



**HAL**  
open science

# Fabrication, caractérisation et modélisation de cellules multijonctions à base de matériaux III-Sb pour application photovoltaïque sous concentration solaire

Lucas Gavotto

► **To cite this version:**

Lucas Gavotto. Fabrication, caractérisation et modélisation de cellules multijonctions à base de matériaux III-Sb pour application photovoltaïque sous concentration solaire. Electronique. Université de Montpellier, 2023. Français. NNT : 2023UMONS066 . tel-04559161

**HAL Id: tel-04559161**

**<https://theses.hal.science/tel-04559161>**

Submitted on 25 Apr 2024

**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 Électronique

École doctorale Information, Structures et Systèmes, I2S

Unité de recherche Institut d'Électronique et des Systèmes, IES

Fabrication, caractérisation et modélisation de cellules  
multijonctions à base de matériaux III-Sb pour  
application photovoltaïque sous concentration solaire

Présentée par Lucas GAVOTTO

Le 13 décembre 2023

Sous la direction de Yvan CUMINAL

Devant le jury composé de

Philippe CHRISTOL, Professeur, IES-UM

James CONNOLLY, IR, GeePs

Philippe VOARINO, IR, CEA

Laurent THOMAS, Professeur, PROMES

Denis MENCARAGLIA, DR-CNRS, GeePs

Yvan CUMINAL, MCF, IES-UM

Stéphanie PAROLA, MCF, IES-UM

Frédéric MARTINEZ, 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 par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) au titre du programme "Investissement d'avenir" portant la référence ANR-10-LABX-22-01-SOLSTICE et ANR-11-EQPX-0016 (Equipex EXTRA).

Cette thèse a été cofinancée par l'Université de Montpellier et le LabEx SOLSTICE. La conception, fabrication, caractérisation et simulation des cellules solaires ont été réalisées à l'Institut d'Électronique et des Systèmes (IES UMR5214) à Montpellier.

---

# REMERCIEMENTS

Je souhaiterai d'abord remercier l'Université de Montpellier et l'Institut d'Électronique et des Systèmes pour m'avoir accueilli et donné les moyens de réaliser cette thèse. Je souhaiterai aussi remercier le LABEX Solstice qui, avec l'Université de Montpellier, a financé ces travaux.

Je remercie chaleureusement Yvan Cuminal, Stéphanie Parola et Frédéric Martinez qui m'ont encadré pendant ces trois années. Merci de m'avoir accordé votre confiance pour mener à bien ces travaux, de m'avoir conseillé face aux difficultés et de m'avoir partagé votre bonne humeur. Merci de m'avoir insufflé un peu de confiance en moi, et de m'avoir transmis autant de connaissances. J'ai beaucoup grandi pendant cette thèse grâce à vous, professionnellement et personnellement. J'espère qu'on restera en contact.

Je remercie aussi les membres du jury, Philippe Christol, Philippe Voarino, James Connolly, Denis Mencaraglia et Laurent Thomas, qui ont examiné mon travail et ont pris leur temps pour me faire des retours. Merci pour votre rigueur, votre bienveillance, et toutes les discussions intéressantes que nous avons pu avoir en amont de la soutenance et le jour même. Merci en particulier à Philippe Voarino de s'être autant investi dans son travail de rapporteur, et à Philippe Christol de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Vous m'avez aidé à surmonter le stress du jour de la soutenance et avez contribué à rendre ce moment mémorable.

Merci également aux membres de l'équipe que j'ai côtoyé pendant ma thèse, Rodolphe Vaillon, Bruno Sagnes et Fabien Pascal, ainsi que Paul Oublou et Basile Roux, qui m'ont aussi accompagné pendant ces trois années. Merci pour toutes les discussions qu'on a pu avoir, pour votre bonne humeur au quotidien et pour votre soutien face aux méandres de l'administration. Merci en particulier à Rodolphe pour son écoute et la justesse de ses conseils.

Merci aux membres du CTM, Frédéric Pichot, Jean-Marie Peiris et Renaud Felix, pour leur accueil en salle blanche et leur pédagogie.

Merci à tous les doctorants et chercheurs que j'ai pu rencontrer tout au long de ces trois années, ceux avec qui j'ai pu travailler comme ceux avec qui j'ai

simplement discuté. Je pense notamment à Éric Tournié et Yves Rouillard de l'équipe NanoMIR qui ont contribué à rendre cette thèse possible, à Christophe Coillot pour sa bonne humeur à chacune de nos rencontres, à Andrès, Arianne, Audrey et Oramany pour leur aide en salle blanche.

Enfin, je souhaiterais remercier tous mes proches qui m'ont accompagné depuis de nombreuses années et qui sont encore derrière moi aujourd'hui.

Merci à mes parents pour leur soutien inconditionnel pendant toutes ces années. Vous avez cru en moi depuis le début de mes études et jusqu'au bout de cette thèse, vous m'avez donné la force d'aller au bout de mes projets même dans les moments les plus difficiles, et j'espère que cette réussite honore tous les efforts que vous avez fait pour moi. Rien de tout ça n'aurait été possible sans vous, merci.

Merci à ma sœur, tu as toujours été un exemple de détermination pour moi. Tu m'as donné l'envie de faire des études et la force d'aller au bout de mes projets, et tu m'as toujours soutenu. Je suis fier de ton parcours et heureux de te savoir heureuse au quotidien aujourd'hui.

Merci à mes grands-parents, qui nous ont inondé d'amour toute notre vie. Votre fierté est la plus belle récompense à mes yeux.

Merci à toute la famille proche et élargie, aux Pinna, aux Santelli et aux Escavabaja, aux Albertini, aux Sarazin et aux Ponzio. Vous avez crû en nous et nous avez soutenu comme si on était vos propres enfants. On a partagé un nombre incalculable de bons moments ensemble, et j'espère que ça continuera longtemps.

Merci en particulier à Claire sans qui je ne me serais jamais lancé dans cette aventure, et sans qui je n'aurais sûrement pas eu la force d'aller au bout. Tu as toujours répondu présente lorsque j'avais besoin d'aide, et tes conseils m'ont été très précieux.

Merci à tous les amis de longue date, mes frères de cœur, Bastien, Pierre, César, Jérôme, Hugo, Mathias, Eddy, Valérian, Antony, Arnaud, Brandon, Jack, Donatien et Manuel, pour toutes ces années passées ensemble. Merci aussi aux amis de moins longue date, Johan, Arnaud et Cédric, même si ça commence à faire maintenant. Vous m'avez accompagné depuis tellement longtemps, peu importe la distance qui nous séparait. Votre soutien à tous m'a été très précieux pendant ces trois années.

Merci enfin à tous les amis que j'ai rencontré pendant cette thèse, Paul et Marine, Bastien et Nadine, Eléonore, Basile, Martha, Milan, Maroua, Seng Kian, Alexandre, Pankaj et Fabien. Merci pour toutes ces sorties, ces repas et ces bons moments partagés. Vous avez rendu ces trois années inoubliables. Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite et j'espère vous revoir régulièrement.

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>8</b>
1.1	Contexte de transition écologique . . . . .	8
1.2	Historique des cellules photovoltaïques . . . . .	10
1.3	Principe de fonctionnement d'une cellule PV . . . . .	12
1.4	Limite théorique de rendement d'une cellule PV . . . . .	13
1.5	Concepts hauts rendements . . . . .	15
1.5.1	La concentration solaire (CPV) . . . . .	15
1.5.2	Les cellules multijonctions (MJSCs) . . . . .	18
1.6	Présentation de la filière antimoniures (III-Sb) . . . . .	25
1.7	Travaux antérieurs . . . . .	27
1.8	Objectifs de la thèse . . . . .	28
<b>2</b>	<b>Outils et méthodes</b>	<b>30</b>
2.1	Modélisation . . . . .	30
2.1.1	Modèles de circuits électriques équivalents . . . . .	30
2.1.2	Modélisation à partir des équations de Poisson et de continuité . . . . .	34
2.1.3	Bibliothèque de paramètres matériaux pour les alliages III-Sb	36
2.2	Méthodes de caractérisation . . . . .	45
2.2.1	Mesure courant-tension I(V) . . . . .	45
2.2.2	Mesures de réponse spectrale (RS) . . . . .	47
2.3	Résumé du chapitre . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Caractérisation et simulation d'une cellule tandem AlGaAsSb/ GaSb</b>	<b>56</b>
3.1	Propriétés opto-électroniques de l'alliage $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . . .	56
3.1.1	Propriétés électroniques . . . . .	56
3.1.2	Propriétés optiques . . . . .	59
3.2	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ pour le photovoltaïque . . . . .	61
3.2.1	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ comme couche fenêtre . . . . .	61
3.2.2	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ comme zone active . . . . .	62
3.3	Contexte et travaux antérieurs . . . . .	63
3.3.1	Prédiction des performances de MJSCs antimoniures . . .	63

3.3.2	Étude d'une cellule simple jonction $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . . .	65
3.3.3	Étude d'une cellule tandem $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$ . . .	67
3.4	Croissance et fabrication des cellules tandem $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$ . . . . .	70
3.4.1	Croissance . . . . .	70
3.4.2	Fabrication . . . . .	71
3.5	Résultats expérimentaux . . . . .	74
3.5.1	Mesure de Réponse Spectrale . . . . .	74
3.5.2	Correction de la mesure de RS . . . . .	75
3.6	Modélisation TCAD . . . . .	84
3.7	Analyse détaillée de la cellule tandem . . . . .	87
3.7.1	Analyse de la structure de bande de la cellule tandem . . .	87
3.7.2	Modélisation en trois parties . . . . .	88
3.7.3	Discussion . . . . .	90
3.8	Résumé du chapitre . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Prédictions de performances réalistes de cellules tandem III-Sb</b>	<b>94</b>
4.1	Introduction . . . . .	94
4.2	Motivations . . . . .	99
4.3	Méthodologie de simulation . . . . .	99
4.4	Résultats . . . . .	104
4.4.1	Simulation de cellules simple jonction . . . . .	104
4.4.2	Comparaison avec la limite radiative . . . . .	106
4.4.3	Simulation de cellules tandem - association de cellules simple jonction . . . . .	109
4.4.4	Simulation de cellules tandem - optimisation de l'absorption dans l'ensemble de la structure . . . . .	112
4.4.5	Optimisation et simulation complète des cellules tandem .	114
4.5	Résumé du chapitre . . . . .	123
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>126</b>
	<b>A Structures de bande des cellules simple jonction antimoniures</b>	<b>130</b>
	<b>B Comparaison simulations : simulation séparée et simulation complète</b>	<b>134</b>

---

---

# CHAPITRE 1

---

## INTRODUCTION

### 1.1 Contexte de transition écologique

L'Humanité fait aujourd'hui face à une crise environnementale sans précédent, dont les conséquences sont déjà observables sur Terre. Les émissions de gaz à effet de serre (GES), la perte de biodiversité et les risques liés à la pollution de l'air, de l'eau et des sols menacent le développement à long terme de notre civilisation. Près de la moitié de la population mondiale est vulnérable aux conséquences de cette crise, les populations les plus pauvres étant en première ligne bien qu'elles soient celles qui contribuent le moins à ce dérèglement [1].

L'accumulation de preuves scientifiques démontre indéniablement l'origine anthropologique de cette crise. Les changements observés sur notre climat sont sans précédent depuis les centaines voire milliers d'années passées, et les niveaux de GES dans l'atmosphère sont au plus haut depuis au moins 2 millions d'années. Malgré les fortes ambitions annoncées par la majorité des pays, notamment après l'accord de Paris en 2015, l'écart entre les actions nécessaires et celles mises en place continue de se creuser. Les émissions de GES sont toujours en hausse, même si la croissance s'est légèrement ralentie entre 2010 et 2019 par rapport à la décennie précédente (cf. figure 1.1). Actuellement, il est peu probable que nous parvenions à limiter le réchauffement de notre planète à moins de 1.5°C en 2100 par rapport à la moyenne relevée entre 1850 et 1900 [1]. Des températures globales au-delà de +1.5°C par rapport à l'ère préindustrielle ont déjà été relevées en juillet 2023 par le programme d'observation européen Copernicus [2]. Les projections actuelles tendent plutôt vers un réchauffement moyen de 2.2°C à 3.5°C d'ici 2100 si aucun effort supplémentaire n'est fait. Limiter ce réchauffement nécessite donc la mise en place d'actions immédiates et de grande ampleur, qui doivent être supportées par les gouvernements, le monde financier, le secteur privé et la société civile [1].



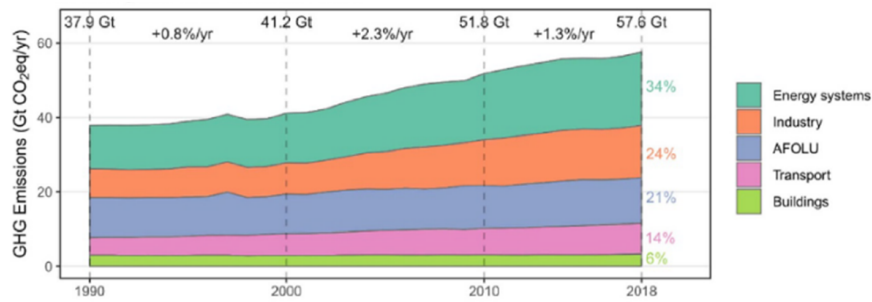


FIGURE 1.1 – Évolution des émissions de GES directes, par secteur, entre 1990 et 2018 [3]. AFOLU désigne l'ensemble des usages de la terre pour l'agriculture, la foresterie et autres (Agriculture, Forestry, and Other Land Use).

En 2019, le secteur des énergies représentait à lui seul 34 % des émissions directes de GES dans le monde (*cf.* figure 1.1). La consommation énergétique de l'Humanité devrait diminuer dans les années à venir, mais l'électrification des usages demandera d'adapter nos systèmes de génération d'énergie. Les scénarios permettant d'atteindre zéro émission nette de GES en 2050 prévoient tous l'utilisation majoritaire de sources d'énergies neutres ou à faible émission de GES. Malheureusement, les investissements dans les énergies fossiles sont encore aujourd'hui bien supérieurs à ceux pour le développement d'énergies propres. Cela est d'autant plus regrettable que ces dernières sont viables techniquement, accessibles financièrement et déjà largement acceptées par la société civile. Le déploiement d'énergies à faible émission aurait également un impact positif sur la santé, en améliorant notamment la qualité de l'air [1].

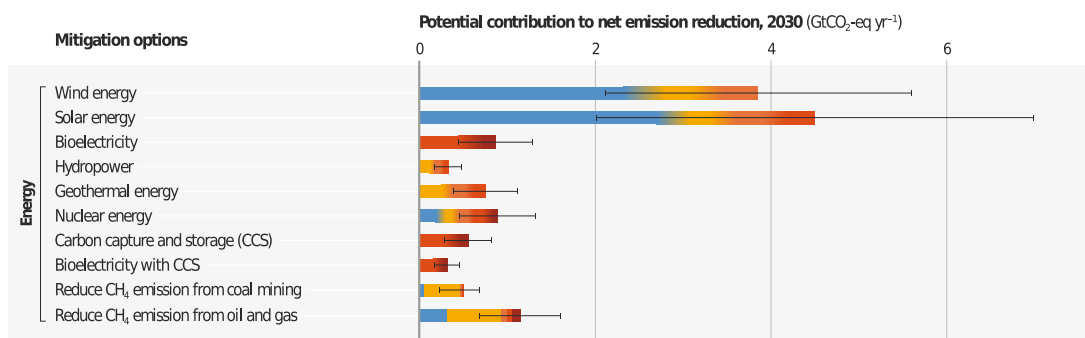


FIGURE 1.2 – Coûts évalués des réductions d'émissions de GES potentielles pour différentes technologies dans le secteur de l'énergie [1].

Les énergies solaires et éoliennes comptent parmi les leviers les plus importants permettant de réduire les émissions de GES du secteur de l'énergie à un coût abordable (*cf.* figure 1.2) [1]. Le solaire en particulier pourrait permettre de couvrir près de trente fois les besoins en énergie de l'Humanité et ce en tenant compte d'hypothèses raisonnables de rendement et d'électrification des usages prévues par les différents scénarios de développement durable [4]. Cependant, il ne représente aujourd'hui que 3.6 % de la production d'électricité dans le monde [5]. La recherche de matériaux et de techniques permettant l'élaboration de cellules photovoltaïques plus performantes et moins polluantes tout en conservant des coûts de production raisonnable est donc aujourd'hui plus que nécessaire.

## 1.2 Historique des cellules photovoltaïques

L'histoire du photovoltaïque (PV) commence en 1839 avec la découverte de l'effet photovoltaïque par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel. Près d'un siècle plus tard, en 1940, Russel Shoemaker Ohl découvre par inadvertance la jonction PN, brique fondamentale des cellules PV actuelles, sur un échantillon de Silicium (Si) [6]. Cette découverte mènera, 13 ans plus tard, à la création de la première cellule PV à base de Si par les laboratoires Bell [7]. Malgré leur coût initial élevé, les cellules PV ont rapidement trouvé leur place dans le domaine du spatial. Elles ont depuis gagné en popularité, notamment pour des applications de génération d'énergie dans des zones isolées des infrastructures de transport d'électricité, ou pour l'alimentation de petits objets du quotidien [6].

Plus récemment, face au dérèglement climatique, le PV s'est imposé comme un élément clé pour répondre à une demande croissante en électricité tout en maîtrisant l'impact environnemental de l'Humanité [1, 5, 8, 9]. En 2020, environ 1000 TWh d'électricité ont été produit par du PV, ce qui représente 3.6 % de la production d'électricité mondiale. Cependant, dans l'objectif de réduire les émissions nettes de GES à zéro d'ici 2050, la production d'électricité d'origine PV devrait être multipliée par sept d'ici 2030 [5]. Il existe aujourd'hui de nombreuses technologies de cellules PV. La figure 1.3 présente l'évolution des meilleurs rendements reportés dans la littérature pour les technologies existantes entre 1975 et 2022.

Les cellules PV réalisées à partir de Si, dites de *1re génération*, représentaient en 2020 95 % du marché du PV [5]. Leur coût a été divisé par 10 sur les 10 dernières années, notamment grâce à l'augmentation de leur volume de production [10, 11]. Actuellement, les modules utilisant des cellules PERC (*Passivated Emitter and Rear Cells*) sont prédominants, avec 75 % des parts de marché [5]. Le rendement de ces modules varie entre 21 % et 23 %, pour un prix moyen de 0.25 \$/W<sub>C</sub> [12]. Il est cependant nécessaire de réduire d'avantage les coûts pour permettre au PV de prendre une place plus importante dans le mix énergétique [4, 5]. Après l'augmentation du volume de production, l'augmentation du rendement constitue un des principaux leviers permettant de réduire le coût de l'énergie produite. Cependant, le Si étant une technologie mature, les rendements obtenus progressent désormais très lentement [4].

Dans la perspective de réaliser des cellules PV plus accessibles, la réduction de la quantité de matériaux utilisée et la possibilité de les fabriquer sur de plus grandes surfaces représentent également des leviers intéressants [13]. Une seconde génération de cellules, dites "*Couches minces*", a émergé sur la base de ces principes. Cependant, ces dernières n'ont pas réussi à s'imposer face au Si sur le marché du PV. Les couches minces les plus développées, comme CdTe (Cadmium Tellure) ou CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium), ont des prix moyens de 0.28 \$/W<sub>C</sub> et 0.48 \$/W<sub>C</sub> respectivement [12]. De ce fait, ces cellules sont essentiellement utilisées sur des supports flexibles ou pour l'intégration aux bâtiments [4].

# Best Research-Cell Efficiencies

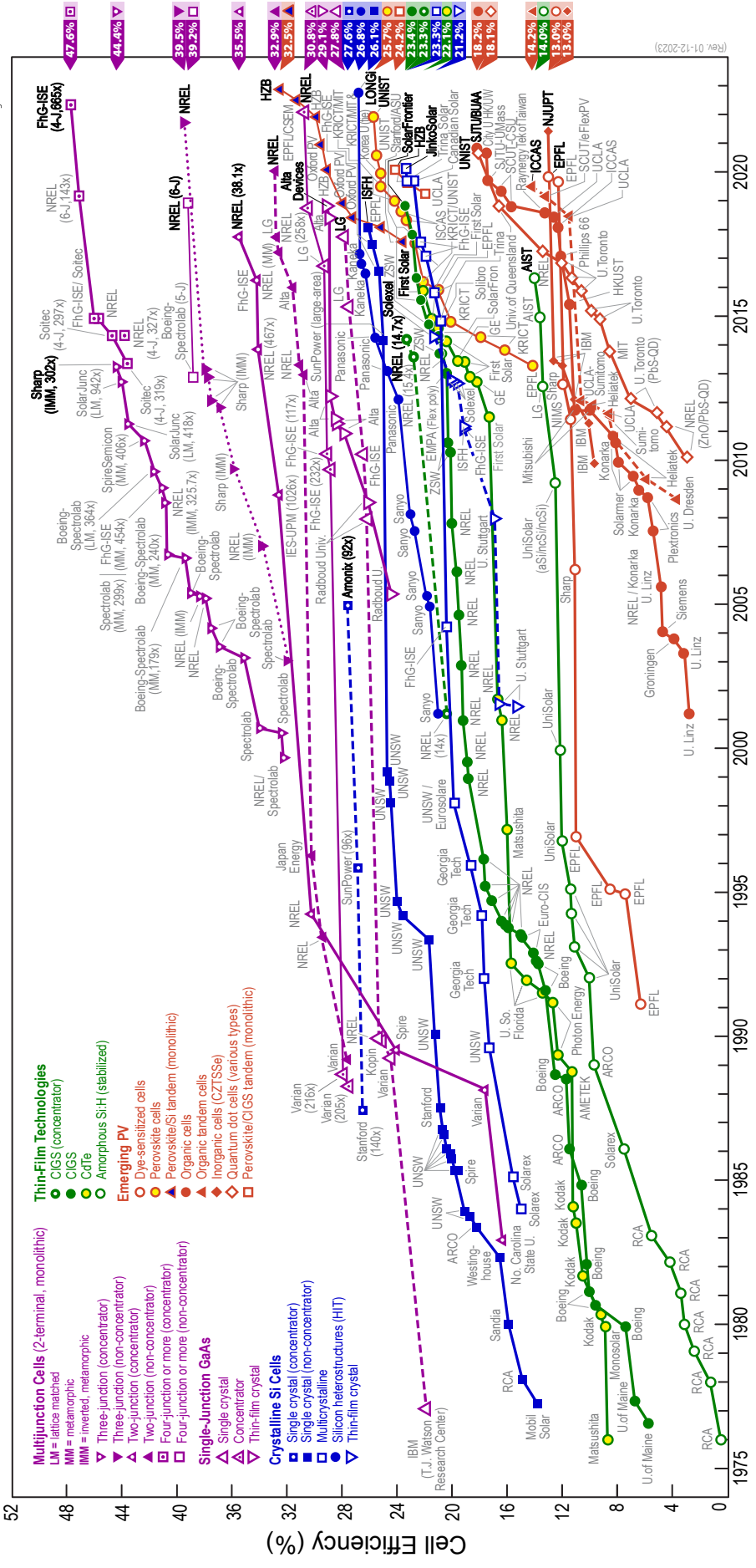


FIGURE 1.3 – Évolution du rendement des meilleures cellules photovoltaïques expérimentales pour les différentes technologies, de 1975 à 2022 [14].

Cependant, la recherche de cellules PV à hauts rendements a continué, alimentée par la perspective de réduire les coûts globaux des systèmes PV. En effet, réduire la quantité de cellules nécessaires pour collecter une quantité d'énergie donnée permettrait également de réduire la quantité de structures de fixation, câbles et autres équipements nécessaires à réaliser la centrale PV, qui représentent près de 50 % du coût des installations. [4, 10]. Cela implique également une utilisation moindre de matériaux et d'espace pour générer une quantité d'énergie donnée, ce qui présente des avantages d'un point de vue environnemental [10]. La recherche sur le PV est donc toujours en quête de matériaux et de solutions technologiques pour augmenter le rendement des cellules PV, tout en cherchant à minimiser le coût final de l'énergie produite.

À l'heure actuelle, le plus haut rendement obtenu avec une cellule PV est de 47.6 % [15]. Ce rendement record a été obtenu avec une cellule multijonction (MJSC) à 4 jonctions en  $Ga_{0.51}In_{0.49}P/Al_{0.03}Ga_{0.97}As//Ga_{0.15}In_{0.85}As_{0.65}P_{0.35}/Ga_{0.47}In_{0.53}As$ , sous une concentration de 665 Soleils. Le prix de ces approches reste cependant trop élevé pour le marché du PV terrestre. Les cellules triple jonction commercialisées par Spectrolab ont par exemple un coût de 77 \$/W<sub>C</sub> [12], et restent donc essentiellement dédiées aux applications spatiales. Ce coût élevé est en grande partie lié au coût des matériaux et aux procédés complexes utilisés pour leur fabrication. Au-delà de l'augmentation de l'échelle de production, certaines pistes sont déjà explorées pour diminuer leur coût, comme la réutilisation des substrats ou l'évolution des procédés de croissance [10, 12].

La suite de ce manuscrit sera focalisée sur les MJSCs. Le principe général de fonctionnement des cellules PV, ainsi que leurs limitations, sont abordés dans les sections suivantes. Le principe de fonctionnement des MJSCs ainsi que la concentration solaire seront ensuite présentés.

### 1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule PV

Le principe de fonctionnement d'une cellule PV inorganique est illustré sur la figure 1.4. La zone active de la cellule est constituée d'une jonction PN : deux couches de matériaux semi-conducteurs (SC) dopées positivement (P) pour l'une, ici l'émetteur, et négativement (N) pour l'autre, ici la base, sont mises en contact direct. La mise à l'équilibre du système crée à l'interface entre ces deux couches une zone de charge d'espace (ZCE) où règne un fort champ électrique.

Pour qu'un photon soit absorbé par le SC, son énergie  $E_{PH}$  doit être supérieure à  $E_g$ , l'énergie de gap du matériau utilisé pour la zone active. Lors de l'absorption d'un photon, une paire électron-trou est créée (1 sur la figure 1.4) : l'énergie portée par le photon est transmise à un électron de la bande de valence, qui se retrouve excité sur la bande de conduction, laissant derrière lui un trou qui peut être décrit comme une charge positive libre. Si cette paire électron-trou est générée dans la ZCE, le champ électrique chasse les électrons et trous vers la zone où ils sont majoritaires, respectivement les zones N et P. Si cette paire est générée dans les zones P ou N, les porteurs minoritaires (*i.e.*, électrons dans P et trous dans N) peuvent diffuser jusqu'à la ZCE où le champ

électrique va les emporter jusqu'à la zone où ils sont majoritaires. Si les porteurs ne parviennent pas à diffuser jusqu'à la ZCE, ils se recombinent entre eux selon différents mécanismes. Enfin, les porteurs de charge majoritaires (*i.e.*, électrons dans N et trous dans P) sont collectés par le contact, de préférence ohmique, permettant ainsi leur extraction du matériau et leur mise en circulation dans le circuit électrique extérieur (2 sur la figure 1.4).

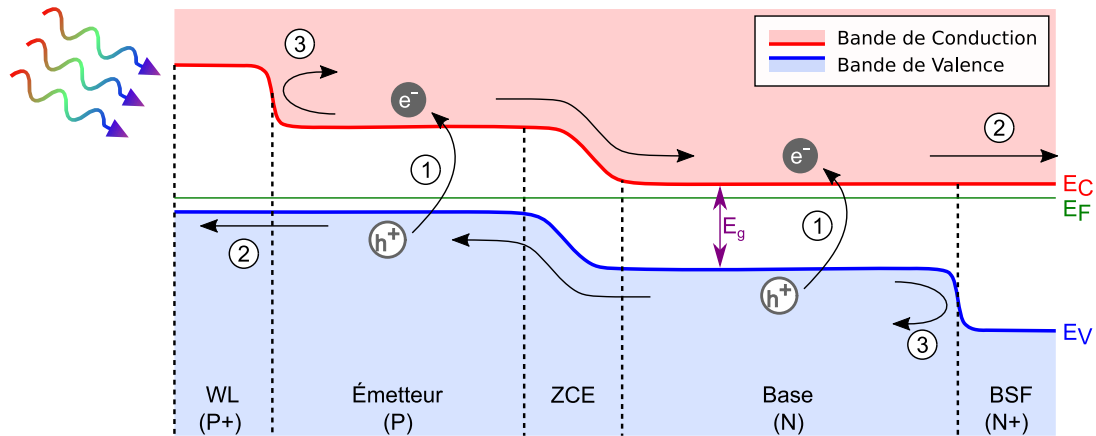


FIGURE 1.4 – Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque : (1) Génération d'une paire électron-trou. (2) Collection des porteurs majoritaires. (3) Redirection des porteurs minoritaires par les barrières de potentiel.  $e^-$  désigne les électrons,  $h^+$  désigne les trous.

Les porteurs minoritaires, au contraire, ne doivent pas diffuser jusqu'aux contacts où ils se recombineraient avec les porteurs majoritaires, empêchant ainsi leur mise en circulation dans le circuit extérieur. Des discontinuités sont donc introduites sur les bandes de porteurs minoritaires à l'aide de couches barrières, appelées communément *window layer* (WL) et *back surface field* (BSF), et situées respectivement avant l'émetteur et après la base comme illustré figure 1.4. Celles-ci sont généralement constituées de matériaux ayant une énergie de gap supérieure à celle de la zone active. Pour créer une discontinuité sur la bande de conduction ou de valence, l'affinité électronique du matériau de la couche barrière doit être respectivement inférieure ou supérieure à celle du matériau utilisé pour la couche active. De plus, ces couches barrières sont généralement plus dopées que les couches actives, ce qui empêche la circulation des porteurs minoritaires vers le contact (3 sur la figure 1.4), tout en permettant celle des porteurs majoritaires.

## 1.4 Limite théorique de rendement d'une cellule PV

En 1961, William Shockley et Hans J. Queisser ont établi la limite thermodynamique de conversion d'une cellule photovoltaïque grâce à une approche de *Detailed Balance* (DB), aujourd'hui couramment désignée comme limite de Shockley-Queisser ou limite radiative [16]. Pour cette approche, on considère que tout photon d'énergie  $E_{PH} \geq E_g$  est absorbé par le matériau

et donne lieu à la création d'une paire électron-trou. L'énergie excédentaire  $E_{PH} - E_g$  apportée par le photon est rapidement (entre 0.1 et 10ps) dissipée sous forme de chaleur dans le réseau cristallin [17], on parle alors de perte par thermalisation. Les photons d'énergie  $E_{PH} < E_g$  ne sont pas absorbés par le matériau, leur énergie est perdue par transparence. Ces deux mécanismes sont illustrés sur la figure 1.5.

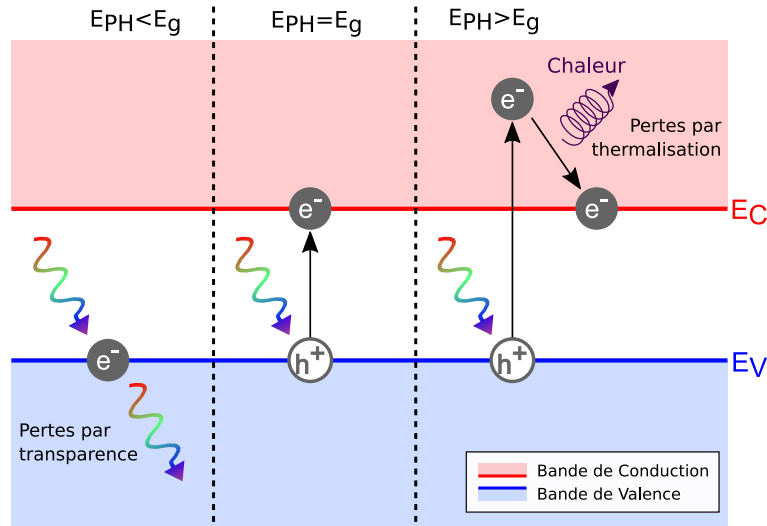


FIGURE 1.5 – Illustration des pertes par transparence et thermalisation dans un matériau semiconducteur.

Les paires électron-trou qui ne se recombinent pas sont toutes collectées au niveau des contacts. Le seul mécanisme de recombinaison pris en compte dans cette approche est la recombinaison radiative. Celle-ci donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie  $E_{PH} = E_g$  vers l'environnement, ou dans de rares cas réabsorbé par le matériau. Cette seconde option est favorisée dans certains matériaux à gap direct comme GaAs. Enfin, aucune perte résistive n'est considérée dans cette approche, ces dernières étant dépendantes de procédés technologiques externes au matériau.

Cette approche a permis de calculer le rendement maximal qu'il est possible d'obtenir avec une cellule photovoltaïque dans un cas idéal en fonction de son énergie de gap  $E_g$ . La figure 1.6 présente la limite radiative calculée pour des énergies de gap comprises entre 0.5 eV et 2 eV, sous un spectre AM1.5G. Cette courbe atteint son maximum pour  $E_g = 1.34$  eV, avec un rendement de 33.7 %. Les lignes grises désignent de haut en bas 75 % et 50 % de la limite radiative. Les meilleurs rendements obtenus avec les technologies existantes sont également indiqués sur la figure 1.6 [4].

Parmi les cellules PV existantes, seules celles fabriquées à partir de Si cristallin (c-Si), GaAs et GaInP ont atteint des rendements supérieurs à 75% du rendement prédit par la limite radiative pour leurs énergies de gap respectives. Cependant, ces technologies progressent à un rythme lent ( $< 0.1 \%$   $_{abs}/an$  pour le c-Si [4]), et leur marge de progression semble limitée au vu de leur proximité avec la limite radiative. Pour augmenter les rendements, il devient donc nécessaire de trouver

de nouvelles approches permettant de s'affranchir des limitations des cellules PV simple jonction.

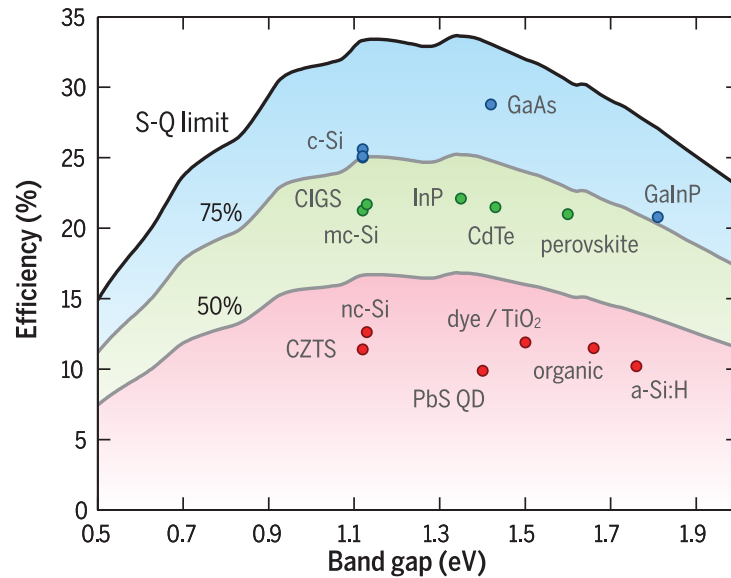


FIGURE 1.6 – Limite radiative (*S-Q limit* sur la figure) et rendements atteints par les principales technologies de cellules PV [4]. Les lignes pleines désignent, en partant du haut, 100 %, 75 % et 50 % de la limite radiative respectivement.

## 1.5 Concepts hauts rendements

### 1.5.1 La concentration solaire (CPV)

Une première solution permettant d'augmenter le rendement d'une cellule photovoltaïque consiste à concentrer la lumière sur sa surface à l'aide d'un système optique, comme illustré sur la figure 1.7. Cela permet d'augmenter la quantité d'énergie incidente sur la cellule d'un facteur  $X$ , appelé *facteur de concentration*.

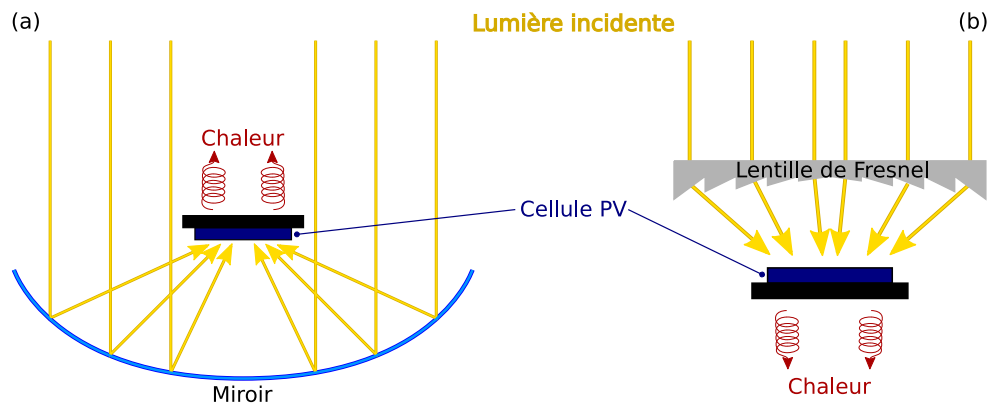


FIGURE 1.7 – Schéma de principe d'un système de concentration solaire utilisant un miroir (a) ou une lentille (b).

Ce facteur est défini comme le ratio entre la puissance incidente sur la cellule à 1 Soleil ( $P_{in}^{1Soleil} = 1000 \text{ W/m}^2$ ) et sous concentration ( $P_{in}^X$ ) :

$$X = \frac{P_{in}^X}{P_{in}^{1Soleil}} \quad (1.1)$$

Sous concentration solaire, le courant de court-circuit  $I_{CC}$  et la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  de la cellule sont augmentés par l'augmentation du nombre de porteurs de charge photogénérés. Si  $I_{CC}$  varie linéairement avec  $X$ , on obtient l'équation suivante [18] :

$$I_{CC}(X) = X \cdot I_{CC}(1) \quad (1.2)$$

Cette hypothèse n'est pas correcte dans tous les cas, mais l'évolution du  $I_{CC}$  des cellules Si simple jonction actuelles en fonction de  $X$  est proche d'une variation linéaire pour des facteurs de concentration  $X < 200$  [18]. À partir de l'équation (1.2), on obtient pour  $V_{CO}$  :

$$V_{CO}(X) = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left( \frac{X \cdot I_{CC}(1)}{I_0} + 1 \right) \quad (1.3)$$

avec  $I_0$  le courant de saturation de la cellule,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température de la cellule et  $q$  la charge élémentaire

Dans une cellule PV optimisée, la valeur  $I_0$  est négligeable devant celle de  $I_{CC}$ . Cette considération nous permet de simplifier l'équation précédente :

$$V_{CO}(X) = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left( \frac{X \cdot I_{CC}(1)}{I_0} \right) = V_{CO}(1) + \frac{k_B T}{q} \cdot \ln(X) \quad (1.4)$$

avec  $I_{CC}(1)$  et  $V_{CO}(1)$  les valeurs de  $I_{CC}$  et  $V_{CO}$  obtenues sous une illumination de 1 Soleil.

L'évolution du rendement  $\eta$  de la cellule PV en fonction de  $X$  peut être déterminé à partir de ces deux équations. En considérant que le facteur de forme ( $FF$ ) ne varie pas avec la concentration, et en négligeant les pertes résistives, on trouve :

$$\eta(X) = \eta(1) \cdot \left( 1 + \frac{k_B T}{q} \cdot \frac{\ln(X)}{V_{CO}(1)} \right) \quad (1.5)$$

avec  $\eta(1)$  le rendement de la cellule sous 1 Soleil.

La concentration solaire présente donc de multiples avantages. D'une part, le rendement de la cellule augmente, ce qui permet d'extraire une quantité d'énergie plus importante de la lumière incidente. D'autre part, la quantité d'énergie incidente sur une unité de surface est plus importante, permettant de réduire la quantité de matériaux semi-conducteurs nécessaires pour collecter une quantité d'énergie donnée. Malgré l'augmentation du coût du système dû à l'utilisation de traqueurs solaires et d'optiques pour la concentration, cette approche pourrait à long terme permettre de produire de l'énergie à un coût similaire à celui des centrales PV actuelles, tout en réduisant le temps de retour énergétique des



installations [19]. Cependant, augmenter le courant qui circule dans la cellule augmente également les pertes par effet Joule, liées à sa résistance série  $R_{serie}$ . Ces pertes augmentent donc avec le carré de X, comme le montre l'équation 1.6 :

$$\begin{aligned} L(X) &= R_{serie} \cdot I_{CC}(X)^2 \\ &= R_{serie} \cdot I_{CC}(1)^2 X^2 \\ &= L(1) \cdot X^2 \end{aligned} \quad (1.6)$$

avec  $L(X)$  les pertes sous un facteur de concentration X, et  $L(1)$  les pertes sous 1 Soleil.

Il est donc possible de calculer pour une cellule PV le facteur de concentration optimal  $X_{opt}$ , pour lequel le rendement de la cellule sera maximal. Dans le cas d'une cellule dont le courant d'obscurité est décrit par une exponentielle unique on obtient [18] :

$$X_{opt} = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{q} \cdot \frac{1}{I_{CC}(1) \cdot R_{serie}} \quad (1.7)$$

avec n le facteur d'idéalité de l'exponentielle décrivant le courant d'obscurité.

La concentration optimale  $X_{opt}$  est donc inversement proportionnelle à  $I_{CC}(1)$  et  $R_{serie}$ . Pour pouvoir travailler sous de fortes concentrations, il est donc nécessaire de diminuer au maximum la valeur de  $R_{serie}$ , et de travailler avec des cellules PV atteignant de hauts rendements pour de faibles valeurs de  $I_{CC}(1)$ .

Par ailleurs, le fonctionnement sous concentration solaire implique de fortes contraintes thermiques sur la cellule PV. Il est donc nécessaire d'implémenter un système de refroidissement, actif ou passif, permettant de maintenir la cellule dans des conditions de température propices à son bon fonctionnement [20]. Certaines solutions d'hybridation ont été proposées pour tirer parti de ces températures élevées. L'utilisation d'une turbine pour générer de l'électricité à partir de la chaleur émise par la cellule PV a été étudiée par J. Zeitouny et al. dans [21]. Dans des conditions de fonctionnement optimales, ce système hybride devrait permettre d'extraire autant d'énergie du système photovoltaïque que de la turbine, augmentant le rendement énergétique global du système à presque 60 %. De plus, la chaleur étant plus simple à stocker que l'électricité, ce type de solution pourrait permettre de compenser en partie l'intermittence des systèmes PV. Cependant, la viabilité économique de cette approche reste encore à démontrer [21].

Enfin, l'utilisation d'optiques pour la concentration de la lumière permet seulement d'utiliser la partie directe du spectre solaire et non l'ensemble du spectre AM1.5G. Les applications de CPV sont donc limitées à la conversion du spectre AM1.5D (900 W/m<sup>2</sup> [19]). Il est alors nécessaire d'utiliser un système de *tracking* permettant de suivre le Soleil au long de la journée, ce qui augmente les coûts du système PV. Cela permet cependant une production d'énergie plus importante et plus stable au cours de la journée [19]. De plus, les optiques elles-mêmes induisent une modification du spectre incident sur la cellule PV, nécessitant d'adapter la cellule au système de concentration utilisé [20].

## 1.5.2 Les cellules multijonctions (MJSCs)

### Principe de fonctionnement des MJSCs

Une seconde approche permettant d'obtenir des rendements supérieurs à limite radiative pour une cellule simple jonction réside dans les cellules de 3<sup>ème</sup> génération. Contrairement au CPV, le gain de rendement est ici obtenu à l'aide d'une structure de cellule PV plus élaborée permettant de réduire la proportion de pertes par transparence et thermalisation, et non à l'aide d'un système externe.

On distingue principalement trois grandes familles parmi les cellules de 3<sup>ème</sup> génération : les cellules à porteurs chauds, les MJSCs, et les cellules à boîtes quantiques. Les cellules à porteurs chauds reposent sur l'idée qu'il est possible d'extraire les porteurs de charge avant leur thermalisation, permettant ainsi d'éviter de perdre l'énergie qui est normalement dissipée par ce processus. Les cellules à boîtes quantiques, plus communément appelées « *Quantum Dots* », ainsi que les MJSCs évoquées précédemment, reposent sur l'association de matériaux avec des énergies de gap différentes, permettant d'étendre la part du spectre solaire qui peut être convertie en électricité et réduisant ainsi l'énergie perdue par transparence et thermalisation. La table 1.1 résume, pour ces 3 technologies, le rendement potentiel qui peut être atteint ainsi que le meilleur rendement atteint en pratique [10].

	Rendement potentiel	Rendement maximum atteint
Porteurs chauds	68 %	11.1 % [22]
Boîtes quantiques	48 %	18.7 % [23]
Cellules multijonctions	68 %	47.6 % [15]

TABLE 1.1 – État de l'art des cellules photovoltaïques de 3<sup>ème</sup> génération (mis à jour depuis [10])

Parmi les cellules de 3<sup>ème</sup> génération présentées ici, seules les MJSCs ont permis d'obtenir en pratique des rendements supérieurs à la limite radiative des cellules simple jonction. Ces dernières reposent sur la mise en série, d'un point de vue optique et bien souvent électrique, de plusieurs jonctions PN. La figure 1.8 présente la comparaison entre le spectre converti par une cellule simple jonction avec  $E_g = 1.2$  eV (figure 1.8.a) et une cellule triple jonction avec  $E_{g,top} = 1.5$  eV,  $E_{g,mid} = 1.2$  eV et  $E_{g,bot} = 0.7$  eV (fig. 1.8.b).

L'ajout d'une jonction « Top » à grand gap au-dessus de la cellule « Middle » (Mid) permet une conversion plus efficace des photons d'énergie  $E_{PH} > 1.5$  eV. Cela permet donc de réduire les pertes par thermalisation dans la cellule. De plus, l'ajout d'une jonction « Bottom » (Bot) à petit gap après la cellule initiale sur le chemin optique permet d'absorber les photons dont l'énergie est comprise entre 0.7 eV et 1.5 eV, réduisant ainsi les pertes par transparence. Ainsi, comme la figure 1.8.b le montre, la part du spectre solaire converti est augmentée, ce qui permet d'atteindre des rendements supérieurs à ceux prédits par la limite radiative pour une simple jonction.

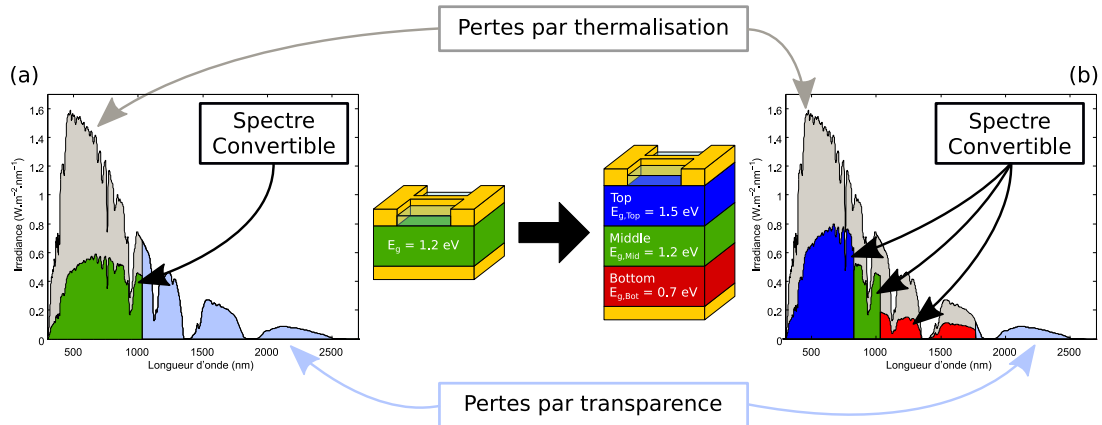


FIGURE 1.8 – Part du spectre solaire convertible par : (a) une cellule simple jonction avec  $E_g=1.2$  eV, (b) une cellule multijonction avec  $E_{g,top}=1.5$  eV,  $E_{g,mid}=1.2$  eV et  $E_{g,bot}=0.7$  eV.

La même approche que celle utilisée par W. Shockley et H. J. Queisser peut être appliquée dans le cas de MJSCs, à la différence que les photons sont absorbés dans plusieurs jonctions d'énergies de gap différentes. L'absorption d'un photon génère une paire électron-trou dans le matériau. Les porteurs photogénérés peuvent se recombiner en émettant un photon ou être séparés par la ZCE et transportés à travers l'empilement de couches jusqu'à atteindre les contacts où ils seront collectés. De plus, les jonctions étant généralement associées en série d'un point de vue électrique également, le courant produit par l'ensemble des cellules sera limité par celle produisant le courant le plus faible. Une règle s'ajoute donc pour le design de MJSCs : les jonctions doivent générer la même valeur de  $I_{CC}$ , on parle d'*accord des courants*.

Ce calcul a été réalisé pour la première fois par C. H. Henry en 1980 [24]. Il a permis de calculer d'une part le rendement maximal qu'il était possible d'obtenir avec une MJSC en fonction du nombre de jonctions qui la constituent. D'autre part, en tenant compte de la contrainte d'accord des courants, il a été possible de déterminer les valeurs de  $E_g$  optimales en fonction du nombre de jonctions dans la cellule. Ces résultats sont présentés sur la figure 1.9.

La figure 1.9 montre que les énergies de gap nécessaires à la réalisation de MJSCs comprenant jusqu'à 6 jonctions sont comprises entre 0.5 eV et 2.5 eV. Elle montre également que le rendement de la MJSC augmente avec le nombre de jonctions qui la composent, et tend vers un maximum de 72 % sous 1000 Soleils pour une infinité de jonctions [24].

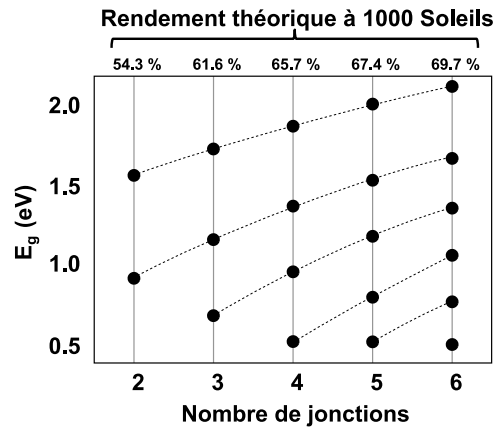


FIGURE 1.9 – Energies de gap optimales en fonction du nombre de jonctions pour une MJSC. Les rendements théoriques sous 1000 Soleils de chaque cellule sont indiqués en haut de la figure. (adapté depuis [25]).

### Etat de l'art et différentes approches

Pour réaliser des cellules multijonctions, plusieurs approches ont été proposées. L'approche la plus simple consiste à séparer le spectre incident à l'aide d'un système optique, et rediriger chaque bande spectrale vers la cellule PV chargée de l'absorber (cf. figure 1.10). Cette approche a permis d'atteindre un rendement de 42.7 % sous 20 Soleils à l'aide de 5 jonctions GaInP(1.84 eV)/GaAs(1.43 eV)/Si(1.12 eV)/GaInAsP(0.95 eV)/GaInAs(0.7 eV). Elle permet également de contacter individuellement les sous-cellules, et ainsi de s'affranchir de la contrainte d'accord de courants. Cette méthode est cependant limitée par le système optique servant à séparer la lumière, qui est à l'origine de pertes optiques et empêche d'atteindre de très hautes concentrations [26].

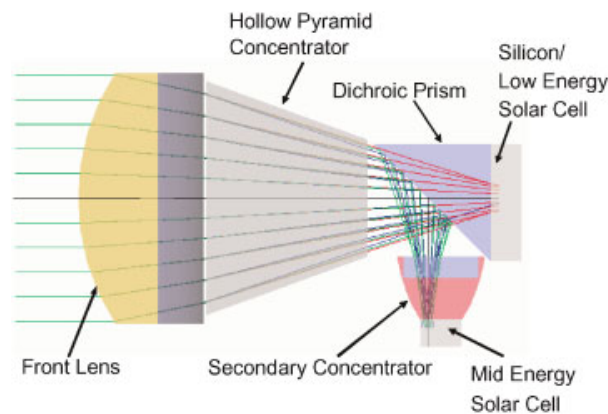


FIGURE 1.10 – Illustration du fonctionnement d'une MJSC par séparation du spectre solaire [26].

La seconde approche consiste à intégrer des matériaux épitaxiés sur différents substrats au sein d'une même structure, désignée en anglais *heterogeneous integration*. Les jonctions peuvent ensuite être empilées mécaniquement (cf. figure 1.11.a) [27] ou collées ensemble par *wafer bonding* (cf. figure 1.11.b) [28], permettant leur association en série d'un point de vue optique sans utiliser de système optique dédié. Dans le premier cas, il est possible d'intercaler entre chaque cellule des couches conductrices, et donc de contacter individuellement chacune des jonctions, permettant aussi de s'affranchir des contraintes d'accords de courants. Cette approche nécessite cependant un alignement parfait des cellules pour éviter un surplus de pertes par ombrage causé par les grilles de contact des cellules supérieures, ce qui représente un défi technique actuellement. Dans le second cas, les cellules sont également associées en série d'un point de vue électrique. Dans ce cas, l'interface qui permet de coller les cellules entre elles doit être conductrice et transparente pour permettre aux porteurs de charge d'être transportés à travers l'ensemble de la structure jusqu'aux contacts, tout en permettant à la lumière d'atteindre les jonctions inférieures.

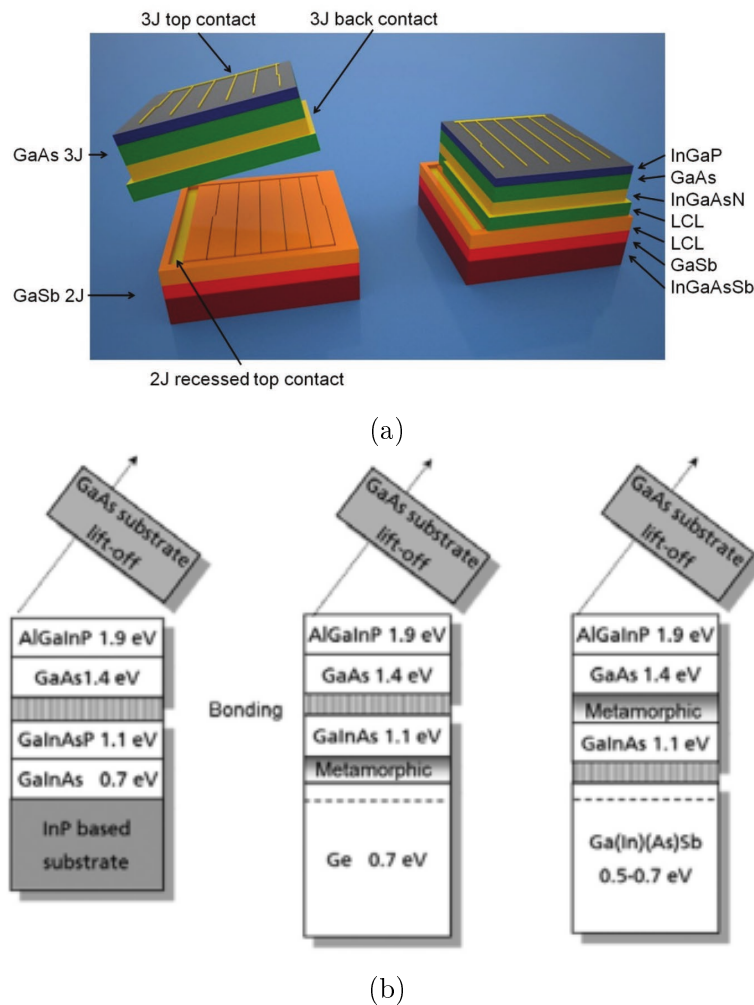


FIGURE 1.11 – Illustration du fonctionnement d'une MJSC par empilement mécanique (a) [27] et *wafer bonding* (b) [28].

Enfin, il est possible de réaliser la croissance de l'ensemble des jonctions de la structure à partir du même substrat, on parle alors de croissance *monolithique*. Pour éviter la formation de défauts cristallins qui pourraient altérer les propriétés électroniques du matériau, cette approche requiert l'utilisation de matériaux présentant un faible désaccord de maille entre eux. De plus, il est dans ce cas impossible de collecter les porteurs de charge à l'interface entre 2 sous-cellules, le dispositif ne disposant que de 2 terminaux (2T) en face avant et en face arrière. Les sous-cellules sont donc interconnectées par des jonctions tunnel (JT), qui permettent aux porteurs de charge photogénérés de circuler dans l'empilement en passant au travers des barrières de potentiel.

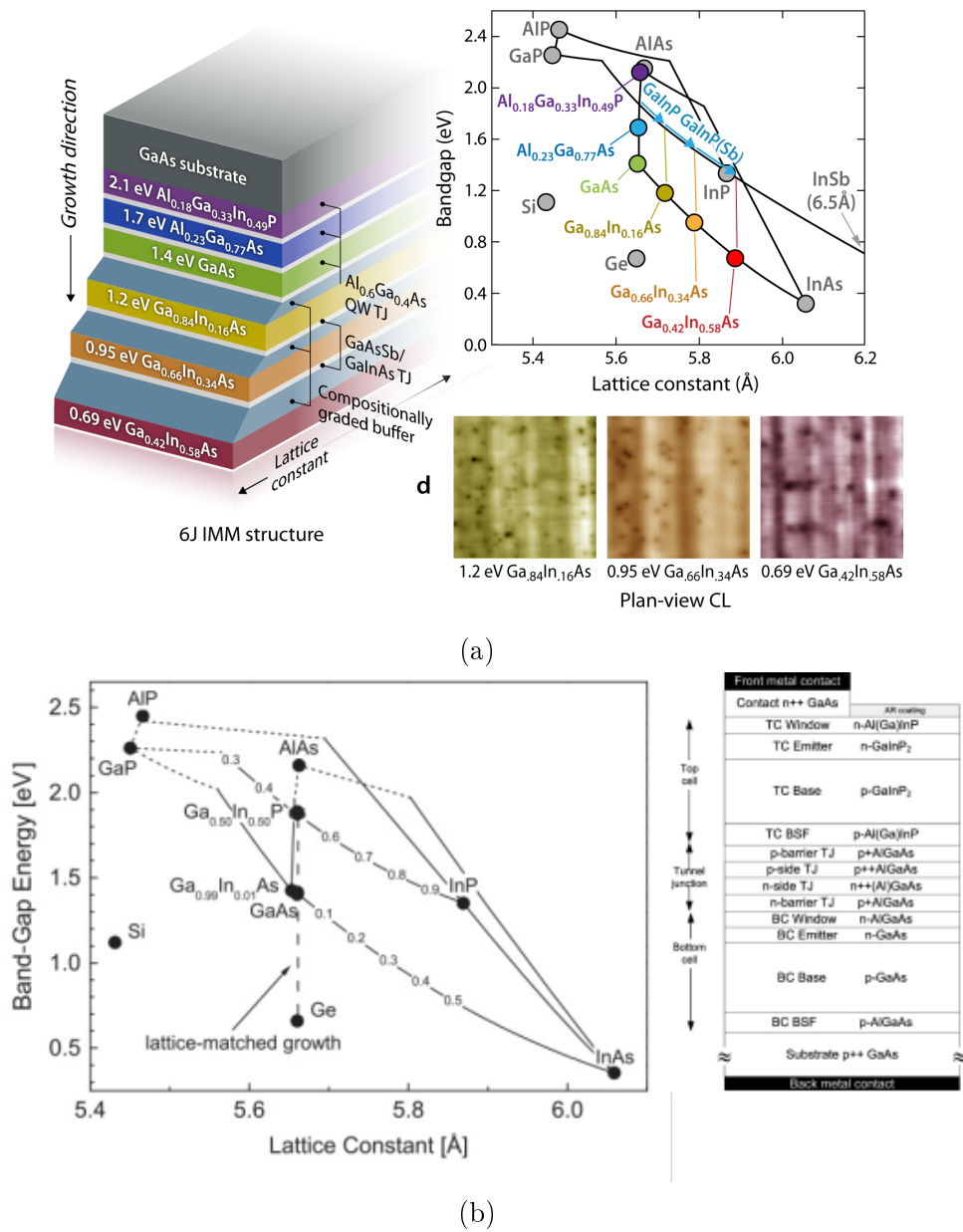


FIGURE 1.12 – Illustration du fonctionnement d'une MJSC par croissance monolithique métamorphique (a) [29] et croissance monolithique accordée (b) [30, 31].

Cette croissance peut être *métamorphique* (cf. figure 1.12.a) : les différents matériaux utilisés n'ont pas le même paramètre de maille et l'introduction de couches dites *buffer* entre les jonctions est nécessaire pour éviter l'apparition de défauts cristallins pouvant dégrader fortement les performances de la cellule. Cette méthode a cependant comme avantage de permettre un choix très large de matériaux. Elle a notamment permis la création d'une cellule à 6 jonctions (6J) en AlGaInP(2.1 eV)/AlGaAs(1.7 eV)/GaAs(1.4 eV)/GaInAs(1.2 eV)/GaInAs(0.95 eV)/GaInAs(0.69 eV), dont le rendement dépasse 47 % sous 143 Soleils AM1.5D. Cependant, les performances de cette cellule sous concentration sont limitées par sa  $R_{serie}$ . L'auteur prédit que des rendements supérieurs à 50 % pourraient être atteints pour de plus hautes concentrations avec une valeur de  $R_{serie}$  plus faible. [29].

On peut également faire le choix d'utiliser des matériaux ayant tous le même paramètre de maille. On parle alors de croissance *monolithique accordée* ou *isomorphique* (cf. figure 1.12.b) [30, 32]. Le choix des matériaux est ici plus restreint, puisqu'il faut conserver le même paramètre de maille que le substrat tout au long de la structure en plus de devoir associer les énergies de gap permettant d'assurer une bonne conversion du spectre solaire. Cependant, cette méthode de croissance permet l'utilisation de procédés standards, ne nécessitant pas d'étapes complexes comme le collage de wafers, et s'affranchit de la croissance de couches buffer relativement épaisses par rapport au reste des couches actives de la structure. Elle pourrait ainsi permettre la croissance de MJSCs à un coût inférieur à celui des autres approches présentées dans cette section. [32]. Elle pourrait également permettre d'atteindre des plus hautes concentrations solaires, comme le suggère la cellule tandem GaInP/GaAs présentée par I. García et al. dans [30], qui conserve un rendement supérieur à 30 % pour des concentrations allant jusqu'à 3500 Soleils.

Jusqu'à récemment, les MJSCs étaient essentiellement réalisées à partir de matériaux III-V, alliages entre des éléments des colonnes III et V du tableau périodique des éléments [33]. Malgré leurs coûts élevés, ces matériaux offrent la flexibilité nécessaire pour réaliser plusieurs jonctions PN de gaps différents et leurs propriétés opto-électroniques sont propices à la réalisation de cellules PV [10]. Le GaAs est le matériau semi-conducteur III-V ayant permis d'atteindre le plus haut rendement en tant que simple jonction (29.1 % [33]). Il est également à la base de la plupart des MJSCs [33].

Plus récemment, le choix des matériaux pour la réalisation de MJSCs a été largement étendu. Des MJSCs ont par exemple émergé sur substrat Si, permettant de réduire les coûts de fabrication [34]. L'utilisation de Pérovskites se démocratise aussi pour la réalisation de jonctions à grand gap, ces matériaux étant simples à déposer et proposant de bons rendements. Cette nouvelle génération de MJSCs, faisant le choix de réduire au maximum les coûts de fabrication, présente un fort potentiel comme le démontrent les rendements atteints avec par exemple les cellules tandem Pérovskites/Si (29.8 %) [33]. Dans ce dernier cas, aucune contrainte de paramètre de maille n'est à considérer.

Comme pour les cellules simple jonction, il est possible de comparer les performances atteintes en pratique par les MJSCs à leur limite théorique. La figure 1.13 présente les rendements théoriques des MJSCs en fonction du nombre de jonctions et de leur efficacité radiative externe (External Radiative Efficiency, ERE). L'ERE représente la proportion de recombinaison radiative ayant lieu dans la cellule, en pourcentage. Une ERE de 100 % indique que l'ensemble des recombinaisons ayant lieu dans la cellule sont radiatives, donc que son comportement est idéal. Un ERE inférieur à 100 % indique que certains mécanismes de recombinaison non-radiatives (Auger ou Shockley-Read-Hall (SRH)) ont lieu dans le dispositif. Les meilleurs rendements obtenus avec des MJSCs expérimentales sont également indiquées sur la figure, permettant de situer l'état de l'art par rapport à la théorie [10].

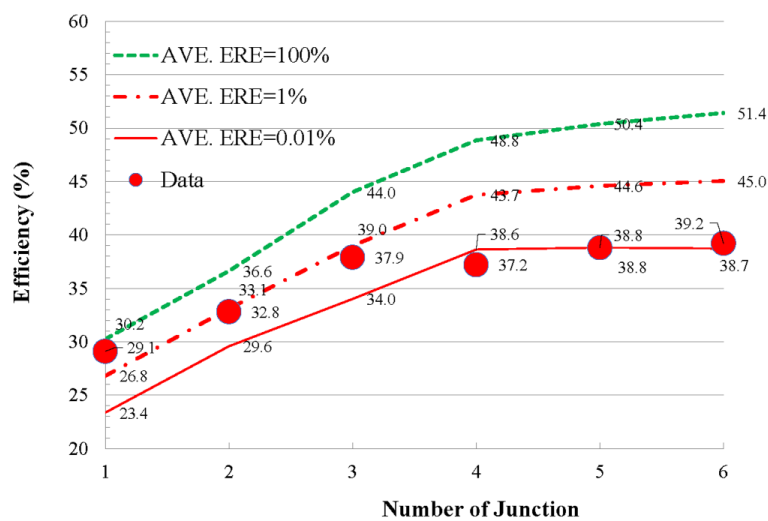


FIGURE 1.13 – Rendements de MJSCs réelles par rapport aux rendements théoriques attendus en fonction du nombre de jonctions et de l'ERE moyen de la cellule [10].

La figure 1.13 montre que plus on augmente le nombre de jonctions dans une MJSC, plus on s'éloigne d'un comportement idéal. En effet, l'ajout de jonctions implique une augmentation de la complexité de la structure, dans laquelle la multiplication des interfaces et des couches buffer nuit au transport des porteurs de charge photogénérés. De plus, le gain absolu de rendement apporté par l'ajout d'une jonction diminue lorsque le nombre de jonctions dans la cellule initiale augmente. Il a également été démontré que la sensibilité au spectre incident des MJSCs est accrue lorsque le nombre de jonctions augmente [35]. Il semble donc pertinent de privilégier des structures avec un nombre raisonnable de jonctions, et ainsi obtenir de hauts rendements sans complexifier la structure outre mesure. Cette tendance s'illustre par le dernier record de rendement de 47.6 %, obtenu avec une cellule à 4 jonctions (4J) sous 665 Soleils [15], alors que le précédent record de 47.1 % était obtenu avec une cellule 6J sous 143 Soleils [29].

D'autres pistes sont déjà explorées pour réduire le coût des MJSCs en vue d'applications PV terrestres. La réutilisation des substrats, la recherche de procédés moins complexes pour leur fabrication, ou les applications sous



concentration font partie des plus prometteuses [10]. Cette dernière solution semble particulièrement adaptée pour les MJSCs dans lesquelles les jonctions sont associées en série électriquement dans un dispositif à 2 terminaux (2T). En effet, dans ce type de structure, l'association en série implique que les courants circulant dans la cellule sont relativement faibles, permettant ainsi d'augmenter la valeur de  $X_{opt}$ .

La principale limitation des MJSCs sous concentration est donc dictée par la valeur de leur résistance série  $R_{serie}$  [36]. Certains designs, dans lesquels l'accent a été mis sur la réduction de  $R_{serie}$ , ont déjà montré leur capacité à conserver leurs rendements sous fortes concentrations. Une cellule tandem GaInP/GaAs a notamment réussi à conserver un rendement supérieur à 30 % pour des concentrations allant jusqu'à 3500 Soleils [30]. L'optimisation du contact en face avant et de la JT se sont révélés être des éléments clés pour atteindre ces performances.

La croissance en accord de maille s'est aussi révélée importante dans ce design, comme dans celui présenté par V. Sabnis et al. dans [32] qui a atteint un rendement de 42 % sous 900 Soleils avec une cellule triple jonction GaInP/GaAs/GaInNAsSb. La croissance isomorphique est également prometteuse d'un point de vue de la facilitation du procédé de croissance et de l'utilisation des matériaux, aucune couche buffer n'étant nécessaire pour adapter le paramètre de maille au fil de la structure. Elle représente donc une piste intéressante à explorer [19, 32] .

## 1.6 Présentation de la filière antimoniures (III-Sb)

Pour la réalisation de MJSCs, les alliages III-V sont les plus largement répandus. Les filières basées sur GaAs et InP sont les plus utilisées, comme on peut l'observer sur les différentes structures présentées sur les figures 1.10, 1.11 et 1.12. Cependant, comme l'a montré la figure 1.9, une jonction avec un gap de 0.5 eV est nécessaire pour la réalisation de MJSCs contenant plus de 4 jonctions [25]. La figure 1.14 montre les alliages binaires d'éléments III-V les plus répandus pour la réalisation de cellules PV. Les filières GaAs et InP sont représentées par les verticales rouges et vertes respectivement. On remarque que ces deux filières ne permettent pas d'atteindre de petites valeurs d'énergie de gap en conservant l'accord de maille sur leurs substrats, les valeurs minimales atteignables étant de 0.66 eV et 0.78 eV pour GaAs et InP respectivement.

La filière GaSb, représentée par la verticale bleue sur la figure 1.14, a principalement été étudiée pour des applications en thermo-photovoltaïque (TPV) [37-40]. En effet, les antimoniures permettent d'atteindre de faibles énergies de gap (jusqu'à 0.27 eV) idéales pour la conversion du rayonnement émis par une source à 1000°C ou moins [39]. Cependant, ces petits gaps sont également avantageux pour la réalisation de MJSCs. Ils ont notamment été étudiés pour la réalisation de jonctions à petit gap dans une structure MJSC, intégrées avec

des jonctions à grand gap issues des filières GaAs, InP, ou plus récemment sur Si [25, 27, 28, 34, 41, 42].

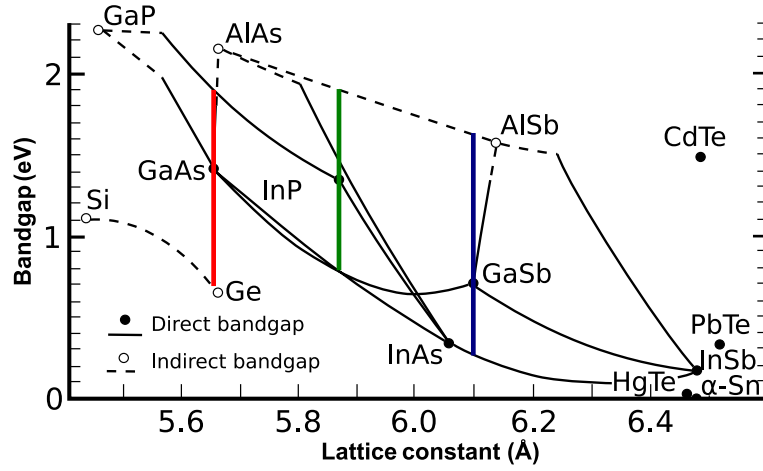


FIGURE 1.14 – Energie de gap en fonction du paramètre de maille des différents binaires III-V. Les lignes reliant les binaires représentent les alliages ternaires correspondants. Les traits pleins représentent les ternaires à gap direct, et les traits pointillés représentent les alliages ternaires à gap indirect.

La possibilité de réaliser des MJSCs entièrement en accord de maille sur GaSb à également été étudiée par S.-N. Wu et al. [43], l’alliage II-VI  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  permettant la réalisation de jonctions avec une énergie de gap supérieure à 1.64 eV. Cette approche permettrait de réaliser une combinaison de gap optimale pour des MJSCs avec 4 jonctions ou plus tout en conservant un cristal de haute qualité, permettant ainsi d’atteindre des rendements élevés [43].

La filière antimoniure se base donc sur l’alliage GaSb (0.72 eV) et permet la croissance en accord de maille sur ce dernier d’alliages dont l’énergie de gap est comprise entre 0.27 eV et 1.64 eV. Cette flexibilité est permise grâce à l’existence de trois alliages quaternaires,  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , où  $x$  représente la fraction atomique d’éléments du groupe III et  $y$  la fraction atomique d’éléments du groupe V. La possibilité d’ajuster indépendamment les valeurs de  $x$  et  $y$  permet donc de modifier l’énergie de gap du matériau tout en conservant le paramètre de maille souhaité.

La figure 1.15.a illustre les intervalles d’énergie de gap atteignables avec chacun des trois alliages cités précédemment, en accord de maille sur GaSb. Ces alliages permettraient de réaliser la plupart des jonctions à petit et moyen gaps d’une MJSC, comme illustré sur la figure 1.15.b. Certains alliages II-VI comme  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , permettraient de compléter la structure et ainsi de réaliser des MJSCs entièrement en accord de maille sur GaSb [43].

La filière III-Sb dispose également d’une JT permettant un contact ohmique entre les sous-cellules avec une faible résistance. L’association des matériaux InAs et GaSb donne en effet lieu à un alignement des bandes de type III, dû à la forte différence d’affinité électronique entre les 2 matériaux ( $\chi_{GaSb} = 4.06$  eV,  $\chi_{InAs} = 4.9$  eV) [44]. Cette JT a déjà été caractérisée et présente une résistivité

spécifique de l'ordre de  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  [45]. La JT contribuant à la  $R_{serie}$  de la cellule [36], cette faible résistivité est avantageuse pour des applications sous forte concentration solaire.

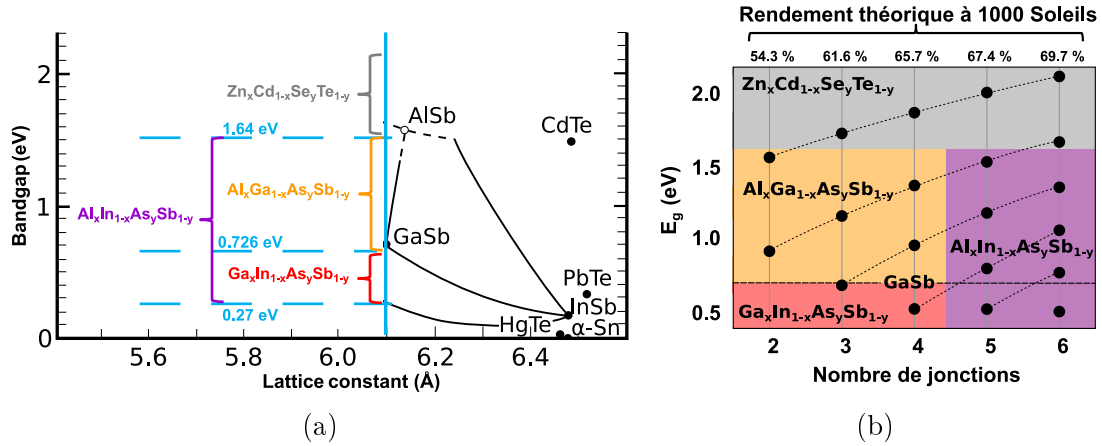


FIGURE 1.15 – Intervalles d'énergie de gaps atteignables avec les quaternaires antimoniures. a) Illustration de l'accord de maille sur GaSb. b) Jonctions réalisables en antimoniures pour des MJSCs contenant jusqu'à 6 jonctions.

## 1.7 Travaux antérieurs

Les travaux réalisés au sein de l'IES ont pour objectif évaluer le potentiel réel des antimoniures pour la réalisation de MJSCs. Une première thèse réalisée par Emmanuel Giudicelli a permis de concevoir et fabriquer une première structure de MJSC basée sur les alliages quaternaires antimoniures, et de mettre en place les procédés de salle blanche pour la fabrication de cellules PV III-Sb. Une première caractérisation de cellule simple jonction en GaSb et  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  a également été réalisée [46].

Une seconde thèse réalisée par Alexandre Vauthelin a été consacrée à l'étude des matériaux  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et GaSb [47]. Les propriétés opto-électroniques de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ont été évaluées par caractérisation et modélisation de cellules simple jonction [48]. Une cellule simple jonction en GaSb a également été fabriquée et optimisée, permettant d'obtenir un rendement record de 7.2 % sous 1 Soleil [49]. Des problèmes de conduction latérale sous concentration, mis en évidence par une modélisation Pseudo-3D tenant compte des effets de la température, ont cependant limité son rendement sous concentration à 8.4 % sous 4 Soleils [50].

Une troisième thèse sur ce sujet réalisée par Joanna Kret a permis, en plus de cette dernière modélisation, le début de l'étude de cellules tandem (2 jonctions)  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  [51]. La caractérisation de la cellule tandem  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  a mis en évidence des problèmes de recombinaisons non-radiatives dans l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , principalement dus à la qualité du cristal dont la croissance demande le développement de méthodes dédiées [52-54].

## 1.8 Objectifs de la thèse

La présente thèse s'inscrit à la suite de ces travaux, avec pour objectif de finaliser l'évaluation du potentiel des antimoniures pour le photovoltaïque. La caractérisation des alliages quaternaires III-Sb a donc été terminée au cours de cette thèse, avant d'explorer le potentiel de structures de MJSCs antimoniures par modélisation.

L'élaboration d'une cellule permettant d'apprécier le potentiel des alliages III-Sb requiert cependant l'optimisation des paramètres de sa structure. Étant donné la présence de trois alliages quaternaires et de nombreux paramètres, cette optimisation doit être faite par modélisation. Il est donc nécessaire de bien caractériser les propriétés opto-électroniques de ces alliages, ainsi que leur dépendance à la composition et aux dopages, pour pouvoir réaliser ces modélisations. L'ensemble des outils de caractérisation et de modélisation utilisés seront présentés dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Le chapitre 3 de ce manuscrit sera consacré à la caractérisation et modélisation complète de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$ , dont l'étude a commencé lors de la précédente thèse. Cette modélisation a permis, au-delà de l'extraction de propriétés de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , l'élaboration d'une méthode alternative pour la caractérisation de cellules tandem, ainsi qu'une meilleure compréhension des phénomènes physiques intervenants aux hétérointerfaces entre les sous-cellules et la JT.

La simulation de cellules tandem III-Sb a ensuite été réalisée sur la base des caractérisations et modélisations entreprises depuis le début de ces travaux. Le modèle utilisé a été complété par l'ajout de courants thermoïoniques aux hétérointerfaces, ainsi que le tunneling interbandes au niveau de la JT. Ces ajouts ont permis la simulation complète de structures de MJSCs. La méthodologie ainsi que les résultats de ces simulations seront présentés au chapitre 4.

---

---

# CHAPITRE 2

---

## OUTILS ET MÉTHODES

L'évaluation du potentiel des antimoniures pour la réalisation de MJSCs nécessite une connaissance exhaustive de leurs propriétés opto-électroniques afin de pouvoir prédire leurs performances par modélisation. Les outils de caractérisation et modélisation utilisés dans cette thèse sont présentés dans ce chapitre.

### 2.1 Modélisation

La modélisation permet une compréhension approfondie du fonctionnement des cellules PV. Elle permet d'extraire certaines de leurs propriétés, en comparant les résultats obtenus par modélisation à ceux obtenus expérimentalement. Elle permet également, une fois le modèle et les paramètres validés, de prédire les performances de ces cellules. Dans cette section sont présentées les deux approches qui ont été utilisées au cours de cette thèse : le modèle de circuit équivalent et le modèle basé sur les équations de Poisson et de continuité.

#### 2.1.1 Modèles de circuits électriques équivalents

Ce modèle constitue l'approche la plus simple pour décrire le comportement électrique courant tension, noté  $I(V)$ , d'une cellule PV. Cette approche se base sur la superposition entre le courant photogénéré  $I_{PH}$ , et le courant d'obscurité, couramment appelé *dark*, noté  $I_d$ .

$$I(V) = I_{PH} - I_d(V) \quad (2.1)$$

avec, dans une hypothèse de faible injection :

$$I_d(V) = I_{S1} \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V}{n_1 \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) + I_{S2} \cdot \left( e^{\frac{q \cdot V}{n_2 \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) \quad (2.2)$$

avec  $I_{S1}$ ,  $I_{S2}$  les courants de saturation,  $n_1$  et  $n_2$  les facteurs d'idéalité,  $I_{PH}$  le courant photogénéré,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température de la cellule,  $q$  la charge électrique élémentaire et  $V$  la tension aux bornes de la cellule.

Le courant d'obscurité est constitué de plusieurs composantes, dont le comportement est décrit par une équation identique à celle d'une diode de facteur d'idéalité  $n$ . En fonction de la valeur de  $n$ , les composantes du courant d'obscurité peuvent être reliées aux phénomènes physiques ayant lieu au sein de la cellule :  $n=1$  pour le courant de diffusion,  $n=2$  pour le courant de génération-recombinaison. L'approche la plus simple pour représenter une cellule PV est un modèle à une diode dont le facteur d'idéalité peut être ajusté entre 1 et 2, permettant de qualifier rapidement les phénomènes dominants qui influent le comportement de la cellule PV. Le modèle le plus courant est cependant un modèle à deux diodes, pour lesquelles les facteurs d'idéalité sont fixés à 1 et 2, permettant de dissocier les contributions des deux mécanismes cités précédemment. Il apporte une description plus complète de la cellule PV, et permet de relier les valeurs de  $I_{S1}$  et  $I_{S2}$  aux propriétés physiques du matériau utilisé.

Ce modèle peut être représenté par un schéma électrique équivalent, dans lequel le courant photogénéré  $I_{PH}$  est représenté par un générateur de courant, associé en parallèle avec une ou plusieurs diodes décrivant les différentes contributions au courant d'obscurité, en fonction du modèle choisi. Le circuit électrique équivalent d'une cellule PV dans le cas d'un modèle deux diodes est présenté sur la figure 2.1.

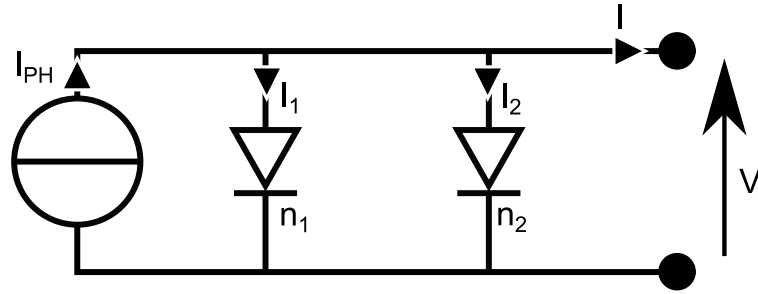


FIGURE 2.1 – Circuit électrique équivalent d'une cellule PV (modèle à deux diodes). Avec  $I_1 = I_{S1} \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V}{n_1 \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right)$  et  $I_2 = I_{S2} \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot V}{n_2 \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right)$ .

Les pertes résistives peuvent également être ajoutées à ce modèle. La résistance série  $R_{Serie}$  est liée au passage du courant à travers la cellule ou les contacts. Elle est à l'origine d'une perte de tension proportionnelle au courant circulant dans la cellule. La résistance de *shunt*  $R_{SHUNT}$  représente la fuite du courant par des chemins de conduction parasites (appelés *shunt*). Sa présence diminue donc le courant en sortie de la cellule. Avec ces considérations, le modèle devient :

$$I(V) = I_{PH} - I_{S1} \cdot \left( e^{\frac{q \cdot (V + I \cdot R_{Serie})}{n_1 \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) - I_{S2} \cdot \left( e^{\frac{q \cdot (V + I \cdot R_{Serie})}{n_2 \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_{Serie}}{R_{SHUNT}} \quad (2.3)$$

Ces pertes résistives peuvent également être représentées sur le circuit électrique équivalent de la cellule photovoltaïque figure 2.2.

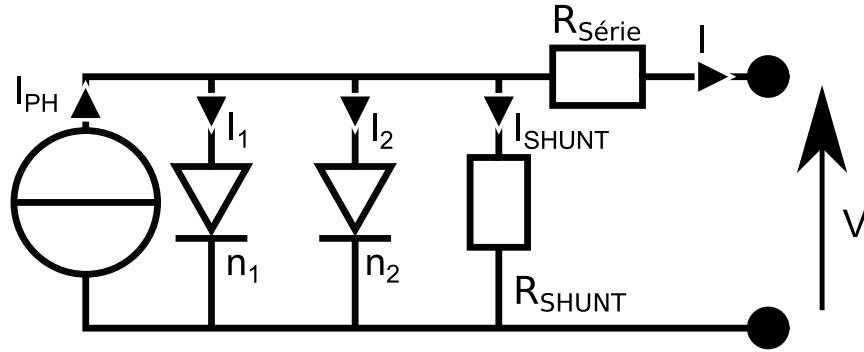


FIGURE 2.2 – Circuit électrique équivalent d'une cellule PV (modèle deux diodes) avec pertes résistives. Avec  $I_1 = I_{S1} \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot (V + I \cdot R_{Série})}{n_1 \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right)$ ,  $I_2 = I_{S2} \cdot \left( \exp\left(\frac{q \cdot (V + I \cdot R_{Série})}{n_2 \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right)$ ,  $I_{SHUNT} = \frac{V + I \cdot R_{Série}}{R_{SHUNT}}$ .

Ce modèle ne peut cependant plus être résolu de manière analytique, la relation entre  $I$  et  $V$  n'étant plus explicite. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode de résolution numérique pour décrire le comportement d'une cellule PV. Un solveur type SPICE développé par Frédéric Martinez dans l'environnement MATLAB est utilisé au cours de cette thèse pour la modélisation analytique de cellules PV [55].

Des MJSCs peuvent également être modélisées sur le même principe, en associant en série ou parallèle plusieurs circuits électriques équivalents. On considèrera dans ce cas une seule résistance série pour l'ensemble de la structure, mais chaque jonction aura sa propre résistance de shunt. Un exemple de circuit équivalent de cellule tandem à deux terminaux est donné figure 2.3. Cette représentation illustre bien l'origine de la contrainte d'accord de courants : les diodes étant très peu conductrices en inverse et les valeurs des résistances de shunt étant élevées dans l'idéal, si l'une des jonctions produit un photocourant plus élevé que l'autre, le surplus sera bloqué dans la sous-cellule et ne pourra être collecté au niveau des contacts.

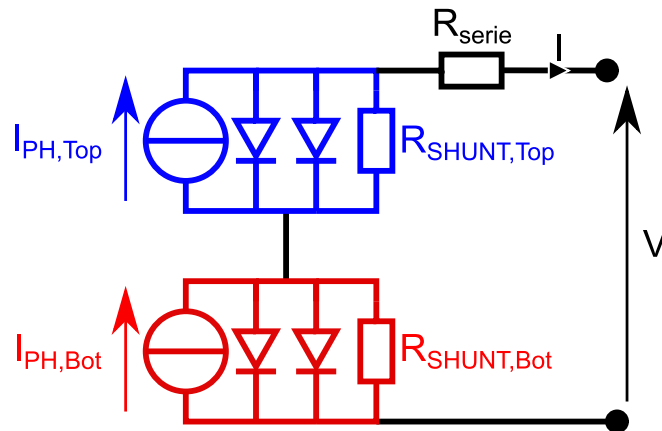


FIGURE 2.3 – Circuit électrique équivalent d'une cellule tandem à 2 terminaux. "Bot" désigne la jonction "Bottom" à petit gap. "Top" désigne la jonction à grand gap.

Cette approche est couramment utilisée pour reproduire des caractéristiques  $I(V)$  de cellules PV et les comparer aux caractéristiques expérimentales. Elle permet d'extraire des valeurs de  $I_{S1}$ ,  $I_{S2}$ ,  $R_{Serie}$  et  $R_{SHUNT}$ . Inversement, la connaissance du modèle équivalent d'une cellule PV permet de lire sur sa caractéristique  $I(V)$  l'influence de ses différentes composantes. La figure 2.4 montre l'influence de différents paramètres sur la caractéristique  $I(V)$  *dark* d'une cellule PV. Ainsi, il est possible d'analyser son comportement par simple observation de sa caractéristique  $I(V)$ . Une forte valeur de  $R_{Serie}$  va diminuer le courant pour des fortes valeurs de tension (cf. figure 2.4.a). Une faible valeur de  $R_{SHUNT}$  va augmenter le courant pour des faibles valeurs de tensions, positives et négatives, ce qui aura pour effet de rendre la courbe symétrique autour de  $V=0$  V (cf. figure 2.4.b). Une faible valeur de  $I_{S1}$  va décaler l'ensemble de la courbe vers des valeurs de courant plus élevées, sans altérer sa forme (cf. figure 2.4.c). Une faible valeur de  $I_{S2}$  va également déplacer l'ensemble de la courbe vers des valeurs de courant plus élevées, mais on pourra noter l'apparition d'une "bosse" sur la courbe pour des faibles valeurs de tension positive (cf. figure 2.4.d).

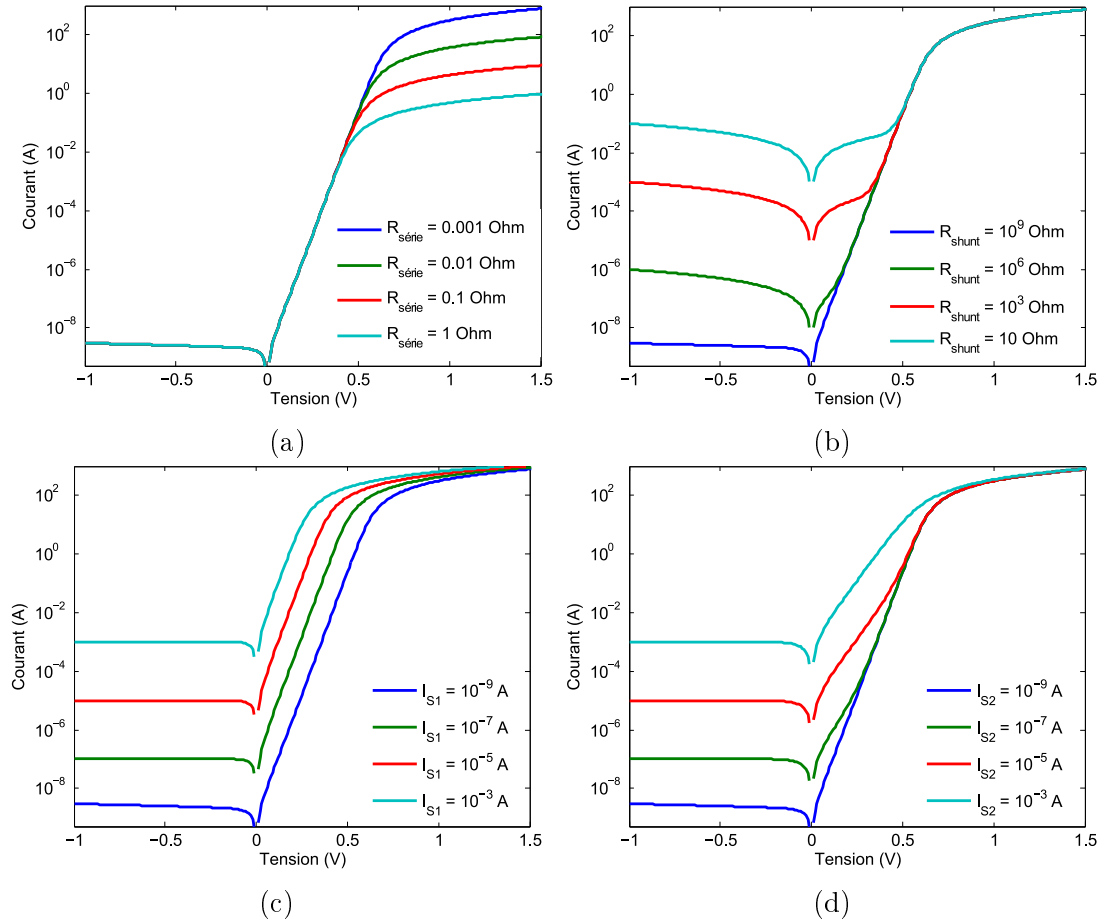


FIGURE 2.4 – Variation de la caractéristique  $I(V)$  *dark* d'une cellule PV simple jonction en fonction des paramètres de son modèle analytique : a) Résistance série  $R_{Serie}$ , b) Résistance Shunt  $R_{shunt}$ , c)  $I_{S1}$  ( $n_1=1$ ), c)  $I_{S2}$  ( $n_2=2$ ).



Cependant, ce modèle ne permet pas de tenir compte des inhomogénéités au sein de la cellule (gradients de dopages, hétérojonctions, variations de compositions etc.) et ne permet pas une analyse complète de l'influence de chacune de ses composantes sur la caractéristique finale. Cette analyse plus poussée est possible à l'aide d'une modélisation physique, qui est présentée dans la section suivante.

## 2.1.2 Modélisation à partir des équations de Poisson et de continuité

### Principes généraux

La modélisation physique, ou modélisation TCAD, est basée sur la résolution du système d'équations gouvernant le comportement physique des porteurs de charge au sein du matériau : l'équation de Poisson et les équations de continuité pour les trous et les électrons.

$$\begin{cases} \nabla \cdot \epsilon \nabla \psi &= -q(p - n + N_D - N_A) \\ \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n &= \frac{\partial n}{\partial t} + R - G \quad \text{avec } J_n = -q \cdot \mu_n \cdot n \cdot \nabla \phi_n \\ \frac{1}{q} \nabla \cdot J_p &= \frac{\partial p}{\partial t} + R - G \quad \text{avec } J_p = q \cdot \mu_p \cdot p \cdot \nabla \phi_p \end{cases} \quad (2.4)$$

avec  $\epsilon$  la permittivité électrique du matériau,  $\psi$  le potentiel électrostatique,  $q$  la valeur absolue de la charge de l'électron,  $p$  et  $n$  les densités de trous et d'électrons respectivement,  $N_D$  et  $N_A$  les densités d'impuretés donneuses et accepteuses ionisées,  $J_n$  et  $J_p$  les densités de courant des électrons et des trous,  $R$  le taux de recombinaison,  $G$  le taux de génération,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  la mobilité des électrons et des trous,  $\phi_n$  et  $\phi_p$  les potentiels électrochimiques associés aux quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous.

La résolution de ce modèle, souvent désigné comme modèle Poisson/Drift-Diffusion, se base sur la discrétisation du système d'équation 2.4 et sa résolution à l'aide d'un solveur physique. Elle permet une compréhension plus approfondie que le modèle analytique, ainsi que l'extraction de paramètres physiques comme la mobilité des porteurs de charge, leurs durées de vie, ou les taux de recombinaison aux interfaces. En pratique, la modélisation physique est utilisée pour reproduire simultanément plusieurs caractéristiques de la cellule PV, permettant ainsi d'obtenir un jeu de paramètre unique décrivant le comportement de la cellule.

De même que pour la résolution du modèle analytique, un solveur physique appelé MxCAD, développé par Frédéric Martinez dans l'environnement MATLAB, est utilisé pour la simulation physique de cellules PV [50]. Le système d'équations est discrétisé à l'aide d'une méthode de volumes finis et résolu dans la direction orthogonale au plan de la jonction PN, on parle donc de solveur une dimension (1D). Ce modèle permet également de tenir compte de discontinuités aux interfaces entre deux matériaux différents (hétérointerfaces) grâce à l'utilisation de doubles points. Cette considération permet aussi d'intégrer dans la modélisation les courants thermoïoniques, qui seront abordés plus en détails dans la suite de cette section.

La simulation de l'interaction de la cellule PV avec le rayonnement électromagnétique se fait à partir du terme  $G$ , qui représente le taux de génération de porteurs de charge photogénérés. Un solveur optique est utilisé pour calculer  $G$  en fonction du spectre incident et des propriétés optiques des matériaux (indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$ ). Pour cette thèse un solveur optique développé par Stéphanie Parola et Frédéric Martinez dans l'environnement MATLAB est utilisé [50]. Il se base sur une méthode de transfert matriciel pour évaluer la génération optique dans chacune des couches de la cellule. Cette méthode permet également de mettre en évidence les phénomènes d'interférences ayant lieu au sein de la cellule, causés par sa structure multicouche.

Des résistances séries et parallèles sont également ajoutées au modèle physique, représentant respectivement l'ensemble des résistances d'accès de la cellule (câbles, soudures etc.) et le shunt.

### Émission thermoélectronique et tunneling interbandes

À l'interface entre deux matériaux différents (hétérointerface), une différence de propriétés électroniques peut être à l'origine de la création d'une discontinuité de bandes. La présence d'une discontinuité de bandes à l'hétérointerface entre deux matériaux constitue un obstacle au passage des porteurs de charge d'un matériau à l'autre. L'énergie thermique peut cependant permettre à certains porteurs de charge de franchir cette barrière. Ce phénomène est désigné comme "*émission thermoélectronique*".

Considérons deux semiconducteurs d'affinités électroniques différentes, notées  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , mis en contact comme représenté sur la figure 2.5. L'énergie de la barrière de potentiel à l'interface entre ces deux matériaux est  $E_B = e\chi_1 - e\chi_2$ . On ne s'intéressera qu'au cas des électrons dans cet exemple. Le courant thermoélectronique est le courant transporté par les électrons qui, dans le semiconducteur 2, ont une composante de vitesse selon l'axe  $x$  positive, soit  $v_{2x} > 0$ . L'énergie totale de ces électrons  $E$  est donc donnée par la somme de leur énergie potentielle et de leur énergie cinétique, soit  $E = E_{C2} + \frac{1}{2}m_2v_2^2$ .

La densité d'électrons d'énergie  $E$  dont la vitesse est comprise entre  $v_{2x}$  et  $v_{2x} + dv_{2x}$  est donnée par :

$$dn(v_{2x}) = \frac{2m_2k_bT}{h^2} dk_{2x} \cdot e^{-\frac{\left(e\phi'_{F2} + \frac{\hbar^2 k_{2x}^2}{2m_2}\right)}{k_bT}} \quad (2.5)$$

avec  $m_2$  la masse effective des électrons dans le semiconducteur 2 et  $k_{2x}$  la composante selon l'axe  $x$  du vecteur d'onde des électrons dans le semiconducteur 2.

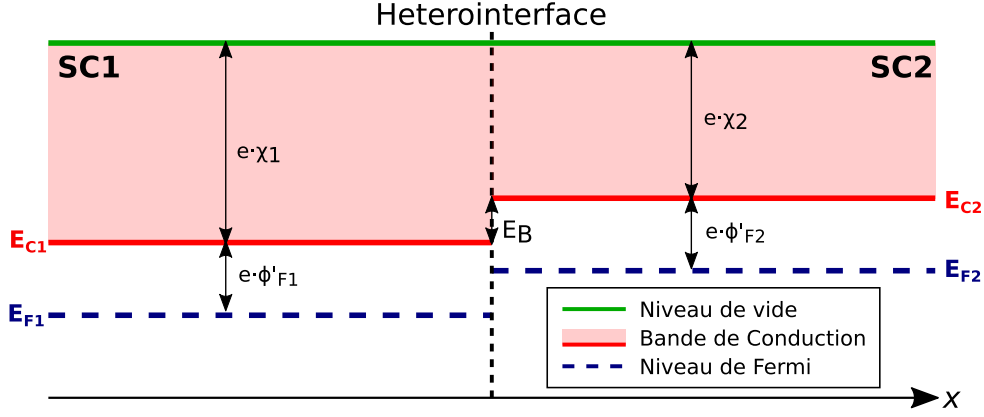


FIGURE 2.5 – Illustration de la mise en contact de deux semiconducteurs d'affinités électroniques différentes.

La densité de courant résultante du passage de la discontinuité par les électrons est donc obtenue par l'intégration de l'expression 2.5 pour des vitesses  $v_{2x}$  comprises entre 0 et l'infini :

$$j_x = -e \int_0^{\infty} v_{2x} dn(v_{2x}) \quad (2.6)$$

Ce qui donne, après développement [56] :

$$j_x = A \frac{m_2}{m_1} e^{-\frac{e\phi'_{F1}}{k_b T}} T^2 e^{-\frac{E_B}{k_b T}} \quad (2.7)$$

avec  $m_1$  et  $m_2$  la masse effective des électrons dans les semiconducteurs 1 et 2 respectivement,  $A = \frac{4\pi emk^2}{h^3} = 120 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$  la constante de Richardson, où  $m$  désigne la masse de l'électron libre et  $k$  son vecteur d'onde.

Les courants thermoélectroniques des électrons et des trous ont donc été intégrés au modèle pour permettre la description du transport des porteurs de charge au niveau des discontinuités de bandes.

De plus, afin d'assurer la continuité du courant lors de simulations de la structure complète, l'introduction du courant tunnel interbandes est nécessaire. En effet, les électrons photogénérés dans la jonction Top et les trous photogénérés dans la jonction Bottom doivent circuler à travers la JT. Cependant, la JT n'a jamais été à l'origine d'une limitation du courant circulant à travers la cellule en pratique. En effet, comme décrit au chapitre 1, sa résistivité spécifique est de l'ordre de  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cette dernière est donc modélisée avec un coefficient de tunnel de 1, permettant de simuler l'ensemble de la cellule tandem en un bloc.

### 2.1.3 Bibliothèque de paramètres matériaux pour les alliages III-Sb

Dans l'objectif d'évaluer le potentiel des antimoniures pour le photovoltaïque, les simulations réalisées doivent s'appuyer sur une bibliothèque de paramètres

matériaux réalistes, permettant de rendre compte du potentiel réel de ces alliages. Ainsi, notre équipe a travaillé depuis 2015 à établir des lois permettant d'évaluer les valeurs des paramètres opto-électroniques des alliages quaternaires antimoniures ( $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ). Ces lois tiennent compte des variations de leurs propriétés en fonction de leur composition et de leur dopage. Elles ont été établies à partir de données expérimentales de la littérature et/ou de mesures réalisées par notre équipe lors des précédents travaux sur ce sujet. Cette section présente la méthodologie utilisée ainsi que les lois établies pour les différents alliages.

## Paramètres généraux

La figure 2.6 montre l'évolution théorique de l'énergie de gap des trois alliages quaternaires  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en fonction de leur fraction atomique d'éléments III  $x$ . Les données expérimentales trouvées dans la littérature sont également indiquées. Un excellent accord est observé entre l'évolution théorique et les données expérimentales pour l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Ce dernier a déjà été largement étudié pour ses applications en thermophotovoltaïque (TPV) [57-59]. Pour cet alliage l'ensemble des lois utilisées sont donc extraites de la littérature [57-60].

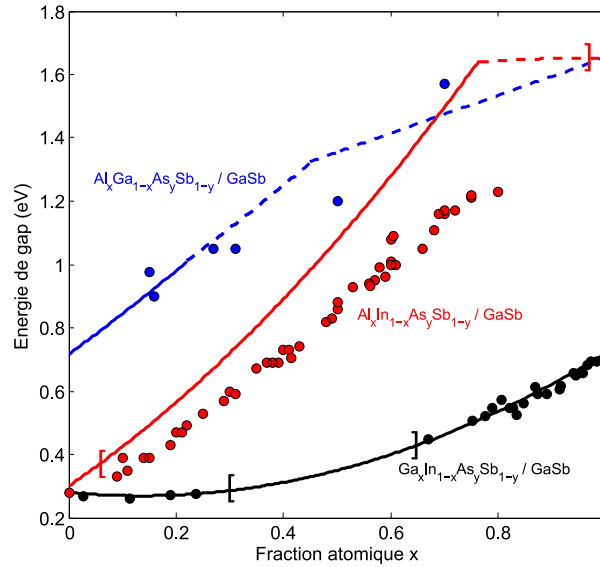


FIGURE 2.6 – Variation de l'énergie de gap des quaternaires antimoniures en fonction leur fraction atomique d'éléments III  $x$  [59]. La fraction atomique d'éléments V  $y$  est calculée à partir de  $x$  pour conserver l'accord de maille sur GaSb. Les traits pleins représentent un gap de nature direct, et les pointillés un gap de nature indirecte. Les crochets délimitent les lacunes de miscibilités. Les symboles représentent les données expérimentales extraites de [59] pour  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , [48, 59] pour  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , et [61-63] pour  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

Concernant les alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , peu de données sont disponibles dans la littérature. La condition d'accord de maille sur GaSb, ainsi que l'évolution de l'énergie de gap avec la

fraction atomique d'éléments III  $x$  sont tirées de [59, 64]. La figure 2.6 montre un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de  $E_g$  pour l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Cependant, les prédictions théoriques pour  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  semblent surestimer la valeur de  $E_g$  par rapport aux données expérimentales. Cet écart peut indiquer que la transition de nature du gap apparaît pour une fraction atomique  $x$  plus faible que celle attendue, ou que des variations de la composition des alliages caractérisés contribuent à diminuer l'énergie de gap mesurée par photoluminescence [54]. Ces observations pourraient également révéler l'existence de défauts cristallins à l'origine de niveaux d'énergie profonds dans le gap, causant l'absorption de photons d'énergie inférieure à  $E_g$ .

Pour les autres propriétés opto-électroniques des alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , les lois d'interpolations publiées par Adachi et al. dans [59] ont servi à établir l'évolution de certains de leurs paramètres à partir des valeurs des alliages binaires les constituant. Pour un alliage quaternaire  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ , chaque paramètre physique  $P_{A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}}$  peut être déterminé en première approximation par interpolation entre les valeurs de ses binaires AC, AD, BC et BD suivant l'un des deux schémas d'interpolation suivants :

$$P_{A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}} = x \cdot y \cdot P_{AC} + x \cdot (1-y) \cdot P_{AD} + (1-x) \cdot y \cdot P_{BC} + (1-x) \cdot (1-y) \cdot P_{BD} \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{P_{A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}}} = \frac{x \cdot y}{P_{AC}} + \frac{x \cdot (1-y)}{P_{AD}} + \frac{(1-x) \cdot y}{P_{BC}} + \frac{(1-x) \cdot (1-y)}{P_{BD}} \quad (2.9)$$

L'équation 2.8 est utilisée pour obtenir la dépendance à la composition de la constante diélectrique des deux alliages quaternaires  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , ainsi que l'affinité électronique de  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . L'affinité électronique de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  est quant à elle obtenue à partir de la variation de la bande de conduction présentée par A. Baranov et E. Tournié dans [60].

L'équation 2.9 est utilisée pour obtenir les masses effectives des trous et électrons dans les deux alliages quaternaires  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Ces masses effectives sont ensuite utilisées pour le calcul des densités d'états  $N_C$  et  $N_V$  de ces deux alliages.

Les coefficients de recombinaison radiatifs (B) et Auger ( $C_n$  et  $C_p$ ) des alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  étant inconnus, les valeurs de ces paramètres pour GaSb sont utilisées pour les deux alliages quaternaires (*i.e.*,  $B = 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  et  $C_n = C_p = 5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ ).

De même, aucune valeur expérimentale des durées de vie des porteurs minoritaires relative au mécanisme de recombinaison Shockley-Read-Hall (*i.e.*, recombinaisons assistées par des défauts, notée  $\tau_{SRH}$ ) n'ayant été reportée dans la littérature pour ces deux alliages quaternaires, leurs valeurs seront utilisées comme variables d'ajustement et estimées entre 1 ns et 100 ns pour les deux

porteurs de charge. En effet, ces valeurs correspondent aux valeurs extraites par modélisation trouvées dans la littérature pour des alliages quaternaires antimoniures [43, 48, 58].

Enfin, les vitesses de recombinaison aux hétérointerfaces (SRV), notées  $S_n$  et  $S_p$  pour les électrons et les trous respectivement, sont supposées être identiques pour les deux porteurs de charge ( $S_n = S_p$ ), et sont fixées à  $10^3$  cm/s aux hétérointerfaces. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur des SRV reportées dans la littérature pour des hétérointerfaces entre alliages quaternaires antimoniures [27, 58, 65]

## Mobilités

La mobilité des porteurs de charge  $\mu$  affecte directement leurs longueurs de diffusion dans le matériau semiconducteur :

$$\begin{aligned} L_{Diff,i} &= \sqrt{D_i \cdot \tau_{eff,i}} \\ D_i &= \frac{k_b \cdot T}{q} \cdot \mu_i \end{aligned} \quad (2.10)$$

avec  $i = n$  ou  $p$  selon le type de porteur de charge étudié,  $\tau_{eff,i}$  la durée de vie effective des porteurs de charge,  $D_i$  leur coefficient de diffusion,  $\mu_i$  leur mobilité.

Les lois utilisées pour le calcul des mobilités de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  sont indiquées dans la table 2.1. Elles sont cependant valides pour des fractions atomiques  $x$  de 0.8 seulement. Elles seront néanmoins utilisées dans nos simulations pour toutes les compositions de cet alliage. Cette approximation est acceptable car cet alliage est intéressant pour des applications en photovoltaïque pour des fractions atomiques  $x$  supérieures à 0.75 (soit  $E_g > 0.5$  eV).

$\mu_n$ ( $cm^2/V \cdot s$ )	$420 + \frac{8500}{1 + \left(\frac{N_D}{5 \cdot 10^{17}}\right)^{0.7}}$ [58]
$\mu_p$ ( $cm^2/V \cdot s$ )	$110 + \frac{500}{1 + \left(\frac{N_A}{9 \cdot 10^{17}}\right)^{0.66}}$ [58]

TABLE 2.1 – Lois utilisées pour le calcul de la mobilité dans l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb [58].

Généralement, la mobilité des porteurs de charge dans un alliage quaternaire est déterminée à l'aide de la loi de Matthiessen, qui ne permet pas de tenir compte du dopage dans l'évaluation de la mobilité [66, 67]. D. Caughey et R. Thomas ont établi une loi permettant d'intégrer le dopage dans le calcul, désignée comme loi de Caughey-Thomas pour la suite de ce manuscrit [67] :

$$\mu(N, x) = \mu_0(x) + \frac{\mu_1(x)}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}(x)}\right)^{\delta(x)}} \quad (2.11)$$

avec  $N$  le dopage de la couche,  $\mu_0(x)$ ,  $\mu_1(x)$ ,  $N_{ref}(x)$  et  $\delta(x)$  des paramètres de la loi dépendant de la fraction atomique d'éléments III  $x$ , dont les valeurs sont données pour chaque alliage dans la table 2.2.

La loi de Caughey-Thomas (eq. 2.11) a donc été utilisée pour déterminer la mobilité des porteurs de charge dans les alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en fonction de leur composition et du dopage de la couche. Les paramètres de la loi ont été établis à partir de données expérimentales pour différentes compositions des deux alliages étudiés [27, 68-72]. Ces paramètres ont ensuite été interpolés pour obtenir une loi unique permettant de tenir compte de la composition et du dopage des alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . La table 2.2 résume les valeurs des différents paramètres de la loi de Caughey-Thomas pour les deux alliages étudiés.

Matériau		$\mu_0(x)$ ( $cm^2/V \cdot s$ )	$\mu_1(x)$ ( $cm^2/V \cdot s$ )	$N_{ref}(x)$ ( $cm^{-3}$ )	$\delta(x)$
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$\mu_n$	$74.26 - 76.25 \cdot x + e^{6.69-15.2 \cdot x}$	$698.4 - 576.7 \cdot x + e^{8.85-21.5 \cdot x}$	$(1.969 - 1.59 \cdot x + e^{0.157+5.38 \cdot x}) \cdot 10^{17}$	$1.45 + 0.29 \cdot x$
	$\mu_p$	$2.8 + e^{4.85-3.19 \cdot x}$	$162.29 + e^{7.08-5.6 \cdot x}$	$(4.73 + 0.89 \cdot x + \ln(0.17 + 4.61 \cdot x)) \cdot 10^{17}$	$0.597 - 0.22 \cdot x$
$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$\mu_n$	$6.6 + 41.7 \cdot x$	$23.9 + 98.6/x$	$3 \cdot 10^{18-1.33 \cdot x}$	1.5
	$\mu_p$	$45.43 + 17.06 \cdot x$	425	$10^{17.18+0.523 \cdot x}$	$0.6 + 0.32 \cdot x$

TABLE 2.2 – Paramètres des lois Caughey-Thomas utilisées pour déterminer la mobilité des électrons ( $\mu_n$ ) et des trous ( $\mu_p$ ) en fonction de la composition et du dopage dans les alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb.

Les figures 2.7 et 2.8 montrent l'évolution de la mobilité des électrons (a) et des trous (b) calculée à partir de la loi Caughey-Thomas pour les alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  respectivement. Le modèle pour les mobilités dans  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  est plus élaboré grâce à un nombre de données expérimentales plus important disponible dans la littérature, notamment en ce qui concerne la mobilité des électrons. Ainsi, il est possible d'observer sur la figure 2.7.a un changement de la forme de la courbe pour des valeurs de fraction atomique  $x$  correspondant aux transitions entre les bandes de conduction  $\Gamma$  et L ( $x = 0.2$ ) et entre les bandes de conduction L et X ( $x = 0.45$ ).

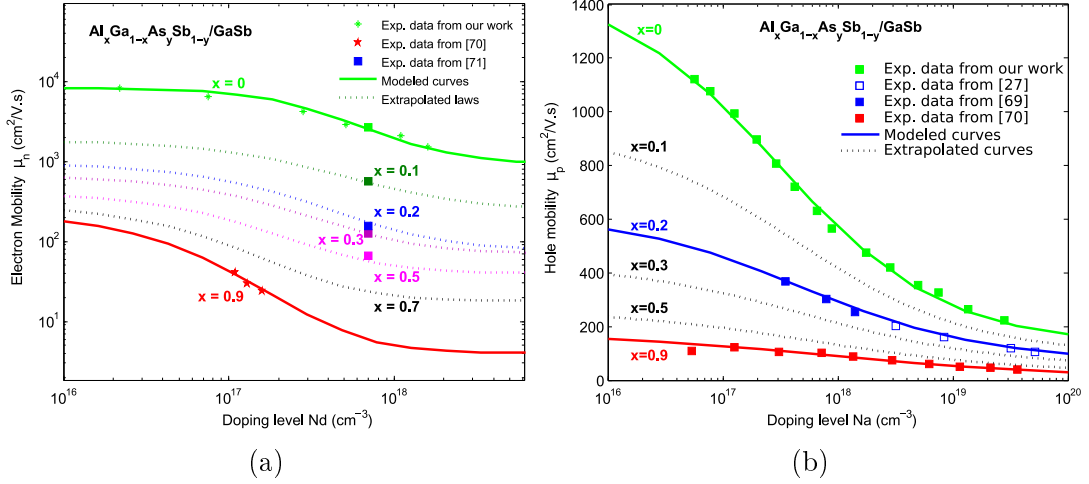


FIGURE 2.7 – Mobilité des électrons (a) et des trous (b) de l’alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de sa composition. Les symboles correspondent aux données expérimentales trouvées dans [27, 69-71].

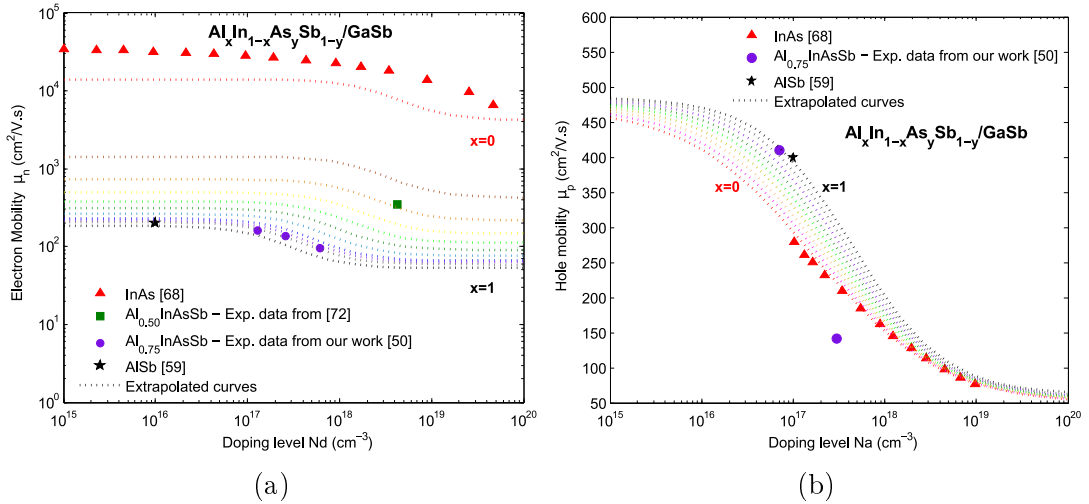


FIGURE 2.8 – Mobilité des électrons (a) et des trous (b) de l’alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de sa composition. Les symboles correspondent aux données expérimentales trouvées dans [50, 59, 68, 72].

### Propriétés optiques

La détermination des propriétés optiques (indice de réfraction  $n$  et coefficient d’absorption  $\alpha$ ) des alliages est également importante pour modéliser la génération optique au sein des matériaux utilisés dans le domaine du PV. Le modèle utilisé doit notamment permettre de rendre compte de l’évolution de la nature de leur gap en fonction de leur fraction atomique  $x$ .

L’alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  présente un gap direct pour toutes ses compositions, comme indiqué sur la figure 2.6. Bien qu’il soit largement utilisé pour des applications dans le domaine du TPV, la littérature ne propose que peu de données concernant ses propriétés optiques [73]. En l’absence de



données expérimentales pour l'absorption de  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , la loi suivante est généralement utilisée pour estimer ce paramètre [58, 73] :

$$\alpha(E) = A_0 \cdot (E - E_{g,opt})^{0.5} \quad (2.12)$$

avec  $A_0 = 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1/2}$  dans [58] et  $A_0 = 2.26 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1/2}$  dans [73],  $E$  l'énergie du photon (eV) et  $E_{g,opt}$  l'énergie du gap apparent du matériau. L'exposant 0.5 est caractéristique d'un gap direct.

La figure 2.9.b montre l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  pour les deux binaires constituant de  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  : GaSb pour  $x=0$  et InAs ( $InAs_{0.91}Sb_{0.09}$ ) pour  $x=1$ , ainsi que la courbe calculée à l'aide de l'équation 2.12 pour  $x = 0.8$  et  $A_0 = 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1/2}$ . On remarque que cette loi décrit correctement le comportement du coefficient d'absorption de l'alliage proche de son énergie de gap, mais ne permet pas de décrire fidèlement l'absorption de l'alliage quaternaire pour des énergies supérieures à 1.5 eV.

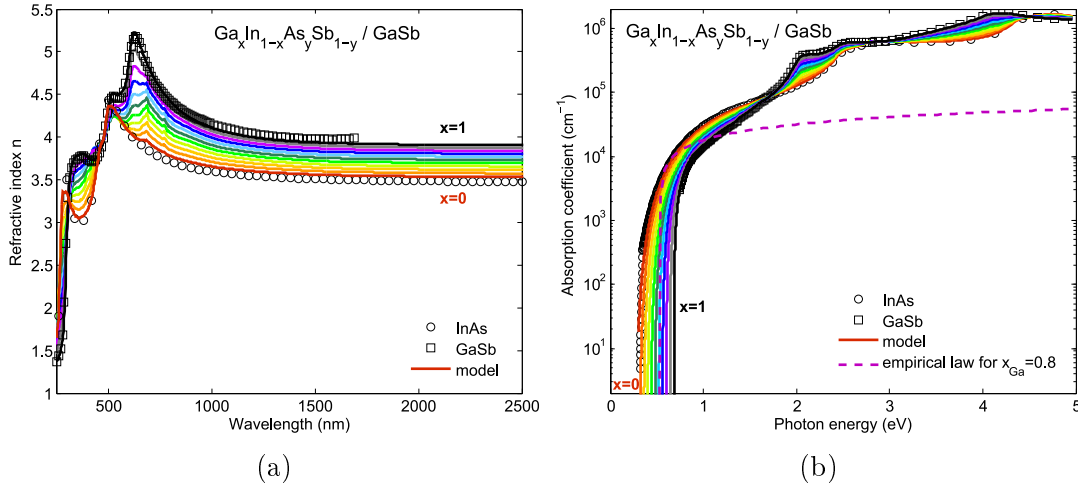


FIGURE 2.9 – Indice de réfraction (a) et coefficient d'absorption (b) de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de sa composition. La courbe en pointillé sur (b) correspond à l'équation 2.21 calculée pour  $x=0.8$  et  $A_0 = 2.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1/2}$ .

Notre équipe a donc établi un modèle en interpolant les paramètres optiques des deux binaires GaSb et InAs à l'aide d'un spline cubique d'Hermite [74]. Cette approche permet de reproduire fidèlement la forme des courbes interpolées. Elle est utilisée pour calculer l'évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption en fonction de la fraction atomique  $x$  de l'alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . La figure 2.9 présente pour les paramètres  $n$  (2.9.a) et  $\alpha$  (2.9.b) les courbes obtenues en utilisant cette approche.

La détermination précise des propriétés optiques des matériaux pour le PV devient d'autant plus importante pour les alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , dont le gap change de nature lorsque la fraction atomique  $x$  augmente. Plusieurs auteurs ont essayé de décrire l'évolution de  $n$  et  $\alpha$  pour ces alliages, mais n'offrent pas une description précise de l'évolution de ces

paramètres pour des énergies proches de l'énergie de gap du matériau [64, 75, 76].

Notre équipe a proposé une approche phénoménologique basée sur des données expérimentales acquises par ellipsométrie pour plusieurs compositions de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , ainsi que celles des binaires constituant les deux alliages quaternaires, pour décrire l'évolution de  $n$  et  $\alpha$  en fonction de leur composition en tenant compte de la transition d'un gap direct vers un gap indirect [68, 77, 78]. Les échantillons caractérisés ont été crus par épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE) sur un substrat GaSb avec des fractions molaires  $x$  de 0.16, 0.31 et 0.5 pour  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et 0.25 et 0.75 pour  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Les structures caractérisées ont toutes été couvertes par une couche protectrice en GaSb pour prévenir l'oxydation de la couche épitaxiée, riche en Al. Les binaires obtenus pour  $x=0$  et  $x=1$  sont respectivement GaSb et AlSb ( $AlAs_{0.08}Sb_{0.92}$ ) pour  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et InAs ( $InAs_{0.91}Sb_{0.09}$ ) et AlSb ( $AlAs_{0.08}Sb_{0.92}$ ) pour  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

L'indice de réfraction  $n$  a également été estimé en utilisant le spline cubique d'Hermité. Les résultats de cette interpolation sont présentés figure 2.10.a et 2.11.a.

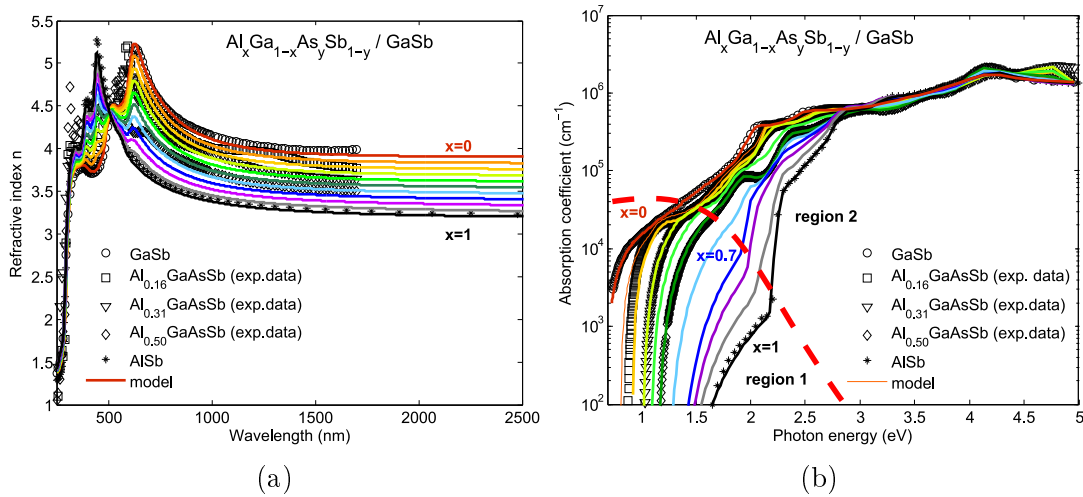


FIGURE 2.10 – Indice de réfraction (a) et coefficient d'absorption (b) de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de sa composition.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  a été évalué pour les deux alliages en utilisant deux approches différentes selon la partie du spectre étudiée. Pour des énergies proches de l'énergie de gap de l'alliage, une loi de Tauc a été utilisée [79]. Les paramètres de cette loi sont évalués sur les données expérimentales acquises par ellipsométrie ainsi que ceux des binaires :

$$\alpha(E) = \frac{A \cdot (E - E_{g,opt})^m}{E} \quad (2.13)$$

avec  $A$  une constante,  $E$  l'énergie du photon (eV),  $E_{g,opt}$  l'énergie du gap apparent du matériau,  $m$  un coefficient qui décrit la nature du gap du matériau. Une faible valeur de  $m$  indique une queue d'absorption abrupte caractéristique d'un gap

direct, alors qu'une valeur de  $m$  élevée indique une queue d'absorption avec une pente douce et décrit donc le comportement d'un gap indirect.

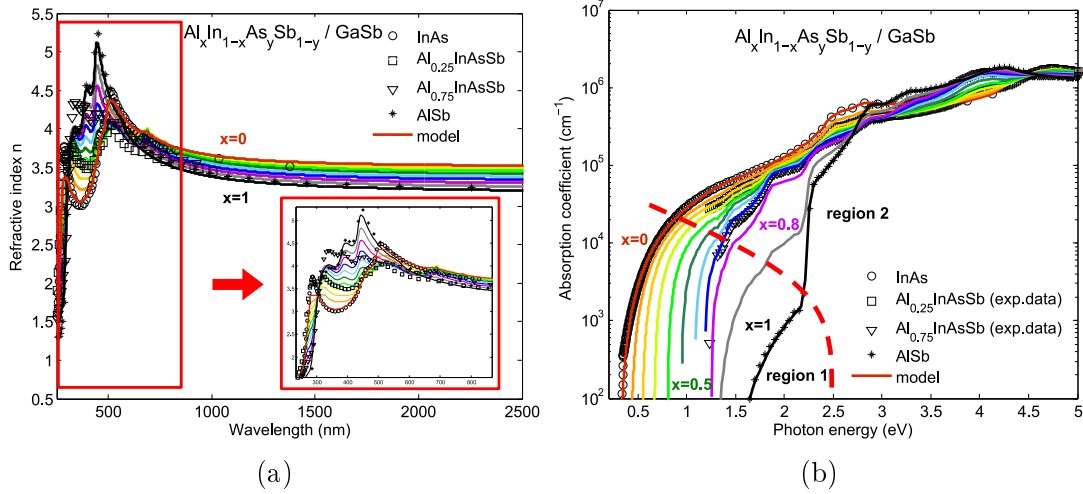


FIGURE 2.11 – Indice de réfraction (a) et coefficient d'absorption (b) de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de sa composition.

La table 2.3 résume les valeurs des paramètres obtenus pour toutes les données expérimentales évaluées à l'aide de la loi de Tauc :

Matériau	$E_{g,opt}(eV)$	$A (cm^{-1} \cdot eV^{1-m})$	$m$
GaSb	0.685	$6 \cdot 10^4$	1.2
AISb	1.33	$5 \cdot 10^3$	3
InAs	0.3	$6.6 \cdot 10^4$	2.4
$Al_{0.16}Ga_{0.84}As_{0.02}Sb_{0.98}$	0.88	$1 \cdot 10^5$	1.2
$Al_{0.31}Ga_{0.69}As_{0.03}Sb_{0.97}$	1.02	$2 \cdot 10^5$	1.7
$Al_{0.5}Ga_{0.5}As_{0.04}Sb_{0.96}$	1.15	$1.9 \cdot 10^5$	2
$Al_{0.25}In_{0.75}As_{0.68}Sb_{0.32}$	0.6	$6.4 \cdot 10^4$	1.5
$Al_{0.75}In_{0.25}As_{0.27}Sb_{0.73}$	1.22	$6 \cdot 10^4$	0.9

TABLE 2.3 – Paramètres des lois de Tauc utilisées pour reproduire la variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  expérimental des différentes compositions des alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

Ces paramètres sont ensuite interpolés pour évaluer l'absorption proche de l'énergie de gap pour toutes les compositions de l'alliage. L'absorption pour de hautes énergies est interpolée entre les données expérimentales des deux binaires en utilisant un spline cubique d'Hermite. Les deux parties de la courbe sont finalement assemblées en utilisant une fonction tangente hyperbolique. Les figures 2.10.b et 2.11.b montrent l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie des photons pour différentes compositions des deux alliages quaternaires étudiés ici. On observe sur ces figures une transition graduelle de la nature du gap lorsque la fraction atomique  $x$  augmente. Ces résultats sont cohérents avec l'évolution de la nature du gap observée sur la figure 2.6.

## 2.2 Méthodes de caractérisation

La caractérisation expérimentale des cellules PV est indispensable et complémentaire à la modélisation, décrite dans la section précédente. Elle permet d'obtenir les caractéristiques expérimentales (caractéristique courant-tension et réponse spectrale), auxquelles les résultats de modélisation sont comparés, afin d'approfondir la compréhension des cellules PV. Elle permet aussi l'évaluation de leurs performances dans différentes conditions de fonctionnement, permettant la comparaison de différentes technologies.

### 2.2.1 Mesure courant-tension I(V)

La mesure la plus courante sur une cellule PV est la mesure de sa caractéristique I(V). Elle consiste à mesurer le courant en sortie de la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Cette caractéristique peut être mesurée sous obscurité (I(V) *dark*) ou sous des illuminations diverses. On parle de mesure I(V) 1 Soleil si la mesure est réalisée sous une lumière dont l'intensité et le spectre sont semblables à ceux du Soleil (spectre AM1.5G). Il est possible dans ce cas d'évaluer le rendement d'une cellule PV dans des conditions standards. Un exemple de courbe I(V) sous illumination est donné figure 2.12.

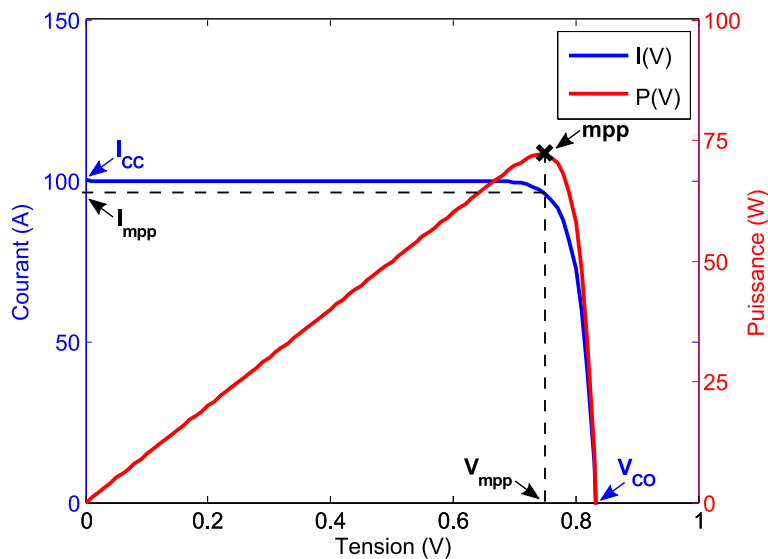


FIGURE 2.12 – Caractéristique I(V) et P(V) d'une cellule PV. La courbe P(V) représente la puissance en fonction de la tension, calculée à partir de la caractéristique I(V). Les paramètres pouvant être lus sur la caractéristique I(V) sont indiqués en bleu sur la figure.

Sur la courbe I(V), il est possible de lire les valeurs permettant de qualifier une cellule PV :

- $V_{CO}$ , tension de circuit ouvert, tension pour laquelle  $I=0$  A
- $I_{CC}$ , courant de court-circuit, courant pour lequel  $V=0$  V

À partir de cette caractéristique, il est possible de calculer la puissance  $P(V)$  fournie par la cellule PV en fonction de sa tension. À un point de fonctionnement

donné,  $P(V)$  est calculée par le produit  $I(V) \cdot V$ . La variation de  $P(V)$  en fonction de la tension  $V$  est également représentée en rouge sur la figure 2.12. Le point de puissance maximale, noté  $mpp$ , est identifié à partir de cette courbe. Les courants et tensions au  $mpp$ , notés respectivement  $I_{mpp}$  et  $V_{mpp}$ , permettent le calcul du facteur de forme ( $FF$ ) et du rendement  $\eta$  :

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} \quad (2.14)$$

$$\eta = \frac{V_{CO} \cdot I_{CC} \cdot FF}{P_{in}} = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{P_{in}} \quad (2.15)$$

avec  $P_{in}$  la puissance radiative incidente sur la cellule.

Le facteur de forme ( $FF$ ), exprimé en %, permet d'évaluer le caractère idéal d'une cellule PV. Plus il est élevé, plus les valeurs de  $I_{mpp}$  et  $V_{mpp}$  sont respectivement proches de  $I_{CC}$  et  $V_{CO}$ , les valeurs de courant et tension maximales que la cellule PV peut produire. Une faible valeur de  $FF$  peut indiquer que le comportement de la cellule est dominé par les pertes résistives liées à  $R_{serie}$  et  $R_{SHUNT}$  et donc loin d'un comportement idéal. Le rendement  $\eta$  représente, en % également, le rapport entre la puissance radiative incidente et la puissance électrique en sortie de la cellule PV lorsque cette dernière fonctionne à son  $mpp$ . La caractérisation  $I(V)$  est donc indispensable pour quantifier le rendement des cellules photovoltaïques dans différentes conditions (terrestre, spatial etc.), et permet de les comparer entre elles.

Au cours de cette thèse, les mesures de caractéristiques  $I(V)$  ont été réalisées avec un sourcemètre Keithley 2400. Les cellules sont maintenues à 25°C avec un module Peltier, et leur température est contrôlée par une thermistance en platine. L'ensemble est piloté par un régulateur PID permettant la régulation de la température. Le simulateur solaire classe AAA Newport Oriol Sol3A présenté sur la figure 2.13, équipé d'une lampe Xenon et d'un filtre dédié à la reproduction du spectre AM1.5G, permet la mesure de caractéristiques  $I(V)$  1 Soleil. L'intensité lumineuse du simulateur est calibrée au préalable à l'aide d'une cellule PV de référence. La puissance lumineuse est ajustée afin d'obtenir avec la cellule de référence la même valeur de  $I_{CC}$  que celle obtenue sous spectre AM1.5G.

Pour la mesure de caractéristiques  $I(V)$  1 Soleil de MJSCs, il est nécessaire de mesurer la répartition spectrale de l'énergie lumineuse. En effet, chaque jonction n'absorbant qu'une part de la lumière incidente, il faut s'assurer que chacune reçoit une quantité d'énergie équivalente à ce qu'elle recevrait sous spectre AM1.5G. La cellule peut ainsi être caractérisée dans des conditions similaires à celles pour lesquelles elle a été conçue. Cependant, si le spectre mesuré présente, par exemple, un surplus d'énergie dans l'infrarouge et un déficit dans le visible, il sera impossible d'ajuster la répartition de l'énergie entre ces deux intervalles de longueur d'onde sans apporter de modification au matériel utilisé (source lumineuse ou filtre AM1.5G).

Dans ce cas, il est nécessaire de mesurer l'écart de répartition spectrale de l'énergie entre le spectre AM1.5G et le spectre du simulateur solaire, désigné

plus couramment comme *désaccord spectral*. Ainsi, en mesurant le désaccord spectral, on peut reproduire en modélisation un spectre dont la répartition de l'énergie est égale à celle observée en pratique. Il est alors possible de simuler la caractéristique  $I(V)$  mesurée dans des conditions équivalentes à celles dans lesquelles cette caractéristique a été mesurée. Cette qualification étant dépendante de la cellule caractérisée, elle sera détaillée plus en détail dans le chapitre 3 pour la caractérisation de la cellule tandem AlGaAsSb/GaSb.



FIGURE 2.13 – Photographie du simulateur solaire de l'IES.

## 2.2.2 Mesures de réponse spectrale (RS)

### Principe général de la mesure

La réponse spectrale (RS), exprimée en A/W, caractérise la capacité d'une cellule à convertir l'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  donnée. Elle consiste à mesurer, pour chaque longueur d'onde, le courant de court-circuit généré par une cellule,  $I_{CC}(\lambda)$ , et à le comparer à la puissance radiative incidente  $P_{in}(\lambda)$ .

$$RS(\lambda) = \frac{I_{CC}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (2.16)$$

L'efficacité quantique (*Quantum Efficiency*, QE), dérivée de la RS et exprimée en %, est plus couramment utilisée. Elle correspond au nombre de porteurs de charge collectés par rapport au nombre de photons de longueur d'onde  $\lambda$  incidents (efficacité quantique *externe*, EQE( $\lambda$ )) ou transmis dans la cellule (efficacité quantique *interne*, IQE( $\lambda$ )). Ces deux quantités peuvent être déterminées à partir de la RS mesurée et de la réflectance de la cellule,  $R(\lambda)$  :

$$EQE(\lambda) = \frac{RS(\lambda) \cdot h \cdot c}{q \cdot \lambda} \quad (2.17)$$

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (2.18)$$

avec  $h$  la constante de Planck,  $q$  la charge élémentaire, et  $c$  la célérité de la lumière.

Cette mesure nécessite un dispositif expérimental plus élaboré que la mesure de caractéristique  $I(V)$ , qui est schématisé sur la figure 2.14. Un signal monochromatique est généré à l'aide d'une lampe halogène et d'un monochromateur. Une roue à filtre est ajoutée en sortie du monochromateur afin de supprimer les ordres de diffraction supérieurs qui peuvent ajouter une lumière parasite de longueur d'onde différente. Le signal monochromatique passe ensuite par un hacheur optique, puis est dirigé vers la cellule PV. Le courant photogénéré est amplifié et converti en tension à l'aide d'un amplificateur transimpédance, puis mesuré par la détection synchrone recevant le signal de référence du hacheur optique. L'utilisation d'une détection synchrone permet d'améliorer le rapport signal sur bruit de la mesure en extrayant seulement les composantes du signal mesuré ayant la même fréquence que celle du signal de référence.

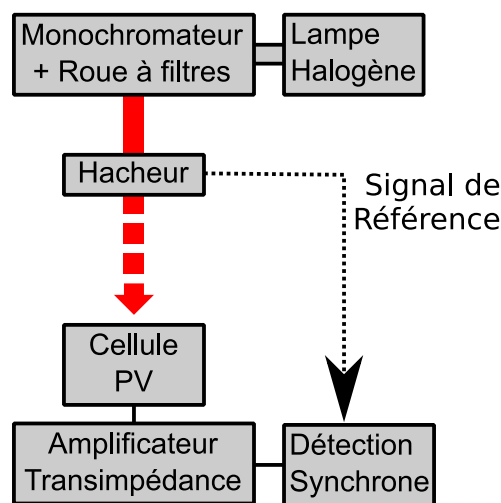


FIGURE 2.14 – Schéma de principe de la mesure de réponse spectrale.

La mesure de RS permet donc de mesurer la capacité d'une cellule PV à absorber les photons, les convertir en porteurs de charge et les collecter au niveau des contacts métalliques. L'intégration de la RS de la cellule, convoluée avec un spectre incident donné, permet de calculer le courant  $I_{PH}$  qui serait généré par la cellule PV caractérisée sous ce spectre. De plus, la profondeur de pénétration d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  dans un matériau,  $L(\lambda)$ , dépend du coefficient d'extinction de ce matériau pour cette longueur d'onde,  $k(\lambda)$  :

$$L(\lambda) = \frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot k(\lambda)} = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \quad (2.19)$$

avec  $\alpha(\lambda)$  le coefficient d'absorption du matériau pour la longueur d'onde  $\lambda$ , en  $cm^{-1}$ .

De manière générale, la profondeur de pénétration d'un photon est proportionnelle à sa longueur d'onde. Ainsi, il est possible de déterminer à quelle profondeur, et donc dans quelle couche de la cellule PV, a été absorbé un photon de longueur d'onde donnée. La mesure de RS permet donc également de sonder l'intérieur de la cellule PV et de savoir si l'une des couches de la structure nécessite une attention particulière.

## Adaptation à la caractérisation MJSCs

Dans le cas de MJSCs à 2 terminaux, donc soumises à la contrainte d'accord des courants, caractériser individuellement la RS de chaque sous-cellule n'est pas possible avec le banc de mesure présenté à la section précédente. En effet, l'excitation lumineuse étant monochromatique, la majorité des photons seront absorbés dans une seule jonction, et le courant produit sera limité par l'autre jonction, n'ayant pas ou peu absorbé de photons. Ainsi, le courant mesuré en sortie sera largement inférieur à celui réellement produit par la jonction d'intérêt et sa RS ne sera pas mesurée correctement, comme illustré figure 2.15.a.

Burdick et al. [80] ont décrit en 1986 une procédure basée sur l'utilisation de bias optiques et électriques permettant de mesurer individuellement la RS des jonctions dans une MJSC à 2 terminaux [80]. L'idée de cette méthode est de s'assurer que la jonction d'intérêt reste limitante tout au long de la mesure, nous permettant ainsi de caractériser sa RS.

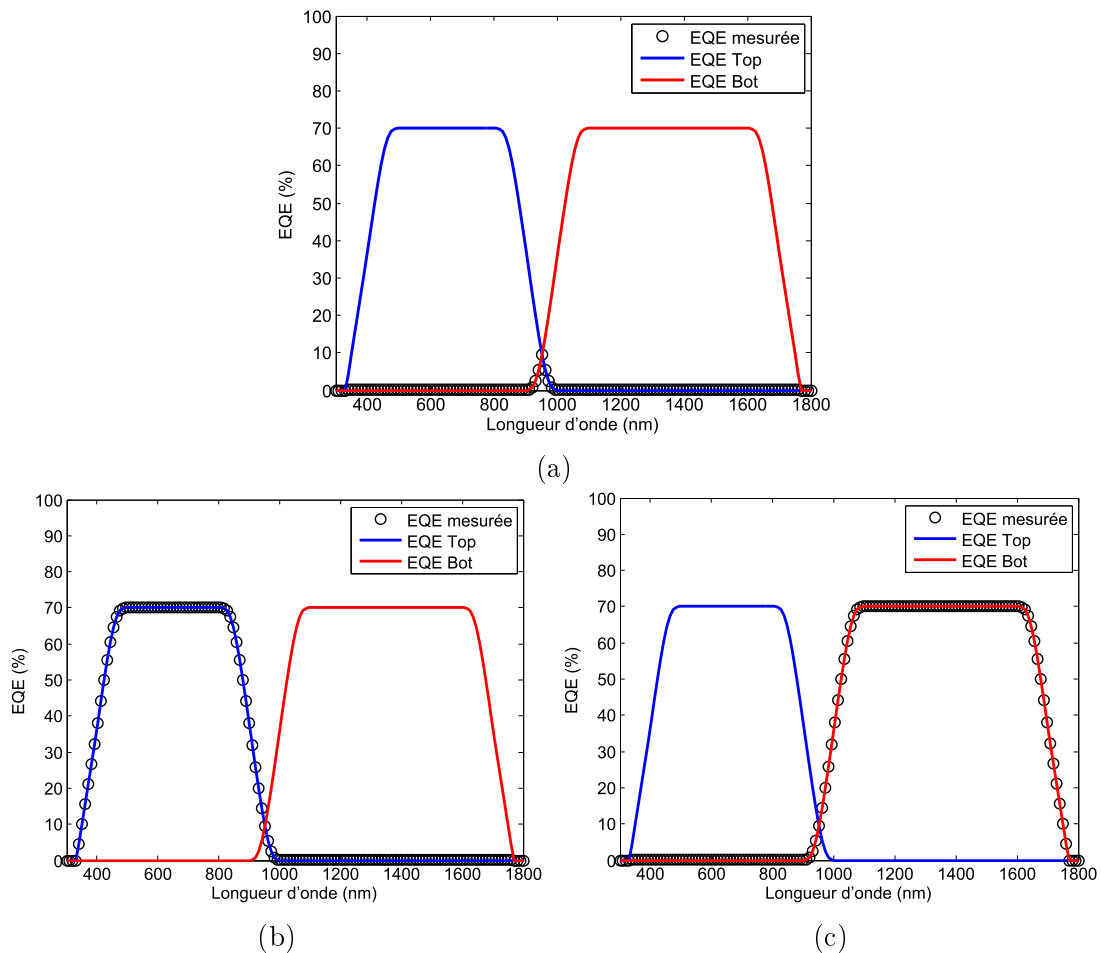


FIGURE 2.15 – EQE mesurée (symboles) d'une cellule tandem idéale a) sans bias optique ; b) avec bias optique sur la jonction Bottom ; c) avec bias optique sur la jonction Top. Les EQE réelles des 2 sous-cellules sont également montrées en traits pleins pour comparaison.

Prenons pour exemple la mesure de la RS de la jonction Top d'une cellule tandem. Pour s'assurer que celle-ci reste limitante durant toute la mesure, il faut



éclairer la jonction Bottom avec une lumière dont le spectre correspond à sa bande d'absorption, appelé *bias optique*. Ainsi, si la puissance du bias optique est suffisante, le photocourant généré par cette dernière sera toujours supérieur à celui généré par la jonction Top lors de la mesure. La jonction Bottom opérera également proche de sa tension de circuit ouvert  $V_{CO,Bot}$  car aucun courant ne circule dans la cellule.

Cependant, comme dit précédemment, la mesure de RS doit se faire dans des conditions de court-circuit. La tension aux bornes d'une MJSC étant la somme des tensions de ses jonctions, si une tension aux bornes de la cellule tandem  $V_{Tandem} = 0$  V est imposée comme dans le cas de la mesure sur une cellule simple jonction, la jonction Top sera polarisée avec une tension inverse  $V_{Top} = -V_{CO,Bot}$  et non dans des conditions de court-circuit. Pour rétablir les conditions nécessaires à la mesure de RS, il suffira donc de polariser la cellule tandem à une tension  $V_{Tandem} = V_{CO,Bot}$  à l'aide d'un *bias électrique*, permettant ainsi d'assurer les conditions de court-circuit pour la jonction Top. Il est cependant difficile de connaître la valeur de  $V_{CO,Bot}$ , qui doit être déterminée expérimentalement.

L'utilisation de bias optiques et électriques adaptés permet donc la mesure de la RS de la jonction Top, comme illustré figure 2.15.b. La même procédure peut être appliquée pour la mesure de la jonction Bottom, en adaptant le bias optique à la bande d'absorption de la jonction Top (cf. figure 2.15.c).

Le banc de mesure utilisé au cours de cette thèse pour la mesure d'EQE est présenté sur la figure 2.16. Un schéma de principe du banc de mesure de RS utilisé pour la caractérisation de MJSCs ainsi que son schéma électrique, sont présentés figure 2.17. Il est composé d'une lampe Halogène, associée à un monochromateur contenant deux réseaux d'interférences et une roue à filtre à 4 filtres, permettant de générer un signal monochromatique sur un intervalle de longueurs d'onde allant de 350 à 1800 nm. Ce signal est ensuite haché à une fréquence de 167 Hz par le hacheur optique, et dirigé sur la cellule PV. Le signal de référence du hacheur est passé à la détection synchrone pour permettre l'extraction du signal mesuré du bruit ambiant.

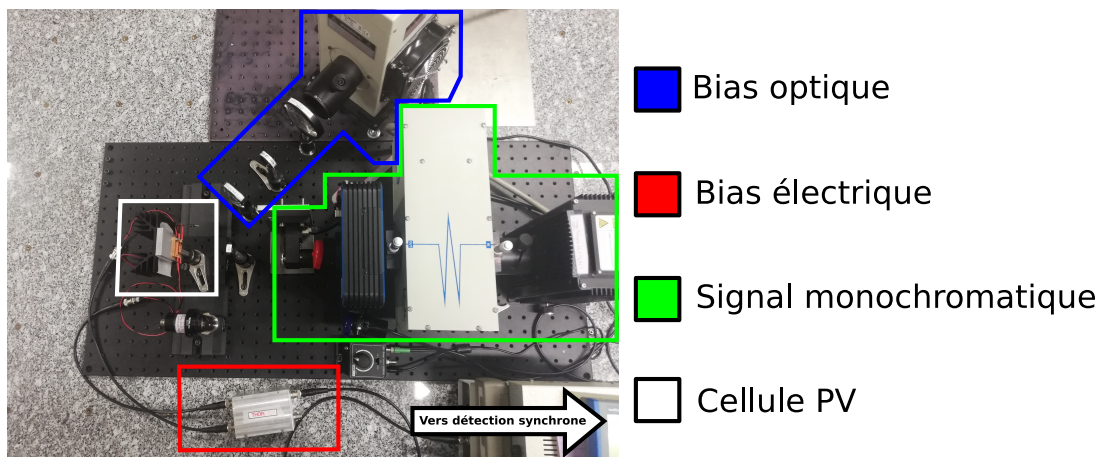


FIGURE 2.16 – Photographie du banc de mesure d'EQE de l'IES.

Le bias optique est composé d'une lampe Xenon et de filtres optiques permettant de choisir la bande spectrale avec laquelle la cellule est éclairée. On utilise un filtre passe-haut avec une longueur d'onde de coupure  $\lambda_c = 1300$  nm pour le bias infrarouge proche (NIR), et un filtre passe-bas avec  $\lambda_c = 650$  nm pour le bias visible (VIS). Deux diodes calibrées en Si et Germanium (Ge) sont utilisées pour calibrer la mesure sur les intervalles de  $\lambda$  de 350-900 nm et 900-1800 nm respectivement.

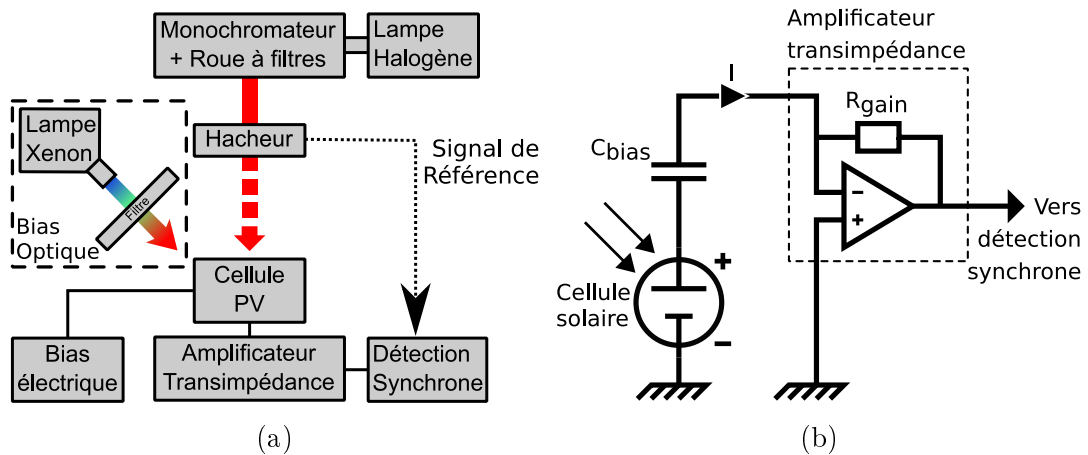


FIGURE 2.17 – a) Schéma de principe du banc de mesure de réponse spectrale pour les MJSCs ; b) Schéma électrique du circuit de mesure.

Le bias électrique est réalisé avec une capacité associée en série avec la cellule PV ( $C_{bias}$ ). Celle-ci agit comme un circuit ouvert pour le courant continu généré par le bias optique, et permet donc de polariser la cellule tandem à sa valeur de  $V_{CO}$  sous bias optique comme décrit précédemment. Sa valeur ( $C_{bias}=4800$   $\mu$ F) est également choisie afin qu'elle se comporte comme un court-circuit pour le courant alternatif généré par le signal monochromatique (à 167 Hz), permettant la mesure de la RS.

L'utilisation d'une capacité comme bias électrique n'a été présentée dans la littérature que par notre groupe de recherche [81]. Plus de détails sur son influence dans le circuit de mesure seront donnés au chapitre 3.

### Cas de MJSCs non idéales

La mesure de la RS de MJSCs non idéales peut présenter des difficultés supplémentaires en présence de faibles résistances de shunt, de faibles tensions de claquages ou de couplage luminescent entre les différentes jonctions. Selon le cas, cela peut mener à la mesure de la RS d'une autre jonction que celle d'intérêt et/ou à la sous-estimation de la RS de la jonction mesurée. Ces deux phénomènes sont couramment désignés comme *artefacts* dans la littérature, ce terme sera donc utilisé pour la suite de ce manuscrit.

Au cours de cette thèse, des artefacts ont été rencontrés sur la mesure de la RS de la jonction Top des cellules tandem étudiées. L'origine de ces artefacts a été attribuée à la présence d'une résistance de shunt de faible valeur en parallèle

de la jonction Top. En effet, la forme symétrique des caractéristiques  $I(V)$  *dark* des cellules tandem étudiées traduit la présence d'une faible résistance de shunt dans la structure. Ces caractéristiques ne présentent cependant aucun signe de faible tension de claquage en inverse jusqu'à des tensions de  $-0.2$  V. De plus, le couplage luminescent concerne la génération de porteurs de charges dans une jonction à petit gap suite à l'absorption d'un photon émis par des recombinaisons radiatives dans une jonction à grand gap [82]. Le fait que l'artefact ait été détecté dans la jonction Top, qui a le plus grand gap de la structure tandem, suggère que le couplage luminescent ne peut pas en être l'origine. Nous nous concentrerons donc sur la description de l'artefact créé par la présence d'une faible résistance de shunt pour la suite de cette section.

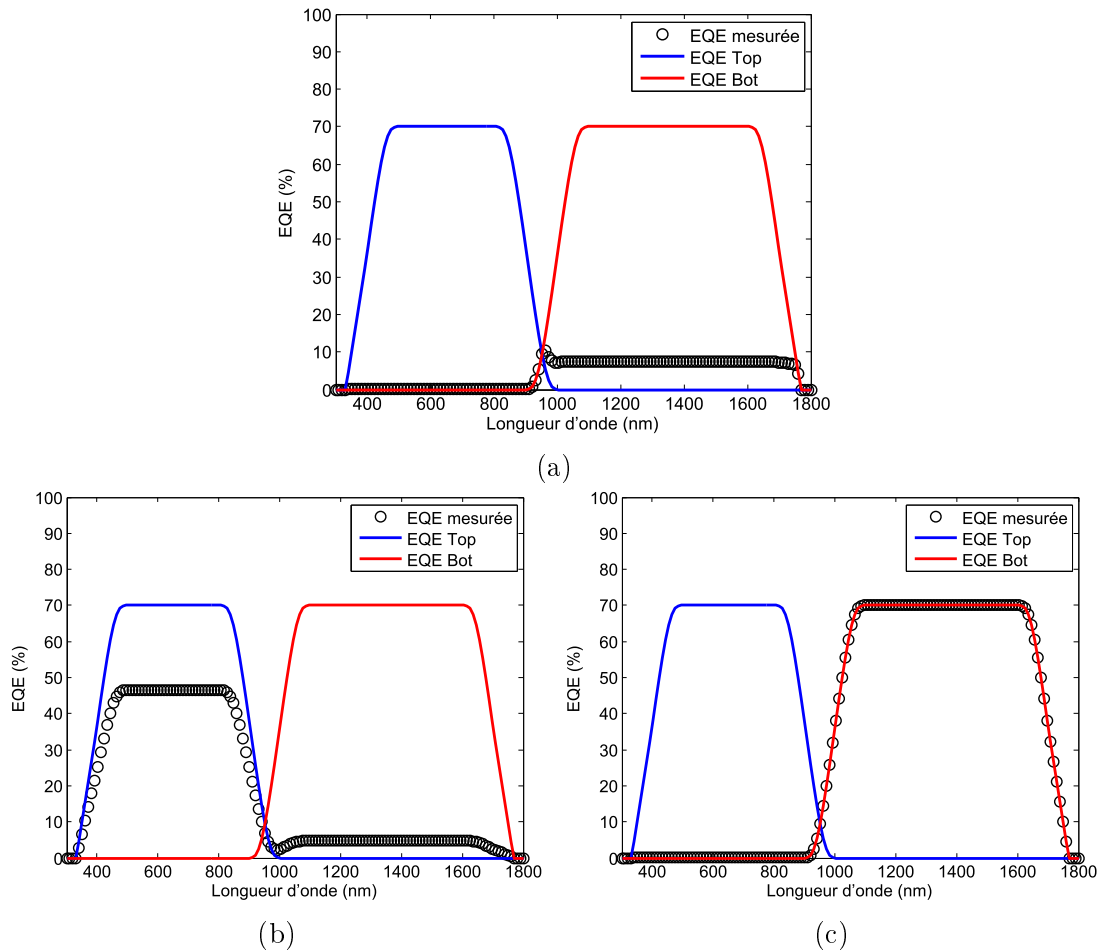


FIGURE 2.18 – EQE mesurée (symboles) d'une cellule tandem non-idéale a) sans biais optique ; b) avec biais optique sur la jonction Bottom ; c) avec biais optique sur la jonction Top. Les EQE réelles des 2 sous-cellules sont également montrées en traits pleins pour comparaison.

Ces artefacts sont illustrés sur la figure 2.18 dans le cas d'une faible valeur de  $R_{SHUNT}$  sur la jonction Top. On peut observer figure 2.18.a que l'on mesure une part non négligeable de la RS de la jonction Bottom et ce même sans l'utilisation de biais optique. Lorsque la mesure est réalisée avec un biais optique sur la cellule Bottom (figure 2.18.b), les deux artefacts cités précédemment apparaissent : la RS mesurée sur la plage de  $\lambda$  correspondant à la jonction Top (400-1000 nm)

est inférieure à la RS réelle de cette dernière, tandis que la RS mesurée sur l'intervalle 1000-1800 nm (correspondant à la jonction Bottom) est supérieure à la RS réelle de la jonction Top sur cet intervalle. Enfin, la mesure avec un bias optique sur la jonction Top (figure 2.18.c) ne présente aucun artefact et la RS mesurée correspond bien à celle de la sous-cellule Bottom. La présence d'une faible résistance de shunt sur la jonction Top ne pose donc problème que lorsque l'on souhaite mesurer la RS de la jonction Top.

Dans la littérature, ces artefacts sont souvent mentionnés lors de la mesure de la RS de la jonction en Ge dans la cellule triple jonction GaInP/Ga(In)As/Ge [82-92]. En effet, le petit gap de cette jonction (0.66 eV) favorise une tension de claquage inverse faible, ainsi qu'une résistance de shunt faible [84]. Une méthode permettant la correction de ces artefacts, basée principalement sur l'ajustement des bias afin de les supprimer, a été élaborée et affinée au fil des années.

Après la mise en évidence de l'influence des bias sur les artefacts mesurés [83], Meusel et al. [84] ont suggéré une procédure expérimentale permettant de réduire l'ampleur de ces artefacts. En utilisant deux longueurs d'onde pour lesquelles seule l'une des jonctions est excitée, il est possible de vérifier en avance si l'on va mesurer un signal hors de la plage de réponse attendue de la jonction d'intérêt. En modifiant la valeur du bias électrique, on peut ainsi se placer au point de fonctionnement où ce dernier est le plus faible, et ainsi réaliser la mesure dans des conditions optimales. Cependant, il peut exister des cas où malgré tous les ajustements, il est impossible de s'affranchir totalement de ces artefacts [84].

Siefer et al. [85] ont démontré analytiquement le lien entre la perte de signal sur l'intervalle de  $\lambda$  correspondant à la jonction d'intérêt, et le gain en signal hors de cet intervalle, correspondant à la réponse d'autres jonctions. Ainsi, dans le cas où il est impossible de s'affranchir de la contribution d'une autre jonction, la mesure peut être corrigée en lui soustrayant la RS de cette autre jonction multipliée par un facteur qu'il dénomme *scaling factor* ( $sf$ ), compris entre 0 et 1. La RS sur la plage de  $\lambda$  de la jonction d'intérêt est quant à elle divisée par un facteur  $1-sf$  pour la réhausser, permettant ainsi de récupérer la partie du signal perdue et donc de s'affranchir des deux artefacts rencontrés [85].

Li et al. [87-89] ont également proposé une méthode basée sur des bias optiques ou électriques pulsés, superposés aux bias utilisés normalement, permettant la correction en temps réel des artefacts de mesure. Cette dernière nécessite cependant une calibration préalable du banc de mesure et un matériel bien spécifique [87-89].

De nombreuses publications ont également apporté des explications sur ces artefacts par le biais de modélisations électriques petits signaux de la MJSC lors de la mesure, appuyées par des résultats expérimentaux. Il a notamment été démontré que la mesure de caractéristiques  $I(V)$  sous bias optique permet d'anticiper la présence d'artefacts lors de la mesure de RS en mettant en évidence la présence de faibles valeurs de  $R_{SHUNT}$  ou de faibles tensions de claquage [91]. Inversement, il a été proposé d'utiliser la mesure de RS sans bias optique pour mettre en évidence la présence de faibles valeurs de  $R_{SHUNT}$  ou de tension de

claquage dans les sous-cellules d'une MJSC [93, 94]. Il a aussi été démontré que l'augmentation de l'intensité du bias optique permettait de diminuer l'ampleur des artefacts lors de la mesure [90].

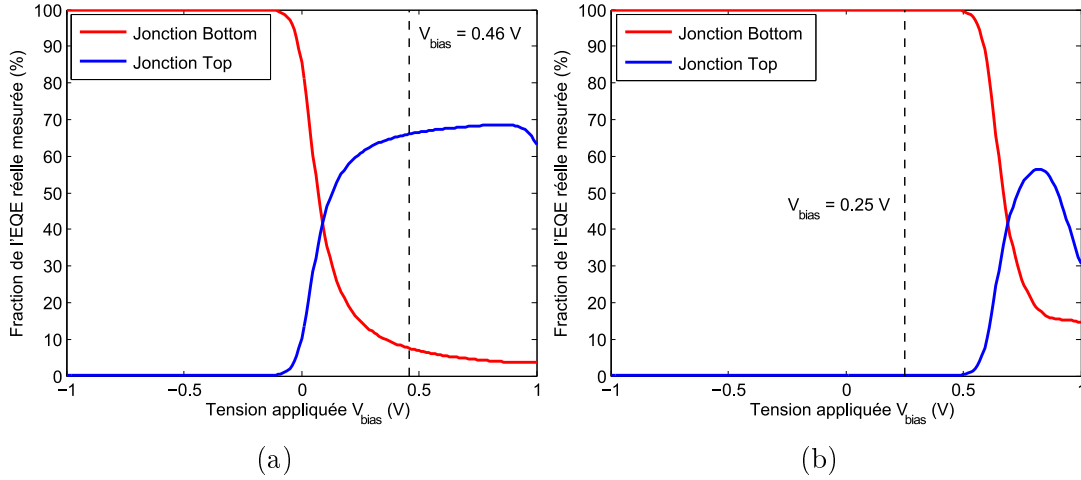


FIGURE 2.19 – Fraction de l'EQE réelle mesurée pour les deux jonctions de la cellule tandem non idéale utilisée pour l'exemple. a) Bias optique sur la jonction Bottom, b) Bias optique sur la jonction Top. La ligne pointillée verticale indique le point de fonctionnement utilisé pour simuler les mesures des figures 2.18.b et 2.18.c [92].

Enfin, la modélisation petit signal a été utilisée pour prédire l'ampleur des artefacts, et ce en fonction de la tension appliquée à la MJSC. Cette méthode permet ainsi de déterminer en avance un point de fonctionnement permettant la mesure de RS sans artefacts. Elle permet aussi d'obtenir une valeur de  $sf$  permettant leur correction dans le cas où il serait impossible de s'en affranchir lors de la mesure [82, 86, 92]. La figure 2.19 montre un exemple de cette modélisation pour la MJSC qui nous a servi d'exemple figure 2.18. Sur la figure 2.19.a, on observe qu'il sera impossible de mesurer l'EQE de la jonction Top sans artefact, et qu'une correction a posteriori de la mesure sera nécessaire. Augmenter la valeur de  $V_{bias}$  permettrait cependant d'atténuer l'ampleur des artefacts. Au contraire, il sera possible de mesurer sans artefact l'EQE de la jonction Bottom pour des tensions aux bornes de la cellule allant jusqu'à 0.5 V (cf. figure 2.19.b).

Au cours de cette thèse, une méthode alternative basée sur les connaissances citées précédemment a été utilisée. En effet, l'utilisation d'une capacité en série comme bias électrique ne nous permet pas d'ajuster la valeur de la tension appliquée à la cellule. La solution basée sur la correction de la mesure a posteriori a donc été utilisée et approfondie. L'ensemble de la procédure expérimentale ainsi que sa justification seront présentées au chapitre 3.

## 2.3 Résumé du chapitre

Ce chapitre a permis l'introduction des différentes méthodes de mesures et modélisations qui ont été utilisées au cours de cette thèse.

Le modèle basé sur un circuit électrique équivalent est utilisé en première approche pour identifier les phénomènes dominants le transport des porteurs de charge dans la cellule PV. Il donne également des informations sur les pertes résistives qui ont lieu dans la cellule, et permet de reproduire le comportement électrique de la cellule pour modéliser son comportement au sein d'un circuit électrique. À l'aide de la modélisation TCAD, il est possible d'approfondir notre compréhension du comportement de la cellule, et d'extraire les propriétés opto-électroniques des matériaux étudiés.

Ces deux modélisations ont cependant besoin de caractéristiques expérimentales pour permettre l'extraction de paramètres réalistes, représentatifs des cellules caractérisées. La mesure  $I(V)$ , la plus couramment réalisée, permet principalement la mesure du rendement des cellules PV quand elle est réalisée sous spectre AM1.5G. Elle donne également des indications quant au comportement de la cellule et aux pertes résistives. La mesure de RS permet quant à elle de qualifier la capacité d'une cellule PV à convertir la lumière incidente en courant électrique. Elle donne également des informations sur la qualité des différentes couches de la cellule.

La caractérisation expérimentale permet l'extraction de paramètres matériaux, ainsi que l'obtention de caractéristiques auxquelles confronter les courbes obtenues par modélisation (caractéristiques  $I(V)$  ou RS). La validité des caractérisations est appuyée par la modélisation analytique, permettant de décrire le comportement de la cellule au sein d'un circuit électrique et de corriger des artefacts de mesure au besoin. À partir des propriétés opto-électroniques extraites par caractérisation et modélisation TCAD, il est possible de prédire des résultats par modélisation et de guider les prochains échantillons à fabriquer et caractériser.

---

---

# CHAPITRE 3

---

## CARACTÉRISATION ET SIMULATION D'UNE CELLULE TANDEM AlGaAsSb/ GaSb

Ce chapitre est dédié à la caractérisation et la modélisation d'une cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  / GaSb, dont l'étude a débuté lors de la précédente thèse réalisée par Joanna Kret [51].

### 3.1 Propriétés opto-électroniques de l'alliage $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$

Dans la littérature, l'alliage quaternaire  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  a principalement été étudié pour des applications dans des lasers ou capteurs, comme zone active ou couche barrière [95-97]. Son usage dans le PV a cependant émergé rapidement, avec une première étude en 1982 par Sasaki et al. [98]. L'intérêt de cet alliage, comme pour tout alliage quaternaire, réside dans la possibilité de modifier indépendamment les fractions atomiques  $x$  et  $y$  pour ajuster ses paramètres en fonction du besoin. Notamment, il est possible de déterminer une relation entre  $x$  et  $y$  permettant de conserver un paramètre de maille défini tout en faisant varier indépendamment son énergie de gap.  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  peut alors être utilisé pour la croissance de MJSCs en accord de maille sur GaSb, InP ou InAs. Au cours de ce chapitre, nous nous intéresserons seulement à  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb.

#### 3.1.1 Propriétés électroniques

##### Énergie de gap

La connaissance de l'évolution de l'énergie de gap d'un matériau en fonction de sa composition est cruciale pour son utilisation dans le domaine du PV. L'évolution des énergies de gap de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de  $x$  pour les 3 vallées  $\Gamma$ , X et L, calculée par Adachi et al.

[64] en utilisant un schéma d'interpolation, est donnée figure 3.1 en trait plein. Une autre approche proposée par Abid et al. [99] est également présentée sur la figure 3.1 en ligne pointillée. Cette dernière se base sur une méthode de pseudo-potentiels, permettant de tenir compte de variations dans la composition du matériau. Les données expérimentales de la littérature sont indiquées par des symboles [48, 64, 98].

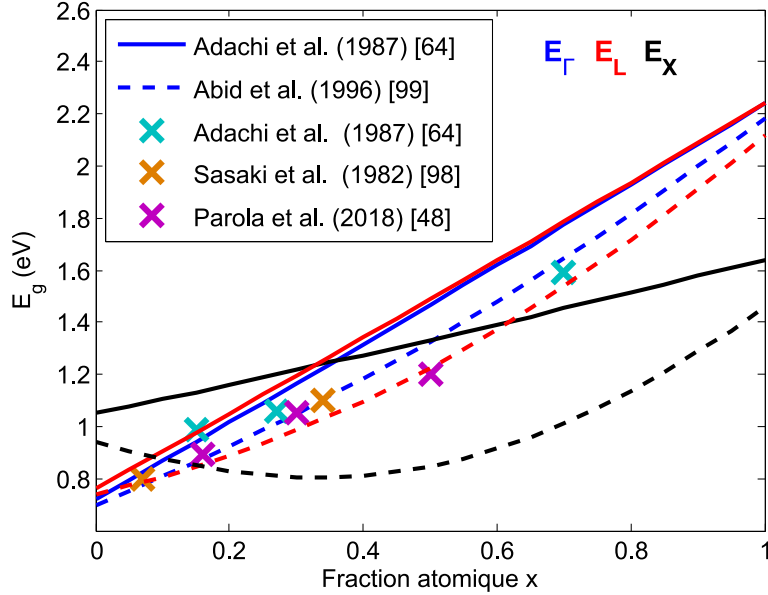


FIGURE 3.1 – Évolution de l'énergie de gap des 3 vallées de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}Al_ySb_{1-y}$  en accord de maille sur GaSb en fonction de la fraction atomique d'éléments III  $x$ , modélisées par Adachi et al. [64] (trait plein) et Abid et al.[99] (trait pointillé). Les données expérimentales de la littérature sont également indiquées par des symboles [48, 64, 98].

On remarque que, dans le modèle proposé par Adachi et al., l'énergie de gap des 3 vallées augmente avec  $x$ . Dans l'approche de Abid et al., l'énergie de gap de la vallée X présente une courbure importante, et une pente négative jusqu'à environ  $x=0.35$ , avant de remonter. Dans les deux approches, on observe cependant que les énergies de gap des 3 vallées ne varient pas avec la même pente. La vallée  $\Gamma$  présente pour les deux approches la plus petite énergie de gap pour de faibles valeurs de  $x$ , le gap est donc direct. Lorsque  $x$  augmente, c'est l'énergie de gap de la vallée X qui devient la plus faible, le gap de l'alliage change donc de nature et devient indirect. Selon le modèle utilisé, cette transition ne se produit pas pour la même valeur. Abid et al. prévoient une transition autour de  $x=0.15$ , alors que Adachi et al. donnent une valeur de  $x=0.35$ , qui semble mieux correspondre aux données expérimentales de la littérature [48, 64, 99].

De plus, dans les deux modèles présentés, les énergies de gap des vallées  $\Gamma$  et  $L$  sont très proches. Cette proximité causerait selon certains auteurs une perte de porteurs de charge, injectés dans la vallée  $L$  [25, 100]. Cependant, aucun des deux modèles ne semble donner de résultats fidèles aux données expérimentales. Pour la suite de ce manuscrit, le modèle de Adachi sera utilisé car ses résultats sont en meilleur accord avec les données expérimentales [64].



## Mobilités

La mobilité des porteurs de charge,  $\mu$ , est une propriété déterminante pour une utilisation dans le domaine du PV. Habituellement, la caractérisation de cette propriété est réalisée par effet Hall ou par mesure de capacité-tension (C(V)). Cependant, il est impossible de réaliser des mesures C(V) sur GaSb car son travail de sortie ne permet pas la formation de barrières Schottky [69]. La caractérisation de mobilités par effet Hall est également difficile car elle requiert que la couche à caractériser soit épitaxiée sur un substrat semi-isolant (S.I.). Il n'existe cependant pas de substrat S.I. en GaSb ou en accord de maille sur GaSb, et la mesure est généralement réalisée sur un substrat de GaAs S.I. dont le paramètre de maille est différent de celui de GaSb. La mesure est donc réalisée sur une couche crue avec un désaccord de maille de 7.8 %, qui ne permet pas d'apprécier les propriétés électroniques du GaSb et des quaternaires antimoniures dans des conditions d'accord de maille, telles que rencontrées dans les structures monolithiques accordées.

Voronina et al. [101] ont entrepris, en 1998, la mesure par effet Hall de la mobilité des trous pour deux compositions de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ( $x=0.34$  et  $x=0.5$ ) dans le cadre d'une étude sur l'incorporation des dopants dans GaSb et ses alliages ternaires et quaternaires. Les couches de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  type p ont été crues sur substrat GaSb type n, permettant la création d'une barrière de potentiel qui assure l'isolation entre la couche épitaxiée et son substrat. Peu de détails sur la mesure de mobilité sont donnés dans la publication [101], l'accent étant mis sur l'incorporation de dopants dans les alliages étudiés en fonction de leur composition. Une étude sur l'incorporation des dopants dans  $Al_{0.9}Ga_{0.1}As_{0.06}Sb_{0.94}$  cru sur substrat GaAs S.I. a également été réalisée par Patra et al. [70]. Des mesures de mobilité par effet Hall ont aussi été réalisées sur  $Al_{0.9}Ga_{0.1}As_{0.06}Sb_{0.94}$  type p et type n au cours de ces travaux.

Une étude sur l'évolution de  $\mu$  avec la température dans l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}Sb$  a également été reportée par Baraldi et al. dans [71]. Malgré le fait qu'elle ne concerne pas directement le quaternaire  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , elle est pertinente ici car l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ne contient que très peu d'As ( $y = 0.085 \cdot x$  donc  $y=0.085$  au maximum) et présente donc un comportement proche de celui du ternaire.

Plus récemment, un groupe de recherche du Fraunhofer ISE en Allemagne a présenté la mesure de mobilité par effet Hall sur des jonctions PN d'alliages antimoniures [69]. La ZCE introduite par la présence d'une jonction PN permet l'isolation entre la couche épitaxiée et le substrat, nécessaire à la mesure des mobilités dans la couche épitaxiée. Le courant de fuite à travers la jonction est vérifié afin d'assurer la validité de la mesure. Des mesures de mobilité dans GaSb type p et n, et  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.017}Sb_{0.993}$  type p, ont été réalisées sur substrat GaAs S.I. Ces mêmes mesures ont également été réalisées sur des couches de GaSb type p et n et  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.017}Sb_{0.993}$  type p crues en accord de maille sur un substrat GaSb de type opposé permettant la création de la jonction PN.

Les résultats expérimentaux issus des travaux cités sont présentés figure 3.2. Les résultats de mesures de mobilité réalisées par effet Hall sur des échantillons

de GaSb par notre équipe de recherche sont également présentés. Les mesures réalisées par Predan et al. [69] sur substrat GaAs S.I. sont représentées avec un symbole différent de celles réalisées par ce même groupe sur substrat GaSb. On peut donc observer que les mesures faites sur un alliage en accord de maille donnent des mobilités légèrement supérieures à celles mesurées sur substrat GaAs S.I., ce qui semble confirmer que la mesure de mobilité en désaccord de maille mène à une sous-estimation de sa valeur.

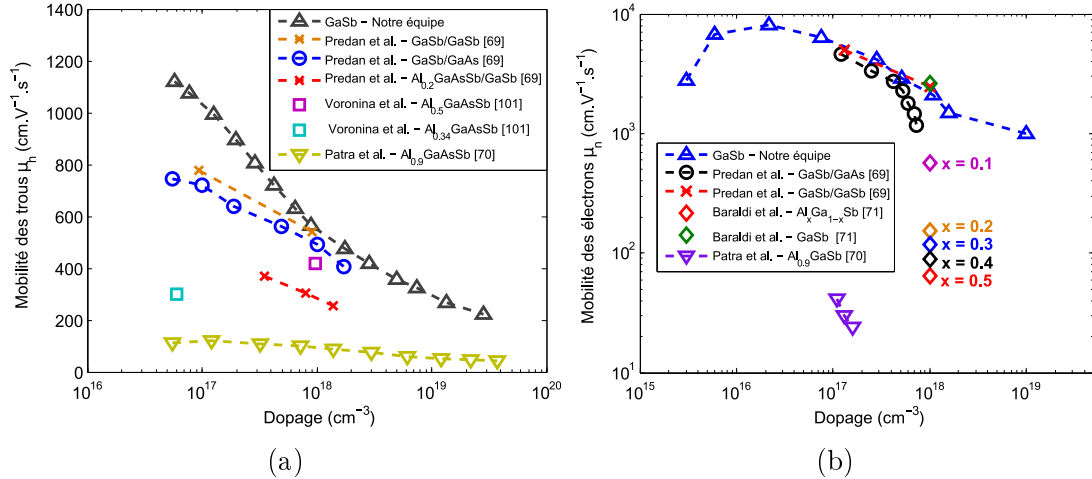


FIGURE 3.2 – Évolution de la mobilité des trous (a) et électrons (b) dans l’alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en fonction de la composition et du dopage [69-71, 101].

Les mobilités présentées étant mesurées par effet Hall, elles sont relatives au transport latéral des porteurs de charge au sein du matériau, qui n’intervient pas dans toutes les couches de la cellule [52]. De plus, cette mesure permet de caractériser la mobilité des porteurs majoritaires et non celle des porteurs minoritaires. Ainsi, les valeurs de mobilités des porteurs minoritaires relatives à leur transport à travers l’empilement de couche pourraient être différentes des valeurs présentées ici. Néanmoins, ces dernières étant les seules disponibles dans la littérature, elles ont servi à établir les lois présentées au chapitre 2 qui seront utilisées pour la suite de ces travaux.

### 3.1.2 Propriétés optiques

Il est également indispensable de connaître les paramètres optiques  $n$  et  $\alpha$  de l’alliage afin de pouvoir modéliser son interaction avec le rayonnement électromagnétique incident.

L’alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  a principalement été utilisé pour des applications dans l’infrarouge moyen. Les caractérisations de ses propriétés optiques ont donc été principalement focalisées sur des longueurs d’onde  $\lambda$  supérieures à 2  $\mu\text{m}$  [99, 102]. Notre groupe de recherche s’est intéressé aux propriétés optiques de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  dans le visible et l’infrarouge proche et moyen (350-1800 nm) au cours de la thèse d’Alexandre Vauthelin [47]. Des mesures d’ellipsométrie ont été réalisées sur  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour différentes fractions molaires  $x$  (0.16, 0.31, 0.5) [48]. Ces mesures ont permis l’extraction de valeurs de  $n$  et  $\alpha$  pour

les 3 compositions d' $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  étudiées. Elles constituent les premières caractérisations des propriétés optiques de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  dans le visible. Les résultats de ces mesures sont données sur la figure 3.3. L'évolution en fonction de  $\lambda$  des paramètres optiques de GaSb et AlAs, les deux binaires permettant l'obtention du quaternaire, sont également présentées sur les figures 3.3.a et 3.3.b [77]. Les prédictions faites par Adachi et al. sont indiquées sur la figure 3.3.a [64]. Les évolutions de  $\alpha$  prédites pour  $x=0.6$  et  $x=0.8$  en utilisant le modèle présenté au chapitre 2 sont données en pointillés sur la figure 3.3.b.

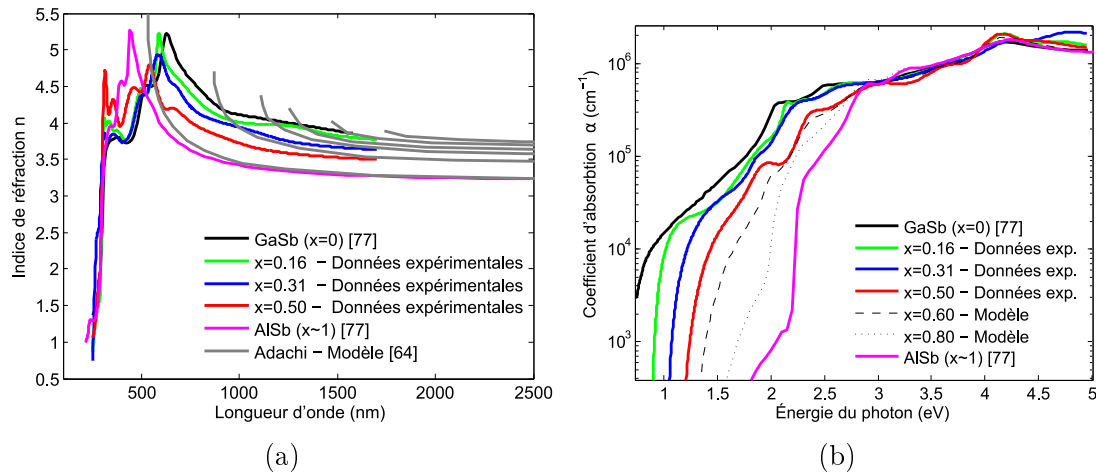


FIGURE 3.3 – Indice de réfraction  $n$  (a) et coefficient d'absorption  $\alpha$  (b) de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en fonction de la longueur d'onde, pour différentes compositions.

Sur la figure 3.3.a, on observe que l'indice de réfraction  $n$  de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  présente systématiquement un pic entre 300 nm et 700 nm, suivi d'un comportement asymptotique vers les grandes longueurs d'onde. Le modèle de Adachi et al. ne permet pas de décrire le comportement pour de courtes longueurs d'onde, et ne permet donc pas de retrouver ce pic. Il décrit cependant très bien le comportement asymptotique observé sur nos résultats.

L'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  avec la longueur d'onde permet de rendre compte du changement de nature du gap lorsque  $x$  augmente (cf. figure 3.3.b). On remarque en effet que la limite de la bande d'absorption de l'alliage présente une pente très abrupte pour de faibles valeurs de  $x$ , représentative d'un gap direct. Cette pente devient de plus en plus douce à mesure que la valeur de  $x$  augmente, mettant en évidence la transition vers un gap indirect pour de grandes valeurs de  $x$ . On observe sur la figure 3.3.b que les prédictions réalisées par notre groupe de recherche pour  $x=0.6$  et  $x=0.8$  rendent compte de cette transition. Cependant, dans le cas d'un gap indirect, une épaisseur de matériau plus importante est nécessaire pour absorber les photons d'énergie proche de l'énergie de gap du matériau. Par conséquent, le changement de nature du gap de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  impact sa capacité à absorber ces photons, et pourrait donc impacter l'efficacité des cellules réalisées à partir de cette alliage. Tenir compte de cette transition dans la modélisation est donc important pour évaluer le potentiel de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour le PV.

## 3.2 $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ pour le photovoltaïque

Les premières applications de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  dans le PV font leur apparition dans la littérature dans les années 80 [98, 103]. Il a également été largement utilisé pour des applications de TPV [37, 40, 104, 105].

### 3.2.1 $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ comme couche fenêtre

$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  a été utilisé à de nombreuses reprises comme couche barrière dans des cellules PV. Sa première apparition pour cette application a été présentée par Sasaki et al. dans le cadre de la réalisation d'un système PV basé sur la séparation du spectre solaire [98]. L'utilisation d'une couche fenêtre (window layer, WL) en  $Al_{0.8}Ga_{0.2}As_ySb_{1-y}$  sur la jonction à petit gap en GaSb a permis une réduction des vitesses de recombinaison en surface (SRV). L'EQE de la cellule a été augmentée sur la quasi-totalité la plage de longueurs d'onde étudiée comme représenté figure 3.4.a. La cellule présente cependant de forts courants d'obscurité, attribués par l'auteur à des courants de fuite sur les flancs du mesa [98].

Bett et al. [65] ont également présenté l'utilisation d'une WL en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  (composition non précisée) sur les performances d'une cellule TPV en GaSb. Ici encore, l'ajout d'une WL en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  permet de réduire les SRV à l'interface entre la couche active et la couche supérieure de plus de 2 ordres de grandeurs (plus de  $10^6$  cm/s pour l'interface GaSb/air contre  $10^4$  cm/s pour l'interface GaSb/ $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ). Une nette amélioration de l'EQE est également observée dans cette étude, comme présenté sur la figure 3.4.b [65].

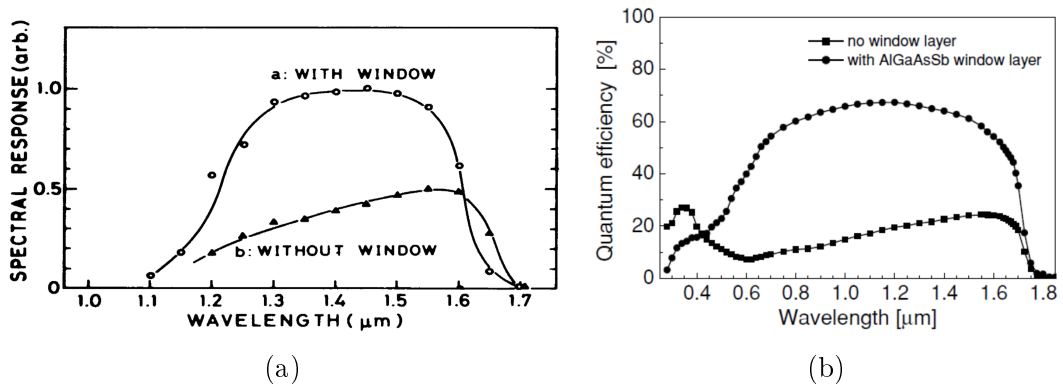


FIGURE 3.4 – EQE de la cellule GaSb reportées par Sasaki et al. [98] (a) et Bett et al. [65] (b), avec et sans WL en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

L'influence d'une encapsulation en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  sur les SRV du quaternaire  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  a également été étudiée par Donetsky et al. [106]. Les auteurs ont comparé l'influence d'un cap en GaSb et d'un cap  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  (composition non précisée) sur les SRV à l'interface entre  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et le cap. Les SRV ont été réduites d'un facteur 5 environ avec un cap en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  (720 cm/s avec  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  contre 3100 cm/s avec le cap initial en GaSb). Une étude similaire a été réalisée par

Wang et al. [105], où une couche de  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  est encapsulée entre 2 couches de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Deux valeurs de  $x$  ont été étudiées, *i.e.*, 0.2 et 0.25. Des SRV de 30 cm/s ont été rapportées, soit une réduction de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs reportées par Donetsky et al. [105].

Enfin, notre équipe de recherche a récemment présenté l'utilisation de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  comme WL et BSF dans une cellule PV en GaSb [49]. L'ajout de couches barrières en  $Al_{0.45}Ga_{0.55}As_{0.04}Sb_{0.96}$  a permis d'obtenir un rendement de 7.2 %, qui est encore à notre connaissance le plus haut rendement présenté dans la littérature pour une cellule PV en GaSb. La modélisation physique a permis d'extraire pour cette cellule des valeurs de SRV aux hétérointerfaces de l'ordre de  $10^4$  cm/s, ce qui est en accord avec les valeurs reportées par Bett et al. [49, 65].

### 3.2.2 $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ comme zone active

La première utilisation de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  comme couche active dans une cellule PV a été reportée en 1981 par Bedair et al. [103]. Une cellule tandem en  $Al_{0.4}Ga_{0.6}As_{0.88}Sb_{0.12}/GaAs_{0.88}Sb_{0.12}$  (1.8 eV/1.2 eV) a été crue par épitaxie en phase liquide (LPE) sur un substrat GaAs avec un désaccord de maille d'environ 0.8 %. Malgré des rendements faibles (valeurs non précisées), la cellule tandem a mis en évidence pour la première fois la possibilité d'interconnecter plusieurs cellules PV dans une structure de MJSC. L'auteur reporte également un  $V_{CO}$  faible qu'il attribue à un fort taux de recombinaison dans la ZCE, et qui nécessitera une attention particulière pour la réalisation de cellules PV contenant  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  [103].

L'année suivante, Sasaki et al. ont utilisé  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  comme couche active dans leur MJSC basée sur la séparation du spectre solaire [98]. En effet, la croissance par LPE d'un alliage quaternaire  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  avec un faible taux d'Al présente d'après l'auteur une structure cristalline de meilleure qualité que celle de GaSb. L'alliage quaternaire  $Al_{0.07}Ga_{0.93}As_{0.006}Sb_{0.994}$  a donc remplacé GaSb dans la cellule PV présentée et a démontré des performances similaires à une cellule PV en GaSb [98].

Plus récemment, la croissance et la caractérisation d'une cellule simple jonction en  $Al_{0.75}Ga_{0.25}As_{0.56}Sb_{0.44}$  a été publiée par Chen et al. [107]. La cellule est pensée pour être la jonction à grand gap d'une cellule triple jonction crue en accord de maille sur substrat InP, dont le rendement potentiel serait de 45 % sous spectre AM0. Une cellule simple jonction en  $Al_{0.75}Ga_{0.25}As_{0.56}Sb_{0.44}$  a donc été crue sur substrat InP comme preuve de concept pour la réalisation de cette cellule triple jonction. Un rendement de 7.5 % a été mesuré sur cette cellule, qui constitue à notre connaissance le meilleur rendement reporté pour une cellule utilisant  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  comme couche active [107].

Par ailleurs, notre groupe de recherche a publié la caractérisation de cellules PV en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour deux valeurs de  $x$  (0.31 et 0.5), dont les IQE sont présentés figure 3.5 [47, 48]. Ces cellules ont été crues sans couche barrière, mais une couche anti-reflet (ARC) en  $SiN_x$  a été déposée lors de leur fabrication. Des

rendements de 2.5 % et 1.7 % ont été mesurés sur ces deux cellules, pour  $x=0.31$  et  $x=0.5$  respectivement. Ces faibles rendements ont pour origine une faible valeur de  $I_{CC}$ , attribuée au manque d'un ARC optimisé pour la plage de longueur d'onde d'intérêt, ainsi qu'un faible  $V_{CO}$ , attribué à l'absence de couche barrière. En effet, la modélisation physique a permis de mettre en évidence des SRV de  $10^7$  et  $10^9$  cm/s pour  $x=0.31$  et  $x=0.5$  respectivement. Les valeurs des durées de vie des porteurs minoritaires extraites par modélisations 1D, correspondant à des durées de vie effectives liées au mécanisme de recombinaison SRH ayant lieu dans le volume et en surface de la cellule, sont de 1 ns [47, 48].

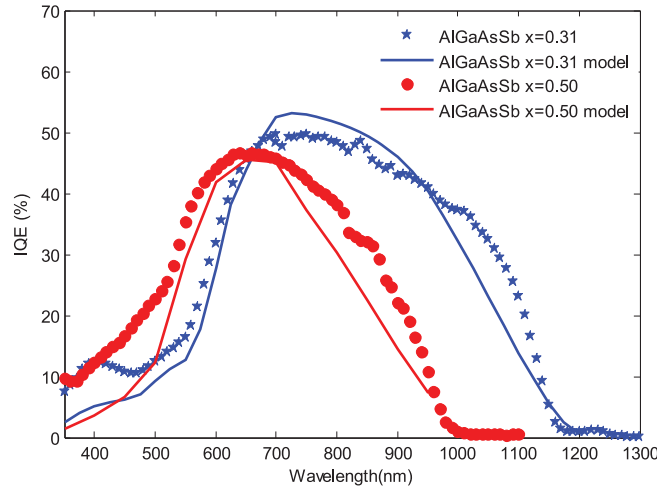


FIGURE 3.5 – IQE mesurées et modélisées des cellules simple jonction  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour  $x=0.31$  et  $x=0.5$  [48].

Wu et al. [43] ont également utilisé l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  comme zone active pour la modélisation de MJSCs à 4 jonctions basées sur GaSb [43]. L'alliage II-VI  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  est utilisé pour la réalisation des jonctions à grand gap ( $E_g > 1.64$  eV). Les propriétés des matériaux III-V sont extraites de la littérature [66, 77], tandis que les propriétés de  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  sont calculées en utilisant des lois de mélange non validées expérimentalement. Différents designs sont étudiés, pour des applications terrestres ou spatiales. Sous spectre AM0, un rendement maximum de 43 % est obtenu. Un design plus simple permettrait néanmoins d'atteindre un rendement de 40 % dans ces mêmes conditions. De même, sous spectre AM1.5D, l'auteur prédit un rendement maximal de 46 %, et présente en parallèle un design alternatif plus simple permettant d'atteindre un rendement de 44 % [43].

### 3.3 Contexte et travaux antérieurs

#### 3.3.1 Prédiction des performances de MJSCs antimoniures

L'alliage quaternaire  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  représente donc un bon candidat pour la réalisation de couches actives dans des MJSCs. Dans l'optique d'approfondir notre étude de l'alliage et de son incorporation dans une MJSC, notre groupe de recherche a choisi de focaliser son attention sur une composition

de l'alliage. La valeur  $x=0.263$  a été choisie car elle correspond à une énergie de gap  $E_g = 1.06$  eV, permettant ainsi de réaliser les jonctions 2 et 3 de MJSCs à 4 et 6 jonctions respectivement (cf. figure 1.9) [51].

Une structure de MJSC à 4 jonctions a donc été proposée, avec comme énergies de gap 1.89 eV, 1.41 eV, 1.06 eV et 0.73 eV. La structure de la cellule est présentée figure 3.6. La jonction à 0.73 eV est identique à la cellule GaSb record publiée par notre groupe de recherche [49]. La jonction à 1.06 eV est la jonction en  $Al_{0.263}Ga_{0.737}As_{0.02}Sb_{0.98}$  dont l'étude a été initiée lors de la précédente thèse [51] et continue dans ce chapitre. La jonction à 1.41 eV est en  $Al_{0.66}In_{0.34}As_ySb_{1-y}$ , alliage dont l'étude a été réalisée lors de la précédente thèse en collaboration avec l'équipe NanoMIR de l'IES, et présentée dans [34, 50, 51, 53, 54]. Enfin, la jonction à 1.89 eV est réalisée en GaInP dû au manque de données permettant de simuler une jonction en  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , et sera hypothétiquement collée à la structure [51].

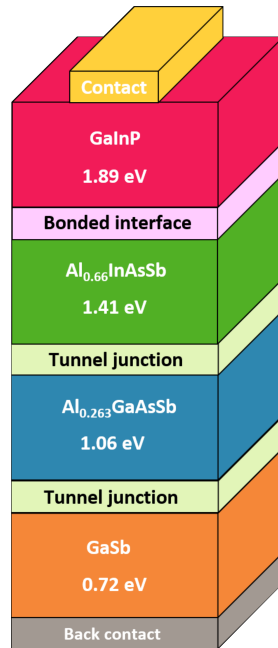


FIGURE 3.6 – Structure de la cellule 4J modélisée [51].

La simulation de cette MJSC a été réalisée au cours de la précédente thèse, et laisse prédire pour des durées de vie  $\tau_{SRH}=1$  ns des rendements de 35.4 % sous 1 Soleil et 45.1 % sous un facteur de concentration de 500. Les courbes  $J(V)$  1 Soleil ainsi que les EQE modélisées sont présentées sur les figures 3.7.a et 3.7.b respectivement. Ces résultats ont permis de motiver les travaux de notre équipe sur l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  comme couche active [51].

Pour plus de simplicité, l'alliage quaternaire  $Al_{0.263}Ga_{0.737}As_{0.02}Sb_{0.98}$  sera désigné comme  $Al_{0.26}GaAsSb$  pour la suite de ce chapitre.

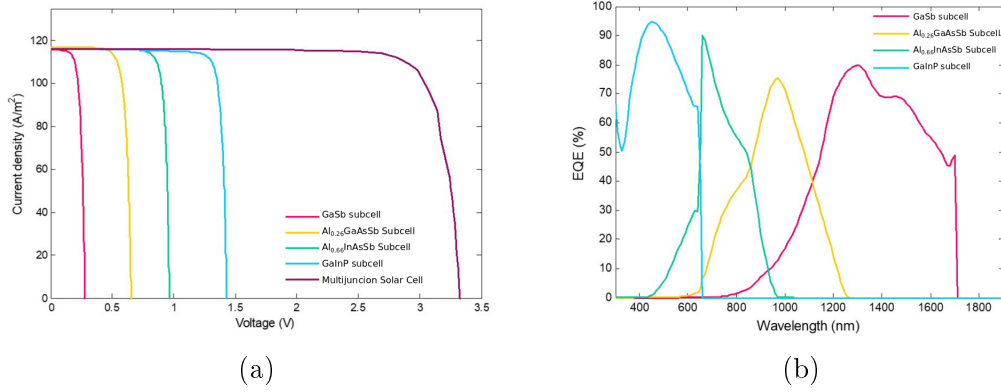


FIGURE 3.7 – Caractéristiques  $J(V)$  et EQE des quatre jonctions de la MJSC 4 jonction proposée [51].

### 3.3.2 Étude d'une cellule simple jonction $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$

Cette étude a débuté lors de la précédente thèse avec la fabrication et la caractérisation d'une cellule simple jonction en  $Al_{0.26}GaAsSb$ , dont la structure est présentée sur la figure 3.8. Celle-ci est constituée d'un cap de 10 nm en GaSb, d'une WL de 25 nm en AlSb, d'un émetteur de 100 nm en  $Al_{0.26}GaAsSb$ , d'une base de 1.5  $\mu\text{m}$  en  $Al_{0.26}GaAsSb$ , et d'un BSF de 25 nm en  $Al_{0.45}Ga_{0.65}As_{0.04}Sb_{0.96}$ . La structure a été crue en accord de maille sur un substrat GaSb type n.

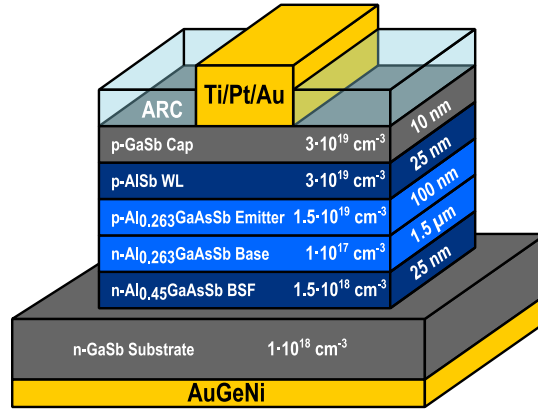


FIGURE 3.8 – Structure de la cellule simple  $Al_{0.26}GaAsSb$  étudiée dans [51].

Cette première approche a permis d'identifier les contraintes technologiques et architecturales pour la réalisation de cellules PV basées sur  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Un procédé de fabrication dédié à cet alliage a été développé, et sera présenté en détail dans la section suivante. Les caractéristiques  $I(V)$  et l'EQE de la cellule ont été mesurées en utilisant les bancs de mesure décrits au chapitre 3 de la précédente thèse [51]. Un rendement de 1.9 % a été obtenu sous spectre AM1.5D avec un facteur de concentration de 1. Les caractéristiques expérimentales ont également été analysées à l'aide de la modélisation physique 1D présentée précédemment, permettant ainsi l'extraction de paramètres physiques dont les valeurs sont présentées dans la table 3.1. Les résultats expérimentaux ainsi que les courbes modélisées sont présentés sur la figure 3.9 [51].



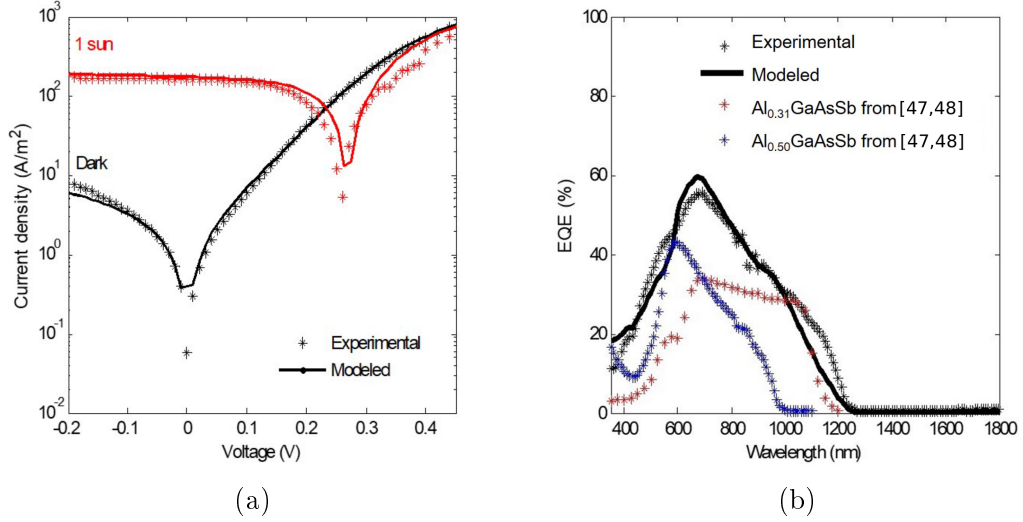


FIGURE 3.9 – Caractéristiques expérimentales et modélisations TCAD de la cellule simple jonction  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . a)  $J(V)$  *dark* et 1 Soleil, b) EQE [51].

$J_{CC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{CO}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$\frac{\tau_{SRH,N}}{\tau_{SRH,P}}$ (ps)	$R_{Serie}$ ( $\Omega \cdot cm^{-2}$ )	$R_{SHUNT}$ ( $\Omega \cdot cm^{-2}$ )
16.4	257.0	46.1	1.9	2	0.6	125

TABLE 3.1 – Performances et paramètres de la simulation TCAD 1D de la cellule simple jonction  $Al_{0.26}GaAsSb$  étudiée dans [51].

Les caractéristiques  $J(V)$  ont permis d'identifier une faible valeur de  $R_{SHUNT}$  ( $125 \Omega \cdot cm^2$ ), qui peut être attribuée au procédé de fabrication ayant pu créer des chemins de conduction parasites sur les flancs de la cellule [51].

L'utilisation d'une WL en AlSb a permis d'améliorer les performances de la cellule par rapport aux cellules simple jonction présentées dans [48]. En effet, comme le montre la comparaison des EQE présentée sur la figure 3.9.b, l'EQE de la cellule caractérisée ici présente une valeur plus élevée sur l'intervalle de longueurs d'onde 500-700 nm, permettant d'obtenir un  $J_{CC}$  de  $16.4 \text{ mA/cm}^2$  contre 10 et  $7.5 \text{ mA/cm}^2$  dans [48]. La forme triangulaire de l'EQE indique cependant un problème de collecte ou d'absorption dans la base de la jonction, les grandes longueurs d'onde étant absorbées plus profondément dans le matériau [51].

L'analyse de la cellule par modélisation physique 1D a été réalisée simultanément sur les courbes  $J(V)$  et l'EQE de la cellule, permettant ainsi d'obtenir un jeu de paramètres unique pour décrire son comportement. Les durées de vie SRH des porteurs minoritaires (notées  $\tau_{SRH}$ ) ont été ajustées afin d'obtenir un bon accord entre les courbes mesurées et modélisées. Les valeurs de durées de vie extraites comprennent les mécanismes de recombinaison ayant lieu dans le volume de la cellule et sur la surface du mesa. Les valeurs de  $\tau_{SRH}$  utilisées pour la simulation sont également données table 3.1. Un bon accord a pu être obtenu en réduisant l'épaisseur du cap à 2 nm, contre 10 nm à la base, suggérant que ce dernier a été gravé lors du procédé de fabrication en salle blanche, permettant l'oxydation de la WL en AlSb [51].

Les valeurs de  $\tau_{SRH}$  extraites de la modélisation physique de la cellule sont de 2 ps seulement, ce qui amène à des longueurs de diffusion de 45 et 68 nm pour les porteurs minoritaires dans l'émetteur et la base respectivement. Ces faibles longueurs de diffusion entraînent une mauvaise collecte des porteurs photogénérés et un fort taux de recombinaison au sein de la couche active. Les valeurs extraites sont cependant des durées de vies effectives, et ne permettent pas de distinguer les phénomènes ayant lieu dans le volume de la cellule de ceux ayant lieu à la surface du mesa. La faible EQE entre 700 nm et 1200 nm proviendrait donc d'une mauvaise collecte des porteurs de charge plutôt que d'une mauvaise absorption des photons dans la cellule [51].

### 3.3.3 Étude d'une cellule tandem $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$

Une cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$  a été fabriquée et caractérisée à la suite de la cellule simple jonction, en tenant compte des difficultés rencontrées sur cette dernière. La structure de la cellule tandem est présentée figure 3.10. L'architecture de la jonction Bottom correspond à celle de la cellule GaSb présentée dans [49]. La jonction Top est similaire à la cellule simple jonction présentée dans la section précédente, avec un cap layer en GaSb de 20 nm, permettant d'éviter l'oxydation de la WL. La composition de la WL a également évolué de AlSb vers  $Al_{0.45}Ga_{0.65}As_{0.04}Sb_{0.96}$  [51].

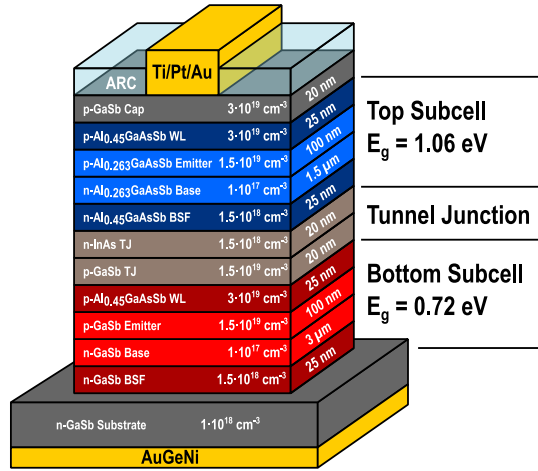


FIGURE 3.10 – Structure de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  [81].

Les courbes  $I(V)$  *dark* et 1 Soleil, ont été mesurées en utilisant le banc de mesure décrit dans le chapitre 2. L'EQE de la jonction Bottom a été mesurée avec le banc de mesure décrit au chapitre 3 de la précédente thèse [51]. Les caractéristiques expérimentales sont présentées figure 3.11 avec les courbes modélisées par modélisation physique 1D [51]. La cellule présente un rendement de 2.2 % sous 1 Soleil, contrairement au 7.9 % prédits en amont par modélisation. Ici encore, on observe que la courbe  $J(V)$  *dark* est symétrique, ce qui indique une faible valeur de  $R_{SHUNT}$ . De plus, l'aplatissement de la courbe aux fortes tensions indique une valeur élevée de  $R_{serie}$ . Les performances de la cellule ainsi que les résistances extraites de la modélisation sont présentées dans la table 3.2 [51].

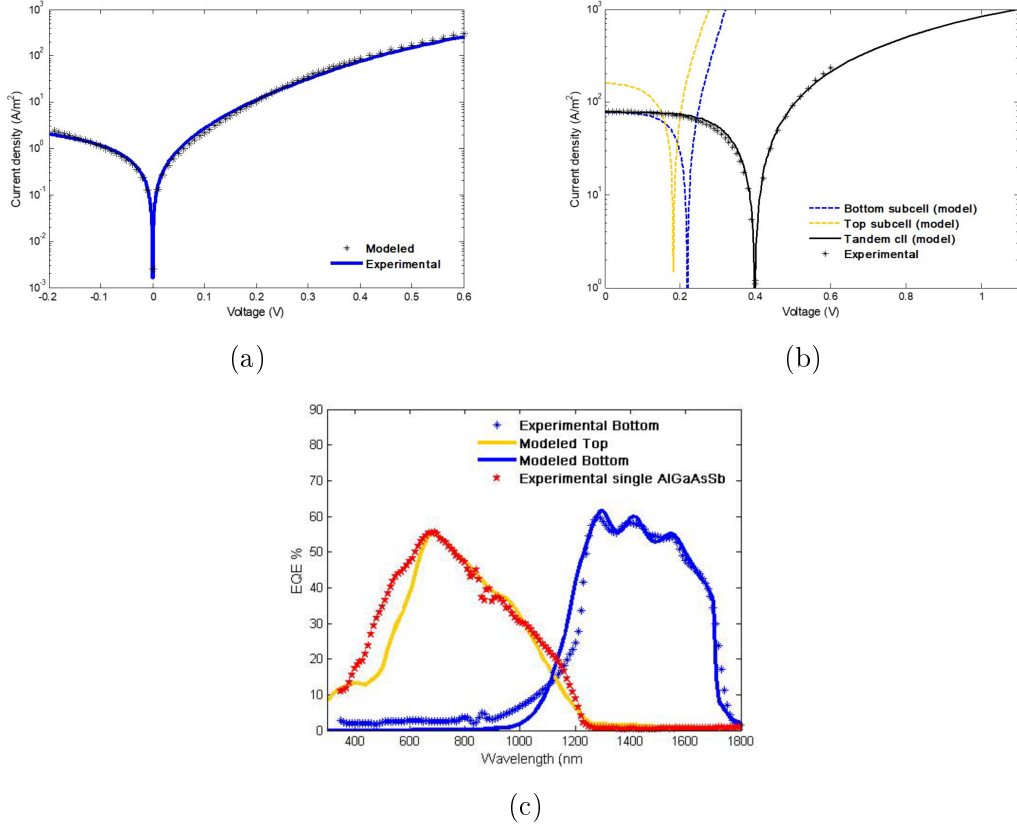


FIGURE 3.11 – Caractéristiques  $J(V)$  *dark* (a), 1 Soleil (b), et EQE (c) expérimentales et modélisées de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  [51].

$J_{CC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{CO}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)	$R_{Serie}$ ( $\Omega \cdot cm^{-2}$ )	$R_{SHUNT}$ ( $\Omega \cdot cm^{-2}$ )
8.1	401.0	60.7	2.19	5	2500

TABLE 3.2 – Performances et résistances extraites par modélisation de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  présentée dans [51].

L'EQE a été mesurée sur la jonction Bottom en GaSb seulement. En effet, le banc de mesure précédent ne permettait pas la mesure de l'EQE de la jonction Top, notamment à cause d'un manque d'intensité lumineuse sur le bias NIR. On remarque sur la figure 3.11.c que l'EQE de la jonction Bottom présente une forme rectangulaire, avec une légère pente décroissance vers les grandes longueurs d'onde, qui indique que l'absorption et/ou la collecte de porteurs dans la base pourraient être améliorées [51].

La simulation physique 1D a été réalisée sur les caractéristiques  $J(V)$  et l'EQE de la jonction Bottom simultanément en ajustant les durées de vie SRH, les mobilités et les SRV aux hétérointerfaces. Les paramètres utilisés pour ajuster les courbes simulées sont présentés dans la table 3.3. Pour la jonction Top, les durées de vie extraites (6 ps) sont légèrement supérieures à celles extraites de la modélisation de la cellule simple jonction (2 ps). La courbe  $J(V)$  1 Soleil modélisée montre que le  $J_{CC}$  de la cellule est limité par la jonction Bottom (8.1 mA/cm<sup>2</sup> pour la jonction Bottom contre 16.2 mA/cm<sup>2</sup> pour la jonction Top). Ce résultat

est attendu car la cellule tandem est conçue pour être la partie basse d'une cellule 4 jonctions, la jonction Top reçoit donc ici plus de lumière que dans l'application pour laquelle elle a été pensée [51].

Paramètre	Émetteur (AlGaAsSb)	Base (AlGaAsSb)	Émetteur (GaSb)	Base (GaSb)
$\tau_{SRH}$ (ns)	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	1	4
Mobilité ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	300	519	50	2160
Longueur de diffusion (nm)	68	89	358	5100

TABLE 3.3 – Paramètres utilisés pour la simulation de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  dans [51].

La jonction Top présente également un  $V_{CO}$  très faible (190 mV) par rapport à la valeur prédite par la modélisation en amont (595 mV). Cette observation indique un fort taux de recombinaison au sein de cette jonction. De fortes valeurs de SRV ( $10^6$  cm/s) sont en effet identifiées aux hétérointerfaces de la jonction Top. L'EQE modélisée de cette dernière a une forme triangulaire similaire à celle observée sur la simple jonction, ce qui indique que la jonction Top en  $Al_{0.26}GaAsSb$  souffre du même problème de collecte de porteurs que la simple jonction [51].

La jonction Bottom montre également des performances inférieures à la cellule de l'état de l'art présentée dans [49]. En effet, la simulation a permis d'extraire des valeurs de  $\tau_{SRH}$  inférieures à celles reportées pour la cellule record (1 ns et 4 ns pour l'émetteur et la base respectivement, contre 10 ns et 50 ns dans [49]).

Enfin, on peut noter que la cellule tandem présente un FF de seulement 60.7 %, ce qui indique de fortes pertes résistives. On observe en effet une valeur de  $R_{serie}$  de  $5 \Omega \cdot cm^{-2}$ . Cette valeur est proche de celles obtenues pour les cellules tandem  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  étudiées dans [52] ( $4 \Omega \cdot cm^{-2}$ ), mais 3 ordres de grandeurs supérieure à celle de la cellule simple jonction en GaSb présentée dans [49] ( $3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot cm^{-2}$ ). La valeur de  $R_{SHUNT}$  extraite est quant à elle supérieure à celle extraite pour la cellule simple jonction. Cette observation pourrait indiquer que l'oxydation de la WL de la cellule simple jonction a introduit des défauts qui sont à l'origine de chemins de conduction parasites [51].

Pour pouvoir conclure sur les conséquences de l'intégration de la jonction en  $Al_{0.26}GaAsSb$  dans la cellule tandem, il faut cependant mesurer son EQE et en réaliser une modélisation physique. La suite de ce chapitre sera consacrée à cette mesure ainsi qu'à la modélisation physique permettant d'en extraire des valeurs de  $\tau_{SRH}$ , ayant été réalisées au cours de cette thèse.

## 3.4 Croissance et fabrication des cellules tandem $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} / GaSb$

### 3.4.1 Croissance

Les structures ont été crues par épitaxie par jets moléculaires (*molecular beam epitaxy*, MBE) sur substrat GaSb (001) type n par l'équipe NanoMIR de l'IES, et leur qualité a été contrôlée par diffraction de rayons X haute résolution. La figure 3.12 montre le résultat du scan  $\omega/2\theta$  réalisées sur l'échantillon autour du plan (004) du substrat GaSb ainsi que la modélisation réalisée à l'aide du logiciel Panalytical Xpert Epitaxy, en pointillé et déplacée vers le bas pour plus de lisibilité.

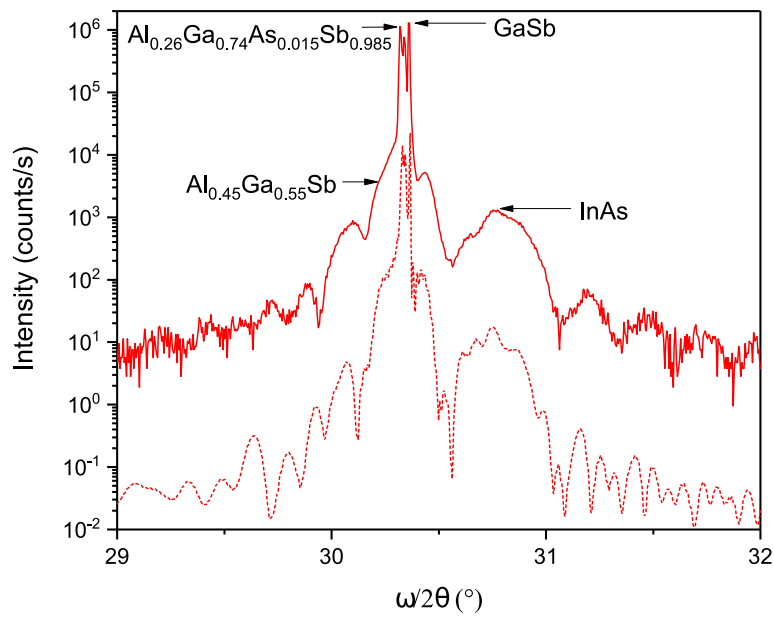


FIGURE 3.12 – Scan  $\omega/2\theta$  de la structure épitaxiée ayant servi à la réalisation de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y} / GaSb$ . La courbe modélisée (trait pointillé) est déplacée vers le bas pour plus de lisibilité [81].

Le pic principal correspond à l'alliage  $Al_{0.26}GaAsSb$ . Il est situé à  $30.32^\circ$ , soit  $0.04^\circ$  à gauche du pic correspondant au GaSb ( $30.36^\circ$ ). Cet écart indique un léger désaccord avec une maille en légère compression ( $\Delta a/a = 6.2 \cdot 10^{-4}$ ). Pour une telle valeur de désaccord de maille, la relation empirique proposée par Lazzari et al. dans [108] indique que la maille ne va pas se relaxer pour une épaisseur inférieure à  $3.5 \mu m$ . L'épaisseur d' $Al_{0.26}GaAsSb$  étant de  $1.625 \mu m$ , on a donc un matériau dont le paramètre de maille est égal à celui de son substrat. De plus, une "bosse" d'intensité inférieure aux pics principaux est observée à  $30.31^\circ$ . Cette dernière correspond aux deux WL et au BSF en  $Al_{0.45}GaAsSb$ , pour une épaisseur totale de  $75 \text{ nm}$ . Enfin, le plus petit pic situé à  $30.78^\circ$  correspond aux  $20 \text{ nm}$  d'InAs constituant la couche supérieure de la JT.

### 3.4.2 Fabrication

Un procédé de fabrication dédié aux antimoniures a été mis en place lors de la thèse d'Emmanuel Giudicelli [46]. Ce procédé a ensuite été adapté pour les alliages riches en Al, et donc prompt à s'oxyder rapidement [51] : l'utilisation d'eau lors du procédé a été réduite au maximum, et l'échantillon est protégé avec un cap en GaSb permettant d'éviter le contact entre les couches riches en Al et l'air pendant la fabrication.

Le procédé est composé de 5 étapes : gravure du méso, dépôt du contact en face arrière (FAR), dépôt et gravure de l'ARC et montage de la cellule PV sur son support. L'ensemble des étapes du procédé utilisé ainsi que les masques de photolithographie correspondants sont illustrés sur la figure 3.13. Avant et après chacune des étapes, les échantillons sont nettoyés dans un bain d'acétone, rincés dans un bain d'éthanol et séchés sous flux de  $N_2$ . Le rinçage dans l'eau après l'éthanol a été retiré du procédé pour éviter l'oxydation des couches riches en Al.

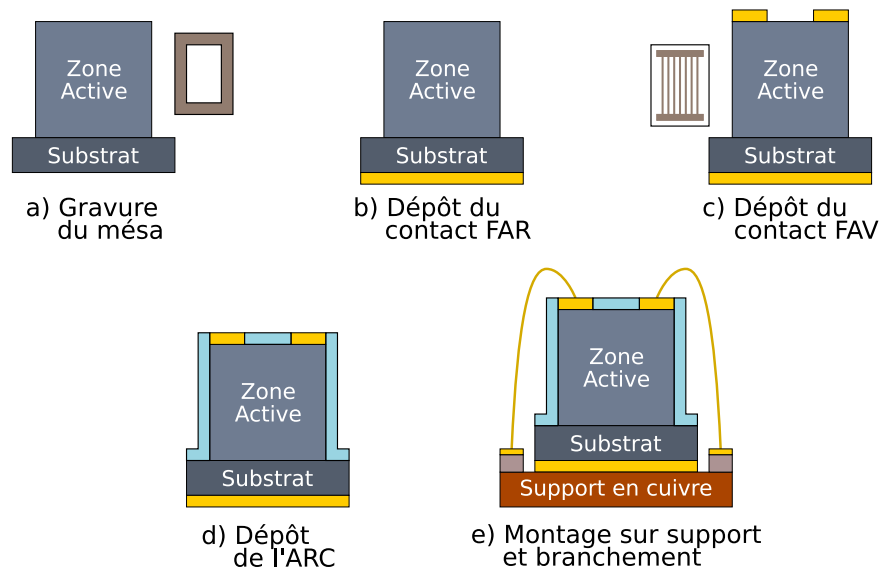


FIGURE 3.13 – Procédé de fabrication des cellules tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$ . FAV désigne la face avant de la cellule (exposée à la lumière), FAR désigne sa face arrière.

La fabrication de cellules PV commence par le clivage des échantillons à l'aide d'un scribber équipé d'une pointe en diamant. Les structures épitaxiées sont découpées en carrés de 7 mm par 7 mm, et nettoyées afin de retirer toute poussière qui aurait pu s'y déposer pendant la découpe.

La gravure du méso requiert une étape de photolithographie, illustrée sur la figure 3.14. Une couche de résine négative (AZ2070) est déposée sur la surface de l'échantillon par *spin coating* : quelques gouttes de résine sont déposées sur l'échantillon, qui est ensuite mis en rotation à 5000 rpm pendant 30 s sur une platine tournante. L'objectif est d'obtenir une épaisseur de résine de  $5 \mu m$  sur l'ensemble de l'échantillon. La résine est ensuite recuite pendant 1 mn à

110°C sur une plaque chauffante pour permettre l'évaporation des solvants (*Soft Bake*). L'échantillon couvert de résine est exposé aux rayonnements UV à travers un masque sur une aligneuse Newport (400 W pendant 5 s). La réticulation de la résine, amorcée par l'exposition aux UV, est renforcée par un recuit sur plaque chauffante à 110°C pendant 1 mn (*Hard Bake*). Le motif imprimé par photolithographie (négatif du masque) est ensuite développé dans un bain de développeur AZ726 pendant 30 à 45 s. L'évolution du développement est régulièrement contrôlée au microscope afin de vérifier le bon déroulement du procédé.

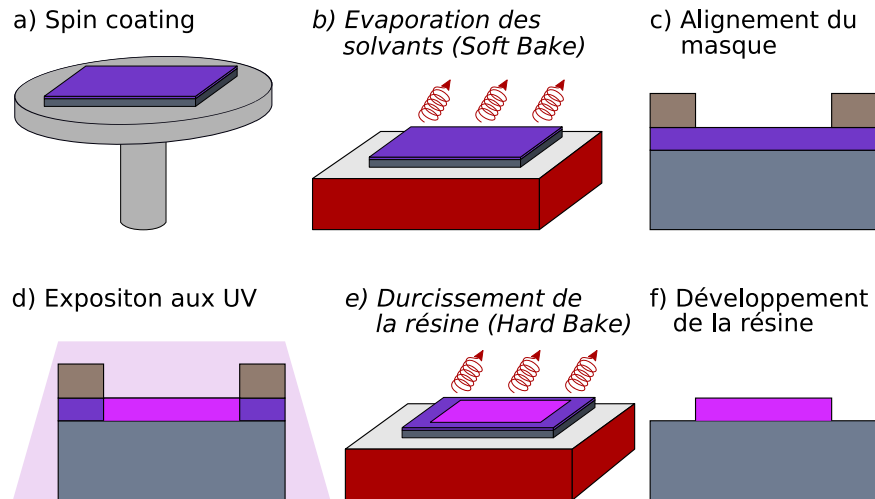


FIGURE 3.14 – Illustration du procédé de photolithographie dans le cas d'une résine négative.

L'échantillon est ensuite collé sur un support avec de la résine AZ1518, puis recuit à 90°C sur plaque chauffante pendant 10 mn. Cette étape permet de protéger sa face arrière lors de l'étape de gravure humide. La gravure du mesa est réalisée dans un bain de  $HCl : H_2O_2 : H_2O$  (1 :1 :1) pendant environ 90 s, sans agitation, afin d'obtenir une gravure homogène. La vitesse de gravure est calibrée au préalable car sa cinétique dépend de nombreux facteurs tels que la température et la composition exacte du matériau gravé. La profondeur de gravure est vérifiée à l'aide d'un profilomètre : il est nécessaire de graver une profondeur supérieure à l'épaisseur des jonctions afin d'assurer l'isolation électrique de la zone active. Les résines sont enfin diluées dans l'acétone et l'échantillon est nettoyé avant de passer à l'étape suivante.

Le dépôt du contact FAR étant réalisé sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, il ne nécessite pas d'étape de photolithographie. La FAV de l'échantillon est directement collée sur un support avec de la résine AZ1518 pour la protéger lors du dépôt et des recuits. La FAR est désoxydée par un bain de HCl à 37 % pendant 30 s. Le contact en AuGeNi (300 nm) est ensuite déposé par évaporation dans un équipement Alcatel SCM 600e. Les résines sont dissoutes dans un bain d'acétone après dépôt. Le contact déposé est finalement recuit à 275°C sous atmosphère de  $N_2$  pendant 60 s dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing), permettant l'obtention d'un contact ohmique [47].

Contrairement au contact FAR, le contact FAV nécessite comme pour la gravure du mesa une étape de photolithographie. Après cette étape, l'échantillon est collé sur un support avant la désoxydation de sa surface dans un bain de HCl à 37 %. Le contact FAV est déposé par évaporation par faisceau d'électrons (E-Beam) dans un équipement de dépôt Univex 350. Il est constitué de trois couches superposées : 20 nm de Ti servant de couche d'accroche, 30 nm de Pt permettant d'éviter la migration de l'Au dans la structure, et enfin 150 nm d'Au constituant le contact. Les résines sont ensuite dissoutes dans un bain d'acétone. L'étape est ici plus délicate que pour le mesa car il faut éviter que le métal retombe sur la surface de l'échantillon, et s'assurer de ne pas dégrader les motifs qui peuvent être très fins (12  $\mu\text{m}$  de largeur pour les doigts de la grille). Après dissolution des résines, le contact est recuit dans un four RTA à 250°C pendant 60 s sous atmosphère de  $N_2$ . Le contact FAV est déposé après le contact FAR car il nécessite une température de recuit plus faible.

La dernière couche à être déposée sur la cellule est son ARC. Elle consiste ici en une seule couche de 150 nm de  $SiO_2$ , déposée par pulvérisation cathodique dans un équipement de Plassys MP450S. Le dépôt de l'ARC est suivi d'une étape de photolithographie, en utilisant le même procédé et le même masque que pour le contact FAV. Cette étape permet de recréer sur le  $SiO_2$  le motif du contact FAV, permettant ainsi de retirer l'ARC et d'accéder au contact. Le  $SiO_2$  est gravé par gravure ionique réactive à l'aide d'un gaz fluoré dans un équipement Corial 200 IL. L'épaisseur gravée est contrôlée in-situ par laser.

Enfin, la cellule PV fabriquée est montée sur son support et contactée. Pour cela, les cellules sont collées sur un support en cuivre avec de la laque d'Ag, permettant le contact électrique en FAR ainsi qu'une bonne dissipation de la température [51]. Le contact en FAV est réalisée par microsoudure de fils d'or à 80°C, reliés à des pads en or isolés du support en cuivre. Les cellules ont une surface de 6.1 x 6.7 mm (40.87 mm<sup>2</sup>), et un ombrage de 10 % créé par le contact FAV. Les cellules finalisées sont présentées figure 3.15

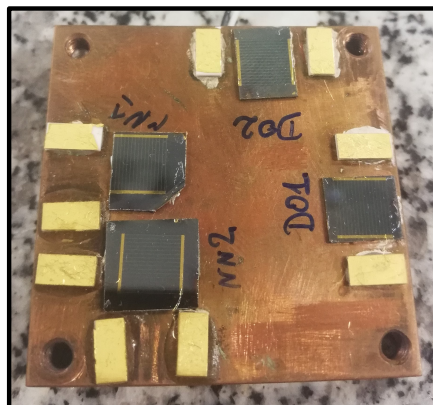


FIGURE 3.15 – Photographie des cellules tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  montées sur leur support en cuivre.



## 3.5 Résultats expérimentaux

### 3.5.1 Mesure de Réponse Spectrale

Grâce au nouveau banc de mesure présenté au chapitre 2, la mesure de l'EQE des deux jonctions de la cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$  a pu être réalisée. Le bias NIR ( $\lambda > 1300$  nm) a été utilisé pour la mesure de l'EQE de la jonction Top, et le bias VIS ( $\lambda < 650$  nm) a été utilisé pour la mesure de l'EQE de la jonction Bottom. L'intensité du bias NIR a été augmentée par la modification du chemin optique emprunté par la lumière. Le bias optique était précédemment constitué d'un ensemble de fibres optiques ne transmettant que 30 % de la puissance lumineuse de la lampe. L'ensemble de la lumière issue de la lampe Xenon est désormais collimaté et focalisé sur la cellule à l'aide de lentilles, permettant d'utiliser la totalité de sa puissance. Cette modification a permis la mesure de l'EQE de la jonction Top. Les EQE expérimentales des deux jonctions sont présentées figure 3.16.

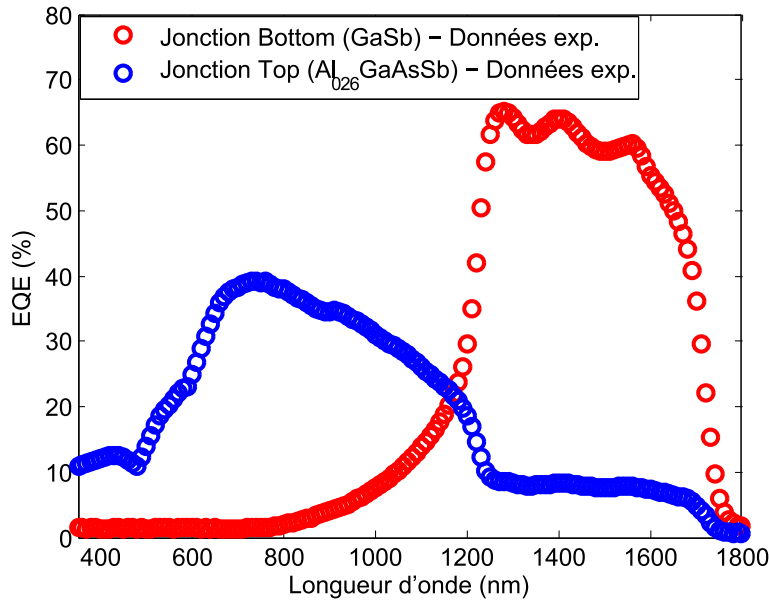


FIGURE 3.16 – EQE expérimentale de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$ .

Malgré l'augmentation de l'intensité du bias NIR, on remarque la présence d'artefacts, particulièrement visibles sur l'EQE de la jonction Top. On observe une EQE de presque 10 % entre 1300 et 1800 nm, alors que la cellule a un gap de 1.06 eV correspondant à une coupure de son absorption aux environs de  $\lambda = 1170$  nm. On remarque également sur l'EQE de la jonction Top entre 1300 et 1800 nm des oscillations similaires à celles présentes sur l'EQE de la jonction Bottom, provenant d'interférences au sein de la structure. On est donc bien en présence de l'artefact décrit au chapitre 2 : on mesure une RS non nulle dans un intervalle de longueur d'onde où la jonction d'intérêt est censée présenter une RS nulle (*i.e.*, après son gap). On peut donc également supposer que l'EQE de la jonction Top sur l'intervalle de longueurs d'onde 350-1170 nm est sous-estimé à cause de cet artefact.

L'EQE de la jonction Bottom quant à elle ne semble pas présenter d'artefact. La très faible valeur d'EQE mesurée entre 350 nm et 600 nm sous bias VIS (<3 %) provient de la faible intensité du signal monochromatique sur cette plage de longueur d'onde qui réduit le rapport signal sur bruit de la mesure, ce qui la rend moins précise à ces longueurs d'onde.

### 3.5.2 Correction de la mesure de RS

Comme décrit au chapitre 2, notre banc de mesure utilise une capacité en série comme bias électrique. Il est donc impossible dans notre cas d'ajuster la valeur de  $V_{bias}$  pour réduire l'amplitude des artefacts mesurés, et une correction a posteriori de la mesure est nécessaire. La méthode utilisée pour la correction des EQE expérimentales utilise une modélisation petits signaux de la cellule PV dans son circuit de mesure, et nécessite donc un modèle compact de cette dernière.

#### Méthodologie

La première étape de la correction de l'EQE mesurée consiste donc à établir un modèle compact de la cellule PV. La cellule est décrite par le circuit équivalent figure 3.17, où chaque jonction est représentée par un modèle à deux diodes. Il faut donc évaluer les valeurs de  $R_{SHUNT}$ ,  $I_{S1}$  et  $I_{S2}$  pour chacune des jonctions, ainsi que la valeur de  $R_{serie}$  pour l'ensemble.

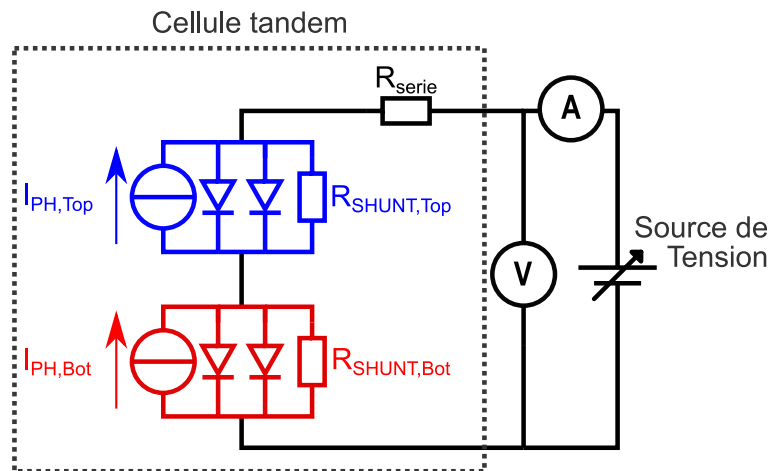


FIGURE 3.17 – Schéma électrique équivalent grand signal d'une cellule tandem dans le circuit de mesure I(V). "Bot" désigne la jonction Bottom.

Pour ce faire, les courbes I(V) modélisées à l'aide d'un jeu de paramètres donné sont comparées aux courbes I(V) mesurées sur la cellule tandem. Trois caractéristiques I(V) expérimentales (*dark*, sous bias NIR et sous bias VIS) sont utilisées afin d'obtenir l'ensemble de paramètres le plus robuste possible. L'utilisation des courbes mesurées sous bias optique permet d'assurer une bonne description du comportement de la cellule dans les conditions de mesure d'EQE. Les paramètres sont variés pour obtenir simultanément le meilleur accord possible entre les trois courbes modélisées et les trois courbes mesurées.

Après avoir établi un modèle compact de la cellule tandem, on utilise pour la correction une représentation petits signaux du circuit de mesure d'EQE, représenté sur la figure 3.18. Cette représentation permet d'extraire une équation liant le courant mesuré aux courants photogénérés dans chacune des jonctions. Dans cette représentation, l'amplificateur transimpédance est représenté par sa résistance d'entrée  $R_{in} = 0.01 \Omega$ , et la capacité est représentée par un court-circuit. En effet, la fréquence de coupure du filtre passe-haut créé par l'insertion de la capacité en série (voir table 3.4) est suffisamment inférieure à la fréquence du signal monochromatique (167 Hz) pour que le signal ne soit pas atténué. Dans le cas où la fréquence de coupure est de 73 Hz, on observe une perte de seulement 0.6 % sur le signal mesuré en sortie, ce qui est négligeable.

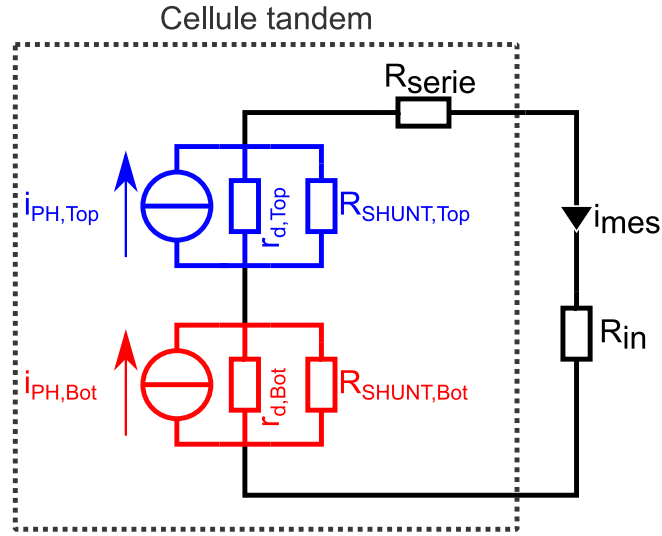


FIGURE 3.18 – Schéma équivalent petit signal d'une cellule tandem dans le circuit de mesure de RS.  $R_{in}$  représente la résistance d'entrée de l'amplificateur transimpédance.

	Bias NIR	Bias VIS
$E_{PH} \geq E_{g,Top}$	12 Hz	20 Hz
$E_{PH} < E_{g,Top}$	73 Hz	0.2 Hz

TABLE 3.4 – Fréquences de coupure du filtre passe-haut créé par l'ajout d'une capacité de  $4800 \mu\text{F}$  en série avec la cellule, en fonction du bias optique et de l'énergie des photons incidents.

Il est possible d'extraire de cette modélisation une équation qui donne  $i_{mes}$  en fonction de  $i_{PH,Top}$  et  $i_{PH,Bot}$ . L'EQE étant directement proportionnelle au courant mesuré, on peut calculer l'EQE mesurée en fonction des EQE respectives des 2 sous-cellules :

$$\begin{aligned}
EQE_{mes} = & \frac{\frac{1}{g_{d,Top}+G_{SHUNT,Top}}}{\frac{1}{G_{serie}} + \frac{1}{g_{d,Top}+G_{SHUNT,Top}} + \frac{1}{g_{d,Bot}+G_{SHUNT,Bot}}} \cdot EQE_{Top}(\lambda) \\
& + \frac{\frac{1}{g_{d,Bot}+G_{SHUNT,Bot}}}{\frac{1}{G_{serie}} + \frac{1}{g_{d,Top}+G_{SHUNT,Top}} + \frac{1}{g_{d,Bot}+G_{SHUNT,Bot}}} \cdot EQE_{Bot}(\lambda)
\end{aligned} \tag{3.1}$$

avec  $EQE_{mes}(\lambda)$  l'EQE mesurée,  $EQE_{Top}(\lambda)$  et  $EQE_{Bot}(\lambda)$  les EQE réelles des deux jonctions Top et Bottom,  $g_{d,Top}$  et  $g_{d,Bot}$  les conductances correspondant respectivement aux résistances dynamiques des diodes en parallèle des jonctions Top et Bottom,  $G_{SHUNT,Top}$  et  $G_{SHUNT,Bot}$  les conductances correspondant aux résistances de shunt des jonctions Top et Bottom respectivement, et  $G_{serie}$  la conductance correspondant à la résistance série de la cellule.

Cette équation à deux inconnues nous donne donc la relation entre  $EQE_{mes}(\lambda)$ ,  $EQE_{Top}(\lambda)$  et  $EQE_{Bot}(\lambda)$ . La mesure de RS ayant été réalisée dans deux conditions de mesure distinctes (*i.e.*, sous bias NIR et bias VIS), on dispose de deux équations reliant ces valeurs entre elles. Entre ces deux équations, seules les valeurs de  $g_{d,Top}$  et  $g_{d,Bot}$  changent, car la polarisation électrique des jonctions est influencée par les conditions d'illumination de la cellule. On dispose donc d'un système de deux équations à deux inconnues, qu'il est possible de résoudre en utilisant le modèle compact évalué à l'aide des caractéristiques I(V) de la cellule. Ce système est résolu pour chaque valeur de  $\lambda$  et permet d'obtenir les valeurs de  $EQE_{Top}$  et  $EQE_{Bot}$ , les EQE réelles de chacune des jonctions de la cellule tandem.

Enfin, pour vérifier la cohérence de la correction appliquée, les photocourants respectifs des deux jonctions de la cellule tandem sont calculés à partir des EQE corrigées, du spectre AM1.5G et du désaccord spectral du simulateur solaire utilisé. La caractéristique I(V) 1 Soleil de la cellule est simulée à partir des photocourants ainsi calculés et du modèle analytique ayant permis la correction des EQE. Cette caractéristique simulée est ensuite comparée à la caractéristique I(V) mesurée sous simulateur solaire, permettant ainsi de valider la correction et d'augmenter la robustesse de la méthode utilisée.

### Application à la cellule tandem AlGaAsSb/GaSb

Les courbes I(V) *dark*, 1 Soleil et sous bias optiques ont été mesurées avec le banc de mesure I(V) décrit au chapitre 2. J'ai développé à cette occasion une interface MATLAB, qui est présentée sur la figure 3.19. Cette dernière permet de confronter simultanément les 3 caractéristiques I(V) modélisées avec les courbes expérimentales, ainsi que de visualiser la correction des EQE en temps réel et de recalculer la courbe I(V) 1 Soleil à partir de ces EQE. Cette interface permet d'établir les paramètres du modèle compact de la cellule en tenant compte de la correction apportée aux EQE et de la courbe I(V) 1 Soleil, et donc d'assurer la validité du jeu de paramètres décrivant la cellule PV.

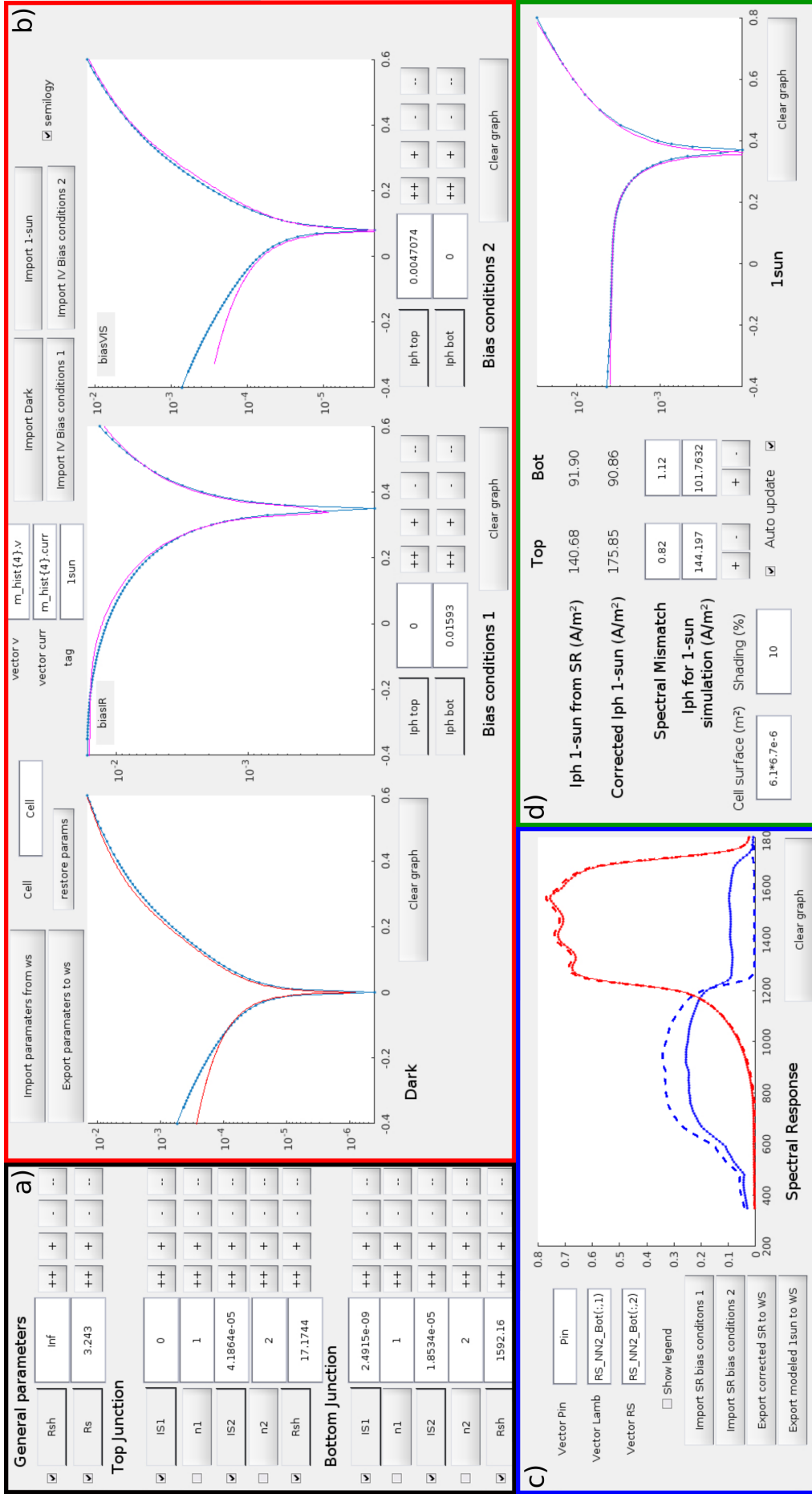


FIGURE 3.19 – Interface MATLAB permettant la correction de la RS d’une cellule tandem. a) ajustement des paramètres du modèle analytique des deux jonctions, b) import des caractéristiques I(V) expérimentales et visualisation des caractéristiques modélisées, c) import des RS expérimentales et visualisation de la correction apportée, d) calcul du photocourant et modélisation de la caractéristique I(V) 1 Soleil pour vérification de la correction.

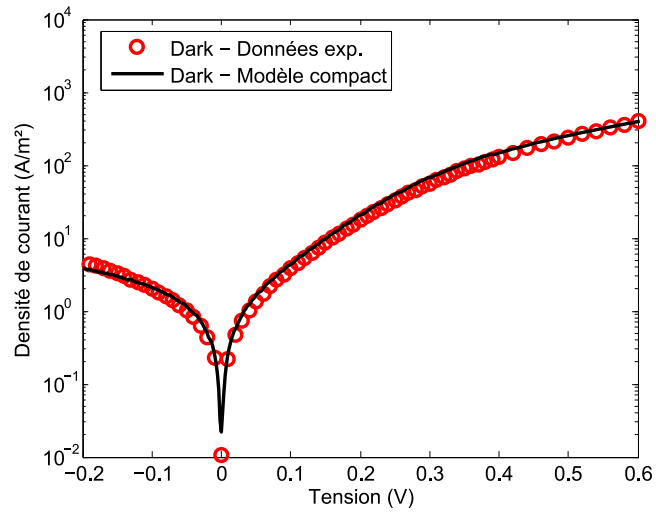
Cette interface est composée d'un champ permettant d'entrer manuellement et de modifier les paramètres du modèle de la cellule (figure 3.19.a) et de différentes zones permettant de visualiser les courbes  $I(V)$  modélisées (figure 3.19.b), les corrections apportées à la RS (figure 3.19.c) et la courbe  $I(V)$  1 Soleil calculée à partir de l'intégration des RS corrigées et du modèle compact utilisé pour réaliser la correction (figure 3.19.d). Les caractéristiques  $I(V)$  expérimentales sont également incluses sur les figures pour valider l'accord entre la modélisation et les résultats expérimentaux.

Les courbes mesurées ainsi que les courbes modélisées sont présentées sur la figure 3.20. Les paramètres utilisés pour cette modélisation sont présentés dans la table 3.5. On remarque sur ces paramètres que la valeur de  $R_{SHUNT,Top}$  est inférieure aux valeurs de résistances de shunt obtenues pour d'autres cellules PV antimonieuses lors de nos précédents travaux (entre  $10^3$  et  $10^6 \Omega \cdot cm^2$ ) [34, 48-50]. Elle est également inférieure à celle de  $R_{SHUNT,Bot}$  d'un facteur proche de 100 ( $7 \Omega \cdot cm^2$  contre  $650 \Omega \cdot cm^2$ ), ce qui pourrait expliquer la présence d'un artefact de mesure uniquement sur l'EQE de la jonction Top. Cela explique également l'allure symétrique de la courbe  $J(V)$  *dark* de la cellule présentée figure 3.11. On note également que les valeurs de  $J_{S2}$  des deux jonctions sont élevées. Ces densités de courant de saturation étant liées à un facteur d'idéalité  $n=2$  ( $n=1$  pour  $J_{S1}$ ), cela indique que les comportements des deux jonctions sont dominés par des courants de recombinaison. La valeur de  $R_{serie}$  obtenue ici ( $1.3 \Omega \cdot cm^2$ ) est dans la partie haute de l'intervalle de valeur obtenu lors de nos précédents travaux (entre  $10^{-2}$  et  $4 \Omega \cdot cm^2$ ) [34, 48-50].

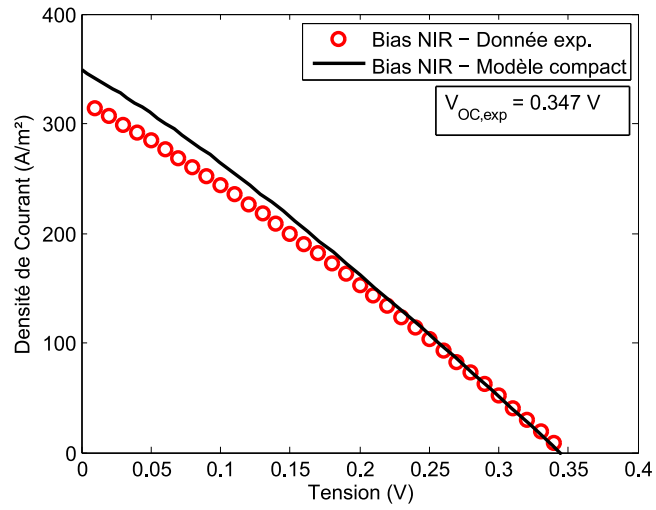
Paramètres	Dark	Bias NIR	Bias VIS
$J_{s1,top}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0		
$J_{s2,top}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.1		
$R_{shunt,top}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	7.02		
$J_{ph,top}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0	0	11.5
$J_{s1,bot}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$6.1 \cdot 10^{-6}$		
$J_{s2,bot}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.045		
$R_{shunt,bot}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	650.7		
$J_{ph,bot}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0	38.9	0
$R_{serie}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	1.3		

TABLE 3.5 – Paramètres du modèle compact de la cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$ .

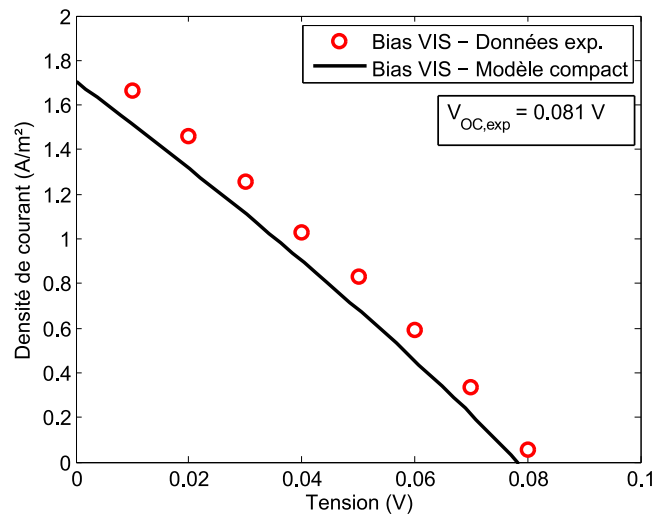
Avec ces paramètres, il est possible de calculer les valeurs de conductances nécessaires à la résolution de l'équation 3.1. Les conductances dynamiques des diodes sont calculées en fonction de la polarisation de la cellule tandem. Les valeurs calculées sont présentées dans la table 3.6.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.20 – Courbes  $J(V)$  expérimentales et modélisées de la cellule tandem a) *dark*, b) Sous bias NIR, c) Sous bias VIS.

	Bias NIR	Bias VIS
$g_{d,top}$ (S)	$8.08 \cdot 10^{-4}$	0.0039
$G_{shunt,top}$ (S)	0.058	0.058
$g_{d,bot}$ (S)	0.35	$3.58 \cdot 10^{-4}$
$G_{shunt,bot}$ (S)	$6.28 \cdot 10^{-4}$	$6.28 \cdot 10^{-4}$
$G_{serie}$ (S)	0.31	0.31

TABLE 3.6 – Conductances petit signaux calculées à partir des paramètres du modèle compact de la cellule tandem  $Al_{0,26}GaAsSb/GaSb$  présentés table 3.5.

En insérant ces valeurs dans le système d'équations 3.1, on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} EQE_{mes}^{NIR}(\lambda) &= 0.736 \cdot EQE_{top}(\lambda) + 0.123 \cdot EQE_{bot}(\lambda) \\ EQE_{mes}^{VIS}(\lambda) &= 0.016 \cdot EQE_{top}(\lambda) + 0.981 \cdot EQE_{bot}(\lambda) \end{cases} \quad (3.2)$$

avec  $EQE_{mes}^{NIR}$  l'EQE mesurée sous bias NIR et  $EQE_{mes}^{VIS}$  l'EQE mesurée sous bias visible (VIS).

Ce système d'équations permet donc d'extraire l'EQE réelle des mesures, même en présence d'artefacts. On observe ici que, lors de la mesure sous bias NIR, on mesure 12.3 % de l'EQE de la jonction Bottom, ce qui explique la RS non nulle mesurée pour des longueurs d'onde supérieures à 1300 nm sous bias NIR. De plus, on ne mesure que 73.6 % de l'EQE de la jonction Top. L'artefact a donc causé une sous-estimation de l'EQE de la jonction Top comme supposé précédemment.

On peut ici faire le lien avec la démonstration présentée par Siefert et al. [85]. Dans leur démonstration, la RS de la jonction d'intérêt sur une plage de longueurs d'onde hors de sa bande d'absorption est ramenée à 0 en lui soustrayant la RS d'une des autres jonctions multipliées par un facteur  $sf$ . Dans le cas de la mesure de la jonction Top présentée ici (sous bias NIR) ce facteur est égal à 0.123. Siefert et al. proposent donc de multiplier la RS sur la plage d'absorption de la cellule par un facteur  $1-sf$ , permettant de la réhausser à sa valeur réelle. Dans notre cas, ce facteur serait de  $1 - 0.123 = 0.877$ . On obtient cependant ici un ratio différent de 0.736. Cette différence émerge de la prise en compte dans notre modèle de  $R_{serie}$ , qui n'était ici pas négligeable en comparaison des autres valeurs de résistance extraites du modèle de la cellule. En effet, dans notre cas,  $R_{serie}$  est à l'origine d'une perte supplémentaire de 14 % du courant généré dans la jonction Top ( $0.877 - 0.736$ ). La même différence peut être observée dans le cas de la mesure sous bias VIS. Cependant, dans ce cas, la différence de fraction d'EQE mesurée entre le cas où  $R_{serie}$  est prise en compte (0.981) et le cas où elle est négligeable (0.984) est de l'ordre de 0.3 %, ce qui n'influence que très peu la correction apportée à la mesure.

Les EQE obtenues après correction des résultats expérimentaux sont présentées sur la figure 3.21 en traits pointillés.



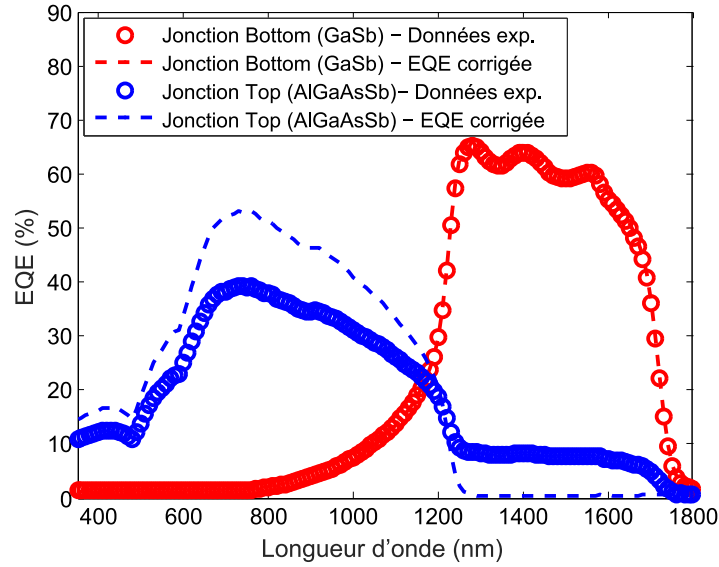


FIGURE 3.21 – EQE expérimentales et corrigées de la cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$ .

On observe sur la figure 3.21 que les artefacts de l'EQE de la jonction Top ont bien été corrigés. Son EQE est nulle pour  $\lambda > 1300$  nm, comme attendu pour une jonction avec  $E_g = 1.06$  eV. De plus, son EQE a été réhaussée pour des longueurs d'onde comprises entre 350 et 1300 nm. Au contraire, l'EQE de la jonction Bottom n'a pas été modifiée, ce qui est en accord avec la forte valeur de  $R_{SHUNT}$  extraite du modèle compact de la cellule pour la jonction Bottom.

Pour vérifier la cohérence du modèle compact utilisé, et donc de la correction appliquée, la courbe  $I(V)$  1 Soleil de la cellule tandem est simulée à partir du modèle compact utilisé pour la correction et des  $J_{PH}$  obtenus par intégration des RS corrigées. La mesure  $I(V)$  1 Soleil doit donc être réalisée dans des conditions les plus proches possibles d'un éclairage sous spectre AM1.5G et le désaccord spectral du simulateur solaire évoqué section 2.2.1 du chapitre 2 doit être quantifié pour être pris en compte dans la simulation.

La jonction Bottom étant celle qui limite le courant en sortie de la cellule, on sait que le  $I_{CC}$  de la cellule tandem correspond à celui de la jonction Bottom. On peut donc régler la puissance du simulateur solaire pour obtenir sous éclairage un  $I_{CC}$  égal à celui obtenu par intégration de la RS de la jonction Bottom. La correction appliquée à cette RS par notre méthode étant de 1.9 % (cf. équation 3.2), on peut considérer que l'erreur faite en estimant son  $I_{CC}$  à partir de sa RS non corrigée est négligeable.

L'intégration de la RS de la jonction Bottom donne une valeur de 3.4 mA pour son  $I_{CC}$ . Cependant, à la puissance minimale du simulateur solaire, on obtient avec la cellule tandem un  $I_{CC}$  de 3.8 mA. Il est donc impossible de s'approcher d'avantage des conditions d'éclairage sous spectre AM1.5G. Le surplus de lumière reçu par la jonction Bottom peut donc être quantifié à partir des deux  $I_{CC}$  obtenus par intégration de sa RS et de la mesure sous simulateur solaire :

$$\frac{3.8}{3.4} = 1.12.$$

Pour quantifier le désaccord spectral dans la partie du spectre absorbée par la jonction Top, une cellule PV calibrée en Si est utilisée. En effet, cette dernière à une énergie de gap  $E_g = 1.12$  eV, qui est proche de celle de la jonction Top ( $E_{g,Top} = 1.06$  eV). On peut donc considérer que l'intensité lumineuse perçue par la jonction Top est similaire à celle perçue par la cellule PV calibrée. La mesure de l'intensité lumineuse à l'aide de la cellule PV calibrée nous donne une valeur de 0.82 Soleil. La jonction Top reçoit donc sous simulateur 18 % de puissance en moins que sous spectre AM1.5G.

Après cette calibration, les valeurs de désaccord spectral sont intégrées dans la simulation de la caractéristique  $J(V)$  1 Soleil de la cellule tandem basée sur le modèle compact (0.82 pour la jonction Top, 1.12 pour la jonction Bottom). L'ombrage de 10 % créé par le contact FAV de la cellule est également pris en compte dans la simulation. La caractéristique  $J(V)$  de la cellule tandem est obtenue par association électrique en série des deux jonctions. Les courbes  $J(V)$  obtenues par simulation ainsi que la caractéristique expérimentale sont présentées figure 3.22. On observe un excellent accord entre les caractéristiques mesurées et simulées. Ce modèle compact décrit donc correctement les caractéristiques  $J(V)$  *dark* et sous bias optique de notre cellule tandem, permet une correction cohérente des RS mesurées et donne en sortie une courbe  $J(V)$  1 Soleil en très bon accord avec la courbe expérimentale. Ces observations confirment la cohérence du modèle utilisé et de la méthodologie appliquée pour la correction.

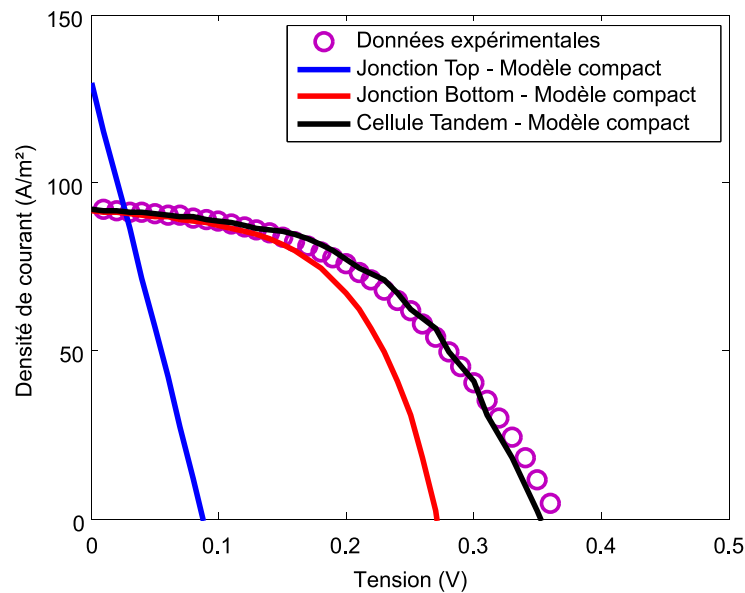


FIGURE 3.22 – Caractéristiques  $J(V)$  1 Soleil expérimentales et simulées avec le modèle compact de la cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$ . Les jonctions Top et Bottom sont simulées avec le modèle compact ayant servi à la correction de la RS mesurée et les  $J_{CC}$  obtenus par intégration des RS corrigées, en tenant compte du désaccord spectral et de l'ombrage.

Cependant, la correction appliquée dépend fortement des paramètres du modèle compact utilisé, et il existe plusieurs jeux de paramètres qui peuvent constituer un modèle cohérent de notre cellule. Il faudrait donc contraindre

davantage les paramètres du modèle en le confrontant à d'autres mesures indépendantes des courbes  $I(V)$ , pour obtenir un ensemble de paramètres unique permettant une correction précise de l'EQE mesurée.

### 3.6 Modélisation TCAD

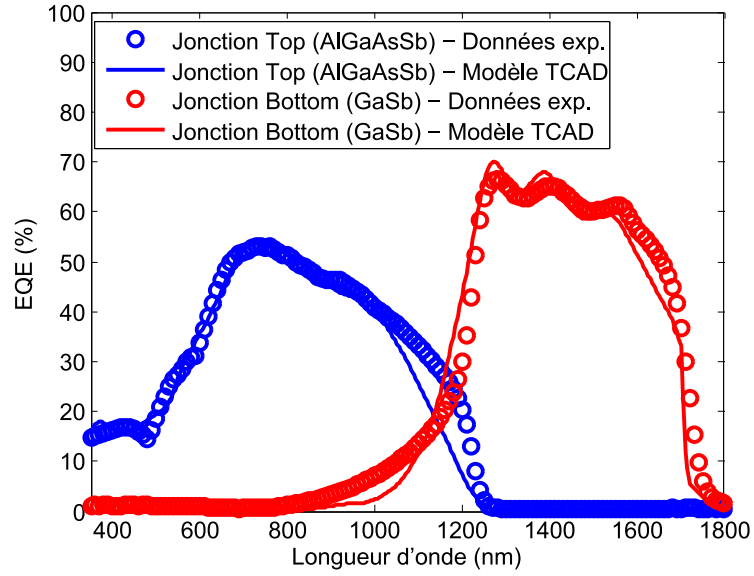
Le solveur physique MxCAD, présenté dans le chapitre 2, a été utilisé pour reproduire les caractéristiques expérimentales (EQE et  $J(V)$ ) de la cellule tandem et en extraire des paramètres physiques. La bibliothèque de paramètres matériaux présentée au chapitre 2 a été utilisée. Les EQE et caractéristiques  $J(V)$  *dark* et 1 Soleil modélisées sont présentées figures 3.23.a et 3.23.b respectivement. Les durées de vie SRH, les vitesses de recombinaison aux hétérointerfaces et les mobilités ont été modifiées pour obtenir le meilleur ajustement possible. On utilise pour cette simulation les mêmes valeurs de SRV pour les trous et les électrons (*i.e.*,  $S_n = S_p = S$ ). Les paramètres extraits de cette modélisation sont présentés dans la table 3.7.

Paramètres	Sous-cellule Top	Sous-cellule Bottom
$\mu_n$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	634	8206 (*)
$\mu_p$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	447	665 (*)
$\tau_n$ (ns)	$3 \cdot 10^{-3}$	0.3
$\tau_p$ (ns)	$3 \cdot 10^{-3}$	8
$S$ ( $cm \cdot s^{-1}$ )	$10^4$	$10^4$

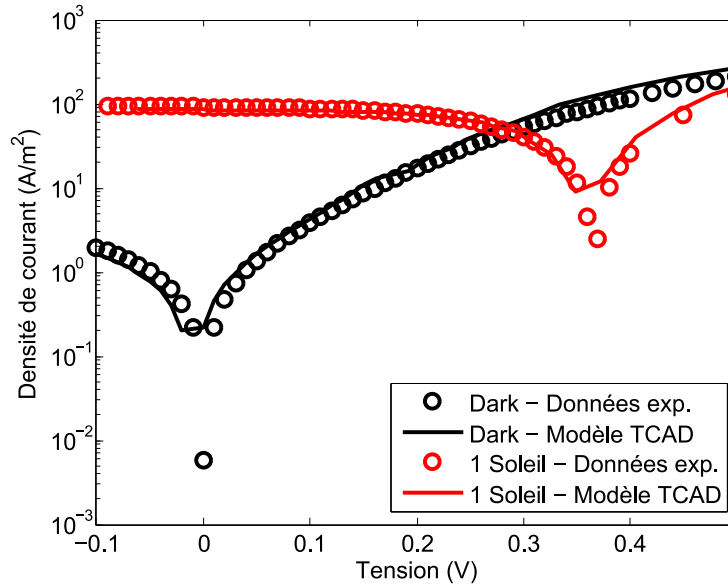
TABLE 3.7 – Paramètres utilisés pour la simulation physique de la cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$ .  $S$  concerne uniquement les hétérointerfaces. Les vitesses de recombinaison de surface aux homointerfaces sont fixées à  $0 \text{ cm} \cdot s^{-1}$ . (\*) données expérimentales.

Pour la jonction Top, les durées de vie SRH extraites de la modélisation TCAD sont très faibles (3 ps), mais du même ordre de grandeur que celles extraites de la modélisation de la cellule simple jonction caractérisée lors de la précédente thèse (2 ps) [51]. La modélisation physique étant réalisée en 1D, il est cependant impossible de discerner les contributions des flancs de celles du volume de la structure. Cette observation semble indiquer que la qualité de la jonction en  $Al_{0.26}GaAsSb$  n'a pas été détériorée lors de son incorporation dans une structure monolithique.

Au contraire, pour la jonction Bottom en GaSb, on obtient ici des durées de vies SRH plus faibles que celles extraites de la modélisation de la cellule simple jonction présentée dans [47, 49] (8 ns et 0.3 ns ici contre 50 ns et 10 ns dans [49]) et similaires à celles extraites lors de la précédente modélisation de la jonction Bottom de la cellule tandem (4 ns et 1 ns, voir table 3.3) [51]. On peut supposer que cette diminution est due à la variabilité liée au procédé de fabrication en salle blanche, ou à la présence de barrières de potentiel provenant de l'intégration de la jonction dans une cellule tandem.



(a)



(b)

FIGURE 3.23 – EQE (a) et Caractéristiques  $J(V)$  *dark* et 1 Soleil (b) expérimentales et modélisées de la cellule tandem  $Al_{0,26}GaAsSb/GaSb$ .

De plus, les faibles valeurs de  $\tau_{SRH}$  extraites ne permettent pas une évaluation précise des valeurs de SRV. En effet, comme illustré figure 3.24, l'influence des SRV sur les EQE simulées n'est visible que sur l'EQE de la jonction Bottom, les durées de vie SRH dans la jonction Top étant trop faible pour que la variation de la valeur de S ait un effet visible sur le transport des porteurs de charge. Sur l'EQE de la jonction Bottom, on observe qu'en deçà d'une valeur de  $10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , la valeur de S a une influence minimale sur l'EQE modélisée. Ainsi, les simulations réalisées indiquent que les valeurs de S devraient être inférieures à  $10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  aux hétérointerfaces de la jonction Bottom, ce qui est en accord avec les valeurs précédemment reportées pour des hétérointerfaces AlGaAsSb/GaSb [49, 50, 105]. Aucune conclusion ne peut être tirée concernant les SRV aux hétérointerfaces de la jonction Top.

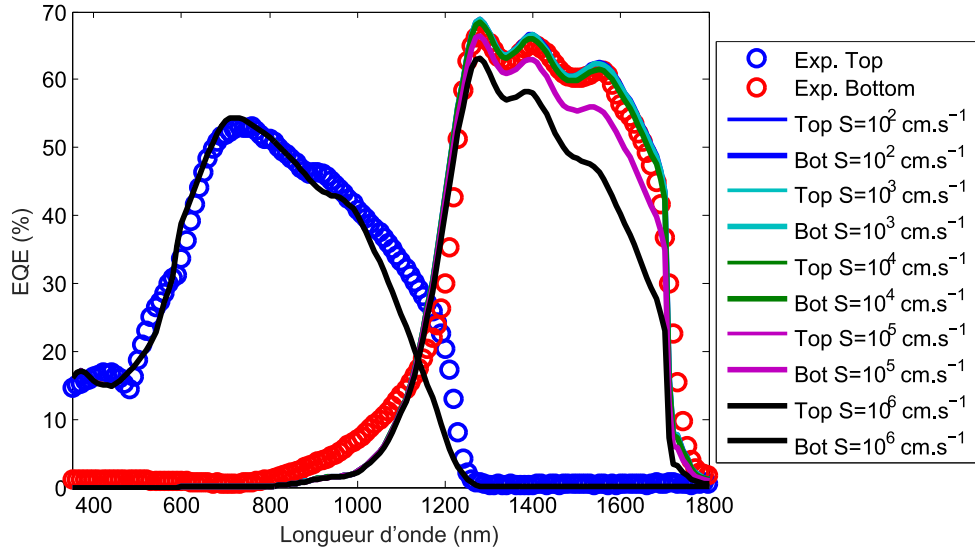


FIGURE 3.24 – Influence de la valeur de  $S$  sur les EQE simulées de la cellule tandem  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$ . “Bot” est l’abréviation de “Bottom”.

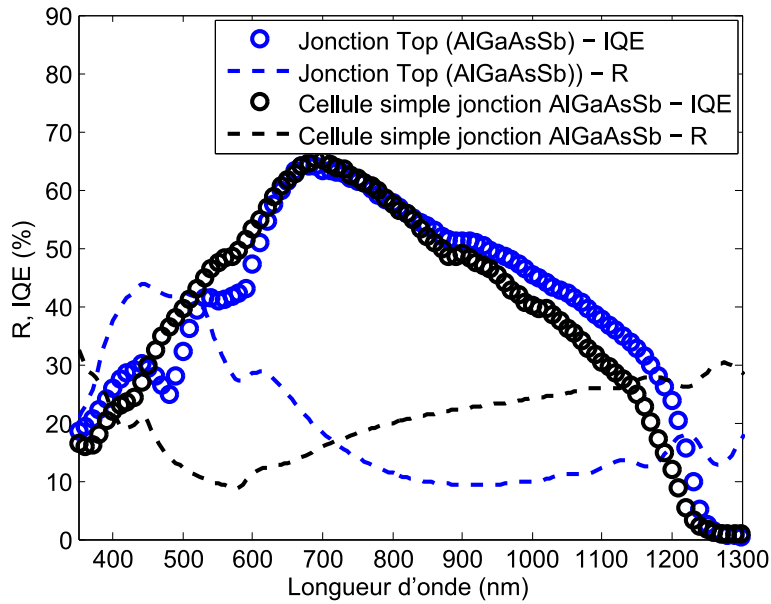


FIGURE 3.25 – Comparaison des IQE des jonctions en  $Al_{0.26}GaAsSb$  (cellule simple jonction et jonction Top de la cellule tandem). Les réflectances des jonctions sont données en traits pointillés.

Enfin, la comparaison entre la jonction Top de la cellule tandem et la cellule simple jonction en  $Al_{0.26}GaAsSb$  permet d’évaluer l’évolution de la qualité de l’alliage lors de son incorporation dans une structure de MJSC. Étant donné que ces deux jonctions n’ont ni le même ARC, ni la même WL, la comparaison doit être faite par le biais de leur IQE, permettant ainsi de s’affranchir de la différence de réflectance. Les IQE des deux jonctions en  $Al_{0.26}GaAsSb$  ainsi que leur réflectance  $R$  sont présentées sur la figure 3.25. On observe que les deux IQE sont presque identiques, ce qui confirme que la qualité de l’alliage n’a pas souffert de son intégration dans une structure plus complexe.

La méthodologie utilisée pour la mesure et la correction des RS, les résultats expérimentaux et la modélisation présentés dans cette section ont été publiés dans [81].

## 3.7 Analyse détaillée de la cellule tandem

Dans l'objectif de réaliser une analyse plus détaillée de cette cellule tandem, l'empilement complet a été simulé. L'ajout de l'émission thermoélectronique décrit au chapitre 2 a permis de décrire le transport des porteurs de charge aux hétérointerfaces. Cette simulation a mis en évidence la présence d'une discontinuité sur la bande de conduction à l'interface entre la jonction Top et la JT. Cette discontinuité bloque le transport des électrons photogénérés dans la jonction Top en direction de la jonction Bottom. L'impact de cette discontinuité de potentiel sur le comportement de la cellule a été étudié par modélisation TCAD. La structure de la cellule est divisée en 3 parties qui sont ensuite associées en série, permettant l'intégration de résistances de shunt en parallèle de la structure. Cette simulation a permis d'identifier les phénomènes limitants les performances de la cellule étudiée.

### 3.7.1 Analyse de la structure de bande de la cellule tandem

La structure de bande au voisinage de la JT est présentée sur la figure 3.26 en trait plein. La structure de bande de la jonction Top simulée seule est indiquée en pointillé pour faciliter la comparaison. Cette simulation a permis de mettre en évidence la présence sur la bande de conduction d'une discontinuité de potentiel d'une hauteur de 1.2 eV qui bloque le transport des électrons, majoritaires dans la base de la jonction Top, en direction de la jonction Bottom. La dégradation du transport des porteurs majoritaires liée à la présence d'une discontinuité de bandes a déjà été mise en évidence par Ochoa et al. dans [36], avec notamment une diminution du FF de la cellule. On observe également que la barrière de potentiel créée sur la bande de valence par le BSF est dégradée par la mise en contact avec l'InAs. Elle ne bloque plus le transport des porteurs minoritaires de la base vers la JT et ne remplit donc plus son rôle de couche barrière.

La discontinuité de bandes à l'interface entre la jonction Top et la JT provient de la grande différence d'affinité électronique (notée  $\chi$ ) entre  $Al_{0.45}Ga_{0.55}As_{0.04}Sb_{0.96}$  ( $\chi = 3.7$  eV), le matériau constituant le BSF, et InAs ( $\chi = 4.9$  eV) qui constitue la première couche de la JT. Cette différence de 1.2 eV correspond à la hauteur de la barrière entre la couche d'InAs et le BSF. Elle est également à l'origine de la courbure des bandes du BSF et de la base de la jonction Top. Ainsi, avec une telle structure de bande, les porteurs majoritaires de la base de la jonction Top sont confinés entre la jonction PN et la discontinuité créée au niveau du BSF. Les porteurs majoritaires ne peuvent donc pas circuler à travers la structure et ils se recombinent avec les porteurs minoritaires. Ce phénomène est probablement à l'origine d'un fort taux de recombinaison dans la jonction Top, ce qui rejoint les conclusions des précédentes études sur la cellule.

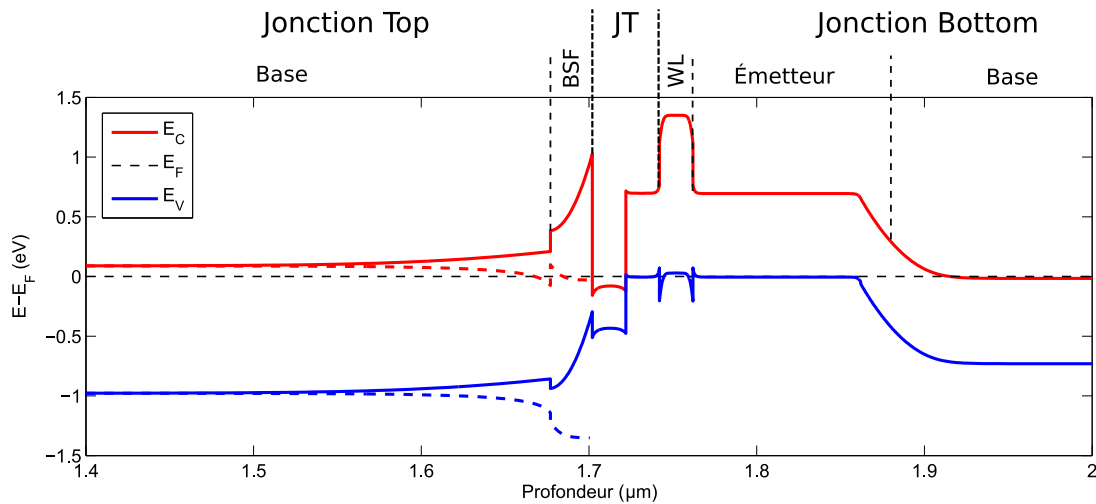


FIGURE 3.26 – Structure de bande de la cellule tandem à l’interface entre la jonction Top et la JT. La structure de bande de la jonction Top simulée seule est indiquée en pointillé.

### 3.7.2 Modélisation en trois parties

Pour étudier l’impact de cette discontinuité de potentiel sur le comportement de la cellule, la structure a été divisée en trois parties. En effet, considérer la jonction Top et la JT en un seul bloc crée une structure de laquelle aucun porteur ne peut s’échapper, même en tenant compte de l’émission thermoélectronique. La jonction Top a donc été séparée de son BSF. Dans la simulation, elle est désormais constituée de son cap, sa WL, son émetteur et  $1 \mu\text{m}$  de sa base. Le reste de la base de la jonction Top (560 nm), son BSF et la couche en InAs de la JT sont regroupées ensemble dans une structure dénommée “Hétérojonction”. La couche en GaSb de la JT est ajoutée à la jonction Bottom. Ainsi, l’ensemble des couches de la structure sont prises en compte dans cette simulation.

La simulation en trois parties permet également l’ajout de résistances de shunt en parallèle de chaque jonction. La structure simulée peut ainsi être représentée par le schéma électrique équivalent présenté sur la figure 3.27. L’hétérojonction est ici représentée par un modèle 2 diodes inversé par rapport aux deux autres jonctions. En effet, la structure créée se comporte comme une jonction isotype N qui s’oppose au passage des porteurs photogénérés dans la jonction Top. De plus, les simulations TCAD ont montré que l’hétérojonction génère très peu de courant sous éclairnement ( $< 1 \text{ A}/\text{m}^2$ ), ce qui justifie l’absence de générateur de courant sur son modèle équivalent.

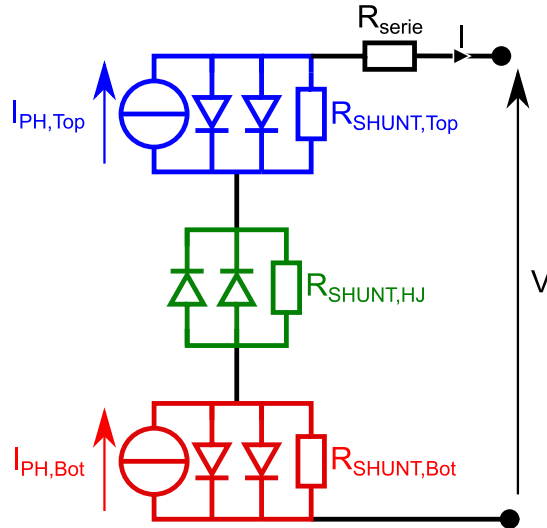


FIGURE 3.27 – Circuit équivalent de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  tenant compte de l'hétérojonction à l'interface entre la jonction Top et la JT.

Une première simulation a été réalisée avec une résistance de shunt infinie en parallèle de l'hétérojonction. Les résistances de shunt des jonctions Top et Bottom sont identiques à celles utilisées pour la précédente simulation (cf. table 3.5). Les caractéristiques  $J(V)$  obtenue ainsi sont données sur la figure 3.28. On remarque que l'hétérojonction limite le courant en sortie de la cellule tandem. La caractéristique  $J(V)$  obtenue pour l'ensemble (trait noir plein) est donc en désaccord avec la caractéristique  $J(V)$  mesurée (symboles).

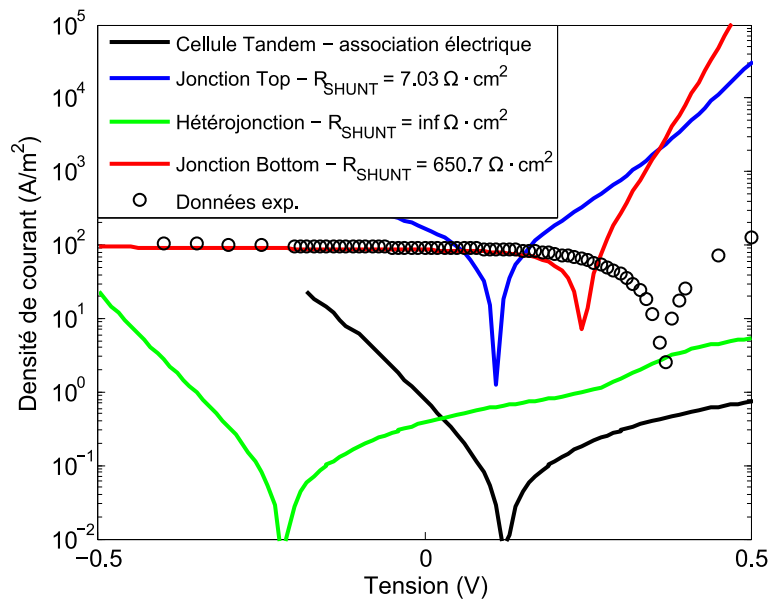


FIGURE 3.28 – Caractéristiques  $J(V)$  simulées des trois parties de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  sans résistance de shunt en parallèle de l'hétérojonction.

Pour essayer d'obtenir un meilleur accord avec la caractéristique expérimentale, la valeur de la résistance de shunt en parallèle de l'hétérojonction a été



diminuée. Sa valeur a été ajustée afin d'obtenir pour la cellule tandem une caractéristique  $J(V)$  en accord avec la caractéristique expérimentale. Les courbes obtenues pour une valeur de  $R_{SHUNT}$  de  $2.04 \Omega \cdot cm^2$  ( $5 \Omega$ ) en parallèle de l'hétérojonction sont données sur la figure 3.29. On remarque que la caractéristique  $J(V)$  simulée pour la cellule tandem est en accord avec la caractéristique  $J(V)$  mesurée. Cela semble indiquer que le comportement de l'hétérojonction est dominé par sa résistance de shunt. La valeur de résistance de shunt obtenue ici est plus faible que celle de la jonction Top ( $7 \Omega \cdot cm^2$ ), qui était déjà inférieure de plusieurs ordre de grandeurs par rapport aux valeurs obtenues lors de nos précédents travaux (entre  $10^3$  et  $10^6 \Omega \cdot cm^2$ ) [34, 48-50].

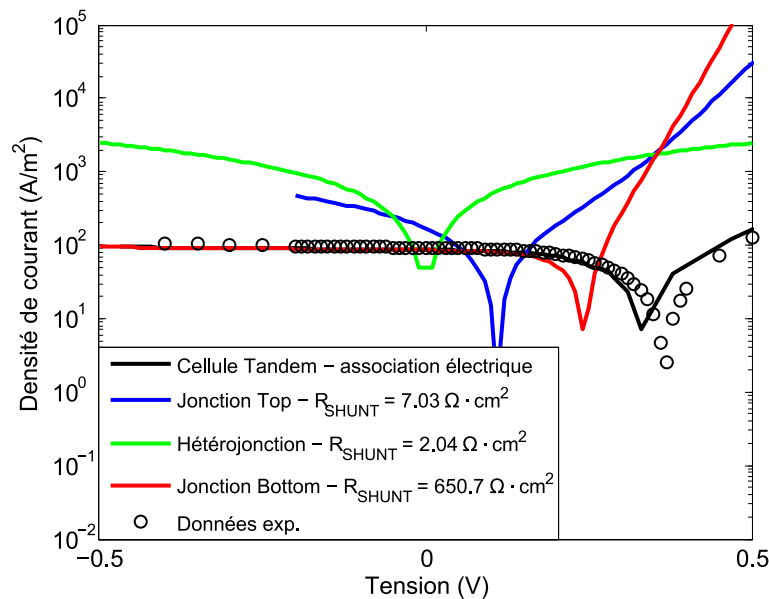


FIGURE 3.29 – Caractéristiques  $J(V)$  simulées des trois parties de la cellule tandem avec une résistance de shunt de  $2.04 \Omega \cdot cm^2$  en parallèle de l'hétérojonction.

### 3.7.3 Discussion

D'après les simulations réalisées, l'hétérojonction ne semble donc pas limitante en pratique grâce à la présence en parallèle d'une résistance de shunt de faible valeur. Les performances de la cellule tandem étudiée semblent donc principalement limitées par la faible valeur de résistance de shunt de la jonction Top. La figure 3.30 montre les caractéristiques  $J(V)$  de la cellule tandem et de ses composantes pour des résistances de shunt de  $654 \Omega \cdot cm^2$  ( $1600 \Omega$ ) en parallèle de la jonction Top et  $0.04 \Omega \cdot cm^2$  ( $0.1 \Omega$ ) en parallèle de l'hétérojonction. On remarque une augmentation du  $V_{CO}$  de la caractéristique  $J(V)$  de la jonction Top de  $0.14$  V, qui est à l'origine d'un gain de rendement de  $1 \%$  absolu pour la cellule tandem.

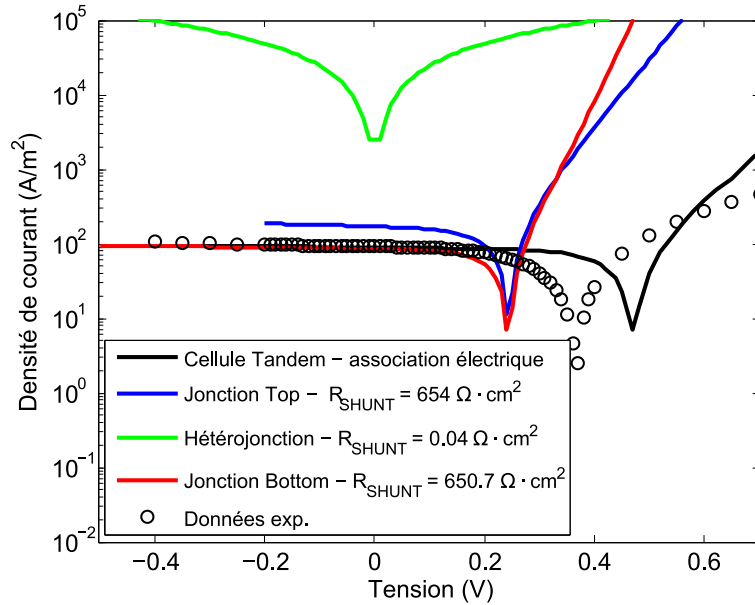


FIGURE 3.30 – Caractéristiques  $J(V)$  simulées des trois parties de la cellule tandem  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$  avec des résistances de shunt de  $0.04 \Omega \cdot cm^2$  et  $654 \Omega \cdot cm^2$  en parallèle de l'hétérojonction et de la jonction Top respectivement.

Les faibles valeurs de  $R_{SHUNT}$  peuvent être améliorées par une modification du procédé de fabrication en salle blanche, avec notamment la recherche d'une meilleure couche de passivation pour les flancs du mesa. Il est cependant difficile de supprimer le shunt d'une seule jonction sans impacter les autres. De plus, aucun transport n'aurait lieu à travers l'hétérojonction sans sa faible valeur de  $R_{SHUNT}$ . Dans l'idéal, il faudrait donc augmenter les valeurs de résistance de shunt de toute la structure, et supprimer la discontinuité de potentiel à l'hétérointerface entre la jonction Top et la JT. Une solution permettant de lisser cette discontinuité sera présentée au chapitre 4.

On remarque également sur la figure 3.30 que le  $V_{CO}$  de la jonction Top est identique à celui de la jonction Bottom, bien que son énergie de gap soit supérieure de 0.3 eV. Cela est principalement dû aux faibles valeurs de  $\tau_{SRH}$  dans la jonction Top (3 ps). Pour des durées de vie de 1 ns, le  $V_{CO}$  de la jonction Top est augmenté de 0.3 V, ce qui induit un gain de rendement de 2 % absolu pour la cellule tandem. Cette observation indique que l'augmentation des durées de vie SRH dans  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  est cruciale pour améliorer les performances des cellules PV antimoniures.

Enfin, on peut se demander quel est l'impact de cette hétérojonction sur la méthodologie appliquée pour la correction de la mesure de RS. Le comportement de l'hétérojonction étant dominé par sa résistance de shunt, elle se comporte comme une résistance en série avec les deux jonctions PN de la structure. On peut donc supposer que la contribution de l'hétérojonction a déjà été incluse dans la  $R_{serie}$  générale, et que sa présence n'impacte pas la correction appliquée. Une simulation TCAD 2D de la structure pourrait permettre d'analyser plus en détail l'impact de la discontinuité de bandes sur la mesure de RS.

## 3.8 Résumé du chapitre

La caractérisation et la modélisation physique 1D d'une cellule tandem en  $Al_{0.26}GaAsSb/GaSb$  (1.06 eV / 0.72 eV) ont été présentées dans ce chapitre. Des mesures de caractéristiques I(V) et de RS ont été réalisées sur la cellule tandem. La jonction Top a montré des artefacts caractéristiques de la présence d'une résistance shunt de faible valeur sur sa mesure de RS. Pour s'affranchir de ces artefacts, le banc de mesure a été adapté (augmentation de l'intensité du bias optique et adaptation du circuit de mesure) et une méthodologie permettant la correction a posteriori de la RS a été mise en place. La modélisation physique a permis de mettre en évidence de faibles durées de vie (3 ps) pour les porteurs minoritaires de la jonction Top. L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une publication [81].

Une analyse plus approfondie de la cellule a permis de mettre en évidence la présence d'une discontinuité de potentiel importante ( $> 1.2$  eV) sur la bande de conduction entre la jonction Top et la JT. Cette discontinuité confine les porteurs majoritaires au sein de la base de la jonction Top, et limite leur transport en direction de la jonction Bottom. La discontinuité a donc été prise en compte dans la simulation de la cellule, en tenant compte de l'émission thermoélectronique pour simuler le comportement des porteurs de charge au niveau de ces discontinuités. Cette simulation a mis en évidence le fait que le comportement de cette discontinuité est dominé par sa résistance de shunt. Elle ne limite donc pas le courant en sortie de la cellule. S'affranchir des faibles résistances de shunt et de la discontinuité pourrait permettre d'améliorer les performances de la cellule. Les faibles durées de vie identifiées dans  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  restent cependant la principale limitation concernant les performances des cellules PV antimoniures.

---

---

# CHAPITRE 4

---

## PRÉDICTIONS DE PERFORMANCES RÉALISTES DE CELLULES TANDEM III-SB

### 4.1 Introduction

La modélisation est un outil indispensable pour la recherche dans le domaine du PV. Elle permet de prédire les performances d'une cellule dans un cadre idéal ou en tenant compte de paramètres matériaux réalistes. Ces prédictions peuvent servir de guides pour le design de cellules PV en pratique, de support pour analyser le comportement général des cellules, et également de référence pour identifier les défauts et les points à améliorer d'un design de cellule en particulier.

Cet outil est d'autant plus important dans le cadre de l'étude de MJSCs. En effet, les structures étant plus complexes à réaliser et à caractériser, la modélisation peut permettre d'identifier les phénomènes limitants au sein d'une structure et de proposer des solutions. Elle est également indispensable pour conceptualiser de telles structures. Les matériaux et coûts liés à leur fabrication étant élevés, il est très coûteux de réaliser en pratique un ensemble de designs et de les comparer expérimentalement. Cette phase de conceptualisation doit donc être réalisée par modélisation.

La première modélisation théorique d'une cellule PV a été réalisée par W. Shockley et H. J. Queisser en 1961 en utilisant une approche de *Detailed Balance* (DB) [16]. Elle a ensuite été adaptée pour une MJSC par C. H. Henry en 1980 [24]. Il a ainsi été possible de connaître, pour un nombre de jonctions donné, les valeurs d'énergies de gap optimales pour réaliser la MJSC. Ces travaux ont également permis d'estimer pour la première fois la limite radiative de rendements pour une MJSC soumise à la contrainte d'accord de courants sous spectre AM0. Ces deux approches théoriques sont souvent utilisées comme références auxquelles sont comparées les performances de cellules réalisées afin d'identifier les points à améliorer.

La figure 4.1 présente par exemple une comparaison des performances des cellules PV les plus courantes aux performances obtenues par l'approche *DB* pour leurs énergies de gap respectives [4]. Contrairement à ce qui a été présenté au chapitre 1 où les rendements sont comparés, deux métriques sont utilisées ici : une comparaison des  $J_{CC}$ , quantifiée par la valeur de  $j$  ( $j = J_{CC,Model} / J_{CC,DB}$ ), et une comparaison du produit  $V_{OC} \cdot FF$ , quantifiée par la valeur de  $v \times f$  ( $v \times f = (V_{CO,Model} * FF_{Model}) / (V_{CO,DB} * FF_{DB})$ ). Cette comparaison est souvent utilisée pour identifier le facteur limitant le rendement d'une cellule. Pour chaque paramètre, une valeur comprise entre 0 et 1 est obtenue. Une faible valeur de  $j$  indique un problème d'absorption ou de collecte des porteurs de charge photogénérés, tandis qu'une faible valeur de  $v \times f$  est caractéristique d'une mauvaise gestion des porteurs photogénérés (recombinaisons non-radiatives, pertes résistives) [4].

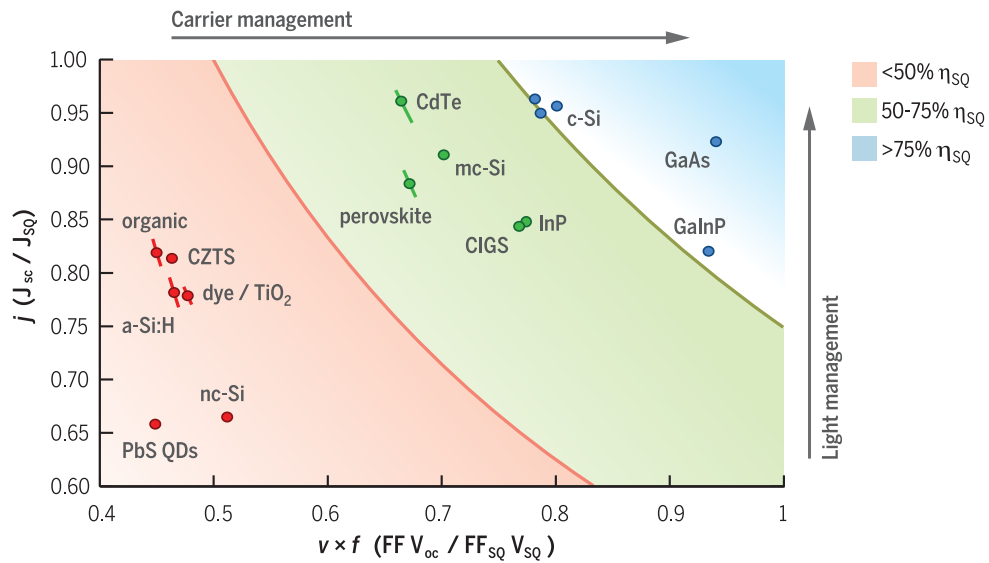


FIGURE 4.1 – Comparaison des performances de cellules commerciales aux valeurs obtenues par l'approche Detailed Balance [4].

D'autres travaux plus récents ont approfondi cette approche théorique et l'ont mise à contribution pour analyser le comportement de MJSCs. Bremner et al. [109] ont par exemple repris l'approche *DB* pour calculer les énergies de gap optimales et les rendements maximaux de MJSCs sous spectre AM1.5G, ce qui démontre indirectement l'intérêt grandissant des MJSCs pour des applications terrestres. Dans ces travaux, le cas où les cellules ne sont pas soumises à l'accord des courants a aussi été exploré, permettant de donner une limite haute au rendement de MJSCs réalisées par séparation du spectre ou par assemblage mécanique [109].

Une analyse de la sensibilité du rendement d'une MJSC aux valeurs de ses énergies de gap est également proposée. La figure 4.2 présente par exemple l'évolution du rendement d'une MJSC à 3 jonctions en fonction de l'énergie de gap de ses deux jonctions à grand gap ( $E_{g2}$  et  $E_{g3}$ ) pour une valeur de  $E_{g1}$  donnée, dans le cas d'une cellule avec (b) ou sans (a) contrainte d'accord des courants. On remarque sur cette figure que le rendement d'une MJSC soumise à la contrainte

d'accord des courants est bien plus sensible à la valeur de ses énergies de gap que dans l'autre cas. Pour une faible valeur de  $E_{g2}$ , le rendement chute d'environ 10 % absolu dans le cas contraint, alors que cette perte est inférieure à 4 % absolu dans le cas non-contraint.

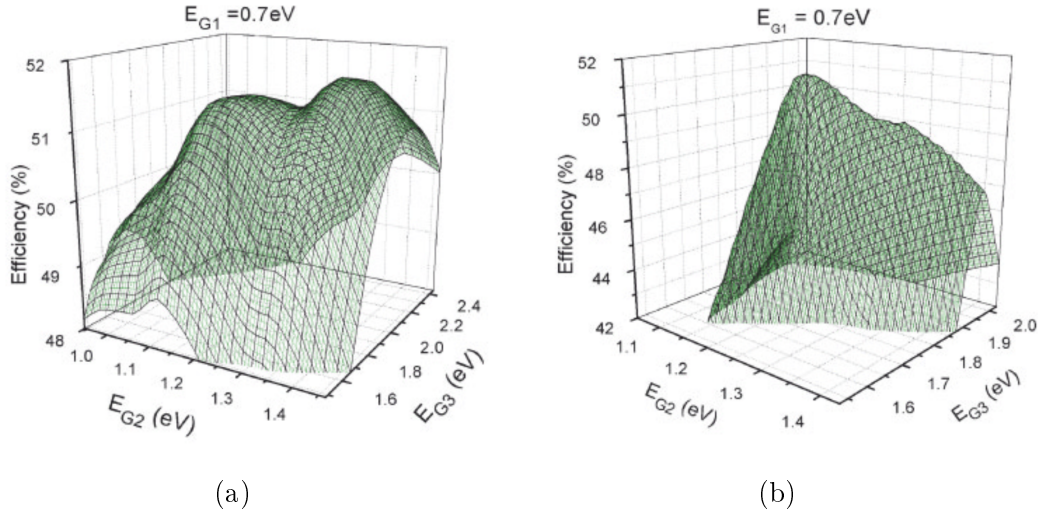


FIGURE 4.2 – Rendement d'une MJSC à 3 jonctions en fonction de l'énergie de gap de ses deux jonctions à grand gap ( $E_{g2}$  et  $E_{g3}$ ). a) Cas d'une cellule non soumise à la contrainte d'accord des courants, b) Cas d'une cellule soumise à la contrainte d'accord des courants [109].

L'approche théorique est donc intéressante pour poser une limite haute au rendement atteignable par une cellule PV quel que soit sa technologie. Elle permet également d'analyser le comportement général d'une technologie en fonction de certains paramètres, comme la sensibilité du rendement d'une MJSC aux énergies de gap de ses jonctions. Enfin, elle sert de référence à laquelle comparer les performances des cellules réalisées et caractérisées, permettant ainsi d'identifier des phénomènes limitants leur fonctionnement.

Cependant, cette approche théorique ne permet ni d'évaluer le potentiel réel d'une filière, ni de conceptualiser une structure avant sa réalisation. Pour ces applications, une approche plus réaliste, basée sur une modélisation physique et des paramètres opto-électroniques expérimentaux, est nécessaire.

Pour la filière antimoniures, une première structure de MJSC à 6 jonctions a été proposée et simulée par Zhang et al. en 2008 [110]. L'objectif initial était d'explorer une filière pour laquelle l'ensemble des jonctions pourraient être crues en accord de maille sur GaSb, permettant potentiellement d'obtenir de meilleurs rendements que les MJSCs réalisées sur la filière GaAs. Les alliages II-VI (ZnCdMg) (SeTe) et III-V (InAlGa)(AsSb) sont donc associés dans une structure, les premiers permettant la réalisation de grands et moyens gaps ( $E_g > 1.6$  eV), tandis que les seconds sont utilisés pour les moyens et petits gaps ( $E_g < 1.6$  eV). L'avantage de cette filière est qu'il existe, selon l'auteur, un matériau à gap direct pour chaque énergie de gap dans l'intervalle, et que l'ensemble de la structure

peut être crue en accord de maille sur un substrat GaSb, ce qui limite l'apparition de défauts cristallins au sein de la structure [110].

Jonction	Matériau	$E_g$ (eV)
Jonction 1	ZnTe	2.27
Jonction 2	$Zn_{0.18}Cd_{0.82}Se_{0.74}Te_{0.26}$	1.66
Jonction 3	$Al_{0.4}Ga_{0.6}As_{0.03}Sb_{0.97}$	1.3
Jonction 4	$Al_{0.2}Ga_{0.8}As_{0.02}Sb_{0.98}$	1.02
Jonction 5	$Al_{0.04}Ga_{0.96}As_{0.01}Sb_{0.99}$	0.79
Jonction 6	$Ga_{0.65}In_{0.35}As_{0.32}Sb_{0.68}$	0.52

TABLE 4.1 – Structure 6 jonctions en accord de maille sur GaSb proposée par Zhang et al. [110].

Les simulations de Zhang et al. sont donc réalisées sur le logiciel Silvaco en utilisant des paramètres matériaux issus de la littérature ou calculés en utilisant des lois de mélange non validées expérimentalement [110]. La cellule proposée est constituée de l'empilement de jonctions décrit dans la table 4.1. Un ombrage de 5 % est introduit, et les JT et pertes résistives ne sont pas prises en compte. Les simulations ont été réalisées sous spectre AM0, pour des concentrations de 1 et 240 Soleils. Les rendements obtenus par la structure sont 43 % et 52 % respectivement pour les deux concentrations citées précédemment. Ces rendements constituent donc selon l'auteur la "limite atteignable" de rendement pour ce type de cellule, étant donné les paramètres réalistes pris en compte dans la simulation, bien que les paramètres utilisés pour l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  n'aient pas été validés expérimentalement. Ils sont cependant encourageants pour la filière, étant proches des rendements atteints en pratique pour des MJSCs à 6 jonctions (47.1 % sous 143 Soleils pour la cellule 6 jonctions présentée dans [29]). Il serait également possible de proposer des structures avec un nombre de jonctions plus important si les besoins existent.

La même équipe a également proposé des designs plus pratiques de MJSCs à 4 jonctions, basées sur les mêmes matériaux, étudiées pour être utilisées sous spectre AM0 ou AM1.5D [43]. Pour chaque application, plusieurs designs de complexité croissante sont proposés. Les designs I (AM0) et V (AM1.5G) utilisent si possible les binaires GaSb et ZnTe pour simplifier la croissance, mais ne sont pas optimaux en termes de conversion du spectre solaire. Les designs II, III, IV (AM0) et VI (AM1.5G) ne sont pas soumis à cette restriction, et des quaternaires sont utilisés dès que nécessaire pour obtenir le rendement le plus élevé possible tout en utilisant uniquement des matériaux à gap direct, ce qui permet de gagner quelques points de rendement [43].

Les structures proposées sont simulées en utilisant ici aussi des paramètres matériaux issus de la littérature ou calculés en utilisant les mêmes lois de mélange que précédemment. Une analyse de la sensibilité du rendement aux paramètres matériaux est également réalisée. Par exemple, réduire les durées de vie des porteurs minoritaires de 100 ns à 1 ns est à l'origine d'une diminution du rendement final d'environ 1 % seulement. Une variation de 2 ordres de grandeur

sur les durées de vie des porteurs minoritaires ne semble donc pas influencer les rendements finaux de manière notable. Selon l'auteur, la précision sur les paramètres matériaux ne semble donc pas être d'une grande importance tant que ces derniers sont dans un intervalle raisonnable caractéristique d'un matériau cristallin de bonne qualité.

Les rendements obtenus avec les différentes structures proposées en fonction de la concentration solaire sont présentés figure 4.3 [43]. Sous spectre AM0 avec un facteur de concentration de 1, les rendements obtenus varient entre 40 % à 43 % en fonction de la structure, contre 49 % prédit par l'approche *DB*. Sous spectre AM1.5D avec un facteur de concentration de 1, des rendements de 44 % et 46 % sont atteints avec les structures simples et complexes respectivement, contre 51 % prédit par l'approche *DB*. Les rendements obtenus sont donc inférieurs à la limite radiative de plus de 5 %, ce qui confirme que la limite "atteignable" est inférieure à la limite prévue par l'approche *DB*. De plus, on observe que l'augmentation de la complexité du design permet de gagner quelques points de rendements, mais il n'est pas dit que cela suffise à compenser l'augmentation du coût lié à la fabrication d'une structure comprenant des matériaux plus complexes.

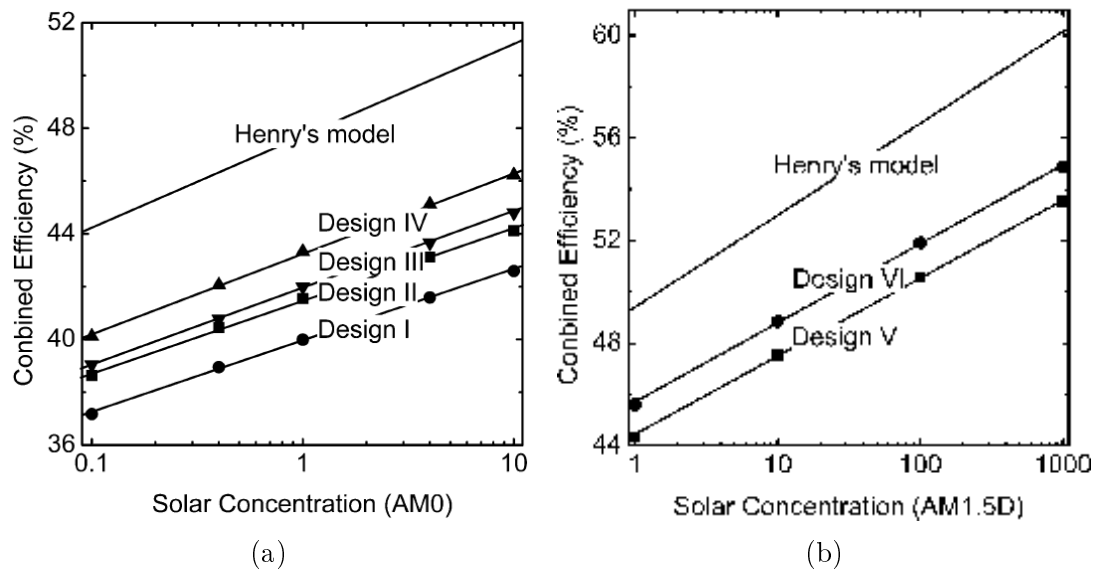


FIGURE 4.3 – Évolution du rendement des MJSCs proposées par Wu et al. en fonction de la concentration solaire, sous spectre AM0 (a) ou AM1.5D (b). Les rendements maximum obtenus avec l'approche *DB* sont également montrés (*Henry's model*) [43].

Cette approche présente donc l'avantage de pouvoir proposer des designs de structures réalistes et variés en fonction des besoins et de contraintes externes, comme par exemple l'utilisation de matériaux binaires pour simplifier la structure. Elle permet également de poser une limite "atteignable" aux rendements d'une filière ou d'une technologie en particulier.

Dans le cadre de l'évaluation du potentiel des antimoniures pour le photovoltaïque, les outils de modélisation présentés ici sont indispensables. En



effet, la présence de trois alliages quaternaires ajouté à la complexité d'une structure de MJSC ne permet pas d'explorer toutes les possibilités en pratique. Il est de plus nécessaire de réaliser une étape d'optimisation des structures pour rendre compte du potentiel maximum des alliages III-Sb pour le photovoltaïque

Ce chapitre est donc dédié à la simulation réaliste de cellules tandem antimoniures. Les simulations seront réalisées avec des paramètres matériaux validés expérimentalement et permettront de donner une estimation du potentiel de la filière III-Sb pour le photovoltaïque sur la base de ce qu'il est possible de réaliser avec les moyens techniques actuels. La méthodologie de simulations ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans les sections suivantes.

## 4.2 Motivations

Pour être représentatives du potentiel de ces alliages, les simulations doivent être réalisées sur la base de paramètres matériaux réalistes. La bibliothèque de paramètres matériaux utilisée, présentée au chapitre 2, a été développée depuis 2015 par notre équipe sur la base de caractérisations réalisées en interne et de données expérimentales de la littérature. De plus, les résultats obtenus en simulation à l'aide de la bibliothèque et du solveur physique présentés au chapitre 2 ont été confrontés à des résultats expérimentaux à plusieurs reprises, et ont permis de reproduire fidèlement les caractéristiques des cellules PV étudiées [48-50, 52, 81].

Les outils de modélisations utilisés par notre équipe ont donc été validés au cours de nos précédents travaux. Cette suite d'outils est donc prête pour réaliser des prédictions sur les performances de MJSCs basées sur les alliages antimoniures. Ces prédictions pourront servir de base pour discuter du potentiel des antimoniures pour le PV. Elles devront cependant être validées par la réalisation et la caractérisation expérimentales des structures simulées, ce qui permettra de confirmer d'une part la validité du modèle utilisé, et d'autre part les performances des MJSCs obtenues par modélisation.

L'absence de paramètres matériaux éprouvés expérimentalement pour l'alliage  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  ne permet cependant pas la simulation de MJSCs avec trois jonctions ou plus, ces dernières nécessitant à priori des matériaux dont l'énergie de gap est supérieure à 1.6 eV. Ce chapitre présente donc la simulation de cellules simple jonction et de cellules tandem entièrement basées sur les alliages antimoniures. Les performances obtenues par simulation sont comparées aux résultats de l'approche de *Detailed Balance* présentée dans [109] ainsi qu'aux meilleurs résultats expérimentaux obtenus avec les autres matériaux couramment utilisés dans le domaine du PV.

## 4.3 Méthodologie de simulation

Pour que la discussion sur le potentiel des antimoniures soit fondée, il faut qu'elle se base sur les performances d'une structure optimale, qui permette d'évaluer les meilleures performances qu'il serait possible d'atteindre en utilisant

ces alliages. Cependant, la complexité d'une structure de MJSC ajoutée à la présence de trois alliages quaternaires rend l'exploration de l'ensemble des possibilités longue. Il est donc nécessaire de mettre en place une méthodologie permettant de réduire le temps nécessaire à identifier cette structure optimale.

La méthodologie utilisée pour cette simulation est présentée dans cette section et illustrée figure 4.4. Cette méthodologie consiste à diviser la simulation en plusieurs étapes, chacune d'elle permettant de restreindre les intervalles de paramètres explorés et d'augmenter progressivement la complexité de la simulation. Cette simulation explorera deux cas distincts de valeurs de  $\tau_{SRH}$ , aucune valeur expérimentale n'étant donnée dans la littérature pour ce paramètre. Les valeurs couramment trouvées pour  $\tau_{SRH}$  dans les alliages antimoniures étant comprises entre 1 ns et 100 ns [43, 48, 58], ces deux valeurs seront explorées afin d'obtenir des bornes entre lesquelles se situera probablement le rendement réel de la cellule tandem antimoniure finale. On désignera par la suite le cas  $\tau_{SRH} = 1$  ns comme le cas *pessimiste*, et le cas  $\tau_{SRH} = 100$  ns comme le cas *optimiste*.

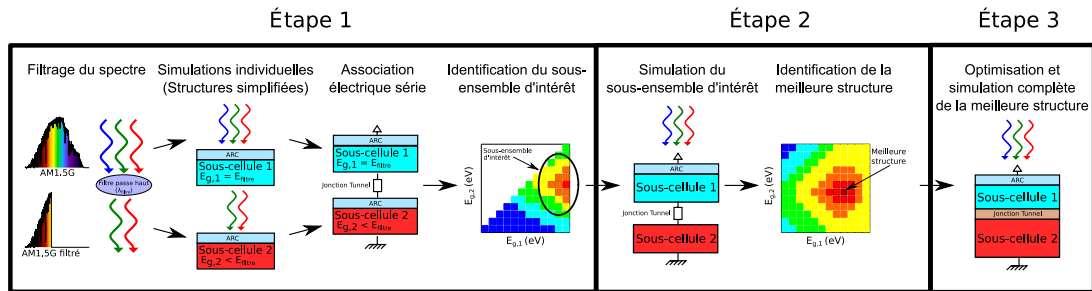


FIGURE 4.4 – Illustration de la méthodologie utilisée pour la simulation et l'optimisation de cellules tandem antimoniures.

Dans un premier temps, des cellules simple jonction sont simulées indépendamment en utilisant le solveur physique, puis associées en série électriquement afin de réaliser des cellules tandem. Ces cellules seront réalisées à partir des trois alliages quaternaires  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Leur structure est présentée figure 4.5. Une structure P/N a été choisie car elle permet en pratique d'obtenir de plus faibles valeurs de  $R_{serie}$ , la résistivité spécifique du contact étant plus faible sur GaSb type  $p$  [49].

Les structures simulées sont composées d'un ARC bicouche constitué de 100 nm de  $MgF_2$  au-dessus de 58 nm  $ZnS$ , permettant de limiter la réflexion de la lumière pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 1200 nm. La structure de la zone active est constituée d'un cap en GaSb, une WL, une jonction PN (Émetteur et Base), et un BSF. Les dopages et épaisseurs des couches sont tous fixés aux valeurs indiquées sur la figure 4.5, à l'exception de l'épaisseur de la base de la jonction PN qui est déterminée à partir de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Son épaisseur est égale à 5 fois leur longueur de diffusion, limitée à 5  $\mu m$ , permettant de privilégier la collecte des porteurs photogénérés à l'absorption dans le cas de faibles longueurs de diffusions. Ainsi, la structure sera automatiquement adaptée aux cas optimistes et pessimistes, et permettra

de tenir compte de la variation de mobilité des porteurs minoritaires avec la fraction atomique d'éléments III  $x$ . Un cap en GaSb est ajouté au-dessus de la structure. En effet, toutes les sous-cellules seront recouvertes d'une couche de GaSb, qu'elles soient en haut de la structure (donc recouvertes par le cap de la MJSC) ou en bas (donc recouvertes par la JT, dont la première couche est en GaSb).

ARC	MgF <sub>2</sub>		100 nm
ARC	ZnS		58 nm
Cap	GaSb	P - $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	10 nm
WL	Alliage III-Sb Voir table 4.2	P - $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	15 nm
Émetteur	Alliage III-Sb	P - $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	100 nm
Base	Alliage III-Sb	N - $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$5 \times L_{\text{diff}}$
BSF	Alliage III-Sb Voir table 4.2	N - $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	25 nm

FIGURE 4.5 – Structure des cellules simple jonction modélisées.

Les WL et BSF sont également réalisées à partir d'alliages III-Sb et adaptées à l'alliage de la zone active. La composition des WL et BSF pour chaque alliage étudiée est donnée table 4.2. Pour la WL, il faut un alliage qui possède une plus grande énergie de gap  $E_g$  que l'alliage de l'émetteur, et dont la valeur de  $E_g + \chi$  est identique à celle de l'alliage de l'émetteur ( $\chi$  : affinité électronique). La figure 4.6.a montre, pour les trois alliages quaternaires antimoniures, l'évolution de  $E_g + \chi$  en fonction de  $E_g$ . Pour réaliser un BSF adapté, une approche similaire à celle utilisée pour la WL est utilisée. Ici, il s'agit de trouver parmi les quaternaires III-Sb un alliage dont l'énergie de gap  $E_g$  est supérieure à celle de l'alliage de la base, et dont l'affinité électronique  $\chi$  identique à celle de l'alliage de la base. La figure 4.6.b montre, pour les trois alliages quaternaires antimoniures, l'évolution de  $\chi$  en fonction de  $E_g$ .

Concernant l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , la figure 4.6.a montre qu'il n'existe aucun alliage III-Sb dont l'énergie de gap  $E_g$  est supérieure à celle de ce dernier tout en présentant une valeur de  $E_g + \chi$  identique. Pour cet alliage, la WL sera donc réalisée en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  avec une fraction atomique d'éléments III  $x$  augmentée de 0.2 par rapport à la zone active. Son BSF sera quant à lui réalisé avec une composition de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  présentant une valeur de  $\chi$  identique à celle de  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  dans la base.

Pour le BSF de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , une situation similaire à celle de la WL de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  se présente : il n'existe aucun autre alliage III-Sb dont l'énergie de gap  $E_g$  est supérieure à celle de  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et qui présente une affinité électronique  $\chi$  identique. Son BSF sera donc réalisé en  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  avec une fraction atomique d'éléments III  $x$  augmentée de

0.1 par rapport à la jonction PN. Sa WL sera réalisée avec une composition de l’alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  présentant la même valeur de  $E_g + \chi$  que l’émetteur de la jonction PN, jusqu’à ce que la valeur de  $E_g + \chi$  de la zone active atteigne 5.265 eV. Au-delà de cette valeur (environ  $E_g=1.15$  eV), la WL sera réalisée en  $AlAs_{0.085}Sb_{0.915}$  (*i. e.*,  $Al_1Ga_0As_{0.085}Sb_{0.915}$ ).

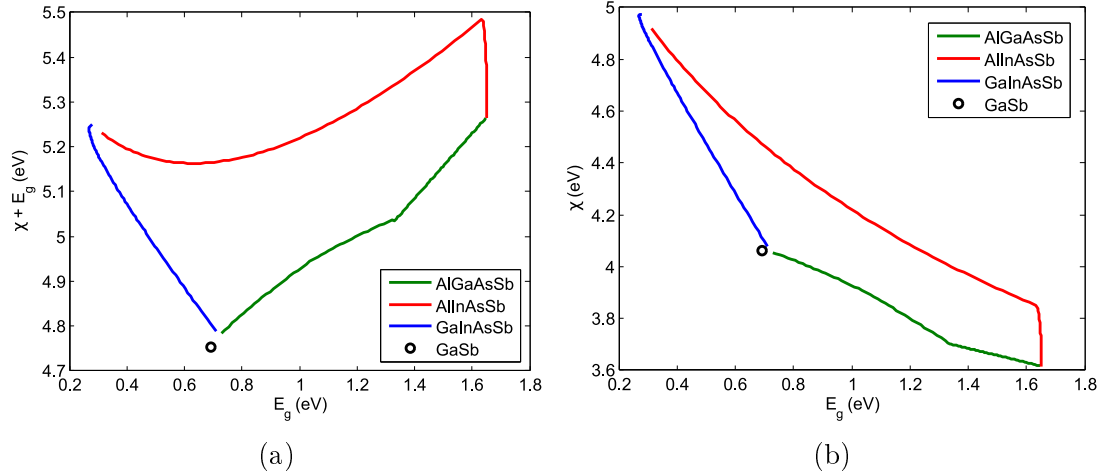


FIGURE 4.6 – Évolution de  $\chi + E_g$  (a) et de  $\chi$  (b) en fonction de  $E_g$  pour les trois alliages quaternaires III-Sb, permettant le choix de matériaux adaptés pour la réalisation des couches barrières. Les valeurs pour GaSb sont également indiquées sur chacune des figures.

L’alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  dispose lui de matériaux permettant la réalisation de WL et BSF adaptés. Sa WL sera réalisée avec un alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  respectant les conditions  $E_{g,WL} + \chi_{WL} = E_{g,PN} + \chi_{PN} + B$ , avec B variant entre 0 eV et 0.15 eV pour des fractions atomiques  $x$  comprises entre 0.75 et 1. L’ajout de B permet de conserver une hauteur de barrière supérieure à 0.15 eV lorsque la fraction atomique  $x$  de la jonction PN tend vers 1. Son BSF sera quant à lui réalisé en  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , avec une composition permettant d’obtenir une valeur de  $\chi$  identique à celle de la base. Les structures de bandes obtenues au niveau des couches barrières des cellules simple jonction simulées sont données dans l’annexe A.

Pour l’alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , la zone active pourra être simulée avec des fractions molaires  $x$  inférieures à 0.8 seulement, la fraction atomique d’éléments III de la WL ne pouvant pas dépasser 1. De même, pour l’alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , on ne pourra utiliser que des fractions atomiques  $x$  inférieures à 0.9.

Toutes les cellules sont simulées dans deux conditions d’illumination différentes, correspondant au cas où elles se situent en haut de la structure tandem (jonction “Top”) et au cas où elle se situent en bas de la structure (jonction “Bottom”, abrégé “Bot”). Dans la première condition, la jonction reçoit l’ensemble du spectre AM1.5G. Les jonctions seront donc dans un premier temps simulées sous spectre AM1.5G. Dans le second cas, la jonction reçoit un spectre AM1.5G dont les photons d’énergie  $E_{PH} > E_{g,Top}$  ont été absorbés par la ou

les jonctions précédentes. Les jonctions seront donc simulées également sous un spectre AM1.5G filtré par un filtre passe-bas idéal de longueur d'onde de coupure  $\lambda_{filtre} = \frac{h \cdot c}{q \cdot E_{filtre}}$ . Il est ainsi possible de simuler la cellule sous une lumière proche de celle transmise par une jonction Top d'énergie de gap  $E_g = E_{filtre}$ .

Alliage	WL	BSF
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $x_{WL} = x_{PN} + 0.2$	$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $\chi_{WL} = \chi_{PN}$
$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $(E_g + \chi)_{WL} = (E_g + \chi)_{PN} \ (E_{g,PN} < 1.15 \text{ eV})$ $x_{WL} = 1 \ (E_{g,PN} \geq 1.15 \text{ eV})$	$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $x_{WL} = x_{PN} + 0.1$
$Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $E_{g,WL} + \chi_{WL} = E_{g,PN} + \chi_{PN} + B$ $B = (x_{PN} - 0.75)/0.25 \cdot 0.15$	$Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ $\chi_{WL} = \chi_{PN}$

TABLE 4.2 – Composition des WL et BSF pour les cellules simple jonction simulées lors de la première étape de la modélisation.

Les cellules sont ensuite associées en série pour réaliser des cellules tandem. On associe une cellule Top d'énergie de gap  $E_{g1}$  avec une cellule Bottom d'énergie de gap  $E_{g2} < E_{g1}$ , simulée sous un spectre AM1.5G filtré avec une énergie de coupure  $E_{filtre} = E_{g1}$ . Cette méthode permet d'évaluer rapidement le rendement de cellules tandem pour de nombreuses combinaisons d'alliages et d'énergies de gap. Cette première approche permet d'identifier la meilleure combinaison d'alliages, ainsi qu'un sous-ensemble de combinaisons d'énergies de gap, en vue d'une simulation plus complète.

La seconde étape consiste à simuler le sous-ensemble précédemment identifié en apportant plus de précision à la partie optique de la simulation. La simulation optique est réalisée sur l'ensemble de la structure, en tenant compte de la JT pour le calcul de la génération optique. Les jonctions sont cependant simulées individuellement et associées en série par la suite pour permettre de simuler plus rapidement le sous-ensemble d'intérêt. Cette seconde étape permet d'introduire dans la simulation les propriétés optiques réelles des antimoniures.

Au cours de cette seconde étape, les épaisseurs des deux couches de l'ARC ainsi que l'épaisseur de la base de la jonction Top sont variées. En effet, ces couches ont un impact important sur la génération optique dans la structure. Leurs épaisseurs sont donc optimisées afin de tirer le meilleur parti possible du sous-ensemble simulé. Ainsi, cette seconde étape permet d'identifier la meilleure combinaison d'énergies de gap du sous-ensemble précédemment identifié.

Enfin, cette structure est optimisée et simulée en tenant compte de l'ensemble de la structure pour la simulation optique et physique. La JT est séparée entre les deux jonctions comme dans le chapitre précédent, permettant de tenir compte des hétérointerfaces avec cette dernière tout en évitant la simulation d'une seule structure, qui demande plus de temps sans apporter plus de précision (cf. annexe B).

Avant l'étape d'optimisation, la structure de bande de la cellule tandem est inspectée afin de vérifier la présence de discontinuités de potentiel qui limiteraient

le transport des porteurs de charge à travers l'empilement de couches. Dans le cas où une telle discontinuité émergerait et serait pénalisante pour les performances de la cellule, une étape d'arrangement de la structure de bande sera réalisée. Cette structure arrangée sera ensuite optimisée : les épaisseurs, dopages et fractions atomiques  $x$  seront variés simultanément autour de leur valeur initiale dans le but d'obtenir le plus haut rendement possible.

L'ensemble des étapes décrites ci-dessus sont réalisées pour les deux valeurs de  $\tau_{SRH}$  étudiées. Ainsi, la discussion sur le potentiel des antimoniures sera basée sur des structures de cellules tandem optimisées, et pourra être nuancée en fonction de la valeur de  $\tau_{SRH}$ .

Il est important de noter que les structures simulées sont réfléchies en accord avec les contraintes pratiques liées à la croissance et la fabrication de cellules PV antimoniures. Par exemple, pour éviter la relaxation de la maille lors de la croissance d'une épaisseur de 6  $\mu\text{m}$  de l'alliage AlGaAsSb, il faut conserver un faible désaccord de maille (entre  $-0.7 \cdot 10^{-4}$  et  $3.7 \cdot 10^{-4}$ ) avec le substrat en GaSb. Ce désaccord correspond à une variation de la fraction atomique d'As de 0.003 en valeur absolue (soit 7 % en relatif) pour une fraction atomique d'éléments III  $x$  de 0.5. Cette précision est en accord avec les contraintes de la croissance par MBE. On tiendra également compte du fait que, pour une fraction atomique d'éléments III  $x > 0.45$ , il est difficile d'obtenir des dopages supérieurs à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dans  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  type n, les dopants supplémentaires étant incorporés dans les sites interstitiels de la maille et contribuant donc à l'apparition de défauts cristallins qui réduisent la mobilité des porteurs de charge dans le matériau [25, 70]. Les dopages des couches d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  type n seront donc maintenus à des valeurs inférieures à  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

De plus, les valeurs de mobilités utilisées pour l'alliage quaternaire  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  correspondent à celles reportées dans la littérature pour une fraction atomique  $x$  de 0.8 [58]. Cette approximation est raisonnable car des valeurs de  $x$  comprises entre 0.75 et 1 sont utilisées dans cette simulation. En effet, comme montré sur la figure 1.15, la plus petite valeur de gap nécessaire à la réalisation de MJSCs est de 0.5 eV, ce qui correspond pour  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  à  $x=0.75$ .

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Simulation de cellules simple jonction

La figure 4.7 présente les courbes iso-rendement obtenues par simulation pour les cellules simple jonction. La figure est composée de 6 sous-figures, correspondant à l'ensemble des combinaisons possibles entre les 3 alliages et les 2 valeurs de  $\tau_{SRH}$  étudiées. Chaque sous-figure est composée de deux parties, correspondant aux deux conditions d'illumination dans lesquelles sont simulées les cellules. La partie gauche correspond aux rendements sous spectre AM1.5G filtré, avec en abscisse l'énergie de coupure du filtre  $E_{\text{filtre}}$  et en ordonnée l'énergie de gap de la cellule  $E_g$ . La bande latérale sur la droite correspond aux rendements

sous spectre AM1.5G, qui ne dépendent que de l'énergie de gap de la cellule en ordonnée. Le rendement maximal obtenu dans chaque cas est indiqué au dessus de chaque sous-figure.

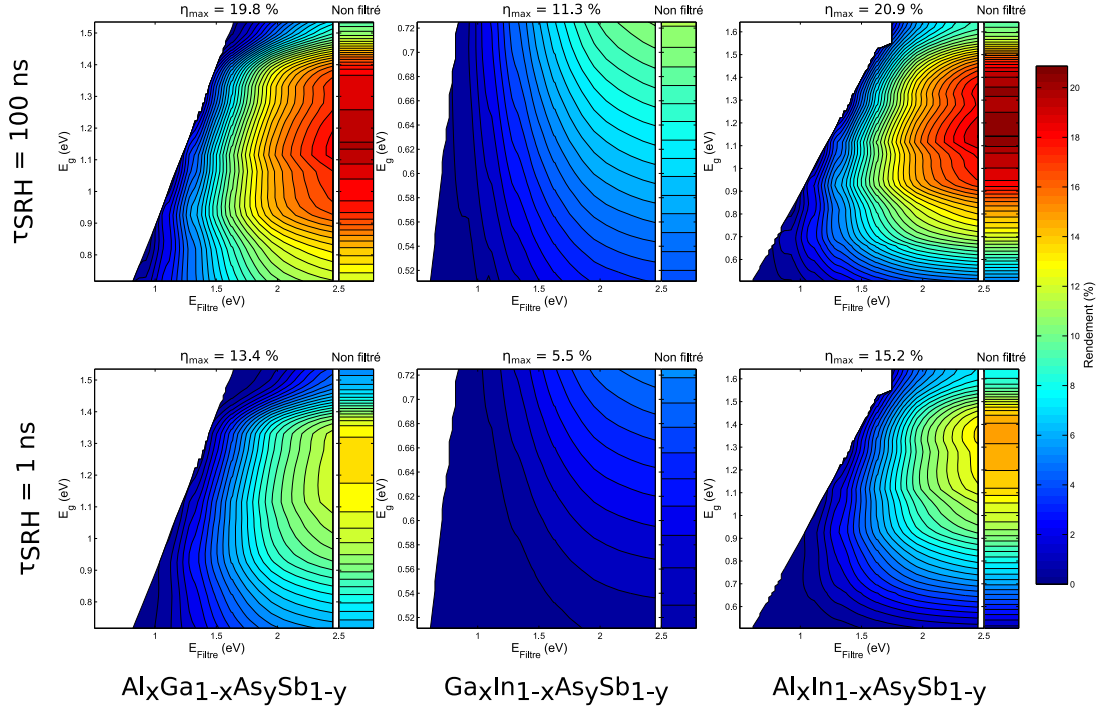


FIGURE 4.7 – Rendements obtenus avec les cellules simple jonction pour les 3 alliages et 2 durées de vies étudiées. Chaque sous-figure présente les rendements sous spectre filtré (gauche) et non filtré (droite).

Comme attendu, on observe que les rendements augmentent pour tous les alliages lorsque la valeur de  $\tau_{SRH}$  augmente. Cette augmentation est plus importante que celle notée par Wu et al. dans leur étude [43], avec un gain supérieur à 5 % en valeur absolue entre  $\tau_{SRH}=1 \text{ ns}$  et  $\tau_{SRH}=100 \text{ ns}$  pour les meilleures cellules.

Les meilleurs rendements pour les deux valeurs de  $\tau_{SRH}$  étudiées sont obtenus avec l'alliage  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ . Ces rendements sont de 20.9 % pour  $E_g=1.14 \text{ eV}$  dans le cas optimiste et de 15.2 % pour  $E_g=1.37 \text{ eV}$  dans le cas pessimiste. Concernant l'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , le meilleur rendement obtenu dans le cas optimiste est de 19.8 %, contre 13.4 % dans le cas pessimiste. Ces rendements sont obtenus pour des valeurs de  $E_g$  de 1.14 eV et 1.22 eV respectivement. Les alliages  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  présentent donc des performances proches pour des énergies de gap comprises entre 0.73 et 1.4 eV, avec des rendement supérieurs de environ 1 % en valeur absolue pour  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ . Ce dernier présente cependant des rendements supérieurs à  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  pour des énergies de gap supérieures à 1.4 eV, avec un gain de 4.6 % absolu par rapport à  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  pour  $E_g = 1.5 \text{ eV}$ .

L'alliage  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  est celui qui présente les plus faibles rendements, avec 11.3 % pour  $E_g = 0.73 \text{ eV}$  dans le cas optimiste, et seulement 5.5 %

pour cette même énergie de gap dans le cas pessimiste. Il est également possible de comparer ses performances avec celles de  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour des énergies de gap similaires : l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  donne pour  $E_g = 0.73$  eV des rendements de 13 % et 6.5 % pour les cas optimistes et pessimistes respectivement.

Pour des énergies de gap comprises entre 0.73 eV et 1.4 eV, utiliser l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  semble donc plus pertinent en pratique. En effet, ce dernier ne présente aucune lacune de miscibilité, ce qui rend sa croissance plus simple que celle de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . Le gain de rendement obtenu en utilisant l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ne semble pas suffisant pour compenser cette difficulté. Ce-dernier sera cependant avantageux pour atteindre des énergies de gap supérieures à 1.4 eV car il apporte dans ce cas un gain de rendement significatif.

De même, l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  semble être un meilleur candidat que  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour la réalisation de jonctions à petit gap ( $E_g$  compris entre 0.5 et 0.73 eV). Cependant, la difficulté liée à la croissance de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour ces compositions ( $x$  compris entre 0.15 et 0.3), due à sa lacune de miscibilité, pourrait mener à l'utilisation de  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en pratique. Ici encore, le gain de rendement apporté par l'utilisation de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  étant compris entre 1.5 % et 2 % en valeur absolue, il ne justifie pas à lui seul l'utilisation d'un alliage plus complexe à croître.

À partir de cette première simulation, on peut postuler que l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  serait plus adapté pour la réalisation de cellules dans la gamme d'énergies de gap de 0.73 eV à 1.4 eV, alors que l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  serait un bon candidat pour des jonctions avec  $E_g > 1.4$  eV.  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pourrait être utile pour la réalisation de petits gaps ( $E_g < 0.73$  eV) dans le cas où  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  ne serait pas avantageux d'un point de vue pratique.

#### 4.4.2 Comparaison avec la limite radiative

La figure 4.8 présente la comparaison des rendements obtenus avec les cellules simulées sous spectre AM1.5G à ceux obtenus avec l'approche *DB*. Les rendements obtenus avec d'autres matériaux sont également indiqués pour comparaison [4]. On observe ici que les rendements obtenus avec les alliages III-Sb sont inférieurs à ceux obtenus avec les autres technologies. La valeur des durées de vie SRH semble influencer fortement les rendements obtenus, avec une perte relative de 30 % à 50 % du rendement en fonction des alliages et des énergies de gap. De plus, on observe que les rendements diminuent fortement pour des énergies de gap supérieures à 1.4 eV pour les alliages  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

Pour analyser l'origine de ces observations, les cellules simulées sont comparées à l'approche *DB* par le biais des ratios  $j$  et  $v \times f$  présentés en introduction de ce chapitre. La figure 4.9 montre le résultat de cette comparaison pour les trois alliages et les deux durées de vie étudiées.



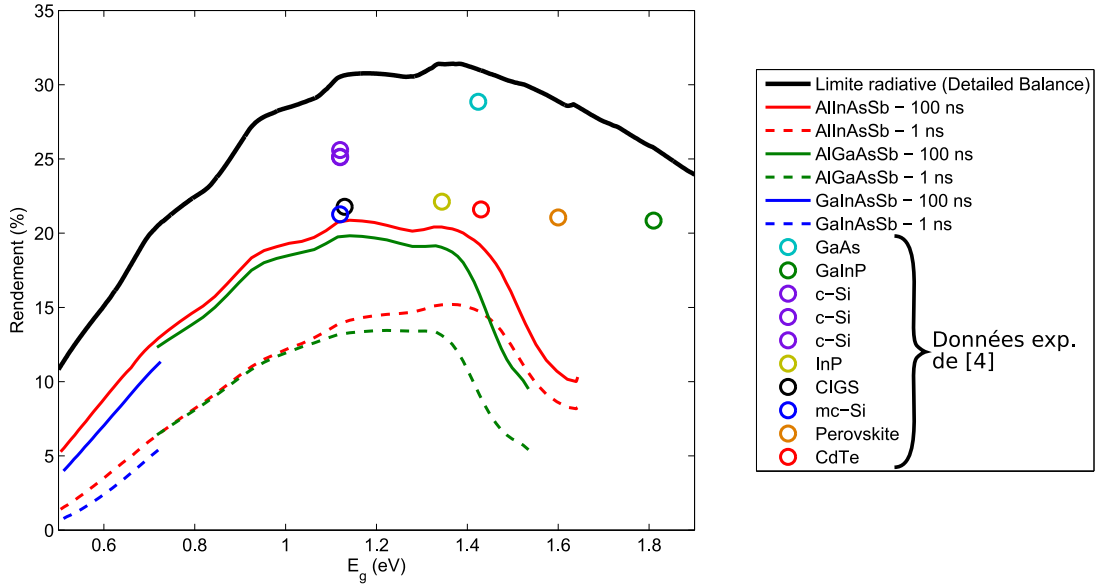
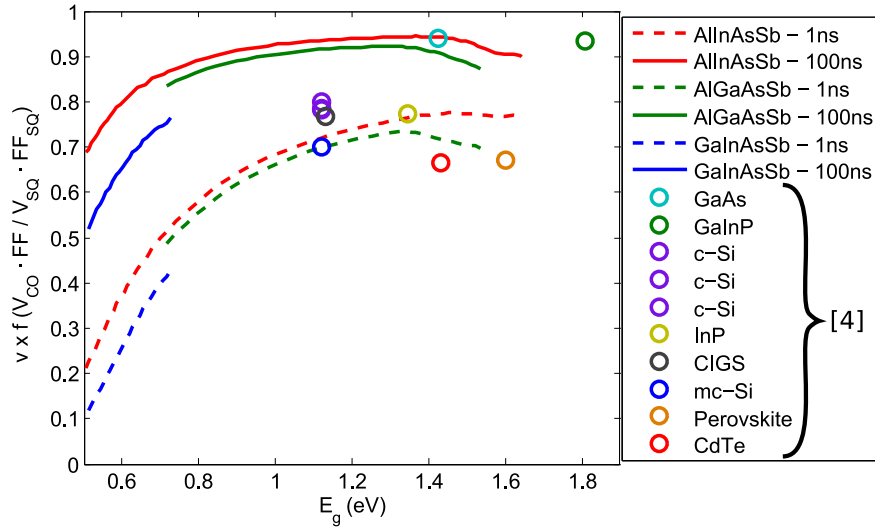


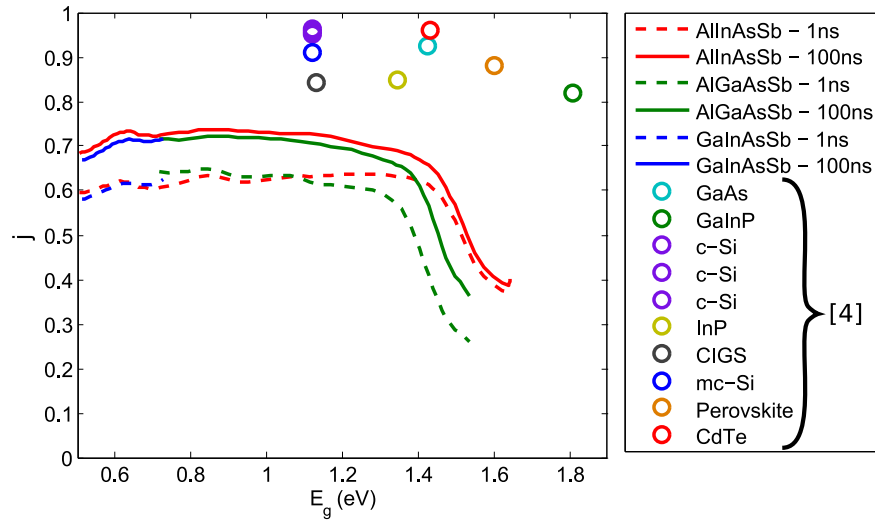
FIGURE 4.8 – Comparaison à la limite radiative des rendements obtenus avec les cellules simple jonction en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ,  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  simulées. Les valeurs de la littérature pour les alliages semiconducteurs communs dans le domaine du PV sont également reportés sur la figure [4].

On peut observer sur la figure 4.9.a que les valeurs de  $v \times f$  obtenues avec nos cellules dans le cas optimiste sont supérieures à 0.8 pour des énergies de gap supérieures à 0.6 eV, et sont du même ordre de grandeur que celles des technologies communément utilisées dans le PV. Seules les valeurs de  $v \times f$  de l’alliage  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  sont inférieures à 0.8. La valeur des durées de vies SRH a également une forte influence sur le  $v \times f$  des cellules simulées, avec une perte comprise entre 0.2 et 0.5 en valeur absolue selon l’énergie de gap. Cette perte rend compte d’une mauvaise gestion des porteurs dans la cellule, qui se recombinent donc par des mécanismes autres que les recombinaisons radiatives.

La figure 4.9.b montre que les valeurs de  $j$  obtenues par nos simulations dépassent à peine une valeur de 0.7, alors que les technologies communes présentent des valeurs de  $j$  autour de 0.9. De plus, on observe une diminution importante de  $j$  pour des valeurs de  $E_g$  supérieures à 1.4 eV, qui correspond à la diminution observée sur les rendements des cellules simulées sur ce même intervalle de  $E_g$ . La valeur de  $\tau_{SRH}$  a également une influence sur la valeur de  $j$ . En effet, l’épaisseur de la base de la cellule étant proportionnelle à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, une durée de vie SRH plus faible induit une réduction de l’épaisseur de la base, et donc de la quantité de lumière absorbée par la cellule. La diminution de  $j$  liée à la diminution de  $\tau_{SRH}$  est cependant moins importante que celle de  $v \times f$ .



(a)



(b)

FIGURE 4.9 – Comparaison des performances des cellules simple jonction III-Sb simulées avec la limite radiative (a)  $v \times f (V_{OC,Model} * FF_{Model} / V_{OC,DB} * FF_{DB})$  (b)  $j (J_{SC,Model} / J_{SC,DB})$ . Les données pour les matériaux communs dans le domaine du PV sont également indiquées [4].

Les cellules simple jonction simulées semblent donc souffrir d'une mauvaise absorption et/ou d'une mauvaise collecte des porteurs photogénérés. Il semble également qu'un paramètre a une forte influence pour des valeurs de  $E_g$  supérieures à 1.4 eV. La mauvaise optimisation des couches barrières et/ou de l'ARC pour  $E_g > 1.4$  eV pourrait être à l'origine de la dégradation de  $j$  pour ces valeurs d'énergie de gap.

Cependant, il est important de noter que les cellules simple jonction simulées ici sont des structures simplifiées permettant la simulation de cellules pour une grande quantité de compositions, et non des cellules optimisées individuellement. Les performances obtenues ici ne sont donc pas représentatives du potentiel maximal de ces alliages en tant que simple jonction. De plus, les alliages quaternaires antimoniures présentent peu d'avantages pour la réalisation de

cellules simple jonction, et leur potentiel doit être étudié dans le cadre de leur intégration au sein d'une MJSC, qui est développé dans la suite de ce chapitre.

### 4.4.3 Simulation de cellules tandem - association de cellules simple jonction

Les cellules simple jonction simulées sont ensuite associées en série en suivant le principe illustré sur la figure 4.10. Dans un premier temps, une jonction Top d'un matériau donné et d'énergie de gap  $E_{g1}$  est sélectionnée. Elle est ensuite associée en série avec toutes les jonctions d'énergie de gap  $E_{g2} < E_{g1}$ , simulées sous un spectre AM1.5G filtré avec une énergie de coupure  $E_{filtre} = E_{g1}$ . Les courbes  $J(V)$  des cellules tandem ainsi obtenues sont utilisées pour extraire des valeurs de  $V_{CO}$ ,  $J_{CC}$ , FF et  $\eta$ .

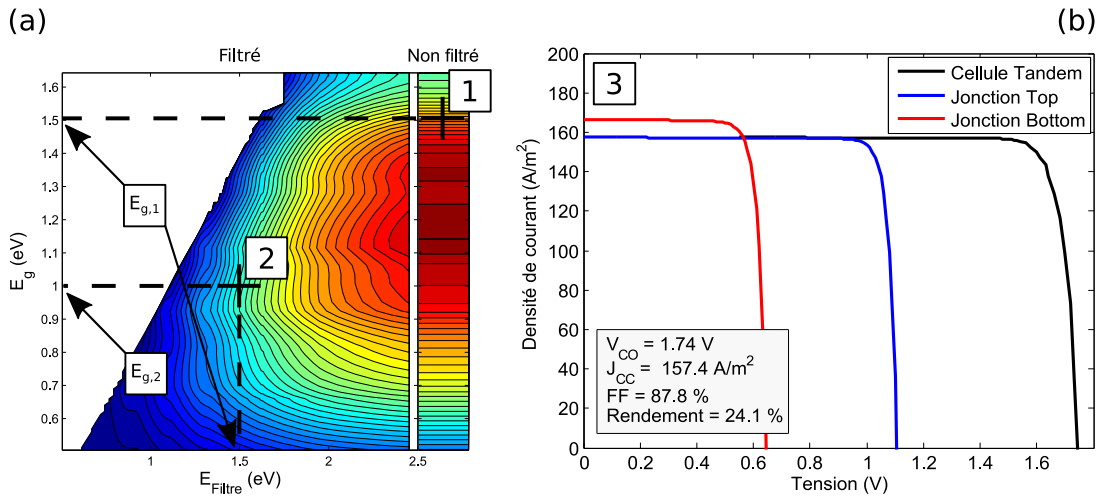


FIGURE 4.10 – Illustration de l'association électrique de deux cellules. a) Courbes iso-rendement des cellules simple jonction, b) Caractéristique  $J(V)$  de la cellule tandem obtenue par association. 1) Choix d'une jonction Top d'énergie de gap  $E_{g,1}$  parmi les cellules simulées sous spectre AM1.5G; 2) Choix d'une jonction Bottom d'énergie de gap  $E_{g,2} < E_{g,1}$  parmi les cellules simulées sous spectre AM1.5G filtré avec  $E_{filtre} = E_{g,1}$ ; 3) Association électrique en série des caractéristiques  $J(V)$  des deux jonctions.

Ce procédé est répété en prenant comme jonction Top toutes les cellules simple jonction en  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . En effet, l'énergie de gap maximale obtenue avec  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  étant de 0.73 eV seulement, le cas où  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  est une jonction Top n'est pas pertinent à explorer. Les deux cas optimistes et pessimistes sont traités séparément, les jonctions pour lesquelles  $\tau_{SRH} = 100$  ns étant associées ensemble d'une part, et celles pour lesquelles  $\tau_{SRH} = 1$  ns étant associées ensemble d'autre part.

Les figures 4.11 et 4.12 présentent les courbes iso-rendements des cellules tandem obtenues par association électrique, pour les cas pessimistes et optimistes respectivement. Chacune de ces deux figures est composée de 6 sous-figures, représentant chacune les courbes iso-rendements correspondant à une association de matériaux donnée. De même que pour les cellules simple jonction, le rendement maximum est obtenu dans chaque cas est indiqué.

Pour le cas optimiste, le meilleur rendement obtenu est de 26.2 % pour une cellule  $Al_{0.685}In_{0.315}As_{0.32}Sb_{0.68}/Al_{0.16}Ga_{0.84}As_{0.01}Sb_{0.99}$ , ce qui correspond à des énergies de gap de 1.46 eV et 0.93 eV pour les jonctions Top et Bottom respectivement. Dans le cas pessimiste, le meilleur rendement obtenu est de 17 % pour une cellule  $Al_{0.7}In_{0.3}As_{0.31}Sb_{0.69} / Al_{0.16}Ga_{0.84}As_{0.01}Sb_{0.99}$ , soit des énergies de gap de 1.5 eV et 0.93 eV pour les jonctions Top et Bottom respectivement.

Dans les deux cas, les meilleurs rendements sont obtenus avec une jonction Top en  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  et une jonction Bottom en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , comme pressenti lors de la simulation des cellules simple jonction. Le second meilleur rendement obtenu est inférieur au premier de 0.1 % en valeur absolue dans le cas optimiste et 0.7 % en valeur absolue dans le cas pessimiste. Dans les deux cas, ce second meilleur rendement est obtenu avec une cellule tandem  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y} / Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  avec les mêmes énergies de gap que les cellules tandem ayant obtenu les meilleurs rendements. L'utilisation de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour la réalisation de la jonction Bottom n'apporte donc à priori pas de gain de rendement significatif par rapport à  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , bien que les cellules simple jonction en  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  présentent de meilleures performances que celles en  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ .

Les étapes d'optimisation suivantes seront donc réalisées sur la base de cellules tandem  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y} / Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ . De plus, les meilleurs rendements pour cette combinaison de matériaux sont obtenus pour des énergies de gap  $E_{g,top} > 1.3$  eV pour la jonction Top et  $E_{g,bot} < 1.1$  eV pour la jonction Bottom, et ce pour les deux valeurs de  $\tau_{SRH}$  étudiées. Le sous-ensemble d'intérêt qui sera étudié à l'étape 2 est donc constitué de cellules tandem en  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y} / Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  avec  $E_{g,top} > 1.3$  eV et  $E_{g,bot} < 1.1$  eV.

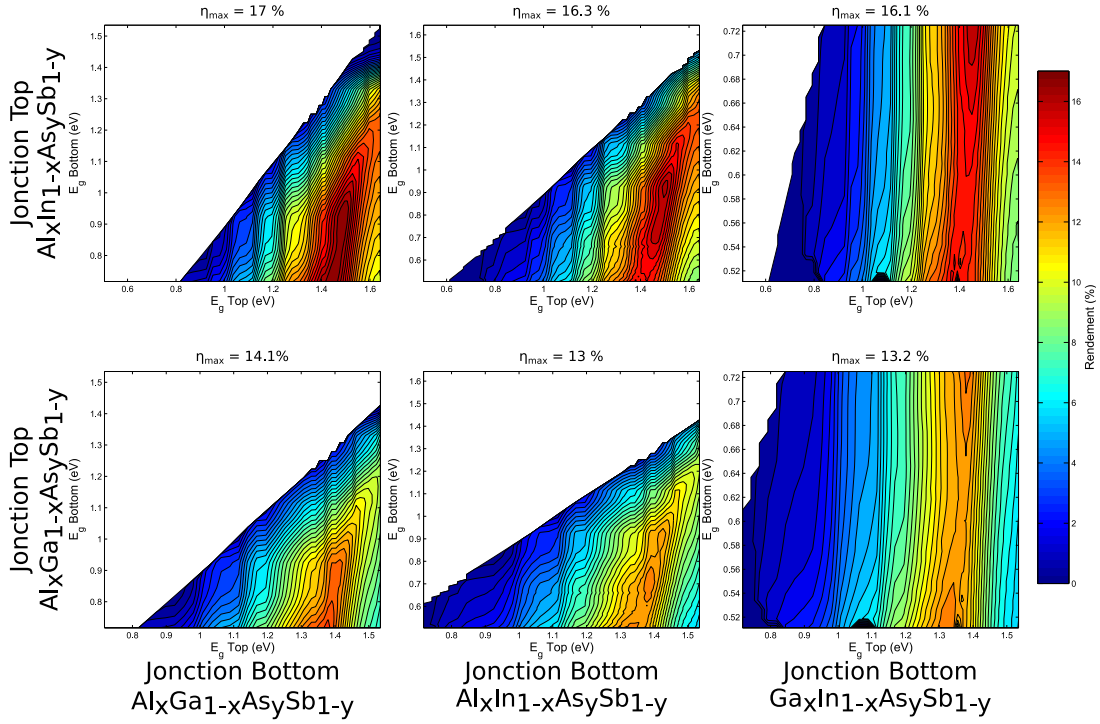


FIGURE 4.11 – Rendements obtenus avec les cellules tandem obtenues par association électrique des cellules simple jonction pour les 3 alliages et  $\tau_{SRH}=1$  ns.

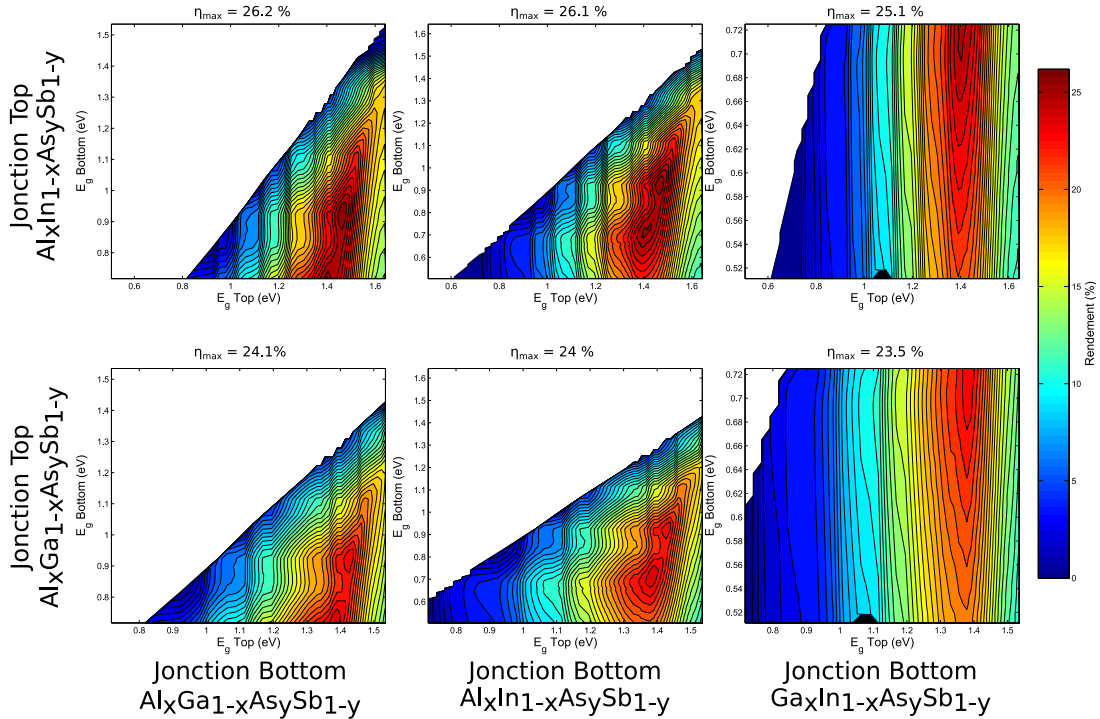


FIGURE 4.12 – Rendements obtenus avec les cellules tandem obtenues par association électrique des cellules simple jonction pour les 3 alliages et  $\tau_{SRH}=100$  ns.

#### 4.4.4 Simulation de cellules tandem - optimisation de l'absorption dans l'ensemble de la structure

Le sous-ensemble d'intérêt a donc été resimulé en tenant compte de l'ensemble de la structure pour le calcul de la génération optique. La simulation de la totalité du sous-ensemble a été réalisée pour plusieurs combinaisons d'épaisseurs des couches de l'ARC et de la base de la jonction Top dans le but d'obtenir le meilleur rendement possible. La figure 4.13 présente les courbes iso-rendements des cellules tandem simulées en fonction des épaisseurs des couches de  $MgF_2$  et ZnS, pour trois valeurs de l'épaisseur de la base de la jonction Top. Seul le cas  $\tau_{SRH}=100$  ns est présenté ici. On observe sur cette figure que, pour le cas optimiste, le meilleur rendement est obtenu pour des épaisseurs des couches de  $MgF_2$  et ZnS de 130 nm et 75 nm respectivement, ainsi que pour une épaisseur de la base de la jonction Top de  $1.1 \mu m$ .

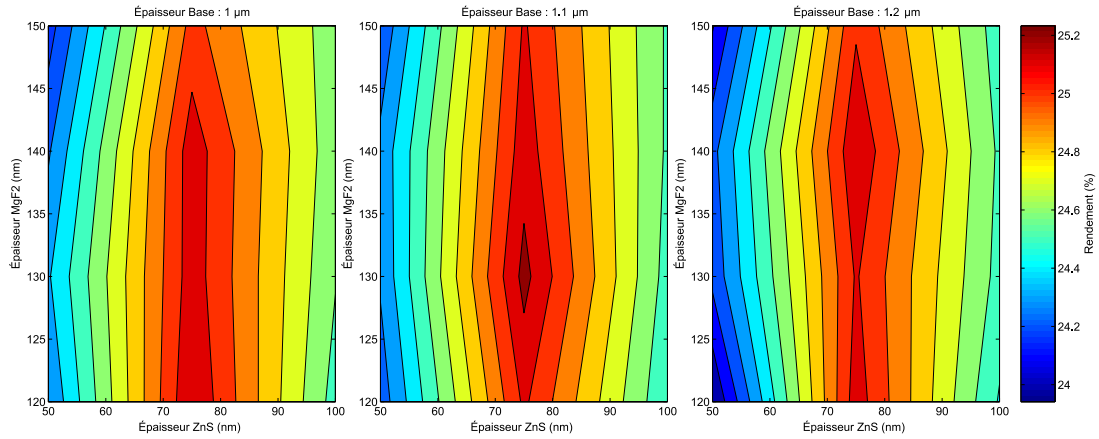


FIGURE 4.13 – Courbes iso-rendements des cellules tandem simulées en fonction des épaisseurs des couches de  $MgF_2$  et ZnS pour trois valeurs de l'épaisseur de la base de la jonction Top pour  $\tau_{SRH}=100$  ns.

Les courbes iso-rendements obtenues en fonction des énergies de gap des jonctions Top et Bottom pour les deux durées de vies étudiées sont présentées figure 4.14. On observe que les meilleurs rendements obtenus sont de 25.2 % et 16.6 % pour  $\tau_{SRH}=100$  ns et  $\tau_{SRH}=1$  ns respectivement. On peut noter que ces rendements sont proches de ceux des cellules tandem de l'étape précédente (26.2 % pour  $\tau_{SRH}=100$  ns, 17 % pour  $\tau_{SRH}=1$  ns), avec une perte inférieure à 1 % en valeur absolue. Ils sont toutefois largement inférieurs à ceux obtenus par l'approche *DB* pour une cellule tandem (45.7 %, cf. table 4.3). Les deux structures obtenues ainsi que leur rendement sont présentées dans la table 4.3.

On remarque également que les meilleures cellules tandem obtenues ont une jonction Bottom en GaSb (*i.e.*,  $Al_0Ga_1As_0Sb_1$ ), dont l'énergie de gap est de 0.73 eV, contre 0.93 eV pour les jonctions Bottom de l'étape précédente. La cellule tandem obtenue ici a donc des énergies de gap inférieures d'environ 0.2 eV par rapport aux énergies de gap optimales prédites par l'approche *DB* (1.6 eV / 0.94 eV, cf. table 4.3). En effet, les performances des cellules simple jonction simulées diminuent fortement pour  $E_g > 1.4$  eV (cf. figure 4.8). L'énergie de gap

de la jonction Top ne peut donc pas dépasser 1.4 eV sans pénaliser l'ensemble de la structure. Cependant, lors de cette seconde étape, les épaisseurs des couches de l'ARC ont été modifiées, ce qui permet d'augmenter le  $J_{CC}$  de la jonction Top par rapport à la première étape. Pour conserver l'accord des courants, l'énergie de gap de la jonction Bottom est donc diminuée par rapport à l'étape précédente.

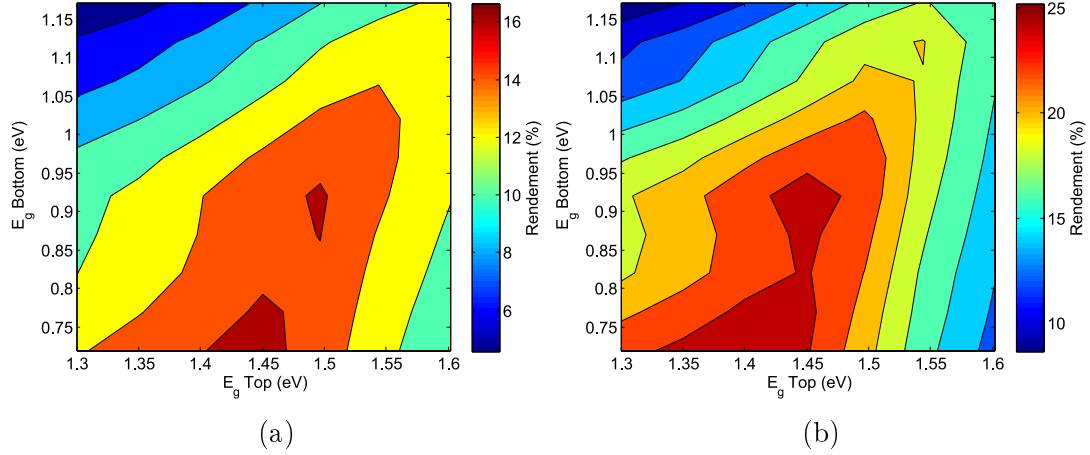


FIGURE 4.14 – Rendements obtenus avec la meilleure combinaison de matériaux identifiée précédemment ( $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ ), pour a)  $\tau_{SRH} = 1$  ns, b)  $\tau_{SRH} = 100$  ns.

D'un point de vue des couches étudiées dans cette étape, on observe une différence d'épaisseur pour la base de la jonction Top et la couche de  $MgF_2$  de l'ARC. L'épaisseur de ZnS est identique entre les deux cas. Dans le cas optimiste, la base est plus épaisse de 300 nm par rapport au cas pessimiste. Les porteurs de charge ayant des longueurs de diffusion plus grandes pour  $\tau_{SRH}=100$  ns, la base peut être plus épaisse, permettant d'absorber plus de lumière sans compromettre la collecte des porteurs minoritaires. De plus, la couche de  $MgF_2$  est plus épaisse de 10 nm dans le cas optimiste.

		$\tau_{SRH} = 1$ ns	$\tau_{SRH} = 100$ ns	Detailed Balance [109]
ARC	MgF2 (nm)	120	130	-
	ZnS (nm)	75	75	-
Jonction Top	Alliage	$Al_{0.68}In_{0.32}As_{0.33}Sb_{0.67}$	$Al_{0.66}In_{0.34}As_{0.34}Sb_{0.66}$	-
	$E_g$ (eV)	1.45	1.4	1.6
	Base (nm)	800	1100	-
Jonction Bottom	Alliage	GaSb	GaSb	-
	$E_g$ (eV)	0.73	0.73	0.94
Rendement (%)		16.6	25.2	45.7

TABLE 4.3 – Résumé des paramètres des structures optimales identifiées lors de la seconde étape de simulation. Les énergies de gap et le rendement obtenu par l'approche de *Detailed Balance* sont aussi donnés pour comparaison.

Ces structures seront donc la base de la dernière étape d'optimisation, qui est présentée dans la section suivante.

#### 4.4.5 Optimisation et simulation complète des cellules tandem

Cette section est dédiée à la simulation complète et à l'optimisation des meilleures structures identifiées lors de l'étape précédente. La structure de bande de chaque cellule est analysée et si besoin modifiée pour éviter l'apparition de discontinuités de potentiel similaires à celles observées sur la structure de bande de la cellule tandem  $Al_{0,26}GaAsSb/GaSb$  présentée au chapitre 3. Enfin, les deux structures identifiées sont optimisées pour permettre d'obtenir le meilleur rendement possible dans chaque cas.

##### Arrangement de la structure de bande

La structure de bande complète de la cellule tandem optimale pour le cas  $\tau_{SRH}=100$  ns est présentée sur la figure 4.15. L'ensemble du procédé de vérification et d'arrangement de la structure de bande est illustré pour ce cas. Il a également été réalisé pour la structure identifiée pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns.

Comme observé dans le chapitre 3, l'ajout de la JT à l'interface entre les jonctions Top et Bottom est à l'origine de la courbure des bandes au niveau du BSF de la jonction Top. Cette courbure est responsable de la dégradation de la barrière de potentiel créée par le BSF sur la bande de valence, qui ne peut donc plus bloquer le transport des porteurs minoritaires vers l'extérieur de la cellule. Elle est également responsable de la création d'une discontinuité de potentiel importante (1.05 eV) sur la bande de conduction, qui bloque le transport des porteurs majoritaires de la jonction Top en direction de la jonction Bottom. De même que pour la cellule tandem du chapitre 3, la courbure des bandes est créée par une différence d'affinité électronique entre la couche en InAs de la JT ( $\chi = 4.9$  eV) et le BSF de la jonction Top réalisé avec le même alliage que la jonction PN, et une fraction atomique d'éléments III  $x$  supérieure de 0.1, soit en  $Al_{0,76}In_{0,24}As_{0,27}Sb_{0,73}$  ( $\chi = 3.85$  eV). Une discontinuité d'amplitude moindre (0.1 eV) apparaît à l'interface entre la base de la jonction Top et son BSF, l'affinité électronique de  $Al_{0,696}In_{0,304}As_{0,315}Sb_{0,685}$  étant de 3.95 eV.

Pour favoriser le transport des porteurs de charge et s'affranchir de l'influence des discontinuités de potentiel, Ochoa et al. [36] ont proposé d'augmenter le dopage des couches adjacentes à la discontinuité. L'épaisseur de cette dernière est ainsi réduite, et le transport des porteurs de charge par effet tunnel à travers la discontinuité est favorisé [36]. Cependant, il a été observé que le dopage type n du quaternaire  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  est limité à quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour des fractions molaires  $x$  élevées ( $x > 0.45$ ), les impuretés supplémentaires n'étant plus insérées en substitution dans la maille du cristal, mais dans des sites interstitiels [25, 70]. Ils contribuent ainsi à l'apparition de défauts réduisant la mobilité des porteurs de charge. Augmenter le dopage de la couche barrière ne peut donc pas être utilisé pour tous les alliages quaternaires III-Sb. Une solution basée sur



l'utilisation d'un gradient de composition de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ , dont un des binaires constituant est InAs, est utilisée ici.

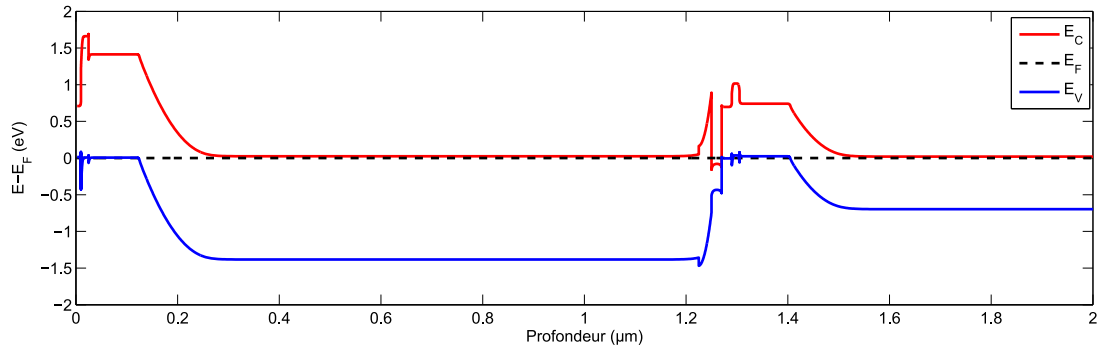


FIGURE 4.15 – Structure de bande de la cellule tandem complète obtenue pour  $\tau_{SRH}=100$  ns dans la section précédente.

La courbure de bande est donc corrigée à l'aide d'un gradient de fraction atomique  $x$  de l'alliage  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  entre le BSF de la jonction Top et la JT. La fraction atomique  $x$  est diminuée de 0.1 par couche de 5 nm, en partant de 0.76 dans le BSF jusqu'à atteindre 0.06 au voisinage de la JT. Ce gradient permet d'adapter progressivement l'affinité électronique du BSF à celui de la couche en InAs de la JT, et donc de éviter l'apparition d'une discontinuité de potentiel problématique à cette interface.

Les deux discontinuités de potentiel sur la bande de valence au niveau du WL ne sont pas modifiées. En effet, les simulations ont montré que l'ajout de gradients pour lisser ces discontinuités de potentiels était à l'origine d'une perte de  $J_{CC}$  dans la jonction Top, sans réel gain de  $V_{CO}$ . Cette perte est à l'origine d'une diminution du rendement d'environ 1 % en valeur absolue, et ce pour les deux valeurs de  $\tau_{SRH}$  étudiées. La structure de bande finale de la cellule tandem est présentée sur la figure 4.16.

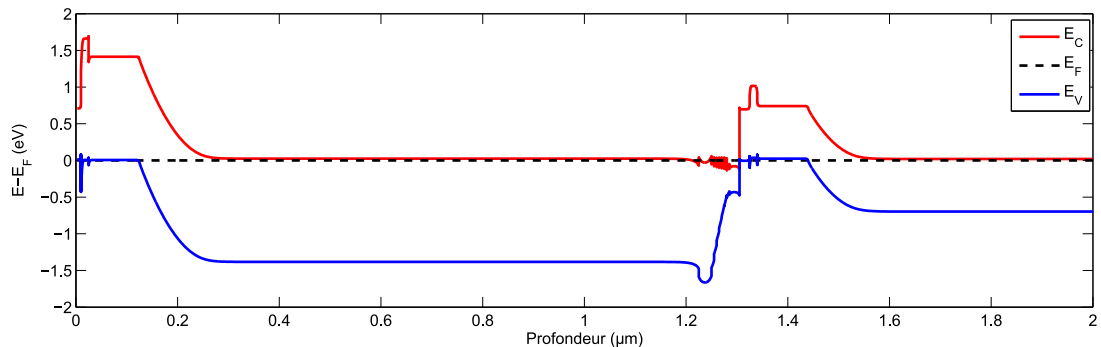


FIGURE 4.16 – Structure de bande de la cellule tandem complète obtenue dans la section précédente après ajout du gradient de fraction atomique d'éléments III  $x$  de  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  entre le BSF de la jonction Top et la JT.

Suite à cette étape, on observe que la discontinuité de potentiel sur la bande de conduction au niveau du BSF de la jonction Top a été supprimée. De plus, la barrière de potentiel permettant de bloquer le transport des porteurs minoritaires de la jonction Top vers la jonction Bottom a été restaurée. Le gradient de composition entre le BSF et la JT a été implémenté par une série de couches de 5 nm d'épaisseur, dont la fraction atomique  $x$  est réduite de 0.1 à chaque couche. On observe donc l'apparition d'une série de pics sur la structure de bande, dont l'amplitude est suffisamment faible ( $< 0.1$  eV) pour ne pas gêner le transport des porteurs majoritaires en direction de la jonction Bottom.

L'évolution de la caractéristique  $J(V)$  de la cellule tandem lors du procédé d'arrangement de sa structure de bande est présenté sur la figure 4.17. La figure 4.17.a montre la caractéristique  $J(V)$  de la structure de cellule tandem obtenue à la fin de l'étape 2, pour laquelle les jonctions ont été simulées séparément sans tenir compte de la JT. La cellule montre un  $V_{CO}$  de 1.42 V, avec un  $J_{CC}$  de 209.7 A/m<sup>2</sup>, permettant d'obtenir un rendement  $\eta = 25.2$  % et un FF de 84.5 %.

Sur la figure 4.17.b, la JT est ajoutée à la simulation physique. Cet ajout a un impact important sur la caractéristique  $J(V)$  de la jonction Top : la valeur de  $V_{CO}$  de la jonction Top est diminuée de 0.47 V, et son  $J_{CC}$  est diminué de 1.3 A/m<sup>2</sup>. L'apparition de cette discontinuité de bandes est à l'origine d'une perte de 9.6 % de rendement en valeur absolue, soit plus d'un tiers du rendement initial de la cellule tandem (25.2 %), principalement due à la diminution du  $V_{CO}$  de la jonction Top. Le FF se voit également réduire de 5.6 % en valeur absolue.

La figure 4.17.c présente la caractéristique  $J(V)$  de cette même cellule après arrangement de la face arrière de la jonction Top. L'arrangement de la structure de bande permet de récupérer le  $V_{CO}$  perdu, avec un gain de 0.46 V sur le  $V_{CO}$  de la jonction Top. Cependant, malgré un gain de  $J_{CC}$  de 1.3 A/m<sup>2</sup> pour la jonction Top, l'ajout du gradient diminue le  $J_{CC}$  de la jonction Bottom de 9.6 A/m<sup>2</sup>, ce qui la rend limitante et fixe le  $J_{CC}$  de la cellule tandem à 207.1 A/m<sup>2</sup>. Néanmoins, l'arrangement du BSF de la jonction Top permet de récupérer 9.1 % de rendement pour la cellule tandem en valeur absolue, ainsi que d'obtenir un FF inférieur de 0.1 % en valeur absolue par rapport à celui de la cellule initiale. L'arrangement de la structure de bande a donc permis de retrouver des performances légèrement inférieures (- 0.5 %) au rendement de la cellule initiale, avec un rendement de 24.7 %.

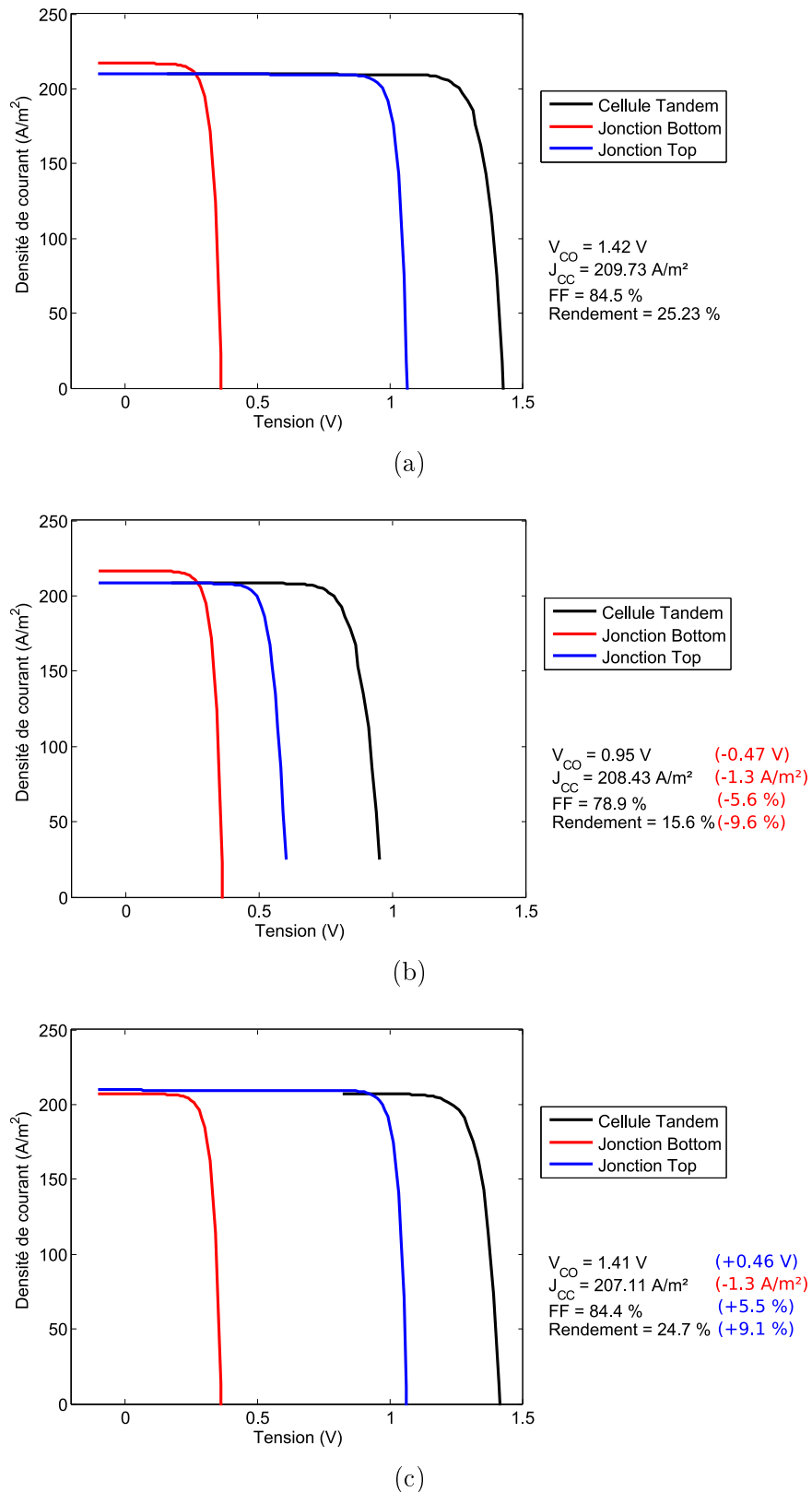


FIGURE 4.17 – Évolution de la caractéristique  $J(V)$  de la cellule tandem (pour  $\tau_{SRH} = 100$  ns) au fil des simulations : a) Simulation séparée, b) Simulation complète avant arrangement de la structure de bande, c) Simulation complète après arrangement de la structure de bande.

## Optimisation et simulation des structures finales

Pour cette dernière étape, les paramètres des couches actives de la cellule (fraction atomique  $x$ , dopages et épaisseurs) ainsi que les épaisseurs des deux couches d'ARC sont variés simultanément autour de leur valeur initiale pour obtenir le meilleur rendement possible pour chaque valeur de  $\tau_{SRH}$  étudiées. Le détail des paramètres finaux pour les structures obtenues est donné dans la table 4.4.

On remarque que les structures obtenues à la fin de cette étape d'optimisation sont relativement similaires entre les deux cas étudiés. On obtient des énergies de gap de 1.47 eV / 0.73 eV pour le cas  $\tau_{SRH} = 1$  ns, et 1.41 eV / 0.73 eV pour  $\tau_{SRH} = 100$  ns. Ces valeurs d'énergies de gap sont également proches à celles obtenues lors de l'étape précédente (1.45 eV et 1.41 eV pour la jonction Top pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns et  $\tau_{SRH} = 100$  ns respectivement, aucune différence pour la jonction Bottom). On observe aussi que les valeurs de gaps obtenues pour les meilleures cellules de cette simulation sont différentes de celles obtenues par l'approche *DB* pour une cellule tandem 2T sous spectre AM1.5G, dont les valeurs ainsi que le rendement théorique ont été données table 4.3 (1.6 eV / 0.94 eV, 42.7 % de rendement) [109].

Les épaisseurs des bases des jonctions Top sont très proches de celles l'étape précédente, avec seulement 100 nm de moins que précédemment pour le cas optimiste. De même, les émetteurs des deux structures obtenues ont des épaisseurs similaires entre elles et avec l'étape précédente (100 nm), avec seulement 10 nm de plus dans le cas optimiste. Pour les jonctions Bottom, la base est nettement plus fine que précédemment, avec des bases de 3.2  $\mu m$  et 4.2  $\mu m$  pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns et  $\tau_{SRH} = 100$  ns respectivement contre 5  $\mu m$  à l'étape précédente. Les épaisseurs des émetteurs sont également assez différentes, avec 80 nm pour le cas pessimiste et 200 nm pour le cas optimiste, contre 100 nm lors de l'étape précédente. L'épaisseur de l'émetteur ne semble cependant pas influencer significativement les performances dans le cas optimiste, les longueurs de diffusions des porteurs minoritaires étant de l'ordre du  $\mu m$  dans les deux jonctions.

Enfin, on peut noter que les épaisseurs des couches d'ARC sont un peu différentes des couches obtenues précédemment. Ces dernières sont un peu plus fines dans le cas pessimiste (- 10 nm sur la couche de  $MgF_2$ , - 5 nm sur la couche de ZnS), et un peu plus épaisses dans le cas optimiste (+ 10 nm sur la couche de  $MgF_2$ , + 5 nm sur la couche de ZnS). Certains dopages sont également différents entre les deux structures, notamment la base de la jonction Top (1.6  $\cdot 10^{18}$  cm/s pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns contre 9.3  $\cdot 10^{17}$  cm/s pour  $\tau_{SRH} = 100$  ns) et l'émetteur de la jonction Bottom (1.1  $\cdot 10^{19}$  cm/s pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns contre 1  $\cdot 10^{17}$  cm/s pour  $\tau_{SRH} = 100$  ns).

		$\tau_{SRH} = 1 \text{ ns}$	$\tau_{SRH} = 100 \text{ ns}$
ARC	MgF2 (nm)	110	140
	ZnS (nm)	70	80
Jonction Top	Alliage	$Al_{0.69}In_{0.31}As_{0.32}Sb_{0.68}$	$Al_{0.66}In_{0.34}As_{0.34}Sb_{0.66}$
	Eg (eV)	1.47	1.41
	Émetteur - Épaisseur (nm)	100	110
	Émetteur - Dopage ( $cm^{-3}$ )	$1.6 \cdot 10^{18}$	$1.6 \cdot 10^{18}$
	Base - Épaisseur (nm)	800	1000
	Base - Dopage ( $cm^{-3}$ )	$1.6 \cdot 10^{18}$	$9.3 \cdot 10^{17}$
Jonction Bottom	Alliage	GaSb	GaSb
	Eg (eV)	0.73	0.73
	Émetteur - Épaisseur (nm)	80	200
	Émetteur - Dopage ( $cm^{-3}$ )	$1.1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{17}$
	Base - Épaisseur (nm)	3200	4200
	Base - Dopage ( $cm^{-3}$ )	$5.5 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^{17}$
$V_{CO}$ (V)	1.29	1.43	
$J_{CC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	179.1	209.6	
FF (%)	76.3	84.1	
$\eta$ (%)	17.7	25.3	

TABLE 4.4 – Résumé des paramètres des structures optimales de cellules tandems obtenues pour  $\tau_{SRH}=1 \text{ ns}$  et  $\tau_{SRH}=100 \text{ ns}$ .

Les EQE et courbes  $J(V)$  simulées pour les deux valeurs de  $\tau_{SRH}$  étudiées sont présentées figure 4.18 et 4.19. Leurs structures de bandes sont également données. Les rendements obtenus avec ces cellules tandems, respectivement 17.7 % et 25.3 % pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns et  $\tau_{SRH} = 100$  ns, sont supérieurs aux rendements obtenus à la fin de l'arrangement de la structure de bande (+0.5 % absolu dans le cas optimiste, + 0.6 % absolu dans le cas pessimiste). L'étape d'optimisation a donc permis une légère amélioration des performances de cellules tandem. Ici encore, on observe que les rendements obtenus sont plus sensibles à la valeur de  $\tau_{SRH}$  des porteurs minoritaires que ce qui a été observé par Wu et al. [43], avec une différence de rendement de près de 8 % entre les deux structures obtenues.

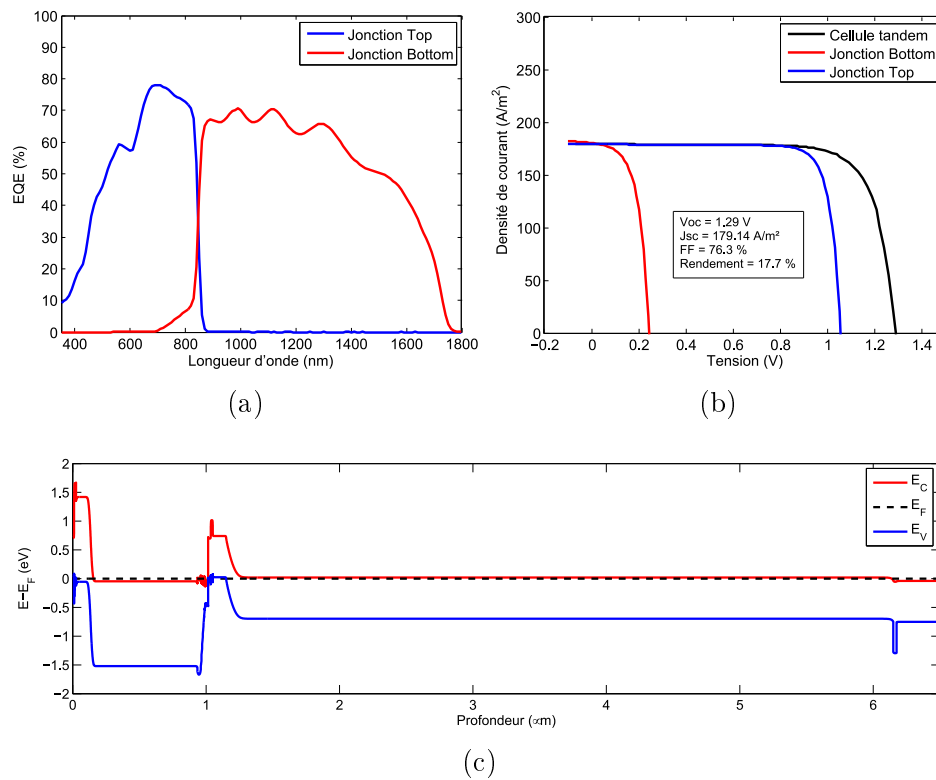


FIGURE 4.18 – EQE (a), caractéristique  $J(V)$  (b) et structure de bande (c) simulées de la cellule tandem finale pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns.

Avec l'approche  $DB$ , on obtient un rendement de 40.64 % pour une tandem 1.47 eV / 0.73 eV, et 40.45 % pour 1.41 eV / 0.73 eV. Les rendements obtenus avec les cellules modélisées correspondent donc à 44 % et 63 % des rendements obtenus par l'approche  $DB$  pour  $\tau_{SRH} = 1$  ns et  $\tau_{SRH} = 100$  ns respectivement. Ces rendements sont également inférieurs aux meilleurs rendements obtenus expérimentalement par des cellules tandem (32.9 % pour une cellule tandem GaInP/GaAs [33]).

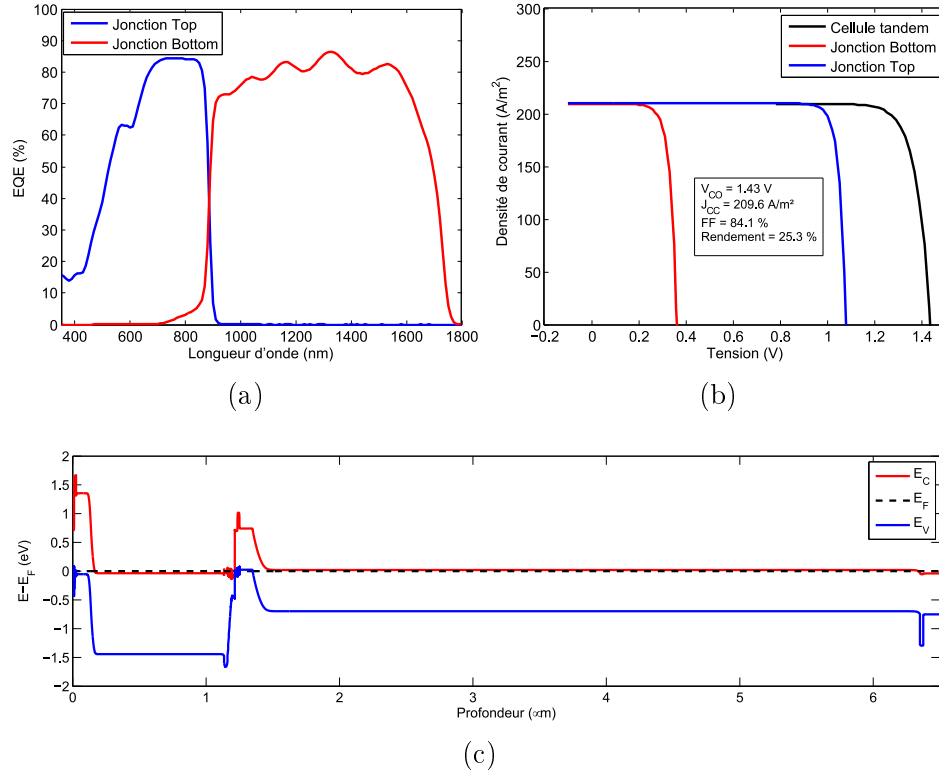


FIGURE 4.19 – EQE (a), caractéristique  $J(V)$  (b) et structure de bande (c) simulées de la cellule tandem finale pour  $\tau_{SRH} = 100$  ns.

On peut également comparer les performances des jonctions à l’approche  $DB$  via les ratios  $j$  et  $v \times f$ , comme cela a été fait pour les cellules simple jonction à la section 4.4.2. Le calcul du  $J_{CC}$  de la jonction Bottom par l’approche  $DB$  doit cependant tenir compte du fait que les photons d’énergie supérieure à  $E_{g,Top}$  aient déjà été absorbés par la jonction Top et ne contribuent donc pas à augmenter  $J_{CC,Bot}$ . Le reste des calculs permettant d’obtenir les  $V_{CO}$  et FF de la jonction est réalisé comme décrit dans [24]. Les valeurs de  $j$  et  $v \times f$  pour chaque jonction des deux cellules tandem simulées sont données table 4.5.

Comme attendu, la valeur de  $v \times f$  augmente lorsque  $\tau_{SRH}$  augmente, et ce pour les deux jonctions. En effet, l’augmentation des durées de vie réduit la proportion de recombinaisons non-radiatives au sein de la cellule, ce qui améliore la gestion des porteurs dans la structure. La valeur de  $j$  augmente aussi avec  $\tau_{SRH}$ . Cela est dû aux longueurs de diffusion plus grandes pour le cas optimiste, permettant d’épaissir la base de la jonction et donc augmenter la quantité de photons absorbés.

On remarque également que la valeur de  $v \times f$  est plus proche de 1 que la valeur de  $j$  pour la jonction Top. Cette jonction souffre donc d’avantage d’un problème d’absorption de la lumière et/ou de collecte des porteurs que de pertes résistives et de recombinaisons non-radiatives. Cette observation est cohérente avec le fait que les cellules simple jonction antimoniures avec une énergie de gap supérieure à 1.4 eV voient leur valeur de  $j$  dégradée ( $E_{g,Top} = 1.41$  eV ici).

		$\tau_{SRH} = 1 \text{ ns}$	$\tau_{SRH} = 100 \text{ ns}$
Jonction Top	$v \times f$	0.86	0.99
	$j$	0.6	0.65
Jonction Bottom	$v \times f$	0.4	0.76
	$j$	0.62	0.79

TABLE 4.5 – Comparaison des performances des jonctions de chaque cellule tandem avec celles obtenus par l’approche *DB* pour des cellules tandem avec les mêmes énergies de gap.

La jonction Bottom a un comportement inverse, avec une valeur de  $j$  supérieure à  $v \times f$  pour les deux cas étudiés. Cette dernière est donc principalement pénalisée par la présence de recombinaisons non radiatives, aucune perte resistive n’étant prises en compte dans cette simulation. L’augmentation de  $\tau_{SRH}$  permet presque de doubler la valeur de  $v \times f$ , et d’augmenter la valeur de  $j$  de près de 20 % en valeur absolue. La jonction Bottom est donc très sensible à la durée de vie de ses porteurs minoritaires.

Une solution pour réduire le problème d’absorption dans les cellules serait de retirer le cap en GaSb de la surface de la cellule avant le dépôt de l’ARC. La figure 4.20 montre l’EQE et la caractéristique  $J(V)$  de la structure optimale pour  $\tau_{SRH}=100 \text{ ns}$  sans cap layer. On remarque que le retrait du cap induit un gain important de  $J_{CC}$  pour la jonction Top (+ 70  $A/m^2$ ). Le cap serait donc à l’origine de la faible valeur de  $j$  de la jonction Top, qui fixe le  $J_{CC}$  de la cellule tandem et limite le rendement de la structure. La cellule sans cap présente déjà un rendement supérieur de 2 % en valeur absolue par rapport à la cellule avec cap, et permet d’atteindre un rendement de 30 % dans le cas optimiste après optimisation.

Le cap en GaSb permet cependant de protéger la structure de l’oxydation lors du procédé de fabrication en salle blanche. Il permet également l’obtention d’un bon contact ohmique en FAV. Il faudrait donc adapter le procédé de fabrication pour graver le cap après le dépôt du contact en FAV, uniquement sous l’ARC, ce qui permettrait d’après cette simulation d’augmenter significativement le rendement des MJSC antimoniures. Une modélisation en 2D, permettant de conserver le cap en GaSb sous le contact tout en le retirant du chemin optique, pourrait permettre de mieux modéliser l’impact de cette couche sur les performances des cellules PV antimoniures.

Les performances des cellules tandem simulées ici ne sont cependant pas suffisantes pour faire des antimoniures de bons candidats pour la réalisation de cellules tandem, même dans le cas optimiste. Ces résultats restent cependant encourageants pour la réalisation de MJSCs III-Sb à 3 jonctions ou plus, les jonctions en antimoniures présentant de bonnes performances au sein d’une cellule tandem lorsque les durées de vies SRH sont élevées. De meilleures performances pourraient également être obtenues en retirant le cap en GaSb du chemin optique, ce qui pourrait relancer la discussion.



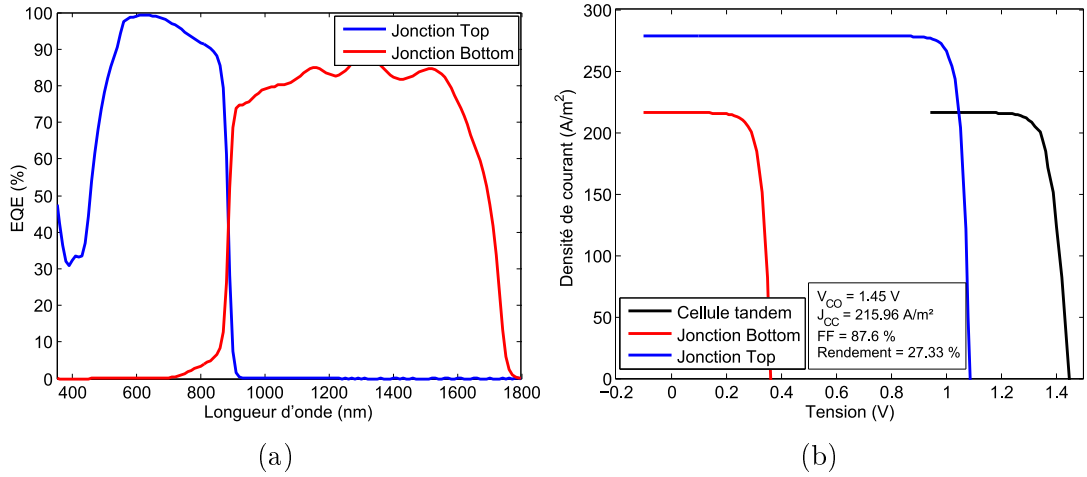


FIGURE 4.20 – EQE (a) et caractéristique  $J(V)$  (b) simulées de la cellule tandem finale pour  $\tau_{SRH} = 100$  ns simulée sans cap en GaSb sur la jonction Top.

Il est également nécessaire de caractériser la valeur de  $\tau_{SRH}$  pour les porteurs minoritaires au sein des alliages antimoniures. Les simulations réalisées ici permettent d'obtenir un intervalle de performances atteignable, mais les performances réelles de ces structures ne pourront pas être estimées sans connaître exactement les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires. Nous avons entrepris la mesure de longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  en collaboration avec le laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs) au cours de la troisième année de cette thèse, mais les résultats ne sont pas encore disponibles au moment où ces lignes sont écrites.

Enfin, il est indispensable de caractériser les propriétés opto-électroniques des alliages II-VI permettant la réalisation de jonctions avec une énergie de gap supérieure à 1.6 eV, comme  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ , sans lesquels la réalisation de MJSCs avec plus de 3 jonctions en accord de maille sur GaSb serait impossible. Les antimoniures perdraient dans ce cas une grande partie de leur intérêt pour le PV, et verraient leur application réduite à la seule réalisation de jonctions avec une énergie de gap autour de 0.5 eV au sein d'une structure métamorphique comme présenté par Lumb et al. dans [27].

## 4.5 Résumé du chapitre

La simulation et l'optimisation de cellules tandem III-Sb à partir de la bibliothèque de paramètres matériaux établie par notre équipe depuis 2015 a été présentée dans ce chapitre. L'objectif est de réaliser des prédictions permettant de discuter le potentiel des antimoniures pour la réalisation de MJSCs. Pour ce faire, une structure de cellule tandem optimale doit être identifiée et simulée. Au vu de la quantité de combinaisons d'énergies de gap et de matériaux possiblement réalisable avec 3 alliages quaternaires, une méthodologie a été mise en place pour identifier une structure optimale.

Des cellules simple jonction sont d'abord simulées et associées en série

pour identifier un sous-ensemble de matériaux et énergies de gap permettant l'obtention des meilleurs rendements possibles. Dans un second temps, les meilleures structures identifiées précédemment sont simulées en tenant compte de l'ensemble de la structure pour le calcul de la génération optique. Les épaisseurs des couches de l'ARC et de la base de la jonction Top sont modifiées afin d'identifier la meilleure structure possible au sein de ce sous-ensemble. Cette structure est enfin arrangée pour éviter l'apparition de discontinuités de potentiel non voulues et optimisée pour obtenir le meilleur rendement possible.

Aucune valeur expérimentale de  $\tau_{SRH}$  n'étant reportée dans la littérature pour les antimoniures, ces simulations ont été réalisées pour deux valeurs de ce paramètre (1 ns et 100 ns) afin obtenir un intervalle de performances atteignables avec une cellule tandem III-Sb. Des rendements de 17.7 % et 25.3 % sont obtenus pour des durées de vie respectives de 1 ns et 100 ns. Les performances des cellules simple jonction ainsi que des cellules tandem simulées sont comparées à la limite radiative afin d'analyser les principales sources de pertes des cellules simulées. La jonction Top semble souffrir davantage d'un problème d'absorption, tandis que les performances de la jonction Bottom indiquent un problème de gestion des porteurs photogénérés et sont très sensibles à la valeur de  $\tau_{SRH}$ . Le retrait du cap en GaSb du chemin optique pourrait permettre d'améliorer l'absorption de la jonction Top, et d'obtenir un gain significatif de performances.

Malgré un problème d'absorption, les résultats obtenus restent encourageants pour la réalisation de MJSCs III-Sb avec plus de 3 jonctions si les durées de vie des porteurs minoritaires sont élevées. La caractérisation d'alliages permettant la réalisation de jonctions à grand gap en accord de maille sur GaSb ainsi que la mesure de  $\tau_{SRH}$  dans les alliages quaternaires antimoniures seront indispensables pour conclure définitivement sur le potentiel des antimoniures pour le PV.

---

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'énergie photovoltaïque représente aujourd'hui l'un des leviers les plus prometteurs pour permettre à l'Humanité de réduire son impact environnemental tout en répondant à une demande croissante en électricité. L'utilisation de cellules multijonctions sous forte concentration solaire constitue une solution crédible pour augmenter les rendements des cellules PV à moindre coût, permettant ainsi le déploiement du photovoltaïque à plus grande échelle. Cette approche requiert cependant l'association de matériaux dont les énergies de gap couvrent l'ensemble du spectre solaire. L'utilisation de matériaux en accord de maille sur leur substrat permettrait également de réduire les coûts de croissance de telles structures.

Les antimoniures sont des candidats intéressants pour la réalisation de cellules multijonctions. Ils permettent en effet la croissance en accord de maille sur GaSb d'alliages dont les énergies de gap sont comprises entre 0.27 eV et 1.64 eV. Ils pourraient être complétés par des alliages II-VI tels que ZnCdSeTe pour la réalisation de jonctions à grand gap ( $> 1.6$  eV) et ainsi couvrir l'ensemble du spectre solaire. L'objectif de cette thèse est de contribuer à l'évaluation du potentiel des antimoniures pour la réalisation de cellules multijonctions. Pour cela, des cellules photovoltaïques antimoniures ont été fabriquées, caractérisées et leur comportement a été analysé par le biais de modélisation TCAD 1D.

## Réalisations

Les travaux réalisés au cours de cette thèse peuvent être séparés en deux parties.

La première est constituée de la caractérisation et de la modélisation physique d'une cellule tandem AlGaAsSb/GaSb, décrite dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Les caractéristiques  $I(V)$  et la réponse spectrale de la cellule étudiée ont été mesurées à l'IES. Le banc de mesure de réponse spectrale a été adapté à la caractérisation de cellules multijonctions par l'augmentation de l'intensité lumineuse du bias optique et l'utilisation d'une capacité en série comme bias électrique. Une procédure de correction de la réponse spectrale dans le cas de cellules présentant de faibles valeurs de résistance de shunt a également été proposée et appliquée à la cellule. Une interface MATLAB dédiée à ce procédé

de correction a été développée. Les caractéristiques expérimentales de la cellule ont été simulées à l'aide d'un modèle TCAD 1D, permettant ainsi l'analyse de son comportement. L'identification d'une barrière de potentiel à l'hétérointerface entre la jonction Top en AlGaAsSb et la JT, gênant le transport des porteurs de charge à travers la structure, a mené à l'ajout de l'émission thermoélectronique au modèle. Cet ajout a permis d'améliorer la description du transport des porteurs de charge aux hétérointerfaces. Cette dernière modélisation a mis en évidence la présence d'une résistance de shunt de faible valeur en parallèle de la barrière de potentiel identifiée.

La seconde partie, présentée dans le chapitre 4 de ce document, a été articulée autour de la prédiction par simulation des performances de cellules tandem antimoniures. Au vu des nombreuses combinaisons de matériaux et d'énergies de gap disponibles, une méthodologie en plusieurs étapes permettant l'identification de structures prometteuses et leur optimisation a été proposée. Sur la base d'une bibliothèque de paramètres matériaux validés expérimentalement, enrichie par notre groupe de recherche depuis 2015, des cellules simple jonction en AlGaAsSb, AlInAsSb et GaInAsSb ont été simulées. Dû à l'absence de valeurs expérimentales pour les durées de vie SRH des porteurs minoritaires dans la littérature, deux valeurs ont été étudiées, permettant d'obtenir un intervalle de performances atteignables pour les cellules antimoniures. Des cellules tandem ont ensuite été réalisées par association des cellules simple jonction. Les structures les plus prometteuses ont été optimisées pour permettre de rendre compte du potentiel des antimoniures pour la réalisation de cellules multijonctions. La barrière à l'hétérointerface entre la jonction Top et la jonction tunnel a été identifiée une fois de plus sur les structures simulées. Une solution basée sur l'utilisation d'un gradient de composition de l'alliage AlInAsSb a été proposée pour corriger la structure de bande et assurer le transport des porteurs de charge à cette hétérointerface. Les performances des cellules simple jonction et tandem simulées ont enfin été comparées aux performances obtenues par l'approche *detailed balance* pour les énergies de gap étudiées.

## Conclusions

L'ensemble de ces travaux nous a permis de discuter sur différents aspects liés aux cellules multijonctions antimoniures.

La modélisation physique de la cellule tandem AlGaAsSb/GaSb a mis en évidence des faibles valeurs de durées de vie SRH des porteurs minoritaires (3 ps) dans la sous-cellule Top en AlGaAsSb. De telles valeurs de durées de vies avaient déjà été identifiées dans une cellule simple jonction en AlGaAsSb ainsi que dans les jonctions AlInAsSb de cellules tandem AlInAsSb/GaSb étudiées lors de précédents travaux [51]. La modélisation étant réalisée en 1D, il est cependant difficile d'attribuer l'origine de ces faibles durées de vie au volume de la cellule ou aux flancs du mesa.

De plus, les simulations réalisées ont mis en évidence la présence systématique d'une barrière de potentiel aux hétérointerfaces entre les jonctions antimoniures

et la couche en InAs de la JT utilisée. Les simulations de la cellule tandem AlGaAsSb/GaSb tenant compte de l'émission thermoélectronique ont cependant montré que le transport à travers cette barrière était dominé par son *shunt*. La solution proposée pour lisser la barrière de potentiel a montré des résultats prometteurs en simulation. Une modélisation 2D pourrait permettre d'éclairer les phénomènes ayant lieu sur les flancs du méso à ce niveau.

Enfin, la comparaison des cellules simple jonction et tandem simulées avec l'approche *detailed balance* a permis de mettre en évidence les phénomènes limitants au sein des cellules antimonieuses. Dans la cellule tandem optimisée, la valeur de la durée de vie SRH des porteurs minoritaires a montré un impact plus important sur les performances de la jonction Bottom que sur celles de la jonction Top. Cette dernière semble principalement pénalisée par son absorption et/ou sa capacité à collecter les porteurs photogénérés, tandis que les performances de la jonction Bottom paraissent d'avantage souffrir de la présence recombinaisons non radiatives. Au vu des résultats obtenus, les antimonieuses ne semblent pas être des candidats pertinents pour la réalisation de cellules tandem, mais pourraient s'avérer adaptés à la réalisation de cellules multijonctions à plus de 2 jonctions. Une solution a été proposée pour pallier les problèmes observés. En effet, le cap en GaSb situé en haut de la structure semble avoir un impact important sur la transmission de photons aux zones actives de la cellule. Retirer cette couche du chemin optique permettrait d'après les simulations d'obtenir un gain de rendement significatif sur les cellules tandem étudiées.

## Perspectives

Dans le but de compléter les travaux de cette thèse et d'apporter les éléments nécessaires à conclure sur le potentiel des antimonieuses pour le photovoltaïque, plusieurs pistes peuvent être envisagées.

Il pourrait être intéressant de valider dans un premier temps les phénomènes observés en simulation. L'impact sur le transport des porteurs de charge de la barrière de potentiel à l'hétérointerface avec la couche d'InAs de la jonction tunnel pourrait être étudié plus en détail. Cela pourrait être réalisé par la caractérisation et modélisation de structures simples contenant une telle hétérointerface, permettant de mieux comprendre son comportement. Une cellule tandem identique à celle étudiée au chapitre 3 pourrait également être réalisée en intégrant le gradient de composition de l'alliage AlInAsSb proposé pour lisser la barrière de potentiel. Il serait ainsi possible de vérifier expérimentalement la validité de la solution proposée et d'observer les différences dans le comportement de la jonction Top en l'absence de cette barrière.

Il serait également intéressant d'étudier l'impact du cap en GaSb sur les performances des cellules photovoltaïques antimonieuses. Le retrait de cette couche demanderait cependant de repenser le procédé de fabrication en salle blanche pour graver cette couche juste avant le dépôt de l'ARC en  $SiO_2$  tout en évitant l'oxydation des couches inférieures, riches en Al. Réaliser de telles structures pourrait permettre de confirmer le gain de rendement observé en

simulation lors du retrait du cap. L'utilisation d'un modèle 2D pourrait également permettre de conserver en simulation le cap en GaSb sous le contact et de le retirer du chemin optique, permettant de mieux cerner l'impact de cette couche sur la structure.

De plus, il sera nécessaire de réaliser des caractérisations supplémentaires pour permettre l'évaluation du potentiel des antimoniures pour le photovoltaïque. La mesure des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans les alliages antimoniures est cruciale au vu des résultats obtenus au chapitre 4. Nous avons entrepris au cours de cette thèse la mesure de longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans l'alliage AlGaAsSb en collaboration avec le laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs), mais celles-ci ne sont pas encore réalisées au moment où les travaux de cette thèse sont écrits.

Il sera également indispensable de réaliser une étude similaire à celle réalisée pour les antimoniures sur les alliages II-VI permettant la réalisation de jonctions à grand gap en accord de maille sur GaSb. En effet, la réalisation de cellules multijonctions contenant 3 jonctions ou plus nécessite l'utilisation d'alliages dont l'énergie de gap est supérieure à 1.6 eV, qui pourraient être réalisées dans le cas des antimoniures avec l'alliage ZnCdSeTe. L'utilisation des antimoniures dans de telles structures représente cependant l'une des seules pistes prometteuses pour leur application au photovoltaïque. En effet, les cellules tandem étudiées au chapitre 4 ont montré des performances limitées en simulation par rapport à l'état de l'art des cellules tandem III-V.

Enfin, il sera possible après ces travaux de reprendre la méthodologie appliquée au chapitre 4 pour réaliser des prédictions de performances de cellules multijonctions contenant 3 jonctions ou plus, entièrement crues en accord de maille sur GaSb. Une mesure précise de longueur de diffusion permettra d'obtenir après optimisation une estimation réaliste des performances des structures simulées. L'utilisation de paramètres matériaux validés expérimentalement pour ZnCdSeTe permettra également de proposer des structures contenant plus de 2 jonctions. Il sera ainsi possible de donner pour cette filière une vraie "limite atteignable" de rendement, et donc de conclure sur leur potentiel pour le photovoltaïque.

---

---

## ANNEXE A

---

# STRUCTURES DE BANDE DES CELLULES SIMPLE JONCTION ANTIMONIURES

Dans cette annexe sont présentées les structures de bandes au voisinage des couches barrières des cellules simple jonction simulées au chapitre 4 en utilisant les lois présentés dans la table 4.2. On peut noter que les WL et BSF de  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  pour une fraction atomique d'éléments III de 0.8 ne créent aucune barrière pour les porteurs minoritaires. Pour ces compositions, il sera nécessaire d'utiliser des alliages à plus grand gaps tels que le II-VI  $Zn_xCd_{1-x}Se_yTe_{1-y}$  pour obtenir des couches barrières permettant une bonne passivation de la jonction PN.

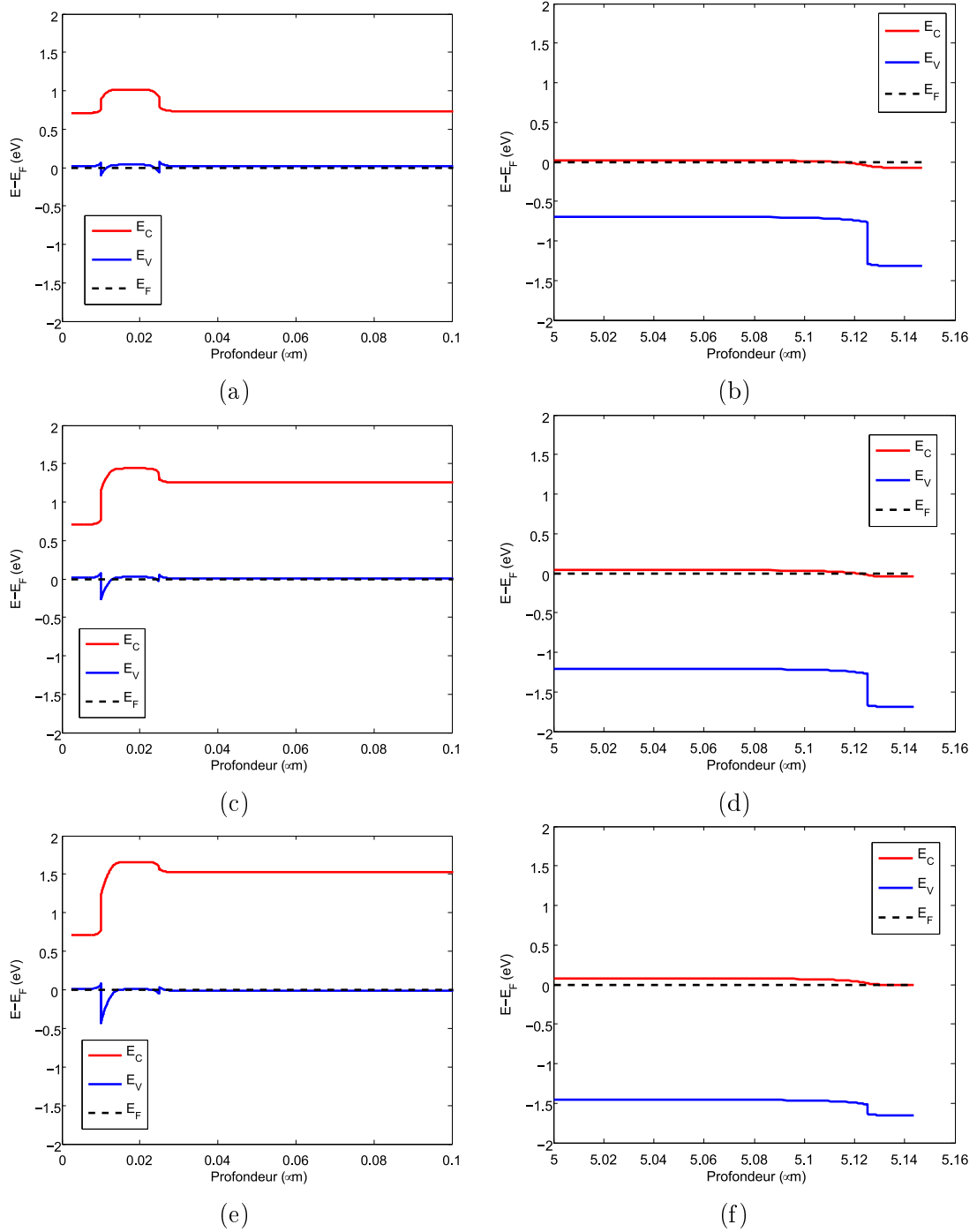
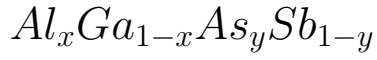


FIGURE A.1 – Structures de bande des couches barrières des cellules antimoniures simple jonction  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  du chapitre 4 pour des fractions molaires  $x$  de 0 (a. WL et b. BSF), 0.4 (c. WL et d. BSF) et 0.8 (e. WL et f. BSF).



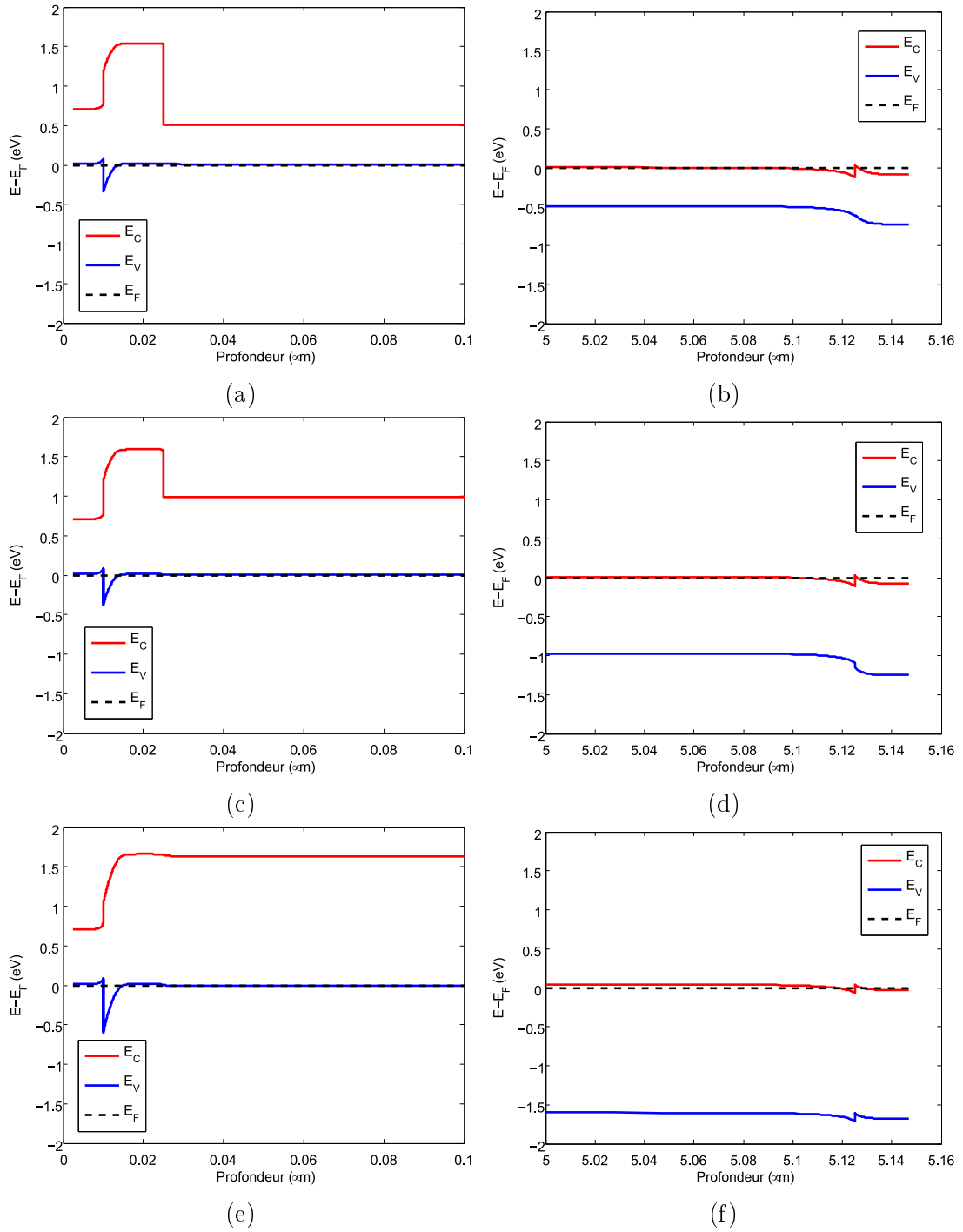
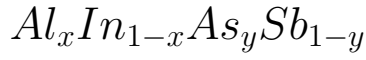


FIGURE A.2 – Structures de bande des couches barrières des cellules antimoniures simple jonction  $Al_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  du chapitre 4 pour des fractions molaires  $x$  de 0.15 (a. WL et b. BSF), 0.45 (c. WL et d. BSF) et 0.8 (e. WL et f. BSF).

# $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$

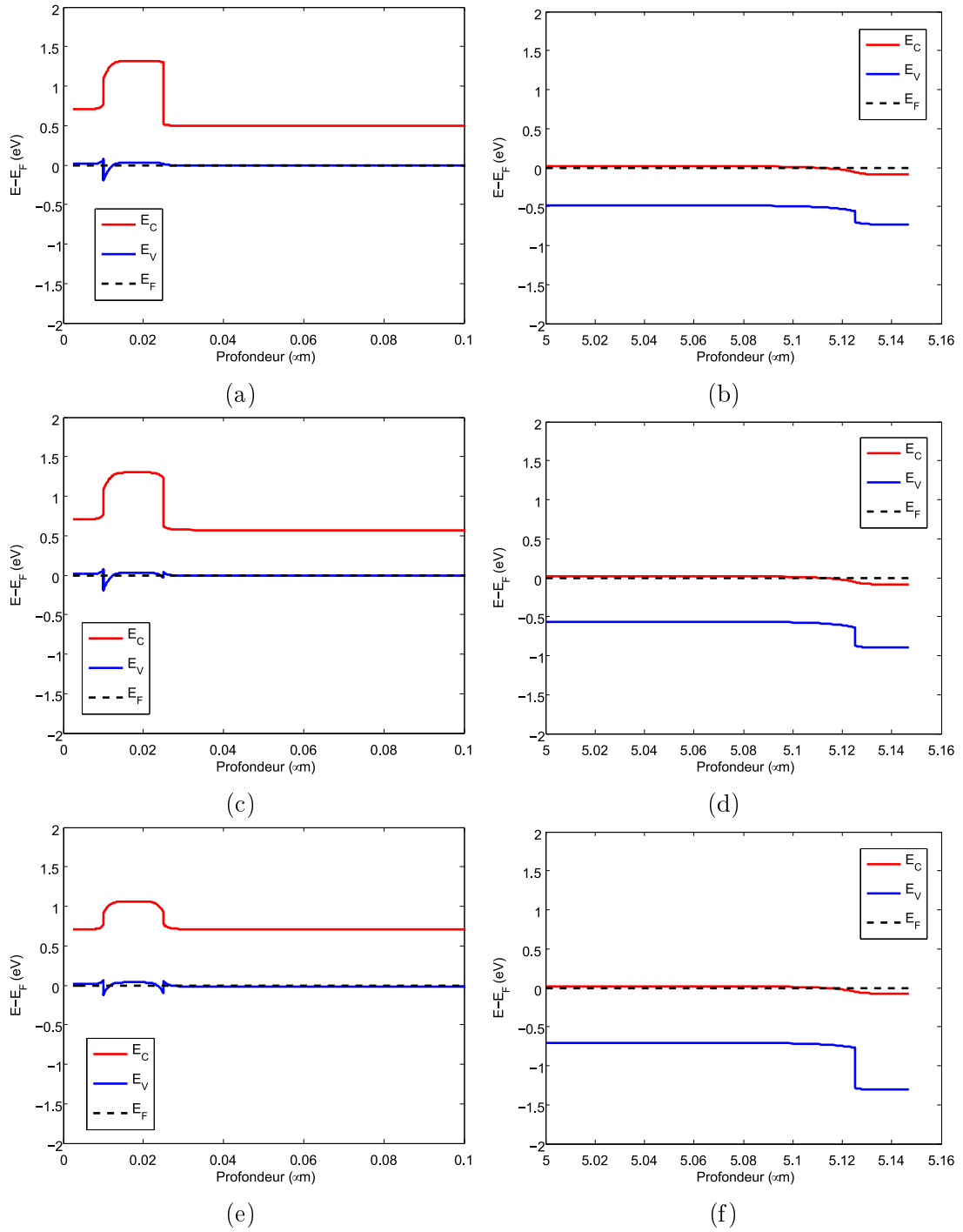


FIGURE A.3 – Structures de bande des couches barrières des cellules antimoniures simple jonction  $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$  du chapitre 4 pour des fractions molaires  $x$  de 0.75 (a. WL et b. BSF), 0.85 (c. WL et d. BSF) et 1 (e. WL et f. BSF).

---

---

## ANNEXE B

---

### COMPARAISON SIMULATIONS : SIMULATION SÉPARÉE ET SIMULATION COMPLÈTE

Étant donné la hauteur importante de la barrière de potentiel identifiée à l'interface entre le BSF de la jonction Top et la JT dans la cellule tandem AlGaAsSb/GaSb étudiée au chapitre 3, il est nécessaire de tenir compte de la JT dans la simulation électrique également. Deux options sont donc envisageables pour réaliser la simulation de la cellule tandem : séparer la structure au milieu de la JT ou simuler l'ensemble de la structure comme un bloc unique. Ces deux approches seront respectivement notées *simulation séparée* et *simulation 1 bloc* pour la suite de cette section. Le courant tunnel interbande, introduit au chapitre 2, permet la simulation de l'ensemble en un bloc.

La première option ne dévie que très peu des simulations réalisées jusqu'à présent. Deux structures sont simulées individuellement à l'aide du solveur physique MxCAD, puis associées en série par la suite. Elle permet cependant d'introduire la JT à la simulation physique en associant chacune de ses couches à la jonction avec laquelle elle est en contact, et donc de tenir compte de son influence sur la structure de bande des jonctions à son voisinage.

La seconde option nécessite de changer la manière dont sont simulées les EQE. Jusqu'à présent, l'EQE est simulée en envoyant simplement sur la cellule une lumière monochromatique avec une puissance incidente de  $1 \text{ W/m}^2$ . Cependant, les deux jonctions étant ici indissociables, aucun courant ne pourra sortir de la cellule dans cette configuration à cause de la contrainte d'accord des courants. La figure B.1 montre l'EQE obtenue en utilisant cette méthode pour une simulation *1 bloc*.

La simulation de l'EQE doit donc être réalisée avec une approche similaire à celle utilisée pour réaliser la mesure expérimentale d'EQE : un bias optique est appliqué à la jonction que l'on ne souhaite pas mesurer, et l'EQE est mesurée sous une tension  $V_{tandem} = V_{OC,Bias}$ . En simulation, le spectre AM1.5G sera filtré

manuellement pour n'éclairer qu'une seule des deux jonctions. Une courbe  $J(V)$  sera ensuite simulée pour obtenir la valeur de  $V_{OC,Bias}$  à laquelle sera réalisée la simulation de l'EQE. Enfin, cette simulation sera réalisée sous ce même spectre AM1.5G filtré, avec un surplus de  $1W/m^2$  sur la longueur d'onde à laquelle on souhaite simuler l'EQE. L'EQE pour une longueur d'onde donnée sera calculée à partir du courant additionnel induit par l'ajout de  $1W/m^2$  de puissance incidente à cette longueur d'onde.

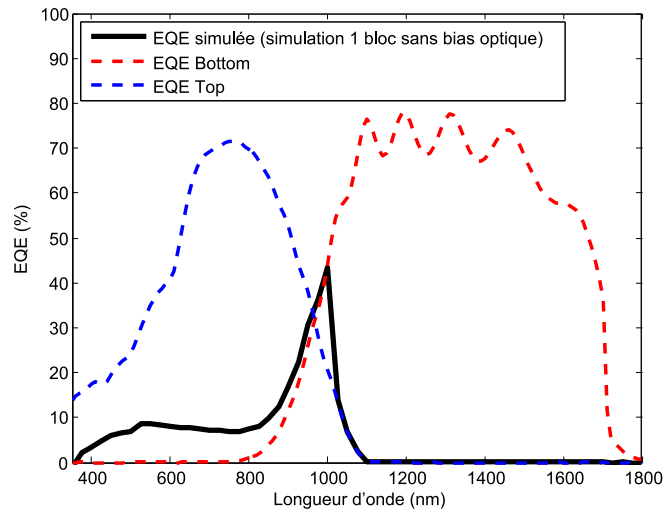


FIGURE B.1 – EQE simulée par simulation *1 bloc* en utilisant uniquement un signal monochromatique. Les EQE réelles des deux sous-cellules sont données en pointillés

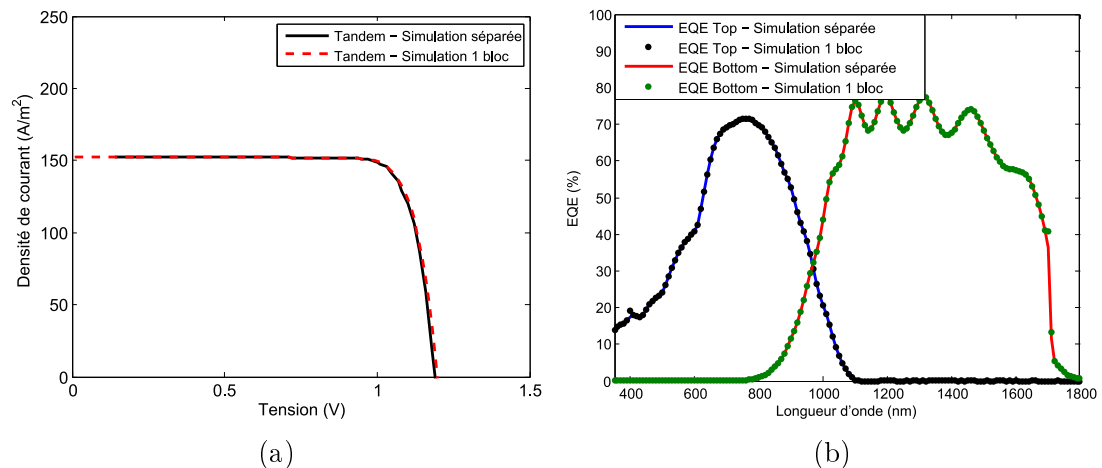


FIGURE B.2 – Comparaison des caractéristiques  $J(V)$  1 Soleil (a) et des EQE (b) d'une cellule quelconque AlGaAsSb/GaSb, simulées en utilisant les deux approches de simulations discutées (*simulation séparée* et *simulation 1 bloc*).

La figure B.2 montre la comparaison entre les courbes  $J(V)$  1sun (a) et les EQE (b) simulées pour une cellule tandem AlGaAsSb/GaSb quelconque avec les deux approches de simulations discutées. On observe que les courbes  $J(V)$  1 Soleil ainsi que les EQE simulées sont identiques quelque soit la méthode de

simulation utilisée. Étant donné que les deux approches donnent des résultats similaires, la simulation séparée sera utilisée au cours de cette thèse. En effet, cette dernière est plus rapide et converge plus facilement. Elle permet également de tenir compte du désaccord spectral et des  $R_{SHUNT}$  individuelles de chaque jonction lors de la simulation des courbes  $J(V)$ , ce qui permet une simulation plus proche du comportement réel des cellules étudiées. Seules les courbes  $J(V)$  1 Soleil et les EQE des cellules seront simulées, la simulation des courbes  $J(V)$  Dark en tenant compte des courants thermoïoniques présentant régulièrement des problèmes de convergence à cause des faibles courants mis en jeu.

---

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Intergovernmental Panel on CLIMATE CHANGE. « Synthesis report of the IPCC sixth assessment report (AR6) ». In : (mars 2023).
- [2] COPERNICUS. *Copernicus and WMO : July 2023 is on track to be the hottest month on record*. Juill. 2023. URL : <https://climate.copernicus.eu/copernicus-and-wmo-july-2023-track-be-hottest-month-record>.
- [3] William F. LAMB et al. « A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018 ». In : *Environmental Research Letters* 16.7 (juill. 2021), p. 073005. DOI : 10.1088/1748-9326/abee4e.
- [4] Albert POLMAN et al. « Photovoltaic materials : Present efficiencies and future challenges ». In : *Science* 352.6283 (avr. 2016). DOI : 10.1126/science.aad4424.
- [5] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Solar PV Analysis - IEA*. Sept. 2022. URL : <https://www.iea.org/reports/solar-pv>.
- [6] « This Month in Physics History ». In : *APS News* 18.4 (avr. 2009).
- [7] D. M. CHAPIN, C. S. FULLER et G. L. PEARSON. « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power ». In : *Journal of Applied Physics* 25.5 (mai 1954), p. 676-677. DOI : 10.1063/1.1721711.
- [8] Marc PEREZ et Richard PEREZ. « Update 2022 – A fundamental look at supply side energy reserves for the planet ». In : *Solar Energy Advances* 2.March (2022), p. 100014. DOI : 10.1016/j.seja.2022.100014.
- [9] International Energy AGENCY. *World Energy Outlook 2022*. 2022.
- [10] Masafumi YAMAGUCHI et al. « Multi-junction solar cells paving the way for super high-efficiency ». In : *Journal of Applied Physics* 129.24 (2021). DOI : 10.1063/5.0048653.
- [11] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Evolution of solar PV module cost by data source, 1970-2020*. Oct. 2022. URL : <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/evolution-of-solar-pv-module-cost-by-data-source-1970-2020>.

- [12] Brittany L SMITH et al. « Photovoltaic (PV) Module Technologies : 2020 Benchmark Costs and Technology Evolution Framework Results. National Renewable Energy Laboratory. » In : (nov. 2021).
- [13] Martin A. GREEN. « Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 9.2 (2001), p. 123-135. DOI : 10.1002/pip.360.
- [14] *Best Research-Cell Efficiencies*. 2023. URL : <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [15] Patrick SCHYGULLA et al. *Quadruple Junction Solar Cell with 47.6 % Conversion Efficiency under Concentration*. 2022.
- [16] William SHOCKLEY et Hans J. QUEISSER. « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells ». In : *Journal of Applied Physics* 32.3 (mars 1961), p. 510-519. DOI : 10.1063/1.1736034.
- [17] Jean Francois GUILLEMOLES et al. « Guide for the perplexed to the Shockley–Queisser model for solar cells ». In : *Nature Photonics* 13.8 (2019), p. 501-505. DOI : 10.1038/s41566-019-0479-2.
- [18] E. SÁNCHEZ et G.L. ARAÚJO. « Mathematical analysis of the efficiency-concentration characteristic of a solar cell ». In : *Solar Cells* 12.3 (août 1984), p. 263-276. DOI : 10.1016/0379-6787(84)90106-6.
- [19] National Renewable Energy LABORATORY. « Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology ». In : (2015).
- [20] M. WIESENFARTH, I. ANTON et A. W. BETT. « Challenges in the design of concentrator photovoltaic (CPV) modules to achieve highest efficiencies ». In : *Applied Physics Reviews* 5.4 (déc. 2018), p. 041601. DOI : 10.1063/1.5046752.
- [21] Joya ZEITOUNY et al. « Assessing high-temperature photovoltaic performance for solar hybrid power plants ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 182.January (août 2018), p. 61-67. DOI : 10.1016/j.solmat.2018.03.004.
- [22] Dac-trung NGUYEN et al. « Quantitative experimental assessment of hot carrier-enhanced solar cells at room temperature To cite this version : HAL Id : hal-02181013 Quantitative experimental assessment of hot carrier enhanced solar cells at room temperature ». In : (2019).
- [23] Katsuaki TANABE et al. « High-efficiency InAs/GaAs quantum dot solar cells by metalorganic chemical vapor deposition ». In : *Applied Physics Letters* 100.19 (2012), p. 98-101. DOI : 10.1063/1.4714767.
- [24] C. H. HENRY. « Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells ». In : *Journal of Applied Physics* 51.8 (août 1980), p. 4494-4500. DOI : 10.1063/1.328272.
- [25] Matthew P. LUMB et al. « Towards the ultimate multi-junction solar cell using transfer printing ». In : *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2017* (2017), p. 1421-1426.

- [26] Allen BARNETT et al. « Very high efficiency solar cell modules ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 17.1 (jan. 2009), p. 75-83. DOI : 10.1002/pip.852. eprint : 1303.4604.
- [27] Matthew P. LUMB et al. « GaSb-Based Solar Cells for Full Solar Spectrum Energy Harvesting ». In : *Advanced Energy Materials* 7.20 (2017), p. 1-9. DOI : 10.1002/aenm.201700345.
- [28] Frank DIMROTH et al. « Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.1 (jan. 2016), p. 343-349. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2015.2501729.
- [29] John F. GEISZ et al. « Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration ». In : *Nature Energy* 5.4 (2020), p. 326-335. DOI : 10.1038/s41560-020-0598-5.
- [30] I. GARCÍA et al. « A 32.6% efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns ». In : *Applied Physics Letters* 94.5 (2009), p. 92-95. DOI : 10.1063/1.3078817.
- [31] A. MCEVOY et T. MARKVART. *Solar cells : materials, manufacture and operation*. 2012.
- [32] V. SABNIS, H. YUEN et M. WIEMER. « High-efficiency multijunction solar cells employing dilute nitrides ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1477. October 2012. 2012, p. 14-19. DOI : 10.1063/1.4753823.
- [33] Martin A. GREEN et al. « Solar cell efficiency tables (Version 60) ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 30.7 (2022), p. 687-701. DOI : 10.1002/pip.3595.
- [34] J. TOURNET et al. « GaSb-based solar cells for multi-junction integration on Si substrates ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 191. June 2018 (mars 2019), p. 444-450. DOI : 10.1016/j.solmat.2018.11.035.
- [35] Alexis VOSSIER et al. « Assessing the Efficiency of Advanced Multijunction Solar Cells in Real Working Conditions : A Theoretical Analysis ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 5.6 (2015), p. 1805-1812. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2015.2466452.
- [36] M. OCHOA et al. « Limiting factors on the semiconductor structure of III–V multijunction solar cells for ultra-high concentration (1000–5000 suns) ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 24.10 (2016), p. 1332-1345. DOI : 10.1002/pip.2791.
- [37] V.M. ANDREEV et al. « Single-junction GaSb and tandem GaSb/InGaAsSb and AlGaAsSb/GaSb thermophotovoltaic cells ». In : *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*. IEEE, 2000, p. 1265-1268. DOI : 10.1109/PVSC.2000.916120.
- [38] A.W. BETT et al. « III-V compounds for solar cell applications ». In : *Applied Physics A : Materials Science & Processing* 69.2 (août 1999), p. 119-129. DOI : 10.1007/s003390050983.



- [39] M. G. MAUK et V. M. ANDREEV. « GaSb-related materials for TPV cells ». In : *Semiconductor Science and Technology* 18.5 (2003). DOI : 10.1088/0268-1242/18/5/308.
- [40] C. A. WANG et al. « Lattice-Matched GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb Materials for Thermophotovoltaic Devices ». In : t. 324. 2003, p. 324-334. DOI : 10.1063/1.1539387.
- [41] L.M. FRAAS et al. « Over 35-percent efficient GaAs/GaSb tandem solar cells ». In : *IEEE Transactions on Electron Devices* 37.2 (1990), p. 443-449. DOI : 10.1109/16.46381.
- [42] George T. NELSON et al. « GaSb solar cells grown on GaAs via interfacial misfit arrays for use in the III-Sb multi-junction cell ». In : *Applied Physics Letters* 111.23 (2017), p. 0–5. DOI : 10.1063/1.4991548.
- [43] S. N. WU et al. « Four-junction solar cells using lattice-matched II-VI and III-V semiconductors ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 18.5 (2010), p. 328-333. DOI : 10.1002/pip.962.
- [44] IOFFE Physico-Technical INSTITUTE. *New Semiconductors Materials. Characteristics and Properties*. URL : <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>.
- [45] D. SANCHEZ, L. CERUTTI et E. TOURNIÉ. « Selective lateral etching of InAs/GaSb tunnel junctions for mid-infrared photonics ». In : *Semiconductor Science and Technology* 27.8 (2012). DOI : 10.1088/0268-1242/27/8/085011.
- [46] Emmanuel GIUDICELLI. « Evaluation d'une filière technologique de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-V)-Sb pour applications aux très fortes concentrations solaires. » Thèse de doct. Université de Montpellier, 2016.
- [47] Alexandre VAUTHELIN. « Fabrication et caractéristiques de cellules photovoltaïques multi-jonctions à base de matériaux antimoniures (III-Sb) pour applications sous fortes concentrations solaires. » Thèse de doct. Université de Montpellier, 2019.
- [48] Stéphanie PAROLA et al. « Investigation of antimonide-based semiconductors for high-efficiency multi-junction solar cells ». In : *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC 2018 - A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC and 34th EU PVSEC* (2018), p. 937-942. DOI : 10.1109/PVSC.2018.8547496.
- [49] S. PAROLA et al. « Improved efficiency of GaSb solar cells using an Al<sub>0.50</sub>Ga<sub>0.50</sub>As<sub>0.04</sub>Sb<sub>0.96</sub> window layer ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200.May (2019), p. 110042. DOI : 10.1016/j.solmat.2019.110042.
- [50] J. KRET et al. « Investigation of AlInAsSb/GaSb tandem cells – A first step towards GaSb-based multi-junction solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 219.September 2020 (2021), p. 1-8. DOI : 10.1016/j.solmat.2020.110795.

- [51] Joanna KRET. « Elaboration , characterization and modeling of multi-junction solar cells for high concentrating photovoltaic application. » Thèse de doct. Université de Montpellier, 2020.
- [52] Joanna KRET et al. « Modeling and Characterization of an MBE-Grown Concentrator P-N GaSb Solar Cells Using a Pseudo-3D Model ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.4 (2021), p. 1032-1039. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2021.3075290.
- [53] J. TOURNET, Y. ROUILLARD et E. TOURNIÉ. « Growth and characterization of AlInAsSb layers lattice-matched to GaSb ». In : *Journal of Crystal Growth* 477.April (2017), p. 72-76. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2017.04.001.
- [54] Julie TOURNET, Eric TOURNIÉ et Yves ROUILLARD. « AlInAsSb for GaSb-based multi-junction solar cells ». In : February (2018), p. 10. ISSN : 1996756X. DOI : 10.1117/12.2289791.
- [55] Laurence W. NAGEL. « SPICE 2 : a computer program to simulate semiconductor circuits ». Thèse de doct. 1975, p. 228.
- [56] Henry MATHIEU et Hervé FANET. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition : Cours et exercices corrigés*. 2009, p. 830.
- [57] M ; LEVINSHTEIN, S ; RUMYANTSEV et M ; SHUR. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. T. 2. WORLD SCIENTIFIC, nov. 1996. DOI : 10.1142/2046-vol2.
- [58] Michael W. DASHIELL et al. « Quaternary InGaAsSb Thermophotovoltaic Diodes ». In : *IEEE Transactions on Electron Devices* 53.12 (déc. 2006), p. 2879-2891. DOI : 10.1109/TED.2006.885087.
- [59] Sadao ADACHI. *Properties of Semiconductor Alloys : Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. 2009, p. 1-400. DOI : 10.1002/97804707444383.
- [60] Alexei BARANOV et Eric TOURNIÉ. *Semiconductor lasers*. Woodhead Publishing Limited, 2013, p. 1-647. DOI : 10.1533/9780857096401.
- [61] Scott J. MADDOX, Stephen D. MARCH et Seth R. BANK. « Broadly Tunable AlInAsSb Digital Alloys Grown on GaSb ». In : *Crystal Growth and Design* 16.7 (2016), p. 3582-3586. DOI : 10.1021/acs.cgd.5b01515.
- [62] Harold FU. « Optical Characterization of AlInAsSb Digital Alloy Films Harold ». In : *NNIN REU research accomplishments* (2015), p. 138-139.
- [63] E. R. GLASER et al. « Optical characterization of  $In_{0.27}Ga_{0.73}Sb$  and  $In_xAl_{1-x}As_ySb_{1-y}$  epitaxial layers for development of 6.2-Å-based heterojunction bipolar transistors ». In : *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 24.3 (2006), p. 1604. DOI : 10.1116/1.2192532.
- [64] Sadao ADACHI. « Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb : Key properties for a variety of the 2–4- $\mu$ m optoelectronic device applications ». In : *Journal of Applied Physics* 61.10 (mai 1987), p. 4869-4876. DOI : 10.1063/1.338352.

- [65] A. W. BETT et O. V. SULIMA. « GaSb photovoltaic cells for applications in TPV generators ». In : *Semiconductor Science and Technology* 18.5 (2003). DOI : 10.1088/0268-1242/18/5/307.
- [66] Sadao ADACHI. « Handbook of Electronic and Photonic Materials - III-V Ternary and Quaternary compounds ». In : (2017), p. 725-741. DOI : 10.1007/978-3-319-48933-9.
- [67] D. M. CAUGHEY et R. E. THOMAS. « Carrier Mobilities in Silicon Empirically Related to Doping and Field ». In : *Proceedings of the IEEE* 55.12 (1967), p. 2192-2193. DOI : 10.1109/PROC.1967.6123.
- [68] M LEVINSHTEIN, S RUMYANTSEV et M SHUR. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. T. 1. WORLD SCIENTIFIC, nov. 1996. DOI : 10.1142/2046-vol1.
- [69] F. PREDAN et al. « Hall characterization of epitaxial GaSb and AlGaAsSb layers using p-n junctions on GaSb substrates ». In : *Journal of Crystal Growth* 496-497.May (2018), p. 36-42. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2018.05.023.
- [70] Saroj Kumar PATRA et al. « Dopant incorporation in Al<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>-As<sub>0.06</sub>Sb<sub>0.94</sub> grown by molecular beam epitaxy ». In : *Journal of Crystal Growth* 463 (2017), p. 116-122. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2017.01.035.
- [71] A. BARALDI et al. « Occupancy level of the DX center in Te-doped Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb ». In : *Journal of Applied Physics* 85.1 (jan. 1999), p. 256-263. DOI : 10.1063/1.369438.
- [72] Makoto KUDO et Tomoyoshi MISHIMA. « MBE growth of Si-doped InAlAsSb layers lattice-matched with InAs ». In : *Journal of Crystal Growth* 175-176.PART 2 (1997), p. 844-848. DOI : 10.1016/S0022-0248(96)00935-9.
- [73] Gupta MOOL, C et John BALLATAO. *The Handbook of Photonics*. Sous la dir. de Mool C. GUPTA et John BALLATO. CRC Press, oct. 2018. DOI : 10.1201/9781315222103.
- [74] I. J. SCHOENBERG. « On spline interpolation at all integer points of the real axis ». In : *Séminaire Delange-Pisot-Poitou. Théorie des nombres* (1967).
- [75] Matthew P. LUMB et al. « Simulation of novel InAlAsSb solar cells ». In : *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices* 8256 (2012), 82560S. DOI : 10.1117/12.909324.
- [76] Juan A. GONZALEZ-CUEVAS et al. « Calculations of the temperature and alloy composition effects on the optical properties of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-y</sub> and Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>1-y</sub> in the spectral range 0.5-6 eV ». In : *Journal of Applied Physics* 102.1 (2007), p. 0-11. DOI : 10.1063/1.2751406.
- [77] Edward D. PALIK. « Handbook of Optical Constants of Solids III ». In : 3 (1998).
- [78] Stefan ZOLLNER et al. « The dielectric function of AlSb from 1.4 to 5.8 eV determined by spectroscopic ellipsometry ». In : *Journal of Applied Physics* 66.1 (juill. 1989), p. 383-387. DOI : 10.1063/1.343888.

- [79] Tauc J., Grigorovici R. et Vancu A. *Tauc-1966.Pdf*. 1966.
- [80] Joseph BURDICK et Troy GLATFELTER. « Spectral response and I-V measurements of tandem amorphous-silicon alloy solar cells ». In : *Solar Cells* 18.3-4 (1986), p. 301-314. DOI : 10.1016/0379-6787(86)90129-8.
- [81] Lucas GAVOTTO et al. « Characterization and Simulation of AlGaAsSb/GaSb Tandem Solar Cell ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 12.4 (juill. 2022), p. 968-975. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2022.3164690.
- [82] Jing-Jing LI et al. « Combined Effects of Shunt and Luminescence Coupling on External Quantum Efficiency Measurements of Multijunction Solar Cells ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 1.2 (oct. 2011), p. 225-230. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2011.2172188.
- [83] D.L. KING et al. « New methods for measuring performance of monolithic multi-junction solar cells ». In : *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*. IEEE, 2000, p. 1197-1201. DOI : 10.1109/PVSC.2000.916103. URL : <http://ieeexplore.ieee.org/document/916103/>.
- [84] M. MEUSEL et al. « Spectral Response Measurements of Monolithic GaInP/Ga(In)As/Ge Triple-Junction Solar Cells : Measurement Artifacts and their Explanation ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 11.8 (2003), p. 499-514. DOI : 10.1002/pip.514.
- [85] Gerald SIEFER, Carsten BAUR et Andreas W. BETT. « External quantum efficiency measurements of Germanium bottom subcells : Measurement artifacts and correction procedures ». In : *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2010), p. 704-707. ISSN : 01608371. DOI : 10.1109/PVSC.2010.5616919.
- [86] Swee H. LIM et al. « Analysis of spectral photocurrent response from multi-junction solar cells under variable voltage bias ». In : *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. IEEE, juin 2010, p. 000712-000716. DOI : 10.1109/PVSC.2010.5617046. URL : <http://ieeexplore.ieee.org/document/5617046/>.
- [87] Jing-Jing LI, Swee H. LIM et Yong-Hang ZHANG. « A novel method to eliminate the measurement artifacts of external quantum efficiency of multi-junction solar cells caused by the shunt effect ». In : *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices*. Sous la dir. d'Alexandre FREUNDLICH et Jean-Francois F. GUILLEMOLES. T. 8256. Fév. 2012, p. 825616. DOI : 10.1117/12.912790.
- [88] Jing-Jing LI et Yong-Hang ZHANG. « Elimination of artifacts in external quantum efficiency measurements for multijunction solar cells using a pulsed light bias ». In : *2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) PART 2*. PART 2. IEEE, juin 2013, p. 1-6. DOI : 10.1109/PVSC-Vol2.2013.6656755. URL : <https://ieeexplore.ieee.org/document/6656755>.

- [89] Jing-Jing LI et al. « Elimination of Artifacts in External Quantum Efficiency Measurements of Multijunction Solar Cells Using a Pulsed Voltage Bias ». In : *IEEE Journal of Photovoltaics* 3.2 (avr. 2013), p. 769-775. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2013.2242959. URL : <https://ieeexplore.ieee.org/document/6656755%20http://ieeexplore.ieee.org/document/6468054/>.
- [90] Vasiliki PARASKEVA et al. « Voltage and light bias dependent quantum efficiency measurements of GaInP/GaInAs/Ge triple junction devices ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 116 (2013), p. 55-60. DOI : 10.1016/j.solmat.2013.04.010.
- [91] Enrique BARRIGÓN et al. « Implications of low breakdown voltage of component subcells on external quantum efficiency measurements of multijunction solar cells ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 23.11 (nov. 2015), p. 1597-1607. DOI : 10.1002/pip.2597. eprint : 1303.4604.
- [92] Juan P. BABARO, Kevin G. WEST et Behrang H. HAMADANI. « Spectral response measurements of multijunction solar cells with low shunt resistance and breakdown voltages ». In : *Energy Science & Engineering* 4.6 (nov. 2016), p. 372-382. DOI : 10.1002/ese3.141. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ese3.141>.
- [93] Mauro PRAVETTONI et Harald MÜLLEJANS. « A method for the detection and quantitative estimation of low shunt resistances via the dark spectral response measurement of multijunction photovoltaic cells : Theory and results ». In : *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 1 (2011), p. 001726-001730. DOI : 10.1109/PVSC.2011.6186287.
- [94] Mauro PRAVETTONI et al. « Spectral response measurement of double-junction thin-film photovoltaic devices : The impact of shunt resistance and bias voltage ». In : *Measurement Science and Technology* 22.4 (2011). DOI : 10.1088/0957-0233/22/4/045902.
- [95] Akio SASAKI, Masahiro NISHIUMA et Yoshikazu TAKEDA. « Energy Band Structure and Lattice Constant Chart of III-V Mixed Semiconductors, and AlGaSb/AlGaAsSb Semiconductor Lasers on GaSb Substrates ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 19.9 (sept. 1980), p. 1695. DOI : 10.1143/JJAP.19.1695.
- [96] Naoki KOBAYASHI, Yoshiji HORIKOSHI et Chikao UEMURA. « Semiconductor Materials for 24  $\mu\text{m}$  Region Optical Sources and Room Temperature Operation of InGaAsSb/AlGaAsSb DH Lasers ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 19.S3 (jan. 1980), p. 333. DOI : 10.7567/JJAPS.19S3.333.
- [97] L. DOLGINOV et al. « Low threshold heterojunction AlGaAsSb/GaSb lasers in the wavelength range of 1.5 - 1.8  $\mu\text{m}$  ». In : *IEEE Journal of Quantum Electronics* 17.5 (mai 1981), p. 593-597. DOI : 10.1109/JQE.1981.1071149.

- [98] Akio SASAKI et al. « Gap, algaas/gaas, algaassb/gasb photovoltaic devices and characteristics ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 21.S2 (jan. 1982), p. 93-98. DOI : 10.7567/JJAPS.21S2.93.
- [99] H. ABID, M. REZKI et H. AOURAG. « Electronic structure and optical properties of the quaternary alloy  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ». In : *Materials Science and Engineering : B* 41.3 (déc. 1996), p. 314-321. DOI : 10.1016/S0921-5107(96)01668-6.
- [100] N BOUARISSA, R BACHIRI et Z CHARIFI. « Electronic Properties of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  Alloys Lattice-Matched to InAs ». In : *physica status solidi (b)* 226.2 (août 2001), p. 293-304. DOI : 10.1002/1521-3951(200108)226:2<293::AID-PSSB293>3.0.CO;2-C.
- [101] T. I. VORONINA et al. « Electrical properties of GaSb-based solid solutions ( $\text{GaInAsSb}$ ,  $\text{GaAlSb}$ ,  $\text{GaAlAsSb}$ ) and their compositional dependence ». In : *Semiconductors* 32.3 (mars 1998), p. 250-256. DOI : 10.1134/1.1187389.
- [102] C ALIBERT et al. « Refractive indices of AlSb and GaSblattice-matched  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  in the transparent wavelength region Refractive indices of AlSb and GaSb-lattice-matched in the transparent wavelength region ». In : 3208.1991 (1996). DOI : 10.1063/1.348538.
- [103] S. M. BEDAIR, M. L. TIMMONS et M. SIMONS. « Growth and Characterization of Cascade Solar Cells ». In : *Photovoltaic Solar Energy Conference* (1981), p. 408-412.
- [104] C. A. WANG, D. A. SHIAU et D. R. CALAWA. « Growth and characterization of  $\text{InAsSb}/\text{GaInAsAb}/\text{AlGaAsAb}/\text{GaSb}$  heterostructures for wafer-bonded thermophotovoltaic devices ». In : *Journal of Crystal Growth* 261.2-3 (2004), p. 372-378. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.030.
- [105] C. A. WANG et al. « Extremely low surface recombination velocity in  $\text{GaInAsSbAlGaAsSb}$  heterostructures ». In : *Applied Physics Letters* 86.10 (mars 2005), p. 101910. DOI : 10.1063/1.1873042.
- [106] D. DONETSKY et al. « Reduction of interfacial recombination in  $\text{GaInAsSb}/\text{GaSb}$  double heterostructures ». In : *Applied Physics Letters* 81.25 (déc. 2002), p. 4769-4771. DOI : 10.1063/1.1530743.
- [107] Yiqiao CHEN et al. «  $\text{AlGaAsSb}$  as a top cell material for InP-based triple-junction solar cells ». In : t. 9226. Sept. 2014, p. 92260L. DOI : 10.1117/12.2062773.
- [108] J.L. LAZZARI et al. « Critical layer thickness in  $\text{AlGaAsSbGaSb}$  heterostructures determined by X-ray diffraction ». In : *Journal of Crystal Growth* 130.1-2 (mai 1993), p. 96-100. DOI : 10.1016/0022-0248(93)90840-S.
- [109] S. P. BREMNER, M. Y. LEVY et C. B. HONSBURG. « Analysis of tandem solar cell efficiencies under AM1.5G spectrum using a rapid flux calculation method ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 16.3 (mai 2008), p. 225-233. DOI : 10.1002/pip.799.

- [110] YONG-HANG ZHANG et al. « A proposal of monolithically integrated multijunction solar cells using lattice-matched II/VI and III/V semiconductors ». In : *2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. IEEE, mai 2008, p. 1-5. DOI : 10.1109/PVSC.2008.4922555.

---

# COMMUNICATIONS

## Publications

- Gavotto L., Kret J., Parola S., Martinez F., Rouillard Y., Tournié E., Cuminal Y., "Characterization and Simulation of AlGaAsSb/GaSb Tandem Solar Cell," in IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 12, no. 4, pp. 968-975, July 2022, doi : 10.1109/JPHOTOV.2022.3164690.

## Présentations et Posters

- Gavotto L., Kret J., Parola S., Martinez F., Rouillard Y., Tournié E., Cuminal Y., « AlGaAsSb as an active material for photovoltaics : characterization of single and tandem solar cells », Journées Nationales du PhotoVoltaïque (JNPV), Dourdan, France, 2021 (Poster).

- Gavotto L., Kret J., Parola S., Martinez F., Cuminal Y., «Fabrication, characterization and modeling of III-Sb based multijunction solar cells », Les Houches, France, 2022 (Poster).

- Gavotto L., Parola S., Martinez F., Rouillard Y., Cuminal Y., « Modélisation réaliste de cellules multijonctions III-Sb », Journées Nationales du PhotoVoltaïque (JNPV), Dourdan, France, 2022 (Présentation orale).



## Résumé de la thèse

Les meilleurs rendements de conversion photovoltaïques sont actuellement atteints avec des systèmes à concentration solaire utilisant des cellules multijonctions à base de semiconducteurs III-V. Le record actuel est détenu par une cellule à 4 jonctions alliant les filières InP et GaAs, développée par le laboratoire Fraunhofer ISE et SOITEC, qui a atteint un rendement de 47.6% sous 665 Soleils.

L'augmentation des rendements sur ce type de cellule a été rendue possible notamment par un accroissement du nombre de jonctions et leur capacité à soutenir de plus fortes concentrations solaires. Dans ce contexte, les études menées au sein de l'IES visent à concevoir, fabriquer et caractériser des cellules solaires multijonctions basée sur la filière antimoine (III-Sb), permettant la croissance en accord de maille sur GaSb de matériaux d'énergie de gap comprise entre 0.5 et 1.6 eV. Dans ce domaine nos derniers résultats publiés font état de cellules solaires à jonction unique basées sur les alliages GaSb et AlGaAsSb, ainsi que de cellules tandem combinant les alliages AlInAsSb et GaSb. Sur la base des résultats précédents l'objectif du sujet proposé est la fabrication et la caractérisation de cellules tandem utilisant les alliages AlGaAsSb et GaSb, ainsi que la conception d'une cellule tandem *idéale* réalisée à partir d'antimoniures, permettant d'évaluer leur potentiel pour des applications en photovoltaïque.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur :

- La fabrication des cellules photovoltaïques tandem AlGaAsSb/GaSb en salle blanche
- La caractérisation opto-électronique de cellules tandem en AlGaAsSb/GaSb
- La modélisation numérique de la cellule tandem AlGaAsSb/GaSb
- La modélisation de cellules tandem utilisant la filière III-Sb, basées sur des paramètres expérimentaux éprouvés

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

**Mot clés :** Cellules photovoltaïques multijonctions, Modélisation numérique, Concentration solaire, Caractérisation, Fabrication, Semiconducteurs III-Sb.

## Abstract

Nowadays, the best efficiencies in photovoltaic conversion are obtained with solar concentration systems using multijunction solar cells based on III-V semiconductors. The actual record has been obtained with a 4 junction solar cell combining GaAs and InP based materials, developed by Fraunhofer ISE and SOITEC, with a 47.6 % efficiency under 665 Suns.

Improvements on the efficiency of this type of solar cells is mainly due to an increase in the number of junction and their ability to work at higher concentration. In this context, the studies conducted at the IES aim at designing, manufacturing and characterising multijunction solar cells based on GaSb alloys (III-Sb), allowing the growth of materials with bandgap between 0.5 eV and 1.6 eV lattice-matched on GaSb. In this field, our last published results report on single junction solar cells made of GaSb and AlGaAsSb, as well as tandem solar cells combining AlInAsSb and GaSb alloys. On the basis of these previous results, the aim of the present work is to manufacture and characterize tandem solar cells using AlGaAsSb and GaSb alloys, as well as designing an *ideal* tandem solar cell using on III-sb alloys, allowing to evaluate their potential for photovoltaic applications.

This thesis covers :

- The manufacture of tandem AlGaAsSb/GaSb solar cells using clean room equipments
- The opto-electronical characterization of the tandem AlGaAsSb/GaSb solar cell
- The numerical simulation of the tandem AlGaAsSb/GaSb solar cell
- The numerical simulation of ideal tandem solar cells using III-Sb alloys, based on experimentally validated material parameters

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

**Keywords :** Photovoltaic multijunction solar cells, Concentrated applications, Characterization, Numerical simulation, Fabrication, III-Sb semiconductors.