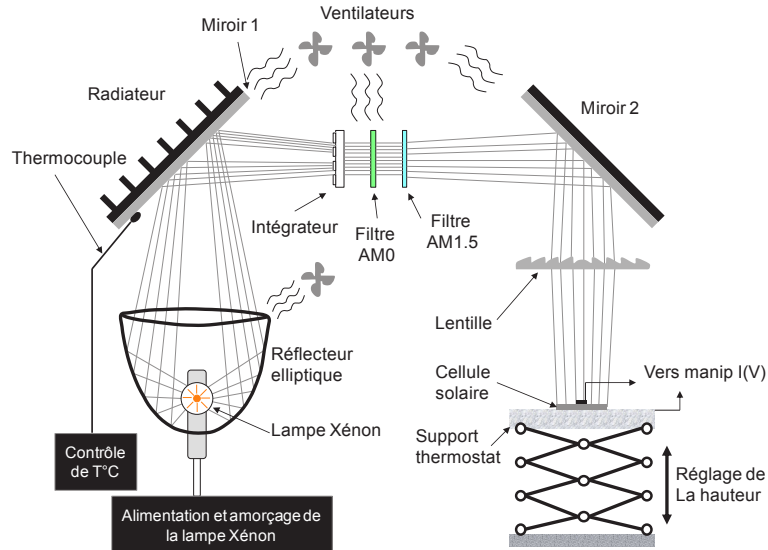


Figure 4.26 : Schéma du simulateur INL continu sous illumination.

Principe de calibration des mesures

Le principe consiste à mesurer la tension de circuit ouvert V_{oc} et la densité de courant de court-circuit J_{sc} sur la cellule de calibration. La valeur de J_{sc} obtenue sert alors à connaître la puissance incidente sur la cellule. Un ajustement de la position de la cellule permet d'ajuster la puissance incidente à $1\,000\text{ W/m}^2$ (1 soleil). La mesure du V_{oc} sur la cellule de calibration permet quant à elle d'évaluer la température de l'échantillon. L'ensemble de ces deux mesures permet de s'assurer que l'on est bien dans les conditions standards de caractérisation.

Principe de la mesure

Afin d'avoir une plus grande précision sur les mesures de la densité de courant J_{sc} et de la tension V_{oc} , la mesure est effectuée en deux fois. Une première mesure est réalisée par un premier balayage en tension autour du J_{sc} afin de déterminer sa valeur le plus précisément possible. Dans un deuxième temps, un balayage sur une plage de tension plus grande est effectué afin de mesurer la caractéristique I(V) dans sa globalité.

Comparaison entre les mesures faites sous obscurité et sous illumination

La Figure 4.27 présente une comparaison des caractéristiques $J(V)$ obtenues sur une cellule *Bottom* sous obscurité et sous illumination.

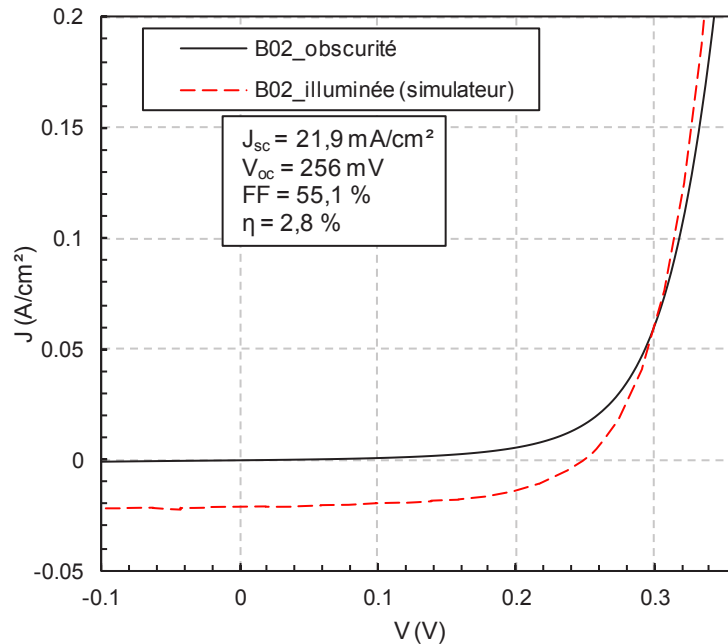


Figure 4.27 : Comparaison des caractéristiques $J(V)$ sous obscurité et sous illumination ($1\ 000 \text{ W/m}^2$) pour une cellule *Bottom* (GaSb B02).

Les courbes sous obscurité et sous illumination ont la même allure. La courbe sous illumination est décalée vers le bas mettant en évidence une densité de courant de court-circuit de $21,9 \text{ mA/cm}^2$ liée à l'effet photovoltaïque. On mesure une tension de circuit ouvert V_{oc} de 256 mV et un facteur de forme FF de $55,1 \%$. Cette cellule présente un rendement de $2,8 \%$. Ces valeurs seront discutées dans la suite de cette section.

D'un point de vue électrique, nous avons extrait les résistances série R_s et shunt R_{sh} sous illumination par rapport à l'obscurité : respectivement $28,9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et $161 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ sous obscurité et $22,4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et $152 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ sous illumination. Ces évolutions sont conformes à celles observées sur des cellules silicium [85] avec un rapport moindre pour la résistance série et une faible variation pour la résistance shunt. Concernant la résistance shunt R_{sh} , la valeur obtenue est particulièrement faible sur la structure GaSb ($152 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$) en comparaison de la valeur de la résistance obtenue par Juang et al. ($550 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$) [92]. Cette différence peut s'expliquer par des chemins de conduction importants sur le flanc des mésas de nos cellules.

La résistance shunt R_{sh} est associée à des zones de défauts localisées. Lorsque l'illumination augmente, ces défauts agissent comme des pièges pour les porteurs minoritaires photogénérés. Ces pièges devenant électriquement actifs vis-à-vis des porteurs de charge, ces derniers sont captés, ce qui conduit à une circulation du courant non-uniforme et des courants de fuite à travers la jonction. Les pièges sont électriquement plus actifs sous illumination que sous obscurité d'où une diminution de la résistance shunt R_{sh} .

Résultats obtenus sur les trois cellules

Les caractéristiques $J(V)$ des cellules (*Bottom*, *Middle*, et *Top*) sont présentées sur les Figures 4.28.a, b et c.

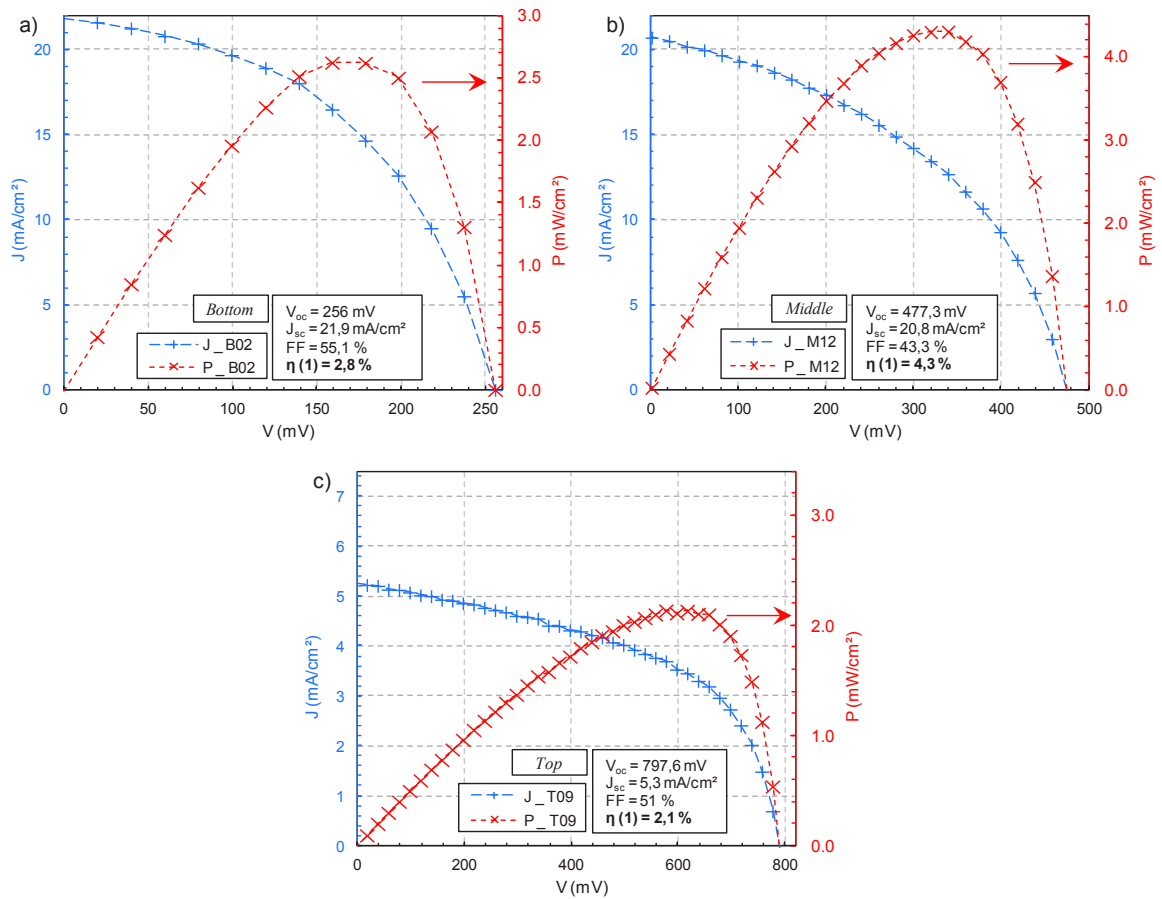


Figure 4.28 : Caractéristiques de densité de courant et de puissance en fonction de la tension appliquée sous illumination de un soleil pour a) une cellule Bottom, b) une cellule Middle et c) une cellule Top.

Dans cette partie, les paramètres auxquels nous allons nous intéresser sont la tension en circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court-circuit J_{sc} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η . Les résultats pour chacun de ces paramètres seront comparés aux valeurs maximales données par les limites du modèle de Shockley-Queisser (SQ) [5, 17] présenté dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.1). Les Figures 4.29.a, b, c et d présentent les valeurs théoriques maximales des densités de courant J_{sc} , des tensions V_{oc} , des facteurs de forme FF et des rendements η pour les trois cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* étudiées.

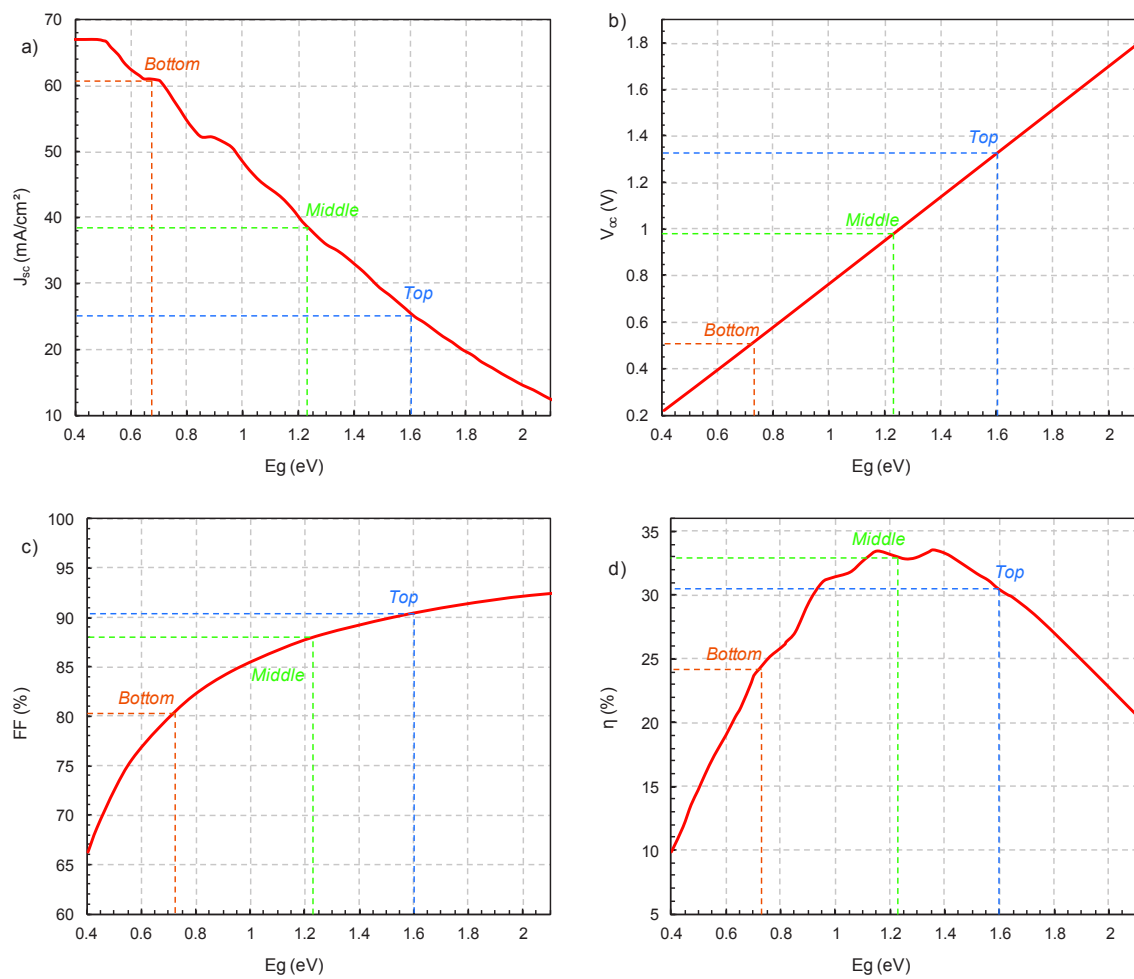


Figure 4.29 : Limites théorique du modèle de Shockley-Queisser SQ a) de la densité de courant de court-circuit J_{sc} , b) de la tension en circuit ouvert V_{oc} , c) du facteur de forme FF et d) du rendement η en fonction de l'énergie de gap.

Le calcul du rapport entre la valeur expérimentale et la valeur théorique issue du modèle SQ nous permet de quantifier l'écart à l'idéalité de chaque paramètre de la cellule et, ainsi, de déterminer les paramètres les plus pénalisants pour le rendement de conversion. Pour cela, nous

avons défini un facteur de performance ($\check{R}V_{oc}$, $\check{R}J_{sc}$, $\check{R}FF$ et $\check{R}\eta$) déterminé comme le rapport entre la valeur expérimentale et la valeur limite théorique issue du modèle SQ. A titre d'exemple,

$$\check{R}V_{oc} = \frac{V_{oc}^{exp}}{V_{oc}^{th}}, \text{ avec } V_{oc}^{exp} \text{ la valeur de la tension en circuit ouvert mesurée expérimentalement et}$$

V_{oc}^{th} la valeur de la tension en circuit ouvert théorique maximale du modèle SQ.

Tableau 4.5 : Récapitulatif des valeurs de densité de courant J_{sc} , de tension V_{oc} , de facteur de forme FF , de rendement η , de résistance de court-circuit R_{sc} et de résistance en circuit ouvert R_{oc} extraites des mesures $J(V)$. Les valeurs théoriques de J_{sc} , V_{oc} , FF , et η sont également présentés, ainsi que le facteur de performance associé à ces paramètres.

		Bottom	Middle	Top
J_{sc}	J_{sc}^{exp} (mA/cm ²)	21,9	20,8	5,3
	J_{sc}^{th} (mA/cm ²)	60	39	25
	$\check{R}J_{sc}$	0,37	0,53	0,21
V_{oc}	V_{oc}^{exp} (mV)	256	477	798
	V_{oc}^{th} (mV)	500	1 000	1 320
	$\check{R}V_{oc}$	0,51	0,48	0,60
FF	FF^{exp} (%)	55,1	43,3	51
	FF^{th} (%)	80,3	87,8	90,4
	$\check{R}FF$	0,69	0,49	0,56
η	η^{exp} (%)	2,8	4,3	2,1
	η^{th} (%)	24	33	30,5
	$\check{R}\eta$	0,12	0,13	0,07
R_{sc} ($\Omega.cm^2$)		67	120	600
R_{oc} ($\Omega.cm^2$)		2,1	6,2	17,9

Le Tableau 4.5 résume les valeurs de J_{sc} , V_{oc} , FF et η théoriques et expérimentales issues des mesures sur les cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* ainsi que les facteurs de performance calculés. Les résistances de court-circuit R_{sc} et en circuit ouvert R_{oc} [16] sont extraites respectivement des tangentes en $J = 0$ et en $V = 0$ sur les Figures 4.28.a, b et c. Sur ce tableau, les facteurs les plus pénalisants sur les trois types de cellules sont mis en évidence (couleur grise).

Concernant les cellules *Bottom* et *Top*, les faibles rendements sont principalement dus aux faibles valeurs des densités de courant J_{sc} avec des facteurs de performance respectifs de 0,37 et 0,21.

Ces mauvais résultats peuvent avoir plusieurs origines telles que :

- des recombinaisons en surface (absence de passivation) ;
- des recombinaisons en volume (limitant la longueur de diffusion des porteurs minoritaires) ;
- des courants de fuite dans l'émetteur ou sur les flancs des mésas ;
- des pertes optiques dues à l'absence de couche antireflet et de texturation de surface ;
- des pertes électriques liées à des contacts métalliques non optimisés.

Concernant la résistance de court-circuit R_{sc} , on note que les meilleures valeurs ont été obtenues pour les structures sans méssa (*Middle* et *Top*) ce qui démontre la présence de forts courants de fuite localisés sur les flancs des mésas. Une amélioration possible consisterait à améliorer la qualité des flancs de gravure. Il a été démontré par Juang et al. [92] qu'une gravure humide avec une solution de HCl : H₂O : H₂O₂ (100 : 100 : 1) permet de limiter les courants de fuite sur les mésas.

Au sujet du $\tilde{R}_{J_{sc}}$, on ne peut pas conclure quant à l'influence de la présence de méssa ou d'une couche de SiO₂ (sur les cellules *Middle* et *Top*) sur ce paramètre.

À propos des résistances en circuit ouvert R_{oc} , les valeurs obtenues indiquent une bonne qualité de contact sur toutes les structures, avec une valeur particulièrement faible sur la structure *Bottom* (2,1 Ω.cm²). Cette valeur est inférieure à la valeur de la résistance obtenue par Juang et al. (4,3 Ω.cm²) [92].

Concernant la tension V_{oc} , il est difficile de tirer des conclusions sur la qualité des valeurs obtenues à cause des faibles valeurs des densités de courant J_{sc} .

Par ailleurs, nous remarquons que le facteur de forme est principalement impacté par le facteur de performance de la tension en circuit ouvert $\check{R}V_{oc}$. Une augmentation de la densité de courant J_{sc} induirait un accroissement de la tension V_{oc} . En effet, en considérant l'allure de la courbe similaire, un décalage vers le haut ou vers le bas entraîne logiquement une variation de la tension V_{oc} . Un autre paramètre qui permettrait d'accroître la valeur de V_{oc} est l'augmentation de la densité de courant de saturation J_s . On peut pour cela essayer de réduire les courants de fuite à travers la jonction et améliorer l'uniformité de circulation du courant, ce qui passe notamment par une diminution des résistivités de contact métal-semiconducteur.

En conclusion, le paramètre principal à améliorer sur nos structures est la densité de courant J_{sc} . A ce stade, nous ne pouvons définir la totalité des raisons expliquant les faibles valeurs obtenues. Cependant, les mesures de réponse spectrale présentées dans la section 4.2 ont permis de mettre en évidence des pistes pour améliorer ce paramètre.

4.3.2 Comparaison des paramètres électriques obtenus sous simulateur solaire continu, à intervalle de temps de 6 mois

Afin d'évaluer le vieillissement des cellules, nous présentons les caractérisations effectuées après six mois de stockage à l'air libre.

La Figure 4.30 présente une comparaison des caractéristiques $J(V)$ pour une cellule *Top* après fabrication (t_0) et six mois après ($t_0 + 6$ mois).

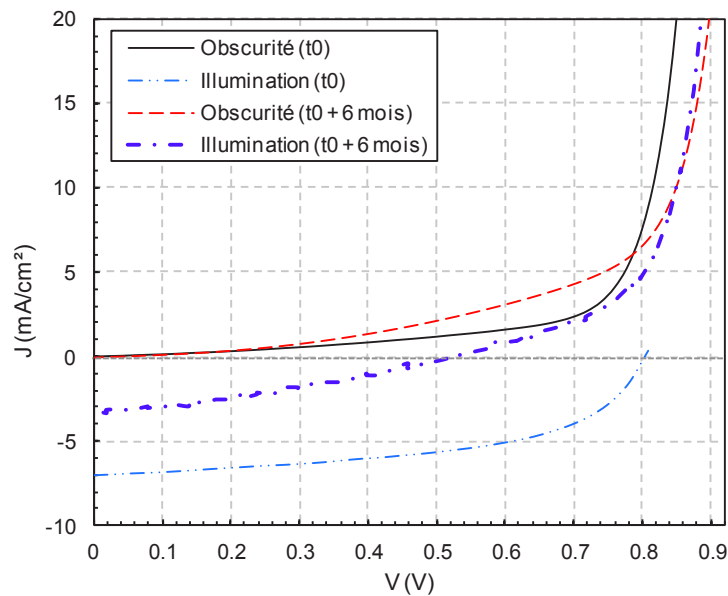


Figure 4.30 : Comparaison en régime générateur des caractéristiques $J(V)$ sous obscurité et sous illumination après 6 mois de stockage à l'air libre d'une cellule *Top*.

Nous constatons qu'après 6 mois de stockage, l'allure des courbes sous illumination et sous obscurité est déformée. Cette déformation impacte directement le FF et le V_{oc} passant respectivement de 53,8 % à 35,3 % et de 798 mV à 517 mV. Par ailleurs, le photocourant généré à $t_0 + 6$ mois est nettement plus faible (d'environ un facteur 2). Ces évolutions ont pour conséquence directe la chute du rendement de conversion de 2,2 % à 0,6 %.

Des mesures de même type à t_0 et $t_0 + 6$ mois ont été réalisées sur toutes nos cellules. Nous avons évalué les décalages en pourcentage comme, à titre d'exemple : $\Delta J_{sc} = \frac{J_{sc}^{t_0} - J_{sc}^{t_0+6\text{ mois}}}{J_{sc}^{t_0}}$, avec

$J_{sc}^{t_0}$ la densité de courant de court-circuit à l'instant t_0 et $J_{sc}^{t_0+6\text{ mois}}$ la densité de courant de court-circuit six mois plus tard. Le Tableau 4.6 présente l'évolution de chacun de ces paramètres.

Tableau 4.6 : Récapitulatif de l'évolution des paramètres à six mois d'intervalle sur le même simulateur solaire à 1 000 W/m². Le signe « - » correspond à une dégradation du paramètre extrait par rapport à la première mesure.

		ΔJ_{sc} (%)	ΔV_{oc} (%)	$\Delta \eta$ (%)
	B02	-10,7	-3,6	-4,2
	B05	-20,8	-4,4	-18,6
Bottom	B06	-5,2	4,4	-0,8
	B10	-13,0	-4,3	-9,3
	B11	-10,1	-35,0	-53,1
	M08	-20,7	-7,7	-28,9
	M10	-8,2	-2,0	-3,9
Middle	M11	-11,6	-2,2	-5,1
	M12	-12,6	-2,1	-9,5
	M14	-11,8	-6,3	-21,2
	M16	-3,7	-4,2	-9,9
	T01	-15,2	-10,9	-27,1
Top	T09	-39,8	-35,1	-73,0

Globalement, nous constatons que l'ensemble des paramètres se sont dégradés. Les plus fortes dégradations sont observées sur les densités de courant de court-circuit J_{sc} avec une diminution pouvant aller jusqu'à 40 %. Nous constatons que la dégradation des cellules est d'autant plus importante que la composition en aluminium est forte, avec un maximum de dégradation pour la structure *Top* avec une perte de rendement de 73 %. Bien que dommageable, cette évolution est logique compte tenu de l'oxydation proportionnelle à la teneur en aluminium des couches (quaternaire AlGaAsSb) au contact de l'air. Le dépôt d'une couche antireflet (ou de protection maîtrisée) devrait permettre de se prévenir de cet effet.

4.3.3 Caractérisation en conditions réelles (PROMES, Odeillo)

Nous allons maintenant passer à la caractérisation des cellules sous illumination en conditions réelles d'exposition au flux solaire. Nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus sous simulateur présentés au paragraphe précédent.

4.3.3.1 Principe

Pour la caractérisation en conditions réelles, la cellule solaire à caractériser est placée sur un suiveur solaire 2 axes (Figure 4.31) qui permet de la maintenir en permanence perpendiculaire au rayonnement solaire direct. La caractéristique $I(V)$ de la cellule est obtenue en utilisant un sourcemètre (*Keithley*). Afin de normaliser les mesures à $1\ 000\ \text{W/m}^2$, nous enregistrons toutes les secondes l'intensité du rayonnement solaire direct (DNI). Lors de la présente campagne de mesures, la température était de $22\ ^\circ\text{C}$, avec un taux d'humidité de 42 %.

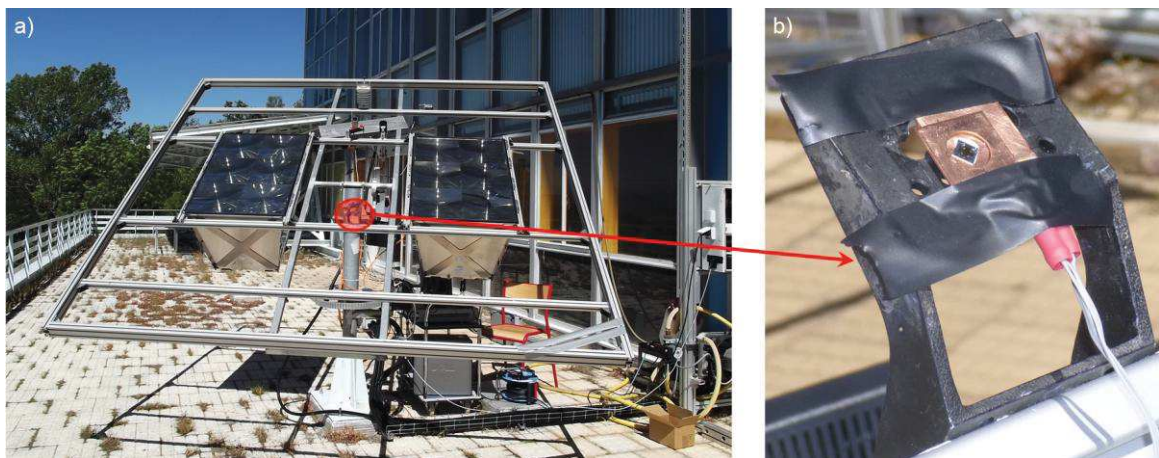


Figure 4.31 : a) Photographies d'une cellule photovoltaïque sur suiveur solaire 2 axes à Odeillo. b) Agrandissement de la cellule sur suiveur solaire 2 axes.

4.3.3.2 Présentation des résultats

Les caractéristiques $J(V)$ des cellules (*Bottom*, *Middle*, et *Top*) sont présentées sur la Figure 4.32.

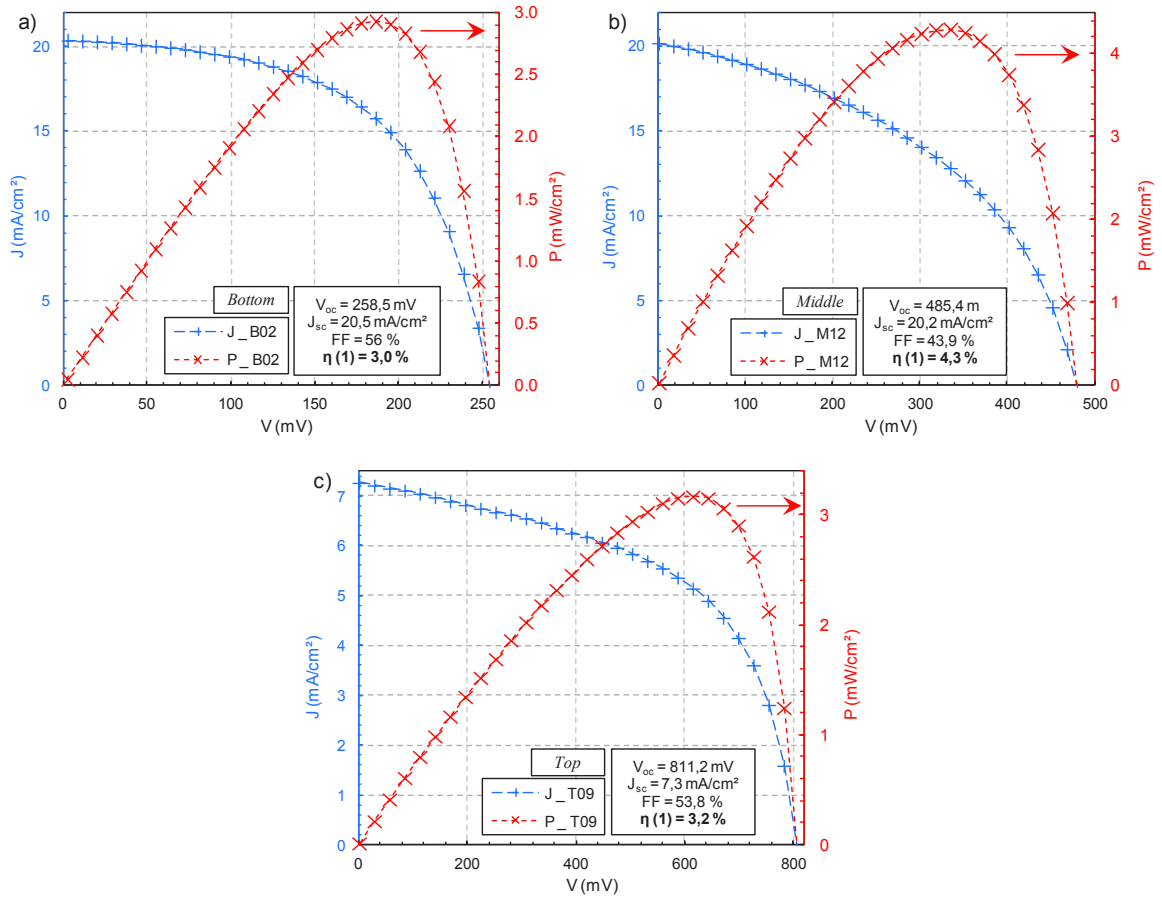


Figure 4.32 : Caractéristiques de densité de courant et de puissance en fonction de la tension des cellules photovoltaïque pour a) une cellule Bottom, b) une cellule Middle et c) une cellule Top.

Nous avons extrait les paramètres J_{sc} , V_{oc} , FF et η à partir des Figures 4.31. a, b et c des cellules Bottom, Middle et Top. Ces valeurs sont comparées aux valeurs obtenues sous simulateur solaire dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Comparaison des valeurs extraites à partir des caractéristiques $J(V)$ en conditions réelles et sous simulateur solaire.

		Bottom B02	Middle M12	Top 09
V_{oc} (mV)	Simulateur solaire	256	477	798
	Conditions réelles	258	485	811
FF (%)	Simulateur solaire	55,1	43,3	51
	Conditions réelles	56	43,9	53,8
J_{sc} (mA/cm²)	Simulateur solaire	21,9	20,8	5,3
	Conditions réelles	20,5	20,2	7,3
η (%)	Simulateur solaire	2,8	4,3	2,1
	Conditions réelles	3,0	4,3	3,2

Comme nous pouvons le voir sur le Tableau 4.7, les résultats obtenus en conditions réelles sont très proches des mesures obtenues avec le simulateur solaire. Cependant, la cellule *Top* a un rendement supérieur en conditions réelles. Cette augmentation de rendement η est liée à la densité de courant J_{sc} , qui, en conditions réelles, s'améliore de 37 % par rapport à celle mesurée sur simulateur solaire. Ce résultat peut s'expliquer par la différence entre les spectres d'irradiance d'une lampe xénon et du soleil en conditions réelles (Figure 4.33). Nous constatons une différence notable pour les courtes longueurs d'ondes (400-800 nm) où le spectre du soleil à Odeillo présente une irradiance plus importante. Ceci a un impact direct sur le courant produit par la cellule *Top* qui a une énergie de gap de 1,6 eV, soit 775 nm

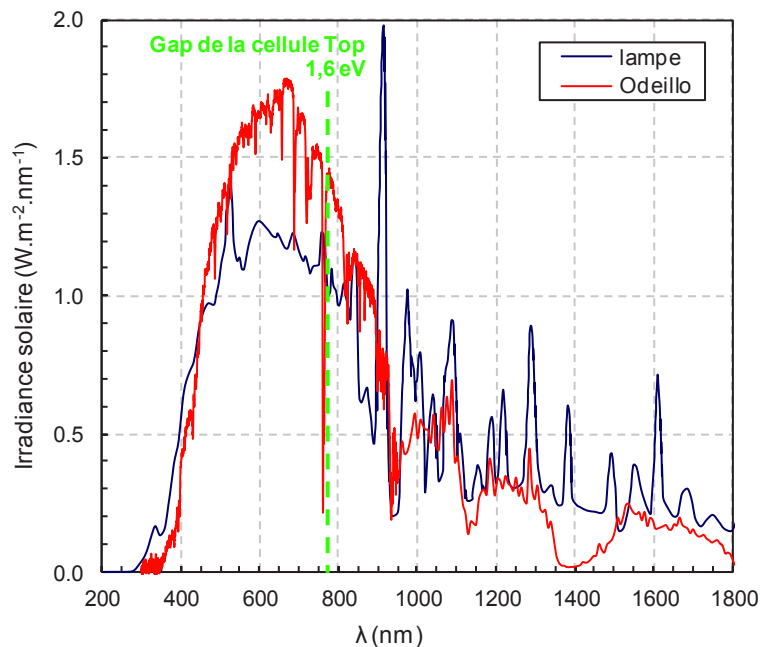


Figure 4.33 : Comparaison des spectres solaires mesuré à Odeillo et d'une lampe xénon avec un filtre AM1.5 [93].

Dans le cas d'une cellule multi-jonctions, les tensions V_{oc} de chacune des sous-cellules connectées en série s'additionnent et la densité de courant de court-circuit J_{sc} est imposée par la sous-cellule ayant la plus faible densité de courant J_{sc} . Si nos trois cellules étaient en série, dans le cas de jonctions tunnels parfaites, nous aurions obtenu une tension V_{oc} de 1,56 V et une densité de courant J_{sc} de 7,3 mA/cm². Avec un facteur de forme de 56 % (cellule *Bottom*), le rendement de conversion serait donc de 6,4 % à 1 000 W/m².

Conclusion

Ces premiers résultats sont très encourageants, s'agissant d'un premier essai de fabrication. Pour ce qui est des cellules *Bottom* en GaSb, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de rendement de conversion à un soleil. Concernant les cellules *Middle* et *Top* à base de quaternaires AlGaAsSb, les résultats obtenus constituent une première pour une utilisation photovoltaïque, en dehors des applications thermo-photovoltaïques.

Nous avons dans un premier temps constaté une amélioration de la résistance série R_s et une légère dégradation de la résistance shunt R_{sh} entre les mesures sous obscurité et sous illumination. Cette diminution de la résistance R_{sh} peut s'expliquer par une augmentation des activations des pièges d'où une circulation non-uniforme du courant et des courants de fuite à travers la jonction PN.

Sous illumination, afin de quantifier l'écart à l'idéalité de chaque paramètre (V_{oc} , J_{sc} , FF et η), nous avons défini un facteur de performance $(\frac{V_{oc}^{exp}}{V_{oc}^{th}})$. Nous en avons conclu que le paramètre principal à améliorer sur nos cellules est la densité de courant de court-circuit J_{sc} . Il faut donc diminuer les recombinaisons de surface et en volume, les courants de fuite dans l'émetteur ou sur les flancs des mésas, les pertes optiques (texturisation et couche antireflet) et les pertes électriques (optimisation des contacts métalliques).

Nous avons également évalué le vieillissement des cellules après six mois de stockage à l'air libre. Les plus fortes dégradations sont observées sur les densités de courant de court-circuit. Nous constatons que la dégradation des cellules est d'autant plus importante que la composition en aluminium est forte, avec un maximum de dégradation pour la structure *Top* avec une perte de rendement de 73 %.

Enfin, nous avons comparé les mesures effectuées sous simulateur solaire et en conditions réelles. Les valeurs obtenues sont très proches hormis pour la densité de courant de court-circuit

J_{sc} de la cellule *Top* qui s'améliore en conditions réelles. Cette augmentation de la densité de courant J_{sc} pour la cellule *Top* (1,6 eV, soit 775 nm) vient de la différence notable pour les courtes longueurs d'ondes (400-800 nm) où le spectre du soleil à Odeillo présente une irradiance plus importante que celui d'une lampe xénon.

Maintenant que nous avons exposé les résultats sous illumination à un soleil, nous allons observer l'évolution de ces différents paramètres sous concentration de flux solaire en conditions réelles en utilisant les concentrateurs disponibles au laboratoire PROMES à Odeillo.

4.4 Caractérisation sous concentration solaire en conditions réelles

Nous venons de résumer les résultats de caractérisation de nos cellules sous illumination à 1 soleil ($1\,000\text{ W/m}^2$), nous allons maintenant présenter et discuter des mesures des caractéristiques $J(V)$ de ces mêmes échantillons sous rayonnement solaire concentré. Dans cette partie, on parlera de faibles concentrations solaires pour des valeurs inférieures à 250 soleils, de moyennes concentrations pour des valeurs allant de 250 à 750 soleils et de fortes concentrations pour des valeurs supérieures à 750 soleils. Soulignons toutefois que la terminologie choisie ici n'est pas nécessairement « standard ». Le symbole « χ » correspond à la concentration solaire normalisée à $1\,000\text{ W/m}^2$ par rapport à la référence ASTM AM1.5 (voir Figure 1.3).

4.4.1 Principe des caractérisations sous concentration

4.4.1.1 Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est situé au 6^{ème} étage du four solaire d'Odeillo. Il permet de caractériser les cellules sous concentration du rayonnement solaire réel via un système à double réflexion. Il est composé d'un héliostat de forme carrée (situé en terrasse au 1^{er} étage du bâtiment) qui suit la trajectoire du soleil avec précision et réfléchit le rayonnement solaire direct reçu sur un miroir parabolique vertical fixe de 2 mètres de diamètre situé à l'intérieur du bâtiment au sixième étage (voir Figure 4.34)

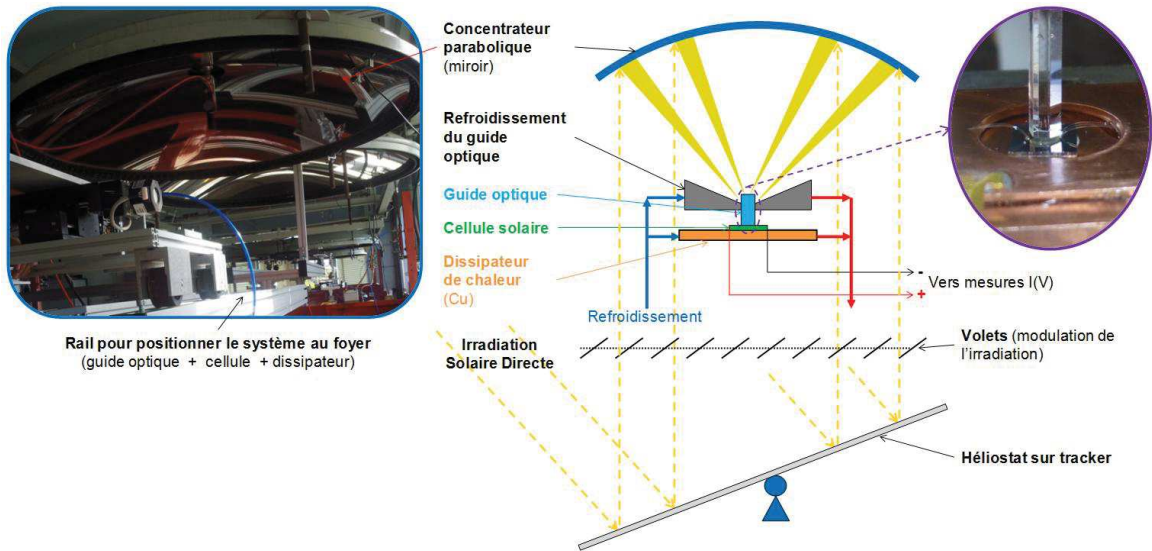


Figure 4.34 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de cellules photovoltaïques (sous concentration du rayonnement solaire réel) après double réflexion. La photographie de droite est un zoom sur une cellule CPV munie d'un guide optique

Deux types de guides optiques ont été utilisés, un guide cylindrique de surface $0,0314 \text{ cm}^2$ et l'autre hexagonal de $0,0406 \text{ cm}^2$ de surface. Le guide optique est placé au point focal du miroir parabolique ; il assure l'homogénéisation de la répartition de la lumière concentrée sur la surface de la cellule. La surface de la tache focale (d'environ 1 cm de diamètre) est supérieure à celle du guide optique. Ce dernier est placé au centre d'un masque refroidi ajouré qui remplit une double fonction: protéger l'échantillon du rayonnement indésirable (qui ne pénètre pas dans le guide optique) et assurer le positionnement correct du guide avec son support.

La cellule photovoltaïque est placée sur un dissipateur thermique en cuivre de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, qui est lui-même placé sur un système de refroidissement actif. L'intensité de la lumière concentrée est ajustée à l'aide de lames de carbone mobiles (volets obturateurs orientables) placés entre l'héliostat et le miroir parabolique. Le schéma et les photographies de l'installation sont représentés sur les Figures 4.34 et 4.35.



Figure 4.35 : Photographies a) des volets orientables ; b) du boîtier de commande des volets ; c) du système de refroidissement ; d) du boîtier de gestion du positionnement des cellules au foyer de la parabole.

Les photographies de la Figure 4.35 montrent quelques-uns des composants du système de concentration, à savoir :

- a) les volets obturateurs orientables avec des lames de carbone ;
- b) le boîtier de commande de gestion des volets avec une molette de réglage de l'ouverture (le % d'ouverture s'affiche sur le petit écran numérique) ;
- c) le circuit d'eau de refroidissement (température de l'ordre de 12 °C) dont l'utilisation est nécessaire en raison de la densité de puissance élevée au foyer. Les éléments directement refroidis sont le masque du guide optique et le diffuseur thermique sur lequel est montée la cellule ;
- d) le système de positionnement de l'échantillon testé. Celui-ci est fixé sur un chariot qu'on déplace horizontalement sur des rails et verticalement à l'aide d'un petit vérin hydraulique afin de placer la cellule précisément au point focal de la parabole.

4.4.1.2 Détermination de la concentration solaire

L'irradiation solaire directe normale (*DNI*) est mesurée en permanence à l'aide d'un Pyréliomètre *Kipp & Zonen CHP-1*. Le spectre du rayonnement à la sortie du système de

concentration est mesuré au moyen d'un spectroradiomètre (*Ocean Optics HR4000 / NIR256-2.5*) qui couvre la gamme de longueur d'onde 300 à 2 400 nm. La puissance solaire reçue par la cellule est déterminée à la sortie du guide optique au moyen d'une tête thermique couplée à un puissancemètre Ophir (*30 A-VI*) insensible aux variations du spectre de la lumière du soleil.

La concentration solaire sur la cellule est obtenue à partir de la densité d'énergie solaire à la sortie du guide optique (mesurée au puissancemètre) qui est exprimée en unités de "soleils χ ". La calibration du système de concentration est effectuée avant la mesure de la caractéristique courant-tension de la cellule. Elle consiste à enregistrer au préalable la puissance solaire à la sortie du guide optique pour différentes ouvertures (inclinaisons) des volets pendant l'enregistrement du DNI en simultané. Un angle d'orientation des volets de 0° correspond aux volets fermés et un angle de 90° correspond à une ouverture maximale des volets (100 %). L'utilisation de la calibration permet de connaître la puissance reçue par la cellule pour une ouverture sélectionnée des pales des volets, en tenant compte des variations du DNI.

La calibration de la concentration solaire en fonction de l'orientation des volets est représentée sur la Figure 4.36 et est calculée à l'aide de l'équation (4.13) :

$$\text{Concentration solaire (W/m}^2\text{)} = \frac{P_{p-m} \text{ (W)}}{S_{cel} \text{ (m}^2\text{)}} \frac{DNI_{p_{inc}^{AM1.5D}} \text{ (W/m}^2\text{)}}{DNI_{p-m} \text{ (W/m}^2\text{)}} \quad (4.13)$$

Avec P_{p-m} la puissance mesurée au puissancemètre, $DNI_{p_{inc}^{AM1.5D}}$ l'irradiance solaire AM1.5G correspondant à $1\,000 \text{ W/m}^2$ et DNI_{p-m} l'irradiance solaire au moment de la mesure au puissancemètre.

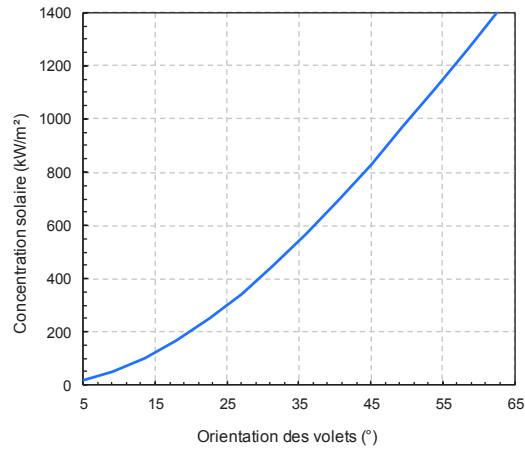


Figure 4.36 : Exemple de courbe de calibration de la concentration solaire en fonction de l'orientation des volets.

4.4.2 Résultats

La Figure 4.37 présente les caractéristiques $J(V)$ des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* sous différentes concentrations solaires.

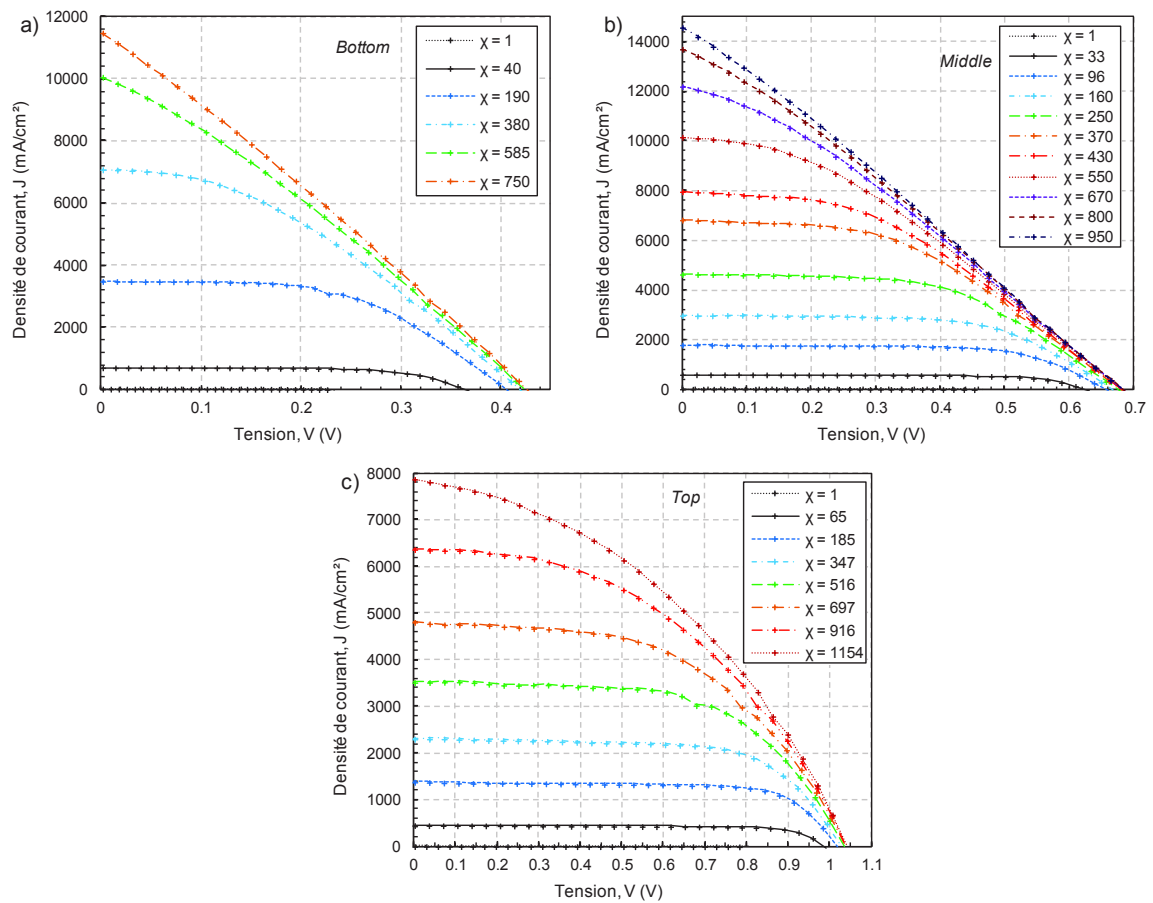


Figure 4.37 : Caractéristiques $J(V)$ sous différentes concentrations solaires χ : a) cellule Bottom B10, b) cellule Middle M10 et c) cellule Top T09.

Sur les courbes des Figures 4.36 a, b et c, l'augmentation de la concentration solaire fait apparaître clairement l'élévation de la densité de courant J_{sc} et celle de la tension V_{oc} . Les fortes concentrations font également apparaître une dégradation de la caractéristique $J(V)$ signe d'une diminution du facteur de forme FF . Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à l'évolution en fonction de la concentration solaire de chaque paramètre photovoltaïque (J_{sc} , V_{oc} , FF et rendement η) extrait de ces courbes.

4.4.2.1 Evolution de la densité de courant de court-circuit J_{sc} en fonction de la concentration solaire

L'évolution de la densité de courant de court-circuit des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* en fonction du facteur de concentration du flux solaire est représentée sur la Figure 4.38.

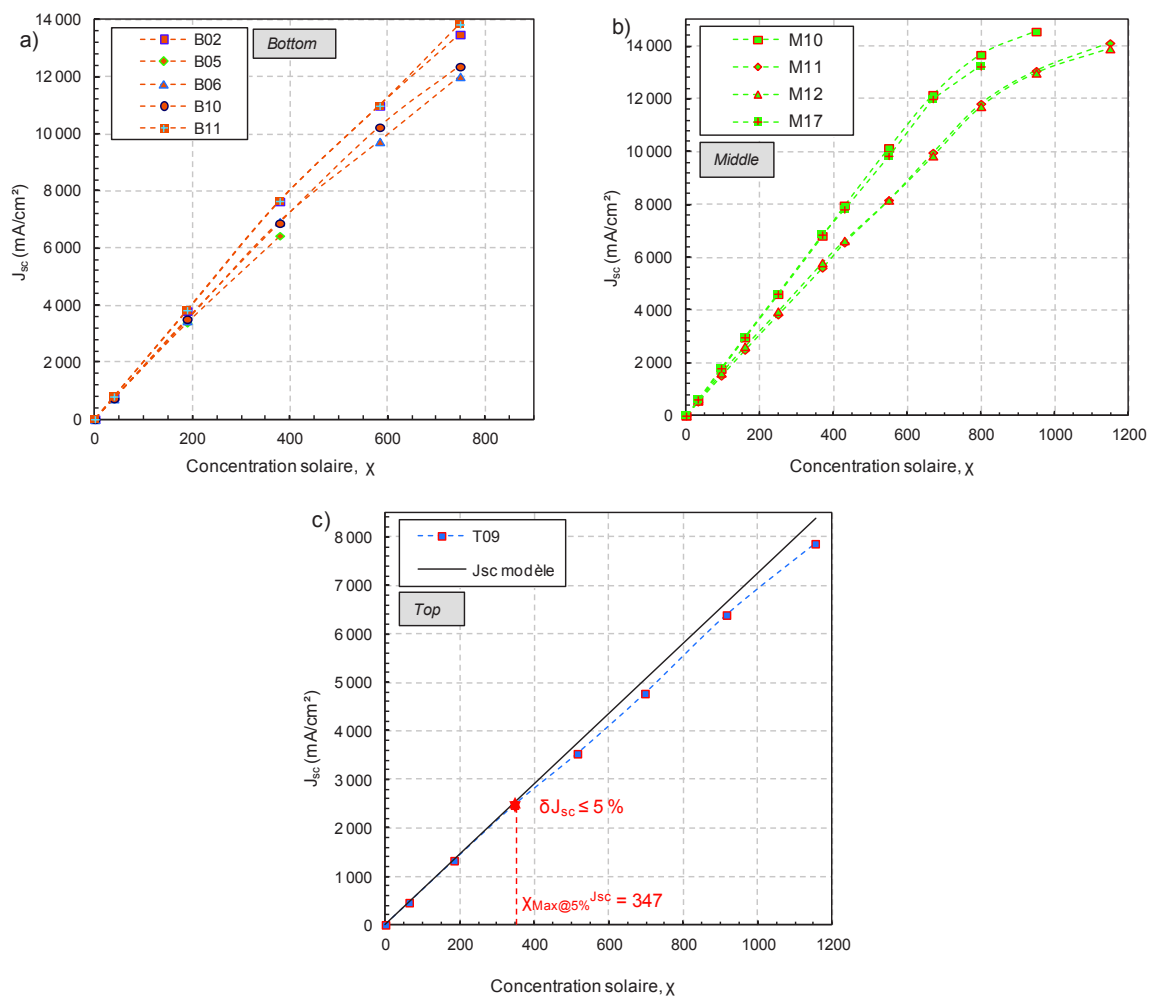


Figure 4.38 : Densité de courant de court-circuit des cellules CPV en fonction du facteur de concentration solaire pour les cellules a) *Bottom*, b) *Middle* et c) *Top*.

Sur la Figure 4.38.c (cellule *Top*) est également tracé, à titre d'exemple, le modèle de la variation de densité de courant de court-circuit suivant l'équation (4.14) avec $J_{sc}(I)$ la valeur mesurée en conditions réelles à un soleil.

$$J_{sc}(\chi) = \chi \cdot J_{sc}(1) \quad (4.14)$$

Avec $J_{sc}^{Top}(1) = 7,3 \text{ mA/cm}^2$ la densité de courant de court-circuit mesurée en conditions réelles à un soleil pour la cellule *Top*.

Les résultats expérimentaux s'écartent de ce régime linéaire à mesure que la concentration augmente. Cette seule information ne nous permet pas d'expliquer la (ou les) cause(s) de cette dégradation. Il nous faut également évaluer les évolutions de la tension V_{oc} , du facteur de forme FF et du rendement de conversion η afin de déterminer si l'influence de l'un de ces paramètres est prépondérante.

Afin d'évaluer l'évolution des paramètres (J_{sc} et V_{oc}) de nos cellules sous concentration solaire, nous définissons un facteur de mérite pour la densité de courant de court-circuit δJ_{sc} , par l'équation (4.15) :

$$\delta J_{sc}(\chi) = \frac{J_{sc}^{modèle}(\chi) - J_{sc}^{mesurée}(\chi)}{J_{sc}^{modèle}(\chi)} \quad (4.15)$$

A partir de ce facteur, nous déterminons la valeur maximale de concentration solaire ($\chi_{Max@5\%}^{J_{sc}}$) pour laquelle le paramètre correspondant s'écarte de 5 % de sa valeur issue du modèle.

A titre d'exemple, le résultat pour la cellule *Top* T09 concernant δJ_{sc} est présenté sur la Figure 4.38.c.

4.4.2.2 Evolution de la tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la concentration solaire

L'évolution de la tension en circuit-ouvert des cellules photovoltaïques *Bottom*, *Middle* et *Top* en fonction du facteur de concentration du flux solaire est présentée sur la Figure 4.39.

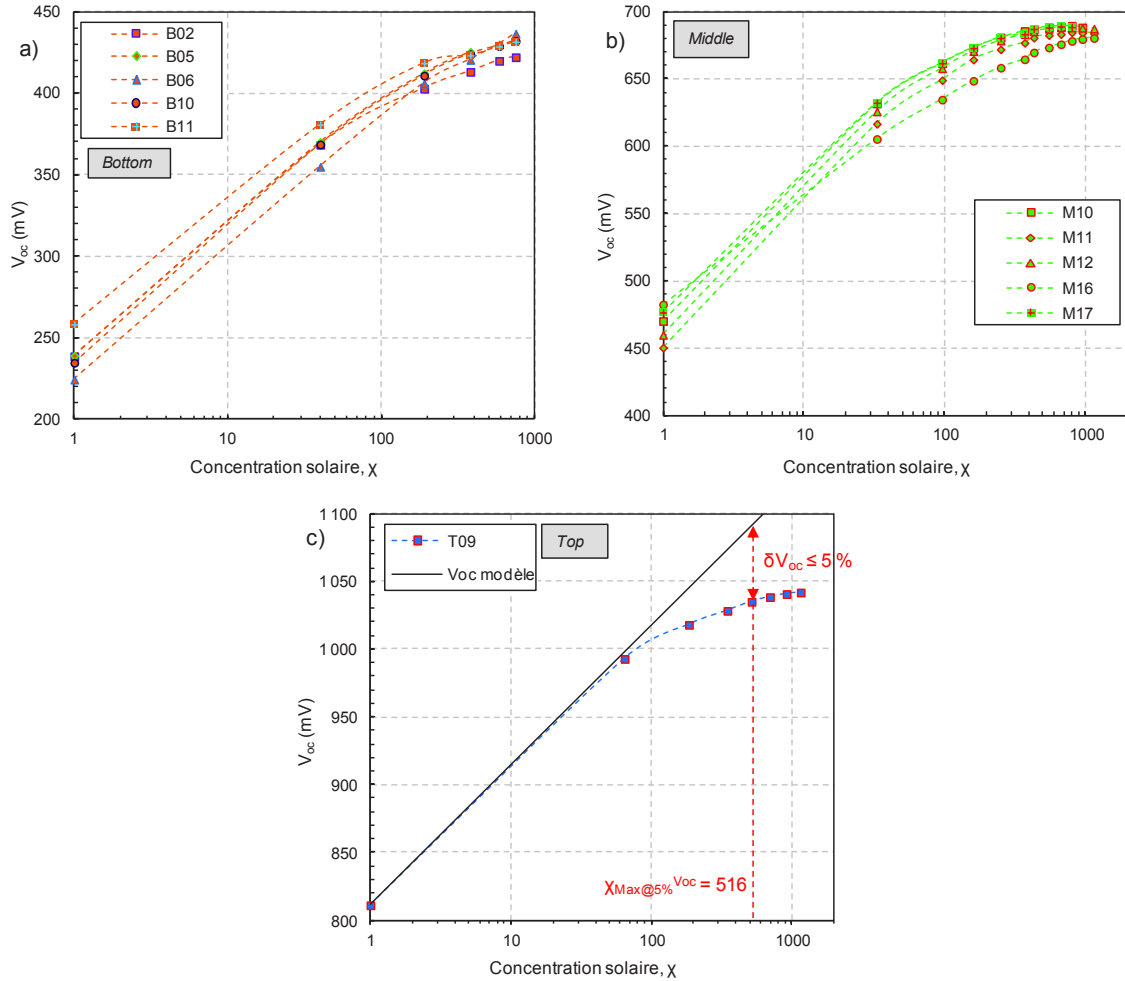


Figure 4.39 : Tension en circuit ouvert des cellules CPV en fonction du facteur de concentration a) Bottom, b) Middle et c) Top.

Le modèle théorique de $V_{oc}(\chi)$ représenté sur la Figure 4.39.c est obtenu à partir des équations de Shockley [3, 5] (4.14) et (4.16) :

$$V_{oc}(\chi) = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}(\chi)}{J_0} + 1 \right) \quad (4.16)$$

Avec J_0 le courant de saturation de la diode tel que $\frac{\chi J_{sc}(1)}{J_0} \gg 1$.

On obtient donc :

$$V_{oc}(\chi) = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}(1)}{J_0}\right) + \frac{nkT}{q} \ln(\chi) \quad (4.17)$$

Soit

$$V_{oc}(\chi) = V_{oc}(1) + \frac{nkT}{q} \ln(\chi) \quad (4.18)$$

Où la variation de la tension en circuit ouvert établie par Singh et al. [94], et pour des températures comprises entre 273K et 523K à 1 soleil peut s'écrire :

$$\frac{dV_{oc}(1)}{dT} = \left(\frac{V_{oc}}{T}\right) + \frac{kT/q}{J_{sc}} \frac{dJ_{sc}}{dT} - \left(\frac{3nkT/q}{T} + \frac{E_g(0)}{T} + \frac{\alpha T}{(T + \beta^2)}\right) \quad (4.19)$$

Avec $E_g(0)$ l'énergie de gap à 0 K, α et β les coefficients de température des matériaux (respectivement en eV/K et en K), k la constante de Boltzmann, T la température de la jonction PN, q la charge élémentaire et n le facteur d'idéalité.

Nous constatons sur la Figure 4.39.c que la tension V_{oc} suit l'équation (4.18) pour les faibles concentrations puis s'en écarte pour les plus fortes concentrations. Il apparaît clairement que la tension V_{oc} n'évolue pas de manière logarithmique en fonction de la concentration solaire comme le prédit l'équation (4.18).

Ce comportement est couramment observé sur les cellules à concentration solaire et est classiquement attribué à l'élévation de la température des cellules qui affecte fortement $V_{oc}(I)$

[95] (voir équation (4.19)). L'échauffement est aggravé par les résistances d'accès qui, en présence de fort courant, induisent des pertes par effet Joule.

De la même façon que précédemment, nous définissons la valeur $\chi_{Max@5\%}^{V_{oc}}$ pour laquelle l'écart entre la valeur théorique et celle mesurée est de 5 %.

A titre d'exemple, le résultat pour la cellule *Top* T09 concernant δV_{oc} est présenté sur la Figure 4.39.c.

4.4.2.3 Evolution du rendement de conversion η en fonction de la concentration solaire

L'évolution du rendement de conversion des cellules photovoltaïques *Bottom*, *Middle* et *Top* en fonction du facteur de concentration du flux solaire est représentée sur les Figures 4.40. La Figure 4.40.d compare les rendements des meilleures cellules sous concentration des trois types de cellules.

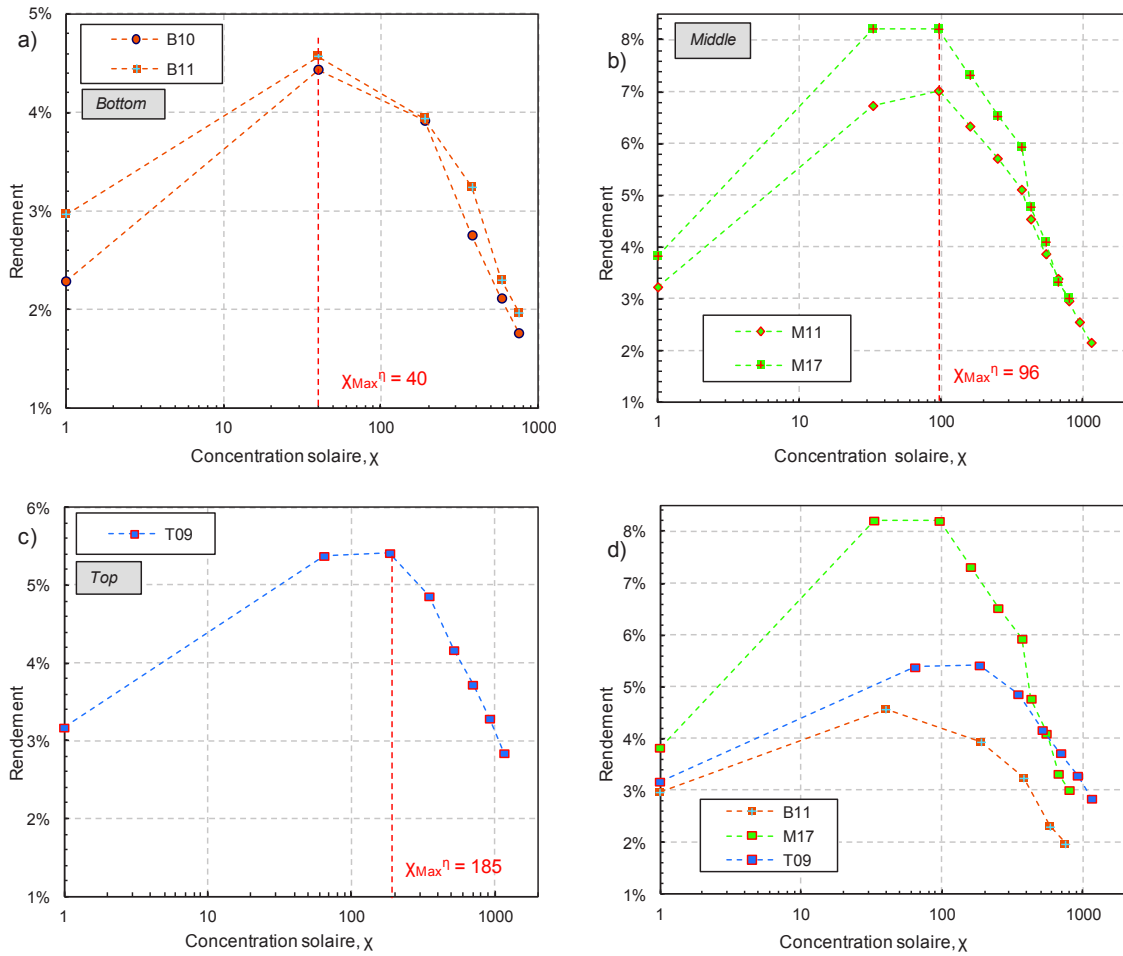


Figure 4.40 : Rendement de conversion des cellules CPV en fonction du facteur de concentration a) Bottom, b) Middle et c) Top ; d) comparaison des rendements de conversion en fonction de la concentration solaire pour les meilleures cellules Middle, Bottom et Top.

Le rendement de conversion $\eta(\chi)$ augmente avant de chuter assez brutalement. Les meilleurs rendements de conversion obtenus pour les cellules *Bottom* (M10), *Middle* (M10) et *Top* (T09) sont respectivement de 4,6 % ($\chi = 40$), 8,2 % ($\chi = 96$) et 5,4 % ($\chi = 185$).

χ_{Max}^{η} est défini comme la concentration solaire associée au rendement maximal obtenu expérimentalement (Figure 4.40). Les $\chi_{Max@5\%}$ relatifs à J_{sc} , V_{oc} , ainsi que χ_{Max}^{η} pour les cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* sont résumés dans le Tableau 4.8. Sur ce tableau, nous avons grisé les facteurs qui imposent le $\chi_{Max@5\%}$ associé au rendement.

Tableau 4.8 : Concentrations solaires correspondant aux valeurs maximales des densités de courant de court-circuit, de tension en circuit ouvert et de rendement de conversion.

		$\chi_{\text{Max}@5\%}^{J_{sc}}$	$\chi_{\text{Max}@5\%}^{V_{oc}}$	χ_{Max}^{η}
	B02	380	40	40
	B05	40	190	40
Bottom	B06	380	380	40
	B10	380	190	40
	B11	380	190	40
	M10	670	96	96
	M11	430	160	96
Middle	M12	430	160	96
	M16	430	430	33
	M17	370	160	96
Top	T09	347	516	185

Nous pouvons conclure que la chute brutale du rendement sous concentration solaire n'est ni liée directement à la tension V_{oc} ni à la densité de courant J_{sc} . Cependant, dans la majorité des cas (hormis pour les cellules *Bottom* B05 et *Top* T09), nous constatons que le facteur le plus faible (entre le V_{oc} et le J_{sc}) est la tension V_{oc} .

L'écart entre la valeur théorique et mesurée de la tension V_{oc} sous concentration est liée à l'élévation de la température sous concentration solaire [3]. Cette augmentation de température dans une cellule photovoltaïque peut avoir deux origines :

- Les pertes liées à la thermalisation des porteurs chauds ayant une énergie supérieure à l'énergie du gap ; typiquement pour des cellules silicium, ces pertes sont égales à 33% de l'énergie totale absorbée [96]. Cette thermalisation sera d'autant plus importante, pour les courtes longueurs d'ondes, que le gap du matériau est petit [97]. Ce phénomène est donc prépondérant sur la cellule *Bottom*.
- L'échauffement par effet Joule : les pertes par effet Joule sont proportionnelles à $R_s I^2$ et donc augmentent avec le carré de la concentration. Cet échauffement est directement lié aux paramètres technologiques, en particulier la valeur de la résistance série R_s . Les pertes

par effet Joule se traduisent aussi par une chute du facteur de forme FF que nous verrons dans la section suivante.

Nous constatons sur la Figure 4.40.d que la chute de rendement sur la cellule *Top* se produit pour une plus forte concentration que pour la cellule *Middle* qui elle-même décroît pour une plus forte concentration que la cellule *Bottom*. Ces résultats mettent en évidence la présence de pertes par thermalisation.

Par ailleurs, le meilleur rendement pour des cellules GaSb a été publié en 2013 par Khvostikov et al. [98] avec 9,7 % à $\chi \approx 150$. Ce résultat a été obtenu à partir de caractérisations effectuées à l'aide d'un simulateur solaire, avec des systèmes de filtres dichroïques (GaAs ou $Al_{0,3}GaAs$), et intègrent sur gamme de longueurs d'ondes de 500 à 1 820 nm.

Dans ce travail, l'obtention d'un rendement de 5,7 % à $\chi = 40$ sur une cellule GaSb est un résultat très encourageant car obtenu en conditions réelles d'éclairement, sans filtre et en intégrant sur tout le spectre, ce qui à notre connaissance n'a jamais été réalisé.

Pour finir, le Tableau 4.8 permet de déterminer que ce n'est ni le J_{sc} , ni le V_{oc} qui limitent le rendement. Par conséquent, nous allons à présent nous intéresser au facteur de forme FF .

4.4.2.4 Evolution du facteur de forme FF en fonction de la concentration solaire

Les évolutions des rapports de forme des cellules photovoltaïques *Bottom*, *Middle* et *Top* en fonction de la concentration solaire sont représentées sur la Figure 4.41.

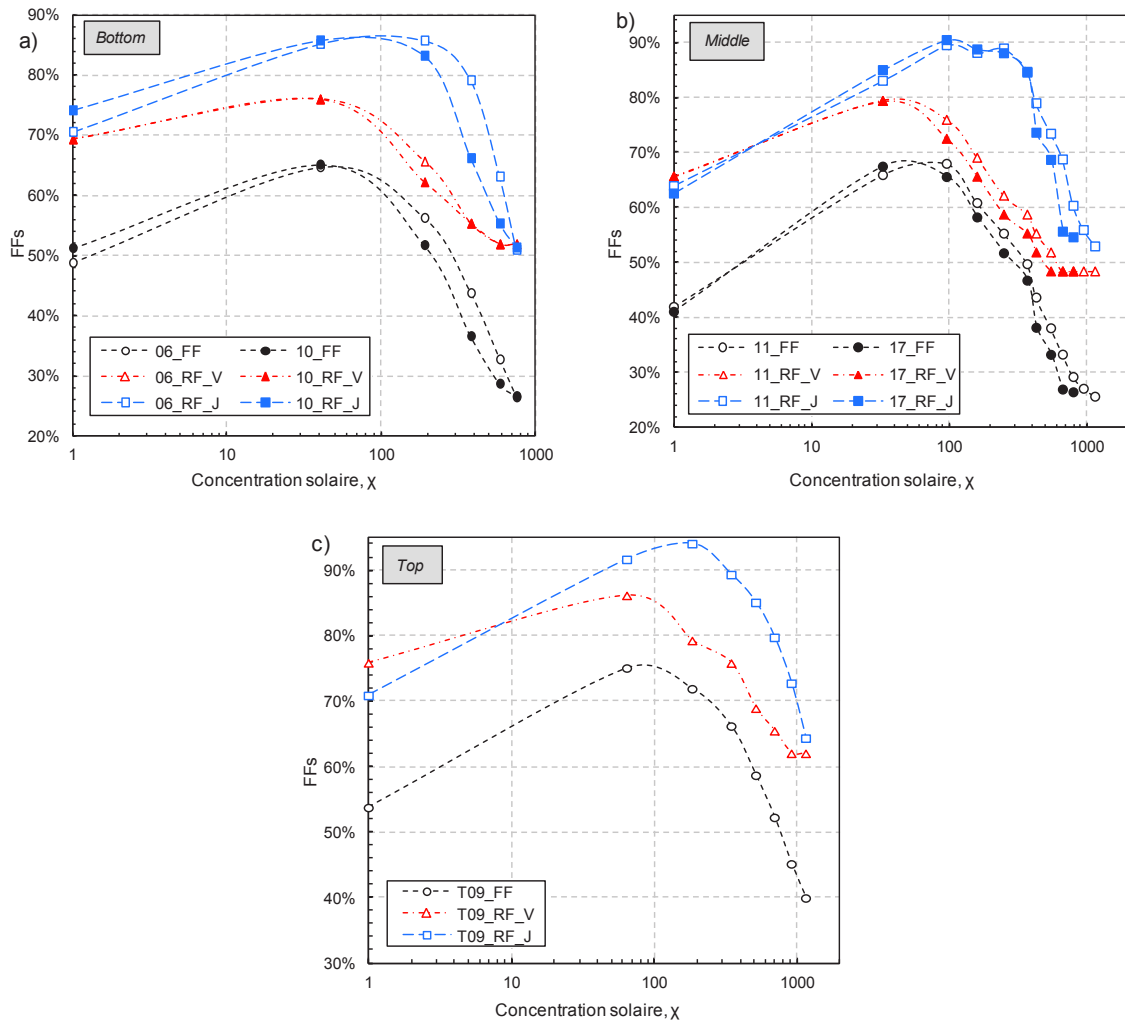


Figure 4.41 : Facteurs de forme, rapports de forme en tension et de densité de courant des cellules CPV en fonction du facteur de concentration des cellules a) Bottom, b) Middle et c) Top.

Le facteur de forme $FF(\chi)$ augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale, puis chute drastiquement. Les meilleurs facteurs de forme obtenus pour les cellules CPV *Bottom* (B10), *Middle* (M11) et *Top* (T09) sont respectivement de 65 % ($\chi = 40$), 67,9 % ($\chi = 96$) et 75,1 % ($\chi = 65$). Nous observons une amélioration du FF sous concentration par rapport à celui mesuré à 1 soleil 51 %, 41,9 % et 53,8 % (respectivement pour les cellules *Bottom* B10, *Middle* M11 et *Top* T09). Ces facteurs de forme sont à comparer à ceux mesurés sur les meilleures cellules quadruple-jonctions actuelles qui sont de l'ordre de 85,1 % à $\chi = 508$ [99].

Afin d'expliquer l'évolution du facteur de forme FF sous concentration, nous introduisons deux nouvelles quantités : le rapport de forme de tension (RF_V) et le rapport de forme de densité de courant (RF_J) qui sont calculés d'après les équations respectives (4.20) et (4.21) :

$$RF_V(\chi) = \frac{V_{max}(\chi)}{V_{oc}(\chi)} \quad (4.20)$$

$$RF_J(\chi) = \frac{J_{max}(\chi)}{J_{sc}(\chi)} \quad (4.21)$$

Avec $V_{max}(\chi)$ et $J_{max}(\chi)$ respectivement les tensions et les densités de courant associées à la puissance maximale pour une concentration χ . Le rapport de forme de tension $RF_V(\chi)$ est associé à la résistance série R_s pour une concentration χ et le rapport de forme de densité de courant $RF_J(\chi)$ est lié à la résistance shunt R_{sh} pour une concentration χ donnée.

Sur la Figure 4.41, les évolutions de RF_V et RF_J présentent la même allure que celle du facteur de forme. La comparaison de ces 3 rapports permet d'identifier le paramètre le plus limitant pour une montée en concentration. Pour les 3 cellules, nous constatons qu'il s'agit du rapport de forme de tension $RF_V(\chi)$ avec une décroissance à des concentrations en moyenne autour de $\chi = 50$, alors que pour RF_J , cette décroissance n'a lieu que pour des concentrations supérieures à $\chi = 100$. Par conséquent, l'élévation puis la chute brutale du facteur de forme s'explique par la variation de la résistance série sous concentration.

Sur les Figures 4.38 et 4.39, on voit que l'on s'écarte légèrement de l'idéalité, mais J_{sc} et V_{oc} augmentent toujours avec la concentration, tandis que le FF diminue très fortement. Par conséquent, c'est la chute de FF qui explique la chute de rendement lorsque χ augmente. Ceci est dû à l'effet de la résistance série qui entraîne des pertes Joule, ce qui est confirmé par l'évolution du rapport de forme en tension RF_V sous concentration χ .

Il est difficile de dire si la principale raison de l'échauffement d'une cellule sous concentration est due à l'augmentation du courant ou à la température imposée par le flux solaire concentré. Afin d'aller plus loin et d'essayer de déterminer lequel de ces deux facteurs d'échauffement est prépondérant, nous avons commencé deux études thermiques [100, 101]. Dans la première étude, nous avons fabriqué des échantillons pour les trois types de structures afin de mesurer la résistivité thermique des sous-cellules par la méthode 3ω . Les résultats obtenus ont été validés par simulation. Nous sommes donc en mesure de les incorporer dans un futur modèle de prédiction. Dans la seconde étude, nous avons conçu, fabriqué et testé un dispositif avec des thermistances en forme d'anneaux à sa surface qui permet de cartographier la température d'une surface exposée au rayonnement solaire concentré. Les résultats obtenus ont été validés avec succès par simulation pour des concentrations allant jusqu'à 2 000 soleils. La prochaine étape de ce travail sera de positionner les cellules sur le dispositif des thermistances. Nous serons alors en mesure d'évaluer l'influence de l'échauffement dû au courant des cellules sur le profil de température des thermistances.

Nous pouvons également noter que les cellules ont résisté aux fortes concentrations ($\chi > 1\,000$) et ne se sont pas dégradées prématurément à cause de la concentration solaire.

Conclusions

Nous avons caractérisé nos cellules (*Bottom*, *Middle* et *Top*) sous concentration solaire en conditions réelles. Nous avons constaté que la densité de courant de court-circuit ainsi que la tension en circuit ouvert augmentent avec la concentration. Nous avons défini des facteurs de mérite pour J_{sc} et V_{oc} ($\frac{J_{sc}^{modèle}(\chi) - J_{sc}^{mesurée}(\chi)}{J_{sc}^{modèle}(\chi)}$). Nous avons observé que les résultats expérimentaux s'écartent de leurs régimes respectifs linéaire et logarithmique. Après avoir défini la valeur

$\chi_{Max@5\%}$ relative à J_{sc} et V_{oc} , pour laquelle l'écart entre la valeur théorique et celle mesurée est de 5 %, nous avons constaté que le facteur de mérite le plus faible est celui de la tension V_{oc} .

Les rendements de conversion en fonction de la concentration pour les trois types de cellules augmentent avant de chuter brutalement. Les meilleurs rendements de conversion sont de 4,6 % à $\chi = 40$ pour la cellule *Bottom*, 8,2 % à $\chi = 96$ pour la cellule *Middle* et 5,4 % à $\chi = 185$ pour la cellule *Top*. Nous avons remarqué que ce n'est ni le J_{sc} , ni le V_{oc} qui limitent le rendement de conversion mais le facteur de forme FF . Pour expliquer l'évolution du facteur de forme, nous avons introduit les rapports de forme de tension $\frac{V_{max}(\chi)}{V_{oc}(\chi)}$ et de densité de courant $\frac{J_{max}(\chi)}{J_{sc}(\chi)}$. Pour les trois cellules, le paramètre le plus limitant est celui lié à la résistance série R_s , avec une décroissance du rapport de forme en tension pour de plus faibles concentrations que pour le rapport de forme en densité de courant. La chute brutale du rendement est due à la diminution du rapport de forme en tension sous concentration. Nous avons également constaté que les cellules à plus grandes énergies de gap atteignent des valeurs de concentration plus importantes, mettant en évidence la présence de pertes par thermalisation.

Les cellules ont résisté aux tests sous fortes concentrations en conditions réelles et ne se sont pas dégradées, ce qui est encourageant pour la suite de notre étude.

Conclusion générale et perspectives

L'intérêt principal de la filière antimoniure pour le photovoltaïque réside dans la possibilité d'obtenir, en accord de maille sur substrat GaSb, des couches semi-conductrices avec une très grande variété de gaps de 726 meV à 1,64 eV. Des simulations réalisées au laboratoire, basées sur le modèle « Detailed Balance », ont montré qu'il était théoriquement possible d'obtenir des rendements de conversion de 45% à un soleil et de 50 % 1 000 soleils à partir de cellules comportant seulement 3 jonctions d'énergies de gap 0,726 eV, 1,22 eV et 1,64 eV

Dans le cadre de cette thèse, nous avons évalué le potentiel des semi-conducteurs de la famille III-Sb pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire concentrée. Nos travaux se sont focalisés sur deux aspects : i) la fabrication de trois types de cellules possédant les gaps d'intérêt déterminés par modélisation (0,726 eV, 1,22 eV et 1,64 eV) qui constitueront la future cellule triple-jonctions, ii) leur caractérisation (électrique, optoélectronique et sous illumination à un soleil et sous concentration). L'ensemble du processus de fabrication des cellules photovoltaïques, depuis la croissance des matériaux par épitaxie par jets moléculaires jusqu'à leur réalisation finale, a été présenté. Nous avons mis au point toutes les étapes technologiques nécessaires à la fabrication des cellules en salle blanche, depuis la gravure des mésas jusqu'à leur collage sur des dissipateurs thermiques.

Les cellules fabriquées ont été caractérisées électriquement, sous obscurité et en température. Une attention particulière a été portée à la mesure des résistances série des cellules. A partir des mesures I(V) sous obscurité et des mesures TLM, nous avons montré que la résistance série de

nos cellules est principalement impactée par la résistivité de contact spécifique (déterminée par mesures TLM). Nous avons ainsi pu montrer que la meilleure métallisation sur nos matériaux de type p est Cr/Pd/Au (30/30/300 nm) après recuit d'une minute à 250°C, pour une résistivité de contact spécifique mesurée de $8,5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. D'après nos estimations, cette valeur de résistivité de contact spécifique serait adaptée pour une concentration de 200 χ ; cependant, pour une utilisation à 1 000 χ , il faudrait encore la réduire d'un facteur 10 mais des études complémentaires sur la métallisation sont encore nécessaires (désoxydation avant dépôt, épaissement des contacts).

A l'aide des caractéristiques J(V), en température et sous obscurité des 3 structures (*Bottom*, *Middle* et *Top*), nous avons également montré que la résistance série diminue lorsque la température augmente (respectivement $6,4 \cdot 10^{-2}$ et $9,2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 / ^\circ\text{C}$ pour les cellules *Bottom* et *Middle*), contrairement à la tension de seuil, à la résistance shunt et à la densité de courant de saturation.

Nous avons mis en place un banc de mesure de réponse spectrale étalonne dans le but de mesurer les rendements quantiques de nos cellules. Les mesures ont été réalisées sur les trois types de cellules fabriquées. Nous avons ainsi obtenu un rendement quantique interne (IQE) de 68 % sur la cellule *Bottom*, malgré de fortes vitesses de recombinaison de surface. Les mesures effectuées sur les cellules quaternaires *Middle* et *Top* ont fait apparaître une « extinction » du signal pour des énergies comprises entre les valeurs de gap du matériau quaternaire et celle du GaSb, permettant d'expliquer les faibles rendements mesurés sur ces deux types de structures. La modélisation électrique de ces structures est actuellement en cours pour expliquer cette extinction qui est à l'origine des faibles rendements mesurés sur les cellules quaternaires *Middle* et *Top*.

Les cellules qui ont été fabriquées ont également été caractérisées sous illumination à 1 soleil en conditions réelles, les rendements de conversion des cellules *Bottom*, *Middle* et *Top* sont de 3,0 %, 4,3 % et 3,2 % respectivement. Concernant les cellules *Middle* et *Top* à base de quaternaires AlGaAsSb, les résultats obtenus constituent une première pour une utilisation photovoltaïque. Afin de quantifier l'écart à l'idéalité de chaque paramètre (V_{oc} , J_{sc} , FF et η), nous avons défini un facteur de performance qui nous a permis de déterminer que le principal paramètre à améliorer sur nos cellules est la densité de courant de court-circuit J_{sc} , ce qui est en accord avec les résultats obtenus à partir de la réponse spectrale.

Les cellules (*Bottom*, *Middle* et *Top*) ont finalement été caractérisées sous concentration solaire en conditions réelles; nous avons montré que la densité de courant J_{sc} et la tension V_{oc} augmentaient avec la concentration. Les rendements de conversion pour les trois types de cellules augmentent tout d'abord avec la concentration avant de chuter brutalement au-delà d'un certain seuil. Les meilleurs rendements de conversion sont de 5,7 % à $\chi = 40$ pour la cellule *Bottom*, 8,2 % à $\chi = 96$ pour la cellule *Middle* et 6,3 % à $\chi = 185$ pour la cellule *Top*.

Lors de cette étude nous avons constaté que J_{sc} , et V_{oc} ne n'étaient pas les principaux facteurs limitant l'augmentation du rendement de conversion avec la concentration, le facteur de forme FF en est le principal responsable. Pour expliquer l'évolution du facteur de forme, nous avons introduit les rapports de forme de tension (associé à la résistance série) et de densité de courant (associé à la résistance shunt). Nous avons observé que le rapport de forme le plus limitant était celui lié à la tension. L'importante diminution de rendement au-delà d'un certain seuil de concentration est par conséquent attribuée à la résistance série et donc aux pertes par effet joule.

Il est important de souligner que les cellules ne se sont pas dégradées après avoir été soumises à de très fortes concentrations solaires en conditions réelles (> à 1 000 soleils), bien que le procédé de fabrication ne soit pas optimisé. Cette robustesse nous conforte dans notre conviction

que les cellules multi-jonctions (III-V)-Sb épitaxiées sur GaSb pourraient constituer à terme une alternative crédible aux cellules multi-jonctions déjà sur le marché.

Mais pour cela de nombreux verrous restent encore à lever, dont certains pourraient constituer une suite de nos travaux. Tout d'abord, une étude complémentaire de gravure à la RIE-chloré, mieux adaptée aux matériaux III-V, permettrait de limiter les chemins de conduction sur les flancs des mésas de la future cellule triple-jonction.

La future cellule triple-jonctions aura un contact métal-semiconducteur en face arrière avec la sous-cellule *Bottom* en GaSb et un autre en face avant avec la sous-cellule *Top*. Il faut donc continuer les études sur la métallisation en optimisant la désoxydation (par analyse de spectrométrie photoélectronique par rayon X). Des études supplémentaires de métallisations, de couche antireflet ainsi que de passivations de surface et des flancs des mésas des trois sous-cellules sont essentielles pour l'optimisation de la future cellule triple-jonctions.

Des mesures TLM en température permettraient une meilleure compréhension de l'évolution des résistances série et des résistivités de contact spécifique en fonction de ce paramètre. Afin d'alimenter les modèles électriques et de pousser encore plus loin l'étude, il serait intéressant d'effectuer ces mesures également sous illumination.

Par ailleurs, nous pensons que l'épaississement des contacts et la fabrication de contacts enterrés devraient augmenter les performances des cellules sous concentration solaire.

Enfin, il restera à fabriquer, optimiser et caractériser les jonctions tunnel nécessaires entre les sous-cellules.

Bibliographie

1. SOLAR, s.G. *World map of direct normal irradiation*. 2015; Available from: <http://solargis.info/doc/free-solar-radiation-maps-DNI>.
2. ASTM. *Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173*. 2015; Available from: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>.
3. Vossier, A., *Etude de la conversion photovoltaïque sous forte et très forte concentration de l'énergie solaire*. 2007: Perpignan.
4. Vossier, A., et al., *Assessing the Efficiency of Advanced Multijunction Solar Cells in Real Working Conditions: A Theoretical Analysis*. To be published in IEEE.
5. Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p - n junction solar cells*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 510-519.
6. NREL. *Best Research-Cell Efficiencies*. 2016; Available from: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
7. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 47)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2016. **24**: p. 3-11.
8. Yamaguchi, M., et al., *Multi-junction III-V solar cells: current status and future potential*. Solar Energy, 2005. **79**(1): p. 78-85.
9. Sinke, W.C., et al., *A strategic research agenda for photovoltaic solar energy technology, in 2nd Edition*, P.T. Platform, Editor. 2011.
10. Gray, J.L., *The physics of the solar cell*. Handbook of photovoltaic science and engineering, 2003. **2**: p. 82-128.
11. Servagent. *Capteurs à semi-conducteurs et applications Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux*. 2007; Available from: http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/OPI_fr_M05_C02_web.html.
12. Wolf, M. and H. Rauschenbach, *Series resistance effects on solar cell measurements*. Advanced energy conversion, 1963. **3**(2): p. 455-479.
13. Bensalem, S., *Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires*. 2011, Ferhat Abbas, Algérie.
14. Deen, M.J. and F. Pascal, *Electrical characterization of semiconductor materials and devices—review*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006. **17**(8): p. 549-575.
15. Charles, J.-P., et al., *La Jonction, du Solaire à la Microélectronique*. Revue des Energies Renouvelables, 2000. **3**: p. 1-16.
16. Khan, F., S.-H. Baek, and J.H. Kim, *Intensity dependency of photovoltaic cell parameters under high illumination conditions: An analysis*. Applied Energy, 2014. **133**: p. 356-362.

17. Byrnes, S. *The Shockley-Queisser limit*. 2012; Available from: <http://sjbyrnes.com/sq.pdf>.
18. Equer, B., *Energie solaire photovoltaïque, Tome 1: Physique et technologie de la conversion photovoltaïque*. Ellipses, UNESCO, Paris, 1991.
19. Sunflower. *Fully Integrated, Versatile HCPV*. 2015; Available from: http://hi-globe.com/?page_id=671.
20. Ota, Y., et al. *New Material Fresnel Lens with High Performance in Wide Temperature Range*. in *CPV11*. 2015. Aix-les-Bains, France. Oral session.
21. Muller, M., S. Kurtz, and D. Jordan. *Degradation Analysis of a CPV Module After Six Years On-sun*. in *CPV11*. 2015. Aix-les-Bains, France: AIP Publishing.
22. Sanchez, E. and G. Araújo, *Mathematical analysis of the efficiency-concentration characteristic of a solar cell*. *Solar cells*, 1984. **12**(3): p. 263-276.
23. Esaki, L., *New phenomenon in narrow germanium p-n junctions*. *Physical Review*, 1958. **109**(2): p. 603.
24. Gassenq, A., *Nouvelles sources lasers à super réseau InAs/GaSb/InSb pour l'émission moyen infrarouge*. 2010, Montpellier 2.
25. Bett, A.W. *CPV at the Crossroads?* in *CPV11*. 2015. Aix-les-Bains, France. Oral session.
26. Philipps, S., et al., *Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology*. 2015, National Renewable Energy Laboratory (NREL).
27. Henry, C.H., *Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells*. *Journal of Applied Physics*, 1980. **51**(8): p. 4494-4500.
28. Dharmadasa, I., *Third generation multi-layer tandem solar cells for achieving high conversion efficiencies*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005. **85**(2): p. 293-300.
29. Barnett, A., et al., *Very high efficiency solar cell modules*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009. **17**(1): p. 75-83.
30. Fraas, L.M., et al., *Over 35-percent efficient GaAs/GaSb tandem solar cells*. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1990. **37**(2): p. 443-449.
31. Bett, A.W., et al., *III-V compounds for solar cell applications*. *Applied Physics A*, 1999. **69**(2): p. 119-129.
32. King, R.R., D.C. Law, and K.M. Edmondson, *40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells*. *American Institute of Physics*, 2007. **90**(18): p. 183516-183900.
33. Karam, N.H., et al., *Development and characterization of high-efficiency Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs/Ge dual-and triple-junction solar cells*. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1999. **46**(10): p. 2116-2125.
34. Kirchartz, T., et al., *Internal voltages in GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells determined by electroluminescence measurements*. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(12): p. 3502.

35. Fetzer, C., et al., *High-efficiency metamorphic GaInP/GaInAs/Ge solar cells grown by MOVPE*. Journal of crystal growth, 2004. **261**(2): p. 341-348.
36. King, R., et al. *Lattice-matched and metamorphic GaInP/GaInAs/Ge concentrator solar cells*. in *Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 3rd World Conference on*. 2003: IEEE.
37. King, R., et al. *Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Solar Cells*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*. 2000: IEEE.
38. Dimroth, F., et al., *Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2014. **22**(3): p. 277-282.
39. Hoheisel, R., et al., *Electroluminescence analysis of irradiated GaInP/GaInAs/Ge space solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. **108**: p. 235-240.
40. Kalyuzhnyy, N., et al., *Germanium subcells for multijunction GaInP/GaInAs/Ge solar cells*. Semiconductors, 2010. **44**(11): p. 1520-1528.
41. Cánovas, E., et al., *Photoreflectance analysis of a GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cell*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(20): p. 203504.
42. Benitez Gimenez, P., et al., *Ultra-high efficiency, high-concentration PV system based on spectral division between GaInP/GaInAs/Ge and BPC silicon cells*. CPV7, 2011. **1407**: p. 88-92.
43. Adachi, S., *Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. Vol. 28. 2009: John Wiley & Sons.
44. King, R.R., R.A. Sherif, and G.S. Kinsey, *Bandgap Engineering in High-Efficiency Multijunction Concentrator Cells*. International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen, 2005. **NREL/CD-520-38172**: p. 6.
45. Wojtczuk, S., *Manufacturing of High-Efficiency Bi-Facial Tandem Concentrator Solar Cells*. NREL/SR-5200-51767, 2011: p. 35.
46. Wiemer, M., V. Sabnis, and H. Yuen, *43.5% efficient lattice matched solar cells*. 2011. p. 810804-810804.
47. Zhang, S. and S.-H. Wei, *Nitrogen solubility and N-induced defect complexes in epitaxial GaAs: N*. Physica B: Condensed Matter, 2001. **308**: p. 839-842.
48. Kowaki, H., et al. *Optical DLTS for the study of recombination centers in GaAsN grown by chemical beam epitaxy*. in *CPV-9*. 2013: AIP Publishing.
49. Chen, W., et al., *Point defects in dilute nitride III-N-As and III-N-P*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **376**: p. 545-551.
50. Honda, T., et al. *Improvement of minority-carrier lifetime in GaAsN grown by chemical beam epitaxy*. in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*. 2010: IEEE.

51. Schlenker, D., et al., *Miscibility gap calculation for $Ga_{1-x}In_xNyAs_{1-y}$ including strain effects*. Journal of crystal growth, 1999. **196**(1): p. 67-70.
52. Fahy, S., A. Lindsay, and E. O'Reilly, *Intrinsic limits on electron mobility in disordered dilute nitride semiconductor alloys*. IEE Proceedings-Optoelectronics, 2004. **151**(5): p. 352-356.
53. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 41)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2013. **21**(1): p. 1-11.
54. SolarJunction. 2015; Available from: www.sj-solar.com.
55. Dimroth, F., et al. *Development of high efficiency wafer bonded 4-junction solar cells for concentrator photovoltaic applications*. in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2014: IEEE.
56. Tibbits, T.N., et al. *New efficiency frontiers with wafer-bonded multi-junction solar cells*. in *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2014.
57. Krause, R., et al. *Wafer bonded 4-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells*. in *Proceedings of CPV-10, AIP Conf. Proc. 1616*. 2014: AIP Publishing.
58. Niemeyer, M., et al., *Next generation of wafer-bonded multi-junction solar cells*. on the web.
59. Luque, A., *Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?* Journal of Applied Physics, 2011. **110**(3): p. 031301-031301-19.
60. Marti, A. and G.L. Araújo, *Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996. **43**(2): p. 203-222.
61. Ferhat, M., *Computational optical band gap bowing of III-V semiconductors alloys*. physica status solidi (b), 2004. **241**(10): p. R38-R41.
62. Tansel, T., et al., *Effect of the passivation layer on the noise characteristics of mid-wave-infrared InAs/GaSb superlattice photodiodes*. Photonics Technology Letters, IEEE, 2012. **24**(9): p. 790-792.
63. Shockley, W., A. Goetzberger, and R. Scarlett, *Theory and Experiment on Current Transfer from Alloyed Contact to Diffused Layer*. Research and Investigation of Inverse Epitaxial UHF Power Transistors', A. Goetzberger, 1964.
64. ABBOUD, P., *Modélisation et caractérisation du transport électrique dans le silicium microcristallin pour des applications photovoltaïques*. 2014, UM2: Montpellier.
65. Ho, C.-W., A.E. Ruehli, and P.A. Brennan, *The modified nodal approach to network analysis*. Circuits and Systems, IEEE Transactions on, 1975. **22**(6): p. 504-509.
66. Milnes, A. and A. Polyakov, *Gallium antimonide device related properties*. Solid-State Electronics, 1993. **36**(6): p. 803-818.

67. Tadayon, B., et al., *Extremely low specific contact resistivities for p-type GaSb, grown by molecular beam epitaxy*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1995. **13**(1): p. 1-3.
68. Rolland, M., et al., *Low noise ohmic contacts on n and p type GaSb*. Journal de Physique III, 1993. **3**(9): p. 1825-1832.
69. Soldatenkov, F.Y., et al., *A decrease in ohmic losses and an increase in power in GaSb photovoltaic converters*. Semiconductors, 2011. **45**(9): p. 1219-1226.
70. Khvostikov, V.P., et al., *High-efficiency (49%) and high-power photovoltaic cells based on gallium antimonide*. Semiconductors, 2006. **40**(10): p. 1242-1246.
71. Padovani, F. and R. Stratton, *Field and thermionic-field emission in Schottky barriers*. Solid-State Electronics, 1966. **9**(7): p. 695-707.
72. Schroder, D.K., *Semiconductor material and device characterization*. 2006: John Wiley & Sons.
73. Yu, A., *Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers*. Solid-State Electronics, 1970. **13**(2): p. 239-247.
74. Ng, K.K. and R. Liu, *On the calculation of specific contact resistivity on $\langle 100 \rangle$ Si*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1990. **37**(6): p. 1535-1537.
75. Crowell, C., *The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes*. Solid-State Electronics, 1965. **8**(4): p. 395-399.
76. Crowell, C. and S. Sze, *Current transport in metal-semiconductor barriers*. Solid-State Electronics, 1966. **9**(11): p. 1035-1048.
77. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. 2006: John Wiley & Sons.
78. Qiao, D., et al., *Dependence of Ni/AlGaN Schottky barrier height on Al mole fraction*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(2): p. 801.
79. Luque, A. and G. Sala, *Concentrators: the path to commercialization of the novel sophisticated ultra high efficiency solar cells*. Proc. of the 4 th ICSC, 2007.
80. Altındal, Ş., et al., *The role of interface states and series resistance on the I-V and C-V characteristics in Al/SnO₂/p-Si Schottky diodes*. Solid-State Electronics, 2003. **47**(10): p. 1847-1854.
81. Tuğluoğlu, N., S. Karadeniz, and Ş. Altındal, *Effect of series resistance on the performance of silicon Schottky diode in the presence of tin oxide layer*. Applied surface science, 2005. **239**(3): p. 481-489.
82. Özer, M., et al., *Temperature dependence of characteristic parameters of the Au/SnO₂/n-Si (MIS) Schottky diodes*. Solid-State Electronics, 2007. **51**(6): p. 941-949.
83. Karataş, Ş., et al., *Temperature dependence of characteristic parameters of the H-terminated Sn/p-Si (100) Schottky contacts*. Applied surface science, 2003. **217**(1): p. 250-260.

84. El-Adawi, M. and I. Al-Nuaim, *A method to determine the solar cell series resistance from a single I–V. Characteristic curve considering its shunt resistance—new approach*. Vacuum, 2001. **64**(1): p. 33-36.
85. Priyanka, M. Lal, and S. Singh, *A new method of determination of series and shunt resistances of silicon solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(2): p. 137-142.
86. Bouzidi, K., M. Chegaar, and A. Bouhemadou, *Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(18): p. 1647-1651.
87. Bensalem, S. and M. Chegaar, *Thermal behavior of parasitic resistances of polycrystalline silicon solar cells*. Revue des Energies Renouvelables, 2013. **16**(1): p. 171-176.
88. Banerjee, S. and W. Anderson, *Temperature dependence of shunt resistance in photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, 1986. **49**(1): p. 38-40.
89. ioffe. *Semiconductors*. 2015; Available from: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>.
90. Gousskov, L., et al., *Photodétecteurs à base de Ga_{1-x}Al_xSb dans la gamme 1, 3-1, 6 μm*. Revue de physique appliquée, 1983. **18**(12): p. 781-788.
91. Ye, H., Y. Shu, and L. Tang, *The simulation and optimization of the internal quantum efficiency of GaSb thermophotovoltaic cells with a box-shaped Zn diffusion profile*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **125**: p. 268-275.
92. Juang, B.-C., et al., *GaSb thermophotovoltaic cells grown on GaAs by molecular beam epitaxy using interfacial misfit arrays*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(11): p. 111101.
93. Dumartin, S., *Technique de l'optique dans les simulateurs et moyens d'essais: L'utilisation de la simulation en essais*. REE. Revue de l'électricité et de l'électronique, 2001(6): p. 46-50.
94. Singh, P. and N.M. Ravindra, *Temperature dependence of solar cell performance—an analysis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **101**: p. 36-45.
95. Siefer, G. and A.W. Bett, *Analysis of temperature coefficients for III–V multi-junction concentrator cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2014. **22**(5): p. 515-524.
96. Green, M., *Silicon solar cells: Advanced principles and practice*. 1995. Sydney, NSW: Bridge printery.
97. Würfel, P. and U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. 2009: John Wiley & Sons.
98. Khvostikov, V., et al., *High-efficiency GaSb photocells*. Semiconductors, 2013. **47**(2): p. 307-313.

99. Press Release, F.I.f.S.E. and Systems. 2014; Available from: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>.
100. Giudicelli, E., et al., *Caractérisation thermique des cellules photovoltaïques multi-jonction par la méthode 3 ω* . 2014.
101. Giudicelli, E., et al. *Solar cells based on GaAs: Thermal behavior study*. in *CPV-11*. 2015: AIP Publishing.
102. Szlufcik, J., et al., *Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells*. Proceedings of the IEEE, 1997. **85**(5): p. 711-730.
103. Mette, A., *New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells*. 2007: Universitätsbibliothek Freiburg.
104. Panek, P., M. Lipiński, and J. Dutkiewicz, *Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(6): p. 1459-1463.
105. Snel, J., *The Doped Si/SiO₂ Interface*. Solid-State Electronics, 1981. **24**(2): p. 135-139.
106. Dorkel, J. and P. Leturcq, *Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level*. Solid-State Electronics, 1981. **24**(9): p. 821-825.
107. PVEducation. 2015; Available from: <http://www.pveducation.org/>.
108. Faust, J., R. Willardson, and H. Goering, *Preparation of III-V Compounds*. Compound Semiconductors, 1962. **1**: p. 445.
109. Willardson, R., H.L. Goering, and P. Wang, *Compound Semiconductors. Vol. I. Preparation of III-V Compounds*. Journal of The Electrochemical Society, 1964. **111**(10): p. 247C-248C.

Annexe 1

Recombinaisons et pertes limitant le rendement de conversion

Comme évoqué précédemment, la conversion en énergie électrique de la puissance lumineuse éclairant une cellule photovoltaïque n'est pas totale. Différents facteurs, physiques et technologiques, vont limiter l'efficacité des cellules.

7.1 Pertes fondamentales

Dans le cas des cellules photovoltaïques à matériaux semiconducteurs, quatre principaux facteurs limitent le rendement de conversion :

- les pertes liées à l'absorption partielle des photons ;
- les pertes dues à la thermalisation des porteurs ;
- le facteur de tension ;
- le facteur de forme.

7.1.1 Pertes liées à l'absorption partielle des photons

Les photons d'énergie $h\nu < E_g$ (c'est-à-dire $\lambda > \lambda_{Eg}$) ne sont pas absorbés par les matériaux semiconducteurs, ne génèrent pas de paires électrons-trous et sont donc perdus (zone ① dans la Figure 7.1.a). Ce phénomène est intrinsèque au choix des matériaux composant la cellule. Une

cellule multi-jonctions optimisée absorbera une plage spectrale plus étendue qu'une cellule photovoltaïque simple jonction (ex : Si, GaAs, CdTe, ...).

7.1.2 Pertes dues à la thermalisation des porteurs

Ce phénomène est causé par l'excès d'énergie des photons. Un photon absorbé génère une seule paire électron-trou. Lorsque l'énergie apportée par un photon est supérieure au gap, cet excès d'énergie est transféré (dissipé) sous forme de chaleur au réseau cristallin (voir Figure 7.1.b et zone ② dans la Figure 7.1.a). Ce phénomène est très rapide, le porteur cède son énergie au réseau en quelques picosecondes. Il génère des phonons, porteurs d'énergie thermique, qui chauffent le réseau cristallin.

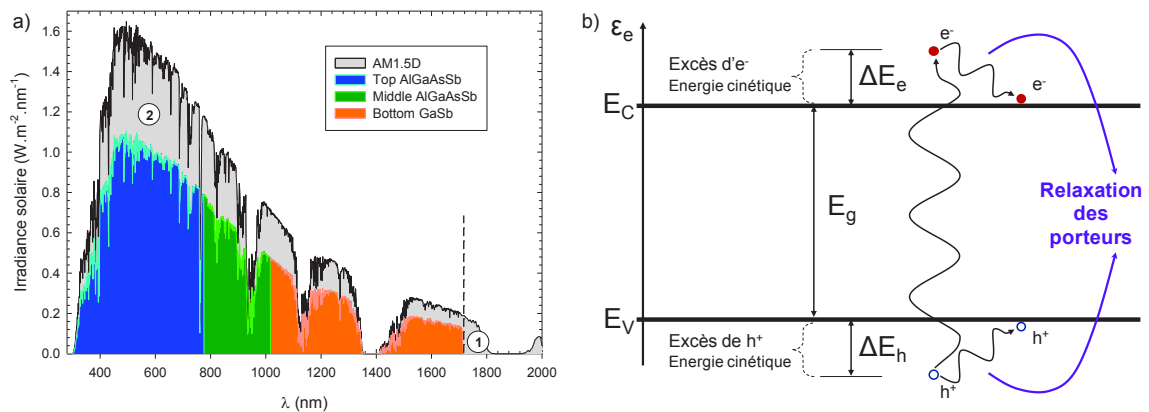


Figure 7.1 : a) Influence des pertes dues aux mécanismes d'absorption dans les différents matériaux semiconducteur utilisés, GaSb et deux quaternaires distincts, en $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$: ① photons non absorbés et pertes radiatives, ② thermalisation des photons. b) Phénomène de thermalisation des porteurs.

7.1.3 Le facteur de tension

Il correspond au rapport entre le V_{oc} et la tension de gap E_g/q . La tension aux bornes de la cellule est donc une fraction de la tension de gap, en partie à cause de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction. Les recombinaisons Auger limitent également la valeur du V_{oc} à des valeurs comprises entre 680 mV et 720 mV pour des cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement [102].

7.1.4 Le facteur de forme, FF

Les courbes $J(V)$ sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle ($e^{qV/nkT}$). La courbe $J(V)$ ne peut pas avoir une forme rectangulaire. Dans le cas idéal d'une cellule en silicium, le facteur de forme FF ne peut dépasser 87 %. Celui-ci dépend également fortement des paramètres technologiques tels que les résistances série R_s et shunt R_{sh} . Les pertes résistives ($R_s J^2$) augmentent comme le carré de la concentration solaire, ce qui va modifier la courbe $J(V)$ au voisinage du V_{oc} .

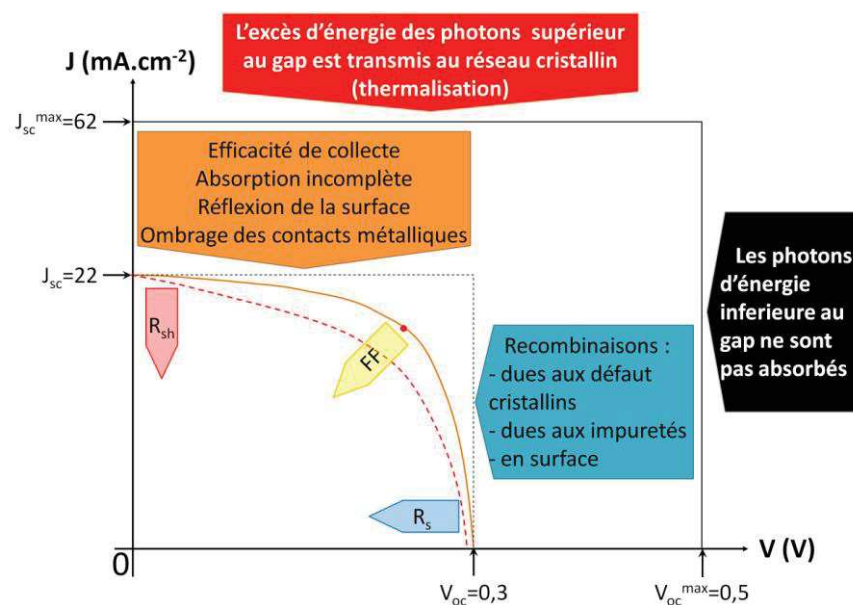


Figure 7.2 : Schéma récapitulatif de l'incidence des limitations physiques et des processus de pertes sur le comportement électronique d'une photopile. Courbe caractéristique $J(V)$ dans le cas d'une cellule PV en GaSb recevant une puissance lumineuse de $1\,000\text{ W/m}^2$.

7.2 Pertes technologiques

D'autres pertes sont responsables de la limitation du rendement. Ce sont les pertes technologiques que l'on peut répartir en 3 groupes : les pertes optiques, les pertes de recombinaison et les pertes résistives R_s et R_{sh} précédemment décrites.

7.2.1 Les pertes optiques

Les pertes optiques empêchent l'absorption d'une partie de l'éclairement incident. Cela provoque une diminution de la densité de courant de court-circuit, J_{sc} .

7.2.1.1 *La réflexion au niveau de la surface du semiconducteur*

Lorsque la surface du semiconducteur est polie, la réflectivité est importante (ex du Si : environ 36 % [103]). Cette réflectivité peut être réduite à l'aide d'un dépôt d'une couche antireflet sur la face avant (ex du Si : la réflectivité passe à 10 % avec une couche de SiO_2 ou Si_3N_4 selon le dopage de l'émetteur). Il est possible de réaliser une texturisation de surface qui a pour effet d'augmenter le chemin optique, et donc la probabilité d'absorption grâce à de multiples réflexions [104]. Néanmoins, il n'est pas concevable actuellement de réaliser une telle texturisation pour des cellules multi-jonctions car l'épaisseur de l'émetteur de la cellule *Top* est trop faible. Toutefois, dans le cas de la concentration solaire, un guide optique secondaire en « contact » avec la cellule est utilisé. Cela a pour effet d'agir comme un anti-réfecteur.

7.2.1.2 *La réflexion de l'éclairement sur la grille métallique en face avant*

La grille métallique sur la face avant réfléchit le rayonnement incident. Cela limite la densité de courant J_{sc} . On définit le taux d'ombrage (aussi appelé taux de recouvrement) comme le rapport entre la surface de recouvrement de la grille métallique et la surface totale de la cellule. Des études sur ces taux d'ombrage en fonction de la concentration solaire ont été réalisées par Vossier [3]. Typiquement, ces taux varient de 7 à 15%. On notera que plus la concentration augmente et plus le recouvrement nécessaire est important pour limiter les pertes résistives.

7.2.1.3 *L'absorption des photons grâce à la métallisation en face arrière*

Dans le cas des grandes longueurs d'ondes ($\lambda_{ph} > \lambda_{Eg}$), les photons vont traverser le matériau semiconducteur. Pour des cellules photovoltaïques, si l'indice de réflexion du métal est important,

il y aura alors de multiples réflexions entre la face arrière et la face avant, d'où une meilleure absorption des photons de faible énergie.

7.2.2 Les pertes par recombinaisons

D'une façon très générale, deux types de recombinaison se distinguent dans un semiconducteur :

- La recombinaison directe bande à bande pour laquelle un électron de la BC franchit le gap vers un état inoccupé de la BV (recombinaison radiative).
- La recombinaison indirecte où l'électron de la BC transite par un niveau profond dans le gap avant de se recombiner avec un trou de la BV (recombinaison SRH).

Lors de la recombinaison, une énergie égale à l'énergie de la paire électron-trou est réémise dans le réseau cristallin, soit sous forme de radiation par émission d'un ou plusieurs photons, soit sous forme de chaleur par émission de phonons.

Afin d'être collectés, les porteurs minoritaires générés doivent diffuser jusqu'à la ZCE de la jonction PN. Pour améliorer leur durée de vie, il faut minimiser les phénomènes de recombinaison. Cet enjeu technologique permet d'améliorer le rendement de conversion.

Ces types de recombinaisons se manifestent selon plusieurs mécanismes qui sont illustrés sur la Figure 7.3.

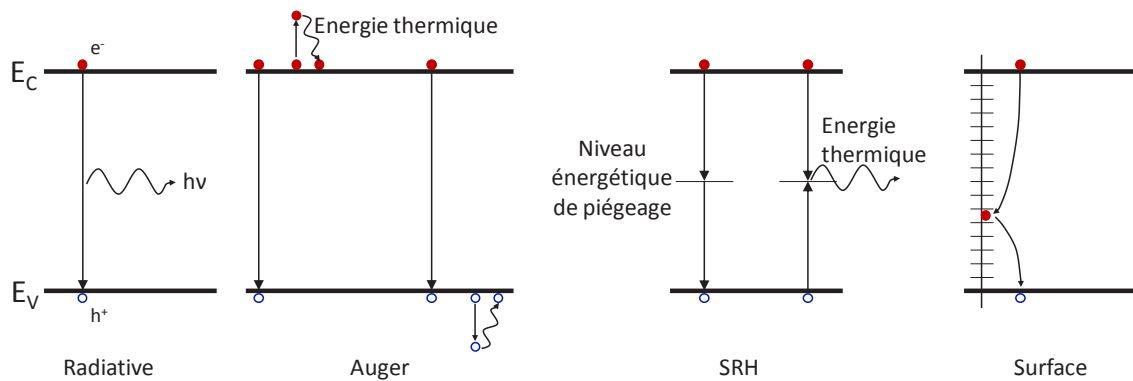


Figure 7.3 : Phénomène de recombinaison radiative, Auger, Shockley-Read-Hall (SRH) et de surface des porteurs de charge.

La durée de vie est définie comme la durée d'existence des porteurs minoritaires générés avant qu'ils ne se recombinent. Une durée de vie élevée indique une plus grande probabilité de collecte et donc de courant collecté plus élevé.

La durée de vie effective τ_{eff} des porteurs minoritaires est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{Radiative}} + \frac{1}{\tau_{surface}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surface}} \quad (7.1)$$

Avec τ_{SRH} la durée de vie des recombinaisons Shockley-Read-Hall, τ_{Auger} la durée de vie des recombinaisons Auger, $\tau_{Radiative}$ la durée de vie des recombinaisons radiatives, $\tau_{surface}$ la durée de vie des recombinaisons en surface, et τ_{bulk} la durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume.

7.2.2.1 Recombinaisons radiatives

Ce processus inter-bandes est défini comme l'inverse du processus de photogénération. C'est la recombinaison d'un électron de la BC avec un trou de la BV avec émission d'un photon. Ce processus est peu important pour les matériaux à gap indirect.

La durée de vie dans les matériaux de type N associée au taux de recombinaison radiatif s'écrit :

$$\tau_{rad} = \frac{\Delta n}{U_{rad}} = [\beta \cdot (p_0 + n_0 + \Delta n)]^{-1} \quad (7.2)$$

Avec Δn (Δp) la concentration d'électrons (trous) en excès, U_{rad} le taux de recombinaison radiative, β le coefficient de recombinaison radiative (cm^3/s), n_0 et p_0 les concentrations de porteurs à l'équilibre.

7.2.2.2 Recombinaisons Auger

Ce phénomène est décrit comme un mécanisme à 3 entités. L'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la BC vers la BV peut être transféré à une 3^{ème} particule libre, électron ou trou. Ces charges sont considérées comme quasi-libres et n'interagissent pas entre elles. Ce type de recombinaison prédomine pour les forts niveaux de dopage et réduit rapidement la durée de vie des porteurs.

La durée de vie dans les matériaux de type N associée au taux de recombinaison Auger s'écrit :

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{U_{Auger}} = [C_p(p_0^2 + 2p_0 \cdot \Delta n + \Delta n^2) + C_n(n_0^2 + 2n_0 \cdot \Delta n + \Delta n^2)]^{-1} \quad (7.3)$$

Avec U_{Auger} le taux de recombinaison Auger, C_p et C_n les coefficients Auger.

7.2.2.3 Recombinaisons Shockley-Read-Hall, SRH

Elles sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes, « flancs non lisses », etc.) au sein de la structure photovoltaïque. Cela induit la présence de niveaux d'énergies discrets au sein du gap du matériau. Ces niveaux pièges facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en 2 étapes. Un électron va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une 2^{ème} relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la BV. Ce type de recombinaisons dépend de la qualité du matériau et peut être réduit en le passivant (c'est-à-dire en comblant les liaisons pendantes).

La durée de vie dans les matériaux de type N associée au taux de recombinaison SRH s'écrit :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta n}{U_{SRH}} = \frac{\tau_{p_0}(n_0 + \Delta n + n_1) + \tau_{n_0}(p_0 + \Delta n + p_1)}{(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (7.4)$$

Avec :

$$\tau_{n_0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_T} \quad \text{et} \quad \tau_{p_0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_T} \quad (7.5)$$

Avec σ_n la section efficace de capture pour les électrons, σ_p la section efficace de capture pour les trous, v_{th} la vitesse thermique des porteurs et N_T la densité des centres recombinants.

Et n_1 et p_1 les concentrations décrites par les équations :

$$n_1 = n_i \cdot e^{\frac{E_T - E_i}{kT}} \quad \text{et} \quad p_1 = n_i \cdot e^{\frac{E_i - E_T}{kT}} \quad (7.6)$$

Avec n_i la concentration de porteurs intrinsèques, E_T l'énergie du piège, E_i l'énergie intrinsèque qui correspond à la position énergétique du niveau de fermi dans un semiconducteur intrinsèque, k la constante de Boltzmann et T la température.

7.2.2.4 Recombinaisons en surface

La surface représente une discontinuité de la structure cristalline. L'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaison. Ces défauts sont principalement des liaisons pendantes, c'est-à-dire des atomes auxquels il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans une configuration électronique stable. Dans ce cas, les recombinaisons sont formulées par unité de surface et non par unité de volume. On peut aussi considérer que ces défauts, du fait de leur grand nombre, sont distribués de façon continue dans tout l'intervalle d'énergie du gap. Une des manières de réduire les recombinaisons en surface consiste à réaliser une passivation afin de réduire la concentration de porteurs minoritaires en surface.

Les recombinaisons augmentent les densités des courants de saturation, de diffusion et de génération-recombinaison, ce qui a pour effet de réduire la tension V_{oc} et donc le FF . De plus, si les porteurs minoritaires se recombinent avant d'atteindre la ZCE, cela entraîne une diminution de la densité de courant de court-circuit J_{sc} . On différencie en général les phénomènes de recombinaison ayant lieu en surface de ceux ayant lieu dans le volume de la cellule. Les moyens de réduction de recombinaisons passent nécessairement par la neutralisation de l'activité électrique des défauts en utilisant la passivation surfacique / volumique. La passivation en surface permet de diminuer les densités de défauts d'interface par le dépôt d'une couche diélectrique (qui peut servir de couche antireflet également). On aura aussi une réduction des porteurs minoritaires en surface par dopage ou grâce aux charges fixes contenues dans la couche diélectrique de passivation. La passivation en volume, quant à elle, permet de neutraliser les pièges par diffusion (d'atomes adéquats au matériau ciblé) en volume. Il y aura déplacement des impuretés vers des zones inactives du matériau.

7.2.3 Effet du dopage sur la qualité de transport du semiconducteur

7.2.3.1 Réduction du gap pour des forts niveaux de dopage (bandgap narrowing)

Pour des forts niveaux de dopage, le gap d'un matériau semiconducteur subit une diminution que l'on peut calculer par exemple suivant les équations (7.7) et (7.8) dans le cas d'un dopage respectif de type N et P du matériau GaSb.

$$\Delta E_g(N_D) = 13,6 \cdot 10^{-9} N_D^{1/3} + 1,66 \cdot 10^{-7} N_D^{1/4} + 119 \cdot 10^{-12} N_D^{1/2} \quad (7.7)$$

Soit une diminution du gap pour nos cellules de GaSb de 0,192 eV dans le cas où $N_D^{\text{GaSb}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

$$\Delta E_g(N_A) = 8,07 \cdot 10^{-9} N_A^{1/3} + 2,80 \cdot 10^{-7} N_A^{1/4} + 4,12 \cdot 10^{-12} N_A^{1/2} \quad (7.8)$$

Soit $\Delta E_g = 0,008$ eV dans le cas où $N_A^{\text{GaSb}} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

7.2.3.2 Effet du dopage sur la densité d'états d'interface

Des travaux menés par Snel [105] ont montré que la densité des états d'interface est une fonction croissante de la concentration de dopants dans le matériau.

La dépendance suit le type de dopant utilisé (excès de trous h^+ ou d'électrons e^-). Dans le cas du Si, le bore (excès de h^+) introduit une densité d'états d'interface plus grande que le phosphore (excès d' e^-), ce qui rend la passivation plus facile pour une surface dopée N que pour une surface dopée P. Ceci explique, entre autres, l'utilisation des émetteurs de type N pour le Si.

7.2.3.3 Effet du dopage sur la mobilité des porteurs minoritaires et la longueur de diffusion

La durée de vie des porteurs est le facteur le plus influent dans les mécanismes de recombinaison. Jusqu'à un certain dopage [106], le matériau affiche une valeur de durée de vie constante avant de diminuer rapidement en fonction de l'inverse du carré de la concentration (recombinaison Auger). La dégradation de la durée de vie a pour effet de réduire la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

7.2.3.4 Effet du dopage (N_d) sur la longueur de diffusion et le V_{oc} en supposant la surface bien passivée

La densité de courant de saturation et le V_{oc} sont affectés par :

- le nombre de porteurs minoritaires au bord de la jonction ;
- la longueur de diffusion dans le matériau ;
- la présence de sources de recombinaison localisées au sein d'une longueur de diffusion dans la jonction.

On cherche à avoir le V_{oc} et la longueur de diffusion les plus grands possibles.

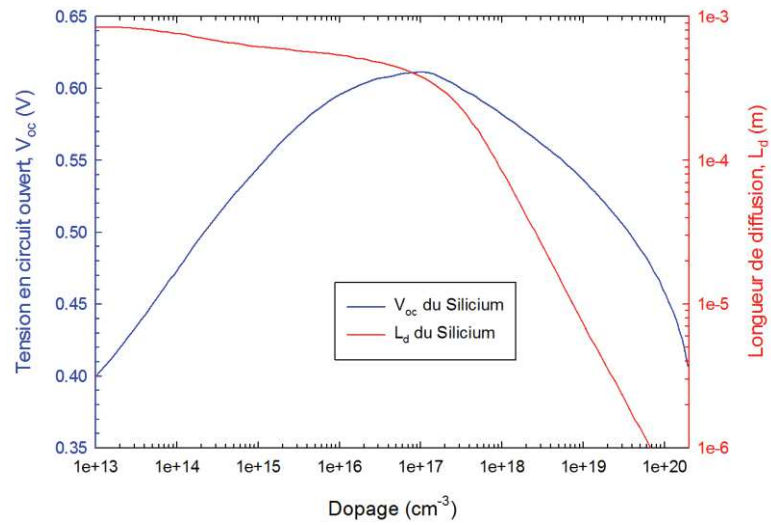


Figure 7.4 : Effet du dopage sur la tension en circuit ouvert et sur la longueur de diffusion pour une cellule photovoltaïque en Si avec une surface bien passivée [107].

Notons que si le dopage est élevé, alors la R_s est faible mais le taux de recombinaisons est élevé. Il faut donc trouver le bon compromis entre tous les paramètres.

Annexe 2

Tableau 8.1 : Etat de l'art de la gravure humide sur GaSb [43, 108, 109].

Compositions	Ratio	Remarque
HF : HNO ₃ : CH ₃ COOH	2 : 18 : 40	Effet polis
HNO ₃ : HF : CH ₃ COOH	6 : 2 : 1	Polycristallin ; matériau nettoyé
HF : CH ₃ COOH : KMnO ₄	1 : 1 : 1	Stries d'impuretés (vitesse de gravure élevée)
HCl : HNO ₃ : H ₂ O	1 : 1 : 2	Dislocations en (111) A (vitesse de gravure lente)
HCl : H ₂ O : HNO ₃	6 : 6 : 1	Dislocations
HCl : 30%H ₂ O ₂ : H ₂ O	1 : 1 : 1	Solide à l'état fondu ; forme de l'interface
HF : HNO ₃ : H ₂ O	1 : 3 : 6	Twins
HCl : H ₂ O ₂	1 : 1	Apparition de dislocations, de stries et micro-défauts
HCl (point d'ébullition et illuminé à la lampe 500 W pendant 30 min)		Points blanc aux dislocations
HNO ₃ : HF : H ₂ O (15 sec)	1 : 1 : 1	Joints de grains et dislocations
HNO ₃ : HF : CH ₃ COOH : H ₂ O	9 : 5 : 1 : 10	Joints de grains et dislocations
HCl : H ₂ O ₂	2 : 1	Points blanc aux dislocations en (100) Dislocations en (111) A
HCl : H ₂ O ₂ : acide tartrique	0,7 : 7 : 0,25 (ratio molaire)	Dislocations en (100)
HNO ₃ : HF : CH ₃ COOH : H ₂ O	5 : 3 : 3 : 11	Dislocations en (111)
KOH : H ₂ O (pendant 2 min)	9 : 11 (ratio de poids)	Dislocations en (111)
HF : HNO ₃ CH ₃ COOH (1 min) Br ₂ -CH ₃ COOH (4 min)	1 : 9 : 20	Dislocations en (111)
45% KOH aqueux (2 min) CH ₃ COOH:HNO ₃ :HF (1 min) 5% Br ₂ -CH ₃ OH (11 min)	20 : 9 : 1	Dislocations en (111)
2% Br ₂ -méthanol		Dislocations en (111) A
HF:HNO ₃ : CH ₃ COOH : Br ₂	3 : 5 : 3 : 0,06	Dislocations en (111) A
HF : HNO ₃ : H ₂ O (à 40°C)	13 : 20 : 17	Taches sur les jonctions pn lors de la vue en coupe transversale
H ₂ O : HF : H ₂ O ₂	20 : 2 : 1	Taches sur la gravure en (110)
HF : HNO ₃ : H ₂ O	3 : 7 : 10	La région p se grave plus rapidement laissant un pas à la jonction pn
HNO ₃ : acide tartrique	1 : 3	Dislocations en (111) A (vitesse de gravure : 6 mg/cm ₂ /min)
HNO ₃ : HF	1 : 1	Effet polis (vitesse de gravure : 40mg/cm ₂ /min)
HNO ₃ : HF : H ₂ O	1 : 1 : 1	Dislocations en (111) A (temps de gravure : 30 s)
HNO ₃ : HF : HAc	2 : 1 : 1 5 : 3 : 3	Dislocations en (111) A (temps de gravure : 15 s) Dislocations en (111) A (temps de gravure : 30 s)
HNO ₃ : HF : HAc : Br	25 : 15 : 15 : 3	Dislocations en (111) A (temps de gravure : 10 s)
HNO ₃ : HCl	1 : 1	Effet polis (vitesse de gravure : 2 mg/cm ₂ /min)

Annexe 3

Tableau 9.1 : Etat de l'art des résistivités de contact spécifique, ρ_c , sur GaSb dopé P. N.I : Non Indiqué.

Références	Dopage GaSb-p (cm ⁻³)	Métallisation	Epaisseur (Å)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit	ρ_c (Ω.cm ²)
Oliveira (1989)	(0.87-1).10 ¹⁸	Au/Zn/Au	10/10/80	300	15 min	1.10 ⁻⁵
Su (1990)	2-6.10 ¹⁷	AuGeNi	N.I	300	5 min	ohmique (N.I)
		Pd	500	300-450	30 min	ohmique (N.I)
Su (1991)	2-6.10 ¹⁷	AuGeNi	N.I	300-400	2 min	2.10 ⁻⁴
		Ag/AuGeNi				8.10 ⁻⁴
Milnes (1993)	6.10 ¹⁷	Au	N.I	250-300	N.I	1.10 ⁻⁴
		AuZn				1.10 ⁻⁵
Rolland (1993)	1.10 ¹⁷	AuGeNi	N.I	380	1 h	4.10 ⁻⁶
Subetki (1995)	6-9.10 ¹⁷	Ge/Au	N.I	150-500	1 min	4.10 ⁻¹
		Ge/Ni/Au				4.10 ⁻¹
		Ge/Ni/Au/Au				4.10 ⁻¹
Tadayon (1995)	(4-20).10 ¹⁷	Cr/Au	10/250	300	1 min	(1-2).10 ⁻⁵
		Ti/Pt/Au	50/50/300	330		(1-3).10 ⁻⁶
		Au	250	200		(1,4-7,8) × 10 ⁻⁸
Vogt (1996)	(0,79-1,2).10 ¹⁸	Pd/Ge/Pd	N.I	300	1 min	4.10 ⁻⁴
		Pd/S/Pd		400	1 min	4.10 ⁻⁵
Yang (1996)	~1.10 ¹⁸	Pd/Te/Pd/In/Au	N.I	250-400	2 min	1.10 ⁻⁶
Varblianska (1997)	N.I	Pd/Ge	N.I	300	45 sec	ohmique (N.I)
		Sb/Pd		300-450	45 sec	1-10.10 ⁻⁴
		Pd		350	45 sec	ohmique (N.I)
Vogt (1998)	6.10 ¹⁷	Pd/Ge/Au/Pt/Au	N.I	300	45 sec	4,9.10 ⁻⁶
Vogt (1999)	6,2.10 ¹⁸	Ti/Au	30/80	Non	Non	(2,6-280).10 ⁻⁷
		Pt/Au	30/80			(4,6-5,9).10 ⁻⁶
		Pd/Au	30/80			(2,9-30).10 ⁻⁷
		Ni/Au	30/80			(1-3).10 ⁻⁵
		Au	80			(7-1900).10 ⁻⁷
Sigmund (2001)	9,9.10 ¹⁷	Pd/Ge/Au/Pt/Au	N.I	300	45 sec	4,9.10 ⁻⁶
		Pd/Ge		300	45 sec	4,9.10 ⁻⁶
Ikossi (2002)	5,6.10 ¹⁷	Pd/Ge/Pd/In/Pd	N.I	350	1 min	1,4.10 ⁻⁴
	1,2.10 ¹⁸	Pd/Ge/Pd		400	1 min	3,8.10 ⁻⁶
Huang (2004)	N.I	Pd/Ge/Au	N.I	270	1 min	1.10 ⁻⁶
Références	Dopage GaSb-p	Métallisation	Epaisseur (Å)	Température de recuit	Temps de recuit	ρ_c (Ω.cm ²)

	(cm^{-3})			($^{\circ}\text{C}$)			
Robinson (2004)	2.10^{18}	Pd/Ge/Au/Pt/Au	N.I	300	45 sec	$8,3.10^{-6}$	
		Pd/In/Pd/Pt/Au		125	1-2 min	$2,4.10^{-6}$	
				350	10 min		
Robinson (2005)	2.10^{18}	$\text{Pd}_3\text{In}_7/\text{WSiN}/\text{Au}$	N.I	325	1 min	$1,8.10^{-6}$	
Khvostikov (2006)	1.10^{20}	Cr/Au	N.I	Non	Non	$(3-5).10^{-6}$	
				H_2 , 190		$(7-9).10^{-6}$	
				H_2 , 230	1-2 min	$(1-3).10^{-5}$	
				N_2 , 190		$(8-9).10^{-6}$	
				N_2 , 250		$(4-5).10^{-6}$	
				Non	Non	$(3-6).10^{-5}$	
		Cr/Ag		H_2 , 190		$(2-3).10^{-5}$	
				H_2 , 230	1-2 min	$(2-3).10^{-5}$	
				N_2 , 190		$(4-5).10^{-5}$	
		Cr/Au(Mn)		Non	Non	$(8-9).10^{-6}$	
				H_2 , 190		$(3-4).10^{-5}$	
				H_2 , 230	1-2 min	$(2-3).10^{-5}$	
		Ti/Pt/Au		N_2 , 190		$(7-9).10^{-6}$	
				Non	Non	$(4-6).10^{-6}$	
				H_2 , 190		$(8-9).10^{-6}$	
				N_2 , 190	1-2 min	$(5-7).10^{-6}$	
				N_2 , 250		$(1-3).10^{-6}$	
		Soldatenkov (2011)		$\sim 1.10^{20}$	Cr/Au	N.I	50
100			$3,1.10^{-6}$				
150	15-60 sec		$9,8.10^{-7}$				
200			$1,3.10^{-6}$				
350			$2,3.10^{-6}$				
400			9.10^{-6}				
Ti/Au	90/150		Non		Non		$1,2.10^{-5}$
							$8,9.10^{-6}$
	220		15-60 sec		$8,5.10^{-6}$		
Ti/Pt/Ag	30/30/120						$7,4.10^{-6}$
							4.10^{-5}
	305				$5,8.10^{-5}$		
Ti/Pt/Au	30/30/115	Non	Non	$6,1.10^{-6}$			
				$2,9.10^{-6}$			
		15-60 sec	$2,4.10^{-6}$				
			$6,9.10^{-6}$				
Références	Dopage	Métallisation	Epaisseur	Température	Temps de	ρ_c ($\Omega.\text{cm}^2$)	

	GaSb-p (cm ⁻³)	(Å)	de recuit (°C)	recuit		
Soldatenkov (2011) suite	~1.10 ²⁰	Ti/Pt/Au suite	30/30/115	Non	Non	3,6.10 ⁻⁶
				220	15-60 sec	4,9.10 ⁻⁶
				305		1,8.10 ⁻⁶
				305	2,7.10 ⁻⁶	
			Non	Non	1,4.10 ⁻⁶	
			30/60/130	Non	Non	4,2.10 ⁻⁶
				220	15-60 sec	3,1.10 ⁻⁶
				330		4,3.10 ⁻⁶
		330		2.10 ⁻⁶		
		2.10 ⁻⁶				
		10/30/135	Non	Non	5,2.10 ⁻⁶	
			220	15-60 sec	2,3.10 ⁻⁶	
			305		6,2.10 ⁻⁶	
			305	3,5.10 ⁻⁶		
			305	7,9.10 ⁻⁶		
			305	4,7.10 ⁻⁶		
		Pt/Au	45/170	Non	Non	2,6.10 ⁻⁶
				220	15-60 sec	6.10 ⁻⁶
				305		5,5.10 ⁻⁶
			8/20/60/110	Non	Non	2.10 ⁻⁶
				270	15-60 sec	3,4.10 ⁻⁶
				330		2,8.10 ⁻⁶
		Ti/Au	10/60	Non	Non	5,3.10 ⁻⁷
				160, H ₂	15-60 sec	3,7.10 ⁻⁶
				185, H ₂		2,5.10 ⁻⁶
				215, H ₂		1,4.10 ⁻⁵
				225, H ₂		3,5.10 ⁻⁵
			Non	Non	5,3.10 ⁻⁷	
90, N ₂	7,7.10 ⁻⁷					
160, N ₂	4,1.10 ⁻⁶					
185, N ₂	1,4.10 ⁻⁵					
225, N ₂	1,3.10 ⁻⁵					
275, N ₂	2,6.10 ⁻⁵					
Cr/Au/Ag/Au	N.I	Non	Non	2,3.10 ⁻⁶		
		160	15-60 sec	1,7.10 ⁻⁶		
Références	Dopage	Métallisation	Epaisseur	Température	Temps de	ρ _c (Ω.cm ²)

	GaSb-p (cm ⁻³)	(Å)	de recuit (°C)	recuit		
Soldatenkov (2011) suite et fin	~1.10 ²⁰	Cr/Au/Ag/Au suite	185		2,2.10 ⁻⁶	
			225		7,5.10 ⁻⁷	
			250		3.10 ⁻⁷	
			275		1,8.10 ⁻⁷	
		Ti/Pt/Ag/Au	N.I	Non	Non	2,6.10 ⁻⁷
				90		2.10 ⁻⁷
				160	15-60 sec	1,1.10 ⁻⁷
				225		9,3.10 ⁻⁸
		Ti/Pt/Ag		275		1,1.10 ⁻⁷
				Non	Non	2,3.10 ⁻⁷
				90		1,1.10 ⁻⁷
				160		1,3.10 ⁻⁷
		Ti/Pt/Ag	N.I	185		7,3.10 ⁻⁸
				225	15-60 sec	2,1.10 ⁻⁷
				235		1,1.10 ⁻⁷
				250		8.10 ⁻⁸
				275		1,7.10 ⁻⁷
				Non	Non	1,8.10 ⁻⁷
		Ti/Pt/Au		90		1,7.10 ⁻⁷
				160		9,3.10 ⁻⁸
				185	15-60 sec	1,2.10 ⁻⁷
				225		3,3.10 ⁻⁷
				275		2,1.10 ⁻⁷
			N.I	Non	Non	1,3.10 ⁻⁷
		Pt/Ag		160		6,5.10 ⁻⁸
				185	15-60 sec	6,5.10 ⁻⁸
				225		1,1.10 ⁻⁷
				275		9,4.10 ⁻⁸
Wu Li-Shu (2012)	N.I	Ti/Pt/Au Ni/Pt/Au	N.I	RTA, 250°C	60 sec	7,74.10 ⁻⁷ 6,89.10 ⁻⁷

Résumé

La conversion photovoltaïque (PV) de l'énergie solaire repose sur la capacité qu'ont certains matériaux à convertir l'énergie des photons en courant électrique. Le développement des systèmes de conversion PV ces trente dernières années a permis des améliorations considérables en terme de coût et de performances dans le domaine des énergies renouvelables.

Une cellule multi-jonctions (MJ), à base de matériaux semi-conducteurs III-V, est un empilement de sous-cellules aux gaps décroissants qui permet notamment une plus large utilisation du spectre solaire. Soumettre ces cellules PV à un flux solaire concentré permet d'augmenter significativement la puissance électrique créée par celles-ci, et ainsi d'abaisser substantiellement le coût de l'électricité produite.

Le record du monde est actuellement détenu par le partenariat Soitec / Fraunhofer ISE avec un rendement de 46,0 % mesuré sur une cellule quadruple-jonctions en GaInP/GaAs//InGaAsP/InGaAs pour un taux de concentration de 508 χ (où 1 χ = 1 soleil = 1 kW/m²).

L'objectif du travail réalisé dans le cadre de cette thèse est de proposer une alternative aux cellules existantes plus simple à mettre en œuvre avec des cellules MJ monolithiques accordées sur substrat de GaSb pour des concentrations solaire de 1 000, soit une irradiance directe de 1 MW/m². Ce type de cellules, du fait de la très bonne complémentarité des gaps des matériaux et ses alignements de bandes favorables, constitue une alternative crédible et originale aux cellules existantes pour une utilisation sous flux solaire fortement concentré.

Afin de mieux comprendre la cellule multijonctions III-Sb optimale, les travaux réalisés ont porté sur la fabrication et la caractérisation des trois sous-cellules fabriquées indépendamment. Ces trois échantillons épitaxiés sont l' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}_{0,07}\text{Sb}_{0,93}$ (cellule *Top*), l' $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ (cellule *Middle*) et le GaSb (cellule *Bottom*) ayant comme gaps respectifs 1,6 eV, 1,22 eV et 0,726 eV à 300 K.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur :

- La réalisation et la mise au point de toutes les étapes technologiques nécessaires à la fabrication des cellules (dépôts métalliques, gravure humide et sèche par plasma ...).
- La caractérisation des métallisations par structure TLM (Transmission Line Method) dont le meilleur résultat obtenu concerne une métallisation tri-couche Cr/Pd/Au (30/30/30 nm) sur substrat GaSb type P.
- La caractérisation sous obscurité courant-tension des paramètres électriques des cellules PV à température ambiante et en fonction de la température.
- La caractérisation thermique par mesure de la conductivité thermique des matériaux et une cartographie de température de surface en fonction du flux solaire concentré en conditions réelles.
- La caractérisation électro-optique par réponse spectrale, à partir de laquelle nous avons calculé le rendement quantique externe qui représente le rapport entre la quantité d'électrons créés et la quantité de photons incidente.
- La caractérisation sous illumination à 1 soleil (1 000 W/m²) sous simulateur solaire et en conditions solaire dont nous avons comparé les paramètres électriques.
- La caractérisation des cellules sous flux solaire (fortement) concentré au laboratoire PROMES. Les meilleurs rendements obtenus pour les cellules PV *Bottom*, *Middle* et *Top* respectifs de 4,6 % à 40 χ (proche de l'état de l'art), 8,2 % à 96 χ et 5,4 % à 185 χ (première mondiale pour ces matériaux quaternaires).

Ce travail a été cofinancé par le Ministère de l'Éducation et de la Recherche (Allocation ED) et le Labex SOLSTICE.

Abstract

Photovoltaic (PV) solar energy consists on the ability of certain materials to convert the photon energy into electric current. The development of PV conversion systems in the past thirty years has led to considerable improvements in terms of cost and performance in the field of renewable energies.

A multi-junction (MJ) cell, based on III-V semiconductor materials, is a stack of sub-cells with decreasing gaps which notably allows wider use of the solar spectrum. Exposing these PV cells to a concentrated solar flux can significantly increase the electrical power generated, and therefore substantially lower the cost of electricity yielded.

The world record is currently held by the partnership Soitec / Fraunhofer ISE with an efficiency of 46.0 % measured on a four-junction cell GaInP/GaAs//InGaAsP/InGaAs for a concentration ratio of 508 χ (where 1 χ = 1 sun = 1 kW/m²).

The objective of the work in this thesis is to propose an alternative to existing cells, easier to implement with monolithic MJ cells grown on a GaSb substrate for solar concentrations of 1 000, which corresponds to a direct irradiance of 1 MW/m². This type of cell, due to the good complementary of the material gaps and its favorable band alignments, is a realistic and original alternative to existing cells for use under highly concentrated solar flux.

To better understand the optimal multijunction III-Sb cell, the work carried out consisted on the manufacturing and characterization of the three sub-cells independently.

These three epitaxial samples are $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}_{0,07}\text{Sb}_{0,93}$ (*Top* cell), the $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ (*Middle* cell) and GaSb (*Bottom* cell) having as respective gaps 1.6 eV, 1.22 eV and 0.726 eV at 300 K.

The work presented in this thesis is:

- The establishment of all the technological steps required to manufacture the cells (metal deposition, wet and dry plasma etching ...).
- The characterization of metallization by TLM structure (Transmission Line Method) with the best result being a three-layer metallization Cr/Pd/Au (30/30/30 nm) on a GaSb P-type substrate.
- The characterization under dark of current-voltage electrical parameters of PV cells at room temperature and in function of the temperature.
- The thermal characterization by measuring the thermal conductivity of the materials and a surface temperature mapping in function of the concentrated solar flux in realistic conditions.
- The electro-optical characterization by spectral response, from which we calculated the external quantum efficiency which is the ratio between the amount of electrons created and the amount of incident photons.
- The characterization under 1 sun illumination (1 000 W/m²) in a solar simulator and in realistic conditions of which we compared the electrical parameters.
- The characterization of solar cells under (highly) concentrated solar flux in the PROMES laboratory.

The best efficiencies for Bottom, Middle and Top PV cells respectively are 4.6 % for 40 χ (close to the state of the art), 8.2 % for 96 χ and 5.4 % for 185 χ (world first for these quaternary materials).

This work was cofounded by the Ministry of Education and Research (ED Research grant) and Labex SOLSTICE.