



HAL
open science

Fabrication et caractéristiques de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-Sb) pour applications sous fortes concentrations solaires

Alexandre Vauthelin

► **To cite this version:**

Alexandre Vauthelin. Fabrication et caractéristiques de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-Sb) pour applications sous fortes concentrations solaires. Electronique. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONT073 . tel-02151158

HAL Id: tel-02151158

<https://theses.hal.science/tel-02151158>

Submitted on 7 Jun 2019

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 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En spécialité Electronique

École doctorale Information Structures Systèmes I2S

Unité de recherche Institut d'Electronique et des Systèmes IES

Fabrication et caractérisation de cellules
photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux
antimoniures (III-Sb) pour applications sous fortes
concentrations solaires

Présentée par Alexandre Vauthelin

Le 23 Novembre 2018

Sous la direction de Yvan Cuminal

Devant le jury composé de

Mustapha LEMITI, Professeur, INSA de Lyon

Guilhem ALMUNEAU, CR-CNRS, LAAS

Olivier PALAIS, Professeur, IM2NP

Gilles FLAMANT, DR-CNRS, PROMES, Directeur du LabEx SOLSTICE

Eric TOURNIE, Professeur, IES-UM

Yvan CUMINAL, MCF, IES-UM

Frédéric MARTINEZ, MCF, IES-UM

Stéphanie PAROLA, MCF, IES-UM

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Encadrant

Encadrant



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'état gérée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) 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, fabrication, caractérisation et simulation ont été réalisées à l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES UMR5214) à Montpellier. Les mesures sous fortes concentrations solaires en conditions réelles ont été réalisées au four solaire à Odeillo en collaboration avec le laboratoire PROMES.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES, UMR5214) à Montpellier, laboratoire dirigé par Alain FOUCARAN que je remercie tout particulièrement pour son accueil et sa sympathie.

Dans le cadre du financement de ce sujet de thèse, je tiens à remercier l'Université de Montpellier ainsi que le LabEx SOLSTICE dirigé par Gilles FLAMANT.

Je remercie l'intégralité des membres du jury de soutenance : Monsieur Mustapha LEMITI (Professeur) de l'INSA Lyon pour avoir accepté de présider le jury ; Messieurs les rapporteurs Guilhem ALMUNEAU (Chargé de recherche) du LAAS Toulouse et Olivier PALAIS (Professeur) de l'IM2NP Marseille pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit et pour leurs remarques pertinentes ; Messieurs Gilles FLAMANT (Directeur de recherche) de PROMES Perpignan et Eric TOURNIE (Professeur) de l'IES Montpellier pour avoir participé à ce jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je tiens à profondément remercier l'intégralité de mes encadrants : mon directeur de thèse Yvan CUMINAL ainsi que mes co-encadrants Frédéric MARTINEZ et Stéphanie PAROLA. Chacun d'entre vous a énormément contribué dans la réalisation de ce manuscrit qui synthétise trois années de travail, je parlerai même d'un travail d'équipe. Vous étiez énormément présent au cours de ces trois années de thèse, m'apportant tous les jours de nombreux conseils, de nombreuses remarques et un soutien continue. J'ai eu la chance d'acquérir une quantité incroyable de connaissances et de compétences, pour cela je vous remercie.

J'en profite pour saluer le reste de l'équipe MACSEE (Florian, Nicolas, Johnny, Joanna, Andrea, Fabien, Sandrine, Bastien, Christophe, Bruno, Marcelino et Béatrice) pour l'excellente ambiance au sein du groupe pendant ces trois années. Petite pensée pour Emmanuel, précédent doctorant qui a travaillé sur ce sujet et que j'ai pu côtoyer pendant quelques mois, qui m'a permis de très bien m'intégrer dans le laboratoire dès mon arrivée et qui m'a montré les bases de la fabrication d'une cellule solaire, cela m'a permis d'économiser pas mal de temps au début de mes travaux !

Un grand merci à l'équipe CTM de la salle blanche de l'IES : Alain GIANI, Frédéric PICHOT, Jean-Marie PEIRIS et Jean LYONNET, qui ont su me mettre à l'aise avec les différents outils présents au sein de la salle blanche et qui m'ont ainsi permis de devenir rapidement autonome. Sachez que c'était avec plaisir que je vous rendais services, c'était la moindre des choses que je pouvais faire. Au-delà de l'équipe CTM, je remercie les différents membres permanents de l'IES qui

étaient des utilisateurs réguliers de la salle blanche, avec qui j'ai régulièrement discuté et qui m'ont à plusieurs reprises aidé et donné des astuces.

Je tiens à nouveau à remercier Eric TOURNIE ainsi que Yves ROUILLARD et Julie TOURNET du groupe Nanomir de l'IES, pour nos nombreuses discussions et notamment pour la croissance de nos structures antimoniures qui m'ont permises de réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit.

Ayant eu l'opportunité de réaliser des mesures sous fortes concentrations solaires en conditions réelles au four solaire à Odeillo, je tiens à remercier Alexis VOSSIER et Alain DOLLET pour leur accueil et leur expertise dans le domaine de la concentration solaire.

Gros remerciements à tous les amis doctorants que j'ai rencontré pendant ces années, certains qui ont soutenu en cours de route et d'autres qui sont arrivés entre temps (par peur d'en oublier, je préfère ne pas donner de noms !). Je pense notamment au groupe M2A, doctorants et permanents confondus, avec qui j'ai passé beaucoup de temps et qui m'ont accueilli les bras ouverts. Je remercie d'ailleurs votre machine à café qui m'a sauvé à de nombreuses reprises les matins ! Remerciements aussi au groupe Nanomir (doctorants et permanents) avec qui j'ai pu échanger à plusieurs reprises, que ce soit dans le cadre de mon sujet de thèse ou juste pour discuter.

Dernièrement, je tiens bien entendu à remercier mes parents pour leur soutien sans limite tout au long des trois années (et même légèrement plus en prenant en compte la préparation de la soutenance !), toujours présents pour parler, que ce soit dans les bons mais surtout mauvais passages de la thèse.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Présentation des multi-jonctions, de la concentration solaire et de la filière III-Sb	4
1 Cellules multi-jonctions et forte concentration solaire	5
1.1 Cellules multi-jonctions (MJ)	5
1.1.1 Principe des multi-jonctions	5
1.1.2 Découpage du spectre solaire	5
1.1.3 Empilement mécanique	6
1.1.4 Croissance monolithique	7
1.2 Concentration solaire	8
2 Description des cellules multi-jonctions sous concentration solaire	9
2.1 Structure des sous-cellules	9
2.2 Résistance série	11
2.3 Impact de la concentration solaire	13
2.4 Exemple avec une triple jonction GaInP/GaAs/Ge	14
3 Etat de l'art des multi-jonctions III-V sous concentration solaire	17
4 Intérêt de la filière antimoniure (III-Sb)	21
5 Objectifs de la thèse	26
6 Conclusion du chapitre	27
Chapitre 2 : Modélisation d'une cellule solaire et extraction des paramètres matériaux	28
1 Modélisation des cellules mono-jonctions	29
1.1 Modèle analytique	29
1.1.1 Caractéristique courant-tension sous obscurité	30

1.1.2	Courant de court circuit - Photocourant	33
1.1.3	Modèle analytique pcAm	36
1.2	Modèle numérique MXCAD1D	37
1.2.1	Modèle physique Poisson/Drift Diffusion	38
1.2.2	Discrétisation des équations Poisson/Drift Diffusion	40
1.2.3	Solveur optique.....	41
1.2.4	Exemple de simulation MXCAD1D/Atol	41
1.3	Limite Shockley-Queisser	42
1.3.1	Modèle « Detailed Balance »	42
1.3.2	Modèle Shockley-Queisser (SQ) multi-jonctions	45
1.3.3	Performances théoriques maximum dans la limite radiative des cellules multi-jonctions sous concentration	46
2	Application à la filière III-Sb	48
2.1	Proposition de structures MJ antimoniures	48
2.2	Paramètres matériaux antimoniures.....	50
2.2.1	Estimation des paramètres matériaux électriques.....	50
2.2.2	Extraction des paramètres optiques du quaternaire $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	53
3	Conclusion du chapitre	65
Chapitre 3 : Fabrication et caractérisation des cellules solaires antimoniures		66
1	Etude des résistances de contact sur GaSb.....	67
1.1	Etat de l'art des contacts sélectionnés sur GaSb.....	67
1.2	Caractérisation de la résistivité spécifique de contact par TLM linéaire	68
1.3	Caractérisation de la résistivité spécifique de contact par TLM circulaire (CTLM).....	69
1.4	Résultats et discussion	70
2	Fabrication de cellules solaires à base de matériaux antimoniures	72
2.1	Structure des cellules	72
2.2	Croissance des structures	73
2.3	Processus de fabrication	74

2.3.1	Photolithographie UV.....	75
2.3.2	Métallisations et traitements thermiques des contacts électriques ...	76
2.3.3	Gravure du mesa	76
2.3.4	Dépôt de diélectriques par PECVD	79
2.3.5	Mise sur support de la cellule solaire	79
2.4	Motif des grilles de contact	80
2.5	Architecture des cellules antimoniures fabriquées	81
3	Caractérisation opto-électrique des cellules antimoniures	82
3.1	Présentation des bancs de mesure	82
3.1.1	Bancs de mesure courant-tension.....	82
3.1.2	Banc de réponse spectrale.....	84
3.2	Caractérisation des cellules GaSb.....	85
3.2.1	Etat de l'art des cellules solaires en GaSb	85
3.2.2	Caractérisation opto-électrique	86
3.2.3	Caractérisations sous concentration solaire.....	91
3.3	Caractérisation des cellules $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	97
3.4	Comparaison des performances avec les limites théoriques	99
4	Conclusion du chapitre	101
	Conclusion générale et perspectives.....	103
	Annexe A	107
	Annexe B	109
	Annexe C	111
	Annexe D	113
	Annexe E	115
	Bibliographie	117
	Communications.....	126

Introduction

Dans le contexte global du plan européen de réduction de gaz à effet de serre (GES), qui implique un moindre recours aux énergies fossiles pour la production d'énergie, l'Europe s'est engagée à augmenter la part des énergies renouvelables dans son mix énergétique. Les objectifs à l'horizon 2030 sont les suivants [1] :

- Réduction d'au moins 40 % des émissions de gaz à effet de serre par rapport à 1990.
- Proportion d'au moins 27 % d'énergies renouvelables dans la consommation énergétique totale.
- Augmentation d'au moins 27 % de l'efficacité énergétique.

Compte tenu de la dégradation globale de l'économie, l'enjeu auquel nous sommes confrontés est double : il s'agit de développer des systèmes de production ou de conversion énergétique qui soient à la fois vertueux d'un point de vue environnemental et économiquement compétitifs. Cet objectif ne pourra être atteint sans une diminution du coût de production de l'énergie d'origine renouvelable.

Concernant plus particulièrement l'énergie d'origine photovoltaïque (PV), cet objectif implique une diminution des coûts de production des modules mais aussi une augmentation des rendements de conversion. Il y a encore quelques années, partout dans le monde, la parité économique entre l'électricité d'origine PV et l'électricité « conventionnelle » semblait inatteignable, mais les dernières évolutions dans le domaine ont radicalement changé la donne ces dernières années. Ainsi, l'arrivée massive de nouveaux acteurs industriels sur le marché du PV ces dernières années (Chinois en particulier) et la structuration de la filière pour la production de silicium de grade solaire, ont permis de diviser par 6 le prix des cellules à base de silicium en seulement 3 ans, amenant le coût du module PV à moins de 0,5 euros/Wc.

Dans le même temps, les rendements des modules PV ont peu augmenté et les marges permettant d'augmenter les rendements sont désormais faibles avec les technologies de première génération arrivées à maturité technologique. Ainsi, les meilleures cellules actuelles silicium ont des rendements de 26,3 % [2], de plus en plus proches de la limite thermodynamique de 29 % pour une simple jonction silicium. Ces dernières avancées technologiques ont été en partie obtenues grâce à des cellules hybrides utilisant du silicium amorphe hydrogéné en couches minces ou encore grâce à la mise en œuvre d'architectures de cellules particulières (émetteurs sélectifs, contacts enterrés, etc.).

Des gains marginaux de rendement peuvent encore être obtenus avec les technologies de première génération en utilisant par exemple des systèmes de suivi solaire (1 axe) qui amènent un gain de production de 10 % par rapport aux mêmes modules fixes, ou encore par l'utilisation de systèmes à concentration solaire permettant une augmentation du rendement. Concernant les systèmes de suivi solaire, les premières centrales sont aujourd'hui en cours d'installation, la société Montpelliéraine Valeco a par exemple inauguré le 5 Mai 2017 à côté de Bédarieux une centrale de 13 MW intégrant cette technologie [3]. Pour ce qui est de la concentration solaire sur silicium, les applications sont aujourd'hui marginales car ce type d'application nécessite des architectures de cellules spécifiques qui, à ce jour, ne sont pas disponibles sur le marché.

Un gain de rendement plus important peut encore être attendu grâce aux cellules de troisième génération (puits quantiques, porteurs chauds, cellules multi-jonctions). Aujourd'hui, les seules cellules de troisième génération sur le marché sont des cellules multi-jonctions (MJ), qui sont intrinsèquement bien plus performantes que les cellules de 1^{ère} et 2^{ème} génération, mais également beaucoup plus chères. De nombreuses études dans ce domaine montrent que le surcoût lié au prix des cellules peut, dans certaines conditions notamment en concentrant fortement le rayonnement solaire, être compensé par leurs rendements élevés. Ce dernier amortit non seulement le coût des modules mais aussi celui du système de suivi solaire nécessaire à la concentration. Le rendement record des cellules MJ à base de semi-conducteurs III-V progresse d'environ 1 % par an depuis une quinzaine d'années, et selon les spécialistes, cette progression devrait se poursuivre au même rythme pendant encore plusieurs années à condition d'aller vers des concentrations solaires plus élevées pour lesquelles les cellules actuelles ne sont pas adaptées. L'enjeu dans ce domaine est donc aujourd'hui la fabrication de cellules présentant des rendements suffisants et adaptées aux contraintes liées à une utilisation sous forte concentration solaire (densités de courant et contraintes thermiques importantes). Dans ce domaine, les cellules les mieux adaptées sont des cellules MJ issues des technologies pour le spatiale.

Le premier chapitre présente un état de l'art des cellules solaires MJ pour une application sous forte concentration solaire. Cette partie vise à analyser les besoins actuels de ce domaine sur le plan de la recherche ainsi que les pistes encore inexplorées. La filière des matériaux antimoniures, et en particulier l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, offre l'avantage de fournir des matériaux accordés en paramètre de maille et dont l'énergie de gap couvre une grande majorité des valeurs d'intérêt pour l'application visée.

Le deuxième chapitre a pour objectif de décrire les différents modèles analytiques et numériques utilisés pour évaluer le potentiel de la filière des matériaux antimoniures pour le PV à concentration. Par ailleurs, les matériaux antimoniures, et en particulier l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, étant assez peu étudiés, leurs propriétés optiques (dans l'ultra-violet et le visible) et électriques sont mal

connues. Une partie de ce chapitre sera consacrée à l'extraction et à l'estimation des paramètres de ces matériaux, nécessaires aux simulations numériques.

Le dernier chapitre décrit les différentes étapes de fabrication des cellules PV à base de matériaux antimoniures (GaSb et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$). Des caractérisations opto-électriques sont mises en œuvre pour évaluer les performances de ces cellules. Les simulations numériques, décrites dans le second chapitre, permettront de réaliser une interprétation approfondie des résultats expérimentaux. Pour finir, les perspectives visant à améliorer les performances des cellules seront présentées.

Chapitre 1 :

Présentation des multi-jonctions, de la concentration solaire et de la filière III-Sb

Nous présentons dans ce chapitre l'histoire du photovoltaïque sous concentration solaire et d'où provient son intérêt.

Afin de comprendre comment optimiser les performances d'une cellule sous concentration, nous analyserons les différentes cellules constituant une structure multi-jonction, ainsi que les limitations expérimentales sous concentration solaire. Ceci sera notamment illustré en prenant comme exemple une cellule triple jonction issue de la littérature.

Nous dresserons ensuite l'état de l'art complet des cellules multi-jonctions sous concentration solaire, et nous essayerons à partir de là d'analyser les raisons pour lesquelles les performances de celles-ci sont limitées sous concentration.

La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de la filière antimoniure, de son intérêt pour les cellules multi-jonctions pour une utilisation sous concentration solaire.

1 Cellules multi-jonctions et forte concentration solaire

1.1 Cellules multi-jonctions (MJ)

1.1.1 Principe des multi-jonctions

Le principal intérêt des cellules MJ réside dans leur aptitude à convertir une partie beaucoup plus importante du spectre solaire que les cellules de première génération (avec une seule jonction) grâce à l'utilisation de différents matériaux semi-conducteurs de gaps différents. L'exemple est donné pour une triple jonction GaInP/GaAs/Ge au fur et à mesure de l'ajout de chaque jonction en Figure 1. Henry a ainsi démontré en 1980 [4] que l'on pouvait atteindre un rendement théorique de 72 % avec 36 jonctions de gaps différents, et 56 % avec seulement 3 jonctions.

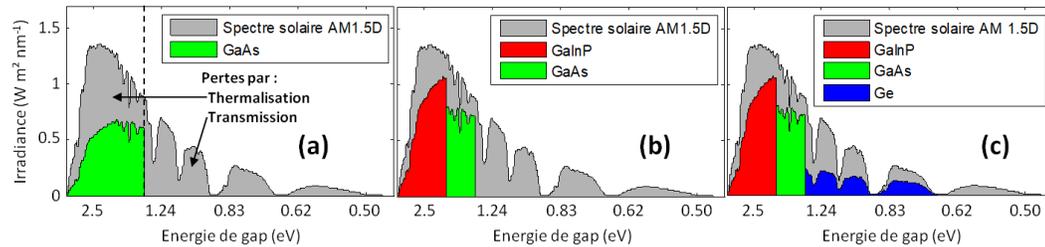


Figure 1 : Evolution de la conversion du spectre solaire par une cellule mono-jonction, tandem et triple jonction pour une MJ GaInP/GaAs/Ge.

La proportion du spectre solaire convertie par une cellule mono-jonction GaAs ($E_g = 1,424$ eV) est représentée sur la Figure 1.a. Les photons d'énergie inférieure au gap sont perdus par transmission. L'écart d'énergie entre l'énergie d'un photon absorbé et celle du porteur récolté représente les pertes par thermalisation.

La superposition d'une cellule GaInP ($E_g = 1,88$ eV) permet une conversion plus efficace des photons de grandes énergie où les porteurs sont extraits à une tension plus grande (liée au gap du GaInP). Les pertes par thermalisation sont ainsi réduites (Figure 1.b). L'ajout d'une cellule en Ge en dessous de la cellule GaAs permet de convertir les photons perdus par transmission (Figure 1.c).

Ainsi, une cellule MJ composée d'une infinité de cellules mono-jonction de gaps différents convertirait le spectre solaire de façon optimale [4].

Au cours des années, différents concepts de fabrication de cellules MJ ont été étudiés dans ce domaine, tels que :

1.1.2 Découpage du spectre solaire

Cette méthode est basée sur l'utilisation de systèmes optiques permettant la répartition spatiale de la lumière sur chaque cellule en fonction de sa longueur

d'onde. Chaque cellule reçoit ainsi la partie du spectre solaire adaptée au matériau (défini par son gap) qui la constitue. Le principe de cette méthode est présenté en Figure 2. Cette approche originale a permis d'obtenir un rendement de 42,7 % avec trois cellules (GaInP/GaAs, Si, GaInAsP/GaInAs) et un facteur de concentration de 20 soleils [5].

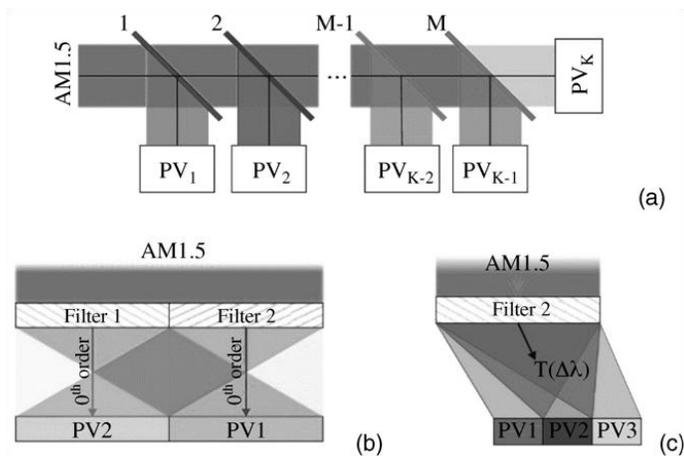


Figure 2 : Différents dispositifs de découpage du faisceau [6] : (a) Configuration en cascade avec des miroirs dichroïques. (b) Configuration adjacente avec des filtres à transmission-diffraction. (c) Configuration adjacente avec des filtres à dispersion.

1.1.3 Empilement mécanique

Le principe de cette méthode consiste à construire un empilement « mécanique » de cellules mises en série, à titre d'exemple nous donnons sur la Figure 3 le schéma de principe d'un empilement de cellules GaAs/GaSb. Le gros avantage de cette méthode est de pouvoir utiliser des cellules de natures cristallographiques très différentes sans contrainte sur les paramètres de maille des matériaux.

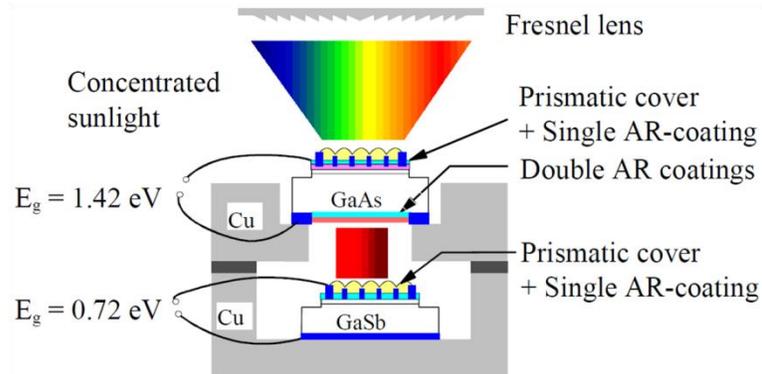


Figure 3 : Schéma de principe d'un assemblage mécanique de deux cellules GaAs et GaSb d'après [7].

Un deuxième avantage de cette méthode est lié au fait qu'il est possible de « contacter » séparément chaque sous-cellule et de pouvoir ainsi les associer électriquement soit en série soit en parallèle, pour optimiser le comportement électrique de la cellule. La principale difficulté dans la mise en œuvre de cette méthode est due à la complexité de l'alignement des grilles de chaque sous-cellule qui doivent être parfaitement à l'aplomb les unes des autres afin de limiter les pertes par ombrage. Cette méthode présente également l'inconvénient de ne pas assurer une bonne dissipation thermique du composant à cause des faibles surfaces de contact avec les dissipateurs.

1.1.4 Croissance monolithique

Le principe de fonctionnement de ces cellules est le même que celui des structures à empilement mécanique par la mise en série de sous-cellules constituées de matériaux à gap différents. 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. Les matériaux utilisés pour les sous-cellules peuvent avoir le même paramètre de maille, on parle dans ce cas de structure monolithique accordée. Dans le cas où il y a un désaccord de maille au sein de la structure, on parle de structure métamorphique.

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 un empilement de matériaux en franchissant plusieurs barrières de potentiel ce qui implique l'utilisation de diodes tunnel entre chaque sous-cellule.

Le principal avantage de l'approche monolithique par rapport à l'approche mécanique réside dans un meilleur contact entre les différentes jonctions, ce qui assure une meilleure dissipation thermique de l'ensemble. Le deuxième avantage réside dans le moindre nombre de contacts et soudures souvent à l'origine de défaillances dans les composants. La diminution du nombre de contacts contribue ainsi à augmenter la fiabilité de la cellule.

Du point de vue électrique, les sous-cellules qui constituent la triple jonction (Figure 1) sont assemblées en série de part leur croissance monolithique. Ainsi c'est le plus faible des courants générés par les sous-cellules qui limite le courant de la cellule MJ tandis que les tensions des sous-cellules s'ajoutent. Généralement on cherche à faire en sorte que les courants des sous-cellules soient identiques (accord des courants). Cette contrainte permet de fixer à l'avance les gaps optimaux des sous-cellules.

Ainsi, bien que le courant de court-circuit (I_{SC}) soit limité dans une MJ, le gain en tension en circuit ouvert (V_{OC}) peut permettre l'obtention d'un rendement nettement plus élevé par rapport à une cellule mono-jonction, représentant le principal avantage des cellules MJ. Ce type de cellule est donc particulièrement bien adapté à une utilisation sous concentration solaire.

1.2 Concentration solaire

Suite au choc pétrolier et à la conférence Cherry Hill aux Etats-Unis en 1973, il était nécessaire d'accélérer la recherche liée à l'énergie solaire photovoltaïque : production en masse, augmentation des rendements et diminution des coûts. Les cellules les plus performantes à cette époque (à base de matériaux III-V) étaient chères, il fallait donc trouver un moyen de réduire le prix de la cellule solaire III-V sans pénaliser le rendement de celle-ci, ce qui donna naissance aux technologies CPV (Concentrator PhotoVoltaics).

C'est en 1976 qu'ont eu lieu les premiers essais de technologie CPV au National Sandia Laboratories avec la construction d'un module solaire d'une puissance de 1 kW (qui fut appelés Sandia I et Sandia II, représenté sur la Figure 4.a) [8]. Pour assurer la concentration solaire, la Sandia II était équipée de lentilles de Fresnel et le suivi solaire était assuré par un système à 2 axes. Les cellules étaient des cellules silicium qui pouvaient atteindre des rendements de 40 % sous concentration [9].

Une fois passée cette période de crise, les soucis énergétiques se sont peu à peu résolus avant d'avoir eu le temps de développer les cellules CPV performantes et l'intérêt pour cette technologie a fortement diminué, provoquant l'arrêt de la recherche sur le CPV pendant plusieurs dizaines d'années.

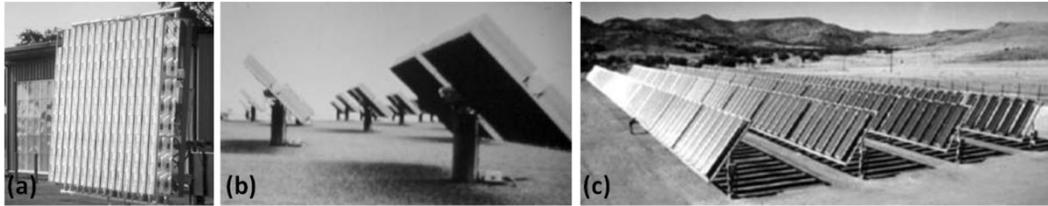


Figure 4 : Centrales solaires (a) Sandia II [8], (b) SOLERAS [10] et (c) Entech [11].

Un nouvel essai a eu lieu en 1981 par Martin Marietta avec la technologie Sandia III (350 kW) en Arabie Saoudite, technologie qui fut renommé SOLERAS (Figure 4.b) [10], et dans les années 1990 plusieurs centaines de kW sont installés par Entech (concentration jusqu'à 20 soleils) (Figure 4.c) [11]. La centrale SOLERAS a fonctionné pendant 18 ans malgré des conditions climatiques difficiles qui amenaient de fortes dégradations des performances des modules.

Un regain d'intérêt est apparu pour le CPV dans les années 90 avec la mise au point des premières cellules MJ à base de matériaux III-V dédiées aux applications spatiales. En effet grâce à des rendements élevés, à des tensions de fonctionnement importantes et des courants d'utilisations faibles, les cellules MJ sont mieux adaptées à une utilisation sous concentrations que les cellules mono-jonctions avec des concentrations d'utilisation qui peuvent atteindre 1000 soleils, là où les cellules silicium étaient limitées à quelques dizaines de soleils [9]. Parmi

les acteurs à cette relance du CPV, nous pouvons citer les industriels issus du spatial comme Spectrolab et Emcore aux Etats-Unis, RWE en Allemagne ou encore Sharp au Japon, et quelques laboratoires de recherche tels que Isofoton, ISE/UPM, Institut Fraunhofer (FhG-ISE), Concentrix et l'Institut Ioffe.

Ce n'est finalement qu'au début des années 2000 qu'apparaissent les premières cellules III-V fonctionnant sous forte concentration solaire : une mono-jonction GaAs à 26,2 % sous 1000 soleils par l'IES/UPM en 2001 [12] et une triple jonction GaInP/GaInAs/Ge à 35,2 % sous 640 soleils par FhG-ISE en 2005 [13].

L'état de l'art complet sous concentration solaire ainsi que les derniers records établis sous forte concentration seront détaillés plus tard dans ce manuscrit.

2 Description des cellules multi-jonctions sous concentration solaire

Nous allons aborder dans cette partie le fonctionnement d'une cellule multi-jonction en analysant l'utilité des couches qui composent une sous-cellule ainsi que les facteurs limitant sous concentration solaire en se basant sur une cellule triple jonction issue de la littérature.

2.1 Structure des sous-cellules

Une structure classique de sous-cellule réalisée dans des matériaux semi-conducteurs III-V est présentée en Figure 5. Cette sous-cellule se décompose en 4 couches : une couche fenêtre (window layer) qui passive la face avant de la cellule, l'émetteur et l'absorbeur qui forment la jonction PN, et le BSF (Back Surface Field) qui passive la face arrière.

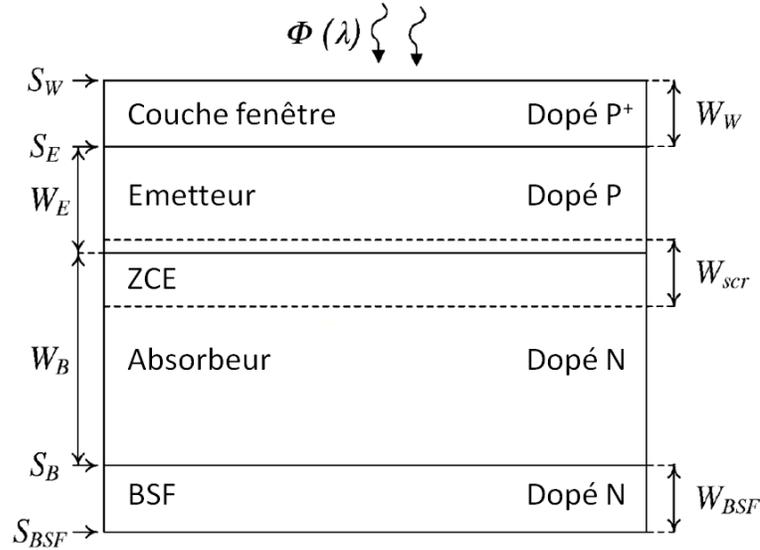


Figure 5 : Structure classique d'une sous-cellule réalisée avec des matériaux semi-conducteurs III-V.

Avec S les vitesses de recombinaison aux interfaces, W les épaisseurs des différentes couches, et ZCE la zone de charge d'espace.

Comme pour les cellules silicium, les sous-cellules III-V sont constituées autour d'une jonction PN. La différence majeure réside dans la façon dont sont passivées les interfaces avant et arrière de cette jonction. Le point essentiel est de limiter les vitesses de recombinaison aux interfaces, notées S_E et S_B . Pour des technologies silicium, les surfaces sont passivées par des diélectriques du type SiO_2 ou SiN_x . Pour des cellules III-V, des couches présentant une grande énergie de gap et en accord de maille sont utilisées comme couche fenêtre.

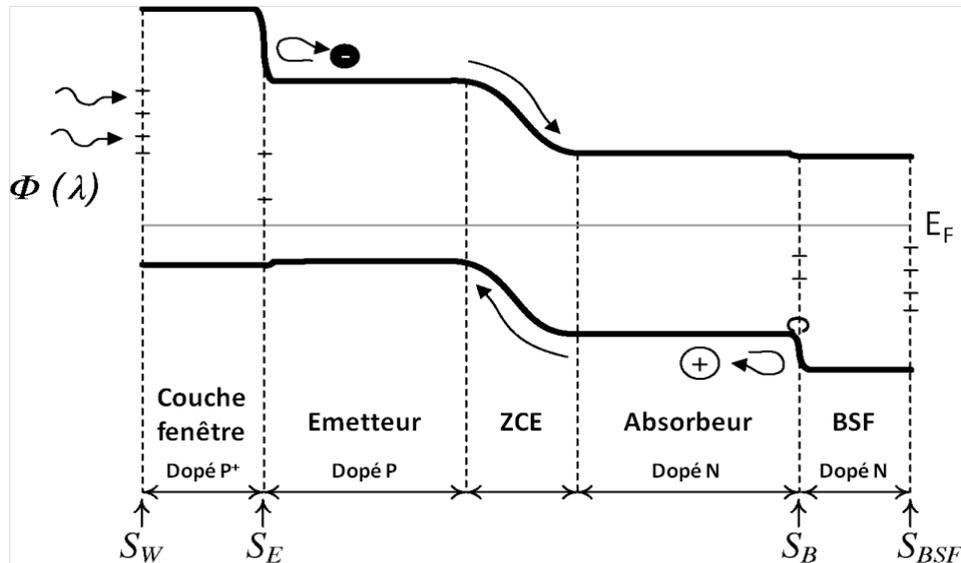


Figure 6 : Diagramme de bandes d'une sous-cellule correspondant à la structure présentée en Figure 5.

avec E_F le niveau de Fermi.

La Figure 6 présente la structure de bandes typique d'une sous-cellule III-V. Les points clés de l'optimisation de ces couches sont les suivants :

- Les bandes des porteurs minoritaires, c'est-à-dire la bande de conduction pour l'émetteur et la bande de valence pour l'absorbeur dans notre exemple, doivent présenter une discontinuité conduisant à une barrière de potentiel pour les porteurs minoritaires. Ceci permet aux porteurs minoritaires d'éviter les interfaces où ils se recombineraient, permettant d'agir comme passivation. Les bandes des porteurs majoritaires ne doivent présenter aucune discontinuité (ou minime) afin de préserver de bonnes propriétés de transport des porteurs majoritaires.
- Pour limiter la présence de défauts aux interfaces, et limiter ainsi les vitesses de recombinaison, la couche fenêtre et la couche BSF doivent être en accord de maille avec le matériau de la jonction PN. Si cette condition est réalisée, les vitesses de recombinaison S_E et S_B de l'émetteur et de l'absorbeur respectivement resteront faibles. Dans ce cas de figure, on dit que la couche fenêtre passive la face avant de la cellule, et le BSF passive l'interface avec la couche tampon.
- Afin que la couche ne participe pas à l'absorption de la lumière incidente, la couche fenêtre doit être transparente vis-à-vis de la jonction PN. De plus, la couche BSF doit être transparente pour la lumière absorbée par la sous-cellule suivante. Cette condition conduit donc à des matériaux à grand gap et de préférence indirects.

2.2 Résistance série

La résistance série R_s d'une cellule multi-jonction est la somme de plusieurs contributions résistives. La Figure 7 illustre les différentes composantes de R_s d'une cellule solaire.

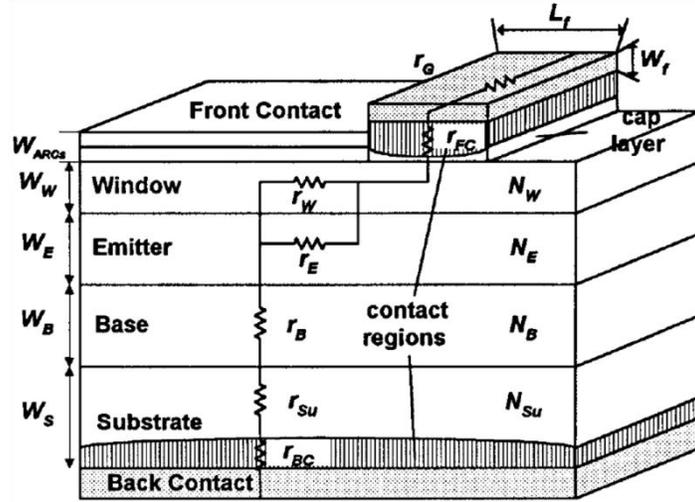


Figure 7 : Illustration des différentes contributions de la résistance série dans une cellule solaire [14].

Nous pouvons observer que R_s est constituée d'un ensemble de contributions résistives latérales et verticales. Parmi celles-ci nous retrouvons des contributions propres aux matériaux épitaxiés, ainsi que des contributions liées à la technologie de fabrication (grille de contact, interfaces métal/semi-conducteur et soudures par exemple).

Nous pouvons donc lister dans le Tableau 1 ces contributions en fonction de leur nature.

Tableau 1 : Contributions résistives de la résistance série.

Composantes latérales	Composantes verticales
Grille de contact	Contacts métalliques
Fenêtre / Emetteur / Absorbeur	Substrat / BSF
Jonction tunnel	Jonction tunnel
	Contact externes (Soudures)

Dans le cadre d'une MJ, on ajoute à ces résistances la contribution résistive des jonctions tunnels et des barrières de potentiel aux hétérojonctions [15].

L'article d'Ochoa [15] détaille et étudie toutes les contributions de la R_s d'une cellule triple jonction (GaInP/GaAs/Ge). Bien que les matériaux étudiés ne correspondent pas aux nôtres, la méthode d'interprétation utilisée est la même.

Les résistances de collecte latérale dans la couche fenêtre et dans l'émetteur de la sous-cellule supérieure, donc sous la grille de contact, sont non négligeables. Ceci nécessite donc une étude plus approfondie sur les matériaux semi-conducteurs à utiliser (notamment vis-à-vis des mobilités) ainsi que leur dopage et épaisseurs afin de trouver les combinaisons de paramètres permettant la réduction de ces résistances latérales.

Les hauteurs de barrière au niveau des hétérojonctions (jonction tunnel ou interface couche fenêtre/émetteur par exemple) induisent une résistance série. En effet, une optimisation des offsets de bandes et/ou concentration des porteurs peut permettre de favoriser un transport par effet tunnel ou par émission thermoïonique.

Suivant les papiers de Ochoa [15], Bett [16] et Ruiz [17] qui ont étudié les contributions de la résistance série dans une cellule solaire, les principales contributions de la R_s sous concentration solaire sont :

- La contribution latérale de l'émetteur
- La contribution des contacts
- La contribution des jonctions tunnels

Nos études expérimentales s'étant faites sur des cellules mono-jonctions, la contribution de la jonction tunnel n'a pas été abordée dans le cadre de ces travaux. La caractérisation des résistances de contact fera l'objet d'une partie du chapitre 3.

Cette résistance série limitera les performances de la cellule, notamment sous concentration solaire. La puissance perdue par R_s sous concentration s'écrit :

$$P_{Joule}(X) = R_s \cdot (X \cdot I_{ph}(1 \text{ soleil}))^2 \quad (1.1)$$

avec X le facteur de concentration et $I_{ph}(1 \text{ soleil})$ le courant photogénéré de la cellule sous 1 soleil.

Sanchez et Araujo [18] ont ainsi déterminé le facteur optimal de concentration solaire X_M à partir du modèle électrique à une diode par la relation :

$$X_M = \frac{nkT/q}{R_s \cdot J_{SC}(1 \text{ soleil})} \quad (1.2)$$

Démontrant ainsi que le paramètre prépondérant pour monter en concentration solaire est la résistance série de la cellule : plus R_s est important, plus X_M sera faible.

Associée à l'utilisation de cellules MJ, qui sont performantes à de faibles courants photogénérés, la réduction de R_s est nécessaire pour avoir accès à de hauts rendements à de fortes concentrations solaires.

2.3 Impact de la concentration solaire

Le principe des systèmes sous concentration est de focaliser le flux solaire sur des cellules de petites dimensions via un système optique (lentilles, miroirs, etc). La technologie de la cellule ainsi que les matériaux utilisés dépendent alors du facteur de concentration (Tableau 2).

Tableau 2 : Technologies de cellules et modules en fonction du taux d'ombrage.

	Faible concentration	Moyenne concentration	Forte concentration
Concentration	2 – 10 soleils	10 – 100 soleils	> 100 soleils
Tracking	Non	1 axe	2 axes
Refroidissement	Non ou passif	Passif	Actif
Technologie	Silicium	Silicium / III-V	III-V / MJ

Le fait de concentrer la lumière présente un double intérêt :

- En diminuant la taille des cellules, on diminue les quantités de matières premières utilisées et donc le prix des cellules.
- Le rendement de conversion des cellules augmente sous concentration solaire pour une même cellule. En effet, si l'on admet que le courant de court-circuit I_{CC} d'une cellule est pratiquement égal au courant photogénéré I_{ph} qui lui-même est proportionnel à l'éclairement, le courant de court-circuit d'une cellule sous concentration s'écrit :

$$I_{CC}(X) = X \cdot I_{CC}(1 \text{ soleil}) \quad (1.3)$$

La tension en circuit ouvert V_{OC} sous concentration s'obtient alors simplement à partir de l'équation de Shockley lorsque l'on néglige le courant de saturation de la diode par rapport au courant photogénéré :

$$V_{OC}(X) = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{CC}(X)}{I_0}\right) \approx \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{X \cdot I_{CC}(1 \text{ soleil})}{I_0}\right) = V_{OC}(1 \text{ soleil}) + \frac{nkT}{q} \ln(X) \quad (1.4)$$

On observe que la tension en circuit ouvert est proportionnelle au logarithme du facteur de concentration et le rendement de la cellule s'écrit alors :

$$\eta(X) = \eta(1 \text{ soleil}) \cdot \left(1 + \frac{nkT}{q} \cdot \frac{\ln(X)}{V_{OC}(1 \text{ soleil})}\right) \cdot \frac{FF(X)}{FF(1 \text{ soleil})} \quad (1.5)$$

Ainsi le rendement des cellules sous concentration solaire augmente également selon $\ln(X)$.

2.4 Exemple avec une triple jonction GaInP/GaAs/Ge

Nous prenons comme exemple une cellule triple jonction GaInP/GaAs/Ge issue d'un article de M. Ochoa [15] et représentée en Figure 8. La cellule solaire fait 1 mm^2 de surface, permettant une meilleure extraction de chaleur à de fortes concentrations solaires, mais cela signifie aussi la réduction des pertes liées à la grille de contact.

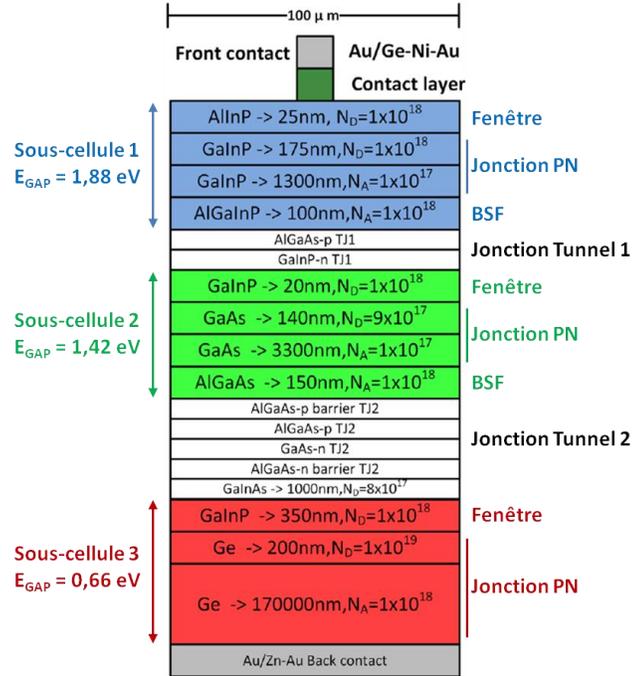


Figure 8 : Structure de la triple jonction GaInP/GaAs/Ge de [15].

Vis-à-vis de ce qui a été présenté dans les sous-parties précédentes, nous observons la présence de 3 sous-cellules crues de manière monolithique avec des jonctions tunnel faisant le lien entre chaque jonction. Les jonctions GaInP et GaAs sont composées dans chaque cas d'une couche fenêtre (en AlInP et GaInP pour les jonctions GaInP et GaAs respectivement) et d'un BSF (en AlGaInP et AlGaAs respectivement).

Si l'on se focalise sur la jonction en GaAs, nous remarquons que la couche fenêtre est très fine (20 nm), de gap plus important que le GaAs et de dopage similaire à l'émetteur. Dans le cas du BSF, celui-ci est fin comparé à l'absorbeur (presque 20 fois plus petit) et surdopé par rapport à celui-ci.

La cellule est complétée par une métallisation pleine plaque en face arrière, et une grille de contact métallisée en face avant. La qualité du contact face avant est améliorée avec l'ajout d'une couche de contact fortement dopée entre la couche fenêtre de la jonction GaInP et la métallisation.

Les performances électriques sous concentration de cette triple jonction sont représentées en Figure 9 où l'on observe l'évolution du V_{OC} , FF et rendement en fonction du facteur de concentration.

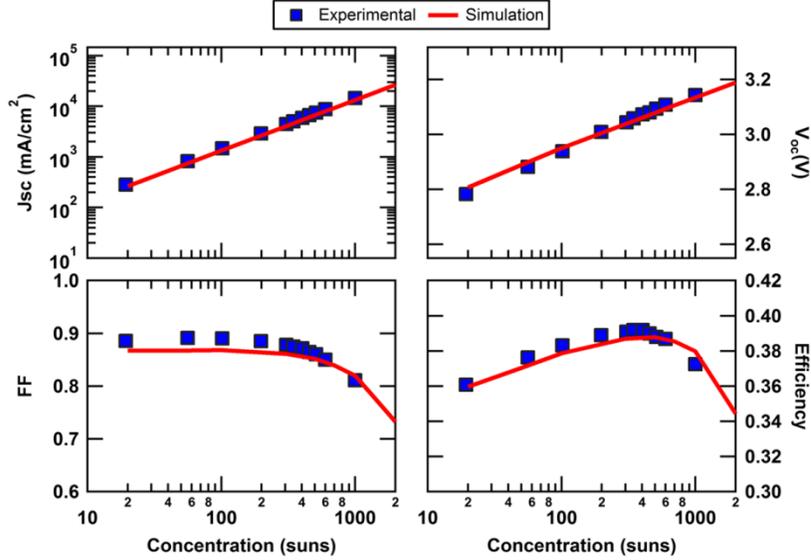


Figure 9 : Evolution des paramètres (J_{sc} , V_{oc} , FF et η) de la triple jonction GaInP/GaAs/Ge sous concentration solaire [15].

Nous observons ainsi une évolution logarithmique du V_{oc} comme attendu d'après l'équation (1.4). De même, selon l'équation (1.5), nous nous attendons à une évolution logarithmique du rendement sous concentration ce qui est le cas jusqu'à une concentration d'environ 400 soleils, concentration à partir de laquelle les performances de la cellule se dégradent. La chute du rendement provient de la dégradation du FF à partir de 300 soleils, ce qui est généralement synonyme d'une résistance série trop importante. L'auteur ne spécifie pas les raisons de cette chute de performance.

Certaines voies d'amélioration sont mises en avant, notamment concernant certaines couches de la structure. Il y a tout d'abord l'influence du dopage et de l'épaisseur de l'émetteur d'une sous-cellule. Les forts dopages (10^{19} cm⁻³) provoquent une légère chute du J_{sc} due à une dégradation des propriétés des porteurs minoritaires (notamment une réduction des longueurs de diffusion), mettant en avant la nécessité de trouver un compromis entre l'épaisseur de la couche et son dopage. En revanche l'augmentation du dopage de l'émetteur provoque aussi l'augmentation du FF de part une amélioration de la conductivité latérale de la couche. Dans la finalité, cette augmentation du FF est plus importante que la chute du J_{sc} , améliorant légèrement le rendement.

Le dopage de la couche fenêtre a aussi son importance, notamment le fait d'augmenter celui-ci permet de réduire la densité de courant dans l'émetteur de part une conduction latérale améliorée. Cette amélioration de la conductivité latérale permet par ailleurs d'alléger les contraintes sur la conception des grilles de contact par le biais d'une R_{sheet} réduite, en utilisant par exemple des motifs à doigts plus espacés.

3 Etat de l'art des multi-jonctions III-V sous concentration solaire

Le Tableau 3 présente les performances des cellules record actuelles à base de matériaux III-V en fonction du nombre de jonctions. Chaque cellule multi-jonction mentionnée dans ce tableau est accompagnée de son meilleur rendement atteint ainsi que des remarques sur la méthode de croissance utilisée.

Tableau 3 : Bilan des rendements record MJ III-V sous concentration solaire.

Matériaux utilisés	Meilleurs rendements mesurés (certification)	Institut	Commentaires	Références
Etat de l'art structure à 5 jonctions				
Non renseigné (2,2 / 1,7 / 1,4 // 1,05 / 0,73 eV)	40,7 % à 10 soleils (NREL)	Spectrolab	collage moléculaire, croissances accordées sur GaAs et InP	[19,20]
Etat de l'art structures à 4 jonctions				
InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs (1,88 / 1,42 // 1,12 / 0,74 eV)	46,0 % à 508 soleils (AIST)	FhG-ISE Soitec CEA	collage moléculaire, croissances accordées sur GaAs et InP	[21,22]
InGaP/GaAs/InGaAs/InGaAs (1,82 / 1,42 / 1,04 / 0,74 eV)	45,7 % à 234 soleils (NREL)	NREL	métamorphique inversé	[23,24]
Etat de l'art structures à 3 jonctions				
InGaP/GaAs/InGaAs (1,88 / 1,42 / 0,98 eV)	44,4 % à 302 soleils (FhG-ISE)	Sharp	métamorphique inversé	[25,26]
InGaP/GaAs/GaInNAs (1,89 / 1,42 / 1 eV)	44,0 % à 942 soleils (NREL)	Solar Junction	monolithique accordée sur GaAs, nitrures diluées, croissance par MBE	[27,28]
InGaP/InGaAs/InGaAs (1,82 / 1,4 / 1 eV)	42,6 % à 327 soleils 40,9 % à 1093 soleils (NREL)	NREL	métamorphique inversé	[29,30]
	42,4 % à 327 soleils 41,0 % à 1000 soleils (NREL)	Emcore		
GaInP/GaAs/GaInAs (1,89 / 1,42 / 0,94 eV)	42,3 % à 406 soleils (NREL)	Spire	croissance monolithique en face avant et métamorphique en face arrière du substrat GaAs	[31]
InGaP/InGaAs/Ge (1,78 / 1,30 / 0,67 eV)	41,6 % à 364 soleils (NREL)	Spectrolab	métamorphique, commercialement disponible	[32]
	41,1 % à 454 soleils (FhG-ISE)	FhG-ISE		

Etat de l'art structures à 2 jonctions				
GaInAsP/GaInAs (1,7 / 1,1 eV)	35,5 % à 38 soleils (NREL)	NREL	métamorphique inversé	[33]
GaInP/GaAs (1,85 / 1,42 eV)	32,6 % à 1026 soleils 30,0 % à 3500 soleils (NREL)	IES/UPM	monolithique accordée sur GaAs	[34]

Afin de comprendre quels facteurs technologiques ou matériaux limitent les performances de ces cellules, nous allons détailler les méthodes de croissance et particularités de chaque cellule record pour les cellules multi-jonctions de 2 à 5 jonctions : la cellule tandem de Jain et al. [33], la triple jonction de Takamoto, Sasaki et al. [25,26], la quadruple jonction de Dimroth et al. [22] et la quintuple jonction de Chiu et al. [19].

La cellule tandem de Jain et al. [33] est réalisée par croissance métamorphique inversée, signifiant que la croissance du grand gap est réalisée en premier. La conséquence d'une structure métamorphique est l'apparition d'un désaccord de maille au sein de la structure : la jonction en GaInAsP est accordée avec le substrat de GaAs, le désaccord de maille apparaît avec la jonction GaInAs ($\Delta a/a = 1,5 \%$). Cela permet d'avoir une plus grande flexibilité quant au choix des semi-conducteurs adaptés à la conversion du spectre solaire, mais introduit des défauts cristallins qui pénalisent les performances de la MJ sous concentration solaire. Le rendement maximal apparaît pour une faible concentration de 38 soleils, celui-ci étant limité par le FF qui chute dès 10 soleils. Cette chute du FF est notamment synonyme de la présence d'une R_s , plus spécifiquement liées aux contributions R_{Sheet} et R_{Contacts} . L'optimisation de la grille de contact et des jonctions tunnels sont spécifiquement ciblées. Pour le premier point cela limitera les pertes par ombrage, permettant aussi de réduire les deux contributions résistives précédemment mentionnées. Pour le second point, les jonctions tunnels participent à l'absorption du spectre, réduisant ainsi le courant photogénéré dans les sous-cellules inférieures.

La même méthode de croissance est utilisée pour la triple jonction record à 44,4 % [25,26]. Les jonctions InGaP et GaAs sont crues en accord de maille sur GaAs suivi de la jonction InGaAs qui introduit un désaccord de maille de 2 %. Le substrat de GaAs est ensuite retiré par gravure humide afin de placer la triple jonction dans l'ordre décroissant des gaps (Figure 10).

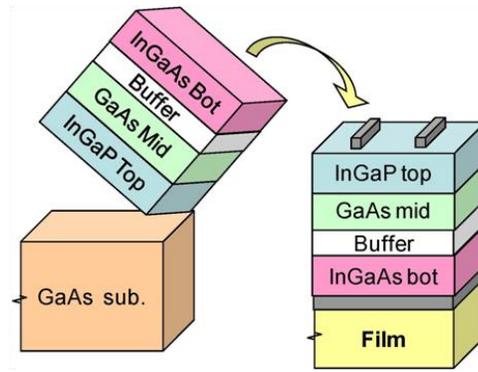


Figure 10 : Triple junction record [25].

Malgré une faible R_s de $4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (pour une cellule de surface $0,16 \text{ cm}^2$), les pertes de performances de la 3J proviennent des défauts (notamment dans la jonction en InGaAs) liés à la méthode de croissance, ainsi qu'un courant fortement limité par la jonction en InGaP.

Le record à 46,0 % est obtenu avec une quadruple jonction (Figure 11) et représente à l'heure actuelle le meilleur rendement atteint par une cellule multi-jonction sous concentration solaire. Cette structure est réalisée par collage moléculaire de deux cellules tandems crues de manière monolithique : GaAs (1,42 eV)/ $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$ (1,88 eV) accordée sur GaAs et $\text{In}_{0,84}\text{Ga}_{0,16}\text{As}_{0,31}\text{P}_{0,69}$ (1,12 eV)/InGaAs (0,74 eV) accordée sur InP.

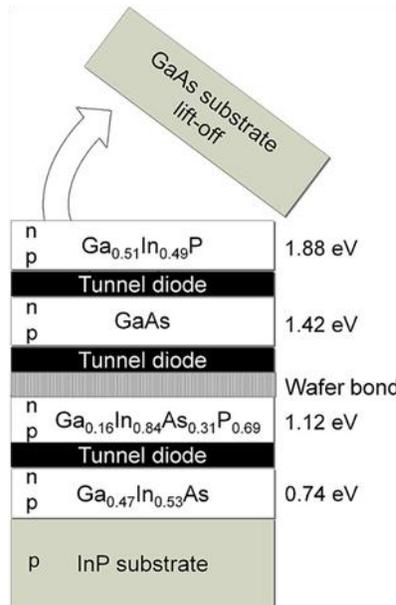


Figure 11 : Quadruple junction record [22].

Le collage moléculaire, malgré un accès plus large à des gaps optimisés à la conversion du spectre solaire, présente deux principaux inconvénients : l'apparition de défauts à l'interface de collage, et l'ajout d'étapes technologiques de fabrication complexes à maîtriser. Dans la publication de Dimroth et al. [22],

basée sur la même cellule 4J qui atteint 44,7 % à 300 soleils et qui est restée performante jusqu'à 1000 soleils avec 42,6 %, la principale source de pertes de performances est la résistance série qui dégrade le FF dès 100 soleils. La principale amélioration à apporter est d'optimiser la jonction tunnel entre les sous-cellules GaInP et GaAs qui participe à l'absorption du spectre solaire.

La quintuple jonction de Chiu et al. [19] est réalisée à partir d'un collage moléculaire d'une cellule triple jonction (2,2/1,7/1,4 eV) accordée sur GaAs et d'une cellule tandem (1,05/0,7 eV) accordée sur InP. Cette structure a initialement été conçue pour fonctionner sous un éclairement 1 soleil, il en va de même pour la conception de la grille de contact. Cette cellule possède une R_s de $2 \Omega \text{ cm}^2$ associée à une cellule de 1 cm^2 , correspondant à un ordre de grandeur beaucoup trop important pour être performante sous concentration solaire. Ceci se traduit par la chute du FF dès une concentration de 2 soleils, suivi de la chute du rendement à partir de 10 soleils. Cette forte valeur de R_s provient soit des jonctions tunnels non optimisées pour une utilisation sous concentration solaire, soit des défauts provenant du collage moléculaire. Bien que cette structure à 5 jonctions n'atteigne qu'une concentration de 10 soleils, il s'agit des premiers résultats sous concentration sur une cellule à autant de jonctions.

Les meilleures cellules de l'état de l'art ont toutes une surface inférieure ou égale au cm^2 , la plus grande étant la cellule à cinq jonctions [19,20] qui mesure 1 cm^2 et la plus petite étant la quadruple jonction record [22] avec $0,05 \text{ cm}^2$. La taille de la cellule dépend de la taille du spot focalisé, et donc dépend du système optique utilisé. En réduisant la taille de la cellule, on réduit la résistance série et on améliore l'évacuation de la chaleur. A l'inverse, en augmentant la taille de la cellule, on réduit les recombinaisons périmétriques (grâce à un rapport périmètre sur surface réduit) qui dégradent le V_{oc} sous faible concentration. Dans le cadre d'applications sous forte concentration solaire, il est donc nécessaire de s'orienter vers des cellules de petites tailles.

Nous remarquons ainsi que les cellules multi-jonctions analysées ont atteint au mieux une concentration de 508 soleils (atteint par la cellule record à 4 jonctions). Parmi les raisons qui expliquent cette limite atteinte sous concentration solaire, nous pouvons mettre l'accent sur les méthodes de croissance utilisées qui introduisent des défauts dans la structure, des R_s non adaptées à la forte concentration et parfois des tailles de cellules trop grandes. Afin de confirmer que ce sont les principaux points bloquants pour la forte concentration solaire, analysons les dernières cellules à avoir été performantes sous fortes concentrations solaires : la cellule tandem de Garcia et al. [34] et la triple jonction de Sabnis et al. [27].

La cellule tandem de Garcia et al. [34], fabriquée par croissance monolithique, est composée de sous-cellules en GaInP (1,85 eV) et GaAs (1,42 eV) accordées sur un substrat de GaAs. Cette structure a atteint un rendement de 32,6 % à

1026 soleils et est restée performante en conservant un rendement de 30 % à 3500 soleils. Cette cellule a été conçue pour fonctionner efficacement sous une concentration de 1000 soleils. Selon les auteurs, les principaux éléments qui ont un impact sous concentration solaire sont les performances des jonctions tunnel, l'accord des courants entre les sous-cellules et la R_s qui doit être adaptée à la concentration solaire visée. Parmi les contributions de R_s , la grille de contact est selon les auteurs une des principales contributions.

La triple jonction de Sabnis et al. [27,28] consiste en la croissance monolithique accordée sur GaAs des sous-cellules InGaP (1,89 eV), GaAs (1,42 eV) et InGaAsNSb (1 eV). Cette cellule a atteint un rendement de 44,0 % à 942 soleils et a conservé un rendement supérieur à 42 % jusqu'à 2000 soleils.

Contrairement aux cellules multi-jonctions composant l'état de l'art que nous avons précédemment analysé, les croissances des cellules de Garcia et al. et Sabnis et al. sont exclusivement monolithiques et accordées sur un substrat, en l'occurrence du GaAs, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit d'une nécessité pour fabriquer une structure MJ performante sous fortes concentrations solaires.

Ces deux cellules ont des surfaces effectives de 0,01 cm² et 0,3 cm² pour la cellule tandem et triple jonction respectivement, ce qui représente en moyenne des cellules de plus petites tailles que celles de l'état de l'art.

4 Intérêt de la filière antimoniure (III-Sb)

La Figure 12 présente l'évolution des gaps en fonction des paramètres de maille pour les principaux matériaux semi-conducteurs utilisés dans des applications PV. Sur cette figure les cercles pleins et les lignes pleines indiquent des matériaux à gap directs, en opposition aux points creux et lignes pointillées qui représentent les matériaux à gaps indirects. Les lignes reliant deux matériaux binaires représentent l'alliage ternaire correspondant. Par exemple la ligne reliant les matériaux GaAs et InAs représente le ternaire $Ga_xIn_{1-x}As$ (Figure 12.a en rouge).

Nous avons reporté sur la Figure 12.b les matériaux utilisés pour la fabrication des cellules multi-jonctions de l'état de l'art présentés précédemment. Nous pouvons distinguer sur cette figure deux « familles technologiques » en fonction du paramètre de maille utilisé pour l'épitaxie : les technologies GaAs et les technologies InP.

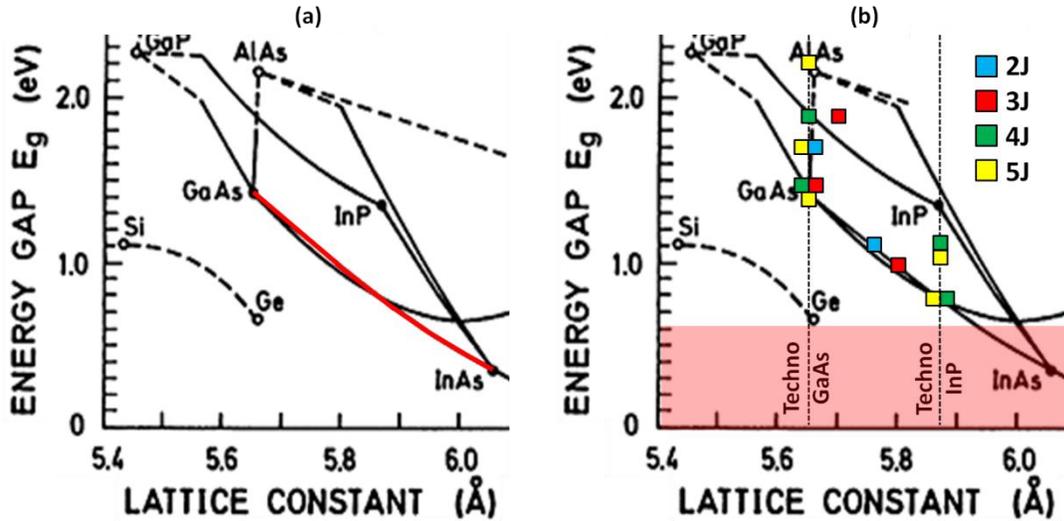


Figure 12 : Energie de gap en fonction du paramètre de maille [35]. (a) Exemple du ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$. (b) Placement des sous-cellules des différents records.

Les technologies basées sur la croissance sur GaAs (Figure 14 en rouge), ce qui représente la majorité des cellules à l'état de l'art actuelles, permettent d'accéder à des gaps situés entre 0,66 eV (celui du Ge en acceptant un léger désaccord de maille) et environ 1,9 eV. Pour des gaps entre 1,42 et 1,9 eV, l'utilisation de matériaux ternaires et quaternaires permet l'accès à n'importe quel gap dans cette gamme. En revanche, pour des gaps entre 0,66 et 1,42 eV, il est nécessaire d'utiliser des nitrures dilués (qui peuvent atteindre un gap minimal autour de 1 eV). Concernant les technologies sur InP (Figure 14 en vert), l'utilisation de matériaux ternaires et quaternaires accordés sur InP permet l'accès à des gaps situés entre 0,78 et environ 1,9 eV.

La Figure 13 représente les combinaisons de gaps idéales en fonction du nombre de jonctions au sein d'une structure MJ [35]. Le calcul de ces gaps idéaux, à l'aide du modèle « Detailed Balance », est démontré dans le chapitre 2.

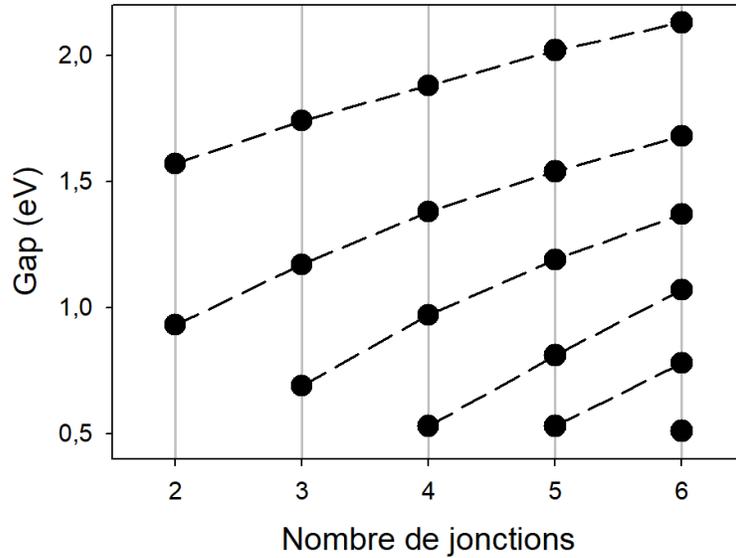


Figure 13 : Combinaisons de gaps idéaux pour des structures MJ de 2 à 6 jonctions calculées à l'aide du modèle « Detailed Balance ».

Cette figure permet de mettre en évidence qu'il est nécessaire, à partir de 4 jonctions, d'avoir une jonction à petit gap autour de 0,5 eV. De même, à partir de 3 jonctions, une jonction à grand gap $\geq 1,7$ eV est nécessaire pour garantir un recouvrement optimal du spectre solaire.

Concernant le petit gap à 0,5 eV, ni la technologie GaAs ni la technologie InP ne permettent l'accès à un aussi petit gap, mettant en avant la nécessité d'explorer une nouvelle famille de matériaux.

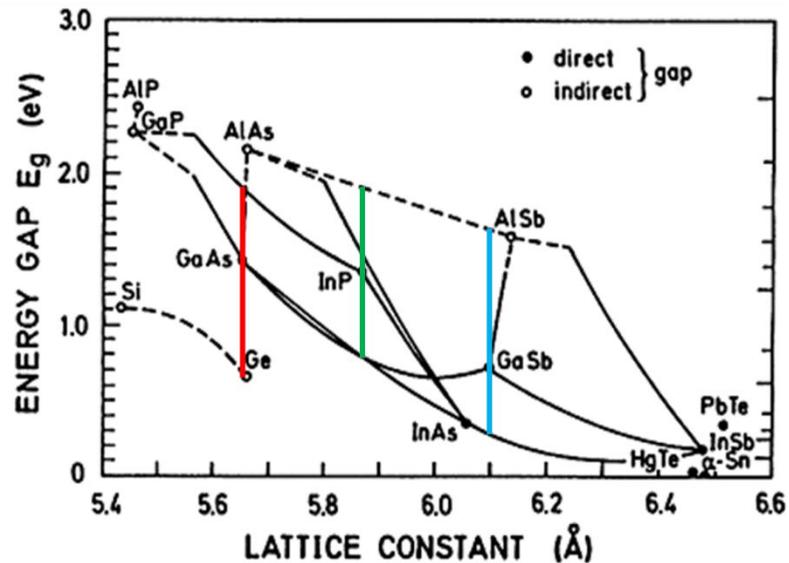


Figure 14 : Gaps atteignables avec les technologies GaAs (rouge), InP (vert) et GaSb (bleu).

Dans ce contexte, la filière antimoniure (Figure 14 en bleu) présente un intérêt particulier dans la mesure où elle permet d'obtenir une très grande variété de gaps en accord de maille sur GaSb (entre 0,27 et 1,64 eV), en particulier pour les petits gaps. Cette large gamme de gap est atteignable à l'aide notamment de trois quaternaires antimoniures.

Le quaternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb permet d'atteindre des gaps directs situés entre 0,27 eV et 0,72 eV. Plus spécifiquement, le gap autour de 0,5 eV requis pour des structures à partir de 4 jonctions est atteignable avec la composition $\text{Ga}_{0,76}\text{As}_{0,24}\text{As}_{0,20}\text{Sb}_{0,80}$. Malheureusement pour des compositions x situées entre 0,24 et 0,75, l'alliage possède une large gamme de non-miscibilité rendant son épitaxie difficile. En conséquence, il est uniquement possible d'atteindre des gaps dans les gammes 0,27 – 0,28 eV et 0,50 – 0,72 eV.

Le quaternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb permet l'accès à des gaps directs entre 0,3 eV et 1,64 eV (pour $x < 0,77$). Bien que ce matériau donne accès à l'intégralité des gaps d'intérêts, celui-ci a été extrêmement peu étudié jusqu'à présent. La maîtrise de la composition de ce quaternaire reste un défi en terme de croissance à l'heure actuelle [36].

Le troisième et dernier quaternaire, l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, donne accès aux gaps situés entre 0,72 eV et 1,64 eV. La condition d'accord de maille sur GaSb est assurée par la relation liant les proportions x et y [37] :

$$y = \frac{A_0 + B_0 \cdot x}{C_0 + D_0 \cdot x} = \frac{0,0396 \cdot x}{0,4426 + 0,0315 \cdot x} \quad (1.6)$$

Contrairement aux deux précédents alliages dont les gaps sont directs quelle que soit leurs compositions, l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ possède une transition d'un gap direct vers indirect à $x = 0,25$ ce qui pénalise l'absorption optique dans le domaine des courtes longueurs d'onde. L'évolution du gap de cet alliage accordé sur GaSb selon les vallées Γ , L et X est représentée sur la Figure 15.

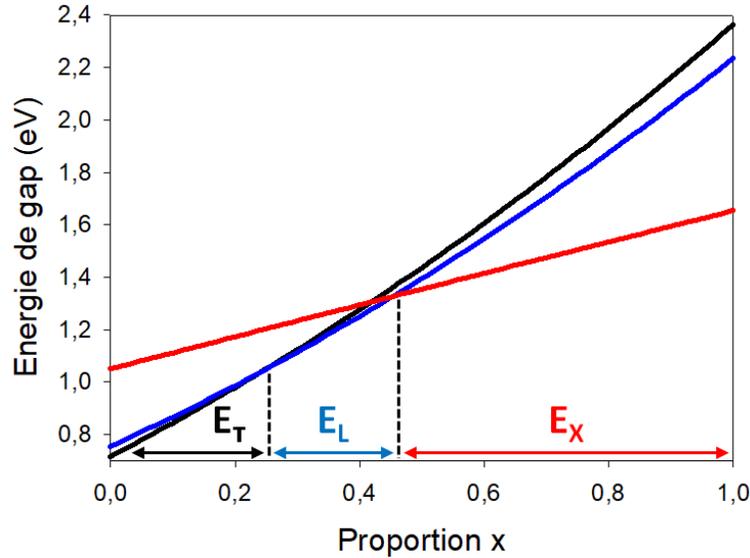


Figure 15 : Evolution du gap de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb en fonction de la composition x selon les trois vallées Γ , L et X.

Pour une composition $x \leq 0,25$, le gap se trouve au centre de la zone de Brillouin et il s'agit donc d'un gap direct. De $x = 0,26$ à $0,46$ le gap est défini dans la vallée L, qui devient à présent un gap indirect. Enfin de $x = 0,47$ à 1 , le gap reste indirect mais est à présent défini dans la vallée X. Les équivalents en énergie donneraient un gap direct de $0,726$ eV jusqu'à $1,04$ eV, et ensuite indirect jusqu'à $1,64$ eV ([38] p. 2.13–2.17).

Les évolutions des gaps de ces trois quaternaires antimoniures en fonction de leur composition x sont illustrées dans la Figure 16 en différenciant les gammes à gap direct ou indirect.

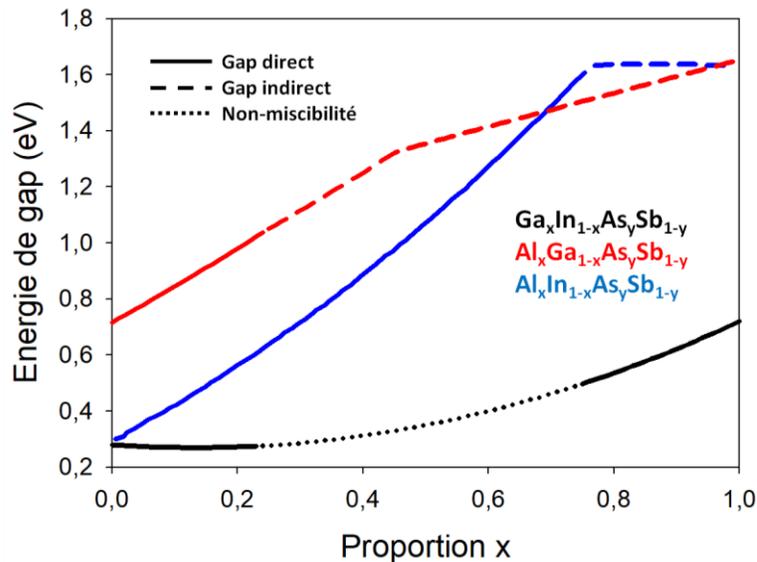


Figure 16 : Evolution des gaps en fonction de la composition des quaternaires antimoniures accordés sur GaSb.

Le point commun à ces trois quaternaires antimoniures est un gap maximal atteignable de 1,64 eV, ne donnant ainsi pas accès aux grands gaps $\geq 1,7$ eV. Le quaternaire II-VI $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ atteint des gaps entre 1,56 eV et 2,3 eV tout en étant accordé sur GaSb [39], permettant de compléter le recouvrement des gaps par les matériaux accordés sur GaSb.

Cette tendance à s'orienter vers la filière accordée sur GaSb se confirme avec des publications récentes [40,41] où des cellules tandem GaInAsSb/GaSb commencent à être étudiées.

Notre étude des matériaux antimoniures s'est spécifiquement focalisée sur l'étude de cellules à base de GaSb et du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, nous expliquerons ce choix dans le chapitre 2.

5 Objectifs de la thèse

L'objectif à moyen terme de ce projet est de fabriquer une structure multi-jonction basée sur des matériaux antimoniures en accord de maille avec le GaSb dont nous venons de voir l'intérêt. Afin de concevoir une telle structure en incorporant les différentes couches (fenêtre, BSF, jonction tunnel) adaptées, il est impératif de connaître les propriétés matériaux des semi-conducteurs antimoniures concernés.

A ce titre, mes travaux de thèse ont été consacrés à la fabrication et la caractérisation de mono-jonctions antimoniures à architectures simples en GaSb et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. La fabrication ainsi que la caractérisation électrique et optique de ces mono-jonctions constituent le chapitre 3 de ce manuscrit.

A partir de ces caractérisations, nous avons pu extraire des paramètres matériaux des alliages quaternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction de sa composition.

Cette bibliothèque de paramètres matériaux permettra par la suite d'élaborer des sous-cellules III-Sb à architecture plus complexe, ainsi que de prédire de manière réaliste les performances de cellules multi-jonctions antimoniures et ainsi évaluer le potentiel de cette filière de matériaux dans le cadre d'applications sous concentration solaire.

6 Conclusion du chapitre

Dans la première partie de ce chapitre nous avons expliqué l'intérêt et les limites de la concentration solaire dans le domaine du PV.

Dans un deuxième temps nous avons décrit et expliqué ce qu'est une cellule multi-jonction, nous avons en particulier analysé les contributions de chaque partie des cellules dans le rendement global.

La troisième partie de ce chapitre a été consacrée à l'analyse de l'état de l'art des cellules multi-jonctions sous concentration solaire ce qui nous a permis d'identifier les structures les mieux adaptées pour une utilisation sous forte concentration (cellules monolithiques de taille inférieure au cm^2).

Nous avons ensuite présenté la filière antimoniure comme alternative aux technologies GaAs (ou Ge) et InP en décrivant les principaux alliages antimoniures d'intérêt pour cette application.

Chapitre 2 :

Modélisation d'une cellule solaire et extraction des paramètres matériaux

Nous décrivons dans ce chapitre les différents moyens et modèles permettant de simuler les performances électriques d'une cellule solaire.

Nous présentons dans un premier temps le modèle analytique caractérisant le comportement électrique d'une diode.

Nous présentons ensuite le modèle numérique 1D résolvant les équations de Poisson et de continuité, prenant en compte le taux de génération optique calculé via un solveur optique.

Nous décrivons dans un troisième temps le modèle « Detailed Balance » de W. Shockley et H. Queisser permettant de prédire le rendement maximum théorique dans la limite des recombinaisons radiatives.

Nous aborderons finalement l'extraction des paramètres électriques et optiques des différents matériaux antimoniures étudiés dans ces travaux de thèse.

1 Modélisation des cellules mono-jonctions

Nous décrivons dans cette partie les différents modèles utilisés lors de la caractérisation des cellules fabriquées pendant cette thèse. Les codes de simulation développés par Frédéric Martinez et Stéphanie Parola se composent de :

- Un modèle analytique pcAm (Photovoltaic Cell Analytical Model). Ce modèle est implanté dans le simulateur circuit HCS (Huge Circuit Simulator), simulateur de type SPICE développé pour Matlab et initialement conçu pour la simulation de circuit avec un très grand nombre de nœuds [42,43].
- Un simulateur physique 1D (MXCAD1D) Poisson/Drift-Diffusion, couplé à un solveur optique basé sur une approche de transfert matriciel.
- Une implantation du modèle Shockley-Queisser, y compris pour la simulation de multi-jonctions dans la limite radiative.

L'ensemble des codes de simulation s'exécute dans un environnement Matlab.

1.1 Modèle analytique

Le modèle analytique du courant d'une cellule photovoltaïque largement utilisé est basé sur la superposition de la caractéristique courant-tension sous obscurité $I_D(V)$ et du courant de court circuit I_{CC} :

$$I(V) = -I_D(V) + I_{CC} \quad (2.1)$$

Cette modélisation se met sous la forme d'un schéma électrique équivalent avec une décomposition de la caractéristique courant-tension sous obscurité $I_D(V)$ en plusieurs diodes connectées en parallèle, permettant ainsi de différencier les contributions des différentes zones de la cellule (surfaces et interfaces) et des différents phénomènes de transports (diffusion, génération recombinaison).

Ce modèle est particulièrement adapté pour la caractérisation des performances des cellules car il permet de prédire le comportement de la cellule quand celle-ci est connectée à une charge, puisque ce modèle nécessite seulement la connaissance du courant de court circuit et la caractéristique sous obscurité de la diode.

Ce modèle résulte de l'application du principe de superposition à l'analyse des cellules solaires. Lindhom et Al [44] ont discuté les conditions de validité justifiant l'équation (2.1). Un des points essentiels de la condition de validité est liée aux résistances série ou shunt. Ces éléments extrinsèques ne doivent pas contribuer significativement aux caractéristiques courant-tension pour que le principe de superposition soit applicable. Dans le cas où ces résistances sont non négligeables, on peut toutefois conserver un modèle basé sur le principe de superposition pour la partie intrinsèque de la cellule, et ajouter les résistances série et shunt pour modéliser les parties extrinsèques.

On obtient alors le modèle dit à deux diodes, largement utilisé pour caractériser les cellules photovoltaïques depuis les années 1960. Les paragraphes suivants rappellent les expressions analytiques du courant d'obscurité et du courant de court circuit sous éclairnement, puis le modèle à deux diodes incluant les résistances séries et shunt.

1.1.1 Caractéristique courant-tension sous obscurité

1.1.1.1 Caractéristique idéale

La théorie de la jonction p-n a été établie par Shockley [45] en 1949, étendue par Sah, Noyce et Shockley [46] en 1957 puis par Moll [47] en 1958.

La caractéristique idéale est basée sur les hypothèses suivantes :

- Le potentiel interne et la tension appliquée se répartissent totalement sur la zone de charge d'espace, le semiconducteur est considéré comme neutre en dehors.
- Les équations sont établies dans le cadre de l'approximation de Boltzmann.
- Régime de faible injection.
- Aucun courant de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace.

Le courant d'obscurité J idéal est donné par [45] :

$$J=J_s \left(e^{qV/kT} - 1 \right) \quad \text{avec} \quad J_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \quad (2.2)$$

avec J_s la densité de courant de saturation, D_n et D_p les coefficients de diffusion des électrons et des trous, p_{n0} et n_{p0} la densité de trous et d'électrons à l'équilibre dans le semiconducteur de type p et n, L_n et L_p les longueurs de diffusion des électrons et des trous.

1.1.1.2 Courant de génération-recombinaison

L'équation de Shockley (2.2) ne permet pas de prédire correctement les caractéristiques expérimentales des diodes. Les écarts entre les caractéristiques expérimentales et le modèle idéal sont présentés sur la Figure 17. Les principaux phénomènes physiques à prendre en compte sont :

- Les effets de surfaces.
- La génération-recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace.
- Le tunneling entre états dans le gap des matériaux.
- Les effets de forte injection.
- Les résistances série et shunt.

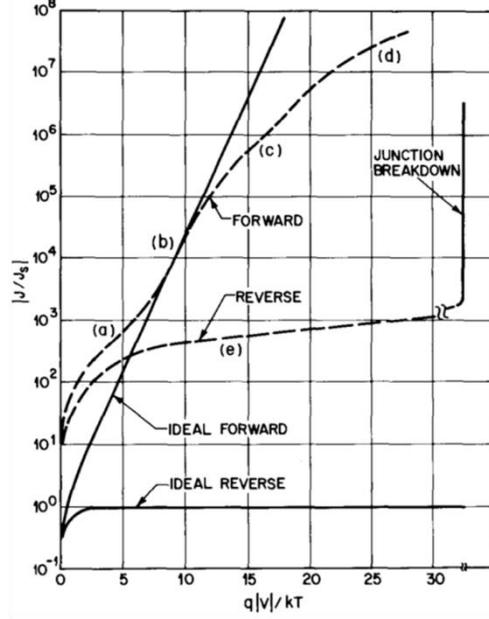


Figure 17 : Caractéristique courant-tension d'une diode Si. (a) Région du courant de génération-recombinaison. (b) Région du courant de diffusion. (c) Région de forte injection. (d) Effet de la résistance série. (e) Courant de fuite dû à la génération-recombinaison et aux effets de surface [48].

Le courant de génération-recombinaison est prépondérant à faible tension de polarisation que ce soit en polarisation directe ou inverse. Le processus de génération-recombinaison assisté par un centre recombinant est modélisé par le taux de recombinaison U (cm^{-3}/s) [46,49,50] :

$$U = \frac{\sigma_p \sigma_n v_{th} (pn - n_i^2) N_t}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right]} \quad (2.3)$$

Avec σ_p et σ_n les sections de capture des trous et des électrons, v_{th} la vitesse thermique des porteurs égale à $\sqrt{3kT/m^*}$ et m^* sa masse effective, N_t la densité de pièges, E_t le niveau d'énergie des pièges, E_i le niveau de Fermi intrinsèque et n_i la densité intrinsèque de porteur.

Pour une polarisation inverse, la densité de porteurs libres étant très faible ($pn \ll n_i^2$), le processus dominant est un processus de génération thermique. En supposant que $p < n_i$ et $n < n_i$, l'expression (2.3) devient :

$$U = - \left[\frac{\sigma_p \sigma_n v_{th} N_t}{\sigma_n \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) + \sigma_p \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right)} \right] n_i = - \frac{n_i}{\tau_e} \quad (2.4)$$

avec τ_e la durée vie effective définie comme étant l'inverse de l'expression entre crochets. Le courant de génération dans la zone de charge d'espace est donné par l'expression :

$$J_{\text{gen}} = \int_0^W q|U| dx \approx q|U|W = \frac{qn_i W}{\tau_e} \quad (2.5)$$

avec W l'épaisseur de la zone de charge d'espace.

Ce courant de génération est proportionnel à la largeur de la zone de charge d'espace. Pour une jonction abrupte p^+n , la zone de charge d'espace est principalement dans le semiconducteur de type n , et W s'exprime par :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_d}}(V_d - V) \quad (2.6)$$

Avec ε la constant diélectrique du semiconducteur, N_d le dopage du semiconducteur de type n V_d la tension diffusion de la jonction, et V la tension appliquée à la jonction (négative, polarisation en inverse).

Le courant inverse total est la somme du courant inverse de diffusion des zones neutres (2.2) et du courant de génération dans la zone de charge d'espace. Pour $|V| > 3kT/q$, l'équation (2.2) se réduit à $J = -J_s$, et le courant inverse total de la jonction s'exprime par :

$$J_i = -J_s - \frac{n_i}{\tau_e} \sqrt{\frac{q\varepsilon}{Nd}} V_d \left(1 - \frac{V}{V_d} \right) \quad (2.7)$$

En polarisation directe, le phénomène dominant dans la zone de charge d'espace est un processus de capture. Un courant de recombinaison s'ajoute donc au courant de diffusion (2.2). Dans la zone de charge d'espace, la produit np vaut $n_i^2 \exp(qV/kT)$. En supposant que $E_i = E_t$, respectivement le niveau de Fermi intrinsèque et niveau d'énergie des pièges, et que $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$, le taux de génération-recombinaison (2.3) s'écrit :

$$U = \frac{\sigma V_{\text{th}} N_t n_i^2 (e^{qV/kT} - 1)}{n + p + 2n_i} = \frac{2}{\tau_e} \frac{e^{qV/kT} - 1}{n + p + 2n_i} \quad (2.8)$$

Le taux de recombinaison varie fortement à l'intérieur de la zone de charge d'espace. Le produit np étant constant, U est maximum pour $n=p=n_i \exp(qV/2kT)$. Pour $V > kT/q$, U devient :

$$U \approx \frac{1}{\tau_e} n_i \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad (2.9)$$

Le courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace s'exprime alors par :

$$J_{\text{rec}} = \int_0^W qUdx \approx \frac{qWn_i}{\tau_e} \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad (2.10)$$

On notera que la largeur de la zone de charge d'espace W dans l'équation (2.10) est une longueur effective de façon à pouvoir considérer U comme constant sur cet intervalle d'intégration. En supposant que W s'exprime par la relation (2.6), on peut établir une relation modélisant le courant de génération recombinaison avec une seule expression :

$$J_{\text{GR}} = \frac{qn_i}{\tau_e} \left(\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right) W = \frac{n_i}{\tau_e} \sqrt{\frac{2q\epsilon}{N_d}} \left(\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right) \sqrt{(V_d - V)} \quad (2.11)$$

Le courant direct total J_F est la somme du courant de diffusion (2.2) et de recombinaison (2.11). Pour éviter un nombre négatif sous la racine carrée, on peut utiliser une formulation proche de l'équation analytique implantée dans PSPICE [51] :

$$J_F = J_s \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) + \frac{n_i}{\tau_e} \sqrt{\frac{2q\epsilon}{V_d N_d}} \left(\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right) \left(\left(1 - \frac{V}{V_d} \right)^2 + 0.005 \right)^{1/4} \quad (2.12)$$

La reformulation du terme $\sqrt{(V_d - V)}$ en $\left((1 - V/V_d)^2 + 0.005 \right)^{1/4}$ permet d'utiliser cette expression pour $V > V_d$. Le terme empirique 0.005 permet une meilleure transition entre la zone régie par le courant de recombinaison et la zone dominée par le courant de diffusion. Le terme de diffusion étant dominant pour $V \gg V_d$, il n'est pas nécessaire de mettre ce terme à zéro, évitant ainsi une définition par morceaux du courant total.

Si on se limite à la polarisation directe, l'équation (2.12) justifie le modèle électrique équivalent d'une jonction p-n mettant en jeu deux diodes en parallèle, l'une avec un facteur d'idéalité égal 1 (courant de diffusion), l'autre avec un facteur d'idéalité égal à 2 (courant de génération-recombinaison). Un tel modèle ne tient donc pas en compte de la diminution de la zone de charge d'espace avec l'augmentation de V , et sous estimera le courant en polarisation inverse.

1.1.2 Courant de court circuit - Photocourant

Le mécanisme de création d'un photocourant dans une cellule p⁺-n est présenté sur la Figure 18.

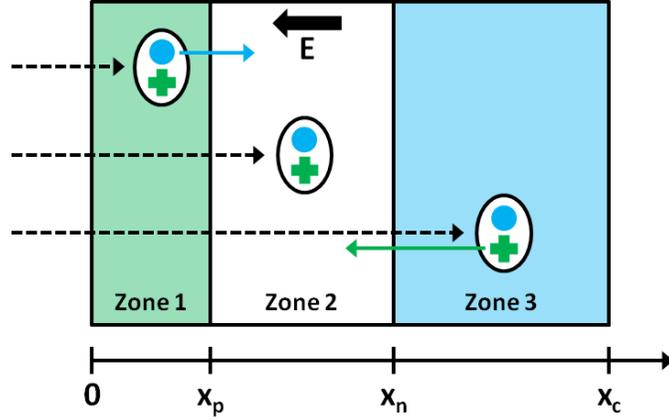


Figure 18 : Principe d'une jonction PN. Les électrons sont représentés par des cercles bleus, les trous en croix vertes.

Les paires électrons-trous sont créés suite à l'absorption d'un flux de photon incident. Le taux de génération optique g est égal à :

$$g = \Phi \alpha e^{-\alpha x} \quad (2.13)$$

avec Φ le flux entrant de photons d'énergie supérieure au gap, à $x=0$ et α le coefficient d'absorption.

Les électrons minoritaires de la zone 1 diffusent vers la zone 2. Ceux qui atteignent $x=x_p$ sont propulsés par le champ électrique E vers la zone 3. Ce processus donne naissance à un courant de diffusion d'électrons de la zone de type p.

Les trous minoritaires de la zone 3 diffusent vers la zone 2. Ceux qui atteignent $x=x_n$ sont propulsés vers la zone 2. Ce processus donne naissance à un courant de diffusion de trous de la zone de type n.

Les paires électron-trou créés dans la zone 2 donnent lieu à des courants de génération d'électrons et de trous.

Le photocourant total est la somme de ces trois composantes, qui est constant le long de la cellule. Le calcul du photocourant est obtenu en sommant en $x=x_n$ l'ensemble de ces composantes.

1.1.2.1 Courant de diffusion d'électrons dans la zone 1

Dans la zone 1, les électrons créés (minoritaires) diffusent vers la zone de charge d'espace. En négligeant le champ électrique dans cette zone, l'équation de continuité des électrons en excès Δn s'écrit :

$$\frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{L_n^2} = -\frac{\Phi \alpha \tau_n}{L_n^2} e^{-\alpha x} \quad (2.14)$$

avec L_n la longueur de diffusion des électrons et τ_n leur durée de vie.

En supposant que tous les électrons ayant atteint la zone de charge d'espace soient propulsés vers la droite par le champ électrique E , et que la recombinaison en surface à $x=0$ soit égale à s_0 , on obtient comme conditions aux limites pour l'équation (2.14) :

$$\Delta n(x=x_p)=0 \text{ et } s_0 \Delta n(x=0)=D_n \left. \frac{d\Delta n}{dx} \right|_{x=0} \quad (2.15)$$

On obtient l'expression de Δn , mettant en jeu les constantes d'intégration A_n et B_n calculées avec les conditions aux limites (2.15) :

$$\Delta n=A_n e^{(-x/L_n)}+B_n e^{(x/L_n)}+\frac{\Phi \alpha \tau_n}{1-\alpha^2 L_n^2} e^{(-\alpha x)} \quad (2.16)$$

Le courant de diffusion d'électrons en $x=x_p$ s'exprime par :

$$J_{\text{ndiff}}(x_p)=qD_n \left. \frac{d\Delta n}{dx} \right|_{x_p} =qD_n \left[-\frac{A_n}{L_n} e^{(-x_p/L_n)}+\frac{B_n}{L_n} e^{(x_p/L_n)}-\frac{\Phi \alpha^2 \tau_n}{1-\alpha^2 L_n^2} e^{(-\alpha x_p)} \right] \quad (2.17)$$

En négligeant les recombinaison dans la zone de charge d'espace, tous les électrons arrivant en $x=x_p$ se retrouvent en $x=x_n$, conduisant ainsi à $J_{\text{ndiff}}(x_n)=J_{\text{ndiff}}(x_p)$.

1.1.2.2 Courant de diffusion d'électrons dans la zone 3

Dans la zone 3, les trous créés (minoritaires) diffusent vers la zone de charge d'espace. En négligeant le champ électrique dans cette zone, l'équation de continuité des trous en excès Δp s'écrit :

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2}-\frac{\Delta p}{L_p^2}=-\frac{\Phi \alpha \tau_p}{L_p^2} e^{-\alpha x} \quad (2.18)$$

avec L_p la longueur de diffusion des trous et τ_p leur durée de vie.

Les trous atteignant la zone de charge d'espace sont évacués vers la gauche, et on considère que x_c est suffisamment grand devant L_n et $1/\alpha$. Les conditions aux limites sont donc :

$$\Delta p(x=x_c \rightarrow \infty)=0 \text{ et } \Delta p(x=x_n)=0 \quad (2.19)$$

En utilisant ces conditions aux limites, on obtient :

$$\Delta p=\frac{\Phi \alpha \tau_p}{1-\alpha^2 L_p^2} e^{-\alpha x_n} \left(e^{(-\alpha(x-x_n))}-e^{-(x-x_n)/L_p} \right) \quad (2.20)$$

Le courant de diffusion de trous en $x=x_n$ s'exprime par :

$$J_{\text{pdiff}}(x_n)=-qD_p \left. \frac{d\Delta p}{dx} \right|_{x_n} =-q\Phi \frac{\alpha L_p}{1+\alpha L_p} e^{-\alpha x_n} \quad (2.21)$$

1.1.2.3 Courant de génération dans la zone 2

En négligeant les recombinaisons dans la zone de charge d'espace, l'équation de continuité en régime stationnaire pour le courant de génération des électrons s'écrit :

$$\frac{1}{q} \frac{dj_{gn}}{dx} + g(x) = 0 \quad (2.22)$$

L'intégration de (2.22) conduit à :

$$j_{gn}(x_n) - j_{gn}(x_p) = -q \int_{x_p}^{x_n} g(x) dx = -q \int_{x_p}^{x_n} \Phi \alpha e^{-\alpha x} dx \quad (2.23)$$

Le courant de génération d'électrons est créé depuis x_p jusqu'à x_n , $j_{gn}(x_p)$ est donc nul. On obtient après intégration :

$$j_{gn}(x_n) = -q\Phi \left(e^{-\alpha x_p} - e^{-\alpha x_n} \right) \quad (2.24)$$

On peut calculer de façon similaire le courant de génération de trou, créé depuis x_n jusqu'à x_p . Ce courant est nul en $x=x_n$ et le courant de génération total en $x=x_n$ est donc égal au courant de génération d'électrons :

$$j_g(x_n) = j_{gn}(x_n) \quad (2.25)$$

1.1.2.4 Photocourant total

Le photocourant j_{ph} total est la somme des courants décrits par les expressions (2.17), (2.21) et (2.24).

La zone 1 est en pratique de faible épaisseur de sorte que le nombre de paires électron-trou créées dans la zone de charge d'espace soit important. On peut négliger dans ce cas le courant de diffusion d'électrons (2.17) et considérer que $x_p \approx 0$ et $x_n \approx W$ (largeur de la zone de charge d'espace). On obtient finalement :

$$j_{ph} = j_g(x_n) + j_{pdiff}(x_n) = -q\Phi \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha_p L_p} e^{-\alpha W} \right) \quad (2.26)$$

Le photocourant le plus important est obtenu en réalisant la condition $\alpha W \gg 1$, on obtient ainsi $j_{ph} \approx -q\Phi$. Ce courant maximum correspond à une conversion et une collecte de tous les photons d'énergie supérieure au gap pénétrant la cellule.

1.1.3 Modèle analytique pcAm

Le modèle *pcAm* (Photovoltaic Cell Analytical Model) est une implémentation des équations (2.12) et (2.26) dans *HCS* (*Huge Circuit Simulator*). La cellule intrinsèque est un dipôle à insérer dans un circuit, auquel on peut ajouter les résistances série et shunt. Un schéma électrique équivalent est présenté sur la Figure 19.

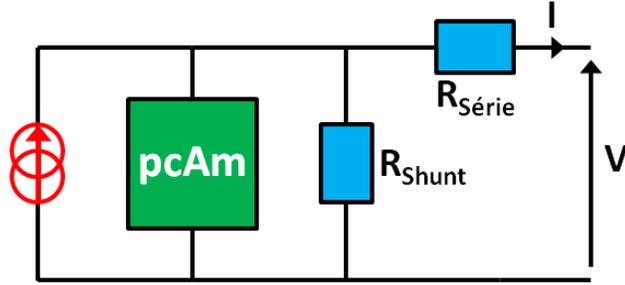


Figure 19 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.

La caractéristique I-V sous obscurité est proportionnelle à la surface totale de la cellule A_{cell} .

Le taux d'ombrage T est le rapport de la surface métallisée sur la surface totale. Le photocourant est proportionnel à $T \cdot A_{\text{cell}}$.

Les résistances $R_{\text{Série}}$ et R_{Shunt} modélisent l'ensemble des pertes résistives de la cellule. Une description détaillée de ces résistances en lien avec l'architecture et le processus de fabrication de la cellule a été donnée dans le chapitre 1.

Un exemple de caractéristique I-V et de rendement en fonction de la concentration solaire pour plusieurs valeurs de résistance série est présenté sur la Figure 20.

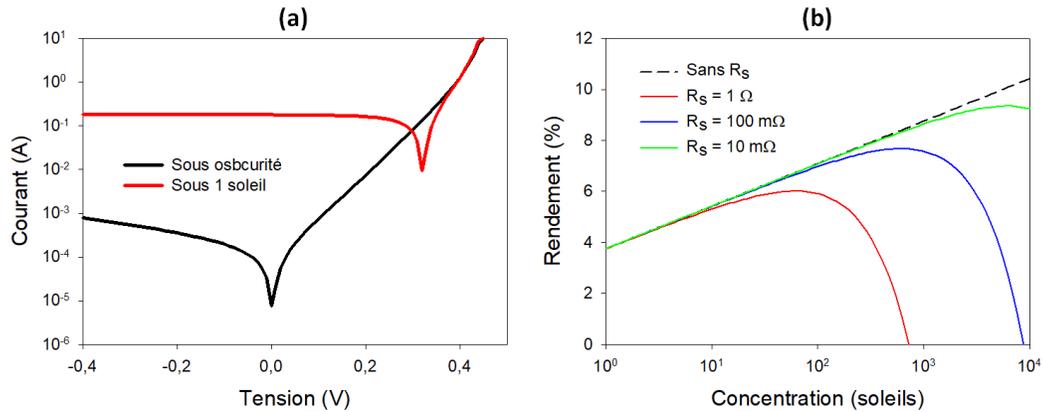


Figure 20 : (a) Caractéristique IV simulée d'une cellule GaSb. (b) Evolution du rendement avec la résistance série. Ces simulations ont été réalisées avec le modèle pcAm et le simulateur circuit HCS.

1.2 Modèle numérique MXCAD1D

MXCAD1D est un code de simulation numérique développé par F. Martinez résolvant simultanément en une dimension les équations de Poisson et de continuité, en prenant en compte un taux de génération optique calculé via un solveur optique basé sur une technique de transfert matriciel. Le transport est décrit par un modèle drift diffusion. Ce code est implanté dans Matlab, offrant ainsi une grande souplesse en termes de modification des modèles physiques

implantés, de l'interfaçage avec d'autres outils de simulation, d'interprétation de données expérimentales, etc.

1.2.1 Modèle physique Poisson/Drift Diffusion

Le modèle Drift-Diffusion est utilisé largement dans le monde de la simulation de composant semi-conducteurs. Ce modèle est obtenu en simplifiant le modèle hydrodynamique avec les hypothèses suivantes :

- La vitesse de la lumière est très supérieure à la vitesse des porteurs.
- Toutes les collisions sont élastiques.
- Le gap ne change pas pendant une collision.
- La température des porteurs est égale à la température du réseau.
- Le gradient de driving force reste petit.
- On néglige la dégénérescence des porteurs.

Des améliorations peuvent être ajoutées au modèle pour prendre en compte des phénomènes spécifiques à certains composants. On peut par exemple prendre en compte le gradient de température du réseau induisant un terme supplémentaire dans l'expression des courant J_n et J_p . Ce comportement thermique est intéressant pour la simulation des transistors de puissance ou dans la simulation du claquage des composants. On notera également la possibilité de prendre en compte le confinement quantique dans les couches d'inversion de transistors MOSFET grâce au modèle Density Gradient [52] et l'ajout d'un potentiel « quantique » de correction à introduire dans le système d'équation classique Poisson/Drift-Diffusion.

La Figure 21 présente les variables utilisées dans la formulation des équations implantées dans *MXCADID* régissant le fonctionnement du dispositif.

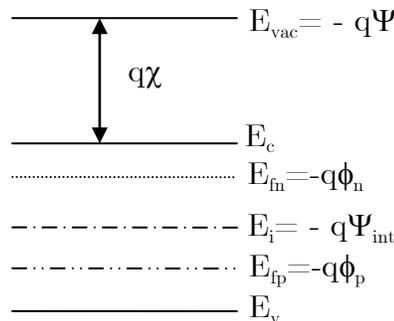


Figure 21 : Définition des variables utilisées dans la formulation des équations.

Le potentiel électrostatique Ψ est défini par rapport à l'énergie du vide E_{vac} . χ est l'affinité électronique du matériau. Le potentiel intrinsèque Ψ_{int} est relatif au niveau de Fermi intrinsèque E_i . Les potentiels des quasi-niveaux de Fermi des électrons (ϕ_n) et des trous (ϕ_p) sont relatifs aux quasi-niveaux de Fermi E_{fn} et E_{fp} .

En utilisant ces notations, le système d'équations différentielles à résoudre est donné par :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \varepsilon \nabla \psi = -q(p - n + N_D - N_A) \\ \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_n = \frac{\partial n}{\partial t} + R - G, & \mathbf{J}_n = -q\mu_n n \nabla \phi_p \\ \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_p = -\frac{\partial p}{\partial t} - R + G, & \mathbf{J}_p = -q\mu_p p \nabla \phi_p \end{cases} \quad (2.27)$$

J_n et J_p sont les densités de courant des électrons et des trous, q la charge élémentaire, N_D et N_A les concentrations des impuretés ionisées, R le taux net de recombinaison, u_n et u_p la mobilité des trous et des électrons. En considérant des semi-conducteurs non dégénérés, les densités d'électrons n et de trous p s'expriment par :

$$\begin{aligned} n &= n_i \exp\left(\frac{\psi_{\text{int}} - \phi_n}{V_T}\right) \\ p &= n_i \exp\left(\frac{\phi_p - \psi_{\text{int}}}{V_T}\right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

La densité intrinsèque de porteurs n_i est défini par rapport aux densités d'état dans la bande conduction N_C et de valence N_V et du gap E_g du matériau :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.29)$$

Les conditions aux limites du système d'équation sont définies par les contacts aux extrémités du composant ($x=0$ et $x=L$). Pour un contact ohmique avec des vitesses de recombinaison infinies, sur lequel on applique une tension V_{app} , les quasi-niveaux de Fermi sont égaux (le contact est à l'équilibre) :

$$\phi_n = \phi_p = V_{\text{app}} \quad (2.30)$$

Le contact étant à l'équilibre, les densités d'électrons n et de trous p vérifient :

$$np = n_i^2 \quad n + N_A = p + N_D \quad (2.31)$$

En utilisant les relations (2.28), (2.30) et (2.31), on obtient l'expression de ψ_{int} au contact en fonction de V_{app} :

$$\psi_{\text{int}} = V_{\text{app}} + \frac{kT}{q} \operatorname{argsh}\left(\frac{N_D - N_A}{2n_i}\right) \quad (2.32)$$

Compte tenu de la relation entre ψ et ψ_{int} , ψ au contact s'exprime par :

$$\psi = V_{\text{app}} + \frac{kT}{q} \operatorname{argsh}\left(\frac{N_D - N_A}{2n_i}\right) - \frac{\chi}{q} - \frac{E_g}{2q} - \frac{kT}{2q} \ln\left(\frac{N_C}{N_V}\right) \quad (2.33)$$

1.2.2 Discrétisation des équations Poisson/Drift Diffusion

Les équations sont discrétisées suivant la méthode des volumes finis. Les interfaces ont été modélisées en utilisant la méthode du double point [53], permettant ainsi la simulation d'hétérojonctions avec transport de porteurs par effet tunnel ou thermoïonique aux interfaces.

Le maillage de l'espace est présenté sur le Figure 22. Le dispositif à simuler est composé de domaines où le matériau est homogène.

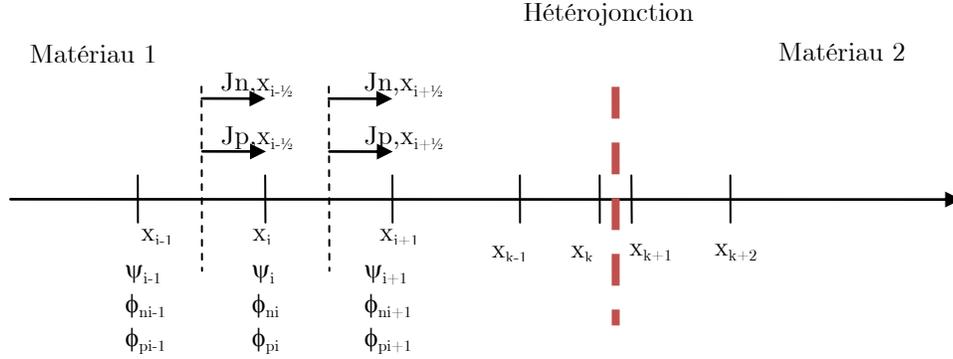


Figure 22 : Maillage d'une hétérojonction pour la discrétisation des équations de Poisson/Drift Diffusion.

Pour un point i hors interface, dans un matériau homogène, l'équation de Poisson se discrétise suivant l'expression :

$$\frac{\Psi_i - \Psi_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} + \frac{\Psi_i - \Psi_{i+1}}{x_{i+1} - x_i} = \frac{q}{\epsilon_i} (N_{Di} - N_{Ai} + p_i - n_i) \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2} \quad (2.34)$$

L'équation de continuité des électrons se discrétise sous la forme :

$$\frac{J_{n_{i+1/2}} - J_{n_{i-1/2}}}{q} = \left(\frac{\partial}{\partial t} (n(x_i)) + R_i - G_i \right) \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2} \quad (2.35)$$

L'évaluation des courants aux demis intervalles est obtenue suivant l'approximation de Scharfetter-Gummel [54]. En utilisant les expressions (2.28), on obtient [55] :

$$J_{n_{i+1/2}} = -qn_i \mu_n \frac{\Psi_{int_{i+1}} - \Psi_{int_i}}{x_{i+1} - x_i} \frac{e^{\frac{\phi_{n_{i+1}}}{V_T}} - e^{\frac{\phi_{n_i}}{V_T}}}{e^{\frac{\Psi_{int_{i+1}}}{V_T}} - e^{\frac{\Psi_{int_i}}{V_T}}} \quad (2.36)$$

Une forme plus stable numériquement, notamment pour les faibles valeurs de $\Psi_{i+1} - \Psi_i$, est obtenue en réarrangeant l'expression (2.36) :

$$J_{n_{i+1/2}} = \frac{2qV_T n_i \mu_n}{x_{i+1} - x_i} e^{\left(\frac{\Psi_{int_{i+1}} + \Psi_{int_i} - \phi_{n_{i+1}} - \phi_{n_i}}{2V_T} \right)} \text{zcsch} \left(\frac{\Psi_{int_{i+1}} - \Psi_{int_i}}{2V_T} \right) \text{sh} \left(-\frac{\phi_{n_{i+1}} - \phi_{n_i}}{2V_T} \right) \quad (2.37)$$

avec $\text{zcsch}(z)=z \cdot \text{csch}(z)$.

Une expression similaire est utilisée pour le courant de trou :

$$J_{p_{i+1/2}} = -\frac{2qV_T n_i \mu_p}{x_{i+1} - x_i} e^{\left(\frac{\phi_{p_{i+1}} + \phi_{p_i} - \psi_{\text{int}_{i+1}} - \psi_{\text{int}_i}}{2V_T}\right)} \text{zcsch}\left(\frac{\psi_{\text{int}_{i+1}} - \psi_{\text{int}_i}}{2V_T}\right) \text{sh}\left(\frac{\phi_{p_{i+1}} - \phi_{p_i}}{2V_T}\right) \quad (2.38)$$

Aux interfaces, les points k et $k+1$ ont la même abscisse $x_k = x_{k+1}$. Le potentiel $\psi(x)$ est continu aux interfaces d'où $\psi_k = \psi_{k+1}$. En l'absence de courant tunnel ou thermoïoniques aux interfaces, dans l'hypothèse du modèle de diffusion pour les hétérojonctions [56], les quasi niveaux de Fermi sont égaux.

1.2.3 Solveur optique

Le composant 1D défini pour la simulation électrique est constitué d'un empilement de couches dites « électriques », c'est-à-dire semi-conductrices ou isolantes. On peut ajouter des couches dites « optiques », notamment pour la simulation de couches anti-reflet. On obtient alors la structure sur laquelle on utilise un solveur optique basé sur une approche de transfert matriciel [57] afin de calculer la génération optique (terme G dans l'équation (2.35)).

Le code Atol, développé par Frédéric Martinez et Stéphanie Parola, correspond à une implémentation dans Matlab d'un solveur basé sur une approche de transfert matriciel similaire à celui disponible dans le simulateur commercial sdevice [58]. Les paramètres matériaux sont l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Un descriptif de ce solveur optique est reporté en annexe A.

1.2.4 Exemple de simulation MXCAD1D/Atol

La Figure 23 présente la simulation d'une cellule GaSb constituée d'une jonction abrupte PN, avec un émetteur de 200 nm dopé $N_A = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et d'un absorbeur de 10 μm dopé $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'exemple est donné pour deux durées de vie effectives des porteurs minoritaires ($\tau_n = \tau_p = 10$ et 100 ns), ainsi que pour la présence ou non d'une couche anti-reflet de SiN_x déposée en surface. Les dépôts de diélectriques sont explicités ultérieurement lors de la présentation des différentes étapes de fabrication. Les paramètres et le script correspondant à ces simulations sont donnés en annexe B.

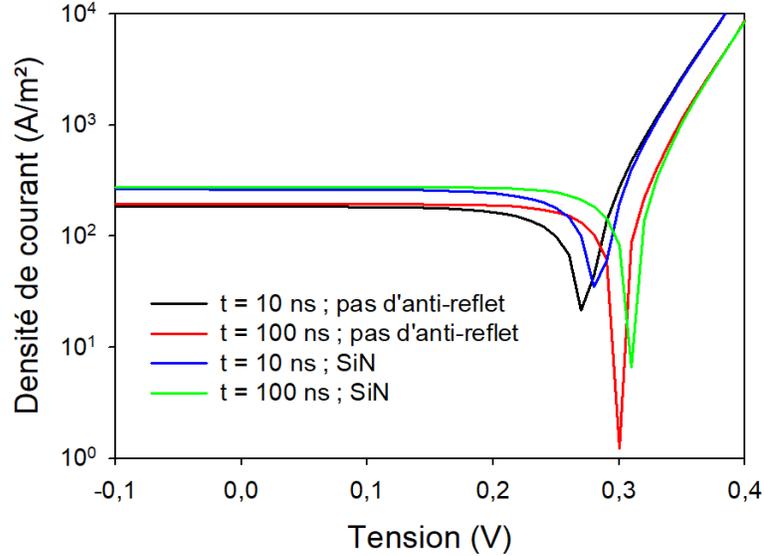


Figure 23 : Simulation MXCAD d'une cellule GaSb (a) sans couche anti-reflet, (b) avec couche anti-reflet SiN_x de 115 nm d'épaisseur pour des durées de vie $\tau_n = \tau_p = 10$ ns et 100 ns.

On notera l'amélioration du photocourant de la cellule avec l'utilisation d'une couche anti-reflet SiN_x de 115 nm d'épaisseur, ainsi que l'influence de la durée de vie des porteurs qui améliore la tension en circuit ouvert.

1.3 Limite Shockley-Queisser

1.3.1 Modèle « Detailed Balance »

Proposé en 1961 par William Shockley et Hans-Joachim Queisser, le modèle Shockley-Queisser [59] modélise la limite maximum théorique du rendement d'une cellule solaire. Cette approche a également été étendue par C. H. Henry aux cellules multi-jonctions [4].

Le rendement « ultime » d'une cellule, nommé ainsi par Shockley et Queisser, est défini pour un dispositif utilisant un processus photoélectrique présentant une fréquence de coupure ν_g . On suppose donc une jonction PN sphérique, réalisée dans un matériau d'énergie de gap $E_g = h\nu_g$, à une température $T_c = 0\text{K}$, entourée par un corps noir à la température du soleil T_s . Ce corps noir émet une radiation suivant une distribution de Planck.

L'hypothèse du rendement ultime suggère que chaque photon avec une énergie supérieure à E_g produit une charge q avec un potentiel $V_g = E_g/q$.

Ce nombre de photons absorbés Q_s par unité de surface et de temps est donné par l'intégration de la distribution de Planck :

$$Q_s = \frac{2\pi}{c^2} \int_{v_g}^{\infty} \frac{v^2}{\exp(hv/kT_s)} dv = \frac{2\pi(kT_s)^3}{h^3 c^2} \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (2.39)$$

avec $x_g = E_g/kT_s$, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

La puissance en sortie de la cellule par unité de surface s'exprime par :

$$P_{out} = qV_g Q_s \quad (2.40)$$

La puissance totale reçue par la cellule, par unité de surface est donnée par :

$$\begin{aligned} P_s &= \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{v^3}{\exp(hv/kT_s) - 1} dv \\ &= \frac{2\pi(kT_s)^4}{h^3 c^2} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{2\pi^5 (kT_s)^4}{15h^3 c^2} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Le rendement ultime est uniquement fonction du gap du matériau et de la température du soleil :

$$\eta(x_g) = qV_g Q_s / P_s = \frac{x_g \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx} \quad (2.42)$$

La Figure 24 présente le rendement η en fonction du gap pour une température du soleil $T_s = 6000$ K. On note que le rendement maximum est de l'ordre de 44% pour une énergie de gap de 1.1 eV.

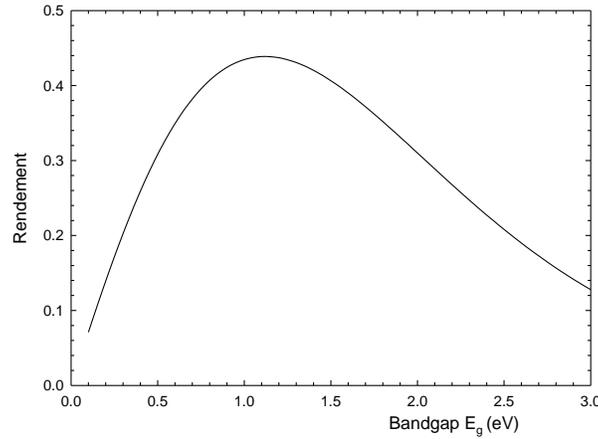


Figure 24 : Rendement ultime en fonction de E_g pour $T_s = 6000$ K.

La cellule solaire n'étant pas à la surface du soleil, elle ne peut pas absorber tout le flux énergétique du soleil. Le taux de paires électron-trou générées par les radiations solaires s'exprime désormais par :

$$F_s = A f_\omega t_s Q_s \quad (2.43)$$

avec f_ω un facteur géométrique, t_s la probabilité qu'un photon incident donne une paire électron-trou. Le facteur géométrique dépend de l'angle solide ω_s défini par le soleil vu de la cellule. Le soleil étant considéré comme étant une sphère de diamètre D à une distance L de la terre, l'angle solide s'exprime par :

$$\omega_s = 2\pi(1 - \cos(\alpha)) \simeq \frac{\pi D^2}{4 L^2} \text{ avec } D \ll L \quad (2.44)$$

avec $D=1,39 \cdot 10^6$ km et $L=149 \cdot 10^6$ km on obtient $\omega_s=6,835 \cdot 10^{-5}$ sr.

Q_s correspondant à un taux de génération venant d'un angle solide 4π sr. Dans le cas où la cellule est un disque de surface projetée A_p , la puissance incidente s'exprime par $A_p P_s F_\omega$ avec :

$$f_\omega = \omega_s / \pi = 2,18 \cdot 10^{-5} \quad (2.45)$$

Le taux de recombinaisons radiatives F_c dépend de la différence des quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous V et du taux de recombinaisons radiatives à l'équilibre F_{c0} :

$$F_c(V) = F_{c0} \exp\left(\frac{qV}{kT_c}\right) \text{ avec} \quad (2.46)$$

$$F_{c0} = 2A_p t_c Q_c \quad \text{et} \quad Q_c = \frac{2\pi(kT_c)^2}{h^3 c^2} \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

Le taux de recombinaisons dues à des transitions non-radiatives s'exprime par :

$$R(V) = R_0 \exp\left(\frac{qV}{kT_c}\right) \quad (2.47)$$

avec R_0 le taux de génération thermique. On introduit un facteur f_c relatif au rapport entre les recombinaisons radiatives et non-radiatives :

$$f_c = \left[\frac{F_{c0}}{F_{c0} + R_0} \right]^{-1} \quad (2.48)$$

En appliquant le principe de « Detailed Balance » à la cellule solaire, on obtient :

$$\begin{aligned}
0 &= F_s - F_c + R_0 - R(V) - I/q \\
&= F_s - F_{c0} + \left(F_{c0} - F_{c0} \exp\left(\frac{qV}{kT_c}\right) + R_0 - R(V) \right) - I/q
\end{aligned} \tag{2.49}$$

avec I le courant débité par la cellule. En réarrangeant l'équation (2.49) avec l'expression de f_c (2.48), on obtient :

$$I = q(F_s - F_{c0}) - qf_c F_{c0} \left(\exp\left(\frac{qV}{kT_c}\right) - 1 \right) \tag{2.50}$$

On peut assimiler l'équation (2.50) au modèle d'une cellule à une diode similaire à l'équation (2.1), avec un courant de court-circuit $I_{CC} = q(F_s - F_{c0})$ et un courant de saturation inverse égal à $qf_c F_{c0}$.

L'équation (2.50) est le résultat fondamental de la formulation « Detailed Balance ». Si f_c est égal à 1, on néglige les recombinaisons radiatives. On peut alors calculer les performances théoriques des cellules dans la limite radiative.

1.3.2 Modèle Shockley-Queisser (SQ) multi-jonctions

Le code MJSQ développé par F. Martinez permet de simuler simplement dans un environnement Matlab une cellule simple ou multi-jonction dans la limite radiative. Les caractéristiques $I(V)$ de chaque sous-cellule sont calculées en prenant en compte l'évolution du spectre solaire en fonction de l'absorption des sous-cellules. La caractéristique $I(V)$ de la cellule MJ est calculée suite à la mise en série (électrique et optique) des sous-cellules de telle sorte à ce que pour chaque courant nous faisons la somme des tensions. Nous pouvons ainsi tracer la caractéristique $I(V)$ de la cellule MJ et déduire ses performances théoriques. Il est de même possible d'ajouter des éléments extrinsèques tels que les résistances série et shunt.

Un exemple de simulation pour une cellule triple jonction est présenté sur la Figure 25 et le script correspondant est présenté en annexe C.

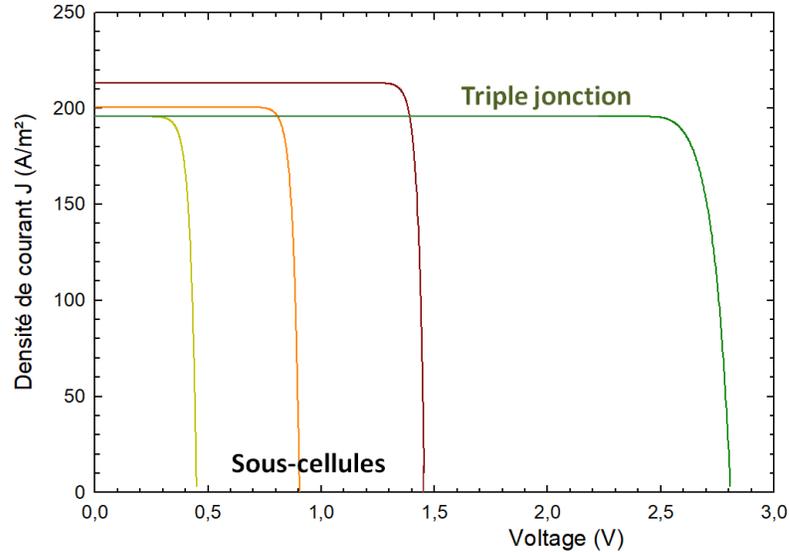


Figure 25 : Simulation d'une cellule triple jonction avec le code MJSQ. Le code permet d'obtenir la simulation dans la limite radiative des trois sous-cellules ainsi que la caractéristique courant-tension résultant de la mise en série de celles-ci.

La triple jonction dans la figure ci-dessus est donnée à titre d'exemple pour trois gaps aléatoire qui ne correspondent pas à la combinaison idéale donnant le rendement maximal pour une cellule triple jonction. Il serait ainsi intéressant en l'occurrence de trouver les trois gaps permettant d'avoir ce rendement maximal, et de manière générale les N gaps idéaux pour des cellules à N jonctions.

1.3.3 Performances théoriques maximum dans la limite radiative des cellules multi-jonctions sous concentration

Dans le Tableau 4 nous présentons les combinaisons optimales de gaps calculées à partir du code MJSQ, en fonction du nombre de jonctions d'une cellule MJ, ainsi que les rendements maximum atteint sous une illumination de 1 et 1000 soleils. Sous une illumination AM1.5D, nous pouvons idéalement atteindre 33,3 % avec un matériau semi-conducteur avec un gap de 1,12 eV. En ajoutant une seconde jonction, le rendement monte à 45,3 % grâce à une répartition de l'absorption du spectre solaire. En divisant le spectre solaire en une infinité de sous-cellules, le rendement maximal que l'on pourrait atteindre serait limité à 68,2 %. Sous une concentration solaire maximale de 46 200 soleils sur Terre, la limite théorique du rendement de conversion est de 86,8 % avec une infinité de jonctions.

Tableau 4 : Limites théoriques radiatives des rendements de cellules MJ sous un éclairage 1 et 1000 soleils [60].

Nb de jonctions	J1 (eV)	J2 (eV)	J3 (eV)	J4 (eV)	J5 (eV)	J6 (eV)	Rendement 1 soleil	Rendement 1000 soleils
1	1,12	-					33,3 %	40,8 %
2	1,57	0,93	-				45,3 %	54,3 %
3	1,74	1,17	0,69	-			50,9 %	61,6 %
4	1,88	1,38	0,97	0,53	-		54,1 %	65,7 %
5	2,02	1,54	1,19	0,81	0,53	-	56,6 %	67,4 %
6	2,13	1,68	1,37	1,07	0,78	0,51	58,0 %	69,7 %
∞	-						68,2 %	

Les valeurs déterminées par le calcul dans le Tableau 4 à l'aide du code MJSQ correspondent parfaitement à celles répertoriées dans la littérature, notamment l'article de M.P. Lumb et al. [40]. Ces combinaisons de gaps ont déjà été préalablement illustrées sur la Figure 13.

L'évolution du rendement sous 1 soleil, ainsi que des différentes pertes (thermalisation et transmission), en fonction du nombre de jonctions est représentée en Figure 26. Les pertes par transmission correspondent aux photons d'énergie inférieure au gap du matériau, et les pertes par thermalisation aux photons d'énergie supérieure au gap du matériau perdue sous forme de chaleur.

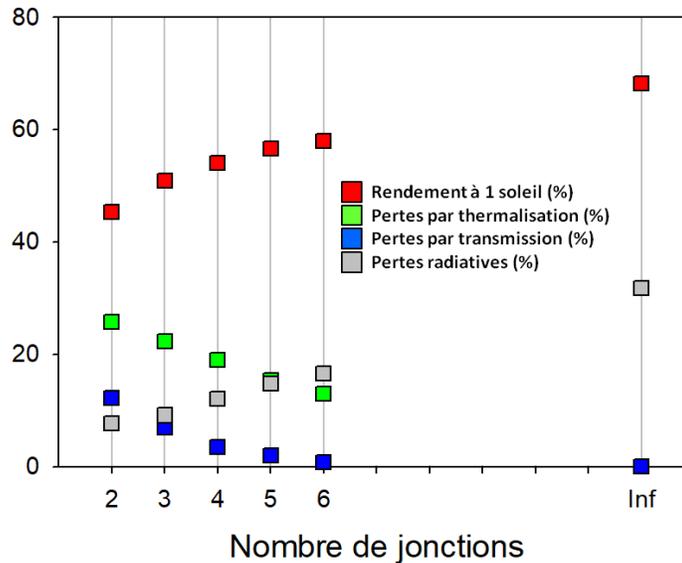


Figure 26 : Evolution du rendement sous 1 soleil ainsi que des pertes (transmission, thermalisation et radiatives) en fonction du nombre de jonctions.

Les pertes par transmission et thermalisation tendent vers 0 % avec l'augmentation du nombre de jonctions, tandis que les pertes par recombinaisons radiatives augmentent jusqu'à 31,8 %.

La réduction des pertes par thermalisation et par transmission s'explique par une optimisation du recouvrement du spectre solaire. Chaque jonction va opérer plus efficacement dans la zone où elle est censée convertir les photons incidents : les photons d'énergie supérieure au gap seront convertis par la jonction précédente, tandis que les photons d'énergie inférieure au gap seront convertis par la jonction suivante, justifiant des pertes qui tendent vers 0 %.

L'augmentation des pertes par recombinaisons radiatives provient justement de l'augmentation du nombre de jonctions dans la structure, multipliant ainsi les sources de recombinaisons des porteurs de manière radiative.

2 Application à la filière III-Sb

2.1 Proposition de structures MJ antimoniures

Nous avons présenté les calculs utilisés pour déterminer les combinaisons de gaps idéales en fonction du nombre de jonction (Tableau 4). Si l'on reprend la Figure 13 et que l'on fait l'analogie avec les matériaux antimoniures présentés dans le chapitre 1, nous obtenons la Figure 27.

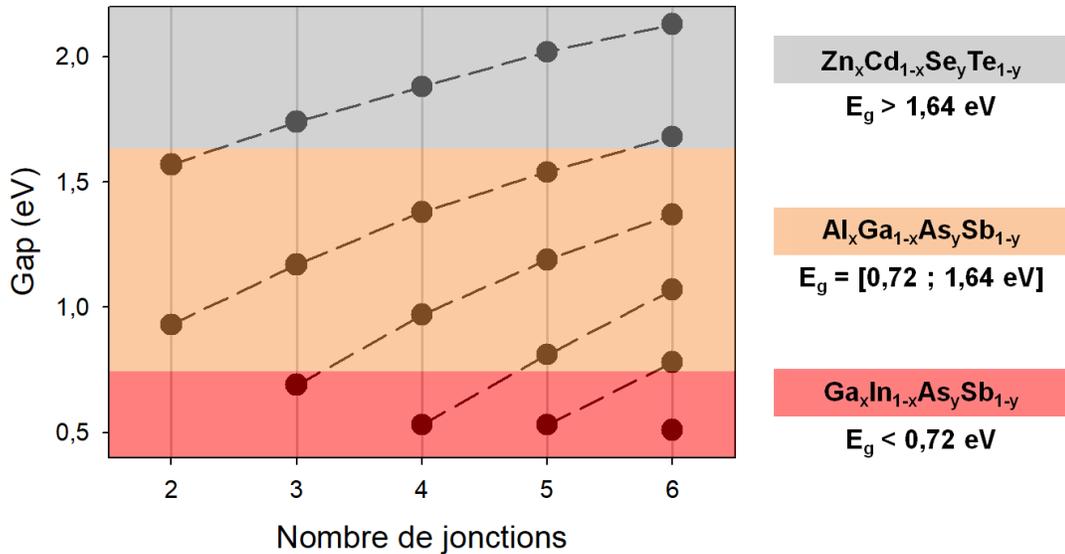


Figure 27 : Comparaison des combinaisons de gaps idéales avec les matériaux liés à la technologie GaSb.

Le Tableau 5 présente les structures des cellules MJ issues de la Figure 27 en spécifiant la composition des différents matériaux utilisés afin d'obtenir le gap adéquate, ainsi que le rendement théorique de ces cellules MJ sous une concentration de 1000 soleils.

La Figure 27 et le Tableau 5 permettent de confirmer que la filière accordée sur GaSb répond aux critères sur les gaps nécessaires pour fabriquer des cellules MJ performantes. La Figure 27 met en évidence que la majorité des jonctions composant les cellules MJ sont réalisables à l'aide de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, justifiant ainsi que ce matériau est celui étudié dans cette thèse. Nous nous focalisons sur le court terme sur la fabrication d'une cellule tandem, uniquement composée de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Nous proposons dans le Tableau 5 une alternative à la cellule à 3 jonctions afin que celle-ci ne soit composée que de l'alliage d'intérêt. La jonction à 0,69 eV en $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ est remplacée par une jonction en GaSb à 0,72 eV. De part la forte proximité des deux gaps, ce changement aurait un faible impact sur le rendement théorique de la cellule. Enfin nous changeons la jonction à grand gap à 1,74 eV en $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ avec l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ pour une composition en Al $x = 1$ (correspondant à 1,64 eV). Cet écart plus conséquent des deux gaps aurait pour conséquence, en prenant en compte le changement avec une jonction à petit gap en GaSb, une réduction du rendement théorique sous 1000 soleils de 61,6 % à 54,1 %.

Dans l'optique de la fabrication de cellules MJ antimoniures, nous allons étudier au cours de ces travaux de thèse des cellules GaSb (gap que l'on retrouve dans des structures à 3 et 6 jonctions) ainsi que des cellules en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ pour $x = 0,31$ (que l'on retrouve dans des cellules à 2, 4 et 6 jonctions) et $x = 0,50$ (que l'on retrouve dans des cellules à 3 et 5 jonctions).

2.2 Paramètres matériaux antimoniures

2.2.1 Estimation des paramètres matériaux électriques

2.2.1.1 Estimation du gap et de l'affinité électronique du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

En l'absence de données expérimentales, il est communément admis pour les composés III-V [37] d'utiliser des lois de mélange des paramètres binaires et/ou ternaires qui composent le quaternaire étudié. Ces variations sont traditionnellement décrites par les lois de Végard [37]. Ainsi pour les alliages semi-conducteurs ternaires $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$, avec A et B des éléments de la colonne III et C un élément de la colonne V, le paramètre physique P (qui peut être l'affinité électronique, la permittivité relative, masse effective des charges ou l'énergie de gap) de l'alliage peut être calculé à partir des paramètres physiques des matériaux binaires P_{AC} et P_{BC} au travers de la relation empirique :

$$P(x) = x \cdot P_{AC} + (1-x) \cdot P_{BC} + x(1-x) \cdot C_{A-C} \quad (2.51)$$

De la même façon, pour un alliage quaternaire $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$, avec A et B des éléments de la colonne III et C et D de la colonne V, le paramètre physique de l'alliage est calculé de la façon suivante :

$$P(x, y) = xy \cdot P_{AC} + x(1-y) \cdot P_{AD} + (1-x)y \cdot P_{BC} + (1-x)(1-y) \cdot P_{BD} + x(1-x) \cdot C_{A_B} + y(1-y) \cdot C_{C_D} \quad (2.52)$$

Les termes C désignent les paramètres de courbure qui permettent de tenir compte de la non-linéarité des lois de variation. Dans le cas du calcul de l'énergie de gap de l'alliage, les paramètres utilisés pour nos matériaux sont donnés dans le Tableau 6. Dans le cas du calcul de l'affinité électronique, le χ de chaque binaire est à utiliser.

Tableau 6 : Paramètres matériaux des binaires [61] et paramètres de courbures [61] pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

		AlAs	AlSb	GaAs	GaSb
Paramètre de maille (\AA)	a	5,661	6,136	5,653	6,096
Gap (eV)	E_g^Γ	2,95	2,30	1,42	0,72
	E_g^L	2,36	2,21	1,73	0,81
	E_g^X	2,16	1,61	1,91	1,03

	(Al,Ga)As	(Al,Ga)Sb	Al(As,Sb)	Ga(As,Sb)
C_Γ	0,37	0,47	0	1,2
C_L	0,055	0,55	0	1,09
C_X	0,245	0	0	1,09

Ceci nous permet de retrouver l'évolution des gaps E_g^Γ , E_g^L et E_g^X que nous avons observé dans le précédent chapitre lorsque nous avons présenté la filière antimoniure.

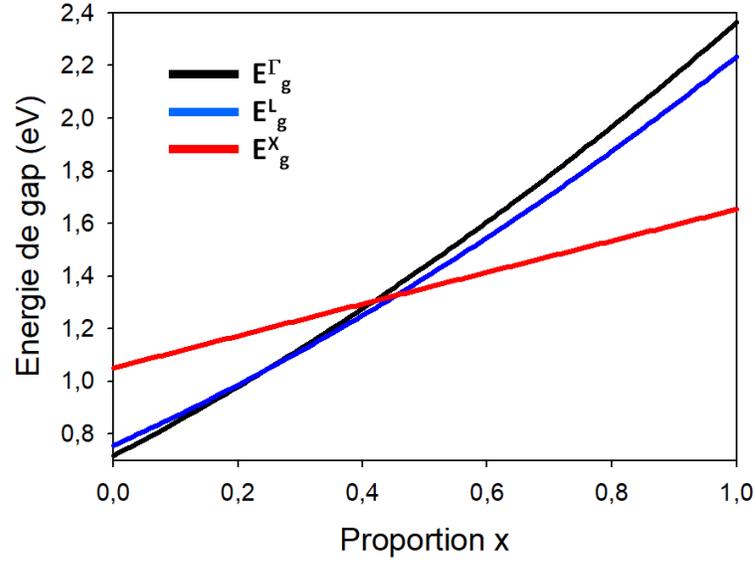


Figure 28 : Evolution du gap du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ en fonction de sa composition x selon les 3 vallées calculé à partir de la loi de Végard.

2.2.1.2 Estimation des mobilités

Expérimentalement, nous avons utilisé du béryllium (Be) comme dopant type P, et du tellure (Te) comme dopant type N.

- Mobilités du GaSb

Les mobilités μ_n et μ_p du GaSb en fonction du dopage de la couche sont calculées à l'aide d'un modèle empirique :

$$\mu = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{\left(1 + \frac{N_a + N_d}{N_{\text{ref}}}\right)^\alpha} \quad (2.53)$$

avec N_a et N_d les niveaux de dopage ; μ_{\min} , μ_{\max} , N_{ref} et α sont des paramètres de modélisation basées sur des données expérimentales. Les paramètres de modélisation sont regroupés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres de modélisation pour le calcul des mobilités du GaSb.

	μ_{\min} (cm^2/Vs)	μ_{\max} (cm^2/Vs)	N_{ref} (cm^{-3})	α
μ_n	900	8200	$3 \cdot 10^{17}$	1,4
μ_p	120	550	$4 \cdot 10^{17}$	0,4

Les mobilités μ_n et μ_p calculées à partir de ce modèle, ainsi que les valeurs expérimentales de mobilités du GaSb, sont représentées sur la Figure 29.

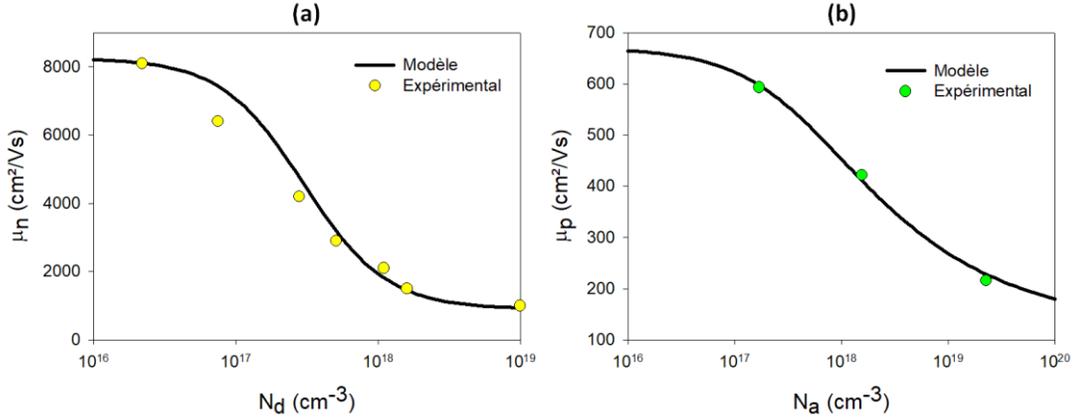


Figure 29 : Comparaison des mobilités (a) μ_n et (b) μ_p du GaSb calculées avec des mobilités expérimentales mesurées par Effet Hall sur des échantillons de calibration, courtoisie d'Eric Tournié (IES).

- Mobilités du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

Les mobilités des quaternaires sont calculées à partir de lois empiriques [62] permettant d'estimer la mobilité des électrons et des trous en fonction de la composition du quaternaire tel que :

$$\frac{1}{\mu_{n,\text{AlGaAsSb},300\text{K}}(n)} = \frac{x}{\mu_{n,\text{AlSb},300\text{K}}(n)} + \frac{1-x}{\mu_{n,\text{GaSb},300\text{K}}(n)} + \eta_n \cdot x(1-x) \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{\mu_{p,\text{AlGaAsSb},300\text{K}}(p)} = \frac{x}{\mu_{p,\text{AlSb},300\text{K}}(p)} + \frac{1-x}{\mu_{p,\text{GaSb},300\text{K}}(p)} + \eta_p \cdot x(1-x)$$

avec $\mu_{n,\text{AlSb}}$, $\mu_{n,\text{GaSb}}$, $\mu_{p,\text{AlSb}}$ et $\mu_{p,\text{GaSb}}$ respectivement les mobilités des électrons et des trous des binaires AlSb et GaSb, x la proportion d'aluminium du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, η_n et η_p des paramètres déterminés empiriquement. Ces paramètres sont $\eta_n = 0,0096$ et $\eta_p = 0,0006$.

2.2.2 Extraction des paramètres optiques du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

2.2.2.1 Etat de l'art

L'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ a été très utilisé comme couche de confinement des électrons (*cladding layer*) dans des lasers infrarouge ou de couche fenêtre dans des photodétecteurs infrarouge [38,61,62]. Ce matériau a été très peu étudié en tant que couche active dans des dispositifs électroniques ou opto-électroniques et ses propriétés n'ont jamais été explorée pour des applications photovoltaïques. Par conséquent, la littérature ne recense que très peu d'informations sur les paramètres matériaux de cet alliage. Nous allons ainsi nous focaliser sur la détermination d'un modèle pour calculer l'indice de réfraction n et le coefficient

d'extinction k de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ (crû au laboratoire) quelle que soit sa composition.

Quatre articles [61,63–65] abordent les propriétés optiques des quaternaires et proposent des lois empiriques et dans certains cas des données expérimentales dans l'infrarouge (entre 2 et 4 μm). La publication de El Haj Hassan F. et al. [63] propose une loi pour calculer l'indice de réfraction en fonction de la composition x de l'alliage, en revanche les indices de réfraction sont calculés uniquement dans l'infrarouge et ne sont pas comparés à des valeurs expérimentales pour vérifier le modèle. La publication de Adachi S. [61] propose le calcul de l'indice de réfraction sur toute la gamme spectrale (infrarouge et UV-visible) pour l'alliage accordé sur GaSb, mais n'est en revanche pas comparé à des données expérimentales. La publication de Alibert C. et al. [64] compare des données expérimentales et calculées de l'indice de réfraction uniquement dans l'infrarouge. Dernièrement, la publication de Gonzalez-Cuevas J.A. et al. [65] calcule l'indice de réfraction de l'alliage non accordé sur GaSb à partir de lois de mélange qui utilise des données expérimentales des binaires et ternaires antimoniures. Ces publications mettent en évidence de manière générale l'absence de données expérimentales pour valider les différents modèles proposés, et que les propriétés optiques des alliages sont majoritairement calculées dans l'infrarouge, mettant en avant l'absence de données dans l'UV-visible.

La Figure 30 illustre les courbes issues du modèle proposé par Adachi S. [61] où l'indice de réfraction est donné pour différentes compositions de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$ en fonction de l'énergie du photon. Il est important de souligner que dans ce modèle un certain nombre de mécanismes qui affectent l'indice de réfraction pour des énergies supérieures au gap n'ont pas été pris en compte. Ces mécanismes sont les transitions optiques indirectes, l'absorption des porteurs libres, l'effet de vibration du réseau cristallin et l'effet d'impuretés présentes dans le cristal.

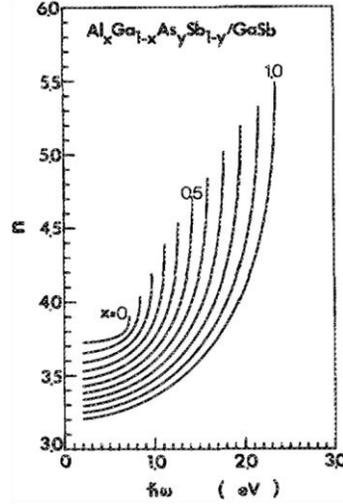


Figure 30 : Indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$ pour des compositions en Al entre 0 et 1 (avec un incrément de 0,1) [61].

Les coefficients d'extinction k et d'absorption α sont liés par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda} \quad (2.55)$$

avec λ la longueur d'onde.

Les courbes expérimentales de α peuvent être comparées aux coefficients d'absorption calculés à partir de la loi de Tauc [66] en fonction de l'énergie des photons suivant la relation (2.56). Cette loi est classiquement utilisée pour déterminer la nature du gap (directe ou indirecte). Le coefficient m dépend de la nature du gap, celui-ci valant $1/2$ dans le cas d'une transition optique direct, ou 2 quand la transition optique est indirecte. Cette expression décrit de façon fidèle la chute de l'absorption près de l'énergie de gap mais n'est pas valide pour de plus grandes énergies.

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^m}{E} \quad (2.56)$$

avec E l'énergie du photon, E_g le gap du matériau, A un coefficient d'ajustement.

A défaut de données expérimentales pour le quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, Gupta et al. [38] proposent d'utiliser la loi de Tauc avec $m = 1/2$ et $A = 22600 \text{ cm}^{-1}$ (valeurs estimées à partir de la courbe du GaSb). Pour cela, la valeur du gap du GaSb est remplacée par celle du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Cependant, cette loi peut s'appliquer uniquement aux alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à gap direct (c'est-à-dire pauvres en Al). Elle s'avère également incomplète pour notre application car

elle ne fournit pas une estimation réaliste de la courbe d'absorption sur toute la gamme d'énergies d'intérêt.

2.2.2.2 Caractérisation par ellipsométrie

Cette partie présente l'étude des propriétés optiques de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ cru à l'IES. Pour cela, des mesures par ellipsométrie spectroscopique ont été mises en œuvre afin d'estimer l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k pour différentes compositions du quaternaire.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre Woolam (M2000) à angle variable sur la gamme de longueur d'onde 190 – 1700 nm. Les lois d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction ont été extraites à partir de trois mesures effectuées à des angles d'incidence différents (55, 65 et 75°) et d'un ajustement d'une combinaison d'oscillateurs gaussiens et de lois de Tauc-Lorentz.

Les échantillons caractérisés sont composés d'une couche épaisse d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ($\approx 3 \mu\text{m}$) sur un substrat de GaSb. Le quaternaire est recouvert d'une fine couche de GaSb ($\approx 10 \text{ nm}$) afin d'éviter l'oxydation de l'alliage quaternaire. Trois compositions en Al ont été étudiées : $x = 0,16, 0,31$ et $0,50$.

- Résultats et discussions

La Figure 31 présente une comparaison des indices de réfraction des trois quaternaires étudiés et des binaires GaSb et AlSb [67] qui correspondent respectivement aux compositions $x = 0$ et $x \approx 1$. On remarque que les courbes présentent une zone comportant des pics dans la gamme de longueur d'onde 300 – 800 nm, puis l'indice de réfraction tend vers une valeur asymptotique aux grandes longueurs d'onde. A partir de 700 nm environ, on observe que les courbes des quaternaires sont encadrées par celles des binaires. Pour une composition en Al croissante, les courbes sont décalées régulièrement vers le bas.

Nous superposons à ces courbes expérimentales de $n(\lambda)$ le modèle proposé par Adachi [61] pour les compositions correspondantes sur la Figure 31. De part les domaines de validité du modèle, nous observons que celui-ci ne permet pas de correctement calculer l'indice de réfraction pour des énergies supérieures à E_0 (premier gap direct de l'alliage). En revanche, dans le domaine de validité du modèle, celui-ci permet de parfaitement modéliser la valeur asymptotique de l'indice de réfraction extrait des mesures par ellipsométrie spectroscopique pour les différentes compositions étudiées. Cette comparaison nous permet de valider la méthode expérimentale utilisée pour l'extraction des paramètres optiques.

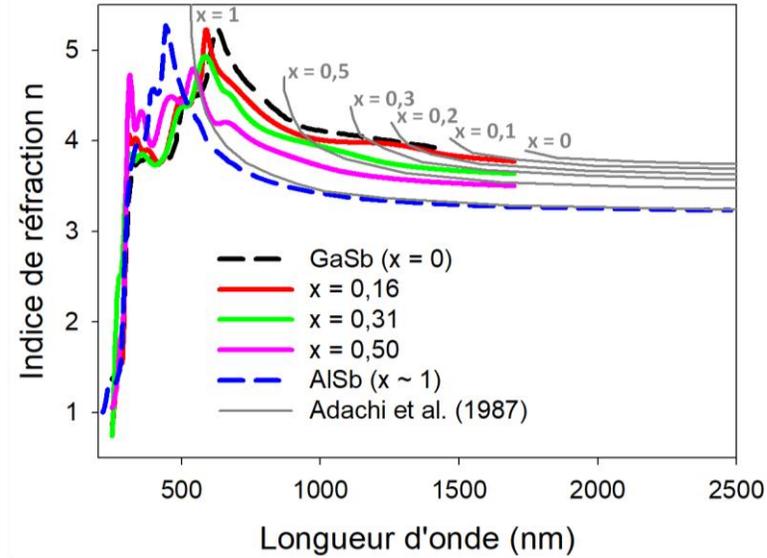


Figure 31 : Indices de réfraction expérimentaux du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb en fonction de la longueur d'onde. Comparaison avec les indices de réfraction des binaires GaSb et AlSb et des courbes calculées à partir du modèle proposé par Adachi [61].

A partir des données expérimentales du coefficient d'extinction, les coefficients d'absorption pour les trois compositions de l'alliage ont été calculés à l'aide de l'équation (2.55). Ces courbes d'absorption sont comparées à celles du GaSb et de l'AlSb [67] sur la Figure 32. Les données expérimentales des quaternaires se répartissent comme attendu entre les courbes des binaires.

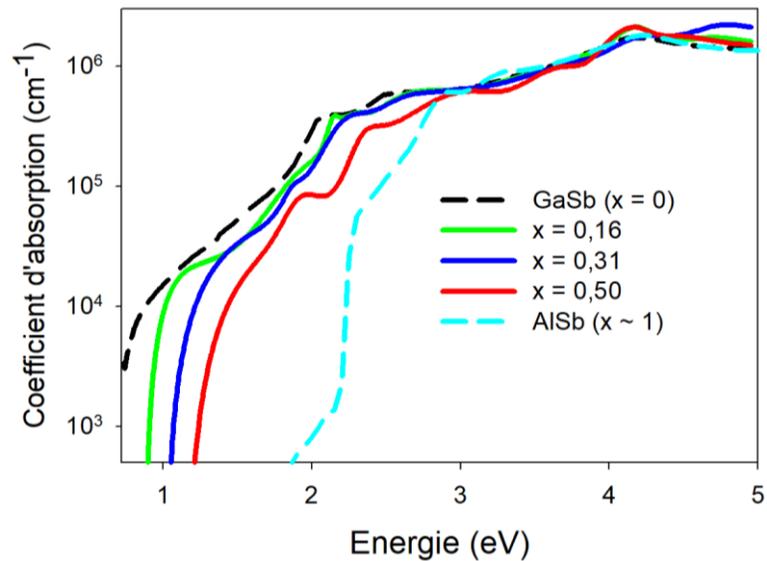


Figure 32 : Coefficients d'absorption expérimentaux du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb en fonction de l'énergie pour $x = 0,16, 0,31$ et $0,50$. Comparaison avec les courbes des binaires GaSb et AlSb issues de la littérature [67].

L'extinction du coefficient d'absorption correspond au gap du matériau. Ces valeurs de gap sont comparées aux énergies de gap théoriques sur la Figure 33. D'autres valeurs expérimentales issues de la littérature [37] sont également illustrées. Les gaps estimés par ellipsométrie sont en accord avec les valeurs théoriques, en particulier pour les faibles compositions en Al ($x < 0,4$). On observe un écart un peu plus grand avec la théorie pour les données expérimentales lorsque $x \geq 0,5$.

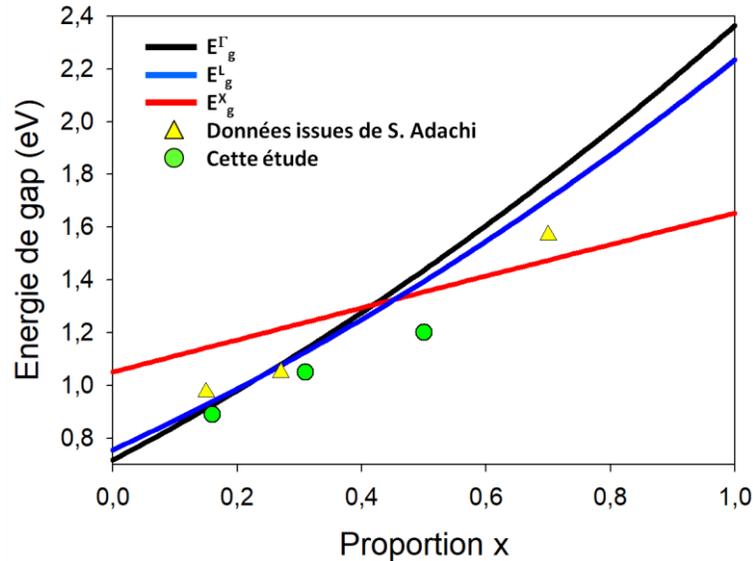


Figure 33 : Comparaison de l'évolution théorique du gap de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ [38] avec ceux déterminés dans cette étude et ceux référencés par S. Adachi [37].

L'allure de l'extinction du coefficient d'absorption donne des indications sur la nature du gap (directe ou indirecte). En effet, les matériaux à gap direct ont une extinction de l'absorption très abrupte lorsque l'énergie diminue (cas du GaSb). Les matériaux à gap indirect, quant à eux, présentent une décroissance beaucoup plus lente (cas de l'AlSb). Cette caractéristique est cruciale pour une application photovoltaïque puisque dans le cas de matériaux à gap indirect, l'absorbant devra être beaucoup plus épais par rapport à un gap direct.

Pour la composition en Al de 0,16, l'absorption décroît de façon très abrupte lorsque l'énergie diminue. Cette caractéristique confirme la nature directe du gap de cet alliage. Pour $x = 0,31$ et $0,50$, on observe une décroissance de l'absorption légèrement plus lente. L'écart d'énergie entre la valeur du gap et celle qui correspond à une absorption de 10^4 cm^{-1} est inférieur à 0,25 eV. Bien que la théorie prédise que ces deux compositions doivent présenter des gaps plutôt indirects, ce faible écart d'énergie illustre une bonne absorption du matériau jusqu'au gap malgré sa nature indirecte.

Nous avons ainsi calculé les propriétés optiques (n, α) pour les trois compositions étudiées, et nous allons à présent déterminer des modèles nous permettant de calculer (n, α) quelle que soit la composition de l'alliage.

- Modélisation de l'indice de réfraction

En première approche, nous proposons la modélisation de l'indice de réfraction de l'alliage $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ à l'aide d'une loi de mélange à partir des données des binaires antimoniures [35].

$$Q(x, y) = xy \cdot Q(AlAs) + x(1-y) \cdot Q(AlSb) + (1-x)y \cdot Q(GaAs) + (1-x)(1-y) \cdot Q(GaSb) \quad (2.57)$$

avec Q qui peut soit être l'indice de réfraction n , soit le coefficient d'extinction k .

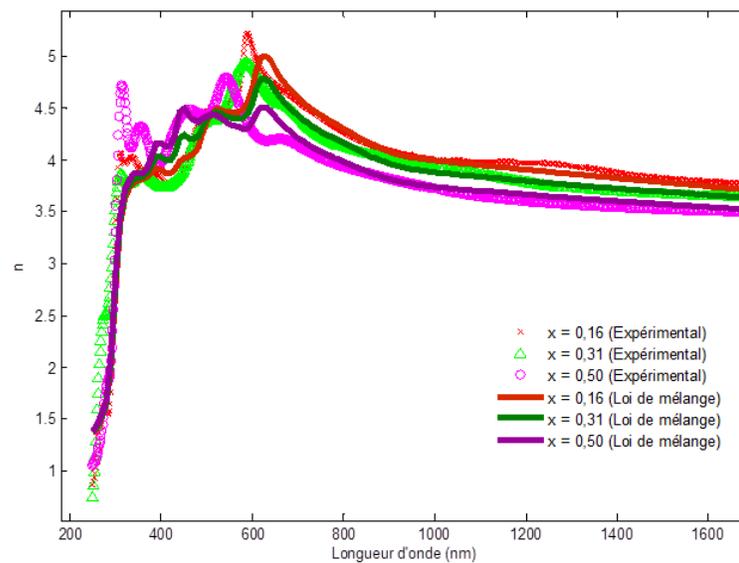


Figure 34 : Superposition des courbes expérimentales de l'indice de réfraction avec une loi de mélange pour les compositions de l'alliage étudiées.

La modélisation de l'indice de réfraction par une loi de mélange est représentée sur la Figure 34. Nous observons que, pour nos trois compositions étudiées, une loi de mélange permet de correctement modéliser l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Nous conservons ainsi une loi de mélange pour modéliser l'indice de réfraction quelle que soit la composition de l'alliage, que nous représentons par incrément de 0,1 sur la Figure 35.

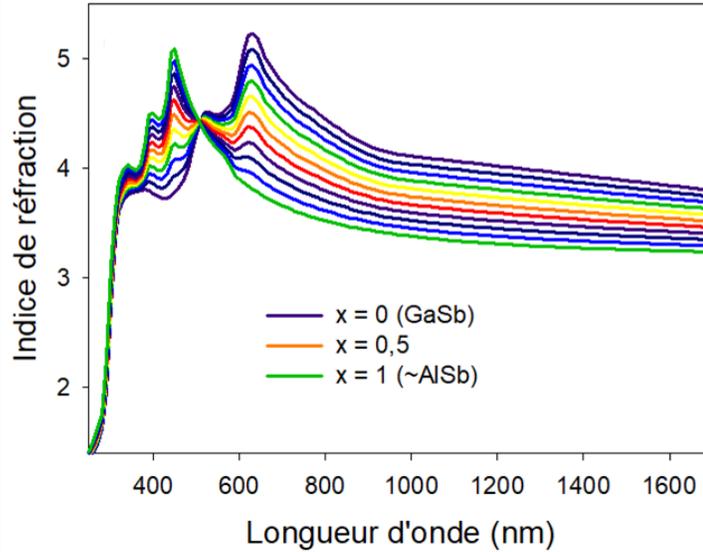


Figure 35 : Modélisation de l'indice de réfraction à l'aide d'une loi de mélange du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb pour x variant de 0 à 1 avec un incrément de 0,1.

- Modélisation du coefficient d'absorption

À l'image de l'indice de réfraction, nous proposons en première approche une modélisation par loi de mélange, représentée en Figure 36.

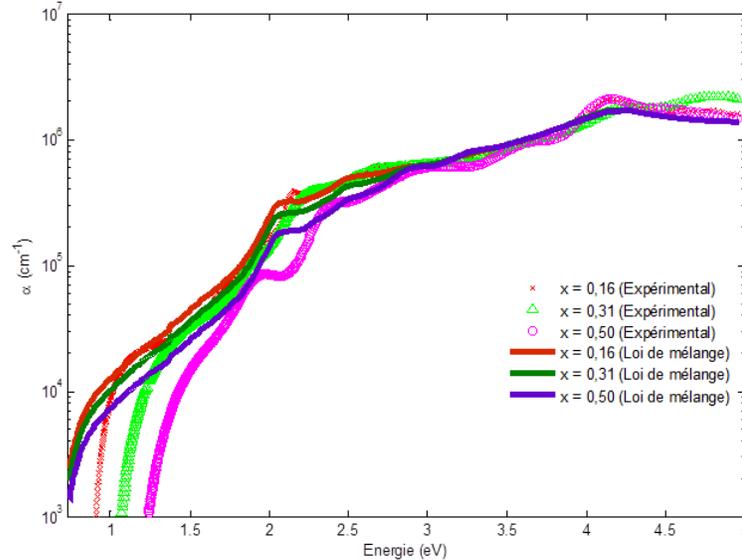


Figure 36 : Superposition des courbes expérimentales du coefficient d'absorption avec une loi de mélange pour les compositions de l'alliage étudiées.

Nous observons que la loi de mélange fonctionne très bien à partir d'une énergie d'environ 2,5 eV. En revanche aux faibles énergies, notamment autour du gap, la loi de mélange ne permet pas de correctement modéliser la chute du coefficient d'absorption. La modélisation du coefficient d'absorption autour de

l'extinction est nécessaire, et une telle modélisation autour du gap aurait pour conséquence une sous-estimation des épaisseurs d'absorbeur pour une composition donnée.

Afin de modéliser autour de l'extinction, nous utilisons une loi de Tauc (équation (2.56)). Les courbes de Tauc approximées pour les données expérimentales des trois quaternaires sont illustrées sur la Figure 37 et les paramètres extraits sont répertoriés dans le tableau sur la figure. Les coefficients m extraits sont 0,6, 1,35 et 1,6 pour $x = 0,16$, 0,31 et 0,50 respectivement. La transition directe/indirecte s'effectue lentement et est déjà amorcée pour la composition $x = 0,31$. Ce résultat est en accord avec la grande proximité des énergies théoriques E_g^Γ et E_g^L pour des compositions en Al entre 0,15 et 0,35 comme nous pourrions le voir sur la Figure 33.

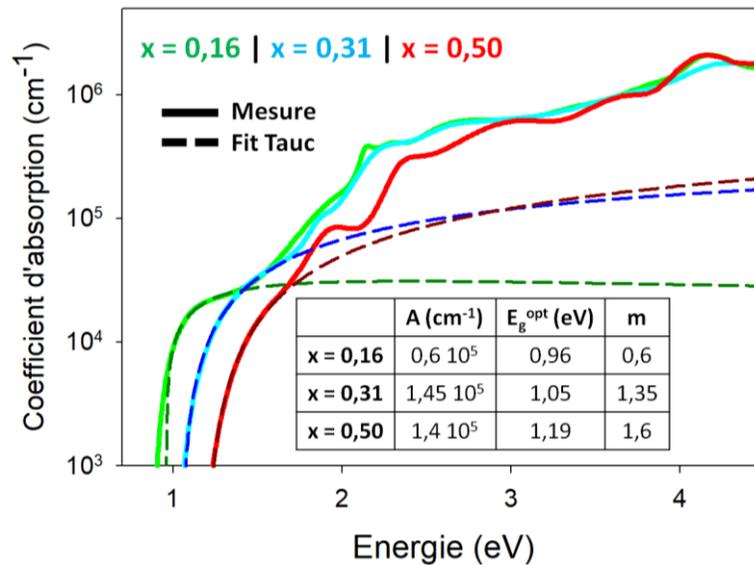


Figure 37 : Illustration de l'approximation de l'extinction de l'absorption pour trois compositions de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ à l'aide d'une loi de Tauc. Les paramètres ajustés sont présentés dans le tableau.

La loi de mélange permettant de modéliser le coefficient d'absorption aux plus grandes énergies, et la loi de Tauc permettant de parfaitement modéliser l'extinction d' α , nous proposons à présent une combinaison des deux lois pour modéliser le coefficient d'absorption quelle que soit la composition de l'alliage.

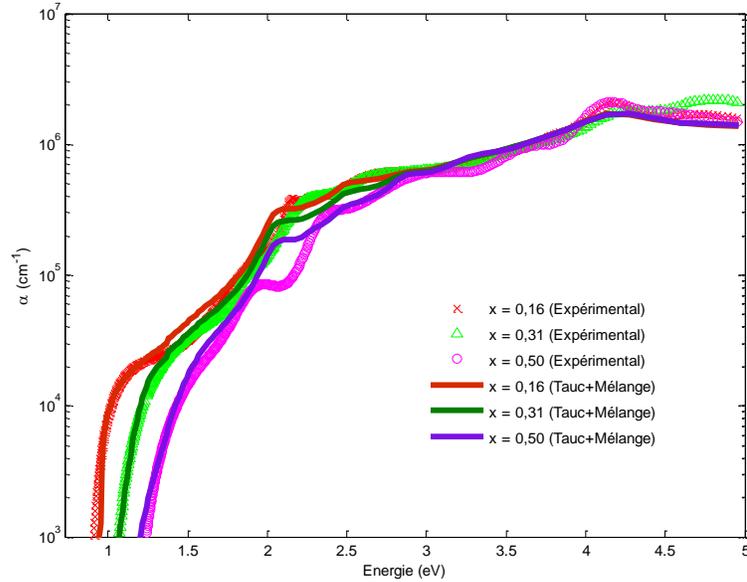


Figure 38 : Superposition des courbes expérimentales du coefficient d'absorption avec la combinaison de la loi de Tauc et loi de mélange pour les compositions de l'alliage étudiées.

La Figure 38 représente l'utilisation de la combinaison loi de Tauc et loi de mélange pour les trois compositions du quaternaire étudiées. Nous observons que cette combinaison permet de correctement modéliser les trois échantillons caractérisés sur la gamme d'énergie étudiée. En calculant $\alpha(E)$ quelle que soit la composition de l'alliage, nous avons observé une discontinuité non physique du comportement du coefficient d'absorption, notamment lié à l'évolution du point de raccordement entre les deux lois, résultant en un artefact de modélisation. Ne pouvant modéliser l'évolution de ce point de raccordement, nous ne pouvons conserver cette combinaison de lois pour modéliser α .

Nous nous sommes ainsi, dans la finalité, orientés vers un modèle tabulé empirique qui modélise le coefficient d'absorption par interpolation cubique (spline cubique d'Hermite) point par point. Ce modèle tabulé empirique se base sur les données expérimentales des trois compositions étudiées, ainsi que des binaires GaSb et AlSb. Ce type d'interpolation permet de préserver l'allure des courbes et notamment de simuler une variation fidèle de l'extinction de la courbe d'absorption quelle que soit la composition du quaternaire.

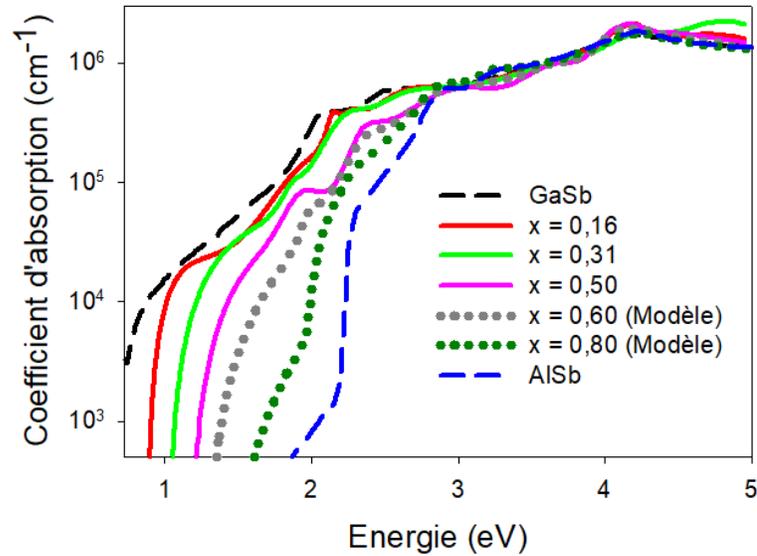


Figure 39 : Exemple de l'utilisation du modèle tabulé empirique pour les compositions de l'alliage $x = 0,60$ et $0,80$.

La Figure 39 montre l'utilisation du modèle tabulé empirique pour modéliser le coefficient d'absorption de quaternaires pour $x = 0,60$ (points gris) et $x = 0,80$ (points verts), compositions non étudiées au cours de ces travaux. Nous observons que ces deux courbes se situent logiquement entre les courbes expérimentales du quaternaire pour $x = 0,50$ et celle de l'AlSb, et que les formes de ces courbes sont cohérentes avec ce qui est attendu pour cette gamme de composition en Al.

A l'image de la Figure 35, nous représentons en Figure 40 l'utilisation de ce modèle tabulé empirique pour modéliser le coefficient d'absorption pour n'importe quelle composition du quaternaire.

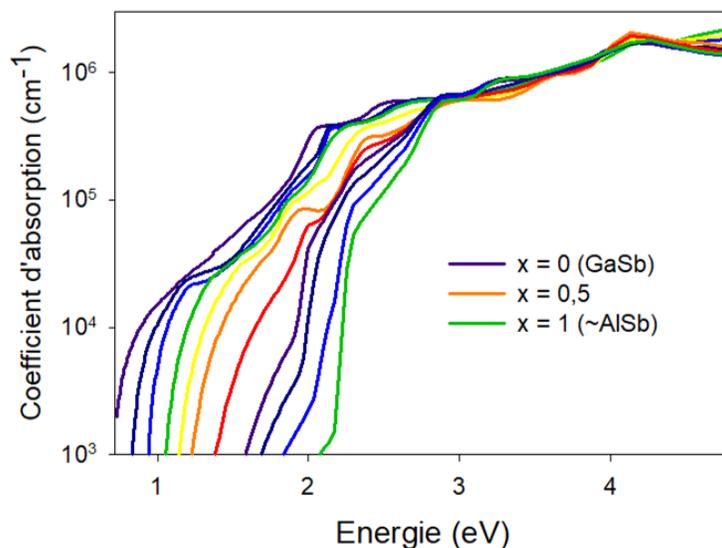


Figure 40 : Modélisation du coefficient d'absorption à l'aide du modèle tabulé empirique du quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordé sur GaSb pour x variant de 0 à 1 avec un incrément de 0,1.

Que ce soit pour la modélisation de l'indice de réfraction ou du coefficient d'absorption, un plus grand nombre de données expérimentales, notamment pour $x > 0,50$, est nécessaire afin de valider les différents modèles employés pour la gamme de composition en Al du quaternaire entre 0,50 et 1.

3 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre trois modèles différents permettant de caractériser et quantifier les performances d'une cellule solaire.

Un modèle analytique permet de comprendre les mécanismes fondamentaux d'une cellule photovoltaïque. Le modèle « Detailed Balance » permet d'estimer les performances théoriques maximales dans la limite radiative uniquement avec le gap des matériaux. Enfin, le modèle numérique permet d'appréhender l'ensemble des paramètres physiques, que ce soit pour l'aspect électrique et optique.

L'ensemble de ces modèles a été implanté dans un environnement Matlab et sont utilisés pour la modélisation et la caractérisation des cellules.

Dans la deuxième partie du chapitre, le modèle « Detailed Balance » nous a permis de simuler différentes configurations de cellules en accord de maille sur GaSb. Grâce à ces modélisations, nous avons démontré l'intérêt des matériaux antimoniures pour la fabrication de cellules multi-jonction, en particulier pour les cellules comportant 2 et 3 jonctions. Pour des cellules comportant au moins 4 jonctions, nous avons également démontré que les alliages III-Sb présentaient un intérêt à condition de les associer à des alliages II-VI accordés sur GaSb pour les grands gaps.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'extraction des « paramètres matériaux » des alliages identifiés grâce à la modélisation précédente. Les paramètres relatifs au gap et à la mobilité ont été calibrés avec des données expérimentales. Les propriétés optiques ont été caractérisées par des mesures d'ellipsométrie et nous avons développé des modèles permettant de calculer les propriétés optiques des quaternaires antimoniures $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ accordés sur GaSb.

Chapitre 3 :

Fabrication et caractérisation des cellules solaires antimoniures

Ce chapitre a pour objectif de présenter les travaux réalisés concernant la fabrication et la caractérisation de cellules solaires à base de matériaux antimoniures.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude préliminaire des contacts sur GaSb type N et type P. Cette étude a pour but d'évaluer les caractéristiques des contacts en fonction de la nature du semi-conducteur sur lesquels ils sont fabriqués. Cette étude a pour objectif de nous aider dans le choix de la structure à réaliser pour obtenir les meilleures performances possibles sous concentration solaire.

Dans la deuxième partie de ce chapitre les principales étapes de fabrication de cellules solaires antimoniure seront décrites.

Une fois les cellules solaires fabriquées, nous présentons dans la troisième partie de ce chapitre la caractérisation opto-électrique des cellules sous simulateur solaire et sous fortes concentrations en conditions réelles. Ces caractérisations seront accompagnées de modélisations numériques issues des modèles décrits au chapitre 2.

1 Étude des résistances de contact sur GaSb

Les résistances de contact font partie des principales contributions à la résistance série des cellules, facteur limitant sous concentration solaire. Pour rappel, la Figure 41 illustre les différentes contributions à la résistance série d'une cellule. Afin que ces contacts ne pénalisent pas les performances des cellules antimonieuses sous concentration, nous avons étudié les résistances de contact sur GaSb en fonction du type de cellule (N ou P). Cette étude préliminaire nous permettra par la suite de définir le type de cellule le mieux adapté à une utilisation sous concentration solaire.

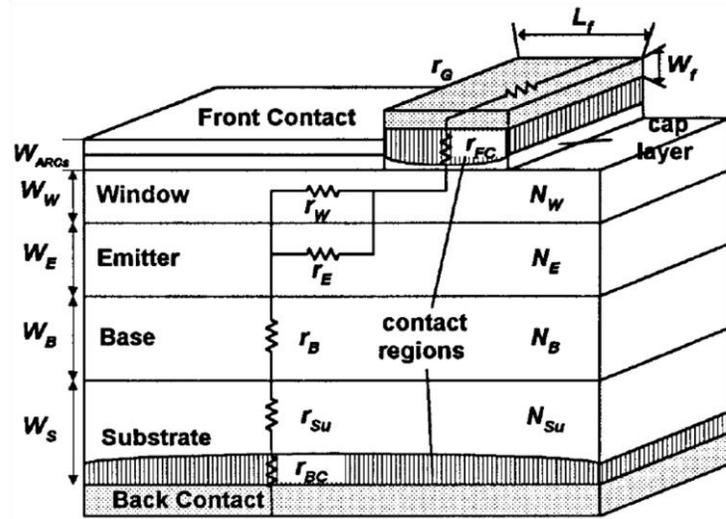


Figure 41 : Illustration des différentes composantes de la résistance série dans une cellule solaire [14].

De nombreux métaux ont été explorés au cours de cette étude, proposant les meilleures résistivités spécifiques de contact ρ_c dans la littérature. Nous avons notamment étudié sur GaSb type N des métallisations à base d'AuGeNi (AuGeNi et Pd/AuGeNi) et sur GaSb type P des métallisations à base d'Au (Au, Ti/Au et Ti/Pt/Au) et des contacts en Ti/Pg/Ag. Un bilan plus complet des contacts sur GaSb type P et N est présenté en annexe D.

L'étude menée sur les contacts a consisté en l'extraction de la résistivité spécifique de contact ρ_c en fonction des métaux utilisés, des épaisseurs déposées ainsi que des conditions de recuit.

1.1 Etat de l'art des contacts sélectionnés sur GaSb

Nous nous sommes, dans la finalité, orientés vers un contact AuGeNi sur GaSb type N, et Au et Ti/Pt/Au sur GaSb type P. Nous regroupons dans le Tableau 8 les meilleurs ρ_c obtenus pour ces contacts sur GaSb en fonction des épaisseurs déposées et des traitements thermiques utilisés (notamment par Rapid Thermal Annealing).

Tableau 8 : Etat de l'art des contacts choisis sur GaSb.

	GaSb type N	GaSb type P	
Métallisation	AuGeNi	Au	Ti/Pt/Au
Méthode de dépôt	Pulvérisation	Non renseigné	Evaporation
Epaisseur déposée	Non renseigné	250 nm	800 – 1300 nm
Traitement thermique	60 minutes 380°C	60 secondes 200°C	15 – 60 secondes 90 – 280°C
Dopage de la couche	$1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	10^{20} cm^{-3}
$\rho_c (\Omega \text{ cm}^2)$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 - 7,8 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
Référence	[68]	[69]	[70]

Les résistivités spécifiques de contact de nos cellules GaSb ont été caractérisées par méthode TLM, que nous présentons dans les paragraphes suivants.

1.2 Caractérisation de la résistivité spécifique de contact par TLM linéaire

Le motif TLM linéaire est composé de plots rectangulaires métallisés (de hauteur Z et largeur L) espacés d'une distance d_i (Figure 42.a). A l'aide de mesures 4 fils, on applique une différence de potentiel entre 2 plots successifs et on mesure le courant qui traverse les contacts et le semi-conducteur (ou inversement on injecte un courant et on mesure la différence de potentiel).

La Figure 42.b représente le schéma électrique distribué équivalent entre 2 plots rectangulaires. Ceci permet d'établir l'expression (3.1) de la résistance totale R_{tot} entre 2 plots successifs en fonction de la résistance de contact R_C et de la résistance sheet R_{Sheet} .

$$R_{tot} = 2 \cdot R_C + R_{Sheet} = \frac{R_{\square}}{Z} (d_i + 2 \cdot L_T) \quad ; \quad L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\square}}} \quad (3.1)$$

avec R_{\square} la résistance carrée de la couche entre les contacts, Z la longueur d'un plot rectangulaire et L_T la longueur de transfert. Afin d'obtenir cette expression de R_{tot} , on suppose que R_{Sheet} est la même entre et sous les plots rectangulaires (Figure 42.b).

L'équation (3.1) suggère une variation linéaire de R_{tot} avec d_i , et à partir de l'extraction de L_T et R_{\square} nous pouvons remonter jusqu'à la résistivité spécifique de contact ρ_c avec l'expression (3.1) [71–73].

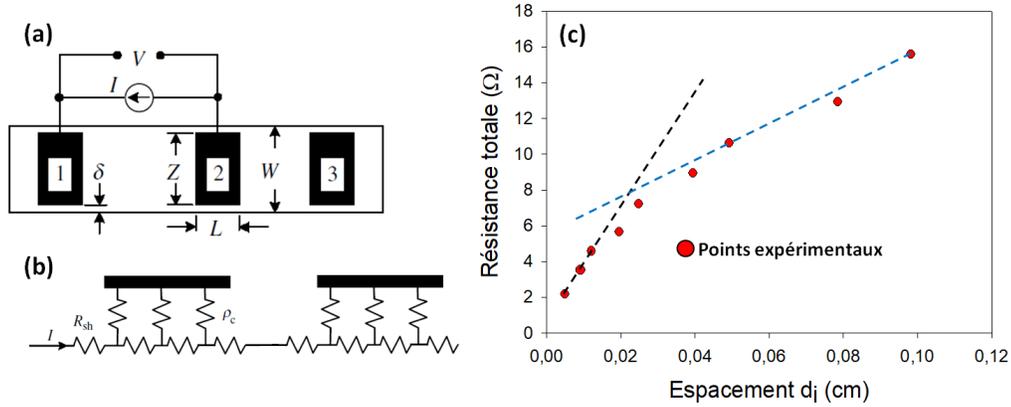


Figure 42 : (a) Motifs TLM linéaire [71]. (b) Circuit équivalent du contact semi-conducteur/métal [71]. (c) Exemple d'une mesure de R_{tot} (d_i) non linéaire sur du GaSb type P.

Contrairement à la théorie, nous avons observé une évolution non-linéaire de R_{tot} avec d_i (Figure 42.c). L'absence d'un mesa aux bords des plots rectangulaires induit des lignes de courant latérales en plus de celles entre les plots métallisés [71]. Un mesa très proche du motif étant difficile à réaliser, nous avons fréquemment été confronté à ce problème.

Il est possible néanmoins de déterminer ρ_c et R_{\square} en présence de la non-linéarité de R_{tot} à l'aide d'une modélisation 2D prenant en compte la géométrie du motif et l'espacement du mesa par rapport aux plots. Il est nécessaire alors d'ajouter un paramètre caractérisant la conduction sur les flancs du mesa, ajoutant ainsi une nouvelle inconnue au système. Cette approche a été utilisée lors de précédents travaux au sein de notre groupe de recherche [74] ; nous avons cependant choisi de nous orienter vers la technique CTLM pour s'affranchir de l'influence des bords du mesa.

1.3 Caractérisation de la résistivité spécifique de contact par TLM circulaire (CTLM)

On peut s'affranchir des contraintes sur la largeur du mesa (W) et la largeur des plots (Z) inhérentes aux TLM linéaires en utilisant des TLM circulaires (CTLM). Ceux-ci n'ont pas besoin d'être isolés (mesa) car le courant est confiné entre le cercle métallisé interne du motif et la métallisation externe (voir Figure 43).

Le motif CTLM fabriqué est représenté sur la Figure 43. Ce masque a été réalisé suivant [71] par écriture laser (KLOE Dilase 250).

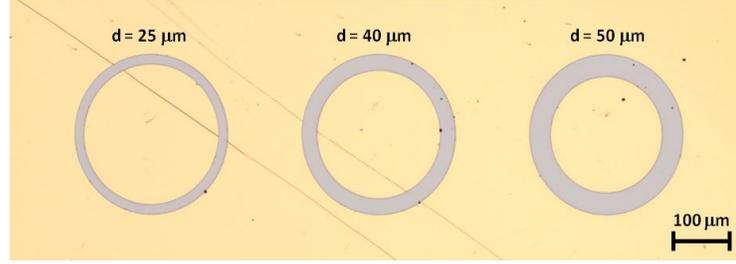


Figure 43 : Motif CTLM fabriqué par écriture laser.

Le rayon extérieur r_{ext} des CTLM est fixé à $200 \mu\text{m}$ et le rayon intérieur varie (entre 10 et $50 \mu\text{m}$), l'espace d_i étant égal à $r_{ext} - r_{int}$. Les espaces d_i ont été choisis afin qu'aucune contribution (R_C ou R_{Sheet}) ne soit dominante sur l'autre. L'expression de la résistance totale mesurée dans le cas d'un motif CTLM est :

$$R_{tot} = \frac{R_{\square}}{2\pi \cdot r_{ext}} (d_i + 2 \cdot L_T) \cdot C \quad ; \quad C = \frac{r_{ext}}{d_i} \cdot \ln \left(1 + \frac{d_i}{r_{ext}} \right) \quad (3.2)$$

L'extraction de la résistivité spécifique de contact se fait avec la même expression (3.1) de L_T . Un exemple de mesure de R_{tot} en fonction de d_i , en utilisant le motif illustré en Figure 43, est représenté en Figure 44.

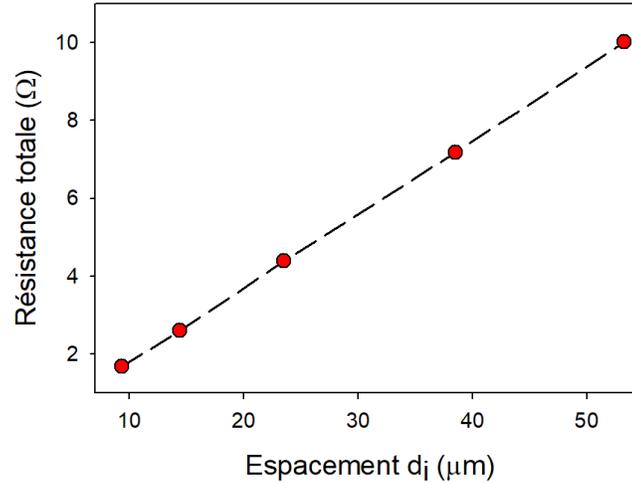


Figure 44 : Exemple d'une mesure $R_{tot}(d_i)$ linéaire sur du GaSb type P avec le motif CTLM présenté.

Contrairement au motif TLM linéaire, nous observons en effet que R_{tot} varie linéairement avec d_i en l'absence d'un mesa.

1.4 Résultats et discussion

Les traitements thermiques utilisés ainsi que les valeurs de ρ_c et R_{\square} extraites pour des métallisations AuGeNi sur n-GaSb, et Au et Ti/Pt/Au sur p-GaSb sont résumés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Bilan des résistivités spécifiques de contact obtenues sur GaSb.

Type	N	P	
Dopage (cm^{-3})	$8 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{19}$
Métallisation	AuGeNi (300 nm)	Au (250 nm)	Ti/Pt/Au (20/30/150 nm)
Traitement thermique (RTA)	60 secondes 275°C	60 secondes 200°C	60 secondes 250°C
ρ_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	10^{-4}	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
R_{\square} (Ω/\square)	Non mesuré	13	238

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing) où nous avons étudié l'impact de la durée et de la température du palier du recuit, mais aussi la vitesse de montée en température (qui a été fixée à 20 secondes par la suite). Tous les recuits ont été réalisés sous un flux de N_2 .

Nous avons atteint sur n-GaSb une résistivité spécifique de contact de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec une métallisation en AuGeNi, soit 25 fois plus grande que l'état de l'art, associée à un recuit sous RTA de 60 secondes à 275°C. Sur p-GaSb, la meilleure résistivité spécifique de contact a été obtenue avec un contact en Au avec $5,8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ après un recuit à 200°C pendant 60 secondes sous RTA, nous permettant de nous situer au même niveau que l'état de l'art. Bien que le contact en Au permette d'atteindre un meilleur ρ_c , cette métallisation a été écartée à cause de la diffusion trop profonde de l'Au dans le semi-conducteur qui risque de perforer la jonction. Nous avons donc opté pour un contact Ti/Pt/Au sur p-GaSb où le titane a le rôle de couche d'accroche et le platine le rôle de couche barrière limitant la diffusion du contact.

À présent que nous avons extrait les résistivités spécifiques de contact de nos échantillons n- et p-GaSb, il est nécessaire de vérifier que de tels contacts ne seraient pas limitants sous fortes concentrations solaires.

La métallisation en face arrière recouvrirait une surface de $0,56 \text{ cm}^2$ (surface totale d'un échantillon) tandis que la métallisation en face avant recouvrirait une surface de $0,025 \text{ cm}^2$ (correspond à la grille circulaire que nous présentons dans la section 2.4 de ce chapitre). La Figure 45 illustre l'évolution du rendement d'une cellule GaSb en fonction de la concentration solaire en prenant en compte des pertes liées à la résistance série (R_s) de la cellule. La valeur de R_s utilisée dans le modèle correspond aux valeurs des résistivités spécifiques de contact précédentes, les autres contributions à la résistance série ont été négligées. La cellule intrinsèque est modélisée avec le modèle Shockley-Queisser, à laquelle nous avons

pris en compte l'impact d'une résistance série. L'ensemble est simulé en utilisant le simulateur de circuit HCS développé au sein de l'équipe sous Matlab (voir chapitre 2). Les deux courbes présentées sur la Figure 45 correspondent aux cas d'une structure de type N-sur-P (cellule type P) et P-sur-N (cellule type N).

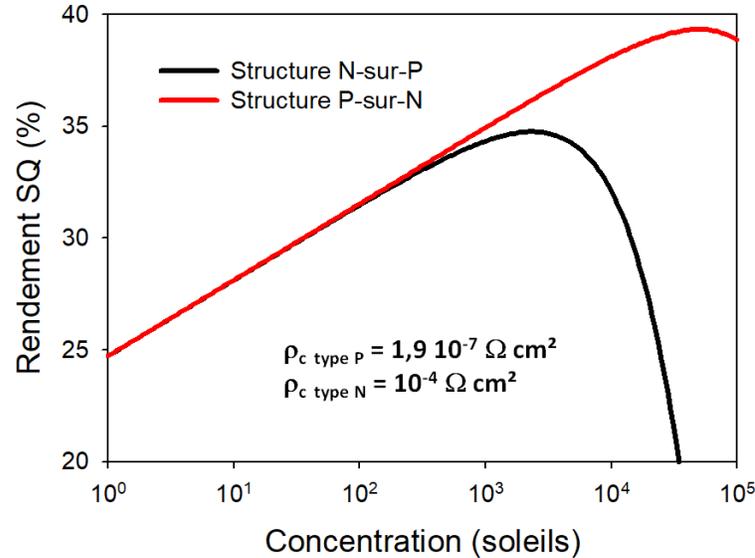


Figure 45 : Simulation du rendement d'une cellule GaSb en fonction de la concentration solaire pour une structure N-sur-P et P-sur-N. La cellule intrinsèque est modélisée par un modèle Shockley-Queisser auquel on a ajouté une résistance série.

En prenant en compte une surface métallisée en face avant égale à $0,025 \text{ cm}^2$ et une surface métallisée en face arrière de $0,56 \text{ cm}^2$, on obtient une résistance série totale de $4 \text{ m}\Omega$ pour une structure type P (dominée par le contact sur type N en face avant). On obtient une résistance totale de $0,3 \text{ m}\Omega$ pour une structure de type N.

On constate que l'on peut atteindre un rendement maximum de $34,7 \%$ à 2470 soleils avec une cellule type P, et un rendement de $39,3 \%$ à 5300 soleils avec une cellule type N. En prenant en compte les autres contributions résistives de la cellule et en particulier la contribution du substrat, on notera que cette tendance resterait inchangée car la résistance du substrat de type N est plus faible que celle de type P. En conséquence, afin d'obtenir les meilleures performances possible sous concentration, nous avons choisi une structure P-sur-N.

2 Fabrication de cellules solaires à base de matériaux antimoniures

2.1 Structure des cellules

Les trois structures de cellules réalisées sont représentées en Figure 46. Pour les cellules GaSb, deux structures ont été étudiées : une homojonction p-n et une

structure plus complète composée d'une couche fenêtre et d'un BSF en $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}_{0,04}\text{Sb}_{0,96}$. La structure des cellules en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ est composée d'une homojonction p-n recouverte par une couche de protection en GaSb (nommée cap layer) qui empêche l'oxydation de l'alliage quaternaire. Deux cellules quaternaires ont été réalisées pour deux compositions d'alliage différentes : $x=0,31$ et $x=0,50$.

Pour les structures à homojonctions p-n abruptes, l'absence d'hétérojonction permet de modéliser de façon plus aisée le comportement des cellules. En effet, une modélisation numérique d'hétérojonction requière une connaissance fine des propriétés optiques et électriques de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, et notamment des offsets de bandes (avec le GaSb) qui sont des paramètres prépondérants.

La structure de cellule plus complète en GaSb (avec couche fenêtre et BSF) a, quant à elle, été réalisée afin d'obtenir un rendement optimum.

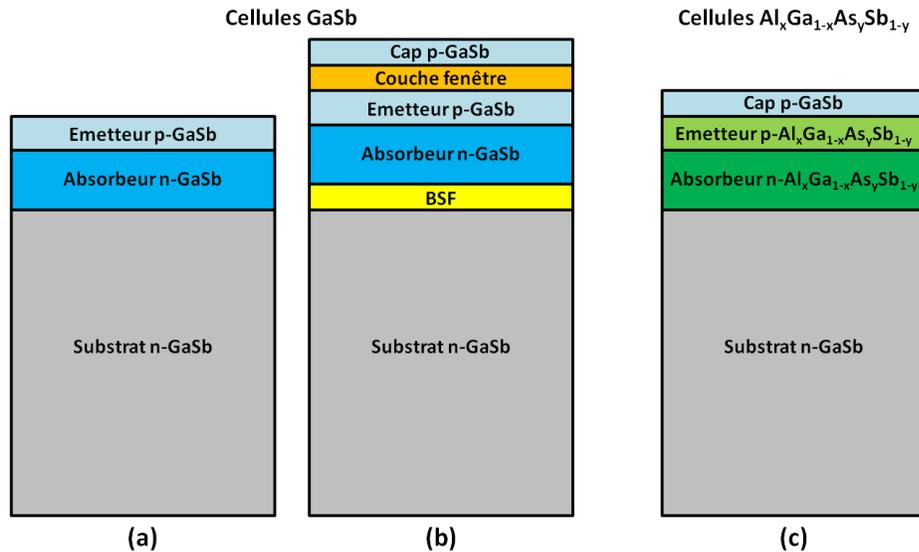


Figure 46 : Structures P-sur-N crues en GaSb (a) sans et (b) avec couche fenêtre et BSF, et (c) en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

2.2 Croissance des structures

Les structures ont été crues par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Les substrats de GaSb:Te(001) sont chargés dans un réacteur Varian GEN II où ils sont désoxydés à 550°C sous un flux de Sb. La température des substrats est estimée par le biais de mesures calibrées avec un pyromètre et un thermocouple. Après 20 minutes de désoxydation, une couche tampon (buffer) de 200 nm de n-GaSb est déposée à 500°C , suivi de la croissance du reste de la structure à la même température. Les éléments Te et Be ont été utilisés en tant que dopants type N et type P respectivement.

La croissance de la couche tampon et de la couche de contact s'est faite à une vitesse de 0,5 mono-couche/seconde. Une vitesse de croissance de 0,8 mono-couche/seconde a été utilisée pour l'émetteur et l'absorbeur de la structure.

L'épitaxie des cellules a été réalisée au sein du groupe Nanomir de l'IES par Eric Tournié et Julie Tournet dans le cadre de ces travaux de thèse.

Une fois la croissance terminée, une caractérisation par diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) est réalisée. Un exemple de scan $\omega/2\theta$ est présenté en Figure 47 pour une cellule comprenant le quaternaire $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,04}\text{Sb}_{0,96}$ et du GaSb.

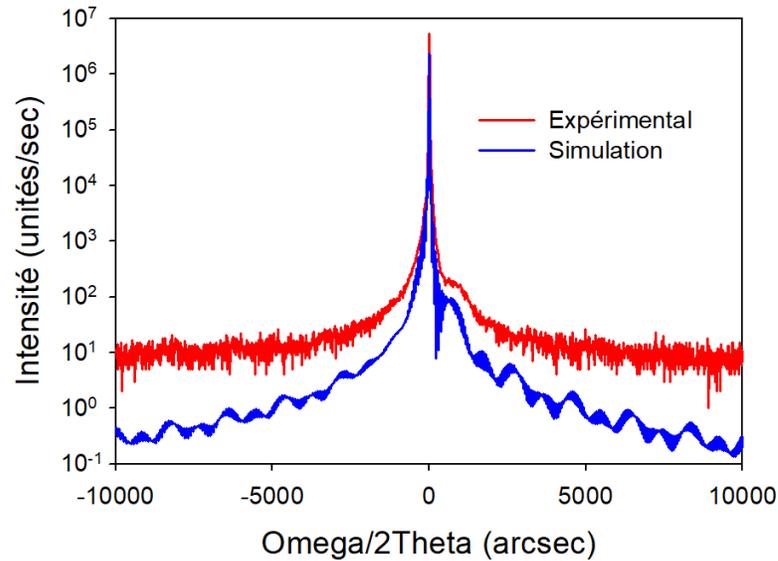


Figure 47 : Scan $\omega/2\theta$ d'une cellule $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,04}\text{Sb}_{0,96}$.

A l'aide du logiciel PANalytical, nous pouvons comparer une simulation du spectre de diffraction de la structure étudiée (en rouge) avec le spectre expérimental (en bleu). La superposition du pic de diffraction en 0 arcsec permet de valider que la structure est accordée sur GaSb et aussi de valider la composition en aluminium de l'alliage.

2.3 Processus de fabrication

La fabrication d'une cellule solaire se déroule intégralement en salle blanche. Les paragraphes suivants décrivent les principales étapes de fabrication de nos cellules.

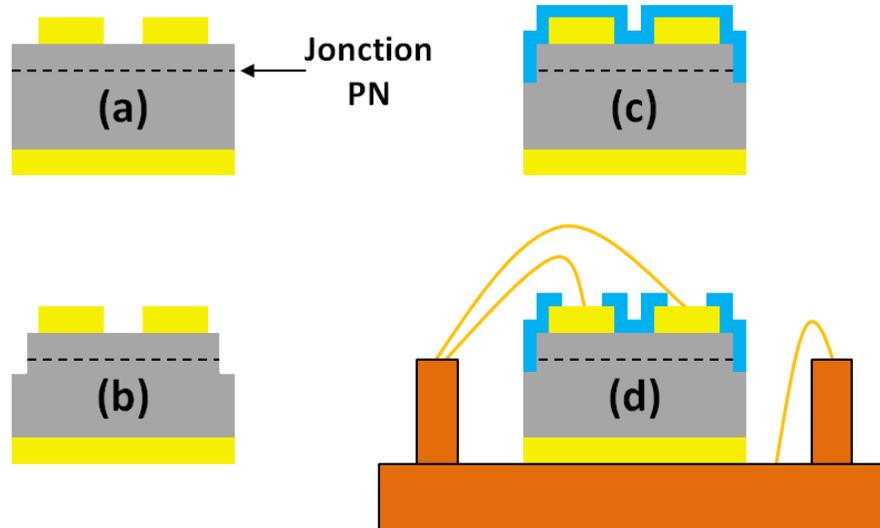


Figure 48 : Principales étapes technologiques de la fabrication d'une cellule solaire : (a) métallisation des contacts, (b) gravure du mesa, (c) dépôt du diélectrique, (d) mise sur support de la cellule.

La Figure 48 représente les quatre principales étapes de fabrication de nos cellules. Nous commençons par la métallisation de la face arrière de la cellule suivie du traitement thermique associé à la métallisation. Une photolithographie UV permet ensuite de dessiner la grille de contact sur la face avant de la cellule, avant que celle-ci soit métallisée (Figure 48.a). La prochaine étape consiste à définir la surface de la jonction PN par la gravure du mesa (Figure 48.b). La cellule est ensuite intégralement recouverte d'un diélectrique afin de passiver la surface et les flancs de gravure (Figure 48.c). Enfin, la cellule solaire est montée sur un boîtier TO8 à l'aide de microsoudures (Figure 48.d) afin de procéder à sa caractérisation.

2.3.1 Photolithographie UV

Les échantillons sont nettoyés successivement à l'acétone, éthanol (5 minutes pour chaque) puis rincés à l'eau déionisée avant chaque étape technologique afin de retirer toute contamination en surface (typiquement poussières et matières organiques).

Les étapes de photolithographie (dépôt de résine, exposition aux UV et développement) ont été calibrées afin d'obtenir un profil de résine permettant de faciliter notamment l'étape de lift-off (retrait de la résine après métallisation).

Nous avons utilisé la résine négative AZ 2020, associée au développeur AZ 726, qui permet d'avoir une épaisseur de résine de l'ordre de $1,8 \mu\text{m}$ et d'avoir des profils de résine adaptés au retrait de la métallisation et à la gravure des mesas.

Les photolithographies des grilles de contact et pour l'ouverture du diélectrique ont été réalisées avec un aligneur manuel Newport. Les photolithographies des motifs mesas, nécessitant une précision de l'ordre du

micromètre, ont été réalisées avec un aligneur manuel EVG 620. Les deux dispositifs d'alignement sont équipés d'une lampe à décharge de mercure. Le temps d'insolation de la résine variait entre 5 et 7 secondes selon l'aligneur utilisé.

2.3.2 Métallisations et traitements thermiques des contacts électriques

Les métallisations sont précédées d'une désoxydation dans une solution de HCl [16,69,75] pendant 30 secondes.

L'ordre des métallisations a été défini en fonction des traitements thermiques nécessaires pour diffuser le contact. Celui de la face arrière étant le plus important, nous avons débuté le procédé de fabrication par cette face de la cellule. La métallisation de la face arrière consiste en un dépôt de 300 nm d'AuGeNi par pulvérisation cathodique dans un bâti de dépôt Alcatel SCM 600. Le dépôt de Ti/Pt/Au est réalisé par évaporation par faisceau électronique (e-beam) dans un bâti de dépôt Univex 350. Le dépôt de la tri-couche se fait par un dépôt de 20 nm de titane dans un premier temps qui sert de couche d'accroche, suivi de 30 nm de platine qui agit comme barrière limitant la diffusion des 150 nm d'au qui sont déposés en dernier.

Les caractéristiques de dépôt et de recuits des contacts utilisés sont regroupées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Récapitulatif des paramètres de dépôt et de recuit des contacts réalisés sur GaSb.

Métallisation	AuGeNi	Ti/Pt/Au
Méthode de dépôt	Pulvérisation	Evaporation
Epaisseur	300 nm	20/30/150 nm
Traitement thermique (RTA)	60 secondes 275°C	60 secondes 250°C
Flux de gaz	N ₂	

Après le dépôt, la métallisation déposée par-dessus la résine en face avant est retirée par *lift-off* en plongeant la cellule dans de l'acétone.

2.3.3 Gravure du mesa

La gravure d'un matériau semi-conducteur peut se faire soit par voie physique (on parle de gravure sèche) soit par voie chimique (on parle de gravure humide).

Il existe deux principaux types de gravures sèches : (i) la gravure plasma (Ion Beam Etching) où, à l'aide d'un plasma ionique et d'un flux d'argon, les ions Ar⁺ bombardent la surface du semi-conducteur et arrachent les atomes de la surface. (ii) la gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching) [76,77] où l'on combine un

bombardement ionique et une attaque chimique pour graver le semi-conducteur à l'aide d'un plasma contenant des gaz réactifs et des gaz neutres. La gravure sèche a l'avantage d'être anisotropique comparée à la sélectivité des gravures humides, mais peut faire apparaître des défauts de gravure notamment pour l'IBE.

Au cours de ces travaux, en prenant en considération la disponibilité des bâtis nécessaires, nous nous sommes orientés vers la gravure des mesas par voie humide. Celle-ci se réalise par attaque chimique à l'aide d'une solution acide humide qui réagit uniquement avec le semi-conducteur à graver. La gravure humide est généralement isotropique. P.S. Dutta [78] a réalisé un bilan des différentes solutions acides permettant la gravure du GaSb. Certaines solutions vont faire apparaître des dislocations ($\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ selon le plan (111), $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ selon le plan (111) par exemple) ou une sélectivité entre n- et p-GaSb ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ dont la vitesse de gravure est plus importante pour du p-GaSb) par exemple. Parmi les 28 différentes solutions humides proposées dans la littérature, nous avons choisi les solutions acides $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ [78] et $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ([78–81]). Ces solutions acides ont l'avantage de ne pas faire apparaître de défauts supplémentaires, et permettent de conserver un effet polie sur le fond de gravure.

Ces deux solutions ont été étalonnées sur substrat de GaSb, en déterminant notamment la vitesse de gravure pour chacune ainsi que la tenue de la résine protectrice.

La résine AZ 2020, utilisée pour les deux solutions acides, est durcie pendant 8 minutes à 90°C afin de la rendre plus résistante à l'attaque acide. Dans le cas de la solution à base de H_2O_2 , la résine reste intacte même après 120 secondes de gravure. Pour la solution à base de HF, la résine se fissure laissant le semi-conducteur exposé à la solution. Après 30 secondes de gravure, la résine disparaît entièrement.

L'étalonnage des vitesses de gravure des deux solutions acides est représenté en Figure 49. Nous observons une évolution exponentielle de la profondeur de gravure avec la solution à base de HF. Dans le cas de la solution à base de H_2O_2 , l'évolution de la profondeur de gravure évolue linéairement avec la durée de celle-ci (de l'ordre de 40 nm/s) à partir d'environ 30 s de gravure.

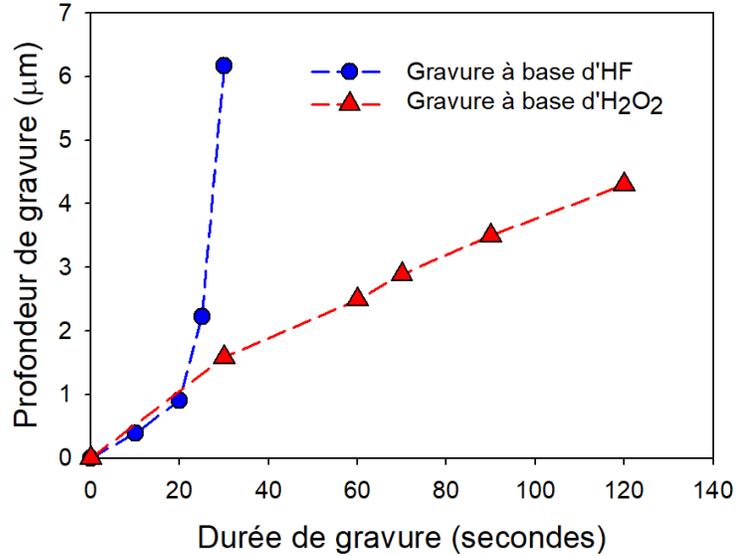


Figure 49 : Etalonnage des gravures humides HF:HNO₃:CH₃CO₂H (1:9:20) et HCl:H₂O₂:H₂O (1:1:1) sur substrat de GaSb.

Avec une résine protectrice qui reste intacte et une vitesse de gravure adaptée à nos profondeurs de gravure visées, nous avons choisi d'utiliser la solution acide à base de H₂O₂.

La Figure 50 présente une image au MEB du profil de gravure sur du GaSb après 70 secondes de gravure dans une solution de HCl:H₂O₂:H₂O. Nous mesurons un angle de gravure d'environ 55° entre le fond et le flanc de mesa, démontrant l'anisotropie de la gravure. Les croissances de nos structures sont réalisées sur des substrats (100). Dans le cas d'une structure cristalline Zinc Blende (cas du GaSb), il existe un angle de 54,7° entre le plan (100) et (111), correspondant à celui mesuré précédemment.

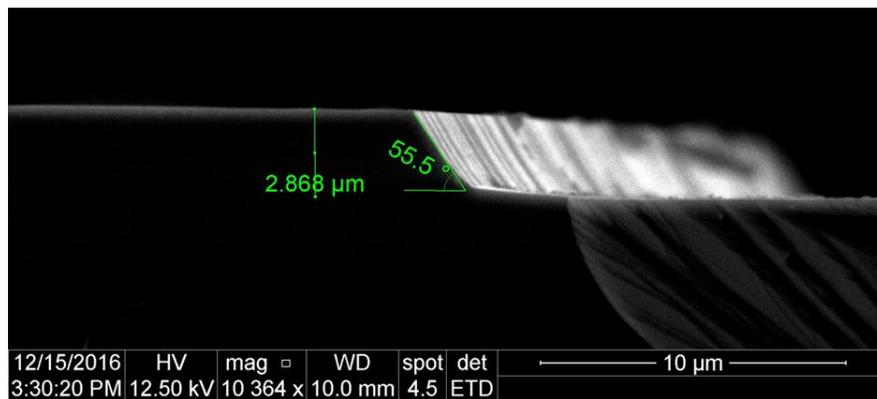


Figure 50 : Profil de gravure observé au Microscope Electronique à Balayage après une gravure HCl:H₂O₂:H₂O de 70 secondes.

Avec une vitesse de gravure de 41 nm/s selon le plan (100), nous déterminons que la vitesse de gravure selon le plan (111) est 1,7 fois plus lente avec cette solution acide à base de H₂O₂.

2.3.4 Dépôt de diélectriques par PECVD

Le dépôt par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) permet d'une part le dépôt de couches de qualité avec un bon contrôle des épaisseurs (vitesses de dépôt inférieures à 200 nm/minute), et d'autre part un dépôt homogène sur toute la surface.

Dans notre cas, les diélectriques déposés ont pour rôle de passiver les surfaces de nos échantillons, mais ils peuvent de même jouer un rôle anti-reflet en ajustant judicieusement l'épaisseur de celui-ci.

Nous avons étudié des dépôts de SiN_x (mélange de SiH_4 , NH_3 , N_2 et Ar) déposés à 200°C et 280°C, ainsi que des dépôts de SiO_2 (mélange de SiH_4 , N_2O et Ar) déposés à 200°C et 280°C. Dans le cadre de nos matériaux antimonieux, nous avons dans la finalité choisie de passiver nos flancs avec une couche de SiN_x déposée à 200°C. Le SiN_x est régulièrement mentionnée comme couche de passivation pour du n-GaSb ([82–84]).

Afin d'avoir accès à la grille de contact en face avant lors de la mise sur support de la cellule, il est nécessaire d'ouvrir localement le diélectrique. Une nouvelle étape de photolithographie est réalisée afin de définir les zones du diélectrique à ouvrir. Celles-ci sont réalisées par gravure sèche RIE Fluorée (gaz CHF_3).

2.3.5 Mise sur support de la cellule solaire

Selon l'application visée, les cellules solaires ont été soit montées sur support TO8 pour des mesures en laboratoire, soit sur un support en cuivre personnalisé pour des mesures en conditions réelles sous concentration solaire. Ces deux supports sont représentés sur la Figure 51.

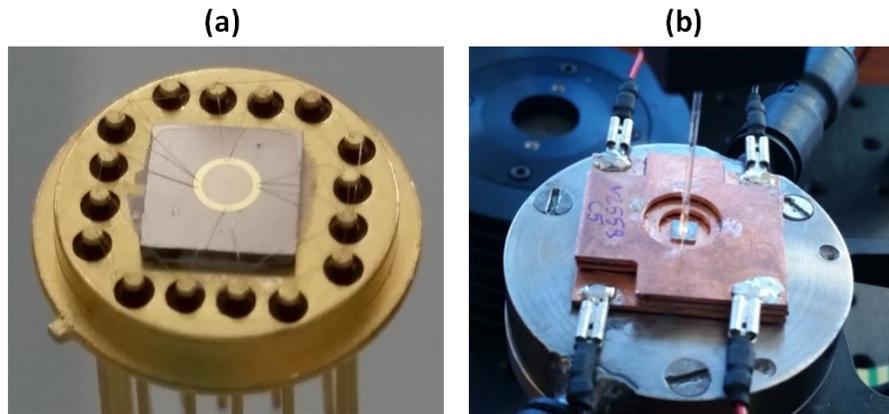


Figure 51 : (a) Support TO8. (b) Embase cuivre fabriquée au laboratoire.

Un TO8, fabriqué à base de Kovar (alliage FeNiCo à faible coefficient de dilatation thermique) et recouvert d'un film de Ni/Au, est composé de 16 broches électriquement isolées les unes des autres. La face arrière de la cellule solaire est collée avec de la laque d'Ag (excellent conducteur électrique et très bonnes

qualités adhésives) au TO8, et le report du contact en face avant est assuré par micro-soudures de fils d’Au (25 μm de diamètre). Les soudures sont réparties sur la grille de contact afin de limiter la différence de potentiel entre chaque broche. Chaque point de mesure sur la grille de contact possède 2 soudures afin de procéder à des mesures 4 fils, et de s’affranchir des pertes résistives externes liées à la connectique ($R_{\text{connectique}} \approx 0,5 \Omega$).

Les embases cuivre ont été réalisées au laboratoire. Celles-ci sont composées de trois niveaux de Cu assemblés à l’aide de colle époxy. Afin d’assurer l’isolation électrique, des feuilles Kapton sont placées entre chaque plaque de Cu. Les cellules solaires sont collées sur le 1^{er} niveau de Cu avec de la laque d’argent, ainsi le 1^{er} niveau de Cu donne accès au contact en face arrière. L’utilisation de deux niveaux de Cu supplémentaires par-dessus permet de réaliser des mesures 4 fils. Le report des contacts en face avant est assuré par micro-soudures de fils d’Au.

2.4 Motif des grilles de contact

Deux grilles de contact différentes ont été utilisées au cours de ces travaux. La première est une grille de forme circulaire (Figure 52.a) dont la géométrie correspond à des applications sous concentration solaire, notamment pour le dispositif expérimental du four solaire à Odeillo. Celle-ci est composée d’un anneau de rayon intérieur 1 mm et de largeur 300 μm . L’intérieur de l’anneau est rempli de 36 doigts de largeur 12 μm . Parmi ces doigts, 9 sont de 900 μm de longueur, 9 autres de 700 μm et les 18 restants de 500 μm . Le mesa circulaire associé à cette grille fait 1,31 mm de rayon, soit espacé de 10 μm par rapport au bord de l’anneau. La surface totale de la diode est en conséquence de 0,053 cm^2 et la zone éclairée est de 0,031 cm^2 , soit un taux d’ombrage de 46 %.

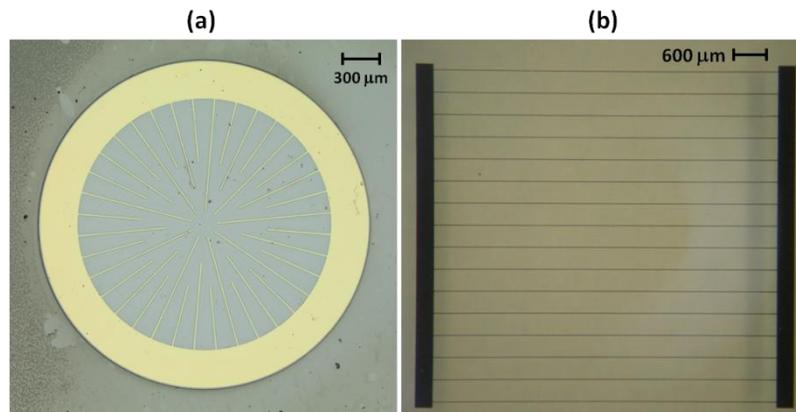


Figure 52 : Images au microscope optique (a) de la grille circulaire utilisée et (b) de la grille de contact carré.

La deuxième grille de contact étudiée est une grille carrée conventionnelle qui a été dimensionnée pour fonctionner efficacement sous 1 soleil et fabriquée par écriture laser (KLOE Dilase 250) au laboratoire. La grille est composée de deux busbars ($300 \times 6000 \mu\text{m}^2$) et de 16 doigts ($12 \times 6000 \mu\text{m}^2$). Elle est isolée par un

mesa de dimension $6,1 \times 6,7 \text{ mm}^2$. La cellule possède en conséquence un taux d'ombrage de 11,6 %.

2.5 Architecture des cellules antimoniures fabriquées

En résumé, les quatre cellules antimoniures étudiées sont illustrées sur la Figure 53 où tous les paramètres sont répertoriés.

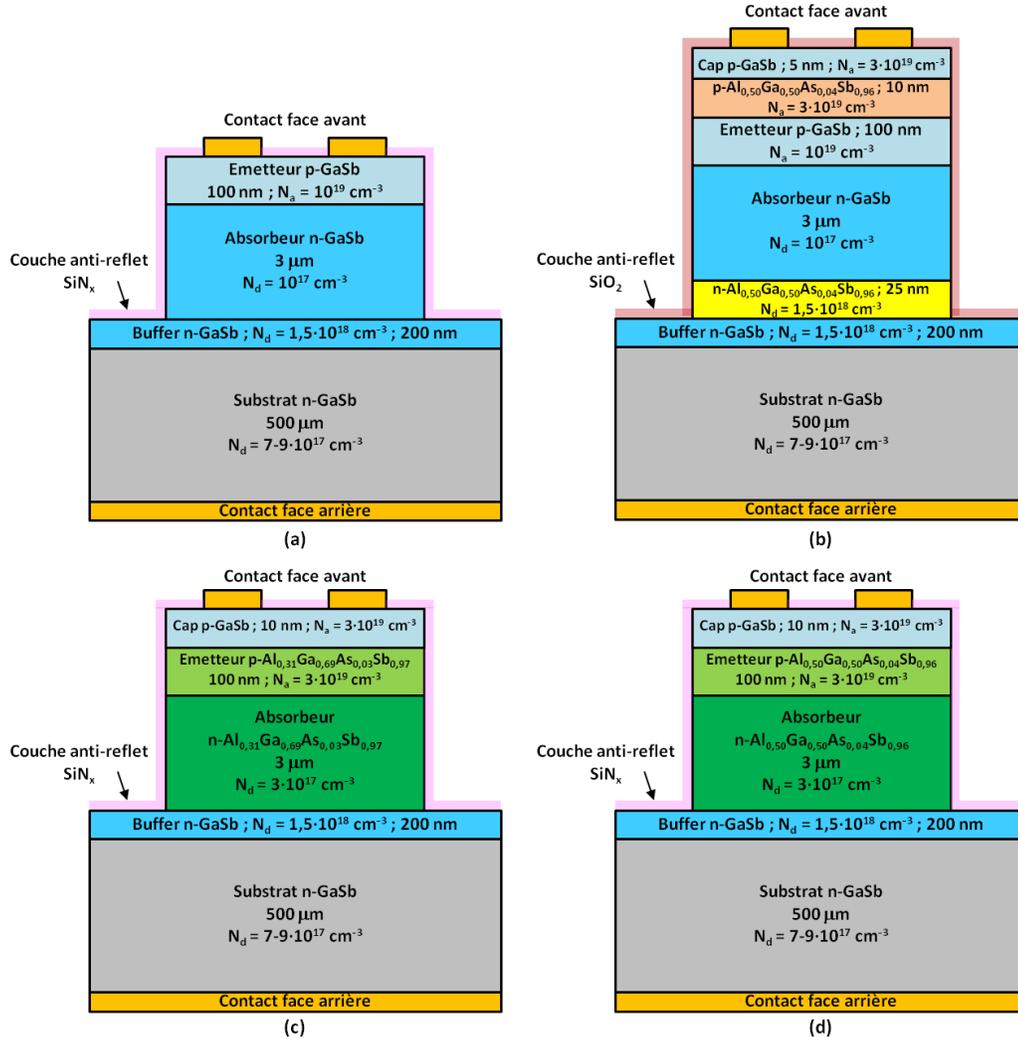


Figure 53 : Architecture des cellules étudiées en GaSb (a) C12 et (b) C30, et les cellules $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ (c) M04 et (d) T03.

3 Caractérisation opto-électrique des cellules antimoniures

Les cellules solaires antimoniures caractérisées dans cette section sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Appellation des cellules solaires.

	Matériau	Structure (Figure 53)	Type de grille	Anti-reflet
C12	GaSb	(a)	Circulaire	Si_3N_4 200°C ; 230 nm
C30	GaSb	(b)	Carré	SiO_2 T_{amb} ; 170 nm
M04	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ $x=0,31$; $y=0,03$	(c)	Circulaire	Si_3N_4 200°C ; 230 nm
T03	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ $x=0,50$; $y=0,04$	(d)	Circulaire	Si_3N_4 200°C ; 230 nm

Ces cellules sont caractérisées à l'aide de mesures courant-tension et mesures de réponse spectrale. Les mesures expérimentales seront accompagnées de modélisations MXCAD1D afin d'extraire les paramètres matériaux.

3.1 Présentation des bancs de mesure

3.1.1 Bancs de mesure courant-tension

3.1.1.1 Simulateur solaire

Les caractérisations opto-électriques des cellules sont réalisées à l'aide d'un simulateur solaire Newport Oriol Sol3A. L'éclairement des cellules est assuré par une lampe Xenon associée à un filtre permettant de reproduire le spectre AM1.5G. La calibration est faite à l'aide de cellules silicium et germanium calibrées.

Les mesures courant-tension I(V) en 4 fils sont réalisées avec un Keithley 2400 Sourcemeter.

Les cellules solaires sont régulées en température à 25°C par le biais d'un élément Peltier et d'une thermistance platine.

Le banc entier de mesure est représenté en Figure 54.

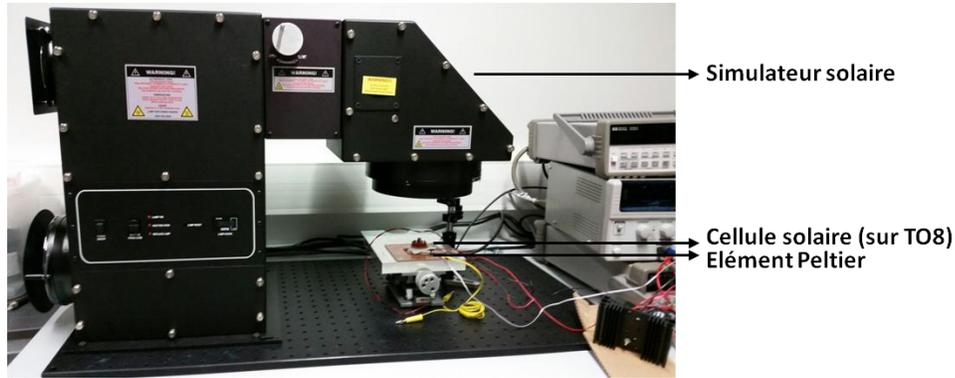


Figure 54 : Banc de mesure IV sous simulateur solaire.

Pour les mesures sous faibles et moyennes concentrations solaires, une lentille convergente ($f = 5 \text{ cm}$) est placée en sortie de simulateur. Ce dispositif permet d'atteindre une concentration solaire maximale de 50 soleils.

3.1.1.2 Fortes concentrations solaires

Les mesures sous fortes concentrations solaires en conditions réelles se sont déroulées au four solaire du laboratoire PROMES à Odeillo. Le dispositif expérimental est décrit en Figure 55.

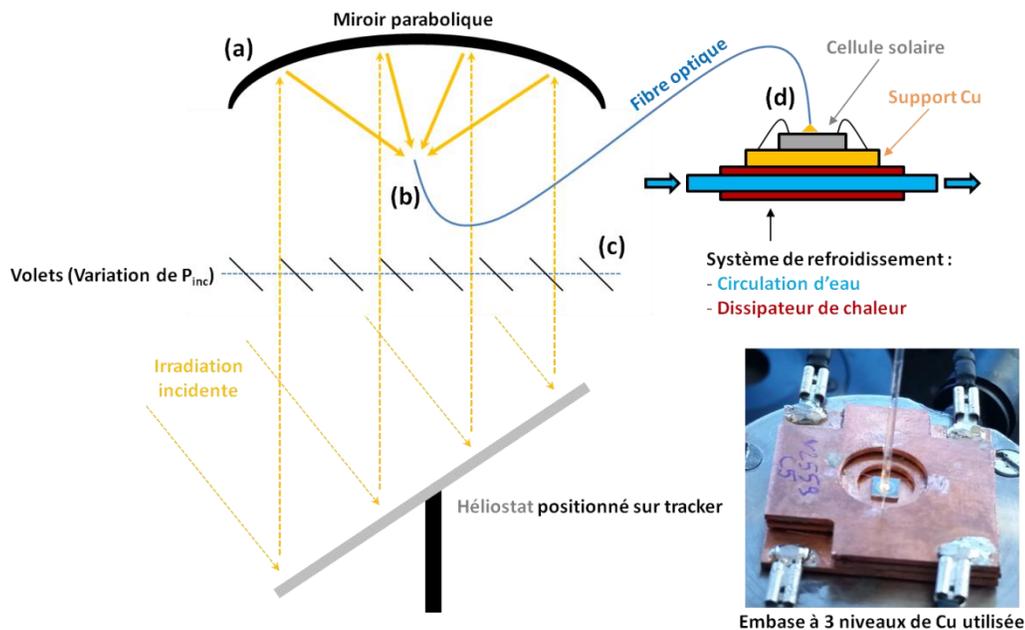


Figure 55 : Banc de mesure sous fortes concentrations solaires en conditions réelles. Les indications (a,b,c,d) font références à la Figure 56.

Un héliostat est positionné sur un *tracker* afin d'être en permanence perpendiculaire aux rayons solaires incidents. Ces rayons se dirigent vers un large miroir parabolique (Figure 56.a) qui réfléchit le rayonnement vers une fibre optique ($d = 1 \text{ mm}$) positionnée en son point focal (Figure 56.b). De part la géométrie de l'héliostat et du miroir parabolique, il est possible d'atteindre une

concentration solaire maximale de l'ordre de 10 000 soleils, tandis qu'en sortie de fibre optique nous ne pourrions atteindre qu'une concentration maximale de 1300 soleils. Le rayonnement issu de la fibre optique est directement envoyé vers la cellule solaire (Figure 56.d). La cellule est placée sur un système de refroidissement actif (circulation d'eau à 12°C). La variation de la concentration solaire est assurée par un système de volets (Figure 56.c).

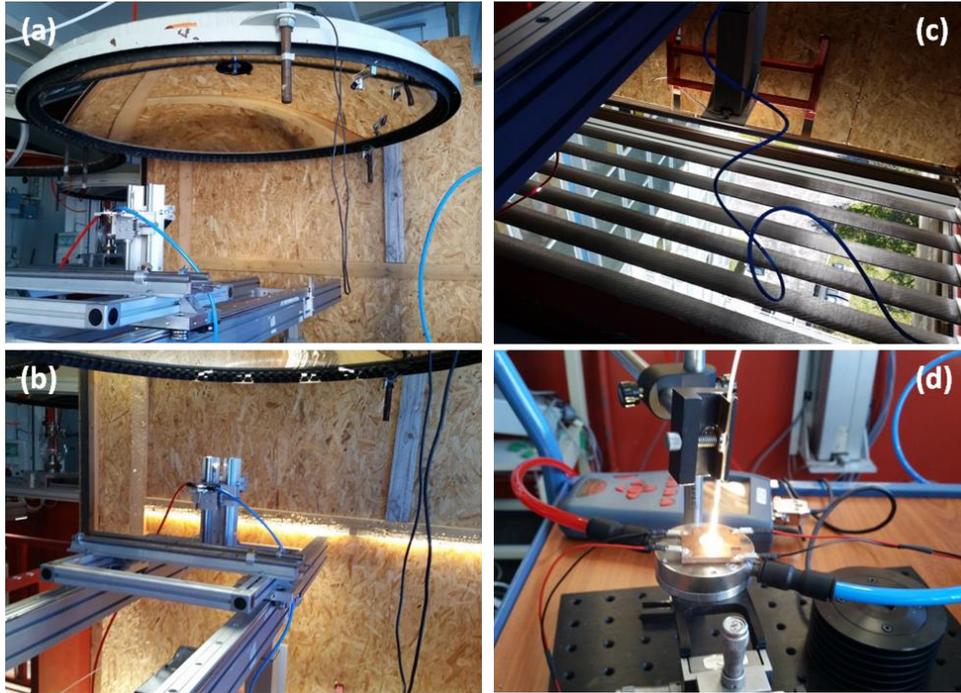


Figure 56 : (a) Miroir parabolique, (b) Fibre optique positionnée au point focal du miroir parabolique, (c) Modulation à l'aide de volets, (d) Illumination de la cellule solaire en sortie de fibre.

Pour les mesures sous flux solaire très concentré (≈ 1000 soleils), les cellules sont montées sur une embase en cuivre afin d'assurer le meilleur contact thermique possible et d'atteindre la meilleure dissipation thermique possible. L'embase en cuivre est composée de 3 niveaux de Cu isolés par du kapton, permettant des mesures 4 fils (Figure 55 et Figure 56.d).

3.1.2 Banc de réponse spectrale

Les mesures de réponse spectrale sont réalisées sur un banc équipé d'une lampe Xenon et d'un monochromateur Oriel Cornerstone 130 1/8m balayant la gamme de longueur d'onde 200 – 2500 nm (Figure 57). Une roue à filtres est placée en sortie de lampe afin d'éliminer les ordres supérieurs de diffraction. Le faisceau monochromatique est ensuite haché par une roue (chopper) puis focalisé sur la cellule (ou le photo-détecteur). Le signal est ensuite amplifié et mesuré par un système de détection synchrone. Des photo-détecteurs de référence en silicium et en germanium sont utilisés afin de calibrer le dispositif dans les gammes 250 – 1100 nm et 800 – 1800 nm respectivement.

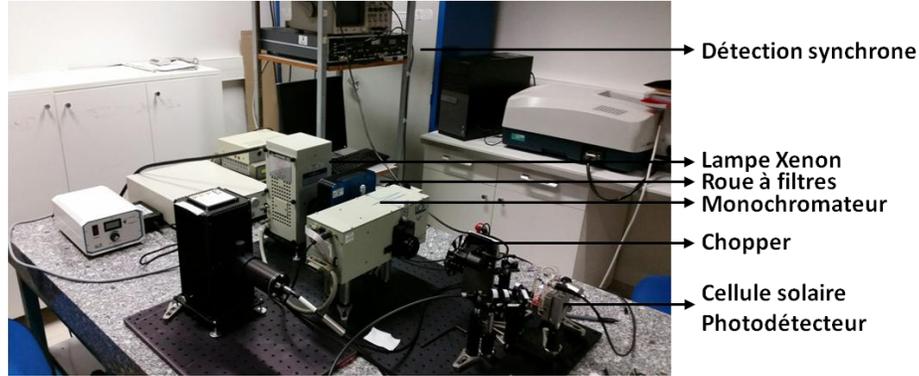


Figure 57 : Banc de mesure de réponse spectrale.

A partir de la mesure de réponse spectrale, les rendements quantiques externe et interne (EQE et IQE respectivement) sont calculés suivant les relations :

$$EQE(\lambda) = \frac{RS(\lambda) \cdot h \cdot c}{q \cdot \lambda} \quad ; \quad IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (3.3)$$

avec $RS(\lambda)$ la réponse spectrale, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, q la charge élémentaire et $R(\lambda)$ le coefficient de réflexion (mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible ou calculé à partir des données (n,k) de chaque matériau).

3.2 Caractérisation des cellules GaSb

3.2.1 Etat de l'art des cellules solaires en GaSb

Les meilleurs rendements d'une cellule GaSb sous 1 soleil ont été obtenus par Lumb et al. [41] avec un rendement de 5,3 %, et par Nelson et al. [85] avec 5,5 %. Les performances (J_{SC} , V_{OC} , FF et η) de ces cellules sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : J_{SC} , V_{OC} , FF et η des mono-jonctions GaSb records de M.P. Lumb et al. [41] et G.T. Nelson et al. [85].

	1 soleil				Concentration
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	$\eta(X)$ (%)
Nelson et al.	33,9	280	59	5,5	8,9 à 44x
Lumb et al.	28,4	304	61	5,3	10,8 à 230x

Conformément avec les petites surfaces des cellules requises pour la forte concentration solaire, les cellules de Lumb et al. et Nelson et al. font respectivement 0,25 cm² (associée à un ombrage de 5,8 %) et 2·10⁻³ cm² (associée à un ombrage de 18 %).

Les structures précises de ces deux cellules sont décrites dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Description des structures GaSb de l'état de l'art [41,85].

	Lumb et al.	Nelson et al.
Couche de contact	n-InAs e = 10 nm N = $4,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	n-InAs
Couche fenêtre	n-Al _{0,2} Ga _{0,8} Sb e = 25 nm N = 10^{18} cm^{-3}	n-Al _{0,3} Ga _{0,7} Sb e = 30 nm N = $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Emetteur	n-GaSb e = 100 nm N = $1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	n-GaSb e = 125 nm N = 10^{18} cm^{-3}
Absorbeur	p-GaSb e = 3 μm N = 10^{17} cm^{-3}	p-GaSb e = 1 μm N = 10^{17} cm^{-3}
BSF	p-Al _{0,2} Ga _{0,8} Sb e = 25 nm N = $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	p-GaSb e = 30 nm N = 10^{18} cm^{-3}
Substrat	GaSb	

Nous observons que, contrairement à nos cellules (Figure 53), les structures de l'état de l'art sont de type N-sur-P. La structure de Nelson et al. est plus spécifiquement une structure N-i-P avec une fine couche (50 nm) de GaSb intrinsèque entre l'émetteur et l'absorbeur.

Sous concentration solaire, le record avec une cellule GaSb est détenu par la mono-jonction de Lumb et al. qui a atteint un rendement de 10,8 % à 230 soleils.

La cellule de Nelson et al. a quant à elle atteint 8,9 % à 44 soleils. Cette valeur ne correspond pas à un rendement maximal atteint mais à l'impossibilité technique de concentrer à plus de 44 soleils. Néanmoins, afin d'améliorer les performances de la cellule, Nelson et al. mettent en avant la nécessité d'optimiser la grille de contact afin de réduire le taux d'ombrage.

3.2.2 Caractérisation opto-électrique

Les mesures courant-tension $J(V)$ sous obscurité des cellules C12 et C30 sont représentées en Figure 58.

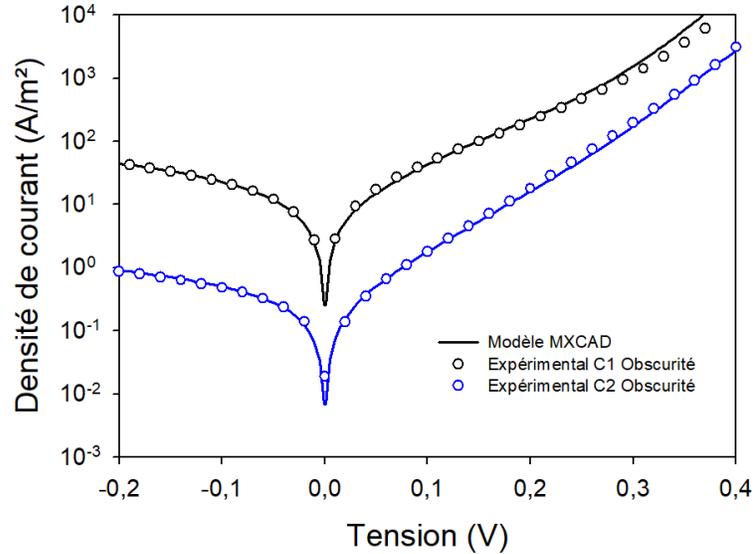


Figure 58 : Caractéristiques expérimentales $J(V)$ sous obscurité des cellules C12 (noir) et C30 (bleu) superposées avec des modélisations MXCAD1D.

Nous observons dans un premier temps que la courbe $J(V)$ expérimentale de la cellule C30 est plus basse (de presque deux décades) que celle de la cellule C12. Cet abaissement de la caractéristique $J(V)$ sous obscurité est issu d'une surface de cellule 7 fois plus grande pour la cellule C30 vis-à-vis de C12, signifiant que nous avons un rapport P/S (périmètre sur surface) plus favorable. Pour la cellule C30, les court-circuits liés aux chemins de conduction parasites sur les mesas impactent moins le comportement électrique de la cellule. Cela se traduit par une résistance shunt plus grande d'un facteur 60 par rapport à la cellule C12 (voir R_{shunt} en annexe E).

Ces deux courbes expérimentales ont été modélisées avec MXCAD1D (courbes pleines sur Figure 58). Les paramètres optiques n et k sont issus du modèle d'interpolation présenté au chapitre 2. Les jeux de paramètres utilisés pour chaque cellule sont présentés en annexe E. Nous observons que le modèle MXCAD1D, associé aux jeux de paramètres utilisés, nous permet de parfaitement simuler les courbes expérimentales sous obscurité des deux cellules GaSb. Nous mettons le point sur l'utilisation de durées de vie effectives car il s'agit d'un modèle 1D ne pouvant faire la distinction entre les recombinaisons volumiques et périmétriques. Ainsi l'augmentation de la surface d'une cellule solaire et la réduction des recombinaisons périmétriques permettent de visualiser uniquement τ_{bulk} .

Les courbes $J(V)$ expérimentales sous un éclairement 1 soleil sous simulateur solaire sont présentées en Figure 59.

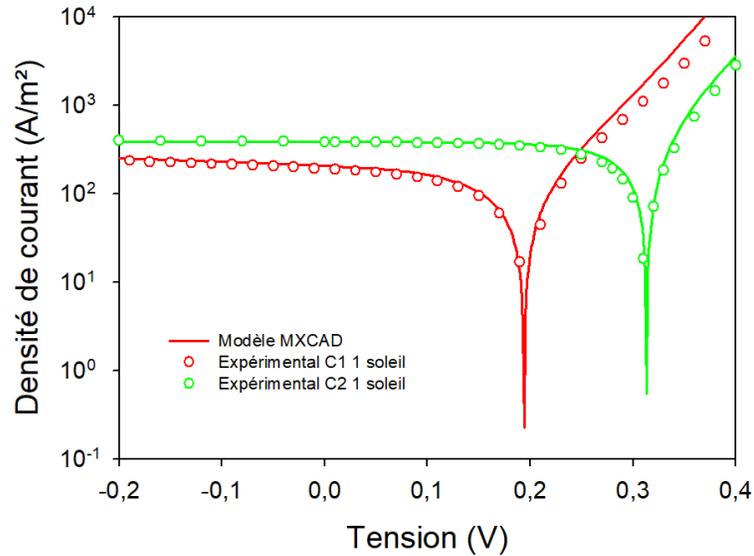


Figure 59 : Caractéristiques expérimentales $J(V)$ sous 1 soleil des cellules C12 (rouge) et C30 (vert) superposées avec des modélisations MXCAD1D.

Ces courbes expérimentales sont superposées avec le modèle MXCAD1D en conservant les mêmes paramètres de modélisations extraits précédemment sous obscurité (annexe E). Nous observons que ces paramètres de modélisations permettent de parfaitement modéliser les courbes expérimentales en prenant en compte un éclairement 1 soleil AM1.5.

Les performances expérimentales de ces deux cellules, comparées à celles de l'état de l'art sur GaSb, sont regroupées dans le Tableau 14

Tableau 14 : Paramètres expérimentaux des cellules GaSb C12 et C30 sous un éclairement AM1.5G comparées à ceux de [85].

	C12	C30	Nelson et al.
Surface cellule	0,054 cm ²	0,41 cm ²	0,002 cm ²
J_{SC}	19,3 mA/cm ²	38,8 mA/cm ²	33,9 mA/cm ²
V_{OC}	196 mV	312 mV	280 mV
FF	41,4 %	59,6 %	59,0 %
η	1,6 %	7,2 %	5,5 %

Nous observons dans un premier temps une amélioration du J_{SC} de 19,3 mA/cm² à 38,8 mA/cm² entre la cellule C12 et C30. L'amélioration du J_{SC} est dû à l'ajout d'une couche fenêtre au sein de la structure GaSb, que nous pouvons justifier en traçant le diagramme de bandes en Figure 60.

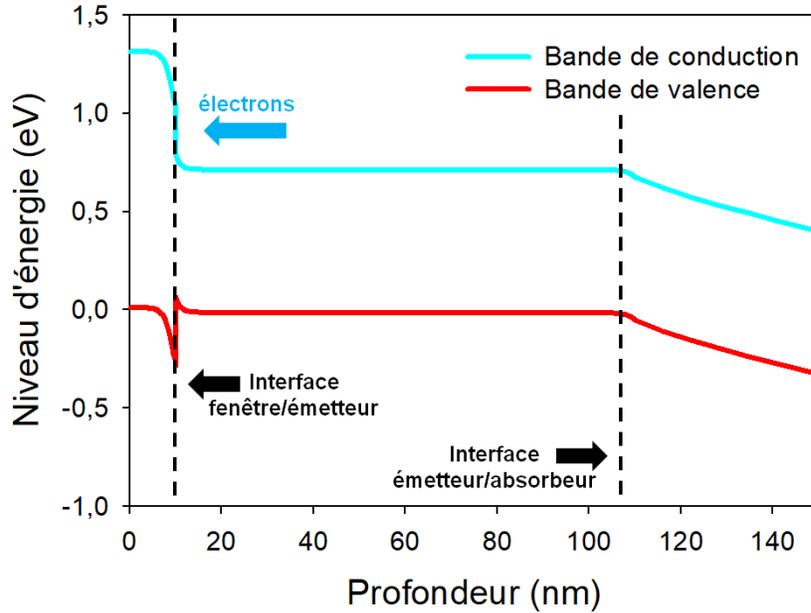


Figure 60 : Diagramme de bandes de la cellule C30 (structure GaSb avec couche fenêtre $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$) à proximité de la face avant.

L'ajout d'une couche fenêtre au sein d'une cellule de type N a pour rôle de créer une barrière de potentiel sur la bande de conduction empêchant la diffusion des électrons vers la face avant de la cellule, tout en alignant les bandes de valence, permettant de réduire la dégradation du J_{SC} . Comme nous pouvons le voir sur la Figure 60, l'ajout d'une couche fenêtre en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ au sein d'une cellule GaSb crée effectivement une barrière de potentiel sur la bande de conduction.

Nous observons ensuite une amélioration du V_{OC} de 196 à 312 mV entre C12 et C30. Cette amélioration est directement liée à l'augmentation de la surface de la cellule (réduction de J_0) et de la présence d'une couche fenêtre (amélioration du J_{SC}).

Les améliorations simultanées du J_{SC} et du V_{OC} ont permises d'atteindre un excellent rendement mesuré de 7,2 % sous un éclairement 1 soleil avec la cellule C30, dépassant ainsi l'actuel état de l'art de 5,5 %.

Des mesures de réponse spectrale ont de même été réalisées sur ces deux cellules GaSb. Ces mesures de réponse spectrale nous permettent de remonter jusqu'à l'évolution du rendement quantique interne (IQE) en fonction de la longueur d'onde pour chaque cellule (Figure 61).

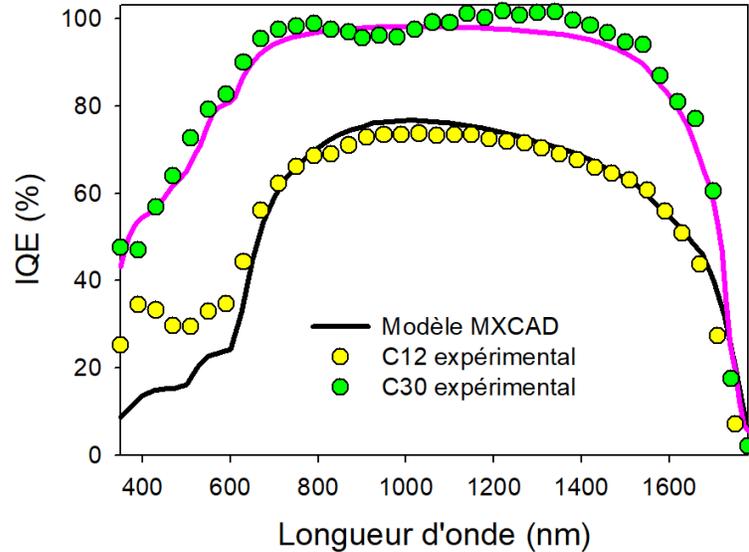


Figure 61 : Courbes d'IQE expérimentales des cellules C12 (points jaunes) et C30 (points verts) superposées avec des modélisations MXCAD1D (courbes pleines).

Les mêmes paramètres de modélisation ont été conservés pour les courbes expérimentales d'IQE que pour les courbes $J(V)$. Le fait que nous pouvons simultanément modéliser les courbes expérimentales $J(V)$ (obscurité et 1 soleil) et d'IQE avec les mêmes paramètres de modélisation permet de mettre en évidence la validité physique de ces paramètres.

Pour $\lambda < 600$ nm, nous nous situons à proximité de la face avant des cellules GaSb, nous avons un IQE autour de 30 % pour la cellule C12, caractérisant ainsi une mauvaise collecte des porteurs en face avant. Cette mauvaise collecte est notamment traduite par une durée de vie effective de 2,5 ps utilisée dans le modèle MXCAD1D (voir le Tableau 15). Dans le cas de la cellule C30, nous avons un IQE supérieur à 40 % dès 350 nm. Ceci met en avant l'impact de la couche fenêtre, couche absente dans C12, et se traduit par une durée de vie des porteurs minoritaires de 0,7 ns. Ces observations sont ainsi corroborées avec les durées de vie effectives estimées par modélisation.

Pour $\lambda > 1000$ nm et la cellule C12, l'IQE atteint sa valeur maximale de 74 % et débute sa décroissance jusqu'à l'extinction du signal au gap du GaSb (à $\lambda = 1710$ nm). Afin de modéliser la courbe d'IQE, nous avons estimé une durée de vie effective dans l'absorbeur de 1,5 ns correspondant à une longueur de diffusion de 1,6 μm . L'épaisseur de l'absorbeur étant de 3 μm , cela signifie que tout porteur situé à plus de 1,6 μm de la ZCE sera perdu par recombinaisons, justifiant ainsi la décroissance progressive de l'IQE plus on s'éloigne de la jonction PN.

Pour $\lambda > 750$ nm et la cellule C30, nous avons non seulement un IQE important (> 85 %) mais surtout constant jusqu'à l'extinction du signal au gap du GaSb. Ce résultat démontre l'efficacité de collecte dans l'absorbeur où la

longueur de diffusion est cette fois-ci supérieure à l'épaisseur de la couche. En effet, la durée de vie effective dans l'absorbeur estimée de 43 ns correspond à une longueur de diffusion de 5,5 μm . Cette efficacité de collecte est notamment attribuée à la couche fenêtre en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,04}\text{Sb}_{0,96}$.

Tableau 15 : Durées de vie et longueurs de diffusions extraites par modélisation MXCAD1D des différentes cellules GaSb étudiées.

		C12	C30
Emetteur	$\tau_{\text{effective}}$	2,5 ps	0,7 ns
	$L_{\text{diffusion}}$	170 nm	3,7 μm
Absorbeur	$\tau_{\text{effective}}$	1,5 ns	43 ns
	$L_{\text{diffusion}}$	1,6 μm	5,5 μm

En dernier lieu, il est difficile d'évaluer l'impact du BSF en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,04}\text{Sb}_{0,96}$ de la cellule C30, ce dernier ayant que peu d'impact dans nos simulations.

3.2.3 Caractérisations sous concentration solaire

Les cellules C12 et C30 ont été caractérisées dans un premier temps sous faibles et moyennes concentrations solaires sous simulateur solaire en laboratoire. Dans un second temps, la cellule C12 a été caractérisée sous fortes concentrations solaires en conditions réelles au four solaire à Odeillo.

3.2.3.1 Mesures I(V) sous faibles et moyennes concentrations

Ces mesures ont été réalisées à l'aide du simulateur solaire, décrit dans la section 3.1.1.1, et d'une lentille biconvexe de focale 5 cm. Différents facteurs de concentration ont été réalisés en déplaçant la cellule le long de l'axe optique. Le facteur de concentration (nombre de soleils) a été estimé grâce à la relation de proportionnalité avec le J_{SC} et à partir de sa valeur mesurée à 1 soleil. Etant donné la taille différente des cellules C12 et C30, il a été possible d'obtenir un facteur de concentration respectif d'environ 50 soleils et 15 soleils pour la grille circulaire et grille carré.

La Figure 62 présente l'évolution du rendement des cellules C12 et C30 en fonction du facteur de concentration. Pour comparaison, le rendement sous concentration de la cellule GaSb record est illustré sur la Figure 62 en rouge [41].

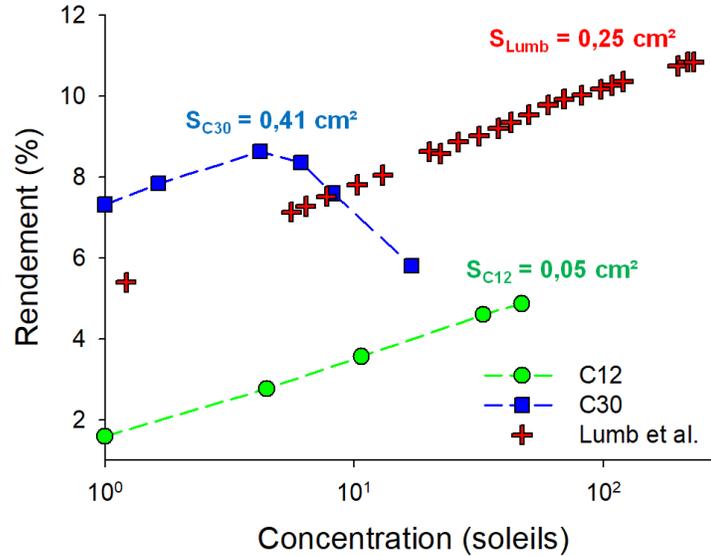


Figure 62 : Evolution du rendement des cellules C12, C30 et de la mono-jonction GaSb record de Lumb et al. [41] en fonction de la concentration solaire.

Nous retrouvons ainsi sur la figure les rendements à 1 soleil de 1,6 % pour C12 et 7,2 % pour C30, valeurs précédemment extraites lors des caractérisations à 1 soleil.

Sous moyennes concentrations solaire, l'évolution du rendement de C12 poursuit sa croissance logarithmique jusqu'à la limite expérimentale d'environ 50 soleils, où la cellule atteint un rendement de 4,9 % à 47 soleils. Cette variation du rendement, et cela est vérifiable directement sur les courbes $J(V)$ sous concentration, signifie que les performances de C12 ne sont pas affectées par une quelconque résistance série. Afin de déterminer les performances maximales de cette cellule, il est nécessaire de caractériser celle-ci à de plus importantes concentrations.

Concernant la cellule C30, nous observons un rendement maximal de 8,6 % atteint dès 4 soleils. Cette chute du rendement très tôt est directement liée à la grille de contact qui n'est pas adaptée à des applications sous concentration, comme expliqué dans la section 2.4. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la contribution de la résistance de collecte latérale. Celle-ci devient plus importante dans un premier temps à cause de la forme de la grille et plus spécifiquement les espacements entre les doigts qui sont bien plus importants que pour la grille circulaire de C12 (qui elle est adaptée aux applications sous concentration). Dans un second temps, l'augmentation de la contribution de la résistance de collecte latérale provient des mobilités des porteurs plus faibles dans l'alliage $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ que dans le GaSb.

Nous mettons en évidence sur la Figure 62 la surface des différentes cellules. La cellule C30 a atteint un rendement à 1 soleil supérieur à l'état de l'art actuel sur GaSb mais ses performances sous concentrations sont limitées par une surface

de cellule non adaptée. Il serait ainsi très intéressant de caractériser une cellule GaSb avec la même architecture de cellule que C30 et avec une surface de cellule adaptée aux applications sous fortes concentrations solaire.

3.2.3.2 Mesures I(V) sous fortes concentrations

La cellule C12 a été caractérisée sous fortes concentrations solaire, dont les performances sont illustrées en Figure 63 et comparées avec la Figure 62.

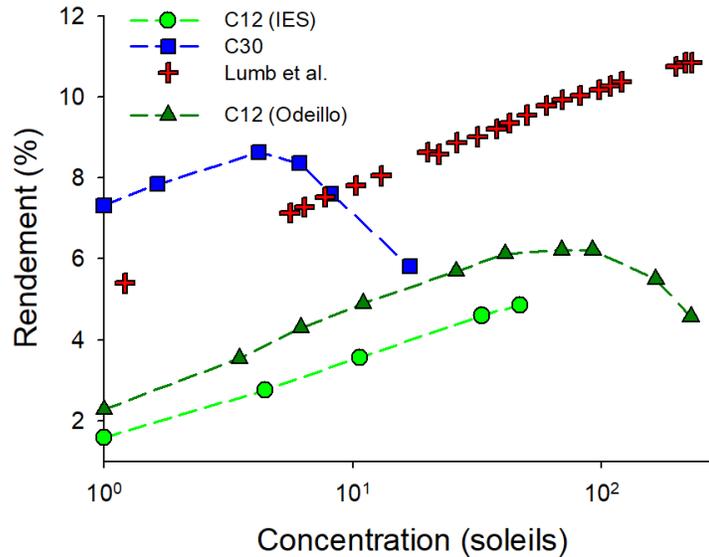


Figure 63 : Comparaison entre la Figure 62 et l'évolution du rendement sous fortes concentrations solaire (Odeillo) de la cellule C12.

Nous superposons la courbe $\eta(X)$ de C12 sous fortes concentrations solaire, caractérisée au four solaire à Odeillo, avec celle présentée en Figure 62. Nous observons que le rendement à 1 soleil de C12 est dans ce cas légèrement plus important que celui mesuré en laboratoire car les températures de régulation sont différentes (12°C à Odeillo contre 25°C en laboratoire). La cellule C12 a atteint un rendement mesuré de 6,2 % à seulement 70 soleils, les performances étant limitées par la chute du FF à partir de 41 soleils comme nous pouvons le voir sur la Figure 64.a.

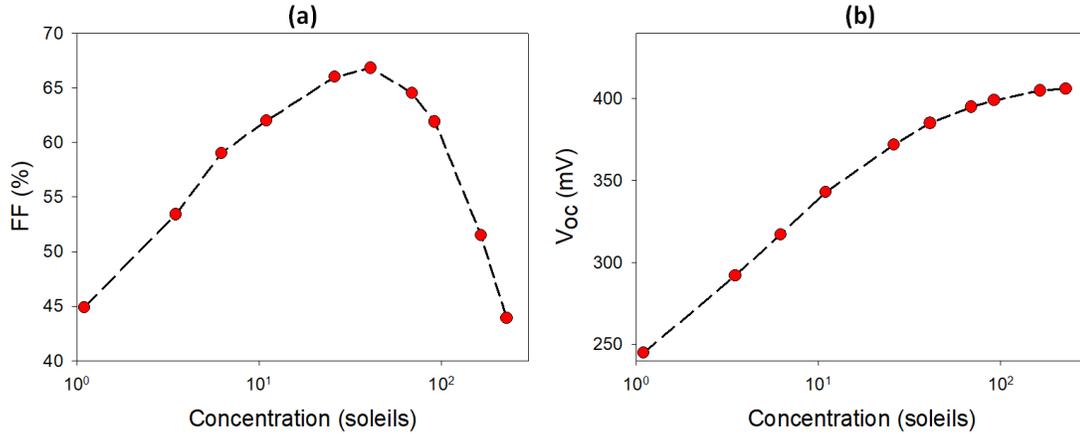


Figure 64 : Evolution du (a) FF et (b) V_{OC} de la cellule C12 sous fortes concentrations solaire.

Comme nous l'avons à plusieurs reprises mentionné, la dégradation du FF est généralement attribuée à une résistance série. En utilisant les courbes $J(V)$ expérimentales associées à des modélisations MXCAD1D, nous allons vérifier si une R_s permet de modéliser les performances de la cellule sous concentration solaire.

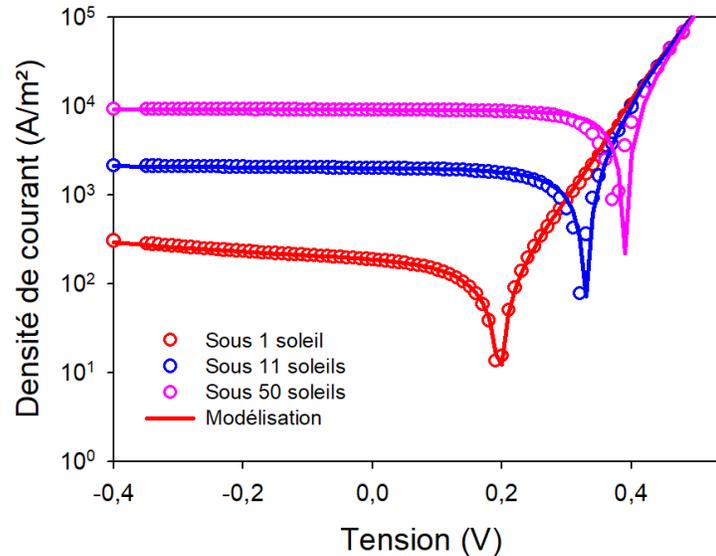


Figure 65 : Courbes $J(V)$ expérimentales (cercles) sous concentration solaire en conditions réelles de la cellule C12 avec modélisations MXCAD1D (courbes pleines) en tenant compte de R_s .

Nous représentons en Figure 65 les courbes $J(V)$ expérimentales sous concentrations solaire en conditions réelles de la cellule C12 pour des mesures réalisées à 1 (rouge), 11 (bleu) et 50 soleils (rose). Nous superposons à ces courbes expérimentales le modèle MXCAD1D en prenant en compte une R_s . Nous avons utilisé, pour les modélisations, une température de cellule de 12°C et les valeurs résistives extraites dans l'annexe E : $R_s = 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et $R_{\text{shunt}} = 48 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Nous observons que nous parvenons à parfaitement modéliser la courbe expérimentale

sous un éclaircissement 1 soleil. En revanche pour la mesure à 11 soleils, nous observons l'apparition d'un écart entre le V_{OC} expérimental et celui modélisé. Cet écart devient plus important pour la mesure à 50 soleils. Nous pouvons visualiser la dégradation du V_{OC} sous concentration sur la Figure 64.b. Sous concentration solaire nous nous attendons à une croissance logarithmique du V_{OC} , or expérimentalement nous observons que nous perdons cette évolution logarithmique à partir d'une concentration de 6 soleils.

La dégradation du V_{OC} sous concentration, ne provenant pas d'une R_s , est généralement attribuée à un échauffement de la cellule. Nous avons donc investigué ce paramètre pour la caractérisation des cellules pour les concentrations supérieures à 11 soleils.

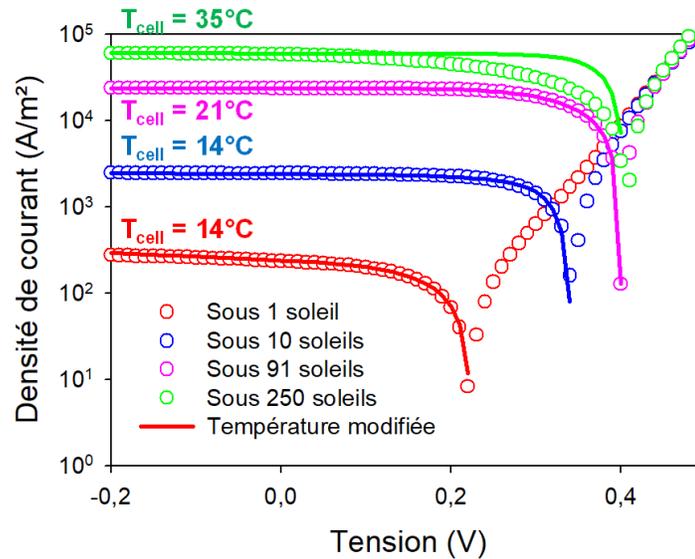


Figure 66 : Courbes $J(V)$ expérimentales (cercles) sous concentrations solaires en conditions réelles de la cellule C12 avec modélisations MXCAD1D (courbes pleines) en tenant compte de R_s et de la température.

Afin de correctement modéliser le V_{OC} , nous avons repris les précédentes modélisations où nous avons cette fois-ci ajusté la température de la cellule. Nous représentons ces nouvelles modélisations en Figure 66. Avec une température de régulation de 12°C , nous avons dû augmenter la T_{cell} à 14°C dès la mesure à 1 soleil, et celle-ci a grimpé jusqu'à 35°C pour la mesure à 250 soleils.

En traçant l'évolution de T_{cell} en fonction de la concentration solaire (voir Figure 67), nous observons que celle-ci évolue linéairement avec le facteur de concentration.

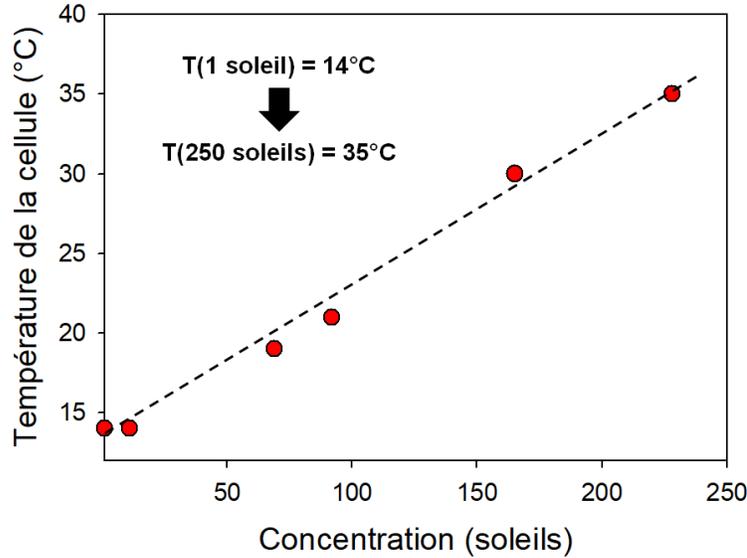


Figure 67 : Evolution de la température de cellule en fonction de la concentration solaire extraite par modélisation numérique MXCAD1D.

Cette linéarité nous amène, à l'aide d'une modélisation thermique simple, à extraire une résistance thermique R_{th} de notre système (par échange de chaleur entre la cellule collée sur le support cuivre et le système de régulation) de telle sorte à ce que :

$$T_C = T_A + P_{in} \cdot R_{th} \quad (3.4)$$

avec T_A la température régulée (12°C), T_C la température de la cellule, P_{in} la puissance incidente et R_{th} la résistance thermique cellule/système de régulation.

A partir de nos valeurs de T_{Cell} extraites, nous estimons une résistance thermique de 122 K/W. Cette valeur est typique d'un contact thermique non optimisée entre un composant et un boîtier type TO3 ou TO8 [86].

Concernant la mesure à 250 soleils sur la Figure 66, nous observons que nous modélisons parfaitement le J_{SC} et le V_{OC} , mais que nous ne parvenons pas à modéliser la dégradation du FF malgré la prise en compte d'une R_s et de l'échauffement de la cellule. Nous avons explicité dans la section 3.1.1.2 que l'éclairement arrivant sur la cellule solaire provient d'une fibre optique de section plus petite que la cellule. Cette différence de surface signifie que notre cellule solaire est exposée à un éclairement localisé. Nous émettons ainsi l'hypothèse que la dégradation des performances, et plus spécifiquement la dégradation du FF, de nos cellules solaires sous fortes concentrations est causé par un éclairement localisé. Les modèles numériques 1D étant insuffisants pour expliquer ce comportement, une modélisation 2D ou 3D prenant en compte les effets de transport latéral combiné à des illuminations non homogènes pourraient permettre d'investiguer de façon quantitative ces effets liés aux fortes

concentrations. Ce phénomène de dégradation du FF sous fortes concentrations solaire à cause d'un éclaircissement localisé a néanmoins déjà été observé lors d'une étude menée par E. Katz et al. [87].

3.3 Caractérisation des cellules $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

Cette section présente les mesures $J(V)$ sous obscurité et sous 1 soleil, ainsi que les mesures de réponse spectrale des cellules $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ illustrées sur la Figure 53.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ est principalement utilisé dans des applications infrarouges (laser, photodétecteur), ainsi à ce jour aucune cellule solaire à base de ce matériau n'a encore été fabriquée. Il n'y a donc aucun résultat définissant l'état de l'art dans la littérature, mais des études préliminaires avaient déjà été menées par E. Giudicelli [74].

La cellule M04 est composée d'une mono-jonction avec l'alliage $\text{Al}_{0,31}\text{As}_{0,69}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ d'énergie de gap 1,05 eV. La cellule T03, quant à elle, est une mono-jonction d' $\text{Al}_{0,50}\text{As}_{0,50}\text{As}_{0,04}\text{Sb}_{0,96}$ d'énergie de gap 1,19 eV.

La Figure 68 présente l'ensemble des données expérimentales de ces cellules. Les performances de celles-ci sont résumées dans le Tableau 16.

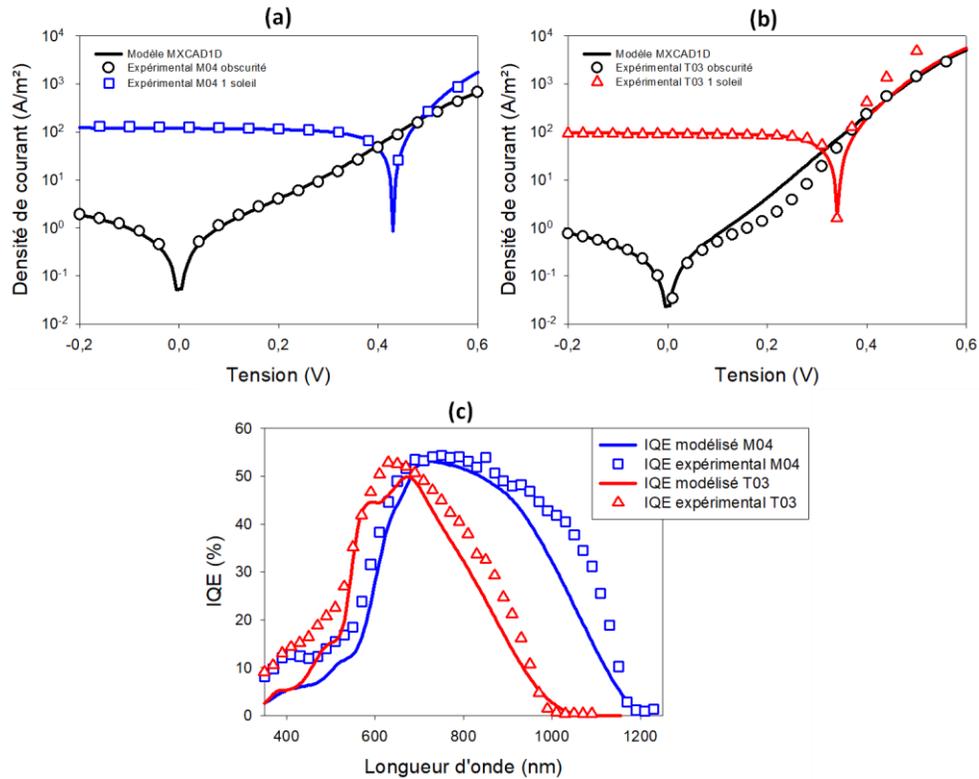


Figure 68 : Courbes expérimentales et modélisées $J(V)$ et IQE des cellules M04 et T03.

Tableau 16 : Performances électriques des cellules quaternaires M04 et T03.

	M04	T03
Surface cellule	0,054 cm ²	
J _{SC}	12,6 mA/cm ²	9,0 mA/cm ²
V _{OC}	428 mV	341 mV
FF	58,6 %	67,6 %
η	3,2 %	2,1 %

Le J_{SC} de la cellule T03 est plus faible que celui de M04 en raison de la différence de gap entre les deux alliages (T03 absorbe une plus faible proportion du spectre solaire que M04). En raison d'un courant d'obscurité plus faible, une cellule à grand gap doit présenter un V_{OC} plus important. Ce comportement n'est pas observé sur ces résultats expérimentaux où le V_{OC} de T03 est plus faible que celui de M04. Il en résulte des valeurs de rendements de 3,2 % et 2,1 % pour les cellules M04 et T03 respectivement.

Concernant les mesures de rendement quantique en Figure 68.c, les efficacités de collecte sont assez faibles, ce qui est en accord avec les J_{SC} extraits avec les courbes J(V). On remarque également que l'extinction des courbes d'IQE a lieu aux longueurs d'onde de 1210 nm (ce qui correspond à une énergie de 1,02 eV) et 1060 nm (ce qui correspond à une énergie de 1,17 eV) pour les cellules M04 et T03 respectivement, ce qui coïncide avec les énergies de gap des alliages étudiés. Pour les deux cellules, l'IQE est faible (< 15 %) pour les courtes longueurs d'onde ($\lambda < 500$ nm), indiquant un déficit d'efficacité de collecte des porteurs en face avant. Nous observons de même l'importante dégradation de l'IQE à partir de sa valeur maximale ($\lambda \approx 700$ nm pour les deux cellules) jusqu'à l'extinction au gap. A l'image des cellules GaSb, cela met en évidence de fortes pertes par recombinaisons, notamment des recombinaisons périmétriques.

Nous superposons par-dessus les courbes expérimentales le modèle MXCAD1D. Les paramètres de modélisation sont donnés dans l'annexe E. S'agissant de cellules exclusivement composées de l'alliage Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}, les modélisations sont réalisées à l'aide de la bibliothèque matériaux décrite dans le chapitre 2. Nous observons sur les Figure 68.a et .b que l'utilisation de la bibliothèque matériaux et du modèle MXCAD1D nous permettent de parfaitement modéliser à la fois le J_{SC} et le V_{OC} pour les deux cellules, mettant en valeur la validité physique de notre bibliothèque matériaux, et ce malgré des performances brutes modestes.

Nous modélisons parfaitement les courbes J(V) sous obscurité et sous 1 soleil de la cellule M04 (Figure 68.a). Nous observons sur la Figure 68.b une inflexion de la courbe J(V) sous obscurité de la cellule T03 à une tension de 0,25 V,

inflexion que nous ne parvenons pas à reproduire par modélisation. Concernant les courbes d'IQE (Figure 68.c), nous parvenons à reproduire l'allure globale des deux courbes expérimentales sans pour autant parfaitement se superposer.

Les durées de vie effectives extraites des simulations numériques, ainsi que les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires associées, sont données dans le Tableau 17. Pour les deux cellules étudiées, les longueurs de diffusion sont inférieures aux épaisseurs des couches (émetteur et absorbeur). Ces durées de vie effectives justifient ainsi la forte dégradation de l'IQE.

Tableau 17 : Paramètres matériaux extraits des cellules M04 et T03.

		M04	T03
Emetteur	$\tau_{\text{effective}}$	0,2 ps	3 ps
	$L_{\text{diffusion}}$	5,7 nm	20 nm
Absorbeur	$\tau_{\text{effective}}$	12 ps	20 ps
	$L_{\text{diffusion}}$	28 nm	32 nm

Ces observations permettent de mettre en évidence le fort impact des pertes par recombinaisons à la fois périmétriques et volumiques. Par analogie avec les cellules GaSb, une première approche serait de réaliser des cellules de plus grande taille à l'image de ce qui a été fait sur les cellules GaSb. Dans le cas d'une utilisation sous forte concentration solaire, et donc avec des cellules de petites tailles, il est nécessaire de travailler sur la passivation de ces alliages en face avant et sur les flancs des cellules.

3.4 Comparaison des performances avec les limites théoriques

En comparant l'écart entre les performances expérimentales d'une cellule solaire et les limites théoriques calculées à partir du modèle Shockley-Queisser [59], nous pouvons déterminer les différentes voies d'amélioration possibles afin d'augmenter le rendement de la cellule solaire.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le modèle SQ permet de calculer les paramètres électriques d'un matériau (J_{SC} , V_{OC} et FF) en fonction de son gap. Ainsi, en fonction de l'écart par rapport à cette limite théorique, nous pouvons cibler les phénomènes qui pénalisent les performances de la cellule solaire :

- Un J_{SC} expérimental inférieur à sa limite théorique est généralement attribué à une absorption incomplète de la lumière et d'une collecte incomplète des porteurs photogénérés.
- Un V_{OC} ou FF expérimental inférieur à sa limite théorique provient généralement de pertes par recombinaisons (volumiques ou aux interfaces) ainsi que de pertes résistives.

Un graphique, illustrant le rapport entre les performances expérimentales et théoriques calculées à l'aide du modèle Shockley-Queisser, a été proposé par A. Polman [88]. La Figure 69 présente ce graphique pour les cellules solaire à l'état de l'art (toutes technologies confondues) et les cellules antimoniures présentées dans ce travail.

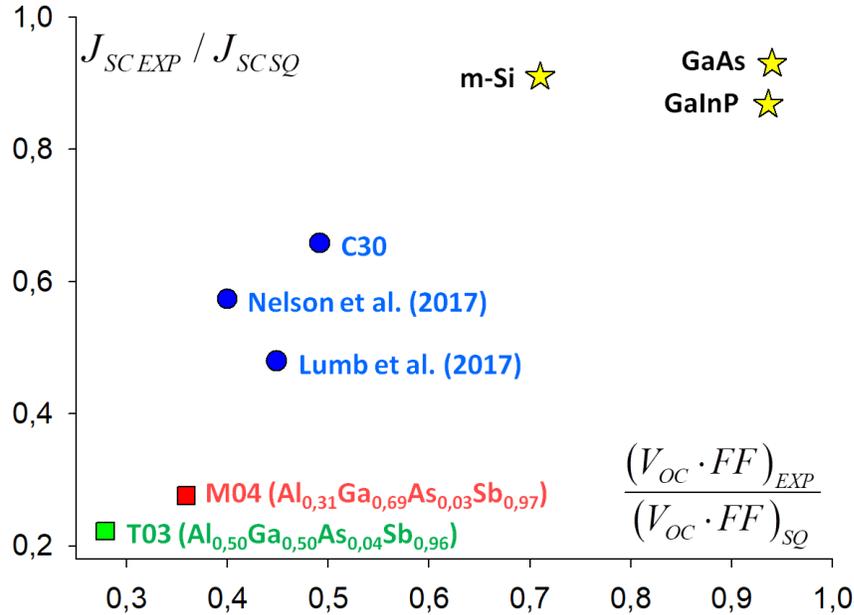


Figure 69 : Evolution des paramètres de cellules (J_{SC} , V_{OC} et FF) par rapport à leur limite Shockley-Queisser pour les cellules antimoniures étudiées.

Pour les cellules en GaSb, on constate que l'optimisation de la structure de la cellule (C30) a permis d'augmenter principalement le rapport des J_{SC} à 66%. L'utilisation d'une couche antireflet plus performante permettrait de dépasser ce résultat. Le rapport de la quantité $V_{OC} \cdot FF$ reste médiocre (environ 50 %) et illustre la marge de progression restante. Ce rapport est principalement impacté par un V_{OC} mesuré faible vis-à-vis de la limite SQ (61 % de la limite théorique). Ceci est en réalité un souci commun à tous les matériaux semi-conducteurs à petit gap, provenant d'un faible n_i et d'un J_0 important. A titre de comparaison, une mono-jonction germanium ($E_g = 0,66$ eV) issue de la littérature [89] possède un V_{OC} mesuré à seulement 42 % de sa limite SQ.

Concernant les cellules quaternaires $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$, les performances atteintes laissent place à des améliorations à la fois sur le J_{SC} et le V_{OC} . Le J_{SC} peut être amélioré à l'aide de l'intégration d'une couche fenêtre et d'un BSF, à l'image des cellules GaSb étudiées, ainsi qu'en optimisant les épaisseurs des couches (émetteur et absorbeur) en corrélation avec les coefficients d'absorption calculés en fonction de la composition du quaternaire. L'amélioration du V_{OC} peut être réalisée dans un premier temps en réalisant une cellule de plus grande taille, réduisant ainsi l'impact des recombinaisons périmétriques, mais surtout en étudiant les méthodes de passivation des matériaux antimoniures.

4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, une étude préliminaire a été présentée sur l'optimisation des contacts électriques sur GaSb. Les résultats de cette étude ont montré la nécessité de fabriquer des cellules composées d'une jonction p-n (cellule de type N) afin de minimiser l'effet de la résistance série liée aux contacts.

Toutes les étapes de fabrication des cellules GaSb et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ont été décrites en détail. Un descriptif des bancs expérimentaux pour la caractérisation courant-tension à l'obscurité, sous faibles et fortes concentration et pour la mesure du rendement quantique, a été présenté.

Les mesures expérimentales des cellules antimoniures ont été analysées à l'aide de simulations numériques MXCAD1D. A l'aide d'une cellule GaSb optimisée, composée d'une couche fenêtre et d'un BSF en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$, nous avons obtenu un rendement de 7,2 % à 1 soleil, dépassant ainsi le précédent état de l'art. Les caractérisations des cellules sous moyennes et fortes concentrations solaires ont mis en évidence une limitation de l'évolution du rendement mesuré. Des hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène, notamment lié à l'échauffement de la cellule et à l'éclairement localisé. Une analyse plus poussée nécessite la mise en œuvre de modélisation numérique 2D ou 3D. Nous avons de même caractérisé les premières cellules $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ jamais fabriquées. Bien que les performances photovoltaïques soient bien en-dessous des limites théoriques radiatives, ces résultats mettent en évidence les améliorations à apporter à nos structures, notamment au niveau de la passivation.

Conclusion générale et perspectives

Dans le domaine de la concentration solaire, la filière à base de matériaux antimoniures représente une alternative crédible aux technologies actuelles développées sur GaAs et InP. En effet, les alliages III-Sb, avec des gaps compris entre 0,27 eV et 1,64 eV, présentent des caractéristiques intéressantes pour la fabrication de cellules multi-jonctions, en particulier pour les cellules comportant plus de 4 jonctions qui impliquent la mise en œuvre de matériaux avec des énergies de gap de plus en plus faibles. **Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif l'évaluation de cette nouvelle filière pour des applications sous concentration solaire en se focalisant sur ces cellules à base de GaSb et de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.**

Dans le chapitre 1, nous avons présenté l'intérêt des cellules multi-jonctions ainsi que l'impact et les limitations liées à la concentration solaire. Suite à une analyse exhaustive de l'état de l'art des cellules multi-jonctions sous concentration solaire ainsi que les derniers records obtenus sous fortes concentrations, nous avons mis en évidence, afin d'obtenir de hauts rendements à de fortes concentrations solaires, **qu'il est nécessaire de s'orienter vers des structures fabriquées de manière monolithique et accordées sur un paramètre de maille unique.**

Nous avons présenté dans le chapitre 2 les différents modèles utilisés dans le cadre de ces travaux. A l'aide du modèle « Detailed Balance », nous avons mis en évidence la nécessité d'avoir un matériau à petit gap autour de 0,5 eV pour une structure à partir de 4 jonctions. Vis-à-vis des difficultés à obtenir des gaps inférieurs à 0,7 eV avec les matériaux basés sur des croissances soit sur GaAs soit sur InP, **ce critère sur les petits gaps confirme le potentiel de la filière antimoniure.**

Nous avons de même présenté dans le chapitre 2 le modèle MXCAD1D, modèle numérique développé au sein de l'équipe. Ce modèle nous a permis de simuler nos courbes expérimentales I(V) et de réponse spectrale, et **d'extraire des « paramètres matériaux » d'intérêt des matériaux antimoniures étudiés (GaSb et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$).** Un travail important a été mené concernant la détermination des propriétés optiques par des mesures d'ellipsométrie qui a permis le **développement des modèles pour calculer des propriétés optiques calibré pour le quaternaire antimoniure $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$,** et de manière générale la constitution d'une **bibliothèque matériaux que nous avons expérimentalement validé.**

Le chapitre 3 s'est consacré à la fabrication et à la caractérisation des cellules antimoniures GaSb et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Afin que la résistance série ne pénalise pas les performances de nos cellules sous concentration solaire, nous avons caractérisé par méthode TLM la contribution des contacts sur GaSb. Nous avons mené une étude exhaustive des contacts en fonction des métaux utilisés et des conditions de recuit. **Nous avons extrait des résistivités spécifiques de contact correspondant à l'état de l'art sur GaSb type P, nous orientant donc vers une structure P-sur-N (cellule type N) et nous confirmant que les contacts ne seront pas limitants sous fortes concentrations solaires.**

Après avoir présenté les principales étapes de fabrication des cellules solaires antimoniures, nous avons dans un premier temps caractérisé opto-électriquement les cellules GaSb. Nous avons notamment comparé des cellules de tailles différentes, et avec la présence d'une couche fenêtre et d'un BSF. Ces caractérisations, associées à des modélisations numériques, ont permises de mettre en évidence l'impact des recombinaisons périmétriques pour les cellules de petite taille, ainsi que de mettre en avant l'impact bénéfique de l'ajout d'une couche fenêtre en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ au sein de l'architecture de cellule. **L'augmentation de la surface de cellule a notamment permis de doubler le V_{OC} , et l'ajout d'une couche fenêtre et BSF en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ de doubler le J_{SC} . L'amélioration des performances a permis d'atteindre un rendement mesuré de 7,2 % sous un éclairement 1 soleil calibré (AM1.5G), correspondant ainsi à un rendement supérieur à l'état de l'art actuel (5,5 %).**

Ces cellules GaSb ont été caractérisées sous concentration solaire, à la fois sous simulateur solaire en laboratoire et au four solaire à Odeillo en conditions réelles. Les mesures sous fortes concentrations solaires (jusqu'à 250 soleils) ont mises en avant des **dégradations de performances provenant de l'échauffement de la cellule (dégradation du V_{OC}) et provenant d'un éclairement localisé au niveau de la cellule (dégradation du FF).**

Dernièrement, nous avons caractérisé les mono-jonctions $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ fabriquées. Ces mono-jonctions représentent les **premières cellules $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ fabriquées et caractérisées dans la littérature.** Bien que les performances expérimentales restent modestes, ces premiers résultats ont permis de mettre en place la bibliothèque matériaux sur cet alliage, et ont permis de mettre en évidence le **fort impact des recombinaisons périmétriques sur les cellules à base de cet alliage.**

Concernant les perspectives sur les cellules GaSb, il est à présent nécessaire d'approfondir l'étude sur la couche fenêtre en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. L'architecture de cellule avec une couche fenêtre en $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}$ était un premier essai. A l'aide de la bibliothèque matériaux mise en place, il serait intéressant d'étudier **l'utilisation d'une couche fenêtre avec des compositions en aluminium plus faibles** (notamment autour de 0,20-0,25). La variation de la composition de l'alliage

composant la couche fenêtre permettra notamment d'étudier l'impact de celle-ci sur la résistance de collecte latérale, ainsi que son impact sur les performances sous concentration solaire. Nous sommes entrain de fabriquer des cellules solaires GaSb à partir de la même architecture de cellule que celle ayant atteint 7,2 % de rendement mais avec un dopage de l'absorbeur plus important. L'augmentation du dopage aura pour conséquence la dégradation des mobilités des porteurs, mais aura l'avantage de **réduire J_0 , aspect nécessaire pour les matériaux à petits gaps**.

L'amélioration des performances des cellules $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, à l'image de l'amélioration du rendement pour les cellules GaSb, se fera en **optimisant le design des grilles de contact** (taux d'ombrage et de plus grande taille), ainsi qu'en **passivant les flancs de gravure**. Les caractérisations des cellules quaternaires ont permises de mettre en évidence le fort impact des recombinaisons périmétriques, donc la nécessité de passiver les flancs.

Pour les mesures sous fortes concentrations solaires, nous avons abordé quelques améliorations à apporter au cours de ce manuscrit. Ayant utilisé une grille de contact avec un taux d'ombrage trop important (46 %) et trop grande pour le banc expérimental à Odeillo, il est nécessaire de **concevoir une grille de contact adaptée aux fortes concentrations solaires**. Nous cherchons typiquement à concevoir une grille avec un taux d'ombrage inférieur à 15 % et de taille inférieure ou égale à 3 mm^2 . La réduction de la surface de cellule nous permettra notamment d'éviter l'éclairement localisé, dans le cas échéant nous pouvons envisager l'utilisation d'un kaléidoscope pour homogénéiser l'éclairement sur une plus grande surface. Il est aussi nécessaire **d'optimiser la dissipation de chaleur** pour éviter la dégradation du V_{OC} par échauffement des cellules. L'utilisation de notre système de régulation par élément Peltier associée à une cellule montée sur boîtier TO8, au lieu des embases Cu et le refroidissement actif par circulation d'eau, serait une option. Nous explorons l'ajout de thermistances Pt en face avant des cellules afin d'avoir un suivi en temps réel de la température en surface.

Annexe A

Solveur optique

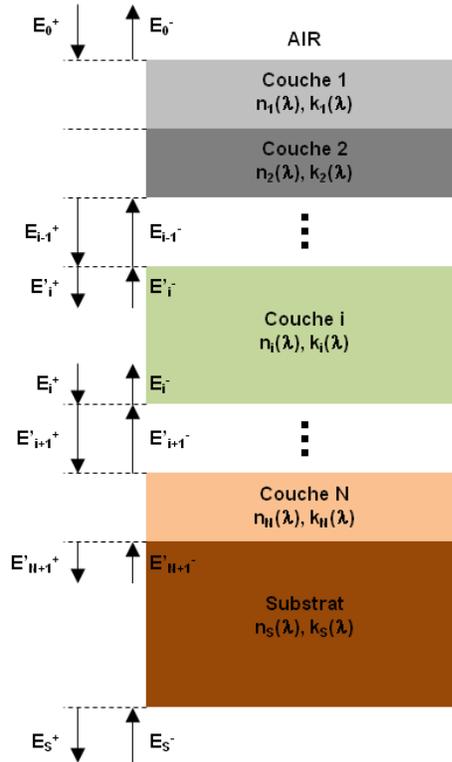


Figure 70 : Schéma de principe du solveur optique intégré dans MXCAD1D.

Le solveur optique, utilisant la méthode de transfert matriciel [57], résout les équations de Maxwell d'un système multi-couche. Le principe du solveur optique est représenté sur la Figure 70. Le solveur optique permet d'évaluer, à chaque interface air/semi-conducteur ou semi-conducteur/semi-conducteur, l'évolution du spectre solaire incident en tenant compte des propriétés optiques (n, k) des différents matériaux mis en jeu.

Dans le cas d'une utilisation sous irradiation solaire, E_0^+ correspond au spectre solaire, E_0^- la portion réfléchi en face avant (liée ainsi aux propriétés optiques de la couche 1), E_S^+ la portion non absorbée par la cellule solaire, et E_S^- est nul car nous n'avons aucun éclairage en face arrière de la cellule solaire.

Nous distinguons ainsi deux composantes : l'évolution du spectre dans le sens direct qui définit la transmission (signalé par +), et dans le sens retour qui définit la réflexion (signalé par -).

Le changement de milieu $i-1$ vers i est pris en compte à l'aide des matrices de réflexion $T_{i-1,i}$ qui dépendent des indices de réfraction $n(\lambda)$ des milieux concernés.

$$\begin{pmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{pmatrix} = T_{i-1,i} \begin{pmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{pmatrix}$$

L'absorption des milieux est définie par les matrices d'absorption P_i qui dépendent des coefficients d'extinction $k(\lambda)$ ainsi que de l'épaisseur des couches.

$$\begin{pmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{pmatrix}$$

La forme matricielle finale appliquée à une structure multi-couche est ainsi :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = T_{0,1} \cdot P_1 \cdot T_{1,2} \cdot P_2 \cdot \dots \cdot T_{N,N+1} \cdot \begin{pmatrix} E_{N+1}^+ \\ E_{N+1}^- \end{pmatrix}$$

Annexe B

Script de simulation d'une cellule GaSb avec MXCAD1D

```
q=1.6021765e-19; h=6.626069e-34; c=299792458; kb=1.38065e-23;

clear options;
options.infolevel=1;
options.solver_cust=1;
options.T=273.15+25;
options.MB=0;
T=options.T;

%% Paramètres matériaux du GaSb
gasb.X=4.06;
gasb.Eg=0.813-3.78e-4*T^2/(T+94);
gasb.epsilon_r=15.7;
gasb.Nc=4.0e13*T^1.5*1e6;
gasb.Nv=3.5e15*T^1.5*1e6;
gasb.taun=10e-9;
gasb.taup=600e-9;
gasb.un=2600*1e-4;
gasb.up=800*1e-4;
gasb.Cn=5e-30*1e-12;
gasb.Cp=5e-30*1e-12;
gasb.Brad=1/10*8.5e-11*1e-6;
load nk_GaSb.mat
gasb.nk=nk;

%% Definition de la structure
device={};
k=1;
a=1;
% Emetteur (type P)
dev=gasb;
dev.bound=[0 200e-9];
dev.N=200;
dev.Nd=3e16*1e6;
dev.Na=1e19*1e6;
[dev.un dev.up]=mobility_gasb(dev.Na, dev.Nd);
device{k}=dev;k=k+1;
% Absorbeur (type N)
dev=gasb;
dev.bound=[0 10e-6]+max(device{k-1}.bound);
dev.N=500;
dev.Na=1e16*1e6;
dev.Nd=1e17*1e6;
[dev.un dev.up]=mobility_gasb(dev.Na, dev.Nd);
xprobe=mean(dev.bound);
device{k}=dev;k=k+1;
% Substrat (type N)
dev=gasb;
dev.bound=[0 500e-6]+max(device{k-1}.bound);
dev.N=2000;
dev.Na=3e16*1e6;
dev.Nd=9e17*1e6;
[dev.un dev.up]=mobility_gasb(dev.Na, dev.Nd);
device{k}=dev;k=k+1;
```

```

clear dev

%% Prise en compte d'une couche anti-reflet
load AM15.mat
lamb=350:5:1690;
air.nk=[lamb' ones(length(lamb),1) zeros(length(lamb),1)];
bound.first=air;
bound.last=gasb;

load nk_SiN_200C.mat
siN.nk=max(0,nk);
k=1;
clear device_SiN
dev=siN;
dev.bound=[-115e-9 0];
dev.N=100;
device_SiN{k}=dev;k=k+1;

%% Solveur optique
out=atol([device_SiN device],bound,lamb);
R=out.R;

options.Gatol=out;
options.pvmode=0;
options.xprobe=xprobe;
options.pvmode=0;
options.infolevel=0;
options.Spect=[wavelength Global_tilt*0];
options.pool=1;

%% Modélisation sous obscurité
[res_d0 jj0 vv0 jjprobe0]=MXCAD1Dcorev3(device,0,0,options);
options.in=res_d0;
vv=[-0.2:0.05:0.5];
[res_d jj0 vv0 jjprobe0]=MXCAD1Dcorev3(device,vv,0,options);

%% Modélisation sous 1 soleil
vv=[-0.2:0.05:0.5];
options.in=res_d0;
options.Spect=[wavelength Global_tilt];
[res jj vv1 jjprobe1]=MXCAD1Dcorev3(device,vv,0,options);

%% Modélisation du rendement quantique
clear JT
options.pool=false;
lrs=out.lamb(1:2:end);
for i=1:length(lrs)
    options.lambda=lrs(i);
    options.in=res_d0;
    [res jj vv ]=MXCAD1Dcorev3(device,0,0,options);
    JT(i)=res.Jprobe;
end
R_lrs=spline(lamb,R,lrs);
EQE=-JT*1240./lrs*100;
IQE=EQE./(1-R_lrs);

```

Annexe C

Script de simulation d'une cellule triple jonction avec MJSQ

```
%% Script de simulation d'une 3J
T=300; % Température en K
C=1; % Facteur de concentration
Eg=[1.74 1.17 0.69] % Gaps

out=MJSQ(Eg, 'G', C, T)

%% Tracer des courbes
plot(out.VJ{1}(:,1),out.VJ{1}(:,2),out.VJ{2}(:,1),out.VJ{2}(:,2),out.VJ{
3}(:,1),out.VJ{3}(:,2),out.V,out.J)

Eg =
    1.7400    1.1700    0.6900
out =
    Ptherm_list: [186.8635 120.7767 110.8446]
                J: [652x1 double]
                V: [652x1 double]
                eff: 0.4927
                Pmax: 492.8426
                Ps: 1.0004e+003
                C: 1
                Eg: [1.7400 1.1700 0.6900]
                VJ: {[836x2 double] [773x2 double] [652x2 double]}
```


Annexe D

Tableau récapitulatif des métallisations
et résistivités spécifiques de contact sur n-GaSb.

Dopant	Dopage (cm ⁻³)	Métallisation	Traitement thermique	Flux de gaz	ρ_c ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Référence
Ce que nous pouvons faire						
Te	1·10 ¹⁷	AuGeNi	60 minutes 380°C	H ₂	4·10 ⁻⁶	[68]
	6·10 ¹⁷	Pd/AuGeNi	30 secondes 250°C (RTA)	N ₂	1·10 ⁻⁵	[90]
	1-5·10 ¹⁷	AuGeNi	2 minutes 30-400°C	N ₂	2·10 ⁻⁴	[91]
	1-5·10 ¹⁷	Ag/AuGeNi	2 minutes 30-400°C	N ₂	8·10 ⁻⁴	
Etat de l'art						
Te	1·10 ¹⁸	Pd/Te/Pd/In/Au	2 minutes 250-400°C	N ₂	1·10 ⁻⁶	[92]
	5,6·10 ¹⁷	Pd/Ge/Pd/In/Pd	1 minute 350°C		1,4·10 ⁻⁶	[93]
	2·10 ¹⁸	Pd ₃ In ₇ /WSiN/Au	1 minute 325°C		1,8·10 ⁻⁶	[75]
	2·10 ¹⁸	Pd/In/Pd/Pt/Au	60-120 minutes 125°C		2,4·10 ⁻⁶	[94]
			10 minutes 350°C			
	-	Pd/Ge/Pd	1 minute 400°C		3,8·10 ⁻⁶	[93]
	6·10 ¹⁷	Pd/Ge/Au/Pt/Au	45 secondes 300°C		4,9·10 ⁻⁶	[90]

Tableau récapitulatif des métallisations
et résistivités spécifiques de contact sur p-GaSb.

Dopage (cm ⁻³)	Métallisation	Epaisseur (nm)	Traitement thermique	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Référence
Etat de l'art					
$4 \cdot 10^{17}$	Au	250	1 minute 200°C	$1,4\text{-}7,8 \cdot 10^{-8}$	[69]
$1 \cdot 10^{20}$	Ti/Pt/Ag	30/30/115	15-60 secondes 185-250°C	$7,3\text{-}8 \cdot 10^{-8}$	[70]
$1 \cdot 10^{20}$	Ti/Pt/Au	-	15-60 secondes 160°C	$9,3 \cdot 10^{-8}$	
$1 \cdot 10^{20}$	Ti/Pt/Ag/Au	-	15-60 secondes 225°C	$9,3 \cdot 10^{-8}$	
$1 \cdot 10^{20}$	Pt/Ag	-	15-60 secondes 160-275°C	$6,5\text{-}9,4 \cdot 10^{-8}$	
Autres possibilités intéressantes					
$1 \cdot 10^{20}$	Cr/Au/Ag/Au	35/-/-/-	15-60 secondes 275°C	$1,8 \cdot 10^{-7}$	[70]
$6,2 \cdot 10^{18}$	Ti/Au	30/80	Aucun	$2,6\text{-}280 \cdot 10^{-7}$	[95]
$1 \cdot 10^{20}$		10/60	Aucun	$5,3 \cdot 10^{-7}$	[70]
-	Ni/Pt/Au	20/30/150	15-60 secondes 90°C	$7,7 \cdot 10^{-7}$	[96,97]
$1 \cdot 10^{20}$	Cr/Au	35/-	60 secondes 250°C (RTA)	$6,89 \cdot 10^{-7}$	
			15-60 secondes 150°C	$9,8 \cdot 10^{-7}$	[70]

Annexe E

Tableau récapitulatif des paramètres matériaux utilisés pour les simulations numériques MXCAD1D des cellules GaSb et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

		C12	C30
Paramètres GaSb	C_n	$5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	
	C_p	$5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	
	B	$8,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$	
	χ	4,06	
	ϵ_r	15,7	
Emetteur (p)	Epaisseur	110 nm	100 nm
	Dopage	10^{19} cm^{-3}	10^{19} cm^{-3}
	$\tau_{\text{effective}}$	2,5 ps	0,7 ns
	Mobilité	$269 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$269 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Absorbeur (n)	Epaisseur	4 μm	3 μm
	Dopage	$3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
	$\tau_{\text{effective}}$	1,5 ns	43 ns
	Mobilité	$4575 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$7505 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Substrat (n)	Epaisseur	500 μm	
	Dopage	$3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
	$\tau_{\text{effective}}$	600 ns	
	Mobilité	$4575 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$2510 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
	R_s	$10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	R_{Shunt}	$50 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$2850 \Omega \cdot \text{cm}^2$

		M04	T03
Paramètres AlGaAsSb	x	0,31	0,50
	y	0,03	0,04
	C_n	$5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	
	C_p	$5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	
	B	$8,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$	
	χ	3,92	3,83
	ϵ_r	14,5	13,8
	μ_n	$1305 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
	μ_p	$3140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$263 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Cap GaSb (p)	Epaisseur	5 nm	4 nm
	Dopage	$3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
	$\tau_{\text{effective}}$	10 ns	10 ns
Emetteur (p)	Epaisseur	100 nm	90 nm
	Dopage	10^{19} cm^{-3}	10^{19} cm^{-3}
	$\tau_{\text{effective}}$	0,2 ps	3 ps
Absorbeur (n)	Epaisseur	4,2 μm	3,5 μm
	Dopage	$5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	10^{17} cm^{-3}
	$\tau_{\text{effective}}$	12 ps	20 ps
Substrat (n)	Epaisseur	500 μm	
	Dopage	$8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
	$\tau_{\text{effective}}$	600 ns	600 ns
	R_s	$110 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
	R_{Shunt}	$1100 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$3300 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Bibliographie

- [1] Y. Cuminal, Contribution à l'étude et à l'amélioration de cellules photovoltaïques de nouvelles générations (Rapport d'Habilitation à Diriger des Recherches), 2017.
- [2] S. Saomoto, World's Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell, New Energy Ind. Technol. Dev. Organ. Kaneka Corp. 5 (2016) 1–3.
- [3] GrandOrb, Un Parc solaire Haut technologie inauguré à Bédarieux, (n.d.).
- [4] C.H. Henry, Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4494–4500. doi:10.1063/1.328272.
- [5] A. Barnett, D. Kirkpatrick, C. Honsberg, D. Moore, M. Wanlass, K. Emery, et al., Very High Efficiency Solar Cell Modules, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 17 (2009) 75–83. doi:10.1002/pip.852.
- [6] C. Algora, I. Rey-Stolle, Handbook of Concentrator Photovoltaic Technology, 2016.
- [7] A.W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, O. V. Sulima, III-V compounds for solar cell applications, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 69 (1999) 119–129. doi:10.1007/s003390050983.
- [8] E.L. Burgess, D.A. Pritchard, Performance of a One-Kilowatt Concentrator Photovoltaic Array Utilizing Active Cooling, 13th Photovolt. Spec. Conf. (IEEE New York). (1978) 1121.
- [9] A. Luque, V.M. Andreev, Concentrator Photovoltaics, Springer S, Springer, 2007. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [10] A.A. Salim, N.N. Eugenio, A comprehensive report on the performance of the longest operating 350 kW concentrator photovoltaic power system, Sol. Cells. 29 (1990) 1–24. doi:10.1016/0379-6787(90)90011-S.
- [11] M.J. O'Neill, A.J. McDanal, R.R. Walters, J.L. Perry, Recent developments in linear Fresnel lens concentrator technology, including the 300 kW 3M/Austin system, the 20 kW PVUSA system, and the concentrator initiative, Conf. Rec. Twenty-Second IEEE Photovolt. Spec. Conf. (1991) 523–528. doi:10.1109/PVSC.1991.169269.
- [12] C. Algora, E. Ortiz, I. Rey-Stolle, V. Díaz, R. Peña, V.M. Andreev, et al., A GaAs solar cell with an efficiency of 26.2% at 1000 suns and 25.0% at 2000 suns, IEEE Trans. Electron Devices. 48 (2001) 840–844. doi:10.1109/16.918225.
- [13] F. Dimroth, C. Baur, A.W. Bett, M. Meusel, G. Strobl, 3-6 Junction Photovoltaic Cells for Space and Terrestrial Concentrator Applications, Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2005. (n.d.) 525–529. doi:10.1109/PVSC.2005.1488185.
- [14] C. Algora, V. Díaz, Influence of series resistance on guidelines for manufacture of concentrator p-on-n GaAs solar cells, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 8 (2000)

211–225. doi:10.1002/(SICI)1099-159X(200003/04)8:2<211::AID-PIP291>3.0.CO;2-D.

- [15] M. Ochoa, E. Barrigón, L. Barrutia, I. García, I. Rey-Stolle, C. Algora, Limiting factors on the semiconductor structure of III-V multijunction solar cells for ultra-high concentration (1000-5000 suns), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 24 (2016) 1332–1345. doi:10.1002/pip.2791.
- [16] A.W. Bett, O. V Sulima, GaSb photovoltaic cells for applications in TPV generators, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) S184–S190. doi:10.1088/0268-1242/18/5/307.
- [17] J.M. Ruiz, M. Cid, A. Cuevas, A. Luque, Series Resistance Analysis of Concentrator Cells under High Injection Conditions, in: *Fourth E.C. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1982: pp. 511–515. doi:10.1007/978-94-009-7898-0_83.
- [18] E. Sanchez, G.L. Araojo, on the Analytical Determination of Solar Cell Fill Factor and Efficiency, *Sol. Cells.* 20 (1987) 1–11. doi:10.1016/0379-6787(87)90015-9.
- [19] P.T. Chiu, D.C. Law, R.L. Woo, S.B. Singer, D. Bhusari, W.D. Hong, et al., Direct Semiconductor Bonded 5J Cell for Space and Terrestrial Applications, *IEEE J. Photovoltaics.* 4 (2014) 493–497. doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2279336.
- [20] P.T. Chiu, D.C. Law, R.L. Woo, S.B. Singer, D. Bhusari, W.D. Hong, et al., 35.8% space and 38.8% terrestrial 5J direct bonded cells, 2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014. (2014) 11–13. doi:10.1109/PVSC.2014.6924957.
- [21] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 23 (2015) 1–9. doi:10.1002/pip.2573.
- [22] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T.N.D. Tibbits, et al., Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 22 (2014) 277–282. doi:10.1002/pip.2475.
- [23] R.M. France, J.F. Geisz, I. Garcia, M.A. Steiner, W.E. McMahon, D.J. Friedman, et al., Quadruple-junction inverted metamorphic concentrator devices, *IEEE J. Photovoltaics.* 5 (2015) 432–437. doi:10.1109/JPHOTOV.2014.2364132.
- [24] W. Scanlon, NREL demonstrates 45.7% efficiency for concentrator solar cell, (2014).
- [25] T. Takamoto, H. Washio, H. Juso, Application of InGaP / GaAs / InGaAs Triple Junction Solar cells to Space Use and Concentrator Photovoltaic, SHARP Corp. (2014) 5–9.
- [26] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, T. Takamoto, Development Of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction concentrator solar cells, *AIP Conf. Proc.* 1556 (2013) 22–25. doi:10.1063/1.4822190.
- [27] V. Sabnis, H. Yuen, M. Wiemer, High-efficiency multijunction solar cells

- employing dilute nitrides, AIP Conf. Proc. 1477 (2012) 14–19. doi:10.1063/1.4753823.
- [28] H. Yuen, High-Efficiency Solar Cells for CPV (Oral Presentation 17/05/13), China-America Front. Eng. Symp. (2013).
- [29] J.F. Geisz, A. Duda, R.M. France, D.J. Friedman, I. Garcia, W. Olavarria, et al., Optimization of 3-junction inverted metamorphic solar cells for high-temperature and high-concentration operation, AIP Conf. Proc. 1477 (2012) 44–48. doi:10.1063/1.4753830.
- [30] D. Aiken, E. Dons, N. Miller, F. Newman, P. Patel, Commercial concentrator cell results and record IMM solar cell efficiency, 8th Int. Conf. Conc. Photovolt. Syst. (2012) 44–48.
- [31] P. Chiu, S. Wojtczuk, X. Zhang, C. Harris, D. Pulver, M. Timmons, 42.3% Efficient InGaP/GaAs/InGaAs Concentrators using Bifacial Epigrowth, Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf. (2011) 002523–002526. doi:10.1109/PVSC.2011.6186460.
- [32] R.R. King, a. Boca, W. Hong, X.Q. Liu, D. Bhusari, D. Larrabee, et al., Band-Gap-Engineered Architectures for High-Efficiency multijunction Concentrator Solar Cells, 24th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. (2009) 1–7. doi:10.4229/24thEUPVSEC2009-1AO.5.2.
- [33] N. Jain, K.L. Schulte, J.F. Geisz, D.J. Friedman, R.M. France, E.E. Perl, et al., High-efficiency inverted metamorphic 1.7/1.1 eV GaInAsP/GaInAs dual-junction solar cells, Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 53905. doi:10.1063/1.5008517.
- [34] I. García, I. Rey-Stolle, B. Galiana, C. Algora, A 32.6% efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 92–95. doi:10.1063/1.3078817.
- [35] S. Parola, A. Vauthelin, F. Martinez, J. Tournet, Y. Rouillard, E. Tournié, et al., Investigation of antimonide-based semi-conductors for high efficiency multi-junction solar cells under high solar concentrations, in: IEEE World Conf. Photovolt. Energy Convers., Waikoloa, Hawaii, 2018.
- [36] J. Tournet, Y. Rouillard, E. Tournié, Growth and characterization of AlInAsSb layers lattice-matched to GaSb, J. Cryst. Growth. 477 (2017) 72–76. doi:10.1016/j.jcrysgro.2017.04.001.
- [37] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2005. doi:10.1002/0470090340.
- [38] M.C. Gupta, J. Ballato, The Handbook of Photonics, Second edition, (2007).
- [39] S.N. Wu, D. Ding, S.R. Johnson, S.Q. Yu, Y.H. Zhang, Four-junction solar cells using lattice-matched II-VI and III-V semiconductors, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 18 (2010) 328–333. doi:10.1002/pip.962.
- [40] M.P. Lumb, M. Meitl, K.J. Schmieder, M. Gonzalez, S. Mack, K. Michael, et al., Towards the Ultimate Multi-Junction Solar Cell Using Transfer Printing, Proc. 43rd IEEE Photovoltaics Spec. Conf. (2016) 40–45. doi:10.1109/PVSC.2016.7749405.

- [41] M.P. Lumb, S. Mack, K.J. Schmieder, M. González, M.F. Bennett, D. Scheiman, et al., GaSb-Based Solar Cells for Full Solar Spectrum Energy Harvesting, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–9. doi:10.1002/aenm.201700345.
- [42] G. Sassine, F. Martinez, M. El Khoury, F. Pascal, A. Hoffmann, Measurements and Simulations of Surfactant's Impact on the Conductivity and the 1/f Noise in Percolation Carbon Nanotube Networks, *IEEE Trans. Electron Devices.* 59 (2012) 2803–2808. doi:10.1109/ted.2012.2210046.
- [43] P. Abboud, F. Martinez, R. Amrani, D. Habib, S. Parola, Y. Cuminal, Characterization and modeling of electrical transport in undoped hydrogenated microcrystalline silicon, *J. Non. Cryst. Solids.* 477 (2017) 42–49. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.045.
- [44] F.A. Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, Application of the Superposition Principle to Solar-Cell Analysis, *IEEE Trans. Electron Devices.* 26 (1979) 165–171. doi:10.1109/T-ED.1979.19400.
- [45] W. Shockley, The Theory of p- n Junctions in Semiconductors and p- n Junction Transistors, *Bell Syst. Tech. J.* 28 (1949) 435–489. doi:10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x.
- [46] C.T. Sah, R.N. Noyce, W. Shockley, Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics, *Proc. IRE.* 45 (1957) 1228–1243. doi:10.1109/JRPROC.1957.278528.
- [47] J.L. Moll, The Evolution of the Theory for the Voltage-Current Characteristic of P-N Junctions, *Proc. IRE.* 46 (1958) 1076–1082. doi:10.1109/JRPROC.1958.286846.
- [48] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [49] R.N. Hall, Electron-hole recombination in germanium, *Phys. Rev.* 87 (1952) 387. doi:10.1103/PhysRev.87.387.
- [50] W. Shockley, W.T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Phys. Rev.* 87 (1952) 835–842. doi:10.1103/PhysRev.87.835.
- [51] P. Antognetti, G. Massobrio, *Semiconductor device modeling with SPICE*, McGraw-Hil, 1990.
- [52] M.G. Ancona, Density-gradient theory: A macroscopic approach to quantum confinement and tunneling in semiconductor devices, *J. Comput. Electron.* 10 (2011) 65–97. doi:10.1007/s10825-011-0356-9.
- [53] M. Grupen, K. Hess, G. Song, Simulation of transport over heterojunctions, *Simul. Semicond.* 4 (1991) 303–311.
- [54] D.L. Scharfetter, H.K. Gummel, Large-Signal Analysis of a Silicon Read Diode Oscillator, *IEEE Trans. Electron Devices.* 16 (1969) 64–77. doi:10.1109/T-ED.1969.16566.
- [55] W.L. Engl, H.K. Dirks, B. Meinerzhagen, Device modeling, *Proc. IEEE.* 71 (1983) 10–33. doi:10.1109/PROC.1983.12524.

- [56] K. Horio, H. Yanai, Numerical modeling of heterojunctions including the thermionic emission mechanism at the heterojunction interface, *Electron Devices, IEEE Trans.* 37 (1990).
- [57] C.C. Katsidis, D.I. Siapkas, Systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference, *Appl. Opt.* 41 (2002) 3978–3987. doi:10.1364/AO.41.003978.
- [58] Synopsys Inc., Senturus Device User Guide, in: 2013.
- [59] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519. doi:10.1063/1.1736034.
- [60] M.A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, Springer series in Photonics, 2005.
- [61] S. Adachi, Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb: Key properties for a variety of the 2-4- μm optoelectronic device applications, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869–4876. doi:10.1063/1.338352.
- [62] Łukasz Piskorski, R.P. Sarzała, Material parameters of antimonides and amorphous materials for modelling the mid-infrared lasers, *Opt. Appl.* 46 (2016) 227–240. doi:10.5277/oa160207.
- [63] F.E.H. Hassan, A. V. Postnikov, O. Pagès, Structural, electronic, optical and thermal properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ quaternary alloys: First-principles study, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 559–565. doi:10.1016/j.jallcom.2010.05.161.
- [64] C. Alibert, M. Skouri, A. Joullie, M. Benouna, S. Sadiq, Refractive indices of AlSb and GaSb-lattice-matched $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ in the transparent wavelength region, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 3208–3211. doi:10.1063/1.348538.
- [65] J.A. Gonzalez-Cuevas, T.F. Refaat, M.N. Abedin, H.E. Elsayed-Ali, Calculations of the temperature and alloy composition effects on the optical properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ in the spectral range 0.5-6 eV, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 0–11. doi:10.1063/1.2751406.
- [66] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [67] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1997.
- [68] M. Rolland, S. Gaillard, E. Villemain, D. Rigaud, M. Valenza, Low noise ohmic contacts on n and p type GaSb, *J. Phys. III Appl. Physics, Mater. Sci. Fluids, Plasma Instrumentation.* Sept. 1993; 3(9) 1825–32. 3 (1993) 1825–1832.
- [69] B. Tadayon, C. Kyono, M. Fatermi, S. Tadayon, J. Mittereder, Extremely low specific contact resistivities for p-type GaSb, grown by molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 13 (1995) 1–3.
- [70] F.Y. Soldatenkov, S. V. Sorokina, N.K. Timoshina, V.P. Khvostikov, Y.M. Zadiranov, M.G. Rastegaeva, et al., A decrease in ohmic losses and an increase in power in GaSb photovoltaic converters, *Semiconductors.* 45 (2011) 1219–1226. doi:10.1134/S1063782611090193.

- [71] D.K. Schroder, L.G. Rubin, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Phys. Today. 44 (1991) 107–108. doi:10.1063/1.2810086.
- [72] P. Papet, *Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [73] C.L. Lee, *Investigations on ohmic contact to p-dope Gallium Nitride*, National University of Singapore, 2003.
- [74] E. Giudicelli, *Evaluation d'une filière technologique de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb pour applications aux fortes concentrations solaires*, Université de Montpellier, 2016.
- [75] J.A. Robinson, S.E. Mohny, A low-resistance, thermally stable Ohmic contact to n-GaSb, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 33703. doi:10.1063/1.1989429.
- [76] S.J. Pearton, Reactive ion etching of GaAs, AlGaAs, and GaSb in Cl₂ and SiCl₄, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 8 (1990) 607. doi:10.1116/1.585027.
- [77] S.J. Pearton, Dry Etching of GaAs, AlGaAs, and GaSb in Hydrochlorofluorocarbon Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3892. doi:10.1149/1.2086323.
- [78] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar, The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5821–5870. doi:10.1063/1.365356.
- [79] S. Jung, G. Kipshidze, R. Liang, S. Suchalkin, L. Shterengas, G. Belenky, GaSb-Based Mid-Infrared Single Lateral Mode Lasers Fabricated by Selective Wet Etching Technique with an Etch Stop Layer, *J. Electron. Mater.* 41 (2012) 899–904. doi:10.1007/s11664-012-1956-2.
- [80] B.-C. Juang, R.B. Laghumavarapu, B.J. Foggo, P.J. Simmonds, A. Lin, B. Liang, et al., GaSb thermophotovoltaic cells grown on GaAs by molecular beam epitaxy using interfacial misfit arrays, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 111101. doi:10.1063/1.4915258.
- [81] D. Seo, J. Na, S. Lee, S. Lim, Behavior of a GaSb (100) Surface in the Presence of H₂O₂ in Wet-Etching Solutions, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 24774–24780. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04250.
- [82] J.-F. Lelievre, *Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [83] E. Plis, M.N. Kutty, S. Myers, H.S. Kim, N. Gautam, L.R. Dawson, et al., Passivation of long-wave infrared InAs/GaSb strained layer superlattice detectors, *Infrared Phys. Technol.* 54 (2011) 252–257. doi:10.1016/j.infrared.2010.12.024.
- [84] L. Tang, L.M. Fraas, Z. Liu, C. Xu, X. Chen, Performance Improvement of the GaSb Thermophotovoltaic Cells with n-Type Emitters, *IEEE Trans. Electron Devices.* 62 (2015) 2809–2815. doi:10.1109/TED.2015.2455075.
- [85] G.T. Nelson, B.C. Juang, M.A. Slocum, Z.S. Bittner, R.B. Laghumavarapu, D.L.

- Huffaker, et al., GaSb solar cells grown on GaAs via interfacial misfit arrays for use in the III-Sb multi-junction cell, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017). doi:10.1063/1.4991548.
- [86] C. Cimelli, R. Bourgeron, R. Bourgeron, *Guide du technicien en électronique: pour maîtriser l'analyse et la conception*, Hachette technique, 1998.
- [87] E.A. Katz, J.M. Gordon, W. Tassew, D. Feuermann, Photovoltaic characterization of concentrator solar cells by localized irradiation, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). doi:10.1063/1.2266161.
- [88] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke, Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges, *Science* (80-.). 352 (2016) aad4424-aad4424. doi:10.1126/science.aad4424.
- [89] D. Kim, Y. Choi, E.C. Do, Y. Lee, Y.G. Kim, High efficiency silicon and Germanium stack junction solar cells, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM.* (2012) 12.6.1-12.6.4. doi:10.1109/IEDM.2012.6479032.
- [90] A. Vogt, A. Simon, H.L. Hartnagel, J. Schikora, V. Buschmann, M. Rodewald, et al., Ohmic contact formation mechanism of the PdGeAu system on n-type GaSb grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7715–7719. doi:10.1063/1.367943.
- [91] Y.K. Su, F.S. Juang, K.J. Gan, Ohmic contacts of augeni and ag/augeni to n-gasb with various sintering temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 914–916. doi:10.1143/JJAP.30.914.
- [92] Z.C. Yang, P.H. Hao, L.C. Wang, Au/In/Pd/Te/Pd ohmic contact to n-GaSb, *Electron. Lett.* 32 (1996) 2348–2349.
- [93] K. Ikossi, M. Goldenberg, J. Mittereder, Metallization options and annealing temperatures for low contact resistance ohmic contacts to n-type GaSb, 2001 *Int. Semicond. Device Res. Symp. ISDRS 2001 - Proc.* 46 (2001) 252–255. doi:10.1109/ISDRS.2001.984488.
- [94] J.A. Robinson, S.E. Mohny, An improved in-based ohmic contact to n-GaSb, *Solid. State. Electron.* 48 (2004) 1667–1672. doi:10.1016/j.sse.2004.02.022.
- [95] A. Vogt, A. Simon, J. Weber, H.L. Hartnagel, J. Schikora, V. Buschmann, et al., Non-annealed ohmic contacts to p-GaSb grown by molecular beam epitaxy, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 66 (1999) 199–202. doi:10.1016/S0921-5107(99)00098-7.
- [96] B. Sun, L.S. Wu, H.D. Chang, W. Zhao, B.Q. Xue, H.G. Liu, Source/drain ohmic contact optimization for GaSb pMOSFETs, *ICSICT 2012 - 2012 IEEE 11th Int. Conf. Solid-State Integr. Circuit Technol. Proc.* (2012) 5–7. doi:10.1109/ICSICT.2012.6467594.
- [97] L.S. Wu, B. Sun, H.D. Chang, W. Zhao, B.Q. Xue, X. Zhang, et al., GaSb p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with Ni/pt/au source/drain Ohmic contacts, *Chinese Phys. Lett.* 29 (2012). doi:10.1088/0256-307X/29/12/127303.

Communications

Publications

- Parola S., Vauthelin A., Martinez F., Tournet J., Kret J., Quesnel E., Rouillard Y., Tournié E., Cuminal Y., « *Investigation of antimonide-based semiconductors for high-efficiency multi-junction solar cells* », Proceedings of the 2018 WCPEC-7 (PVSC-45).
- Tournet J., Parola S., Vauthelin A., Montesdeoca Cardenes D., Martinez F., Lu Q., Cuminal Y., Carrington P.J., Décobert J., Krier A., Rouillard Y., Tournié E., « *GaSb Solar Cells for Multi-junction Solar Cell Integration on Si substrates* », Solar Energy Materials and Solar Cells 191 (2019) 444-450.
- Parola S., Vauthelin A., Tournet J., Kret J., El Hussein J., Martinez F., Rouillard Y., Tournié E., Cuminal Y., « *GaSb solar cells with a AlGaAsSb window layer and BSF for multijunction applications* », en cours de rédaction.

Présentations

- Vauthelin A., Parola S., Martinez F., Cuminal Y., « *Contacts ohmiques pour cellules solaires à base de matériaux antimoniures dans le cadre d'applications aux fortes concentrations solaires* », Journées Nationales sur l'Energie Solaire JNES, Perpignan, 2016 (Poster).
- Parola S., Vauthelin A., Giudicelli E., Martinez F., Cuminal Y., « *Interest of antimonide compounds based on multijunction cells for high concentrating photovoltaics* », 20th Sede Boqer Symposium on Solar Electricity Production, Sede Boqer (Israël), 2016 (Présentation orale).
- Vauthelin A., Parola S., Martinez F., Cuminal Y., « *Impact de la résistance série sous forte concentration solaire dans le cas de cellules antimoniures* », Journées Nationales du PhotoVoltaire JNPV, Dourdan, 2016 (Poster).
- Parola S., Vauthelin A., Martinez F., Tournet J., Kret J., Quesnel E., Rouillard Y., Tournié E., Cuminal Y., « *Investigation of antimonide-based semiconductors for high-efficiency multi-junction solar cells* », IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion WCPEC-7, Waikoloa (Hawaii), 2018 (Poster).
- Vauthelin A., Kret J., Parola S., Tournet J., Rouillard Y., Tournié E., Martinez F., Cuminal Y., « *Investigation of GaSb solar cells with an AlGaAsSb window layer for applications as a bottom subcell of 4-junction solar cells* », Journées Nationales du PhotoVoltaire JNPV, Dourdan, 2018 (Présentation orale).

Résumé

Le développement des systèmes de conversion photovoltaïques ces trente dernières années a permis des améliorations considérables en terme de coût et de performances. A ce jour, les meilleurs rendements de conversion photovoltaïques sont obtenus avec des systèmes à concentration solaire utilisant des cellules multi-jonctions (MJ) à base de matériaux semi-conducteurs III-V. Dans ce domaine, le meilleur rendement atteint à ce jour est de 46,0 % sous une concentration de 508 soleils avec une cellule à 4 jonctions issu du partenariat Soitec/Fraunhofer ISE/CEA. Cette cellule MJ est composée d'une cellule tandem accordée sur GaAs assemblée par collage moléculaire à une autre cellule tandem accordée sur InP. Bien que le rendement atteint soit élevé, les performances de la cellule sont limitées sous fortes concentrations à cause de ce collage moléculaire. Dans le domaine des fortes concentrations, le record est actuellement détenu par la société américaine Solar Junction avec un rendement de 44,0 % mesuré sur une cellule triple jonction monolithique en GaInP/GaAs/GaInNAs de 0,3 cm² pour un taux de concentration de 942 soleils (irradiance directe de 942 kW/m²). Une seconde cellule a atteint un rendement performant à une irradiance directe supérieure à 1 MW/m², il s'agit d'une cellule tandem en GaInP/GaAs de l'IES-UPM qui a atteint 32,6 % sous une concentration de 1026 soleils.

Dans le contexte précédent, les travaux présentés dans ce manuscrit visent à l'évaluation d'une nouvelle filière dans le domaine du CPV à base de semi-conducteurs III-V : la filière antimoniure (III-Sb). Les cellules que nous avons étudiées dans le cadre de cette thèse sont à base de GaSb et de l'alliage Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}, fabriquées de façon monolithique par MBE (Molecular Beam Epitaxy) sur substrat GaSb. Ce type de cellules, du fait de la très bonne complémentarité des gaps des matériaux, constitue une alternative crédible et originale aux cellules existantes pour une utilisation sous flux solaire fortement concentré.

Le travail à réaliser dans le cadre de cette thèse porte sur :

- La caractérisation électrique et optique des alliages quaternaires utilisés.
- La conception et le design des cellules.
- La réalisation et la mise au point de toutes les étapes technologiques nécessaires à la conception des cellules (photolithographie UV, gravure, métallisation, ...).
- La caractérisation électrique et optique des cellules fabriquées (I(V), TLM, réponse spectrale, ...).
- La caractérisation des cellules sous flux solaire (fortement) concentré.

Ce travail a été cofinancé par l'Université de Montpellier et le LabEx SOLSTICE.

Mots-clés : cellules multi-jonctions, matériaux antimoniures, forte concentration solaire.

Abstract

The development of photovoltaic conversion systems these past thirty years led to considerable improvements in terms of cost and performances. The best conversion efficiencies are currently obtained with solar concentration systems associated with multi-junction solar cells (MJSC) made of III-V materials. In this field, the record efficiency is of 46.0% under a 508-sun solar concentration with a 4-junction cell from Soitec/Fraunhofer ISE/CEA. This MJSC is composed of a tandem cell lattice-matched to GaAs wafer bonded to another tandem cell lattice-matched to InP. Although it reached high conversion efficiency, its performances are limited under solar concentration because of the wafer bonding. In the field of high solar concentrations, the record is held by Solar Junction with a monolithic triple junction GaInP/GaAs/GaInNAs cell of 0.3 cm² that reached an efficiency of 44.0% under 942 suns (direct irradiance of 942 kW/m²). Another high solar concentration efficiency record worth mentioning is held by IES-UPM with a tandem solar cell (GaInP/GaAs) that reached an efficiency of 32.6% under a concentration of 1026 suns.

In this context, the work presented in this manuscript aims to evaluate the potential of a new family of III-V materials for high solar concentration applications: antimonide-based materials (III-Sb). The studied cells in this thesis are made out of GaSb and the quaternary Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}, monolithically grown by MBE (Molecular Beam Epitaxy) on a GaSb substrate. These materials, thanks to the large range of available band-gaps, represent an original and well-founded alternative to existing solar cells for high solar concentration applications.

The work achieved in this thesis covers:

- The electrical and optical characterization of the quaternary materials used.
- The conception and designing of the cells.
- The production and tuning of every technological steps in order to fabricate our solar cells (UV photolithography, etching, metal deposition,...).
- The electrical and optical characterization of our fabricated solar cells (I(V), TLM, spectral response,...).
- The characterization under (high) solar concentration of our cells.

This work was cofounded by the University of Montpellier and the LabEx SOLSTICE.

Key words: multi-junction solar cells, antimonide-based materials, solar concentration.