

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ ABOU – BEKR BELKAÏD – TLEMCCEN

Département de Physique

ECOLE DOCTORALE ENERGIE RENOUVELABLE

UNITÉ DE RECHERCHE DES MATÉRIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES



Mémoire De Magistère



Spécialité : Energies Renouvelables



Sur le Thème

**Contribution des nc-Si confinés à l'intérieur
des couches antireflets dans l'amélioration de la réponse spectrale
des cellules solaires conventionnelles**

Présenté Par: Monsieur **Hichem HACHEMI**

Soutenu le : décembre 2011

Devant le jury composé de :

- Président : Pr Kheir-eddine GHAF FOUR Professeur, Université de Tlemcen
- Encadreur : Dr Abdelatif ZERGA Maître de Conférences A, Université de Tlemcen
- Examineur : Dr Boumédiène LASRI Maître de conférences A, Université de Saïda
- Examineur : Dr Abdelkrim MERAD Maître de Conférences A, Université de Tlemcen

Année Universitaire : 2010 / 2011

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu « ALLAH » le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur Abdelatif ZERGA, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail et aussi pour la confiance totale, la patience ainsi que son temps et son aide précieuse qui a bien voulu m'accorder.

Mes remerciements sont adressés également à Monsieur, Kheir-eddine GHAFFOUR, Professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir bien accepté de présider ce jury.

A Monsieur Abdelkrim MERAD, Maître de conférences à l'université de Tlemcen. Ainsi, à Monsieur Boumédiène LASRI Maître de conférences à l'université de Saïda. Pour avoir bien accepté de juger ce travail.

Enfin, tous mes respects aux enseignants et responsables de l'équipe de Matériaux et énergies renouvelables pour leurs encouragements.

Je vous dis



MERCI

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère maman, pour son sacrifice et son encouragement, et qui grâce à Dieu et à elle j'ai pu continuer mes études. A la mémoire de mon défunt père, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

A mes chères sœurs ainsi que mes frères, pour leur encouragement et leur soutien.

A tous mes confrères de PV 3^{ème} génération.

Aux confrères du laboratoire URMER.

A tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail et à tous ceux qui me sont chers.

« L'homme qui apprend doit croire ; celui qui sait doit examiner »

Francis BACON

Philosophe et homme d'Etat anglais (1561-1626)

Hichem HACHEMI

Table des matières

LEGENDE	0
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Etat d'art des cellules solaires.....	3
Introduction	3
I- Notions préliminaires sur le rayonnement solaire.....	3
II- Grandeurs liées à l'éclairage.....	4
III- Les différents types de Silicium.....	5
1. Le silicium monocristallin.....	5
2. Le silicium polycristallin.....	5
3. Le silicium amorphe.....	6
4. Le silicium nanocristallin	6
IV- Techniques de fabrication d'une cellule photovoltaïque conventionnelle en mc-Si.....	7
V- Caractère électrique d'une cellule photovoltaïque conventionnelle	9
1. Les caractéristiques électriques	11
2. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque.....	15
VI- Pertes physiques et technologiques.....	15
1. Pertes physiques	16
2. Pertes technologiques	18
VII- Limitation des pertes : le cas de la cellule conventionnelle au silicium cristallin	19
Conclusion :.....	21
Bibliographie	22
CHAPITRE II : La Photoluminescence.....	23
Introduction	23
I. Interaction rayonnement matière.....	23
1. Les excitons dans les semi-conducteurs.....	24
2. Principe de confinement quantique des excitons	26
II. La technique de photoluminescence	27
1. Processus de recombinaison.....	27
2. Recombinaisons de l'émission intrinsèque	28
3. Recombinaisons de l'émission extrinsèque.....	29
III. L'origine de photoluminescence dans des NC.....	30
1. Modèle de confinement quantique	31
2. Modèle des états d'interface.....	32
3. Modèle du confinement quantique + états d'interface	33
4. Conclusion.....	33
IV. Autre phénomène de luminescence.....	35
1. La cathodoluminescence	35
2. La luminescence	35
3. Fluorescence	37
4. L'électroluminescence.....	37
V. Montage expérimental.....	38
Conclusion.....	38
Bibliographie	40
Web graphie.....	41
CHAPITRE III : Potentiel théorique des convertisseurs de photons.....	42
Introduction	42
I. Concepts photovoltaïques	42
II. Propriétés des nanomatériaux	43

III.	Silicium comme émetteur de lumière	44
1.	Propriété de luminescence des nanostructures de silicium	44
2.	Propriétés électroniques des nanostructures de silicium	46
IV.	Réponse spectrale.....	47
V.	Pertes UV & IR	48
VI.	Effet de confinement quantique des nc-Si incorporés dans des films de SiN.....	49
VII.	Résultats & Discussions.....	52
1.	Aperçu du logiciel PC1D :	52
2.	Simulation d'une cellule photovoltaïque à base de Si.....	52
3.	Estimation du gain optique.....	53
	Conclusion.....	57
	Bibliographie	58
	Web graphie.....	58
	CHAPITRE IV : Cas des nc-Si imbriqués dans des couches SiN « Application aux cellules solaires conventionnelles »	59
	Introduction	59
I.	Différentes méthodes de Dépôt chimique	59
1-	Dépôt chimique à vapeur (CVD)	59
2-	Dépôt chimique assisté par Plasma « PECVD ».....	60
II.	Intérêt du nitrure de silicium	62
1-	Le nitrure de silicium cristallisé Si ₃ N ₄ et sa variante hydrogénée SiN _x :H.....	62
2-	Gap optique du SiN _x :H.....	63
III.	Technique de dépôt des nanocristaux	64
1-	Confinement des nanocristaux	64
2-	Méthodes d'obtention des nc-Si.....	65
IV.	Recuit thermique	69
V.	Spectres PL.....	70
VI.	Potentiel théorique de la transition 350 à 780.....	72
1-	Simulation d'une cellule solaire conventionnelle	72
2-	Résultats & discussions.....	73
	Conclusion.....	74
	Bibliographie	76
	Web graphie.....	77
	CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVE	78
I.	Conclusion générale	78
II.	Perspective	80

LEGENDE**Chapitre I**

Figure I 1 : Irradiance spectrale pour une atmosphère peu polluée de type méditerranéen, (rouge) AM0, (bleu) AM1.5 [Honsberg & Bowden ; 1998].....	3
Figure I 2 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX [S. Quoiçola ; 2003]. Les photos montrent le creuset avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu.....	7
Figure I 3: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	9
Figure I 4 : Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur.	11
Figure I 5 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.	12
Figure I 6: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité.	14
Figure I 7 : (a) Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde. (b) la profondeur d'absorption de silicium.	15
Figure I 8: Mécanismes de perte dans une cellule solaire.	16
Figure I 9: Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium [J. Dupuis ; 2009].....	21

Chapitre II

Figure II 1 : Description des différents processus d'interaction entre la lumière et la matière.	24
Figure II 2 : Processus de création de paires électron-trou libres ou liées (excitons).....	25
Figure II 3 : Influence du confinement sur la densité d'états électroniques et les niveaux d'énergie d'après [R. Espiau DE Lamaëstre ; 2005].	26
Figure II 4 : Recombinaisons radiatives dans les semi-conducteurs	28
Figure II-5 : (1) Transitions électroniques intervenant dans la photoluminescence du SiN selon [S. Deshpandes ; 1995].	34
Figure II 6 : schéma représentant le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de photoluminescence [J.-F. Lelièvre, 2007].....	38

Chapitre III

Figure III 1: Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur.....	45
Figure III 2: Etats électroniques d'un cluster de silicium amorphe en fonction de son diamètre	46
Figure III 3 : Montage expérimental de la mesure du rendement quantique (laboratoire PHASE, A. Zerga 2005).	47
Figure III 4 : Exemple d'un rendement quantique interne avec les contributions de l'émetteur, de la zone de charge d'espace et de la base.....	48
Figure III 5 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium.....	49

Chapitre IV

Figure IV 1 : Le réacteur standard de la CVD [B. Haj Ibrahim ; 2007].	60
Figure IV 2 : (a) Réacteur PECVD de type direct et (b) réacteur PECVD de type remote	61
Figure IV 3 : Structure cristalline de la configuration du Si ₂ N ₂ O [J. Dupuis ; 2009].	64
Figure IV 4 : Les 3 régimes de confinement possibles pour un nanocristal	65
Figure IV 5: Spectres de photoluminescence	71

INTRODUCTION GENERALE

La conversion photovoltaïque consiste à convertir directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette transformation est effectuée par les cellules solaires. La première cellule à homojonction en silicium a été fabriquée en 1954 au Laboratoire BELL avec un rendement voisin de 6%. En 1960, ce rendement a été porté à une valeur supérieure à 10% pour les cellules solaires à base de silicium monocristallin. De nombreux travaux de recherche sur l'amélioration du rendement de conversion ont été publiés. Jusqu'à 1972, les applications des cellules solaires étaient réservées à un seul usage à cause de leur prix de revient très élevé et leur faible rendement.

Cependant, il est à noter que l'augmentation du rendement a été considérée plus déterminante que la réduction du coût, car toute amélioration des performances et toute optimisation des paramètres influe le prix du watt crête W_c produit. Dans ce cas, l'objectif essentiel est l'augmentation du rendement. Ceci explique et justifie les recherches concernant l'étude des programmes numériques de conception, de modélisation et de simulation. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. Le courant obtenu est fonction de la lumière incidente. L'électricité produite est un courant continu et elle est en fonction de l'éclairement de la cellule photovoltaïque. Les cellules les plus répandues sont constituées de semiconducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semiconducteurs tels que Sélénure de cuivre et d'indium. Elles se présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté, prises en sandwich entre deux contacts métalliques, pour une épaisseur de l'ordre de 200 μm . Les cellules sont réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.

Il y a deux solutions fondamentales pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques : augmenter le courant photogénéré ou accroître la tension aux bornes de la structure. Plusieurs approches ont été proposées pour exploiter les propriétés des nanocristaux de silicium (nc-Si) afin d'améliorer la conversion énergétique du spectre solaire. Dans notre travail, nous nous attacherons à étudier les concepts pouvant être appliqués aux cellules photovoltaïques en silicium, avec la perspective de dépasser le rendement théorique maximal. Comme le nitrure de silicium $\text{SiN}_x\text{:H}$ est largement utilisé en tant que couche antireflet des cellules solaires en silicium, une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte

des porteurs. Un tel objectif pourrait être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies (ultraviolets) sont convertis par l'intermédiaire de nanoparticules ou de nanocristaux en plusieurs photons de basses énergies. Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule.

En effet, les photons à grande énergie « bleus » sont absorbés soit par la couche antireflet, soit au niveau de l'émetteur fortement recombinaison. A l'inverse, les photons à faible énergie « rouges » pénètrent plus en profondeur dans la cellule. La conversion de photons bleus en photons rouges permet donc de générer des porteurs collectés plus efficacement par la structure. Une cellule photovoltaïque pourra ainsi produire un courant plus important si un tel processus fonctionne au niveau de la couche antireflet. Nous étudierons les propriétés de photoluminescence de nc-Si incorporés dans le SiN afin de déterminer si ceux-ci peuvent jouer ce rôle. Une telle perspective est particulièrement intéressante puisqu'il suffirait alors d'adapter simplement les conditions de dépôt du nitrure de silicium pour obtenir un gain de rendement.

Dans notre travail, nous allons évaluer la limite théorique du rendement théorique des cellules solaires conventionnelles en introduisant des nc-Si à l'intérieur des CAR, et il sera organisé comme suit :

Le chapitre I est consacré à la présentation des cellules solaires conventionnelles. Dans le Chapitre II, nous nous focalisons sur l'étude de la photoluminescence et tous ses phénomènes. Dans le Chapitre III, nous étudions le potentiel théorique des convertisseurs de photons.

Dans le Chapitre IV, nous effectuons des simulations pour valoriser le comportement de la cellule solaire, dans les deux cas: cellules conventionnelles et cellules avec confinement des nc-Si au niveau des couches antireflets « SiN ».

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I : Etat d'art des cellules solaires

Introduction

La production des énergies reste toujours un des soucis de l'Homme. L'énergie photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables très prometteuse pour avoir un monde propre et non pollué. Elle présente l'intérêt de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique (générer électron-trou) et exploiter tout le spectre lumineux. Plusieurs matériaux à caractère semi-conducteur sont utilisés dans cette conversion. Le silicium est le matériau de base le plus utilisé dans le monde. Pour cela, ce premier chapitre est dédié entièrement à un exposé détaillé de la physique du silicium et de la cellule solaire ainsi qu'à la technologie qui lui est associée.

I- Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

La surface du Soleil peut être vue comme un corps noir d'une température d'environ 5800K, conduisant à un pic d'émission autour de la longueur d'onde de 500 nm. Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ 1.36 kW/m^2 [Honsberg & Bowden ; 1998]. La traversée de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire à cause notamment des conditions climatiques, de la latitude, de la saison et de l'absorption par les molécules présentes dans les différentes couches de l'atmosphère (ozone, dioxyde de carbone, vapeur d'eau). Ces différentes couches de l'atmosphère absorbent les photons d'énergie proche de leur énergie de liaison, conduisant à des « trous » dans le spectre solaire visible au sol (Figure I-1). Les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère induisent une baisse globale de la puissance incidente sur toute la gamme spectrale.

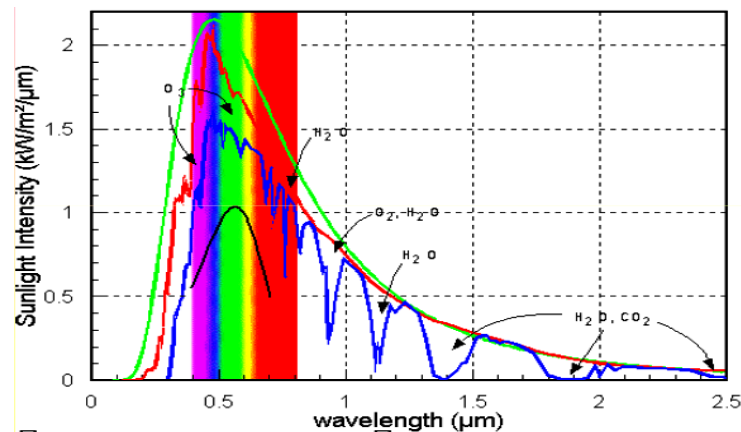


Figure I 1 : Irradiance spectrale pour une atmosphère peu polluée de type méditerranéenne, (rouge) AM0, (bleu) AM1.5 [Honsberg & Bowden ; 1998].

Afin de définir une référence indépendante de la localisation sur Terre, la notion d'Air Masse (AM) est introduite : c'est la distance parcourue par la lumière à travers l'atmosphère normalisée par la plus petite distance possible (i.e. quand le soleil est au zénith). L'Air Masse donne la réduction de puissance due à la traversée de l'atmosphère. AM1 quand le soleil est au zénith et AM0 hors atmosphère.

Le spectre standard est AM1.5G, correspondant à un rayonnement d'environ 1 kW/m² (G pour global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses). La partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la Terre concerne le domaine visible (390 -780 nm) et le domaine proche infrarouge.

II- Grandeurs liées à l'éclairement

1. Durée d'insolation

Les durées d'insolation sont mesurées par des héliographes dont le seuil est de 120 W /m². On notera que le nombre théorique maximal est de 4380 h (12h/jour). Attention à ne pas confondre le nombre d'heures d'ensoleillement et le nombre d'heures équivalent plein soleil, dérivé de l'irradiation globale annuelle mesurée dans le plan horizontal.

2. Irradiation

Les résultats intégrés de mesures d'éclairement dans le temps, sont en général présentés sous forme de tableaux mensuels de relevés journaliers exprimés en kWh/m², en J/cm² ou en Langleys.

3. Fraction solaire

C'est le paramètre représentatif des conditions de nébulosité du ciel. La nébulosité est le rapport entre la surface du ciel couverte par les nuages et la surface totale du ciel au-dessus du territoire correspondant. Cette notion n'étant que descriptive, on la relie à la fraction d'insolation qui est une grandeur mesurable dès qu'on connaît les durées d'insolation enregistrées par l'héliographe et qui s'en déduit par le rapport $s = S/S_0$ avec S = durée d'insolation mesurée et S_0 = durée maximale d'insolation [A. Ricaud ; 2007].

4. Rayonnement Global

Le rayonnement solaire arrivant au sol a au moins deux composantes: une composante directe I et une composante diffuse D, le tout forme le rayonnement global G [A. Ricaud ; 2007].

1. **Rayonnement diffus** : la composante diffuse provenant de toute la voûte céleste, elle n'a pas d'orientation privilégiée. Elle ne peut donc être concentrée par des instruments optiques. Le rayonnement diffus est plus riche en bleu que le rayonnement global. Les photopiles sont des détecteurs sélectifs.

2. **Albédo** : c'est la fraction d'un rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle. Ce terme étant généralement réservé au sol ou aux nuages, c'est une valeur moyenne de leur réflectance pour le rayonnement considéré et pour tous les angles d'incidences possibles. Par définition, le corps noir possède un albédo nul. Il faudra tenir compte de l'albédo du sol pour montagne, sur l'eau (bouées de navigation), dans les zones désertiques, ou même sur le dimensionnement d'installations solaires installées sur une surface enneigée (refuges de toitures des immeubles), bien distinguer l'éclairement direct de l'éclairement diffus et tenir compte de l'albédo pour calculer l'éclairement global.

III- Les différents types de Silicium

Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quelque soit sa forme. Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à température ambiante dans différents états dont les deux états extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin (monocristallin ou multicristallin).

1. Le silicium monocristallin

La réalisation de nombreux dispositifs commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. En particulier, la fabrication de puces microélectroniques nécessite des substrats monocristallins semi-conducteurs, comme le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium. Dans le cas du Silicium, la fusion de la zone FZ et le tirage en creuset (méthode de Czochralski) sont les deux méthodes utilisées couramment pour obtenir des lingots monocristallins de grande pureté, longs de plusieurs décimètres et d'un diamètre allant jusqu'à 300mm [G.C. Joyce, D.T.J.Hurle & Q.QA.E. Vaughan ; 1993]. Dans ce cas-là, on a des rendements photovoltaïques suffisamment élevés, supérieurs à 16 %.

2. Le silicium polycristallin

On peut réaliser d'un seul coup un lingot de grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux séparés par des joints de grain. Ce matériau, moins homogène que le silicium monocristallin, a un rendement énergétique légèrement moins satisfaisant (14%) en commerce, malgré que sa fabrication soit plus facile.

Ces lingots de silicium multicristallin doivent être eux aussi coupés en tranches de 200 à 400 μm , grâce à une scie à fil.

3. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière d'environ 1000 fois supérieur à celui du silicium cristallin. Une fine couche de 0,3 μm est suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible.

Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane SiH_4 . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée et sous vide, puis on injecte du silane qui sera décomposé par une décharge radiofréquence. Le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau (il limite le nombre de défauts en saturant les liaisons pendantes du silicium qui sont présentes à cause de la structure désordonnée).

L'adjonction des dopants est réalisée par ajout de gaz PH_3 ou B_2H_6 au silane. Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a de faibles rendements: 5 à 6 % en plus et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures).

4. Le silicium nanocristallin

Avant de parler des nanocristaux de silicium, on doit poser la question suivante ; que veut dire nanomatériau. ? On peut dire qu'un nanomatériau est constitué de nano-objet dont la taille est de 1 à 100 nm et qui présente des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. Le terme nano (du grec *nanos* qui signifie « nain- très petit ») est un préfixe, qui placé devant une unité la divise par le facteur 10^9 . Un nanomètre correspond donc à un milliardième de mètre ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$).

Les nanocristaux de silicium sont comme des quantum dots, des cristaux de semi-conducteurs de dimension nanométrique qui présente des propriétés physiques (optique, électrique, thermique, mécanique, magnétique,) ajustables par leur diamètre (entre 2 à 50 nanomètre). Du fait de confinement des porteurs associé, ces nanocristaux émettent, sous excitation lumineuse ou électrique, des photons dans le spectre visible. Leur longueur d'onde varie du rouge au bleu quand leur taille diminue. Les nanocristaux de silicium sont des candidats prometteurs pour réaliser des dispositifs actifs comme les diodes électroluminescentes, les amplificateurs optiques, modulateurs et bien sur les cellules

photovoltaïques qui l'objet de notre travail. Dans le chapitre III, nous allons détailler les propriétés physiques des nanocristaux de silicium et leurs intérêts dans le domaine de cellules photovoltaïques [Science physique USA ; 2007].

IV-Techniques de fabrication d'une cellule photovoltaïque conventionnelle en mc-Si

Le silicium offre de nombreux avantages. Présent en abondance dans la croûte terrestre (20%), c'est un matériau non toxique. Outre ses propriétés semi-conductrices, le silicium présente un oxyde naturel SiO_2 qui trouve de nombreuses applications en micro-électronique. Le silicium se trouve dans plusieurs formes, en monocristallin, multicristallin, polycristallin, amorphe et récemment en nanocristaux. Dans cette partie, nous présentons le procédé conventionnel de fabrication des cellules photovoltaïques au silicium multicristallin, qui est un compromis entre le coût de production et le rendement. Afin d'appréhender au mieux les contraintes liées au matériau, nous commençons par la méthode de fabrication du silicium multicristallin.

1. Élaboration des lingots de silicium multicristallin

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

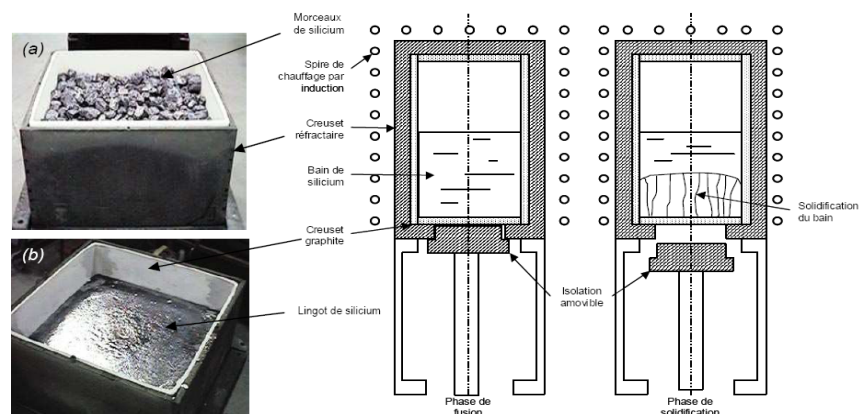


Figure 12 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX [S. Quozola ; 2003]. Les photos montrent le creuset avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu.

2. Découpe

Le silicium se présente sous la forme de gros grains, allongés transversalement à la cellule. Cela accorde aux porteurs minoritaires une longueur de diffusion élevée. Ces lingots

sont ensuite découpés en briques grâce à une scie à ruban, qui sont elles-mêmes sciées en plaques minces à l'aide d'une scie à fil.

3. Traitement de surface et texturisation

L'étape de sciage entraîne des dommages en profondeur à la surface des wafers, de l'ordre du rayon du fil de la scie. Un fort décapage à la soude retire la zone perturbée. Puis l'étape de texturisation est entreprise sur les faces avant et arrière à l'aide d'une solution acide ou basique, pour la formation des pyramides qui constituent des pièges pour le rayonnement incident, augmentant ainsi l'absorption.

4. Formation de la jonction PN

Dans l'étape suivante, le substrat est placé dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N₂, O₂ et de POCl₃. Un verre de phosphore (P₂O₅) se forme sur tout le pourtour de la plaque, à partir duquel le phosphore va diffuser sur une profondeur moyenne de 0.5 μm. On obtient donc une structure n⁺/p/n⁺. On procède ensuite à la désoxydation, c'est-à-dire l'élimination du verre conducteur, par acide fluorhydrique (HF à 10%). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée.

5. Ouverture de la jonction

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

6. Couche antireflet et passivation de la face avant

Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x:H) est ensuite déposé par PECVD afin de faire office de couche antireflet et de passivation. On peut noter également que la couche de nitrure de silicium SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction, pendant les étapes ultérieures, d'impuretés métalliques pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénètrent moins profondément dans l'émetteur. La technique PECVD permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement élevées à basse température (< 400°C) [N. Sahouane ; 2010].

7. Métallisation avant

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

8. Métallisation arrière

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

9. Co-firing :

La formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière, la cuisson simultanée des contacts « co-firing » permet de combiner la formation des contacts avant (à travers le SiN) et arrière (BSF), ainsi que les effets getter (Al) et passivation par hydrogénation (SiNx:H). Elle se fait par cuisson rapide sous air à environ 800°C pendant quelques secondes. [N. Sahouane ; 2010]

10. test des cellules

Finalement, les cellules sont testées et classées selon leurs performances. [N.Sahouane ; 2010]

V- Caractère électrique d'une cellule photovoltaïque conventionnelle

Avant de présenter les caractères électriques d'une cellule PV, on doit d'abord comprendre le principe de fonctionnement de cette cellule qui est tout simplement la transformation des photons absorbés par le semi-conducteur en porteurs de charge électrique (électron & trou « electron and hole »). Cette création de charge va entraîner la création d'une différence de potentiel aux bornes des électrodes et d'un courant électrique connecté aux électrodes.

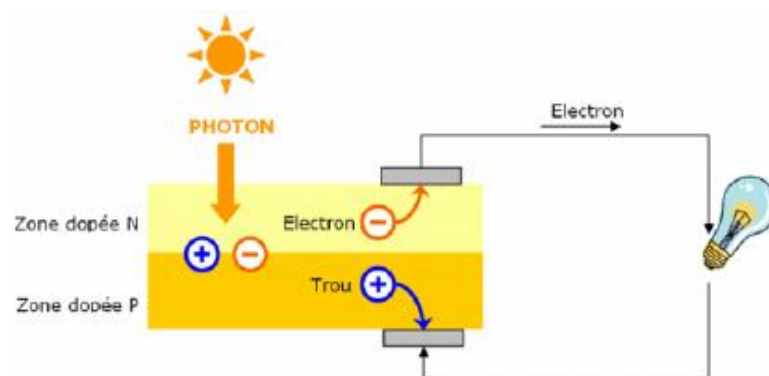


Figure I 3: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'intérêt de l'utilisation des semi-conducteurs pour la réalisation de cellules solaires tient à la possibilité de moduler dans le temps et dans l'espace la concentration interne des porteurs de charges. Cette faculté est-elle même dépendante de la structure électronique

fondamentale des semi-conducteurs qui les différencie nettement des métaux et dans une moindre mesure d'isolants. [A. Ricaud ; 2007].

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique utilisable de type continue. A chaque photon on associe une longueur d'onde λ telle que : $E_{ph} = h\nu$ où ν est la fréquence associée à la longueur d'onde. On affine l'énergie du photon à la longueur d'onde, on utilisant la relation suivante ou λ est en μm :

$$E_{ph} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

La cellule solaire n'est sensible que dans un domaine de longueur d'onde particulier et seul un matériau semi-conducteur dispose de la structure des bandes nécessaire à la génération des paires électrons/trous à partir du rayonnement solaire.

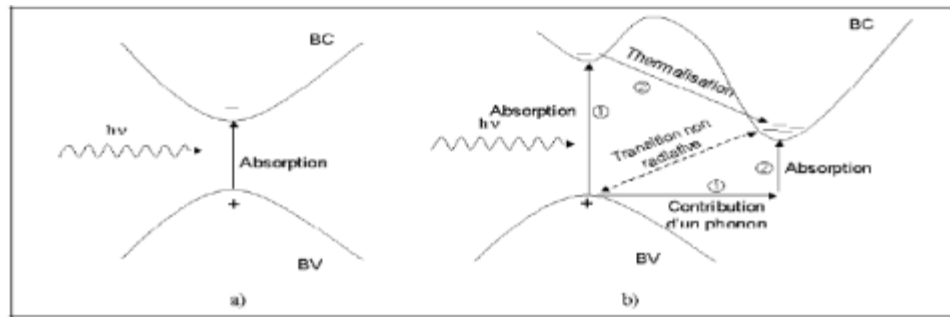
Dans un semi-conducteur, la structure des bandes de conduction et de valence définissent un gap plus faible que dans le cas des isolants : 0,3 à 2 ou 3 [F. Abdo ; 2007]. Si le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de celle de valence le gap est dit direct, les transitions sont donc directes et indirectes.

Dans le cas de silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques et par conséquent non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à l'absorption de photons de grande énergie pour que la transition s'effectue dans le gap indirect. Ainsi, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon.

Le silicium est un semi-conducteur ayant une structure de bandes à gap indirect d'une valeur de 1,12 eV à température ambiante, ce qui signifie qu'un photon d'une longueur d'onde inférieure à 1107 nm pourra générer une paire électron-trou ; on parle de photogénération.

Le silicium possède également un gap direct à 3,4 eV qui donnera lieu à des transitions radiatives pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm. Concrètement, ces deux gaps vont permettre l'absorption des photons incidents (création de paires électrons-trous) par le silicium dont l'efficacité dépendra de la longueur d'onde des photons incidents (figure I.4).

Pour les longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, la majorité des photons incidents est absorbée dans les cents premiers angströms du matériau. Dans ce cas, les transitions sont radiatives car elles impliquent le gap direct. Au-delà de 365 nm, les seules transitions possibles sont celles impliquant le gap indirect, moins probables, ce qui entraîne la diminution du coefficient d'absorption.



a) Gap direct

b) Gap indirect

Figure I 4 : Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur.

Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électron, dites respectivement dopée n et dopée p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement et la zone initialement dopée p devient chargée négativement, il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p. Une jonction dite p-n a été formée.

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieurs ou égale à la largeur de la bande interdite E_g (1,12 eV pour le silicium) communiquent leurs énergies aux atomes où chacun fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir. Ce dernier, engendre ainsi une paire électron/trou [F. Abdo ; 2007].

1. Les caractéristiques électriques

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est une jonction PN. C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance électrique. On distingue deux régimes de fonctionnement qui dépendent de la polarisation de la diode : la polarisation directe qui correspond au régime

passant (si le potentiel appliqué est supérieur à celui de la barrière de potentiel V_0) et la polarisation inverse qui correspond au régime bloqué (figure I.6 : courbe sous obscurité). En régime passant, la barrière du potentiel est levée, les porteurs majoritaires peuvent traverser la jonction sans être bloqués, un courant apparaît. En régime bloqué, seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retiennent. Ce courant est le courant I_0 ou courant de saturation.

Schéma électrique équivalent

L'équation (I.1) ci-dessous correspond à un cas idéal du fonctionnement de la cellule photovoltaïque. Pour tenir compte des limitations de la cellule et calculer le courant réellement délivré à la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série et une résistance parallèle. Ce modèle est représenté par le schéma électrique suivant (Figure I.5)

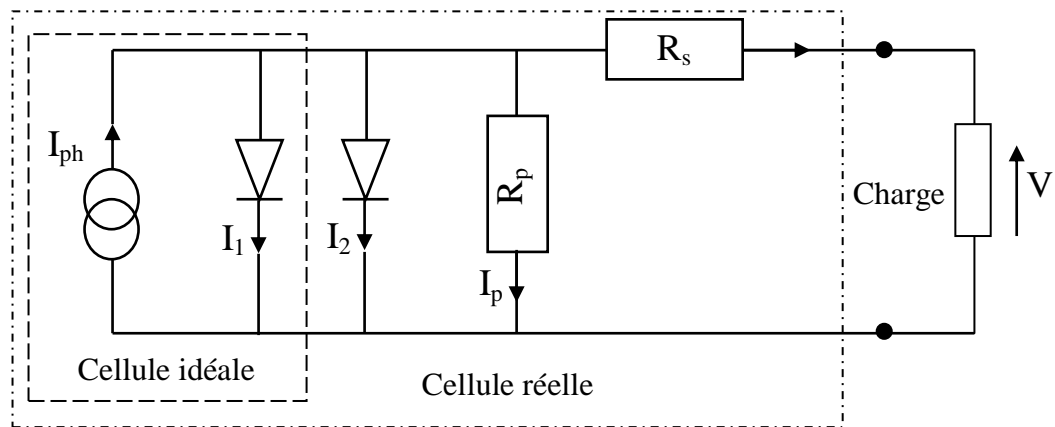


Figure I 5 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

L'équation du courant devient :

$$I = I_1 + I_2 + I_p - I_{ph}$$

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

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La source de courant modélise le courant photogénéré I_{ph} . La première diode (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur. I_{01} est le courant de saturation dû à ce phénomène.

I_2 est le courant de génération/recombinaison où l'effet tunnel dans la zone de charge d'espace, avec I_{02} le courant de saturation et n_2 le facteur d'idéalité de la seconde diode ($n_2 \approx 2$).

Sous éclaircissement :

Les photons incidents vont générer des paires électron/trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption :

- Dans la zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la jonction p-n, les paires électron/trou créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone n (émetteur) et les trous dans la zone p (base). Un courant photocourant de génération est créé ;
- Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électron dans la base) vont diffuser vers la ZCE. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils seront injectés dans la zone n pour les électrons et dans la zone p pour les trous et deviendront majoritaires. Un photocourant de diffusion est créé.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant de porteurs minoritaires résultant I_{ph} . Il est proportionnel essentiellement à l'intensité lumineuse.

Sous obscurité :

Le courant dans une telle structure de type jonction p-n est appelé courant d'obscurité et il a la forme suivante :

$$I_{Obs} = I_0 \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \quad (I.2)$$

Avec

q est la charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C),

V est la tension aux bornes de la jonction (V),

k est la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹) et

T est la température (K)

Ce courant d'obscurité correspond au courant de diode (I_d), le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I(v) = I_{ph} - I_{obs}(v) \quad (I.3)$$

Soit

$$I(v) = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \quad (I.4)$$

Ainsi, dans une cellule solaire deux courants s'opposent : le courant d'éclairément et le courant d'obscurité. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode tandis que sous éclairément la caractéristique à l'allure présentée sur la figure I.6.

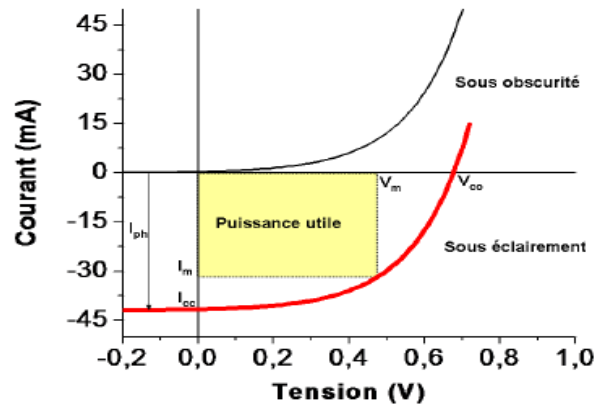


Figure I 6: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairément et sous obscurité.

Plusieurs paramètres importants caractérisent la courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque :

- V_{co} : tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule sous éclairément et sans circuit de charge.
- I_{cc} : courant de court-circuit mesuré sous éclairément et en annulant la tension aux bornes de la cellule
- I_m et V_m : courant et tension qui correspondent à la puissance maximale P_m fournie par la cellule photovoltaïque avec :

$$P_m = V_m I_m \quad (I.5)$$

- FF : facteur de forme qui détermine la qualité électrique de la cellule (vieillesse, métallisation):

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I.6)$$

- η : rendement de la cellule qui correspond au rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance solaire incidente :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{incidente}} \quad (I.7)$$

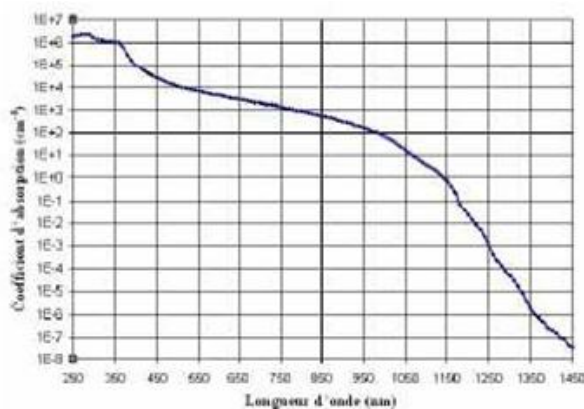
2. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction de différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale RS est donnée par la relation :

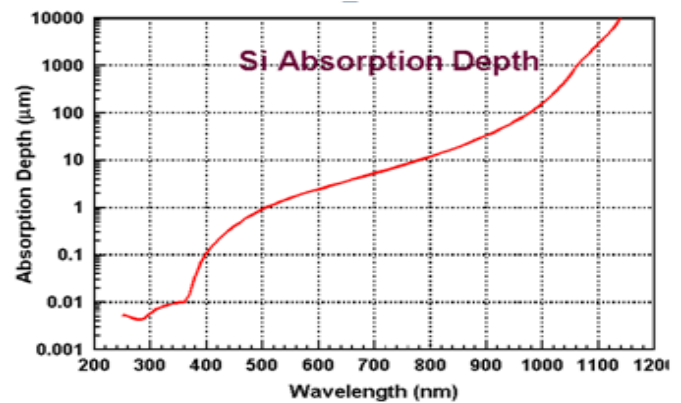
$$RS = \frac{q\lambda}{hc} EQE \quad (I.8)$$

Le rendement EQE (*External Quantum Efficiency*) représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère une paire électron-trou. Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE.

On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, en raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde (Figure I.7 a), l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde.



(a)



(b)

Figure I 7 : (a) Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde. (b) la profondeur d'absorption de silicium.

VI-Pertes physiques et technologiques

La base pour réaliser un rendement élevé est la réduction de la totalité des pertes. Les considérations et les calculs suivants sont basés exclusivement sur les cellules solaires faites à base de silicium cristallin. La Figure I.8 donne une vue d'ensemble et une classification des différents mécanismes des pertes. Ceux-ci peuvent être divisés

principalement en deux secteurs soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Cependant, des choix technologiques appropriés peuvent avoir des conséquences sur les limitations intrinsèques du matériau. [J-F. Lelievre ; 2007]

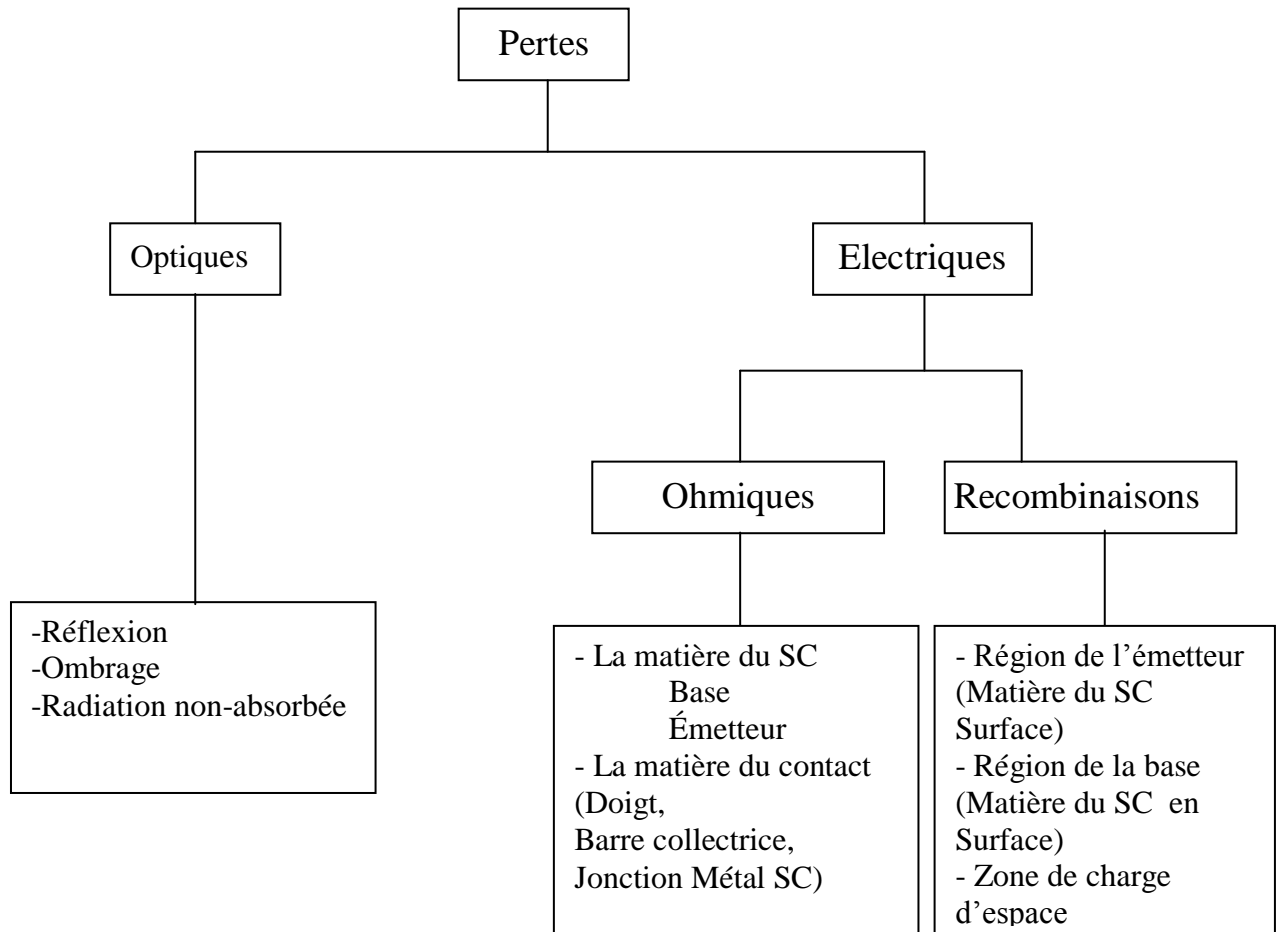


Figure I 8: Mécanismes de perte dans une cellule solaire.

1. Pertes physiques

➤ Pertes par les photons de grande longueur d'onde

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semiconducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paire électron-trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondante au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium [M.A. Green; 1995]). Sous un éclairage d'AM1.5, ces pertes sont évaluées à 18.5% dans le cas du silicium [A. Zerga ; 2009].

➤ **Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons**

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur. Sous un éclairage AM1.5, ces pertes sont évaluées à 47% de la puissance totale dans le cas du silicium [A. Zerga ; 2009].

➤ **Recombinaisons des porteurs générés**

On considère deux types de recombinaison, qui ne dépendent que de la qualité du matériau :

1/- Les recombinaisons de surface : elles sont dues aux défauts cristallographiques présents à la surface et à la contamination, tels que les liaisons pendantes et les zones écrouies induites par le sciage des lingots. Elles sont caractérisées par S : vitesse de recombinaison en surface des porteurs minoritaires, qui peut varier de 10 cm/sec pour des surfaces très bien passivées à 10^7 cm/sec pour des surfaces brutes et très recombinaisons ;

2/- Les recombinaisons en volume : elles sont dues aux défauts cristallographiques du substrat, notamment à la présence d'impuretés et de dislocations au sein du matériau. Elles sont caractérisées par L_b : longueur de diffusion des minoritaires et par τ_b : durée de vie des porteurs minoritaires, ces deux grandeurs étant liées par la relation :

$$L_b = \sqrt{(D \cdot \tau_b)} \quad (I-9)$$

D étant le coefficient de diffusion des porteurs considérés. L_b est proche de l'épaisseur de la cellule. Moins il y aura de recombinaisons en volume et plus le rendement de la cellule sera élevé [Madani ; 2006].

➤ **facteur de tension**

Le facteur de tension est le rapport entre la tension de circuit ouvert (V_{oc}) par la tension de gap $\frac{E_g}{q}$. La tension d'une cellule ne correspond qu'à une fraction de sa tension de gap notamment à cause des recombinaisons Auger ou encore de la température de la cellule [Szlufcik , Sivoththaman. Nlis et al ; 1997].

➤ **facteur de forme**

Ce facteur est lié à la forme de la caractéristique courant-tension de la cellule régie par les équations de Boltzmann. À cause du caractère exponentiel de cette dernière, il lui est impossible d'être rectangulaire. Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme vaut 0.84 [Szlufcik , Sivoththaman. Nlis et al ; 1997].

2. Pertes technologiques

➤ *Pertes de photons incidents*

Le silicium est un matériau faiblement absorbant, d'aspect métallique très réfléchissant : l'indice de réfraction du silicium étant environ 3.85, le coefficient de réflexion d'une interface air/Silicium est de l'ordre de 34%, ce qui représente les pertes directes de photons par réflexion sur la face avant, et son coefficient d'absorption diminue très vite au voisinage du gap, conduisant à des pertes par transmission dans le proche infrarouge. Pour diminuer les réflexions face avant, la solution courante est le dépôt d'une couche très fine de $\text{SiN}_x\text{:H}$ de quelques dizaines de nanomètres dont l'indice de réfraction (variant entre 1.9 – 2.3) est inférieur à celui du Silicium. Pour augmenter l'absorption dans le silicium, il faut augmenter le trajet optique des photons, c'est-à-dire les confiner dans l'épaisseur de la plaque [A. Ould Abbas-Bensaoula ; 2003].

➤ *Pertes par ombrage de la surface active de la cellule.*

Le dépôt des contacts métalliques nécessaires pour collecter les charges photogénérées entraîne une zone d'ombrage S_{metal}/S sur la surface exposée de la cellule en face avant qui est « perdue » pour la conversion photovoltaïque. Dans le cas des cellules à contacts arrières (ou RCC pour Rear Contact Cell), le taux d'ombrage est nul [J. Dupuis ; 2009].

➤ *Pertes par absorption*

L'épaisseur finie des cellules peut limiter l'absorption de certains photons. Dans le cas du silicium, du fait de son gap indirect, les photons infrarouges sont particulièrement exposés à ce problème.

➤ *perdes de collecte*

Le rendement de collecte correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés et le nombre total de charges photogénérées. Ce terme prend en compte les recombinaisons électrons-trous en volume et en surface de la cellule. Il dépend directement de la durée de vie des porteurs minoritaires et donc de leur longueur de diffusion L via la relation : $L = \sqrt{D\tau}$ avec D coefficient de diffusion. Pour le silicium multicristallin de type P, L est de l'ordre de la centaine de μm pour les électrons.

VII- Limitation des pertes : le cas de la cellule conventionnelle au silicium cristallin

La recherche et les techniques actuelles ont parfois permis de réduire significativement les pertes de rendement. La figure I.8 représente la coupe d'une cellule photovoltaïque en silicium qui comprend les optimisations industrielles les plus courantes :

➤ L'émetteur et la base

L'émetteur (dopage type N) est réalisé par dopage en surface d'un substrat de silicium de type P. La partie dopée P du substrat (c'est-à-dire la majeure partie de celui-ci sauf la surface) constitue la base. L'interface de ces deux zones est celle d'une jonction PN qui permet de dissocier les paires électron-trou créées. L'épaisseur totale de la cellule est actuellement proche de 200 μm . Les trous photogénérés ayant une longueur de diffusion (L_p) plus faible que celle des électrons (L_n). En pratique, on réalise un émetteur de faible épaisseur (200 - 300 nm) mais fortement dopé ($\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et une base de plus grande épaisseur faiblement dopée ($\approx 10^{15}$ à 10^{16} cm^{-3}) [J. Dupuis ; 2009].

Le fort dopage de l'émetteur permet de limiter la résistance du contact métal-semiconducteur (créé par la connexion entre les contacts métalliques et l'émetteur) et de créer un champ électrique suffisant au niveau de la ZCE.

➤ La texturisation de la surface

La réflexion est à l'origine de pertes importantes pour la cellule. La texturisation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes des pyramides [J-F. Lelievre ; 2007]. La texturisation assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité. Différents procédés sont utilisés pour réaliser la texturisation : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturisation mécanique, plasma ou laser. Ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité effective de 34 % à moins de 10 %.

➤ Les contacts face avant et face arrière

Les contacts constituent la structure de collecte qui récupère et envoie les porteurs photogénérés vers le circuit externe. Pour assurer efficacement cette tâche, les contacts doivent être ohmiques. De mauvais contacts, c'est à dire entraînant une forte résistance

série, auront essentiellement une répercussion sur le facteur de forme de la cellule et sur le courant récupéré [J. Dupuis ; 2009].

➤ La passivation

Sur les surfaces de la cellule, le réseau cristallin s'interrompt brutalement. Certaines liaisons électroniques du silicium sont pendantes et deviennent des centres de recombinaisons pour les porteurs de charges. A ces liaisons, s'ajoutent les impuretés présentes dans le réseau cristallin et les défauts du cristal (dislocations,...).

La passivation consiste à améliorer la qualité électronique en surface et en volume en neutralisant les sites actifs, sources de recombinaisons. Les deux mécanismes de passivation de la surface qui permettent de réduire les recombinaisons sont les suivants [J. Dupuis ; 2009] ;

A. Passivation par neutralisation des défauts d'interface

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

B. Passivation par effet de champ.

La présence de charges dans certains matériaux déposés (comme dans le nitrure de silicium déposé par plasma) entraîne l'existence d'un potentiel de surface et d'une courbure de bande au sein du silicium (on note Q_f la densité de charges fixes). Cette courbure réduit la concentration d'un des deux types de porteurs en surface et limite le taux de recombinaison entre eux. La passivation par effet de champ peut également être mise en place à l'aide d'un dopage supplémentaire. C'est ce qui est fait habituellement sur la face arrière des cellules : la barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et la face arrière tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base et à les éloigner du bord du cristal. Ce dopage est généralement réalisé grâce aux contacts arrière à base d'aluminium qui viennent former un alliage avec le silicium lors de leur recuit. Dans ce cas, il se forme une zone dopée P⁺ sur l'ensemble de la face arrière de la cellule (on parle de BSF ou champ de surface arrière). Une bonne passivation impose d'avoir de faibles valeurs de D_{it} et de grandes valeurs de Q_f . La passivation en volume se fait essentiellement par diffusion d'hydrogène : soit par hydrogénation du substrat, soit par un recuit à haute température d'une couche hydrogénée déposée au préalable (SiN_x:H).

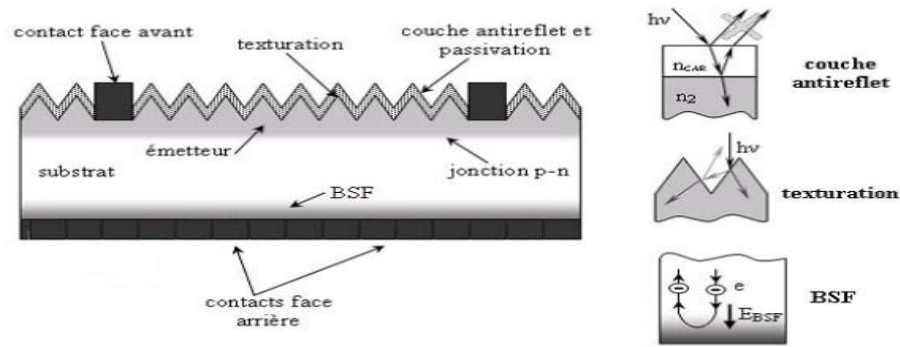


Figure I 9: Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium [J. Dupuis ; 2009].

Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté des notions fondamentales concernant le rayonnement solaire, l'effet photovoltaïque et la technologie d'élaborations des cellules conventionnelles. Plus loin, cette étude nous ramène à voir l'énorme intérêt que présente le développement de l'optoélectronique à base de silicium et les progrès énormes en termes de variation des techniques d'obtention de nc-Si luminescents dans la contribution des nanocristaux au sein de la couche antireflet qui constitue le principal objectif de notre étude.

Bibliographie

1. **Abdelatif. Zerga**, « Modélisation, Simulation et Caractérisation des Cellules Solaires au silicium » Synthèse des travaux de recherche de l'habilitation universitaire présentée à l'Université de Tlemcen (2009).
2. **Alain Ricaud**, *Convertisseurs photovoltaïques*. Nov. 2007.
3. **A. Ould Abbas-Bensaoula**, thèse de doctorat d'état 2003 LPM, Tlemcen.
4. **Fatima Abdo**, *croissance des couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïques*. INSA de Lyon, 2007.
5. **G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.QA.E. Vaughan**, *Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czochralski Crystal Growth of Semiconductors*. Journal of Crystal Growth 132, 1 (1993).
6. **Honsberg C. and Bowden S** *Photovoltaic: Devices, Systems and Applications* [CDROM]. Sydney, Australia: University of New South Wales, 1998.
7. **Jean-François Lelievre**. *Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2007.
8. **Julien Dupuis**, *Elaboration et caractérisation de couches de SiO_xN_y :H et SiN_x :H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium*. 2009-ISAL-0085 Année 2009.
9. **M.A. Green**, *Silicon Solar Cells. Advanced Principles and Practice*. Sydney, Australia. Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 1995, 366 p.
10. **M. Madani**. *Réalisation des couches antireflets dans des cellules solaires à couches mince*. Thèse de magistère en physique, université de Tlemcen, 2006, PP 96-97.
11. **N. Sahouane**, *Étude de la contribution des doubles couches antireflets dans l'amélioration des cellules solaires conventionnelles à base de silicium multicristallin*, Thèse de magistère « physique énergétique & matériau », université de Tlemcen, 2010.
12. **Science Physique Etat unis** « Mission pour la science et la technologie », *nanoscience, microélectronique, matériaux. Les nanophotonique en état unis* Fév 2007.
13. **S. Quoizola**, *Épitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2003.
14. **Szlufcik j., Sivoththaman S. Nlis J.F. et al.** *Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells*, Proceeding of the IEEE vol.85 (1997) n°5.

CHAPITRE II : La Photoluminescence

Introduction

Dans notre monde, la technologie est en phase très accélérée au point que nous pouvons plus faire pose, du micro au nano. Les progrès consécutifs de la science à l'aube de ce siècle ont permis une nouvelle exploration à l'échelle nanométrique. Les qualités ainsi que les propriétés physiques récoltées par ces nouveaux matériaux ouvrent grand les portes à une révolution exceptionnelle dans tous les domaines, particulièrement le photovoltaïque. Les propriétés optiques nous ramène à penser attentivement au phénomène reliait aux nanocristaux.

La photoluminescence, électroluminescence, catholuminescence, fluorescence, luminescence tous ces mots nous pousse à ouvrir nos dictionnaires littéraires et scientifiques pour comprendre ce nouveau monde appelé nanocristaux. Afin de comprendre ces phénomènes, je consacre ce deuxième chapitre à la photoluminescence en déterminant ces avantages dans les cellules photovoltaïques.

I. Interaction rayonnement matière

Dans les atomes et les nanocristaux, les électrons se répartissent sur des niveaux d'énergie discrets amenant des transitions elles aussi discrètes. Pour obtenir une interaction résonante avec un rayonnement électromagnétique incident, le photon doit avoir une énergie égale ou très proche d'une transition électronique du matériau.

L'interaction du photon avec l'atome ou la molécule prend la forme de l'absorption de son énergie par un électron du niveau fondamental ou de l'émission stimulée en forçant la désexcitation radiative d'un électron se trouvant déjà sur un niveau d'énergie supérieur à E_2 . Après l'absorption d'un photon ou par activation thermique, l'électron excité restera un temps t sur le niveau E_2 pour se relaxer naturellement vers son niveau fondamental d'origine dans un processus appelé émission spontanée. Tous ces phénomènes sont caractérisés de par leur nature quantique par des probabilités de réalisation au cours du temps notées W . Ces probabilités se définissent par l'inverse du temps moyen que met cet événement à se produire. La connaissance de ces probabilités permet d'estimer les propriétés d'interaction avec le champ incident et donc d'estimer les valeurs possibles de gain et de saturation de celui-ci. [L. Baddie ; 2008]

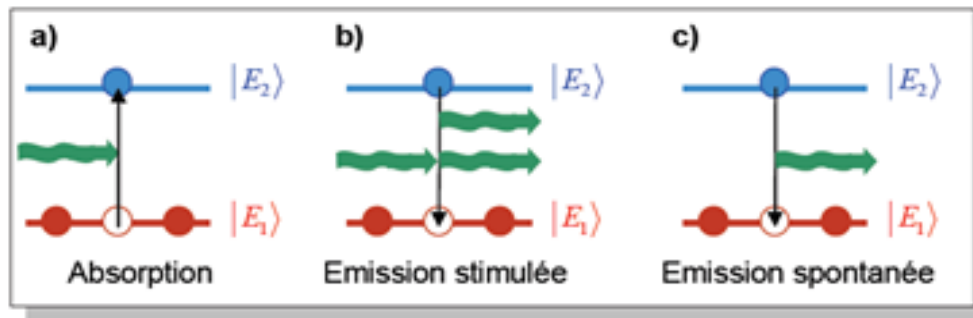


Figure II 1 : Description des différents processus d'interaction entre la lumière et la matière.

« En (a), absorption d'un photon incident par un électron se trouvant sur le niveau de conduction E_2 et créant un trou dans le niveau E_1 , dit de valence. »

« En (b), processus d'émission stimulée dans lequel un électron du niveau E_2 se désexcite par l'intermédiaire d'un photon incident. Le photon ainsi créé sera de même énergie, en cohérence spatiale et temporelle avec le photon incident, ce qui est à la base du processus d'amplification. »

« En (c), émission spontanée d'un photon, après un temps de vie τ caractéristique de l'élément excité sans interaction avec un photon incident. »

1. Les excitons dans les semi-conducteurs

Un exciton est considéré comme une quasi-particule constituée d'une paire électron-trou liée par une interaction coulombienne, de la même manière que les électrons et les protons dans un atome [C. Kittel ; 1996]. Ce phénomène se produit dans les semi-conducteurs et les cristaux isolants. Pour créer une paire électron-trou libre, il faut apporter une énergie supérieure ou égale à la valeur du gap d'absorption dans le matériau. Ces deux porteurs de charge sont libres de se propager dans le cristal de proche en proche. Dans le cas d'un processus indirect (excitation non résonnante), il intervient des relaxations par des phonons (vibrations) qui abaissent le niveau d'énergie de la paire ainsi formée. Comme on le voit sur la figure II.2., cette paire électron-trou peut se lier pour former l'exciton, objet neutre électriquement mais qui conserve l'énergie d'excitation sous forme cinétique. C'est maintenant ce couple qui est libre de se propager dans le matériau.

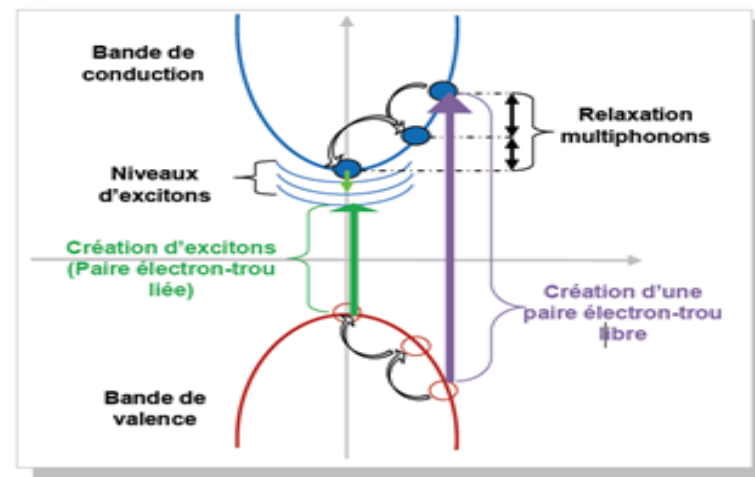


Figure II 2 : Processus de création de paires électron-trou libres ou liées (excitons).

Lors de sa création, l'énergie totale de l'exciton est abaissée par l'énergie de liaison E_x créant ainsi des niveaux d'excitons en parfaite analogie avec l'énergie qui lie l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène. Les photons émis ont donc une énergie inférieure aux photons absorbés d'une valeur égale à [S. Carayon ; 2005]:

$$E_x = \frac{\mu e^4}{8(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 h^2} \quad (\text{II-1})$$

Où μ est la masse réduite effective de l'exciton égale à : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$

Où m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. En poussant l'analogie avec le modèle de l'atome d'hydrogène, on définit également le rayon de Bohr a_B de cet exciton qui a pour expression :

$$a_B = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r h^2}{\pi \mu e^2} \quad (\text{II-2})$$

On distingue deux sortes principales d'excitons. L'exciton de Wannier-Mott, présente un rayon a_B nettement plus grand que le paramètre de maille du réseau cristallin. Dans ce type d'exciton les porteurs sont faiblement liés et la distance entre eux est très grande devant le paramètre de maille. Le deuxième est l'exciton de Frenkel, beaucoup plus petit, apparaît quand la constante diélectrique du matériau est plus faible. Les porteurs sont fortement liés et sont localisés sur un seul atome ou molécule, ou à proximité; cet exciton est également libre de se propager d'atome en atome dans tout le cristal.

2. Principe de confinement quantique des excitons

Le confinement quantique a pour origine l'application de barrières de potentiel séparées spatialement par une distance inférieure à la longueur d'onde de De Broglie

définie pour chaque porteur par :

$$\lambda_{e,h} = \frac{h}{(2m_{e,h}^* E)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II-3})$$

Où E est l'énergie du porteur par rapport à l'extremum de sa bande d'énergie respective. Ce confinement peut s'opérer selon un fil quantique, un puits quantique ou en trois directions de l'espace (boîte quantique).

On peut remarquer sur la figure II.3. Que les boîtes quantiques (BQ) ont une densité d'états discrète comme dans le cas des électrons gravitant autour du noyau, ce qui leur a valu l'appellation d'atome artificiel. Les BQ à base de semiconducteurs II-IV et IV-VI selon le tableau de Mendeleïev sont appelées des nanocristaux de par leur méthode de croissance et surtout leur taille, très inférieure aux longueurs d'ondes optiques, ce qui est essentiel pour obtenir des milieux optiques de qualité (faibles pertes par diffusion). Il est plus facile de représenter schématiquement le confinement quantique dans le cas du puits, mais le principe est le même pour les boîtes, excepté qu'il s'applique dans les trois directions de l'espace.

Le confinement tridimensionnel des BQ a pour effet d'augmenter les énergies de confinement des porteurs car il augmente le recouvrement des fonctions d'ondes [Y. Wang and N. Herron ; 1991]. Ces fonctions d'ondes associées ont la forme d'harmoniques sphériques comparables, comme la description des niveaux atomiques, aux orbitales des électrons gravitant autour du noyau.

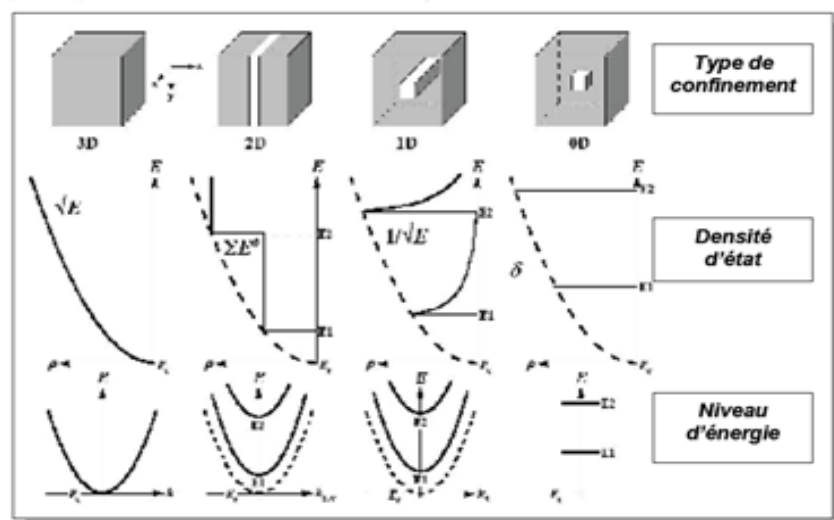


Figure II 3 : Influence du confinement sur la densité d'états électroniques et les niveaux d'énergie d'après [R. Espiau DE Lamaestre ; 2005].

II. La technique de photoluminescence

La photoluminescence (PL) peut être définie comme la radiation photonique produite par un semi-conducteur à la suite d'excitation lumineuse. On peut aussi la définir comme une puissante technique optique non destructive qui permet de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement monochromatique et on détecte la lumière émise par cette dernière suite à des recombinaisons radiatives qui correspondent aux différentes énergies des défauts et des impuretés pouvant exister dans la bande interdite.

La photoluminescence nous fournit les informations suivantes :

- La valeur d'énergie de gap « E_g » donc la composante des alliages.
- Les défauts superficiels radiatifs (donneurs, accepteurs)

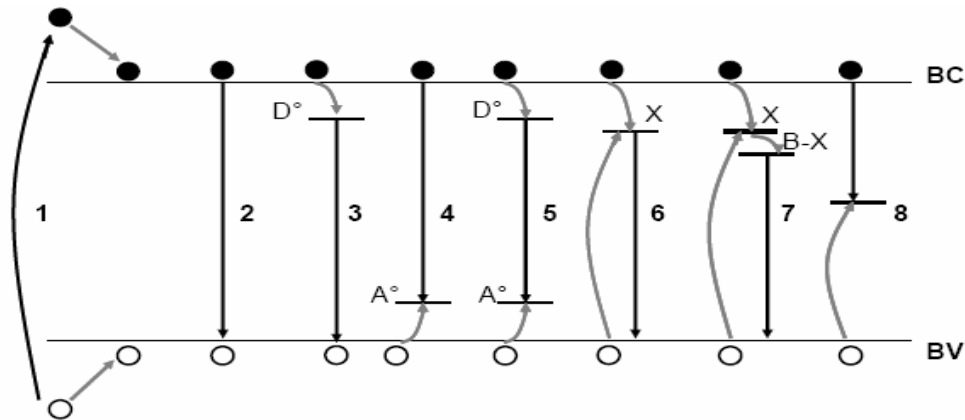
Dans un spectre PL, la position de la raie (en eV ou nm) nous renseigne sur le type de la transition radiative. Quand à l'intensité, elle dépend de la concentration des centres radiatifs. La PL à très basse température permet d'obtenir des raies très fines. La recombinaison radiative est en concurrence avec la recombinaison non radiative qui limite l'intensité de la PL. on utilise généralement un laser comme source d'excitation, vue que l'intensité émise par les solides est de très faible intensité.

1. Processus de recombinaison

On a deux types d'émission : émission intrinsèque et extrinsèque :

- ❖ *Emission intrinsèque* : elle est proche de l'énergie de bande interdite et elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence. Elle nous donne les informations sur les cristaux purs.
- ❖ *Emission extrinsèque* : l'énergie d'émission est inférieure au gap et elle est associée à la présence des impuretés ou des défauts. Elle nous donne les informations sur les défauts radiatifs superficiels tels que les donneurs et les accepteurs.

La figure III.4 présente les différents processus de recombinaisons radiatives observés dans les matériaux semiconducteurs.



- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1: Excitation et thermalisation | 5: Donneur-accepteur |
| 2: Recombinaison bande à bande | 6: Exciton libre |
| 3: Donneur-BV | 7: Exciton lié |
| 4: BC-accepteur | 8: Bande-impureté profonde |

Figure II 4 : Recombinaisons radiatives dans les semi-conducteurs

Lors de la recombinaison des porteurs, l'énergie et la quantité de mouvement doivent être conservées. Dans un matériau à gap direct, les transitions sont verticales dans l'espace des vecteurs d'ondes k . Si le matériau est à gap indirect, les transitions optiques ne se produisent que si la règle de conservation du moment est satisfaite. Les phonons du réseau vont donc jouer un rôle très important [J-F. Lelièvre, 2007].

2. Recombinaisons de l'émission intrinsèque

A. Recombinaison bande à bande :

La transition bande à bande, en photoluminescence, apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A haute température (300K), cette transition domine généralement le spectre de luminescence et on peut observer un large pic de PL correspondant aux recombinaisons bande à bande. Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il redescend rapidement au-dessous de celle-ci en émettant des phonons, puis il émet un photon en retournant à la bande de valence. L'émission de phonons est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la picoseconde. Par contre, l'émission d'un photon peut prendre de 10^{-9} secondes à plusieurs secondes.

B. Recombinaison par exciton libre :

Lorsqu'un électron est amené de la bande de valence à la bande de conduction, on dit souvent que celui-ci est libre. Ceci est une approximation. En réalité, en basse température, l'électron garde toujours la force d'attraction coulombienne du trou en restant dans la bande de valence. L'électron peut donc se lier à ce trou et former ce qu'on appelle un exciton. Ce dernier est semblable à un atome d'hydrogène capable de se mouvoir dans le cristal. Expérimentalement, il est très rare que l'on puisse détecter autre chose que le premier niveau de la série excitonique. La raie la plus intense et uniquement visible en PL correspond donc au niveau fondamental $n=1$.

Dans le cas des gap indirects, les énergies des recombinaisons des excitons libres E_{gx} sont différentes à celles des gap excitoniques $E_g - E_{x,n}$. Cette différence est due à l'énergie des phonons qui assistent la recombinaison radiative. Si cette raie est présente dans le spectre PL, elle est caractéristique d'un matériau très pur.

3. Recombinaisons de l'émission extrinsèque

A. Recombinaisons bandes - impuretés neutres :

On distingue deux types :

1. Transition D_{0h} d'énergie $h\nu = E_g - E_D$:

Trou de la BV (h) avec un donneur neutre (D_0).

2. Transition eA_0 d'énergie $h\nu = E_g - E_A$:

Electron de la BC (e) avec un accepteur neutre (A_0).

Les raies du PL des transitions eA_0 permettent une bonne évaluation des impuretés (Aluminium ou du Bore dans le SiC). Par contre, il est difficile d'extraire des informations précises sur les niveaux donneurs superficiels car les raies de transitions sont proches de celles des excitons liés. Cette différence de raies est due au fait que la masse effective des trous est plus grande que la masse effective des électrons et par conséquent, l'énergie d'ionisation des accepteurs est plus grande que celle des électrons.

B. Recombinaison donneur - accepteur

Il s'agit d'un électron du donneur neutre qui se recombine avec l'accepteur neutre. Le photon émis correspond à l'énergie :

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + e^2 (4\pi\epsilon R)^{-1} \quad (\text{II-4})$$

Le dernier terme correspond au champ coulombien créé par les deux atomes ionisés distants de R . Dans le cas de faible dopage (R est grand), les raies du PL se confondent à une énergie :

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) \quad (\text{II-5})$$

C. Recombinaison par excitons liés

Quand l'exciton est au voisinage de l'impureté, il est énergiquement favorable qu'il reste lié à cette impureté. On l'appelle exciton lié (Bound Exciton « BE »). Il peut donc renseigner sur la nature de l'impureté. Les différentes transitions possibles sont une liaison avec une impureté ionisée ($D+X$ ou $A-X$) et une liaison avec une impureté neutre D_{0X} ou A_{0X} . [2]

III. L'origine de photoluminescence dans des NC

Le grand intérêt manifesté dans la communauté scientifique autour du p-Si (engendré essentiellement par leurs propriétés luminescentes), a provoqué aussi un intense débat sur son origine avec un grand nombre de théories et modèles proposés à ce jour. En général, la luminescence retrouvée dans la plus part des nc-Si se caractérise par :

- Un spectre d'émission très larges (200~300 meV)
- Des temps de déclin de la luminescence très longs (μs à 300K, $\sim\text{ms}$ à très basse température) avec un caractère multi-exponentiel.
- L'existence de signatures de phonons TO et TA dans le spectre de photoluminescence résonante des ns-Si passivés à l'hydrogène.
- Un décalage énergétique entre l'absorption et l'émission (Stokes shift) pouvant aller jusqu'à $\sim 1\text{eV}$!
- Une perte d'intensité et une position énergétique de la photoluminescence située dans la gamme rouge – proche infrarouge après recuit sous oxygène.

Donc, un modèle acceptable devrait être capable d'expliquer toutes ces caractéristiques de façon convaincante. La plupart des modèles formulés peut être classés dans 6 groupes principaux (Confinement quantique, Silicium amorphe hydrogéné, Hydrures à la surface (Si-H_x), Siloxanes, Défauts dans le SiO_2 , Etats d'interface) [De la Torre. R. J ; 2003]. On va présenter brièvement le Confinement quantique et Etat d'interface qui nous intéresse. Pour les autres, ils sont écartés rapidement vue qu'ils ne peuvent pas expliquer les caractères de la Photoluminescence dans tous les matériaux.

1. Modèle de confinement quantique

Ce modèle a été proposé par L.T. Canham en 1990 pour expliquer la photoluminescence visible du p-Si. D'après ce modèle, la réduction de taille du réseau cristallin du silicium provoque un confinement quantique des porteurs et ce confinement augmente le gap énergétique en même temps qu'il peut briser la règle de sélection du vecteur d'onde k permettant ainsi des transitions optiques sans intervention de phonons normalement interdites dans le Si massif.

Lorsqu'un exciton est créé, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou qui le conforme, augmente l'énergie de celui-ci et la divise en quatre états dont un seul est optiquement actif. Si on considère en plus l'interaction d'échange de l'électron et du trou, chacun de ces 4 états se divisera suivant le spin en un état singulet et un état triplet à une énergie plus basse. Pour expliquer le caractère multi-exponentiel des temps de déclin de la PL, le modèle postule qu'une grande variété de nanocristaux de tailles et de formes différentes émettent à l'énergie particulière considérée. On considère deux temps de vie différents (singulet et triplet) suivant les états de l'exciton. Le temps de vie du singulet est de l'ordre μs et qui diminue avec la taille des nanocristaux, et le temps de vie de l'état triplet qui est de l'ordre ms. Ce dernier devrait être infini mais il devient faible grâce aux interactions spin-orbite des électrons qui mélangent une partie du caractère singulet sur le triplet. Par ailleurs, pour expliquer le comportement de PL en fonction de la température, ce modèle ne considère que l'absorption optique qui se présente de façon préférentielle dans l'état singulet plutôt que dans celui du triplet. Ainsi, à basse température l'énergie thermique des porteurs est très faible par rapport à l'énergie de séparation des états de l'exciton, les porteurs photogénérés dans l'état singulet se relaxeront vers l'état triplet en se recombinant avec un temps de vie plus long ($\sim\text{ms}$) ; Donc une intensité de PL plus faible. Au fur et à mesure que la température augmente, les porteurs vont se recombiner depuis l'état singulet et les intensités de luminescence des deux états deviennent comparables. Autour de 100K, la recombinaison se fera dans l'état singulet avec un maximum d'intensité et si la température continue à augmenter l'activation des centres de recombinaison non-radiatifs provoqueront une diminution de cette intensité.

Ce modèle a pu expliquer convenablement la plupart des caractéristiques de l'émission lumineuse des nc-Si telles que la largeur du spectre, les longs temps de recombinaison, le comportement de PL en fonction de température ainsi que l'existence de signature de phonon TO et TA dans le spectre PL résonant.

Par contre, il n'a pas pu expliquer l'énorme 'stockes shift' constaté ainsi que la position énergétique de PL quasi-indépendante de la taille des nanocristaux après recuit sous oxygène pour des diamètres de nc-Si inférieur à 3 nm. [De la Torre. R. J ; 2003]

2. Modèle des états d'interface

Ce modèle a été proposé par Koch et al en 1993. Pour expliquer une absence de dépendance entre la taille des nc-Si et l'énergie de PL constaté par divers groupes notamment sur des nc-Si oxydés. Ce modèle fait appel au modèle du confinement quantique en considérant que l'absorption se fait au cœur des nanocristallites, l'émission lumineuse se faisant alors à travers des défauts électroniques qui forment des états à l'interface des nc-Si et la matrice environnante. La différence avec le modèle des défauts dans le SiO₂ réside dans la supposition que les recombinaisons radiatives s'effectuent à travers des états liés aux nanocristaux et non à travers les défauts de la matrice de SiO₂. Il établit qu'à la surface des nanocristaux, les atomes de Si s'arrangent selon une structure locale qui provoque des variations dans la longueur et l'angle des liaisons Si-Si. Ces variations dépendent de la spécificité de la composition chimique locale. En 1993, Kanemitsu et al proposèrent un modèle plus complet, dans lequel participe le nanocristal, une couche de transition à l'interface et la matrice environnante de SiO₂.

L'absorption optique se fait à l'intérieur des nc-Si et les excitons formés vont ensuite migrer vers la couche d'interface nc-Si/SiO₂ par un processus thermique, c'est dans cet état localisé qu'aura lieu la recombinaison radiative. Si la taille du nanocristal est supérieure à un certain rayon critique l'exciton restera dans le nanocristal et la recombinaison se fait à l'intérieur de celui-ci. Et si la taille du nc-Si diminue au-delà de ce rayon critique, l'exciton sera confiné dans la région d'interface et la recombinaison radiative se fera avec une énergie inférieure au gap énergétique du nanocristal. Par ailleurs, d'après Kanemitsu l'exciton ne peut pas être localisé dans un défaut à l'intérieur des nc-Si car d'habitude ces défauts agissent comme centre de recombinaison non-radiatif et il serait d'ailleurs impossible d'expliquer le fort signal de PL à 300K.

Ce modèle a pu expliquer la plupart des observations expérimentales de la luminescence des nc-Si tels que le 'Stokes Shift', l'énergie de PL, le temps de déclin. Mais il est impossible d'expliquer l'observation des signatures des phonons du p-Si ou des nc-Si ainsi que l'adéquation entre les valeurs expérimentales et les prédictions théoriques de l'énergie de PL lorsque les nc-Si sont passivés avec de l'hydrogène. [De la Torre. R. J ; 2003]

3. Modèle du confinement quantique + états d'interface

Récemment, un nouveau modèle qui permet de concilier les deux modèles les plus acceptés. Il a été proposé par Wolkin et al en 1999. Ils ont tenté de concilier les deux théories les plus acceptées, à savoir celle du confinement quantique déjà présentée (QCE) et celle des états d'interface [Wolkin N.V; 1999]. Cette dernière se base sur le confinement quantique, en considérant que l'absorption de photons se fait au cœur des nanocristaux alors que l'émission se fait par l'intermédiaire de défauts situés à l'interface des nc-Si et de la matrice environnante. Dans ce cas, les liaisons pendantes entre le cristal et la matrice introduisent des niveaux pièges dans le gap. Les excitons peuvent être piégés au niveau de ces états localisés et vont alors se recombiner, via des processus radiatifs ou non, avec des énergies indépendantes de la taille des agrégats. Pour le cas étudié par Wolkin et al, (nc-Si dans le silicium poreux), la combinaison de ces deux modèles met en valeur l'importance de l'élément passivant à la surface des nc-Si.

Ainsi, pour une passivation de surface des nc-Si par l'hydrogène, la recombinaison radiative se fera via les excitons libres à l'intérieur des nanocristaux et l'énergie de photoluminescence correspondra au gap excitonique des îlots (modèle QCE). Par contre, lorsque les nanocristaux (< 3 nm) sont passivés avec de l'oxygène, l'électron est rapidement piégé (~ 100 picoseconde) dans les états localisés à la surface (liaisons Si=O) et la recombinaison radiative se fera à une énergie constante et inférieure au gap excitonique des îlots (modèle des états d'interface) [Wolkin N.V; 1999].

D'après Wolkin, ce modèle permettrait d'interpréter deux observations expérimentales très importantes et qui ne sont pas expliquées par les autres modèles telles que l'observation des signatures de phonon lors de la caractérisation par PL résonante sur les nc-Si passivés à l'hydrogène et leur absence sur les nc-Si oxydés ainsi que le comportement inhabituel en température de la PL. [De la Torre. R. J ; 2003]

4. Conclusion

Ce modèle « QCE + états d'interface » paraît le plus adéquat pour interpréter les propriétés de luminescence des nc-Si. Si nous considérons le nitrure de silicium comme matrice, il faut noter au préalable que ce matériau est complexe avec des propriétés qui évoluent selon la stœchiométrie. De nombreuses liaisons pendantes sont par ailleurs présentes dans la matrice amorphe.

Pour expliquer les phénomènes de luminescence, il faut donc également prendre en compte les défauts du matériau. Ceux-ci introduisent en effet des états d'énergie dans la

bande interdite, et peuvent donc intervenir dans les processus de recombinaisons radiatives. Néanmoins, nous pourrions les identifier puisque leur position énergétique est fixe par rapport au niveau du vide.

Certains auteurs attribuent les phénomènes de photoluminescence (PL) du SiN exclusivement à ces états-pièges. Ainsi, Deshpande et al. [S. Deshpandes ; 1995] ont obtenus trois pics par déconvolution de la bande PL mesurée (1.7 eV, 2.4 eV et 3 eV). Ils identifient le pic principal (2.4 eV) à la recombinaison radiative de porteurs avec la liaison pendante métastable de silicium alors que le pic à 3 eV est associé aux liaisons pendantes d'azote (Figure II-5 (1)). Ils attribuent finalement le troisième pic (1.7 eV) à des recombinaisons radiatives entre les deux types de défauts liés à l'azote (N_4^+ et N_2^0). D'autre part, à partir des calculs de la densité d'états électroniques du nitrure de silicium amorphe ($E_g = 5.3$ eV), Mo et al. [MO C; 1993] ont tenté de relier les transitions électroniques avec les pics de photoluminescence mesurés sur leur matériau (Figure II-5.a et b, respectivement). Si elles ne doivent pas être négligées, les transitions radiatives dues aux défauts ne suffisent pas pour expliquer les propriétés de photoluminescence du nitrure de silicium.

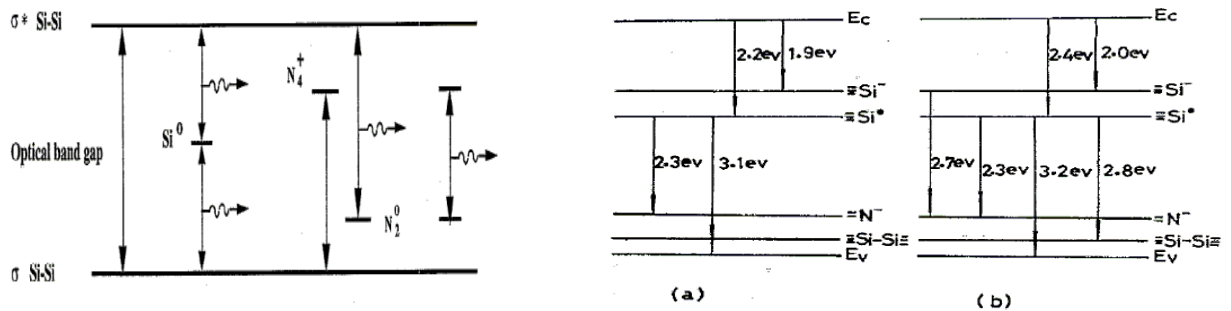


Figure II-5 : (1) Transitions électroniques intervenant dans la photoluminescence du SiN selon [S. Deshpandes ; 1995].

(2) Comparaison entre (a) les transitions électroniques calculées pour le SiN et (b) la position des pics de photoluminescence mesurés selon [MO C; 1993].

Lors de l'exploitation des résultats de photoluminescence, les défauts de la matrice de SiN devront donc être pris en compte. Mais les conclusions seront avant tout confrontées au modèle structural du SiN pour lequel le confinement quantique joue un rôle central. La matrice serait composée d'agrégats de silicium ($Si-Si_4$) et de Si_3N_4 ($Si-N_4$) de différentes tailles et certainement non libres de contraintes, entourés d'une matrice intermédiaire SiN_y . Cela entraînerait des fluctuations spatiales du gap à l'échelle

nanométrique. Lorsque la concentration en azote augmente, les nanostructures de silicium deviendraient alors assez petites pour qu'il y ait confinement quantique.

Ainsi, le fait de contrôler la taille des nanocristaux offre la perspective de maîtriser leur gap et donc leurs propriétés optiques. [J-F. Lelievre ; 2007]

IV. Autre phénomène de luminescence

1. La cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est le phénomène d'émission de lumière (dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge) par un échantillon soumis à un bombardement électronique. Dans le cas des semi-conducteurs, l'origine des photons provient de la recombinaison radiative des paires électron-trou générées lors de l'interaction électron-matière. L'analyse spatiale et spectrale de la CL permet de remonter à la nature des matériaux semi-conducteurs et des transitions mises en jeu ainsi qu'à la localisation des éventuels défauts et impuretés. La technique de CL utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) est complémentaire de la technique de microphotoluminescence dans le cadre de l'étude des nanostructures semi-conductrices réalisées couramment de nos jours.



Image II. 1 : dispositif de mesure de CL

2. La luminescence

La luminescence est définie comme une émission de lumière visible ou proche du visible par un corps. La source peut être une source électromagnétique, un bombardement par particule, une déformation mécanique, une réaction chimique ou la chaleur. La propriété qu'ont certaines substances de restituer sous forme de photons d'énergie $q=h\nu$ d'origine non thermique (c'est-à-dire que l'on ne considère pas l'incandescence comme un phénomène de luminescence) une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation de type divers. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moins élevé.

Il existe une multitude de processus d'excitation pour provoquer la luminescence. De plus à chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence (par exemple une excitation de type chimique donnera lieu à de la chimiluminescence ou de la bioluminescence alors qu'une excitation par échauffement sera caractérisée par de la thermoluminescence). [3]

❖ *La luminescence atomique et moléculaire*

➤ Atomes isolés et molécules isolées

L'excitation d'un atome isolé (notons qu'un gaz très raréfiés peut être considéré comme un ensemble d'atomes isolés) conduit à ce que tout le monde a déjà vu : c'est-à-dire un spectre de raies. Lors d'une excitation, l'atome n'absorbera que certaines fréquences du rayon incident correspondant aux transitions possibles de l'atome dû aux niveaux discrets d'énergie.

➤ Atomes ou molécules en interaction

Quand la pression d'un gaz (ou d'une vapeur) augmente, on assiste à des transferts de l'énergie d'excitation par collision. D'où apparition d'énergie cinétique et d'états métastables. Le retour à l'état fondamental se fait désormais avec une diminution du rendement de luminescence et un élargissement du spectre d'émission. Il apparaît ainsi un spectre de bandes. D'autre part, le retour à l'état fondamental peut parfois se faire sans émission de lumière (transitions non radiatives).

❖ *Luminescence cristalline*

La luminescence des corps cristallins est due à des centres d'émission (activateurs, luminogènes). Ces centres sont :

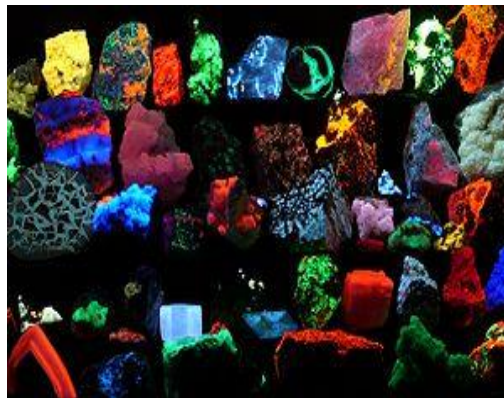
- ✓ Soit des imperfections physiques du réseau cristallin d'accueil (lacunes, atomes interstitiels, dislocations,...). On parlera de luminescence intrinsèque.
- ✓ Soit, le plus souvent, des imperfections chimiques (atomes d'impuretés) introduites dans le cristal pur en faible proportion (position interstitielle ou substitutionnelle). On parlera alors de luminescence extrinsèque.

Le mécanisme de luminescence cristalline s'explique souvent à l'aide d'un schéma de bandes d'énergie. Alors que dans le cristal parfait il n'y a pas de niveaux dans la bande interdite. La présence d'imperfection dans le cristal introduit des niveaux permis dans la bande interdite (BI) ou dans les bandes permises.

Les spectres de luminescence cristalline diffèrent des spectres atomiques, notamment par deux aspects fondamentaux. Premièrement on observe en général des bandes et non des raies. Deuxièmement les radiations émises sont décalées vers de grandes longueurs d'ondes par rapport aux radiations absorbées. Ces deux aspects sont dus à l'interaction entre le centre d'émission et le réseau cristallin. Il s'agit là de la théorie du champ cristallin [L. Badie, 2008]

3. Fluorescence

La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par diverses formes d'excitation autres que la chaleur où on parle parfois de « lumière froide ». Elle peut servir à caractériser un matériau. Une molécule fluorescente possède la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer rapidement sous forme



de lumière (La lumière désigne les ondes électromagnétiques visibles par l'œil humain, c'est-à-dire comprises dans des longueurs d'onde de 0,38 à 0,78 micron (380 nm à 780 nm). Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve alors dans un état électroniquement excité, généralement un état singulet, que l'on note S_1^* . Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières. L'une d'elles est l'émission d'un photon, c'est le phénomène de fluorescence. La longueur d'onde réémise par la molécule excitée peut être de même longueur d'onde ou de longueur d'onde plus grande. Le fait que la longueur d'onde d'émission soit plus grande provient du fait que, dans les milieux liquides en particulier, la molécule retourne à l'état fondamental à partir du niveau de vibration le plus bas de l'état excité (règle de Kasha's). Cette différence est appelée déplacement de Stokes. La loi de Stokes est essentielle pour la séparation et la détection de la lumière de fluorescence. Son principe est utilisé dans les microscopes confocaux à balayage laser. Le phénomène de fluorescence ne se limite pas à l'émission dans le spectre visible, mais concerne également l'émission de rayons X (fluorescence X). [5]

4. L'électroluminescence

L'électroluminescence (EL) est un phénomène optique et électrique durant lequel un matériau émet de la lumière en réponse à un courant électrique qui le traverse, ou à un fort champ électrique. Cela est à distinguer de l'émission de lumière en raison de la température (incandescence) ou de l'action des produits chimiques (chimiluminescence). [6]

V. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé lors des mesures de photoluminescence (PL) est présenté dans la figure II.6. Il comprend une source lumineuse de haute énergie (laser Argon ou lampe Hg) permettant de produire un faisceau lumineux, une lentille pour collecter le signal de photoluminescence et un monochromateur connecté à un détecteur lui-même relié à un ordinateur pour l'acquisition des données (intensité de PL en fonction de la longueur d'onde).

Le faisceau lumineux permet de pomper les électrons du matériau analysé de la bande de valence vers la bande de conduction. Ensuite l'échantillon va émettre des photons engendrés par la désexcitation des électrons de la bande de conduction à la bande de valence. Le monochromateur permet d'identifier l'énergie des photons émis qui sont comptabilisés après avoir été amplifiés et convertis en électrons par le photomultiplicateur. La dernière étape est l'acquisition de ces données sur un ordinateur permettant de représenter l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde.

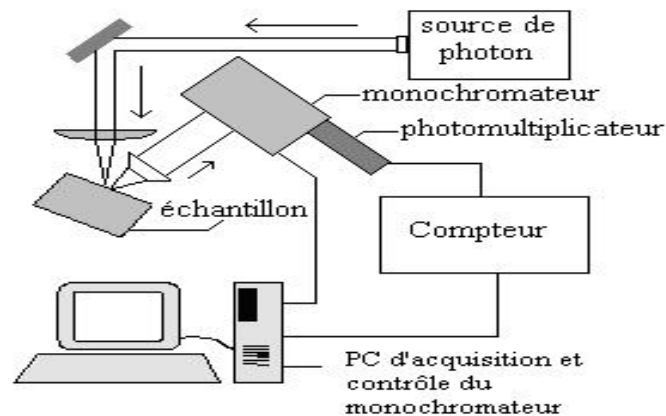


Figure II 6 : schéma représentant le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de photoluminescence [J.-F. Lelièvre, 2007]

Conclusion

Les cellules solaires de type troisième génération sont principalement basées sur l'ingénierie de bande interdite pour améliorer l'efficacité de conversion tout en maintenant des coûts bas. L'étude de la photoluminescence nous ramène à comprendre la luminescence des matériaux. Dans ce chapitre, on a présenté la photoluminescence dans les nanocristaux de silicium. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le phénomène de la photoluminescence expérimentale. Parmi ceux-ci nous citons le plus répandu et qui est le modèle du confinement quantique dans lequel on a pu expliquer la plupart des observations trouvées expérimentalement à l'origine de la photoluminescence « PL ».

La superposition du modèle confinement à celui des états d'interface, nous a permis d'expliquer la PL avec toutes les observations déjà constatées au paravant. Enfin, on peut dire que la PL ouvre une porte à l'amélioration des cellules solaires à basse de silicium.

Bibliographie

1. **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*, 7ème édition, DUNOD 1996.
2. **De La Torre Y Ramos Jorge**. *Etudes des propriétés optoélectronique de structure et de composants à base de nanostructures de Si*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon 2003.
3. **Jean-François Lelievre**. *Elaboration de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2007.
4. **L. Badie**. *Etude de matériaux amplificateurs à base de nanoparticules et réalisation d'un composant polymère pour les télécommunications optiques*. Thèse de doctorat 2008. Ecole Normale Supérieure de Cachan (ENSC).
5. **MO C., Zhang L., et al.** *Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids*. Journal of Applied Physics, 1993, vol. 73, n°10, pp. 5185-5188.
6. **N.V. Wolkin, Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., and Delerue C.** *Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen*. Physical Review Letters, 1999, vol. 82, n°1, pp. 197-200.
7. **Roch Espiau DE Lamaëstre**, *Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres*, thèse de doctorat (2005), Université de Paris XI.
8. **S. Carayon**, *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI*, thèse de doctorat (2005), Université de Grenoble I.
9. **S. Deshpande, Gulari E, et al.** *Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapour deposition*. Journal of Applied Physics, 1995, vol. 77, n°12, pp. 6534-6540.
10. **Y. Wang & N. Herron**, J. Phys. Chem. (1991) 95, 525-532.

Web graphie

- [1] « *LES NANOMATERIAUX, Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement* » ; Afsset, Juilletl 2006
- [2] « *Photoluminescence.doc* » avril 1999
- [3] « *Luminescence* » G.Monod-Herzen
- [4] "*Bio-chimi-luminescence: Principes et applications*" coordonné par D. CHAMPIAT et J.P LARPENT.
- [5] article de Wikipédia, l'encyclopédie libre. « Fluorescence »
- [6] article de Wikipédia, l'encyclopédie libre. « électroluminescence»

CHAPITRE III : Potentiel théorique des convertisseurs de photons

Introduction

La production des énergies reste toujours un des soucis de l'Homme. L'énergie photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables parmi les plus prometteuses pour avoir un monde propre et non pollué. Elle présente l'intérêt de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique et exploiter tout le spectre lumineux. Néanmoins, les photons de grande énergie (UV) ne sont pas tous convertis. Le défi est d'augmenter le rendement des cellules solaires, de la 3^{ème} génération, en minimisant les pertes et récupérer l'énergie dissipée. Le monde des nano nous ouvre les portes, pour répondre à nos besoins, en intégrant des nanocristaux de silicium (nc-Si) dans des matrices de nitrure de silicium (SiN) dans l'objectif d'améliorer la réponse spectrale.

I. Concepts photovoltaïques

Il y a deux solutions fondamentales pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques : augmenter le courant photogénéré ou accroître la tension aux bornes de la structure. Plusieurs approches ont été proposées pour exploiter les propriétés des nc-Si afin d'améliorer la conversion énergétique du spectre solaire [Conibeer G ; 2006]. Nous nous attacherons à étudier les concepts pouvant être appliqués aux cellules photovoltaïques en silicium, avec la perspective de dépasser le rendement théorique maximal.

Comme le SiN est largement utilisé en tant que couche antireflet des cellules solaires en silicium, une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs. Un tel objectif pourrait être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies. Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule.

Svrcek et al. [Svrcek V; 2004] ont mis en évidence un processus similaire à partir de nc-Si (silicium poreux). Néanmoins, il s'agit plutôt dans ce cas d'un décalage de longueur d'onde (down shifting) : un photon incident de grande énergie est transformé en un seul photon de longueur d'onde plus élevée (correspondant au gap des nc-Si), avec l'excès d'énergie perdu de façon non radiative. Même si ce concept n'est pas strictement de 3^{ème} génération (il ne permet pas de dépasser la limite de rendement théorique), il pourrait

tout de même être exploité dans le cas des cellules photovoltaïques en silicium. En effet, les photons « bleus » (grandes énergies) sont absorbés soit par la couche antireflet, soit au niveau de l'émetteur fortement recombinant. A l'inverse, les photons rouges (faibles énergies) pénètrent plus en profondeur dans la cellule. La conversion de photons bleus en photons rouges permettrait donc de générer des porteurs collectés plus efficacement par la structure.

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

Des concepts plus avancés font appel à une maîtrise précise de la densité et de la taille des nanoparticules. La couche de nitrure désirée devrait présenter une structure de nanocristaux ordonnée en trois dimensions (3D), suffisamment proches les uns des autres pour permettre un fort couplage électronique. Cela conduirait à la formation de minibandes analogues à celles obtenues pour des super-réseaux à une dimension (1D) [Nozik A.J ; 2001].

Cette structure a le potentiel de fournir une tension plus importante grâce à la collecte de porteurs chauds (générés par des photons de grandes énergies). Cela implique que ces particules soient collectées avant qu'elles ne perdent leur énergie par thermalisation. Le confinement quantique pourrait affecter notablement les cinétiques de relaxation des porteurs photogénérés. Les minibandes délocalisées du super-réseau à 3D seraient susceptibles de ralentir les temps de thermalisation des charges photogénérées et permettrait le transport et la collecte des porteurs chauds. Cela rendrait cette structure appropriée pour le développement de cellules à porteurs chauds (hot carrier cells), même si ce concept n'est encore qu'à l'état théorique.

II. Propriétés des nanomatériaux

Comme on a mentionné dans le premier chapitre, un nanomatériau est constitué de nano-objet dont la taille est de 1 à 100 nm qui présente des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. L'étude et l'utilisation de nanostructure connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent de caractères différents de l'échelle macroscopique. En

effet lorsque leur taille diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement. Ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm.

Les nanocristaux ont des propriétés physiques importantes :

1. Mécaniques : elles nous donnent un matériau superplastique qu'on peut le déformer facilement sans perdre ses qualités, permettent d'améliorer leur résistance sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations des contraintes.
2. Optiques : les nanoparticules ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques des matériaux. Dans notre cas, on s'intéresse à ces propriétés optiques.
3. Electriques : l'introduction des nanoparticules peut modifier la conductivité électrique de matériau considéré isolant.
4. Thermiques : l'ajout des nanoparticules peut modifier la conduction thermique des fluides caloporteurs. Un ajout de 0,2% en fraction volumique peut augmenter la conduction plus de 10%.
5. Magnétique : l'influence de dimension des domaines cristallins [1].

III. Silicium comme émetteur de lumière

1. Propriété de luminescence des nanostructures de silicium

Le silicium (Si) est un semiconducteur qui présente une configuration de bande d'énergie du type indirecte, ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncide pas dans l'espace k du vecteur d'onde (figure III-1). C'est ainsi que le mécanisme de luminescence implique toujours la participation d'un ou plusieurs phonons afin de respecter la conservation du vecteur d'onde provoquant ainsi un très faible rendement quantique ($\eta_i \sim 10^6$).

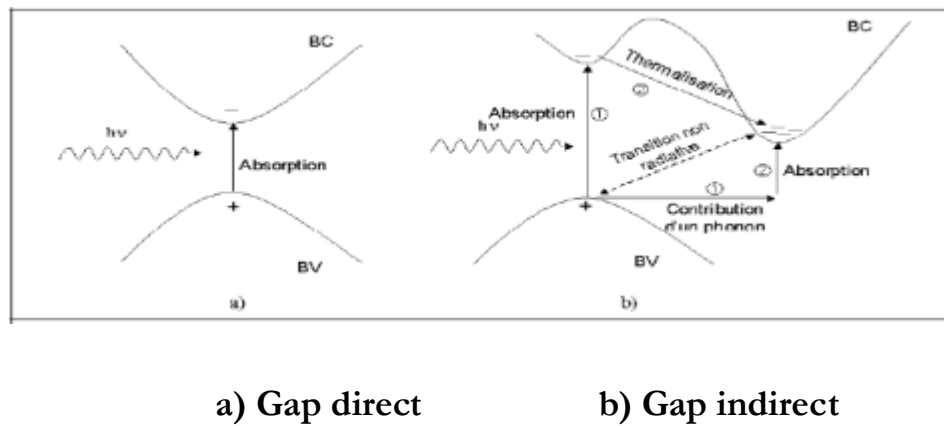


Figure III 1: Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur.

Les phonons qui participent au processus de recombinaison radiative dans le silicium sont : le phonon transversal optique (TO, $E_{TO}=56\text{meV}$), le photon transversal acoustique (TA, $E_{TA}= 18,7\text{meV}$) et le phonon longitudinal optique (LO, $E_{LO}= 53,5\text{meV}$). La participation de ces phonons rend le processus très improbable avec le temps de vie radiative caractérisé de l'ordre de la milliseconde à température ambiante. En comparant ces temps de recombinaison à ceux des processus non-radiatifs du type Auger (typiquement de l'ordre nanoseconde), il est évident que la majorité de paires e-h excités vont se recombiner d'une façon non-radiative menant ainsi au faible rendement quantique interne. On peut alors comprendre pourquoi le choix du Si massif pour l'obtention de source de lumière efficace pour les applications à l'optoélectronique n'a jamais été envisagé sérieusement.

En 1990, les perspectives autour de Si comme source lumineuse ont changé après que Canham découvrit qu'une forte émission photoluminescence (PL) dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de Si. La position énergétique de cette émission pouvait être déplacée sur pratiquement toute la gamme spectrale du visible par une simple modification des conditions d'anodisation et le rendement luminescence pouvait atteindre 10% dans le cas le plus favorable. Les différentes analyses ont démontré que la luminescence provenait de la couche formée par attaque chimique qui était constituée d'un réseau intercalé de colonnes de Si. Pour cela, le caractère cristallin du substrat et celui du pore sont conservés d'où en a eu le nom poreux. A l'échelle microscopique, le p-Si est constitué de petites cristallites de Si de forme très varié correspondant aux nanocristaux de Silicium. Dans le cas des nc-Si, la réduction des

dimensions de la structure cristalline du Si massif à l'échelle nanométrique va provoquer des modifications très significatives de leurs propriétés optoélectroniques. [De la Torre. R. J ; 2003]

2. Propriétés électroniques des nanostructures de silicium

Lorsque les dimensions du semi-conducteur sont réduites jusqu'à l'ordre de quelques nanomètres, la structure de bandes classique perd son sens : le modèle du réseau périodique de zones de Brillouin et la description des électrons dans le cristal à l'aide des fonctions de Bloch sont aux limites de leur validité.

Considérons le cas général d'un système confiné : une particule (un électron) se localise dans un puits de potentiel, entourée par des barrières de potentiel infinies. Les effets de confinement sont présents lorsque les dimensions de la nanostructure deviennent de l'ordre de la fonction d'onde de la particule. Des calculs montrent que lorsque le rayon du nc-Si s'approche des 5 nm, les effets d'un fort confinement quantique de porteurs commencent à apparaître [De la Torre. R. J ; 2003].

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

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 \quad (\text{III-1})$$

Où n est appelé nombre quantique, R est la largeur du puits et m^* est la masse effective de la particule (elle intègre l'influence du réseau cristallin périodique du semiconducteur).

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

L'équation (III-1) utilise les masses effectives moyennes normalement attribuées aux électrons et aux trous dans le silicium massif. Cela entraîne une surestimation de la largeur de bande interdite mais cette approche donne une idée approximative de l'évolution du gap en fonction de la taille

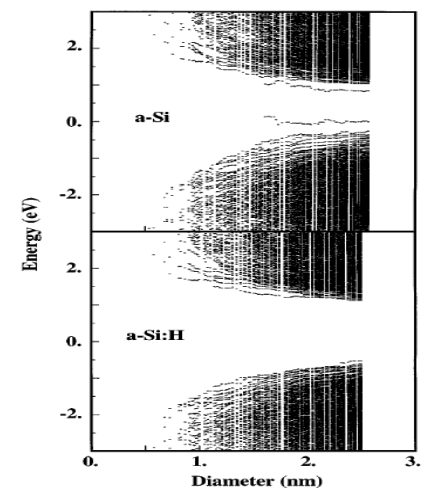


Figure III 2: Etats électroniques d'un cluster de silicium amorphe en fonction de son diamètre

des ns-Si [C. Busseret ; 1997]. Allan et al. [Allan G ; 1997] ont simulé, à l'aide des méthodes ETB (empirical « tight-binding » sp^3s^*), les structures électroniques de clusters de silicium amorphe (a-Si) et de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). [J-F. Lelievre ; 2007].

IV. Réponse spectrale

Afin de pouvoir distinguer d'une manière plus précise les phénomènes de recombinaison aux surfaces et dans le volume de la cellule photovoltaïque, nous procédons à une mesure de la réponse spectrale. Cette grandeur photovoltaïque caractéristique RS est définie par le rapport du courant de court-circuit collecté I_{cc} et de la puissance lumineuse incidente $\Phi(W)$. Toutefois, il est possible de déduire la notion du rendement quantique, après élimination des unités de la réponse spectrale. Ce rendement quantique donne la fraction des porteurs de charge contribuant au courant I_{cc} par rapport au nombre des photons incidents :

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} Rs(\lambda) \quad (III-2)$$

Avec h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide et q est la charge de l'électron.

En tenant compte des pertes par réflexion totale (RT), nous pouvons déterminer le nombre des photons interagissant avec le silicium, ce qui définit la notion du rendement quantique interne IQE :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1-R_T)} = \frac{1}{(1-R_T)} \frac{hc}{q\lambda} Rs(\lambda) \quad (III-3)$$

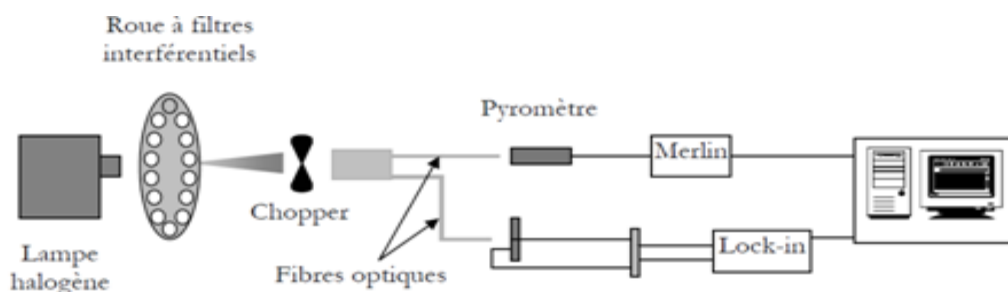


Figure III 3 : Montage expérimental de la mesure du rendement quantique (laboratoire PHASE, A. Zerga 2005).

La figure III-3 représente le montage expérimental de la mesure du rendement quantique réalisé au laboratoire PHASE. Dans ce montage, la lumière incidente de la lampe spectrale traverse une roue à filtres interférentiels qui permet d'obtenir un rayonnement quasi-monochromatique de 350 nm à 1200 nm. Ensuite, le rayonnement quasi-

monochromatique est haché à l'aide d'un modulateur fonctionnant à une fréquence synchronisée avec un amplificateur du type "Lock-in". Puis, il est séparé à part égale dans deux fibres optiques, une partie est transportée vers un pyromètre afin de déterminer la puissance lumineuse et l'autre partie est amenée vers la cellule à analyser. Le courant de court-circuit mesuré grâce au "Lock-in" est comparé à la puissance lumineuse déterminée par le pyromètre. L'unité de contrôle du pyromètre "Merlin" sert à piloter à la fois la fréquence du hacheur (chopper) et le pyromètre. Les valeurs de I_{cc} et de Φ sont stockées sur un micro-ordinateur, puis mises en rapport. Ainsi, elles donnent le rendement quantique externe "EQE". En utilisant le spectre de réflectivité mesuré auparavant par un spectrophotomètre UV/Vis/NIR, nous pouvons déterminer le rendement quantique interne "IQE". [A. Zerga ; 2009]

Le rendement quantique interne est la somme des contributions de l'émetteur (IQE_e), de la zone de charge d'espace (IQE_{zcc}) et de la base (IQE_b). La représentation graphique séparée pour chacune des contributions des différentes régions de la cellule photovoltaïque au rendement quantique interne montre la possibilité de séparer les origines des différentes pertes en fonction de la longueur d'onde (figure III.4).

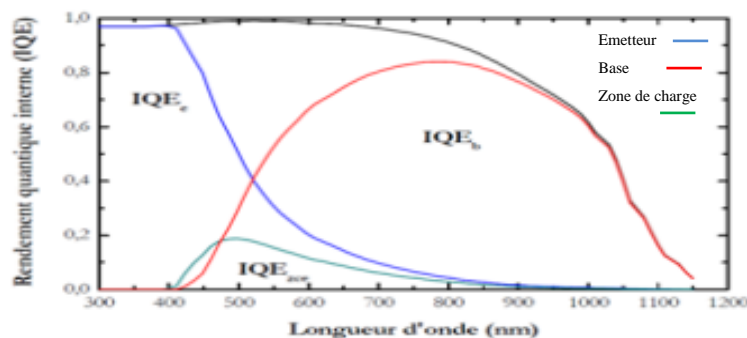


Figure III 4 : Exemple d'un rendement quantique interne avec les contributions de l'émetteur, de la zone de charge d'espace et de la base

V. Pertes UV & IR

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paire électron/trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium [Green M.A ; 1995]). Sous un éclairage de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium [Ricaud A ; 1997].

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation – Figure III-6). Sous un éclairage de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [Ricaud A ; 1997]. D'où on peut dire que les photons perdus dans la gamme UV « $\lambda < 400$ nm » et qui représentent 28% seront non absorbés par l'émetteur ou le substrat « première couche du substrat ». Notre étude se base sur la récupération de ces photons perdus afin d'améliorer la réponse spectrale « rendement de la cellule solaire ».

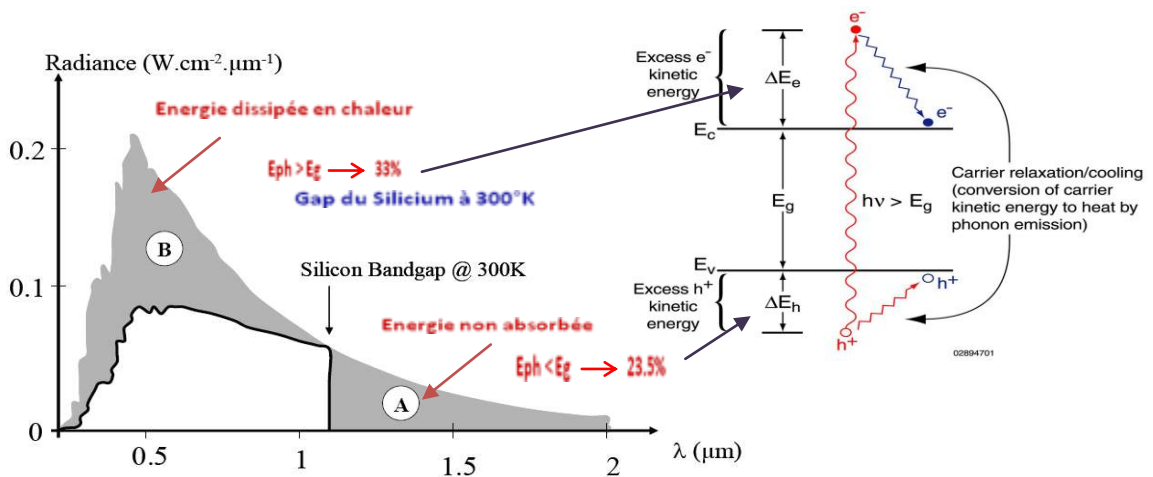


Figure III 5 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium.

1- Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. 2- Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons [Ricaud A ; 1997].

VI. Effet de confinement quantique des nc-Si incorporés dans des films de SiN

En raison de sa bande indirecte de 1,12 eV, le silicium est caractérisé comme ayant une très mauvaise efficacité en dehors du spectre visible. Les nanostructures de silicium, toutefois, qui montrent un effet de confinement quantique ont une amélioration du taux de recombinaison électron-trou radiative. Ces dernières années, beaucoup de recherches sur les nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice SiO_2 ont été réalisées en raison de leur potentiel pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques à base de silicium. Wolkin et al ont proposé que l'oxygène est lié à la capture d'un électron (ou même un exciton) par les doubles liaisons de silicium-oxygène et produit des niveaux localisés dans la bande de nanocristaux. Par conséquent, un effet de confinement quantique n'est pas observé dans les nc-Si, après exposition à l'air. Une matrice SiO_2 ne peut pas fournir un

état d'émission appropriée pour un effet de confinement quantique dans les cristallites de silicium de petite taille. Pour cette raison, l'objet de la présente étude était sur une matrice appropriée pour des nc-Si. Cette matrice est le SiN dans laquelle les nc-Si sont cultivés in-situ par la méthode PECVD. Typiquement, les nc-Si sont obtenus après un recuit thermique d'un SiO₂ riche en silicium à 1100°C. La méthode décrite permet un bon accord avec l'effet de confinement quantique à zéro-dimension en silicium cristallin en contrôlant la taille des cristaux, parce que cela fournit un état des émissions de bons petits nc-Si, quand une matrice de nitrure de silicium utilisée. La création des nc-Si par la méthode PECVD dans une matrice SiN sera avec une petite énergie « 370°C ».

En utilisant un microscope électronique à transmission, ils ont pu mesurer la photoluminescence des nc-Si confinés à l'intérieur de la matrice SiN avec des différentes tailles des nc-Si. Alors, ils ont constaté que si la taille d'une structure diminue, la bande du matériau augmente sous l'effet de confinement et on aura un décalage vers le bleu. En variant la taille des nc-Si, nous avons pu avoir les résultats du tableau 1. Dans ces derniers, on remarque clairement que l'énergie dissipée est émis vers le visible « 410-790 » avec un diamètre de nc-Si variant entre 2,8 et 6 nm. Alors en supposant une barrière infinie de potentiel, le déficit énergétique des nc-Si peut être exprimé par la relation suivante :

$$E(\text{eV}) = E_v + C / d^2 \quad (\text{III-4})$$

Avec E_v : énergie du volume ; C : paramètre de confinement ; d : diamètre des nc-Si.

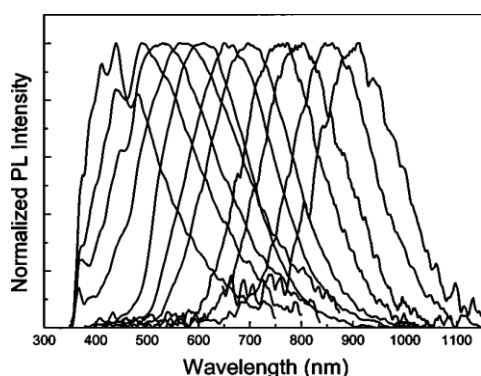


Figure III.6 : L'énergie de pointe PL de nc-Si en fonction de la taille des cristaux

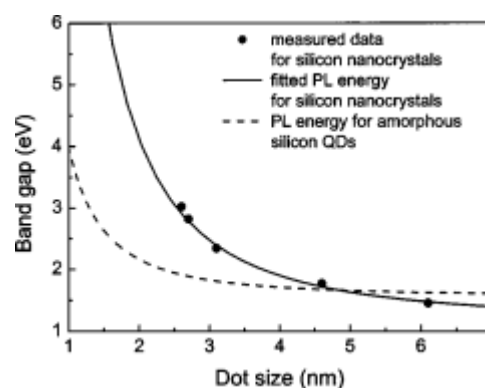


Figure III.7 : Spectre de la PL à température ambiante de nc-Si. La position de pointe peut être contrôlée par un réglage approprié de la taille des cristaux

Pour l'énergie de volume du silicium cristallin (1,1-1,2 eV), le paramètre de confinement est 11,8. Donc la relation sera : $E(\text{ev}) = 1,16 + 11,8 / d^2$.

D'où on obtient le tableau suivant :

La taille des nc « d » (nm)	L'énergie du gap « E » (ev)	Longueur d'onde « λ » (nm)
1	15,79	78
2	4,82	260
2,8	3,03	410
3	2,79	450
4	2,07	597
5	1,71	727
6	1,57	790
7	1,46	850
8	1,43	922
9	1,34	925
10	1,31	950
20	1,20	1036
30	1,18	1054
40	1,17	1060
50	1,17	1063
60	1,16	1065
70	1,16	1066
80	1,16	1067
90	1,16	1067
100	1,16	1067

Tableau 1 : variation de l'énergie de gap en fonction de la taille des nc-Si

Finalement, les nc-Si confinés à l'intérieur de la matrice SiN par PECVD montrent que la bande interdite peut être contrôlée de 1,38 eV jusqu'à 3,02eV en diminuant la taille des nc-Si de 8 à 2,8 nm. Démontrant le potentiel viable pour la fabrication des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium en confinant des nc-Si dans des matrices appropriées (SiN).

VII. Résultats & Discussions

1. Aperçu du logiciel PC1D :

Le logiciel de simulation numérique des cellules solaires PC1D a une réputation internationale. Ce dernier est un logiciel de simulation électrique commercialisé et qui résoud les équations unidimensionnelles décrivant le transport des électrons et des trous dans les dispositifs à semiconducteurs cristallins. Il est plus particulièrement conçu pour la simulation des dispositifs photovoltaïques.

PC1D a été développé à l'université « New South Wales de Sydney » en Australie. Il permet de simuler n'importe quelle structure photovoltaïque, selon les matériaux disponibles en fichier data, en jouant sur les paramètres variables (largeur, surface, dopage, ect...). Les résultats de la simulation sont très proches des résultats expérimentaux, donc on gagnera du temps et de l'argent.

Les résultats que nous pouvons visualiser en utilisant le fichier d'excitation « One-Sun.exc » sont : (La valeur du courant de court-circuit ; la valeur de la tension en circuit ouvert ; la valeur de la puissance maximal) et ceux obtenue avec le fichier « Scan-qe.exc » : (La valeur de courant de court-circuit ; la valeur de la puissance maximale).

2. Simulation d'une cellule photovoltaïque à base de Si

Plusieurs chercheurs ont exploité ce domaine en introduisant des nc-Si confinés dans des matrices SiO_2 . En novembre 2010, L. Pavesi a déposé des nc-Si sur une couche de SiO_2 riche en Silicium par la méthode PECVD, avec un ratio égal à 15 des flux de gaz entre les N_2O et SiH_4 . La croissance des nc-Si a été créée après un recuit thermique à 900°C pour 30 min sous une atmosphère N_2 . Il a obtenu une amélioration de 14% du rendement quantique interne IQE intégrée sur l'intervalle des longueurs d'onde allant de 380 à 740 nm. En utilisant un simulateur solaire, sous les conditions standards AM1.5G, il a mesuré le rendement de conversion des cellules.

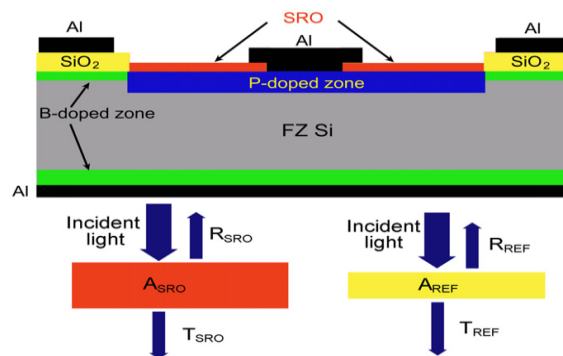


Image III. 1. Coupe d'une cellule solaire à base de silicium étudiée par Pavesi en 2010. Les notations SRO et ref 'signifient silicon rich oxyde' et 'reference'

Le but de cette simulation est de voir le gain optique maximal qu'on peut avoir théoriquement, en convertissant les rayons UV aux rayons visibles et aux rayons proches IR. Pour cela, nous avons effectué une simulation d'une cellule solaire conventionnelle avec le PC1D où nous avons calculé les surfaces de chaque gamme de longueur d'onde (UV, Visible, IR). Le but principal de cette simulation consiste à voir l'apport énergétique des rayons UV qui sont convertis en rayons visibles et en proche IR. D'une autre manière on cherche à savoir quel sera le gain optique maximal si les rayons solaires (UV) sont convertis totalement.

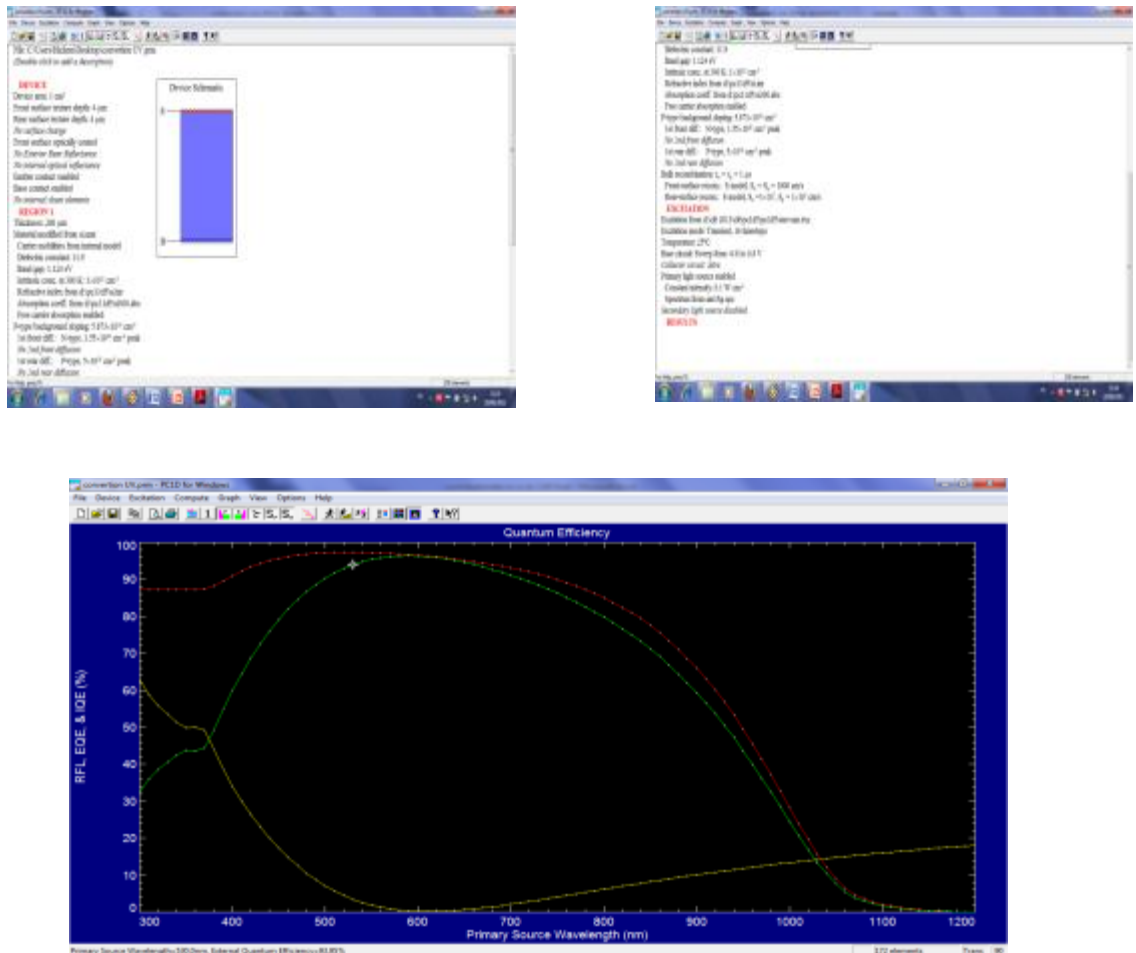


Figure III-2 : fenêtres du logiciel PC1D

3. Estimation du gain optique

➤ Calcul des rayons ultraviolets (UV)

Dans ce cas, nous allons calculer l'aire du rendement quantique externe qui représente physiquement le nombre de porteurs collectés. Si nous considérons une réflectivité non nulle ($R \neq 0$), nous obtenons l'aire suivant : $Area1 = 52212,36$.

Le graphe III-3(a) représente le rendement Quantique Externe (EQE) d'une cellule solaire conventionnelle. Par ailleurs, le graphe III-3(b) illustre EQE d'une cellule solaire ayant converti des photons bleus en photons visibles.

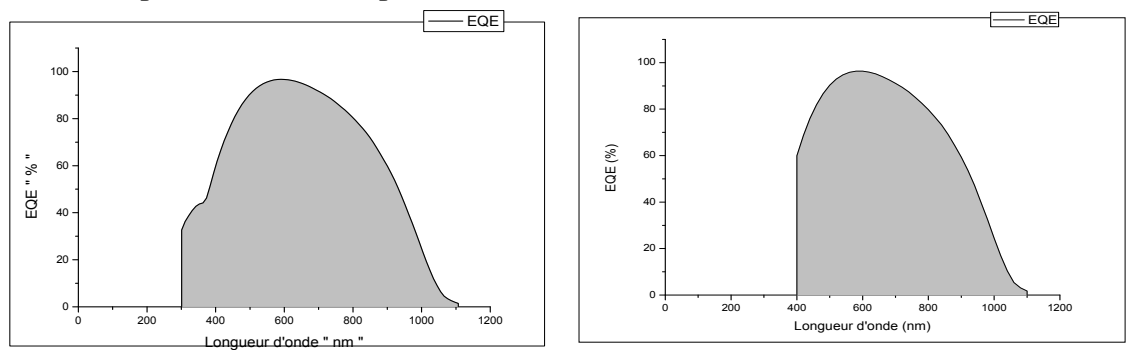


Figure III-3(a) : EQE d'une cellule conventionnelle

Figure III-3(b) : EQE d'une cellule ayant convertie les photons bleus en photons visibles

Le graphe III-3(b) représente l'aire EQE pour une gamme de longueur d'onde allant de 400nm à 1107nm).: Cette aire est de $Area2 = 47841,00$

La différence des deux aires est la surface de l'absorption des rayons UV.

$$Area1 - Area2 = 52212,36 - 47841,00$$

$$Area \text{ « UV »} = 4371,36 \text{ (pour UV)}$$

D'où, on peut déduire en pourcentage la contribution des rayons UV convertis par la division de la surface globale sur la surface des UV :

$$\eta = \frac{4371,36}{52212,36} = 0,0837$$

$$\eta = 8,37\%$$

Donc le gain optique maximal qu'on peut avoir avec les rayons UV convertis en visible est au plus de 8.37%.

➤ **Calcul des rayons le Visible**

Dans le deuxième cas, nous avons calculé l'aire de EQE correspondant aux rayons Visibles (400 – 800 nm). Dans ce cas, l'aire déterminée est estimée à:

$$Area = 35278,49$$

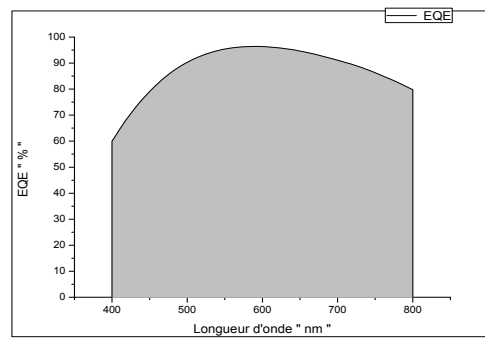


Figure III-4 : EQE en fonction de la longueur d'onde

Si nous ajoutons l'aire des photons UV (300-400) nm qui est : $Area (UV) = 4371,36$.

On obtient :

$$Area (Vis+UV) = 39649,85$$

Donc si on peut récupérer l'énergie associée aux rayons UV perdue en les convertissant en aux rayons visibles, nous obtenons une aire de : 39649,85

D'où, on peut déduire la contribution des rayons UV en pourcentage par la division de la surface globale par la surface des rayons visibles :

$$\eta = \frac{39649,85}{35278,49} = 1,124$$

$$\eta = 112,4\%$$

Donc, si on récupère tous les photons de la gamme UV (300-400nm), on aura un gain optique maximal de 12,4% UV des Visibles.

➤ **Calcul des rayons Infrarouge (IR)**

Dans ce dernier cas, nous avons calculé l'intégrale ou l'aire de EQE des rayons Infra Rouge IR (800 – 1200 nm). En intégrant le rendement quantique externe de 800nm à 1107 nm, on obtient la valeur suivante : $Area = 12340,82$

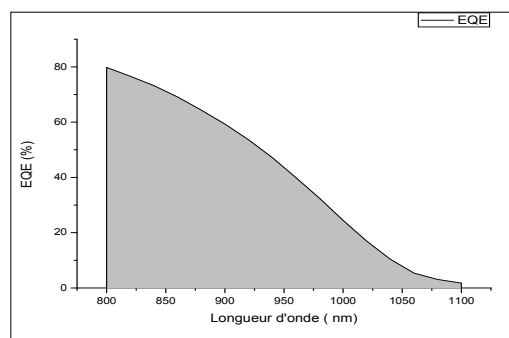


Figure III-5 : EQE en fonction de la longueur d'onde en nm.

En ajoutant la contribution des UV et qui est estimée à: Area (UV) = 4371,36. On obtient :

$$\text{Area « IR »} = 16712,18$$

Donc en récupérant les rayons UV perdus dans le cas des cellules conventionnelles en les convertissant en proche Infra-Rouge (NIR), on aura une aire de : 16712,18

On peut déduire la contribution en pourcentage des rayons UV par la division des aires :

$$\eta = \frac{16712,18}{12340,82} = 1,35$$

$$\boxed{\eta = 135\%}$$

Donc, en récupérant tous les photons de la gamme UV (300-400nm), on peut avoir un gain optique maximal de 35%.

➤ **Discussion des résultats**

On peut avoir un gain optique maximal des rayons UV convertis en rayons visibles ou en rayons IR en calculant le rapport de l'aire avant et après comme il est mentionné dans la relation suivante :

$$\boxed{G_{uv} = \frac{\text{aire avant conversion}}{\text{aire après conversion}}}$$

Pour cela, nous avons trois cas possibles:

1. Les rayons UV sont convertis en rayons visibles et en rayons IR (avec 1,12 pour visible et 1,35 pour IR) :

$$G_{uv} = \frac{35278,49 \times 1,12 + 12340,82 \times 1,35}{39649,85 + 16712,18}$$

$$G_{uv} = \frac{56172}{56362,03}$$

$$\boxed{G_{uv} = 99,6\%}$$

2. Les rayons UV sont divisés en 2 parties : 50% sont convertis en rayons visibles et 50% en rayons IR :

$$G_{uv} = \frac{35278,49 \times 0,56 + 12340,82 \times 0,67}{39649,85 + 16712,18}$$

$$G_{uv} = \frac{21872,66 + 8268,38}{56362,03}$$

$$G_{uv} = 49,7 \% \cong 50\%$$

3. Dans ce dernier cas, les UV ne seront convertis qu'en rayons visibles:

$$G_{uv} = \frac{35278,49 \times 1,12}{39649,85 + 12340,82}$$

$$G_{uv} = \frac{39511,9}{51990,67}$$

$$G_{uv} = 75,9\% \cong 76\%$$

Enfin, si on convertit tous les photons d'UV en photons visibles et en photons NIR on pourra atteindre un gain optique maximal (28% des photons UV perdus).

Dans notre cas, nous avons obtenu la valeur maximale de la réponse spectrale en convertissant tous les UV perdus (28%). Donc, si nous formons des nc-Si capables d'être confinés dans des couches SiN, on peut récupérer les photons bleus perdus dans l'émetteur.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré théoriquement qu'il est possible d'atteindre un rendement estimable des cellules solaires conventionnelles en introduisant des nc-Si à l'intérieur des couches antireflets (CAR). Nous estimons maximiser le gain optique théorique pour avoir un rapport bénéfique entre le rendement de conversion et le coût de cellule. La contribution des nanocristaux au sein de la matrice SiN ouvre une grande piste de recherche intéressante pour le développement de la 3^{ème} génération de cellules photovoltaïques à haut rendement. En effet, l'introduction de nc-Si dans la matrice SiN permet de convertir les photons bleus de grande énergie aux photons rouges de petite énergie et grande longueur d'onde. Ces derniers seront absorbés par le substrat et donneront un rendement remarquable, où on peut récupérer les 28% UV perdus. La récupération des UV (photons bleus) de grande énergie peut améliorer la réponse spectrale des cellules solaires. Dans ce cas-là, la maîtrise de la photoluminescence donne un grand essor aux cellules solaires.

Bibliographie

1. **Abdelatif. Zerga**, « Modélisation, Simulation et Caractérisation des Cellules Solaires au silicium » Synthèse des travaux de recherche de l'habilitation universitaire présentée à l'Université de Tlemcen (2009).
2. **Abdelatif. Zerga**, « Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD" » Thèse de doctorat. Université de Tlemcen (2005).
3. **A.J. Nozik**, *Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots*. Annual Review of Physical Chemistry, 2001, vol. 52, pp. 193-231.
4. **Alain. Ricaud**, *Photopiles solaires*. Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997, 332 p.
5. **C. Busseret**, *Etudes optiques et électriques des propriétés électroniques de nano-cristaux de silicium pour composants mono-électroniques*. Thèse EEA. Lyon: LPM – INSA de Lyon, 1997.
6. **De La Torre Y Ramos Jorge**. *Etudes des propriétés optoélectronique de structure et de composants à base de nanostructures de Si*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon 2003.
7. **G. Allan, C. Delerue and Lannoo M**, *Electronic Structure of Amorphous Silicon Nanoclusters*. Physical Review Letters, 1997, vol. 78, n°16, p. 3164.
8. **G. Conibeer et al**, *Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells*. Thin Solid Films, 2006, vol. 511-512, pp. 654-662.
9. **Jean-François Lelievre**. *Elaboration de $\text{SiN}_x:\text{H}$ par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2007.
10. **Kim et al**, *Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films / Appl. Phys. Lett Vol 85, N°22, November 2004*.
11. **M.A. Green**, *Silicon Solar Cells. Advanced Principles and Practice*. Sydney, Australia. Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 1995, 366 p.
12. **V. Svrcek. A. Slaoui and J.C Muller**, *Silicon nanocrystals as light converter for solar cells*. Thin Solid Films, 2004, vol. 451-452, pp. 384-388.

Web graphie

- [1] « LES NANOMATERIAUX, Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement » ; Afsset, Juillet 2006

CHAPITRE IV : Cas des nc-Si imbriqués dans des couches SiN « Application aux cellules solaires conventionnelles »

Introduction

Plusieurs approches ont été proposées pour exploiter les propriétés des nc-Si afin d'améliorer la conversion énergétique du spectre solaire. Nous nous attacherons à étudier les concepts pouvant être appliqués aux cellules photovoltaïques en silicium. Comme le SiN est largement utilisé en tant que couche antireflet des cellules solaires en silicium, une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs. Un tel objectif pourrait être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies. Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule. La conversion de photons bleus en photons rouges permettrait donc de générer des porteurs collectés plus efficacement par la structure. Une cellule photovoltaïque pourra ainsi produire un courant plus important si un tel processus fonctionne au niveau de la couche antireflet.

I. Différentes méthodes de Dépôt chimique

1- Dépôt chimique à vapeur (CVD)

Le procédé CVD est basé sur l'élaboration d'un matériau sous forme de couche mince sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres), à partir de composés volatils [S. Dagdag ; 2007, M.M. Şovar ; 2006] dans un milieu activé par la chaleur, la lumière ou le plasma [A. Brevet ; 2006]. Les réactifs gazeux contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation d'une couche [S. Dagdag ; 2007].

Les précurseurs gazeux nécessaires à la réaction chimique pour former la couche peuvent être dilués dans des gaz vecteurs neutres, de manière à accélérer la diffusion des espèces chimiques et de faciliter le transport d'énergie [J-F. Lelievre ; 2007], et de limiter l'oxydation de dépôt à cause des vapeurs d'eau et de CO₂ toujours présentes en très faibles quantités [S. Dagdag ; 2007].

Les dépôts sont effectués dans un dispositif constitué de trois éléments essentiels :

- un système d'apport du précurseur sous forme gazeuse.
- un réacteur chimique.

- un système d'évacuation des gaz.

Il n'existe pas de dispositif CVD universel, chacun dépend du matériau élaboré, de la géométrie du substrat et de son domaine d'utilisation (figure IV.1) [M.M. Şovar ; 2006].

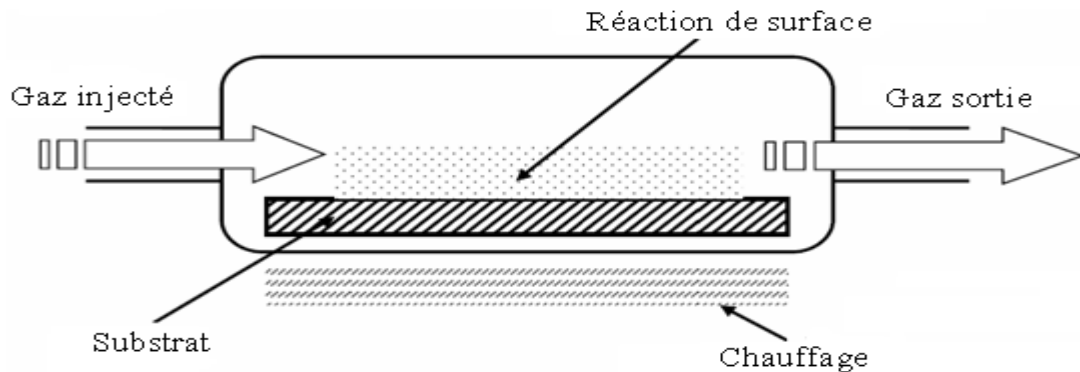


Figure IV 1 : Le réacteur standard de la CVD [B. Haj Ibrahim ; 2007].

On peut distinguer plusieurs types des procédés CVD suivant leur type d'énergie utilisée pour activer les milieux gazeux. Les plus couramment utilisés sont les suivants : « Procède thermique "CLASSIQUE" (CVD), PECVD, LPCVD, APCVD,...). Dans notre travail, on se base sur le dépôt chimique assisté par plasma (PECVD).

2- Dépôt chimique assisté par Plasma « PECVD »

La PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition, est une technique de dépôt assistée par un plasma constituée de plusieurs éléments comme les électrons, les ions, les neutres et les radicaux. Ces constituants fournissent l'énergie nécessaire à l'activation du procédé. La température des électrons est largement supérieure à la température globale du milieu réactif et elle reste proche de la température ambiante. Dans cette technique, on utilise des décharges continues, radiofréquence ou micro-onde. Les gammes de pression utilisées vont du mTorr à la pression atmosphérique [I. Enache ; 2007]. Ce procédé consiste à faire passer les vapeurs du gaz réactifs à l'aide d'un gaz porteur (Ar, He, N₂,...) à proximité des substrats. La décomposition des gaz réactifs, initiée par la réaction chimique, se produit principalement dans le plasma et donne le dépôt du solide désiré sur le substrat [T. steiner ; 2004, G.S. May ; 2004].

Il existe fondamentalement deux types de réacteurs PECVD (Figure IV-2). Dans la première configuration, l'échantillon est directement en contact avec le plasma : c'est le réacteur de type direct – le plus répandu dans l'industrie. Dans le deuxième type de réacteur, l'excitation des espèces gazeuses par le plasma se produit en amont de la chambre de dépôt : c'est le réacteur de type remote ou en post-décharge

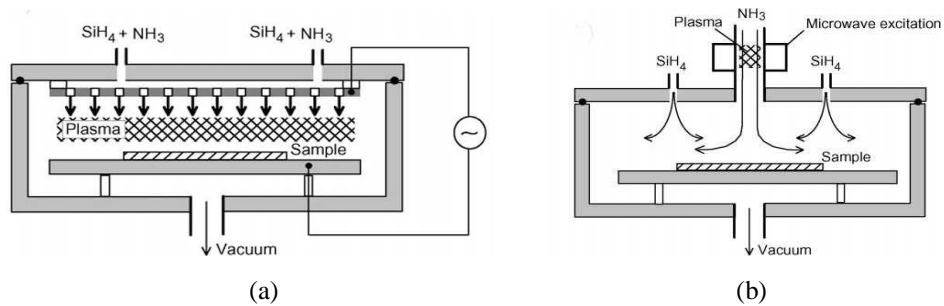


Figure IV 2 : (a) Réacteur PECVD de type direct et (b) réacteur PECVD de type remote

L'ionisation des gaz réactifs se fait au départ à travers la collision entre les électrons issus du champ magnétique appliqué entre les électrodes et les molécules des gaz réactifs injectés dans la chambre du réacteur. De nouveaux électrons énergétiques sont alors créés et le phénomène d'avalanche prend sa place [T. Steiner ; 2004]. L'absorption des radicaux issus du plasma se fait alors à la surface du substrat posé sur l'électrode inférieure du réacteur qui est maintenue à basse température (entre 100 et 400°C). Ainsi, les films issus des dépôts par le procédé PECVD sont généralement amorphes. Enfin, les réactifs volatils issus de la décomposition des gaz réactifs dans le plasma sont évacués au moyen d'un système de pompage hors de la chambre [M. Saadaoui; 2005].

L'avantage majeur de cette technique est de permettre d'élaboration des films à faible température (en général inférieur à 300°C). Les autres avantages de cette technique sont :

- Une vitesse de dépôt rapide [I. Enache ; 2007].
- Permet de limiter le budget thermique
- Permet de garantir les propriétés optiques et passivantes de qualité [J-F. Lelievre ; 2007].

Les inconvénients de cette méthode sont :

- Le risque de contamination chimique [M.G. Hussein ; 2007].
- La difficulté de produire des films de très bonne qualité (peu dense).
- Le bombardement ionique, dans certains cas, peut endommager le substrat ou créer des défauts dans les couches.
- La complexité des phénomènes mis en jeu qui rend la compréhension et donc la maîtrise du procédé délicate.
- L'utilisation, dans la plupart des cas, d'un vide plus ou moins poussé [I. Enache ; 2007].

II. Intérêt du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium est un matériau largement développé dans le domaine de la microélectronique, où il a été employé pour diverses applications comme isolant pour des transistors à films minces ou comme couche de passivation. Sa bande interdite importante ainsi que son fort indice de réfraction lui confèrent des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Ainsi, de nombreux travaux ont déjà porté sur la mise au point de guides d'ondes et de composants optiques à base de nitrure de silicium. Par ailleurs, le dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné par PECVD basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour diminuer les pertes optiques (comme couche antireflet) et pour améliorer la passivation des cellules solaires [S .Jeanno ; 2006].

Il est important de connaître profondément la structure et la composition chimique du nitrure de silicium hydrogéné de manière à comprendre et exploiter au mieux les propriétés optoélectroniques et passivantes de ce matériau. Nous citerons principalement en se basant sur les résultats issus des nombreuses études, les caractéristiques physico-chimiques et optiques du SiN. Pour cela, il convient d'abord d'introduire le nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 ainsi que les principaux résultats issus des nombreuses études concernant sa variante hydrogénée non stœchiométrique $\text{SiN}_x\text{:H}$.

1- Le nitrure de silicium cristallisé Si_3N_4 et sa variante hydrogénée

$\text{SiN}_x\text{:H}$

Le nitrure de silicium Si_3N_4 est un matériau covalent qui a des propriétés intéressantes, comme une large bande interdite, une température de fusion importante (1900°C), une grande résistance mécanique. Sous sa forme cristalline, il est ainsi utilisé dans la fabrication d'outils de découpe ou de turbines. Il est également largement développé sous sa forme amorphe dans le domaine de la microélectronique, où il est employé pour diverses applications (couche de protection, de passivation, isolant pour des transistors à films minces...). Son grand gap ainsi que son indice de réfraction ($n \sim 2$) lui confèrent, de plus, des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Les technologies traditionnellement employées utilisent des procédés hautes températures de manière à développer des couches les plus denses et pures possibles. Cependant, le dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) par PECVD basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour la passivation des défauts électriquement actifs

des cellules photovoltaïques, où l'hydrogène confiné dans ces couches joue un rôle important [J-F. Lelievre ; 2007].

Les propriétés optoélectroniques du SiN dépendent en grande partie des défauts du matériau, c'est-à-dire les liaisons $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-H}$ et $=\text{N-H}$ ainsi que des liaisons pendantes amphotériques $\equiv\text{Si}^\circ$ et $=\text{N}^\circ$. Robertson et Powell [J.Robertson ; 1983] ont proposé un modèle, largement repris, décrivant la densité d'états au niveau du gap du $\text{SiN}_x\text{:H}$ stœchiométrique.

2- Gap optique du $\text{SiN}_x\text{:H}$

Le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ permet de calculer le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à partir de l'équation (IV-1). Le gap optique E_g peut alors être déterminé grâce à la relation de Tauc [Abeles F ; 1972] :

$$(\alpha E)^{1/2} = B(E - E_g) \quad (\text{IV-1})$$

Où E représente l'énergie des photons et B est une constante.

Le gap optique E_g est une mesure globale des phénomènes d'absorption au sein de la couche de SiN. Il intègre donc au niveau macroscopique les contributions des différentes régions de la matrice et permet de caractériser les liaisons à l'origine de l'absorption. Il est en général compris entre 1.5 eV lorsque la couche ne contient pas d'azote (a-Si) et des valeurs supérieures à 4.5 eV lorsque la stœchiométrie ($x = [\text{N}]/[\text{Si}] = 1.33$) est atteinte. La bande interdite du $\text{SiN}_x\text{:H}$ stœchiométrique est souvent considérée, pour la CVD thermique, égale à 5.3 eV [Aberle A.G ; 2001] ou 4.6 eV [Robertson J ; 1995]. L'oxynitride de silicium fait référence aux céramiques $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ses principales applications restent la microélectronique en tant qu'oxyde de grille pour les transistors en silicium, et surtout pour les guides optiques [XU Y-N ; 1995]. Le cristal de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ peut être considéré comme une phase intermédiaire entre Si_3N_4 et SiO_2 (figure IV .3). La cellule unitaire orthorhombique contient 4 unités $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ telles que les plans $[\text{Si}_2\text{N}_2]$ n sont liés ensemble orthogonalement par un atome d'oxygène, tandis que les atomes de silicium restent dans une configuration tétraédrique d'unité O-Si-N₃. Les unités tétraédriques de base sont donc SiN_4 pour le Si_3N_4 , SiON_3 pour $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et finalement SiO_4 pour SiO_2 [J. Dupuis ; 2009].

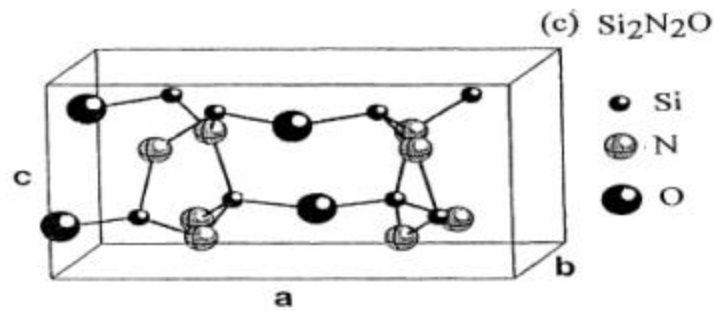


Figure IV 3 : Structure cristalline de la configuration du Si_2N_2O [J. Dupuis ; 2009].

III. Technique de dépôt des nanocristaux

1- Confinement des nanocristaux

Les perspectives autour de silicium comme source lumineuse ont drastiquement changée en 1990 après que Canham découvrit qu'une émission photoluminescence (PL) intense dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de Si. Dans les nc-Si, la réduction des dimensions de la structure du silicium massif à l'échelle nanométrique va provoquer des modifications très significatives de leurs propriétés optoélectroniques. Afin de comprendre ces effets, il est utile de rappeler quelques concepts de la mécanique quantique de système confinés.

De manière générale, un système confiné est celui dans lequel une particule (un électron) se localise dans un puits de potentiel, entourée par des barrières de potentiel infinies. Les effets de confinement seront présents lorsque la dimension du confinement sera de l'ordre de l'extension spatiale de la fonction d'onde de la particule. Dans un système confiné, l'énergie des états électroniques augmente avec l'état de confinement. Le résultat est donc une discrétisation de l'énergie formant ainsi les niveaux d'énergie du système représentés par l'expression suivante :

$$E_n = \frac{(n^2 \pi^2 \hbar^2)}{2mR^2} \quad (IV-2)$$

où m : la masse de la particule et R : largeur du puits

Dans un nanocristal de semiconducteur, les effets de confinement (un élargissement de la largeur de bande interdite et augmentation dans la probabilité des transitions radiatives), deviennent significatifs lorsque la magnitude du rayon de Borh (a_b) de l'exciton(e, h) et celle du rayon du nanocristal (R) deviennent comparable.

La relation entre ces deux grandeurs nous permet de distinguer trois régimes de confinement : le régime de faible confinement qui apparaît lorsque $R \gg a_e, a_h$; le régime de

confinement modéré qui se présente lorsque $a_h < R < a_e$ et finalement le régime de fort confinement qui apparaît lorsque $R \ll a_h$ a_e .

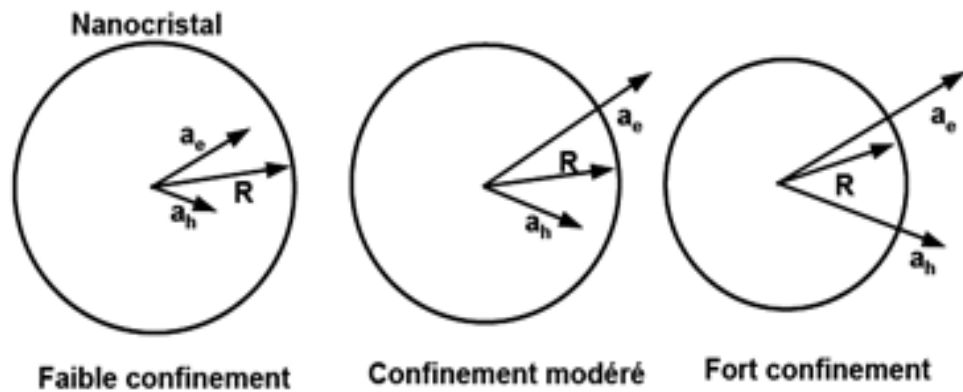


Figure IV 4 : Les 3 régimes de confinement possibles pour un nanocristal

Dans le cas de silicium, J.B. Xia et A.D. Yoffe ont calculé les valeurs du rayon de Bohr de l'électron ($a_e = 3.19\text{nm}$), du trou ($a_h = 2.11\text{nm}$) et de l'exciton ($a_b = 5.3\text{nm}$). Ainsi, on constate que lorsque le rayon du nc-Si s'approche de 5nm les effets d'un fort confinement quantique de porteurs commenceront à apparaître. [De la Torre. R. J ; 2003]

2- Méthodes d'obtention des nc-Si

La découverte de la luminescence visible dans le silicium poreux p-Si provoqua un intérêt particulier pour l'étude des différentes propriétés optiques, électroniques et mécaniques des nc-Si. C'est ainsi que de façon parallèle au p-Si, d'autres méthodes d'obtention de nc-Si ont vu le jour, parmi lesquelles on cite : l'implantation ionique d'ions de silicium dans la matrice hôtes, le dépôt chimique en phase vapeur de couches d'oxydes non-stœchiométrique SiO_x « $1 < x < 2$ » (LPCVD), la pulvérisation réactive d'un substrat de silicium, l'ablation laser d'un substrat de silicium, l'attaque d'un substrat de silicium par des impulsions électriques, le dépôt de clusters de silicium par décomposition de gaz silane ou encore la recristallisation de couches de silicium amorphe. [De la Torre. R. J ; 2003]

1. Implantation ionique

Parmi les méthodes de fabrication de nc-Si, l'implantation ionique est considérée comme l'une des plus prometteuses car elle est 100% compatible avec les processus technologiques de la microélectronique actuelle. Le principal avantage de cette technologie par rapport à celle connue pour p-Si est la haute stabilité thermique et chimique des nanostructures ainsi obtenues puisqu'elles sont entourées par une matrice hôte passivante.

Les caractéristiques de la population des nc-Si telles que la densité, la taille moyenne et sa dispersion seront déterminées par certain nombre de facteurs dont les plus importants sont le niveau initial de super-saturation de silicium dans la matrice implantée et les conditions du recuit thermique subséquent. La taille des nanocristaux est une fonction des différents paramètres d'implantation dont les plus importants sont la concentration initiale (C_i) d'atomes, la température de recuit (T_A) et la durée de recuit (t_A).

- ✓ Pour C_i et T_A fixes, le diamètre des nanocristaux augmente lentement avec t_A
- ✓ Pour T_A et t_A fixes, le diamètre des îlots augmente significativement en variant C_i .
- ✓ Pour C_i et t_A , fixes le diamètre des îlots augmente fortement avec T_A .

La faible dépendance de la taille avec le temps de recuit t_A peut être facilement expliquée par les faibles valeurs du coefficient de diffusion des atomes de Si dans le SiO₂. La forte dépendance de la taille avec la température de recuit (T_A) est expliquée par le processus d'activité thermique de croissance du nanocristal. Bien que ces facteurs puissent expliquer d'une manière plutôt adéquate l'évolution de la population des nanocristaux, on ne peut pas négliger une autre variable très importante comme l'atmosphère de recuit. En 1996, Wendler a publié une étude qui montre l'influence des traitements thermique sur ces paramètres. Il a constaté que le recuit sous atmosphère oxydante, un front d'oxydation avance depuis la surface vers le maximum de la concentration précipitée. Alors on aura une diminution de la concentration de silicium en excès (n_{Si}) dans la matrice implantée. En revanche, si le recuit se fait sous atmosphère non-oxydante, il n'y a qu'une très légère oxydation à la surface de la couche implantée et on constate une simple redistribution des atomes de silicium en excès.

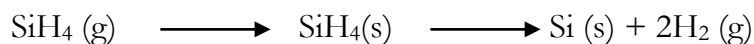
En résumé, l'implantation permet d'avoir un contrôle correct de la distribution de taille des nc-Si avec des rendements de luminescence comparables à ceux obtenus pour le p-Si. [De la Torre. R. J ; 2003]

2. LPCVD

La technique de LPCVD fait partie des méthodes de dépôt chimique en phase de vapeur. Celle-ci est parmi les techniques les plus utilisées pour la production de dispositifs de silicium à large échelle tels que des transistors en couche mince, cellules solaires à grande surface. On peut identifier deux méthodes d'obtention des nanocristaux avec cette technique :

✓ Nanocristaux déposés

Elle consiste à faire un dépôt des nc-Si sur une couche isolante (SiO_2 ou Si_3N_4) à partir de la décomposition thermique du silane pur (SiH_4) à une température avoisinant les 600°C , les réactions chimiques qui gouvernent la croissance des nanocristaux sont décrites par les équations suivantes :



Dans la gamme de basse pression, l'absorption et dissociation du SiH_4 à la surface sont prédominantes et le rôle du radical SiH_2 résultant de la pyrolyse du SiH_4 est négligeable. La concentration de nanocristaux, leur taille et leur dispersion de taille dépendront principalement de la température du dépôt et la pression de silane dans la chambre.

✓ Nanocristaux précipités

Cette deuxième méthode amplement étudiée par Hitchman, consiste à obtenir des nc-Si par la précipitation des atomes de Si en excès dans une couche d'oxyde non-stœchiométrique ($x < 2$). La réaction du SiH_4 et N_2O à la surface de la couche SiO_2 thermique provoque la formation d'une couche d'oxyde non-stœchiométrique ($x < 2$) riche en Si. Cette dernière sera ensuite recuite afin de provoquer la démixtion de la phase SiO_x vers Si et du SiO_2 donnant comme résultat final la formation des nc-Si par précipitation.

Dans le cas d'une grande concentration de nanocristaux, leur taille et leur dispersion de taille dépendront du rapport $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$, de la température du dépôt et du recuit thermique subséquent. Un des atouts principal de cette technique est la stabilité chimique et thermique obtenue grâce à la passivation fournie par la matrice environnante.

En résumé, la LPCVD permet un contrôle de la distribution de taille des cristallites semblables à celui de l'implantation ionique mais les rendements de luminescence sont nettement inférieurs à ceux observés sur le p-Si ou nc-Si obtenus par implantation ionique.

[De la Torre. R. J; 2003]

3. Création des nc-Si

Il s'agit de déposer par PECVD une fine couche de silicium sur une couche d'oxyde thermique, puis de faire un recuit rapide (Rapid Thermal Oxidation) pour oxyder le silicium amorphe et créer des clusters de silicium [Maeda ; 1999].

Généralement, un deuxième recuit est nécessaire pour relaxer les contraintes entre les nanocristaux de Si et le SiO₂ et améliorer la passivation de la surface des îlots. Cependant, par cette méthode, il est difficile de réaliser de petits îlots (< 3 nm), et donc de satisfaire à la condition permettant d'obtenir des effets quantiques à température ambiante. Dans le cas de la matrice SiN, le nitrure de silicium est une alternative intéressante puisqu'il présente des barrières de potentiel moins élevées pour les électrons et les trous. De plus, dans le cas de réacteur PECVD, la formation des nanocristaux de silicium (nc-Si) se fait in-situ et/ou ex-situ dans la matrice de SiN. Il est en effet nécessaire, pour ce dernier matériau, de porter l'échantillon à de très hautes températures pendant plusieurs heures pour favoriser la cristallisation des nanostructures. [J-F. Lelievre ; 2007]

L'origine de la cristallisation des nanoparticules n'est cependant toujours pas clairement comprise, même si nous privilégions pour l'instant la piste des contraintes imposées par la matrice de SiN. Quoi qu'il en soit, le fait d'obtenir des nanostructures cristallines par une technique de dépôt basse température (370°C) semble fortement intéressant pour les applications industrielles. Néanmoins, nous devons au préalable être capables de maîtriser la taille et la densité des nc-Si de manière à contrôler les propriétés optoélectroniques de ces couches. En plus, il faut noter que la stœchiométrie de nitrure de silicium influe sur la taille et la densité des nanoparticules. Lorsque la concentration en silicium augmente (R décroissant) au sein de la couche, les nanoclusters deviennent plus gros, conduisant à une plus faible densité. L'excès en silicium au sein de la couche de SiN doit être soigneusement ajusté afin d'obtenir une grande densité de nc-Si combinée à une faible déviation de la distribution en taille.

Finalement, ces différentes techniques montrent de très nets avantages. Le degré de contrôle de la distribution de taille des nc-Si, le rendement de luminescence obtenu sur les nanostructures. Pour notre cas, nous exploitons la méthode PECVD pour le dépôt des nc-Si qui montre que ces derniers se forment de manière simple sur la matrice SiN.

IV. Recuit thermique

Le procédé de recuit rapide (sigle RTA « **Rapid Thermal Anneal** » en anglais) est un procédé de fabrication qui porte le wafer de silicium à haute température (jusqu'à 1200°C ou plus) dans un temps très court temps de l'ordre de quelques secondes. Les wafers doivent être redescendus en température assez lentement, sinon ils se brisent à cause du choc thermique. De telles montées en température sont obtenues par des lampes à haute intensité ou par chauffage laser. Ces procédés sont utilisés dans une large variété d'applications dans la fabrication de semi-conducteurs incluant l'activation des dopants, l'oxydation thermique, la mise en forme de métaux et le dépôt par voie chimique. Quelle que soit la méthode utilisée, le recuit thermique que l'ont fait subir au matériau à deux rôles :

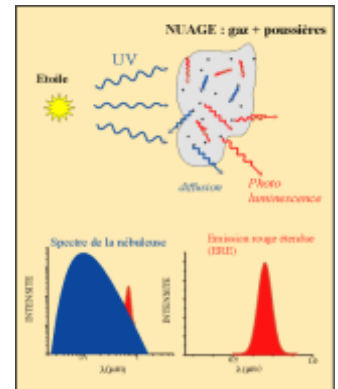
- ✓ Le premier est de recristalliser la matrice, on dit qu'ont guérit les défauts
- ✓ Le deuxième est d'activer les impuretés implantées.

Un fait particulièrement intéressant est que les nc-Si se forment ex-situ dans la matrice de SiN : un traitement post-dépôt est nécessaire pour obtenir ces nanocristaux, en opposition à ceux élaborés dans des couches de SiO_x. Il est en effet nécessaire, pour ce dernier matériau, de porter l'échantillon à de très hautes températures pendant plusieurs heures pour favoriser la cristallisation des nanostructures [F. Iacona ; 2000]. Même si les échantillons ont tous subi un recuit RTA (780°C – 1s), nous pouvons exclure ce traitement thermique comme étant à l'origine de la cristallisation des agrégats de silicium. En effet, celui-ci est trop court pour un tel réarrangement et les résultats des études de photoluminescence indiquent que les nanocristaux sont formés pendant le dépôt PECVD. De plus, les observations HRTEM (Haut Résolution Transmission Electron Microscope est une technique de caractérisation très puissante qui permet d'observer un matériau à l'échelle nanométrique) sur un échantillon de SiN déposé dans le réacteur PECVD ont révélé la présence de nc-Si dans la matrice [J-F. Lelievre ; 2006]. L'origine de la cristallisation des nanoparticules n'est cependant toujours pas clairement comprise, même si nous privilégions pour l'instant la piste des contraintes imposées par la matrice de SiN.

Pour expliquer à la fois la cristallisation des nanostructures de silicium in-situ (c'est-à-dire sans traitement à haute température post-dépôt), une étude plus approfondie doit donc être menée afin de mieux cerner les propriétés des nc-Si incorporés dans une matrice de SiN, et ainsi permettre un meilleur contrôle de leur taille et de leur densité.

V. Spectres PL

Voilà près de 20 ans que les astronomes ont observé des émissions de lumière rouge à large bande spectrale en provenance de certaines nébuleuses. On pense que c'est la photoluminescence (PL) de grains de poussières qui produit cette "Émission Rouge Étendue (ERE)" et qu'elle résulterait de l'absorption de photons ultraviolets émis par une étoile voisine (Schéma). Par contre, la nature exacte des poussières émettrices reste encore inconnue.



Depuis sa découverte en 1980 dans la nébuleuse du Rectangle Rouge, un grand nombre d'observations ont permis de définir les principales caractéristiques de l'ERE :

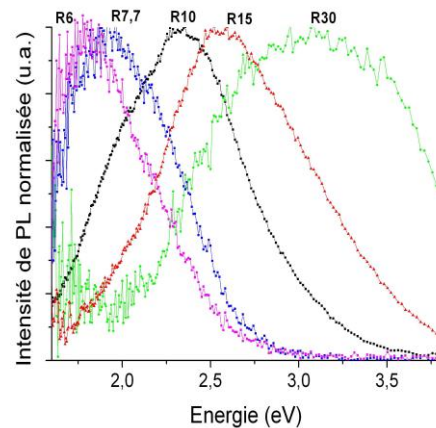
- elle a été observée dans des objets astronomiques très différents, et récemment dans le milieu interstellaire diffus, loin de toute étoile, où les densités de photons excitateurs et de poussières sont très faibles.
- la longueur d'onde du maximum d'émission varie d'un objet à l'autre, mais elle reste limitée entre 600 nm (dans le milieu interstellaire diffus) et 820 nm (dans la nébuleuse d'Orion, dans laquelle les poussières sont au contraire soumises à des flux de photons incidents très intenses). De la même façon, la largeur de la bande spectrale varie entre 120 et 200 nm suivant l'objet.

Enfin, à partir d'observations astronomiques, il a été montré que les poussières responsables de l'ERE doivent avoir un rendement quantique de PL très élevé, de l'ordre de 1 à 10 %.

Dans la Figure IV-5, on présente les spectres de photoluminescence obtenus pour différentes couches de nitrure de silicium déposées directement sur substrats de silicium. La large bande de PL se décale vers les grandes énergies lorsque la concentration en silicium diminue au sein du SiN. Même s'il est clair que ces pics ne peuvent pas être décrits par une seule gaussienne, cette observation peut être attribuée à des mécanismes de recombinaisons radiatives dominés par les effets de confinement d'excitons au sein de nc-Si. Comme les observations HRTEM l'ont montré, la taille de ceux-ci diminue avec la concentration en silicium et leur gap s'élargit donc, selon le modèle QCE. L'importante largeur à mi-hauteur des spectres révèle la contribution d'une grande variété de tailles de nanocristaux. Néanmoins la participation de défauts radiatifs ne peut être exclue. La déconvolution de ces spectres en plusieurs bandes s'est cependant révélé hasardeuse et n'a pas permis de

mettre en évidence un pic relatif à ces défauts. De plus, l'important décalage en énergie du maximum de PL nous conduit à considérer que les effets de confinement quantique sont prépondérants sur les résultats. [J-F. Lelievre ; 2007]

Figure IV 5: Spectres de photoluminescence normalisés pour différentes couches de SiN déposées sur substrats de silicium ($R = NH_3/SiH_4$).



Dans le but d'obtenir les propriétés optiques et donc structurales optimales, nous devons déterminer quels sont les paramètres de dépôt associés au meilleur résultat de photoluminescence. Pour des valeurs de R plus faibles, l'intensité de PL diminue drastiquement. En se basant sur les observations HRTEM, cela peut être interprété à la fois par une densité de nc-Si plus faible et des nanocristaux plus étendus qui devraient confiner moins efficacement les excitons. Au contraire, nous pouvons supposer que, pour des concentrations en silicium moins importantes ($R > 10$), les nc-Si deviennent plus petits, avec un gap associé plus grand. La diminution importante de l'intensité de PL indique donc que la densité de nanoparticules devient plus faible lorsque R augmente. Enfin, des études plus approfondies doivent être menées pour caractériser les différences de comportement observées selon le substrat employé pour les dépôts de SiN. Néanmoins, il apparaît qu'une stœchiométrie de SiN précise ($R \sim 9-10$) correspond à une densité de nc-Si importante, conduisant à une intensité de photoluminescence maximale.

VI. Potentiel théorique de la transition 350 à 780

Après une estimation du potentiel théorique maximal, on va étudier le cas de convertir une onde d'UV (350 nm) en une onde visible (780 nm). Une lecture des résultats est faite après avoir converti les photons du rayon UV (350 nm) en rayon visible (780 nm).

1- Simulation d'une cellule solaire conventionnelle

En utilisant le PC1D, nous simulons une cellule solaire conventionnelle à base de Si, d'une superficie de 1cm^2 et d'une texture à la surface pour optimiser le captage du rayonnement. Un émetteur classique dopé à 2.10^{21} cm^{-3} pour la réalisation des cellules solaires, nécessite une épaisseur importante pour une bonne collecte de porteurs. Par contre, les nouveaux émetteurs utilisés actuellement sont dopés à 10^{19} cm^{-3} et nécessite une faible épaisseur. Après simulation, on a eu un rendement de $\eta=15,4\%$, $I_{cc}= 30,5\text{ mA}$, $V_{co}= 615,5\text{ mV}$.

Dans notre cas, nous estimons que les photons dans l'UV (350 nm) vont être convertis en rayons visibles (780 nm). La simulation de la cellule est réalisée avec un fichier AM1.5G modifié.

Le tableau suivant montre le fichier AM1.5G avant et après modification :

Onde (nm)	Nombre de Photons avant conversion	Onde (nm)	Nombre de Photons après conversion
310	0.633	310	0.633
320	1.772	320	1.772
330	3.335	330	3.335
340	4.100	340	4.100
350	7.252	350	0.001
360	12.207	360	12.207
---	---	---	---
752	20.479	752	20.479
762	10.993	762	10.993
780	30.489	780	37.741
816	22.642	816	22.642
831	16.747	831	16.747
---	---	---	---

2- Résultats & discussions

La simulation de la cellule nous a donné la courbe suivante avec un rendement comme déjà mentionné de 15,4%.

Après avoir confiné des nc-Si dans la matrice SiN, ces quanta dots vont convertir les photons de grandes énergies à ceux à grande longueur d'onde et à petite énergie. Nous avons pris le cas de 350 nm qui sera convertis en 780 nm comme le montre le tableau ci-dessus. Résultat obtenu : un nombre de photons sont convertis en rayons visibles. Le fichier modifié aura les mêmes caractéristiques sauf que l'onde 350 nm sera considérée comme nulle (photons) et sera convertie en onde 780 nm.

Après simulation, nous arrivons au résultat suivant : Un rendement de $\eta=15,6\%$, $I_{cc}= 30,8 \text{ mA}$, $V_{co}= 615,7 \text{ mV}$.

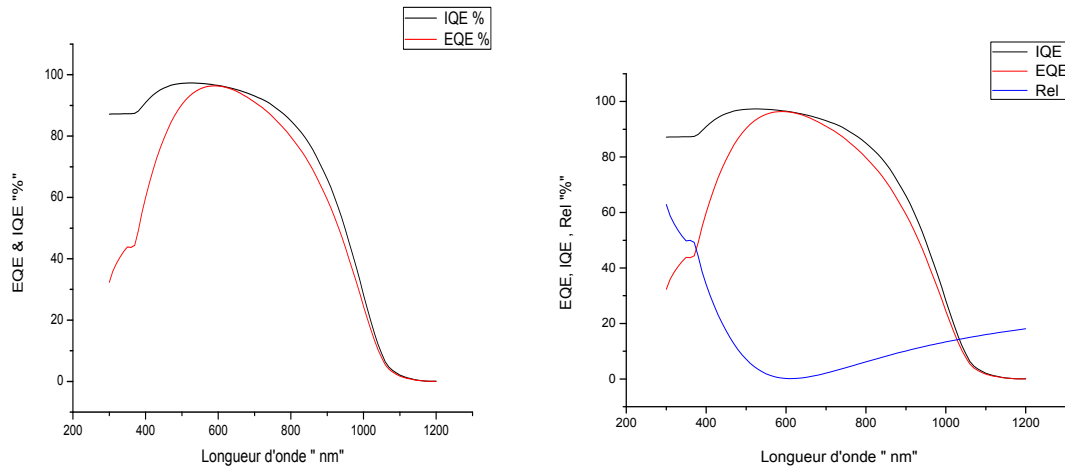


Figure IV-6 : rendements quantiques interne et externe en fonction de la longueur d'onde
 Figure IV-7 : rendements quantiques interne et externe et réflexion en fonction de la longueur d'onde

On remarque qu'après la conversion de l'onde UV (350 nm) en onde visible (780 nm) on a pu gagner 0,2 % au niveau du rendement de conversion. Ce résultat, nous ouvre grandes les portes pour voir attentivement le dépôt des nc-Si dans des couche antireflet afin d'améliorer la réponse spectrale et avoir plus de rendement.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, on a présenté les différentes techniques de dépôt de nc-Si. En effet, l'introduction de nc-Si dans la matrice SiN permet de convertir les photons bleus de grande énergie aux photons rouges de petite énergie et grande longueur d'onde. La récupération des UV (photons bleus) de grande énergie peut améliorer la réponse spectrale des cellules solaires à un gain qui peut aller jusqu'à 35%, en contribuant des nanocristaux au sein de la matrice SiN. En particulier, la conversion d'une seule longueur d'onde UV de grande énergie (350 nm) en une onde visible de petite énergie (780 nm) peut améliorer le rendement de la cellule solaire à 0,2%.

Finalement, pour envisager une éventuelle utilisation des nc-Si dans la fabrication des dispositifs applicables (cellules solaires) de Silicium, il faut être capable de contrôler d'une manière reproductible leurs caractéristiques tels que la distribution de la taille des cristallites, leur densité ou encore l'élément passivant de leur surface (matrice de dépôt). Néanmoins, il apparaît qu'une stœchiométrie de SiN précise ($R \sim 9-10$) correspond à une densité de nc-Si importante, conduisant à une intensité de photoluminescence maximale.

On a déduit que dans le cas de la matrice SiN la cristallisation des nanostructures de silicium in-situ (c'est-à-dire sans traitement à haute température post-dépôt).

Les nc-Si sont un monde mystérieux et très vaste. A nos jours, on n'arrive pas à trouver la bonne définition d'un modèle pour pouvoir expliquer l'origine des propriétés optiques des nanostructures de Silicium malgré que la luminescence de ce matériau soit observée.

Bibliographie

1. **A. Brevet**, “*Les premiers instants de la croissance de films minces d’oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l’interface film/substrat*”, Thèse de doctorat, Université Bourgogne, 2006.
2. **A.G. Aberle** *Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells. Solar Energy Mat. & Sol. Cells, 2001, vol. 65, pp. 239-248.*
3. **B. Haj Ibrahim**, “*The deposition of multilayer and gradient index thin films by MDECR-PECVD*”, Thèse de doctorat, Laboratoire de physique des interfaces et couches minces, CNRS UMR 7647 Ecole Polytechnique, 2007.
4. **De La Torre Y Ramos Jorge**. *Etudes des propriétés optoélectronique de structure et de composants à base de nanostructures de Si*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon 2003.
5. **F. Abeles** *Optical properties of solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972, 1026p.*
6. **F. IACONA, FRANZO G. and SPINELLA C.** *Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. Journal of Applied Physics, 2000, vol. 87, n°3, pp. 1295-1303.*
7. **G.S. May, S.M. Sze**, “*Fundamentals of Semiconductor Fabrication*”, 2004.
8. **I. Enache**, “*Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend a pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2007.
9. **Jean-François Lelievre**. *Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2007.
10. **Jean-François Lelievre, DE LA Torre J., Kaminski A., Bremond G., Monna R., Pirot M., Ribeyron P-J., Jaussaud C, Lemiti M.** *Correlation of optical and photoluminescence properties in amorphous SiN_x:H thin films deposited by PECVD or UVCVD. Thin Solid Films, 2006, vol. 511-512, p. 103.*
11. **Jeanno Simon**. *Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche “back-end”*. Thèse. Institut national des sciences appliquées de Lyon. 2006.

12. **Julien. Dupuis.** *Elaboration et caractérisation de couches de SiO_xN_y :H et SiN_x :H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium.* 2009-ISAL-0085 Année 2009.
13. **J. Robertson and Powell M.J.** *Gap states in silicon nitride.* *Applied Physics Letters*, 1983, vol. 44, n° 4, pp.415-417.
14. **J. Robertson, Warren W.L. and Kanicki J.** *Nature of Si and N dangling bonds in silicon nitride.* *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, vol. 187, pp. 297-300.
15. **M.G. Hussein,** “*Optimization of PECVD Boron-Phosphorus Doped Silicon Oxynitride for Low-Loss Optical Waveguides*”, Thèse de doctorat, Université de Twente, 2007.
16. **M.M. Şovar,** “*du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt Chimique en phase vapeur : procédé, composition et Propriétés des revêtements obtenus*”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
17. **M. Saadaoui,** “*Optimisation des circuits passifs Micro-ondes suspendus sur Membrane diélectrique*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
18. **S. Dagdag,** “*matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels Par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute Température -haute tension*”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
19. **T. Maeda, E.Suzuki, I.Sakata, M.Yamanaka, and K.Ishii,** *Electrical properties of Si nanocrystals embedded in an ultrathin oxide,* *Nanotechnology*, vol.10, p.127, 1999.
20. **T. Steiner,** “*Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*”, Artech House, Inc. Boston • London, 2004.
21. **XU Y-N., Ching W.Y.,** *Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide,* *Physical Review B* vol.51 (1995) n°24, pp 17379-17389

Web graphie

- [1] « *LES NANOMATERIAUX, Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement* » ; Afsset, Juiletl 2006
- [2] « http://iramis.cea.fr/ComScience/Phases/phases_23/p23article2.html »

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVE

I. Conclusion générale

Les cellules solaires de type 3^{ème} génération sont principalement basées sur l'ingénierie de bande interdite pour améliorer l'efficacité de conversion tout en maintenant des coûts bas. Le problème majeur des cellules solaires à base du silicium réside dans la faible absorption des photons de petite longueur d'onde. De nombreuses stratégies pour réaliser la 3^{ème} génération de ces cellules sont développées. L'une des plus prometteuses vise à exploiter les nanocristaux pour augmenter le rendement des cellules. L'objectif principal de ce mémoire était d'étudier le potentiel théorique et la contribution des nanocristaux de silicium formés dans des couches de nitrure de silicium par recuit thermique. On a prévu de dépasser la limite théorique du potentiel afin d'améliorer la réponse spectrale. Cet effet peut être réalisé en contribuant des nc-Si dans les couches antireflets des cellules solaires. Le nitrure de silicium est l'élément le plus utilisé dans les couches antireflets, d'où l'intégration des nc-Si au sein de la matrice SiN est envisagée envers une amélioration du comportement optique des cellules en absorbant les rayons dissipé au paravent. Néanmoins, les photons de grande énergie (UV) ne sont pas tous convertis. Le défi est d'augmenter le rendement des cellules solaires de la 3^{ème} génération, en minimisant les pertes et récupérer l'énergie dissipée.

Après la présentation des cellules solaires conventionnelles, nous avons fait une étude théorique de la photoluminescence qui nous a ramené à comprendre la luminescence des matériaux. Il y a plusieurs modèles qui ont été proposés pour expliquer le phénomène de la photoluminescence expérimentale, le plus utilisé est le modèle du confinement quantique dans lequel on a pu expliquer la plupart des observations constatées expérimentalement à l'origine de la photoluminescence « PL ». La superposition du modèle du confinement et état d'interface nous a permis d'expliquer la PL avec toutes les observations déjà citées au paravent. On peut dire que la PL ouvre une porte à l'amélioration des cellules solaires à basse de silicium. En suite, nous avons simulé une cellule solaire avec le logiciel PC1D, ou nous avons atteint un gain optique théorique maximal en éliminant les pertes physiques et qui peut aller jusqu'à 35%. La contribution des nanocristaux au sein de la matrice SiN ouvre une grande voie de recherche intéressante pour le développement de la 3^{ème} génération de cellules photovoltaïques à haut rendement. En effet, l'introduction de nc-Si dans la matrice SiN permet de convertir les photons bleus de grande énergie aux photons rouges de petite énergie. La méthode de dépôt PECVD est la méthode la plus

recommandé par les chercheurs pour faire des dépôts de « SiO₂, SiN_x H ». On note, qu'on utilise aussi la méthode de dépôt de LPCVD pour dépôt de nanocristaux dans d'autre cas. Les différentes techniques de dépôt de nc-Si, nous pousse à choisir la meilleur méthode moins couteuse et avec un degré de contrôle de la distribution de taille des nc-Si et du rendement de luminescence obtenu sur les nanostructures.

En particulier, la conversion d'une seule longueur d'onde UV de grande énergie (350 nm) en une onde visible de petite énergie (780 nm) peut améliorer le rendement de la cellule solaire à 0,2%. Ces derniers seront absorbés par le substrat et donneront un rendement remarquable, où on peut récupérer les 28% UV perdus. Les résultats trouvés nous ramène à dire que les nc-Si ont des propriétés optoélectriques qui peuvent être exploitées pour l'amélioration de la réponse spectrale, en convertissant le spectre UV vers le spectre visible et augmenter le rendement de la cellule solaire.

Finalement, pour envisager une éventuelle utilisation des nc-Si dans la fabrication des dispositifs applicables (cellules solaires) de Silicium, il faut être capable de contrôler d'une manière reproductible leurs caractéristiques telles que la distribution de la taille des cristallites, leur densité ou encore l'élément passivant de leur surface (matrice de dépôt).

Les nc-Si constituent un monde mystérieux et très vaste. A nos jours, on n'arrive pas à trouver la bonne définition d'un modèle pour pouvoir expliquer l'origine des propriétés optiques des nanostructures de Silicium malgré que la luminescence de ce matériau soit observée. Ce monde des nano nous ouvre les portes, pour répondre à nos besoins, en intégrant des nc-Si dans des matrices de nitrure de silicium dans l'objectif d'améliorer la réponse spectrale. Les cellules photovoltaïques de la 3^{ème} génération sont un essor vers un monde plein d'imagination et de surprise que l'avenir nous cache.

II. Perspective

Nous sommes convaincus que dans le domaine de la conversion photovoltaïque, la contribution des nanocristaux au sein de la couche antireflet permet d'améliorer la réponse spectrale. Le problème qui nous occupe c'est le contrôle de la taille et la densité de ces nanocristaux. Comme perspectives nous citons :

- ❑ Le contrôle de la taille et de la densité des nc-Si pour augmenter la RS des cellules solaires.
- ❑ La maîtrise de la technique PECVD qui permet la réalisation du dépôt des nc-Si de manière à récupérer les rayons perdus. Dans le cas de la couche SiN la création des nc-Si se fait simplement « in-situ ».
- ❑ La récupération des rayons UV et IR afin d'avoir une cellule solaire idéale qui absorbe tous les rayons dans le visible.
- ❑ Une étude plus approfondie doit donc être menée afin de mieux cerner les propriétés des nc-Si incorporés dans une matrice de SiN, et ainsi permettre un meilleur contrôle de leur taille et de leur densité.
- ❑ La proposition d'un modèle qui explique la PL permettant ainsi de répondre à toutes les questions concernant les propriétés optoélectriques de silicium.
- ❑ Finalement, Les cellules photovoltaïques de la 3^{ème} génération représentent un essor fulgurant vers un monde plein d'imagination et de surprise que l'avenir nous cache.

A ce jour, la contribution des nc-Si reste un domaine qui préoccupe les chercheurs scientifiques. Le contrôle de la taille et de la densité des nc-Si est le grand challenge qui va lancer la course vers des cellules solaires rentables « grand rendement et faible coût ». De ce fait, nous pouvons également inscrire cette modeste étude pour nos futurs travaux de recherche.

Résumé: Les cellules photovoltaïques de la 3^{ème} génération connaissent un essor fulgurant vers un monde plein d'imagination et de surprise que l'avenir nous cache. Il existe de nombreuses stratégies pour réaliser des dispositifs de 3^{ème} génération. L'une des plus prometteuses est basée sur de faibles dimensions des nanostructures. L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier le potentiel théorique et la contribution des nanocristaux de silicium formés dans des couches de nitrure de silicium par recuit thermique. On prévoit de dépasser la limite théorique du potentiel afin d'améliorer la réponse spectrale.

La contribution de nc-Si à l'intérieur des CAR en utilisant la matrice SiN a comme objectif d'absorber les rayons dissipés auparavant. La méthode de dépôt PECVD est la plus recommandée par les chercheurs pour faire des dépôts de (SiN_x H). Le contrôle de la distribution de la taille, la densité et le rendement de luminescence obtenu sur les nanostructures nous donne un grand progrès dans ce domaine. Enfin, on peut dire que les nc-Si sont un monde mystérieux et très vaste qui ouvre les portes pour répondre à nos besoins en énergie propre.

Mots clés : Cellule solaire, Silicium cristallin, réponse spectrale, nanocristaux.

Abstract: Photovoltaic cells are the third generation a flight to a world full of imagination and surprise us that the future cache. There are many strategies for achieving the third-generation devices. One of the most promising is based on low-dimensional nanostructures. The main objective of this paper is to study the theoretical potential and contribution of silicon nanocrystals formed in layers of silicon nitride by thermal annealing atmosphere. It is expected to exceed the theoretical limit of a potential end to improve the spectral response.

The contribution of nc-Si within the antireflection layers by using the SiN matrix is the goal of absorbing the rays dispelled the screen. The PECVD method is most recommended by researchers to make deposits (SiN_x H). Control of the size distribution, density and yield of luminescence obtained nanostructures gives us a great progress in this area. Finally, we can say that the nc-Si is a vast and mysterious world that opens doors to meet our need for clean energy.

Keywords: Solar Cell, Crystal Silicon, Spectral response, nanocrystal.

المخلص: الخلايا الضوئية من الجيل الثالث هي رحلة إلى عالم كامل من الخيال ومفاجأة يخبأها لنا المستقبل. هناك العديد من الاستراتيجيات لتحقيق هذا الجيل الثالث من الأجهزة. ويستند أحد هذه الإستراتيجيات الواعدة على الأبعاد الصغيرة (البلورات النانومترية). إن الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو دراسة الإمكانيات النظرية ومساهمة بلورات السيليكون التي تشكلت في طبقات من نيتريد السيليكون بواسطة الجو الصلب الحراري. ومن المتوقع أن يتجاوز الحد النظري النهائي المحتمل لتحسين الاستجابة الطيفية.

إن استخدام البلورات النانومترية لسليكون داخل الطبقة الانعكاسية باستخدام مصفوفة نيتريد السيليكون تساهم في تحسين الاستجابة الطيفية للخلايا عن طريق امتصاص أشعة مبددة من قبل. إن (PECVD) هي الطريقة التي يوصي معظم الباحثين باستعمالها لإيداع طبقة نيتريد سليكون لانعكاسية المهدرجة (SiN). إن السيطرة على توزيع الحجم، الكثافة ومحصول الكفاءة الضوئية المتحصل عن طريق البلورات النانومترية يعطينا تقدماً كبيراً في هذا المجال. أخيراً، يمكن القول أن البلورات النانومترية هو عالم واسع وغامض وسيفتح لنا الأبواب على مصراعيها لتلبية حاجتنا للطاقة النظيفة.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، السيليكون البلوري، الاستجابة الطيفية، البلورات النانومترية.