



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID**  
**TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Énergies Renouvelables*

Par :

**Mr MAMMAR Hicham**

Sur le thème

---

## **Effet des structures nanométriques sur le développement des cellules photovoltaïques de troisième génération**

---

Soutenue publiquement le ..... à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. BENYOUCEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. BENMANSOUR Abdelhalim	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr. BEGHADAD Mohammed	Professeur	Université Mostaganem	Examinateur
Mr. BENALLAL Rafik	Professeur	E.S.S.A Tlemcen	Examinateur
Mme. RAHMOUN Khadidja	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Unité de recherche matériaux et énergies renouvelables (URMER)*  
*BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# Remerciements

*En tout premier lieu, Je remercie Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés de la vie.*

*Ma plus grande gratitude va à mon Directeur de Thèse Monsieur le Professeur Abdelhalim BENMANSOUR, pour la pertinence du sujet qu'il m'a confié, pour sa disponibilité, sa patience et pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce modeste travail.*

*Je remercie Monsieur BENYOUCHEF Boumédiène, Professeur à l'université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame RAHMOUN Khadidja, Professeur à l'université de Tlemcen, à Monsieur BEGHDAJ Mohammed, Professeur à l'université de Mostaganem et à Monsieur BENALLAL Rafik, Professeur à l'École Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire partie de cet honorable jury.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux et celles qui m'ont aidé de loin ou de près à la réalisation de cette thèse.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.*

*A Mr A.BENMANSOUR dont la disponibilité et le savoir-faire ne m'ont jamais fait défaut.*

*A mon Frère et Mes chères sœurs.*

*A mes beaux-frères, Mes neveux et nièces.*

*A Mes Amis et collègues de l'Unité de Recherche URMER.*

*A mes très chers amis et en particulier Hicham, Salah, Mousaab, Mohammed, Belkacem et Mellisa.*

*Hicham*

*Science is a way of thinking much more than it is a  
body of knowledge.*

*- Carl Sagan -*

# Table des Matières

<b>Liste des figures</b> .....	<b>5</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>9</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>10</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>12</b>
<b>I. Les Technologies Photovoltaïques : État de l’art et perspectives</b> .....	<b>18</b>
I-1. Introduction : .....	19
I-2. Technologie des couches minces : .....	19
I-2-1 Cellule solaire à base de CdTe .....	19
I-2-1-1 Structure de l’hétérojonction Cds-CdTe : .....	19
I-2-1-2 Méthodes de dépôt et performances .....	20
I-2-1-3 Rendement record .....	21
I-2-2 Cellule solaire à base de CIGS et CIS .....	21
I-2-2-1 Méthodes de dépôts .....	22
I-2-2-2 Verrous technologiques et performances : .....	23
I-2-2-3 Rendement record : .....	24
I-2-3 Couche mince à base de CZTS : .....	25
I-2-3-1 Méthodes de dépôts : .....	26
I-2-3-2 Verrous technologiques et performances : .....	26
I-2-3-3 Rendement record .....	27
I-2-4 Couche mince en silicium microcristallin amorphe : .....	27
I-2-4-1 Silicium amorphe : .....	28
I-2-4-2 Cellule solaire en silicium microcristallin : .....	31
I-2-4-3 Rendement record : .....	33
I-3. Technologie photovoltaïque à base de nanostructures .....	34
I-3-1 Différentes formes de nanostructures .....	36
I-3-2 Méthode d’élaboration des nanostructures .....	37
I-3-2-1 Synthèse en phase vapeur : .....	37
I-3-2-2 Synthèse en phase solide : .....	37
I-3-2-3 Synthèse en phase liquide (colloïdale) : .....	38
I-3-3 Auto-assemblage : .....	41
I-3-3-1 Echange de ligands .....	42
I-3-3-2 Autoassemblage : .....	42

I-3-4	Les différentes structures des cellules à base de matériaux nanostructurés : .	45
I-3-4-1	Cellules à multi-jonction (MJC) ou tandem.....	45
I-3-4-2	Cellules à bande intermédiaire (IBC) virtuelle .....	46
I-3-4-3	Cellules à conversion de photons.....	49
I-3-4-4	Cellules à multi-génération d'excitons (MEG).....	51
I-3-4-5	Cellules à porteurs chauds .....	52
I-4.	Conclusion : .....	54
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>55</b>
<b>II.</b>	<b>Évaluation des performances théoriques idéales des différentes technologies photovoltaïques à base de nanostructuration .....</b>	<b>61</b>
II-1.	Introduction .....	62
II-2.	Modèle de calcul des performances théoriques idéales des différentes cellules photovoltaïques inorganiques à base de nanostructures .....	62
II-2-1	Détermination du spectre solaire AM0 : .....	62
II-2-2	Cellule solaire photovoltaïque de type Schottky .....	64
II-2-3	Cellule solaire photovoltaïque à bande intermédiaire .....	65
II-2-3-1	Description de la cellule et hypothèses .....	65
II-2-3-2	Calcul des performances d'une cellule solaire idéale à bande intermédiaire : .....	65
II-2-4	Cellule solaire photovoltaïque multijonction tout silicium .....	66
II-2-4-1	Description de la cellule et hypothèses : .....	66
II-2-4-2	Calcul des performances d'une cellule à multijonction tout silicium : ..	67
II-2-5	Cellule solaire photovoltaïque à conversion de photons .....	69
II-2-5-1	Description de la cellule et hypothèses .....	69
II-2-5-2	Calcul des performances d'une cellule solaire photovoltaïque à conversion de photons .....	70
II-3.	Détermination des performances idéales des cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructures .....	71
II-3-1	Détermination du spectre AM0 .....	71
II-3-2	Détermination des performances d'une cellule solaire de type Schottky : .....	72
II-3-3	Détermination des performances d'une cellule solaire photovoltaïque à bande intermédiaire .....	73
II-3-4	Détermination des performances d'une cellule solaire photovoltaïque à multijonction tout silicium .....	77
II-3-5	Détermination des performances d'une cellule solaire photovoltaïque à conversion de photon.....	81

II-4. Conclusion :	84
<b><i>Bibliographie</i></b>	<b>85</b>
<b>III. Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boites quantiques</b>	<b>87</b>
III-1. Introduction	88
III-2. Modélisation du confinement quantique	90
III-2-1 Modèle de la masse effective	90
III-2-2 Calcul de la masse effective des électrons et des trous	91
III-2-2-1 Masse effective des électrons	91
III-2-2-2 Masse effective des trous	93
III-3. Simulation et interprétation des résultats	94
III-3-1 Détermination des masses effectives des électrons :	94
III-3-2 Détermination des paramètres Luttingers :	97
III-3-3 Détermination des masses effectives des trous :	100
III-3-4 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques :	102
III-4. Conclusion	104
<b><i>Bibliographie</i></b>	<b>106</b>
<b>IV. Simulation et optimisation des cellules photovoltaïques multijonctions tout silicium.</b>	<b>108</b>
IV-1. Introduction	109
IV-2. Modélisation d'une cellule solaire photovoltaïque multijonction	110
IV-2-1 Équations fondamentales de la conversion Photovoltaïque	110
IV-2-1-1 Équation de poisson	110
IV-2-1-2 Équation de continuité	110
IV-2-1-3 Équation de transport	111
IV-2-2 Modélisation numérique des cellules solaires photovoltaïques multijonctions	113
IV-2-3 Modélisation analytique des cellules solaires photovoltaïques multijonctions	113
IV-2-3-1 Structure typique d'une jonction PN	115
IV-2-3-2 Expressions analytiques du Photocourant d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction	117
IV-2-3-3 Expressions analytiques du courant de recombinaison d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction.	120

IV-2-4 Détermination des paramètres physiques de la conversion Photovoltaïque à base de nanostructures .....	120
IV-2-4-1 Confinement quantique .....	120
IV-2-4-2 Coefficient d'absorption .....	121
IV-2-4-3 Paramètres de recombinaison .....	122
IV-2-4-4 Mobilité des porteurs de charge .....	123
IV-3. Simulation d'une cellule photovoltaïque à jonction PN en silicium cristallin.....	124
IV-3-1 Description de la cellule .....	124
IV-3-2 Validation du modèle analytique .....	125
IV-4. Simulation et optimisation d'une cellule solaire photovoltaïque à multijonctions tout silicium .....	126
IV-4-1 Effet de confinement quantique sur le coefficient d'absorption du Silicium .....	126
IV-4-2 Structure de la cellule photovoltaïque multijonction tout silicium .....	128
IV-4-3 Optimisation de la région fenêtre .....	129
IV-4-4 Optimisation de la région supérieure .....	131
IV-4-5 Optimisation de la région intermédiaire .....	133
IV-4-6 Optimisation de la région inférieure .....	135
IV-4-8 Synthèse des paramètres optimaux des différentes régions de la cellule. ....	136
IV-6. Conclusion .....	139
<b>Bibliographie .....</b>	<b>141</b>
<b>Conclusion Générale et Perspectives.....</b>	<b>144</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>150</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>163</b>



# Liste des figures

Figure 1 Évolution du rendement des meilleures cellules photovoltaïques pour les différentes technologies existantes. Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL). .....	13
Figure I-1 Structure de l'hétérojonction Cds-CdTe.....	20
Figure I-2 Image par MEB d'une structure de la cellule à base de CIGS.....	22
Figure I-3 Structure la plus courante d'une cellule à base de CIGS .....	22
Figure I-4 Structure d'une cellule typique à base de CZTS .....	26
Figure I-5 Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium microcristallin ou silicium amorphe .....	28
Figure I-6 Structure du silicium amorphe hydrogéné.....	29
Figure I-7 Schéma de dépôt PECVD dans une boîte à plasma .....	30
Figure I-8 (a)- structure d'une cellule solaire en Multijonction. ....	35
Figure I-9 Densité d'état dans différentes configurations de confinement .....	37
Figure I-10 Schéma représentant la formation de nanocristaux de silicium par un dépôt CVD et un recuit thermique. ....	37
Figure I-11 – Schéma représentant la formation de nanocristaux dans le mode de croissance Stranski-Krastanov. ....	38
Figure I-12 Diagramme de LaMer et Dinegar représentant le changement du degré de sursaturation S en fonction du temps [48]......	39
Figure I-13 Schéma représentant les étapes de nucléation et de croissance.....	39
Figure I-14 Cellule tandem tout silicium.....	46
Figure I-15 Image en section obtenue par microscopie électronique de la jonction Si-QD en transmission montrant le réseau de couches alternées de films de nitrure de silicium (SRN) et d'oxyde de silicium (SiO <sub>2</sub> ) .....	46
Figure I-16 Structure d'une cellule solaire à puits quantique .....	47
Figure I-17 Schéma du diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire à puits quantiques .....	47
Figure I-18 Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques .....	48
Figure I-19 Schémas d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques et de la structure de bande en présence de boîtes quantiques .....	49
Figure I-20 Schéma de la cellule avec modification du spectre par une couche DC .....	49
Figure I-21 Schéma du principe de la down-conversion pour l'augmentation de la performance des cellules.....	51

Figure I-22 Concept de down-conversion dans le cas d'un système nc-Si dopé Nd .....	51
Figure I-23 concept de multi-génération d'excitons (MEG).....	52
Figure I-24 Schéma idéal d'une cellule solaire à porteurs chaud .....	54
Figure II-1 Calcul de l'irradiance spectrale .....	63
Figure II-2 Structure d'une cellule solaire à bande intermédiaire. ....	65
Figure II-3 Diagramme de bande d'énergie dans une cellule à bande intermédiaire. ....	65
Figure II-4 Structure typique d'une cellule solaire multijonction tout silicium. ....	67
Figure II-5 Schéma de la cellule avec modification du spectre par une couche down-converter .....	70
Figure II-6 l'irradiance spectrale terrestre AM1.5 et influence de la distance terre-soleil sur l'irradiance spectrale hors atmosphère AM0.....	71
Figure II-7 Evolution de la tension $V_{co}$ et du courant $I_{cc}$ en fonction de l'énergie du gap du matériau .....	72
Figure II-8 rendement théorique maximal et record expérimental des différentes technologies sous spectre terrestre AM1.5 .....	72
Figure II-9 Répartition spectrale du rayonnement solaire absorbé par une cellule solaire PV à bande intermédiaire à base de GaAs.....	73
Figure II-10 Rendement théorique maximal d'une cellule solaire Schottky et d'une cellule PV à bande intermédiaire en fonction du matériau semiconducteur massif. Le niveau de confinement quantique de la cellule CBI est ajusté à $x=50\%$ . ....	74
Figure II-11 Variation du rendement théorique maximal en fonction de l'énergie du gap de la matrice (SC1) pour différents niveaux de confinement de la bande intermédiaire ( $x$ ).....	75
Figure II-12 Optimisation de rendement théorique maximal de la cellule CBI à base de GaAs en fonction du niveau de confinement de la bande intermédiaire. ....	75
Figure II-13 Caractéristique I-V des cellules solaires idéales CIB et Schottky à base de GaAs. ....	76
Figure II-14 Répartition spectrale du rayonnement solaire absorbé par une cellule solaire PV à deux jonctions tout silicium.....	77
Figure II-15 Répartition spectrale du rayonnement solaire absorbé par une cellule solaire PV à trois jonctions tout silicium .....	77
Figure II-16 Optimisation du rendement théorique maximal de la cellule solaire à deux jonctions tout silicium. ....	78
Figure II-17 Optimisation du rendement théorique maximal de la cellule solaire à trois jonctions tout silicium. ....	79

Figure II-18 Caractéristique I-V des cellules solaires photovoltaïques Schottky à base de Si, double jonctions et triple jonctions tout silicium. ....	80
Figure III-19 Répartition spectrale du rayonnement solaire converti par une couche DC à base de Si. ....	81
Figure II-20 Rendement théorique maximal d'une cellule solaire Schottky et d'une cellule PV à conversion de photon. ....	82
Figure II-21 Caractéristique I-V d'une cellule solaire Schottky et d'une cellule PV à conversion de photon à base de Si. ....	82
Figure III-1 Méthodologie de l'étude .....	89
Figure III-2 Zone de Brillouin d'une structure cubique à face centrée.....	92
Figure III-3 Variation de la masse effective de l'électron en fonction de l'énergie $E_0$ pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-IV, II-VI.....	96
Figure III-4 Luttinger Logarithmique $\ln\gamma_1$ en fonction de logarithme de l'énergie de gap $\ln(E_0)$ pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI.....	98
Figure III-5 Luttinger Logarithmique $\ln\gamma_2$ en fonction de logarithme de l'énergie de gap $\ln(E_0)$ pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI. ....	98
Figure III-6 Luttinger Logarithmique $\ln\gamma_3$ en fonction de logarithme de l'énergie de gap $\ln(E_0)$ pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI. ....	99
Figure III-7 L'effet de confinement quantique sur l'énergie de gap du matériau CdTe en utilisant notre approximation, le model des bandes hyperboliques(HBM) et les données expérimentales de l'absorption spectrale et de la Photoluminiscence. ....	102
Figure III-8 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boites quantiques pour les groupes IV et IV-IV.....	102
Figure III-9 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boites quantiques pour le groupe III-V.....	103
Figure III-10 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boites quantiques pour le groupe II-VI.....	103
Figure IV-1 Explication schématique de l'équation de continuité dans l'état permanent de la conversion photovoltaïque.....	111
Figure IV-2 Schéma de la connexion en série des cellules photovoltaïques multijonctions montrant le courant globale et la tension équivalente de la structure.....	114
Figure IV-3 Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque conventionnelle.....	114

Figure IV-4 Structure typique d'une cellule photovoltaïque à jonction PN montrant les paramètres clés du modèle de structure.....	116
Figure IV-5 Structure de la jonction PN à base de Si à simuler par le logiciel PC1D .....	124
Figure IV-6 Caractéristique IV d'une cellule photovoltaïque à jonction PN à base de Si cristallin .....	125
Figure IV-7 Courbe de puissance d'une cellule photovoltaïque à jonction PN à base de Si cristallin .....	125
Figure IV-8 Répartition du Coefficient d'absorption de silicium en fonction de la longueur d'onde. Les données expérimentales ont été importées depuis NASA absorption. La simulation numérique a été basée sur la formule de Rajkanan et al .....	126
Figure IV-9 Effet de la taille des boîtes quantiques sur le coefficient d'absorption de Silicium.....	127
Figure IV-10 Structure d'une cellule solaire photovoltaïque à trois jonctions tout Silicium .	128
Figure IV-11 Caractéristique I-V (a) et rendement de conversion photovoltaïque (b) de la cellule en fonction de nombre des nanocouches de la région fenêtre .....	129
Figure IV-12 Caractéristique I-V (a) et rendement de conversion photovoltaïque (b) de la cellule en fonction du dopage de la région fenêtre.....	130
Figure IV-13 Caractéristique I-V (a) et rendement de conversion photovoltaïque (b) de la cellule en fonction de nombre des nanocouches de la région supérieure.....	131
Figure IV-14 Caractéristique I-V (a) et rendement de conversion photovoltaïque (b) de la cellule en fonction du dopage de la région supérieure. ....	132
Figure IV-15 Caractéristique I-V (a) et rendement de conversion photovoltaïque (b) de la cellule en fonction de nombre des nanocouches de la région intermédiaire. ....	133
Figure IV-16 Caractéristique I-V (a) et rendement de conversion photovoltaïque (b) de la cellule en fonction du dopage de la région intermédiaire. ....	134
Figure IV-17 Caractéristique I-V de la cellule en fonction de concentration de dopage de la région inférieure. ....	135
Figure IV-18 Caractéristique I-V des cellules photovoltaïques à jonction PN et à trois jonctions tout silicium. ....	137
Figure IV-19 Courbe de puissance des cellules photovoltaïques à jonction PN et à trois jonctions tout silicium. ....	137

# Liste des tableaux

Tableau I-1 Les différentes méthodes pour effectuer des auto-assemblages de NCx .....	44
Tableau III-1 Masse effective des électrons pour les semiconducteurs cubiques à gap direct.	94
Tableau III-2 Masse effective des électrons pour les semiconducteurs cubiques à gap indirect. ....	95
Tableau III-3 Paramètres Luttingers de la bande de valence pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI .....	97
Tableau III-4 Les valeurs moyennes des masses effectives des trous lourdes et légères pour certains semiconducteurs cubiques.....	100
Tableau III-5 Les masses effectives totales des trous pour certains semiconducteurs cubiques.....	100
Tableau IV-1 Description des paramètres clés du modèle de structure de la cellule Photovoltaïque à jonction PN.....	117
Tableau IV-2 Paramètres optimaux d'épaisseur et de dopage des différentes régions de la cellule photovoltaïque à une seule jonction PN à base de Silicium. ....	125
Tableau IV-3 Synthèse des paramètres optimaux des différentes régions de la cellule.....	136

# Liste des abréviations

ADEPT	Solar Agile Delivery of Electrical Power Technology
AFORS-HET	numerical simulation of Solar Cells and Measurements
AM0	Spectre solaire hors atmosphère
AM1.5	Spectre solaire terrestre
AMPS	Stands for Analysis of Microelectronic and Photonic Structures
APSYS	Advanced Physical Models of Semiconductor Devices
a-Si	Silicium amorphe
B	Base
BSF	Back Surface Field
CAR	Couche antireflet
CBI	Cellule solaire à bande intermédiaire
CC	Court-circuit
CO	Circuit ouvert
COMSOL Multiphysics	Environnement interactif destiné à la modélisation et la simulation de Problématiques scientifiques et techniques.
c-Si	Silicium cristallin
CSS	Sublimation et condensation en phase clos
CSVT	Vaporisation chimique
CVD	Déposition en phase vapeur
DC	Down Converter
E	Emitter
$E_c$	Energie de conduction
ED	Electrodéposition
$E_g$	Energie de gap
EMA	Approximation de la masse effective (Effective mass approximation)
$E_v$	Energie de valence
HBM	Modèle des bandes hyperboliques (hyperbolic band model)
HCC	Cellule solaire à porteur chaud
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

ITO	Indium Tin Oxide
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEG	Cellules à multi-génération d'excitons
MJC	Cellules solaires à multijonctions
MQWSC	Multiplés puits quantiques
nc-SI	Silicium nanocristallin
NCx	Nanocristaux
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PC1D	One-dimensional semiconductor device simulator
PL	Photoluminescence
PVD	Déposition physique en phase vapeur
QD	Boite quantique (Quantum DOT)
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SCR	Space Charge Depletion
Silvaco ATLAS	Logiciel de simulation permettant de simuler le comportement électrique, optique et thermique des différents dispositifs à base de semi-conducteurs.
SP	Sérigraphie
SRH	Shockley-Read-Hall Recombination
SRN	Films de nitrure de silicium
Synopsys	Optical Design Solutions software
TEM	Microscopie électronique en transmission
W	Fenêtre

# **Introduction Générale**

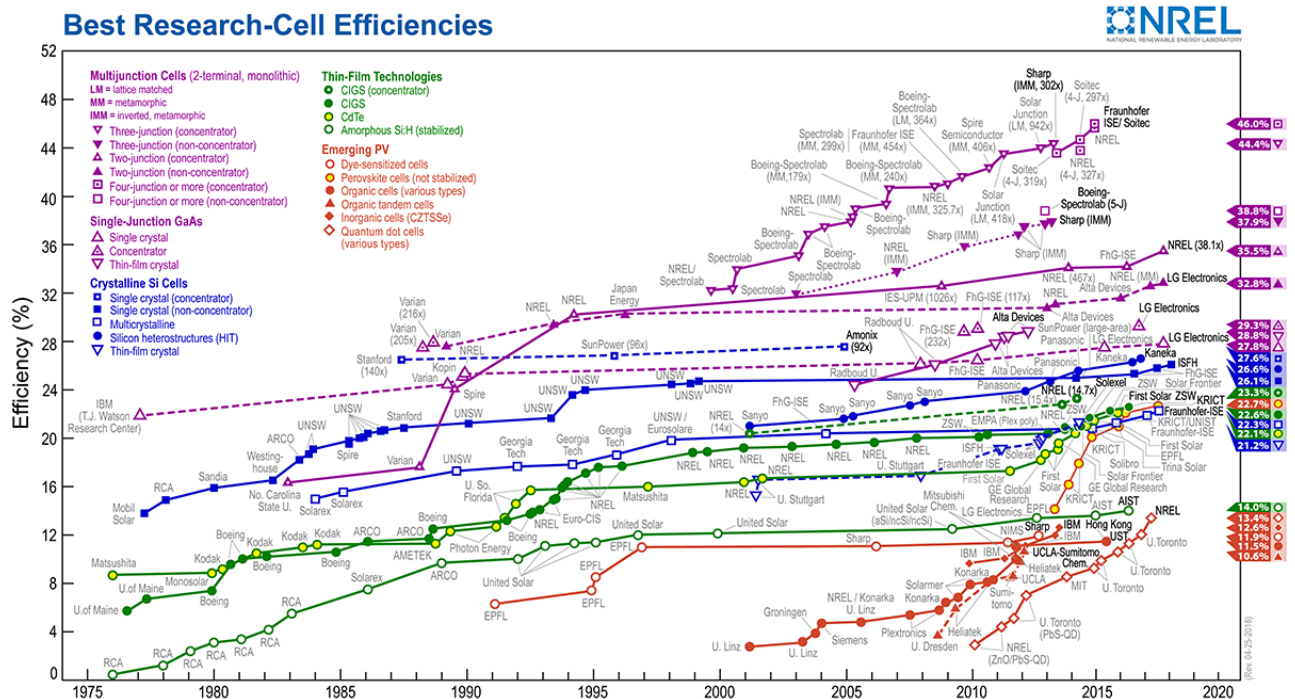


## Introduction générale

La nouvelle politique de plusieurs pays, notamment l'Algérie, en matière de développement durable et d'efficacité énergétique visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre et à économiser les ressources des énergies naturelles comme le pétrole a poussé les gouvernements à investir massivement dans les énergies dites renouvelables (solaire photovoltaïque et thermique, éolien, hydraulique, géothermie, biogaz...) qui à ce jour sont moins utilisées que les énergies fossiles.

Parmi les sources d'énergie renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque, dont le prix du watt heure est le moins cher, reste moins compétitive que l'énergie fossile. A cet effet, plusieurs organismes et laboratoires de recherche ont orienté leurs moyens vers la quête de solutions innovantes pour développer des cellules photovoltaïques plus performantes et à faible coût (voir figure 1). C'est dans ce contexte que se situe cette thèse.

La figure 1 représente l'évolution des rendements des cellules photovoltaïques de différentes technologies.



**Figure 1** Évolution du rendement des meilleures cellules photovoltaïques pour les différentes technologies existantes. Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL). [REN, 2017]

Un nombre important de facteurs limitent le rendement des cellules photovoltaïques. Il y a ceux inhérents à l'architecture de la cellule (ombrage par grille) et à ses contacts (pertes ohmiques) et il y a ceux intrinsèques au matériau semi-conducteur utilisé dont les pertes essentielles présentes dans les cellules solaires à simple jonction sont :

- Les photons dont l'énergie est inférieure à  $E_g$  sont totalement perdus pour la conversion;
- Les photons d'énergie supérieure au gap ne transfèrent qu'au mieux la valeur de l'énergie du gap, le reste est cédé au réseau atomique sous forme de chaleur.

En tenant compte uniquement de ces deux considérations, le rendement de conversion théorique limite établi pour une cellule constituée d'un seul matériau semi-conducteur à gap optimum est de 49 % sous spectre AM1.5 et 43% sous spectre AM0. Ces valeurs de rendement sont très loin de la limite maximale de Carnot qui est de 85 % et à laquelle on pourrait prétendre à un système idéal.

Plusieurs approches développées actuellement cherchent à limiter fortement les pertes et à trouver des processus permettant de collecter l'énergie perdue par des mécanismes spécifiques, optiques ou électriques. Ces approches peuvent être différenciées par les procédés employés tels que l'empilement de plusieurs matériaux possédant des gaps décroissants permettant ainsi de collecter une plus large partie du spectre solaire. C'est ce qui est fait actuellement avec les cellules à multijonctions (MJC ou tandem) à base d'arséniure de gallium qui atteignent un rendement de 46% sous lumière fortement concentrée moyennant des lentilles adaptées (cellule développée par l'institut Fraunhofer pour les Systèmes énergétiques solaires (ISE), Soitec, 2015). Elles sont, cependant, difficiles à mettre en œuvre et onéreuses. Elles sont utilisées dans les applications spatiales.

Les approches qui font intervenir les nanomatériaux ou la nanostructuration sont capables d'optimiser le plus les pertes suscitées. En effet, ces nanostructures ont des propriétés nouvelles et intéressantes qui peuvent être très différentes de celles du matériau massif. Plus la dimension de ces nano-objets diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés physiques et celles de leur forme massive devient important. Elles permettent d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques inorganiques au-dessus de la valeur limite et de réduire par la suite, le coût du watt produit. Ces approches sont :

- La modification du matériau absorbant par l'introduction de niveaux d'énergie dans le gap, servant à convertir efficacement les photons de faibles énergies. C'est le principe de la cellule à bande intermédiaire (IBC) ;
- La modification du spectre solaire avant son interaction avec la cellule ; les photons incidents sont convertis en photons dont l'énergie est effective pour créer des paires électron-trou. Par exemple, deux photons infrarouges donnent un photon visible (principe appelé « up conversion » UC), où un photon bleu donne deux photons jaunes (principe appelé « down conversion » DC) ;
- La génération de plusieurs électrons à partir d'un seul photon (cellules à multiplication d'excitons ou MEG) ;
- La collecte directe de l'énergie des photons sans pertes (cellule à porteurs chauds ou HCC).

L'objectif de la thèse est d'étudier l'effet de la nanostructuration sur les performances électriques des cellules photovoltaïques inorganiques de troisième génération et en particulier les cellules photovoltaïques multijonctions tout silicium. Celles-ci ont l'avantage d'utiliser un seul matériau semi-conducteur abondant et non toxique qui est le silicium. Notre étude est un ensemble de travaux de simulation et d'optimisation, des propriétés des cellules nanostructurées, basés sur le développement des codes informatiques sous environnement Matlab.

Notre thèse est composée de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons un bilan détaillé des technologies photovoltaïques à base de couches minces. Dans un premier temps, nous décrivons les structures de différentes technologies, leurs rendements record ainsi que leurs différentes limites et verrous technologiques. La deuxième partie est consacrée aux technologies photovoltaïques à base de nanostructuration visant à améliorer la conversion et les performances photovoltaïques des technologies à base de couches minces. Nous décrivons ainsi, leurs méthodes d'élaboration, leurs structures et leurs performances.

Dans le deuxième chapitre, nous nous procédons à une étude de surface des différentes cellules solaires photovoltaïques inorganiques à base de nanostructures dans le but de déterminer les axes prometteurs de développement et d'amélioration de leurs performances. Nous présentons ainsi, notre modèle de calcul qui détermine et optimise en fonction du choix

du matériau semiconducteur absorbant et du niveau de confinement quantique, le nombre des photons participant à la conversion photovoltaïque, la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$ , le courant de court-circuit  $I_{CC}$  et le rendement de conversion photovoltaïque pour les différentes cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructures. Ce sont les cellules solaires Schottky, à bandes intermédiaires, à multijonction tout silicium et à conversion de photon qui sont étudiées. Toutefois, le modèle mathématique utilisé pour la simulation de ces cellules ne prend pas en considération les paramètres la conversion photovoltaïque, tels que la recombinaison des porteurs de charge, l'accord de maille et la mobilité des charges (électrons et trous). Cependant, il nous permet d'avoir une idée sur certains paramètres clés optimisant ces types de cellules, tels que le choix de matériaux et l'ajustement du niveau de confinement quantique.

Le troisième chapitre est dédié à la modélisation du confinement quantique. Celle-ci est basée sur l'approximation de la masse effective (EMA). Ceci va nous permettre d'ajuster l'énergie de gap des différents semiconducteurs cubiques des groupes : IV, IV-IV, III-V et II-VI en fonction de la taille de leurs boîtes quantiques. Ces groupes de semiconducteurs ont la particularité d'être les plus utilisés dans l'ingénierie des cellules solaires photovoltaïques inorganiques de troisième génération. A travers cette étude, l'énergie de gap de chaque partie de la cellule photovoltaïque à multijonction tout silicium peut être optimisée afin de convertir la totalité du spectre solaire. Pour cela, nous utilisons en premier lieu, l'approximation de la masse effective pour modéliser les différents régimes du confinement quantique ; à savoir le régime faible, le régime intermédiaire et le régime fort. Ensuite, nous calculons les masses effectives des trous et des électrons de plusieurs semiconducteurs cubiques à travers le modèle « K-P theory », les paramètres « Luttinger » et plusieurs interpolations. En dernier lieu, nous présentons les résultats trouvés de l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nano-semiconducteurs et nous les comparons avec deux autres méthodes de caractérisation : celles des bandes hyperboliques (HBM) et celles de l'expérience de la spectroscopie optique, la photoluminescence (PL)

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons l'étude de la modélisation des cellules photovoltaïques à multijonctions tous silicium et l'optimisation de leurs performances électriques par simulation. Nous présentons dans une première étape, le modèle analytique basé sur la résolution des équations fondamentales de la conversion photovoltaïque à savoir : l'équation de poisson, l'équation de continuité et l'équation de transport de charge. Ensuite, nous validons notre modèle en le comparant avec le modèle numérique simulé par le logiciel

PC1D. Dans la deuxième étape, nous étudions l'influence du confinement quantique sur les paramètres électriques de la conversion photovoltaïque à savoir : l'énergie du gap, le coefficient d'absorption, le taux de recombinaison et la mobilité électronique des porteurs de charges. La dernière étape nous la consacrons à la simulation et à l'optimisation des performances électriques de la cellule photovoltaïque à multijonction tout silicium. Ceci nous permet de développer un code informatique sous environnement Matlab pour déterminer les paramètres physiques et électriques optimaux de chacune des régions de la cellule. Les paramètres étudiés sont : le dopage, l'épaisseur de couche, le nombre de nano-couches de silicium et la taille des boîtes quantiques.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale et des perspectives.

# Chapitre I

## I. Les Technologies Photovoltaïques : État de l'art et perspectives

### Sommaire

---

I-1. Introduction : .....	19
I-2. Technologie des couches minces : .....	19
I-2-1 Cellule solaire à base de CdTe .....	19
I-2-2 Cellule solaire à base de CIGS et CIS .....	21
I-2-3 Couche mince à base de CZTS : .....	25
I-2-4 Couche mince en silicium microcristallin et amorphe : .....	27
I-3. Technologie photovoltaïque à base de nanostructuration .....	34
I-3-1 Différentes formes de nanostructures .....	36
I-3-2 Méthode d'élaboration des nanostructures .....	37
I-3-3 Auto-assemblage : .....	41
I-3-4 Les différentes structures des cellules à base de matériaux nanostructurés ..	45
I-4. Conclusion : .....	54

---

## **I-1. Introduction :**

Ces dernières années, plusieurs technologies ont été inventées pour optimiser la conversion photovoltaïque. Cependant, les chercheurs ont des avis différents sur la filière la plus prometteuse. Actuellement le silicium est la technologie la plus mature. La communauté des chercheurs dans le domaine du silicium cristallin, se chiffre en dizaine de milliers, alors que, dans le domaine des couches minces, organiques et hybrides, ils ne sont que quelques centaines d'individus. Ce qui rend la plupart des technologies où tout challenger part avec un handicap d'autant plus grand que la technologie à détrôner est plus mature [1].

Dans ce chapitre nous présentons un état détaillé d'un nombre important de technologies photovoltaïques à base de couches minces. En effet, nous décrivons en premier lieu, les structures des différentes technologies, leurs rendements record ainsi que leurs différentes limites et verrous technologiques. La dernière partie est consacrée aux technologies photovoltaïques à base de nanostructures visant à améliorer la conversion et les performances photovoltaïques des technologies à base de couches minces. Nous décrivons ainsi, leurs méthodes d'élaboration, leurs performances et les structures de chacune d'elles.

## **I-2. Technologie des couches minces :**

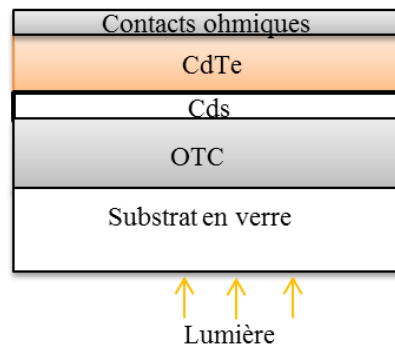
### **I-2-1 Cellule solaire à base de CdTe**

Le Telluride de cadmium est un matériau de la filière chalcogénures polycristallines et idéal pour les cellules solaires en films minces pour au moins trois raisons :

- La couche mince ne nécessite que quelques micromètres pour absorber 90% du spectre solaire.
- La valeur du gap  $E_g = 1,45\text{eV}$  est idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire
- De nombreuses méthodes existent pour déposer CdTe avec une vitesse de dépôt très élevée tout en gardant une bonne qualité de la couche déposée [2].

#### **I-2-1-1 Structure de l'hétérojonction CdS-CdTe :**

La Figure I-1 montre la structure la plus courante. Elle consiste en :



**Figure I-1 Structure de l'hétérojonction CdS-CdTe**

- OTC : Oxyde Transparent Conducteur : généralement  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .
- Couche CdS : De type n dont le gap est très élevé (2,4eV) lui permet d'agir comme une couche fenêtre et barrière de potentiel. Elle est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres.
- Couche CdTe : Le dépôt doit être porté à une température supérieure à  $400^\circ$  ou bien un recuit postérieur serait indispensable pour stabiliser le composé. La couche mince est de type P avec une épaisseur de quelques micromètres et une concentration  $<10^{15}\text{cm}^{-3}$  dû au léger manque en Cd. Il est à préciser que les couches CdTe et CdS sont déposées en utilisant les mêmes techniques.
- Contact arrière : généralement c'est une pâte de carbone suivie d'une couche d'Argent [3].

### I-2-1-2 Méthode de dépôt et performances

L'étape la plus importante est la formation de la couche absorbante de CdTe avec une épaisseur de 1.5-6  $\mu\text{m}$ . Il existe plusieurs méthodes permettant de préparer les couches de type P de bonne cristallinité et de grande mobilité des charges, on cite :

- Sublimation et condensation en phase clos (CSS).
- Vaporisation chimique (CSVT)
- Electrodeposition (ED)
- Sérigraphie (SP)
- Dépôt en phase vapeur (CVD)
- Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients qui n'ont pas la même considération si on se met à la place du chercheur de laboratoire où à celle de l'ingénieur des



méthodes d'un centre de production. Bien qu'elles ne donnent pas les meilleurs résultats, ce sont les méthodes de CSS qui présentent de loin les plus grandes vitesses de dépôt avec  $1\mu\text{m/s}$  et sont les plus intéressantes pour un investissement de production industrielle. Cependant, le procédé de sérigraphie (SPR) de Matsushita-Panasonic est d'une extrême simplicité puisqu'il met en œuvre cinq machines à sérigraphier et trois fours à passage :

- Sérigraphie d'une couche d'Ag-In sur un support de verre borosilicaté suivi de la sérigraphie d'une pâte de CdS recuite sous atmosphère d'azote à  $690^\circ\text{C}$  ;
- Sérigraphie d'une pâte de CdTe recuite à  $620^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote ;
- Sérigraphie d'une pâte de carbone suivie de la sérigraphie puis cuisson d'une couche d'Ag formant la grille positive face arrière [3].

### **I-2-1-3 Record CdTe :**

Les records mondiaux de 15,8 % (1993) et de 16,9 % (1997) ont été obtenus en utilisant la technique CSS (*Close Space Sublimation*) avec une température de substrat de l'ordre de  $600^\circ\text{C}$  ce qui a exigé l'usage d'un substrat de verre en borosilicate [4]. Ces records ont été battus à plusieurs reprises : 18,7% de rendement pour une cellule expérimentale et 16,1% pour un module commercial par First Solare en avril 2013[5], ensuite un record de 19,6%, après quelques semaines, par GE Global Research [6] et enfin une coopération entre GE Global Research et First Solar en 2014 a atteint un rendement de 20,4% pour une cellule et 17% pour un module en utilisant des procédés et des technologies très récentes. [7].

### **I-2-2 Cellule solaire à base de CIGS et CIS**

Le diséléniure de cuivre et indium ( $\text{CuInSe}_2$  ou CIS) et le diséléniure de cuivre, indium et gallium ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ) sont des matériaux composés de type I-III-VI, de structure chalcopyrite, prometteurs pour la conversion photovoltaïque car :

- Ils ont une bande d'énergie intéressante de 1 à  $1,7\text{eV}$  suivant la concentration en gallium : l'ajout de gallium permet d'augmenter la valeur du gap et donc de le rapprocher des énergies correspondant à la lumière visible.
- Ces matériaux présentent un très fort coefficient d'absorption, l'épaisseur de la couche absorbante est de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ .
- La couche absorbante est très perméable aux impuretés. Elle est en effet pleine de défauts mais ceux-ci ne sont pas actifs ou du moins ils sont « tamponnés ». Il y'a un

effet de photo dopage dans le CIS, un champ face arrière se forme naturellement à la surface du molybdène lorsqu'on dépose le CIS

- Il existe plusieurs méthodes de dépôts capables de déposer la couche absorbante avec une vitesse et une qualité de couche intéressantes.

La structure la plus courante de CIGS et CIS sont représenté dans les figures I-2 et I-3. Elle comporte :

- Verre de protection.
- une couche conductrice transparente en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque de 300 nm.
- Couche de CdS de quelques dizaines de nanomètres.
- Couche absorbante :  $\text{CuInSe}_2$  pour CIS et  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  pour CIGS.
- Contact arrière en Mo pour collecter les charges inférieurs [8].

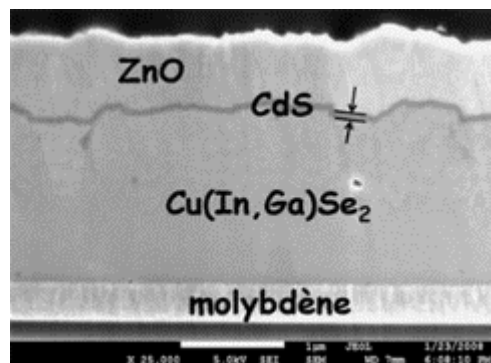


Figure I-2 Image par MEB d'une structure de la cellule à base de CIGS [9]

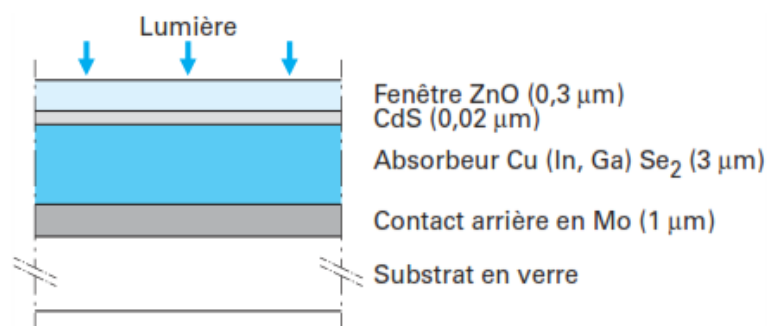


Figure I-3 Structure la plus courante d'une cellule à base de CIGS [4]

#### I-2-2-1 Méthodes de dépôts :

Il existe un nombre important de méthodes permettant de déposer CIS et CIGS, on notera :

- La coévaporation des trois éléments ;

- La sélénisation de films d'In et de Cu ;
- La pulvérisation cathodique de cibles pré-déposées ;
- L'irradiation laser d'un empilement de films des trois éléments ;
- L'électrochimie ;
- La technique de pulvérisation par spray ;
- La sérigraphie.

La coévaporation des trois éléments, est celle qui a permis d'atteindre les plus hauts rendements. La technique de pulvérisation par spray est certainement très simple à mettre en œuvre, mais son rendement matière est assez faible. La technique de sérigraphie (apparue en 2003) est probablement l'une des plus attrayantes [4].

### **I-2-2-2 Verrous technologiques et performances :**

L'élargissement de la bande interdite du  $\text{CuInSe}_2$  par l'utilisation d'alliages du type  $\text{CuGaSe}_2$  (diséléniure de cuivre et de gallium: CGS) et  $\text{CuInSe}$  pour convertir en mieux les rayonnements solaires. Il est, en outre, tout à fait envisageable de faire des cellules tandem de type CIS/CGS dont les gaps respectifs sont de 1eV et de 1,6eV [4].

L'utilisation du verre ordinaire contenant du sodium est meilleure que l'utilisation du borosilicate. Les laboratoires ont confirmé l'influence bénéfique du sodium contenu dans les substrats de verre « float glass » sur la morphologie et les propriétés électroniques du CIS [10] [11] [12].

Des modèles simples du mécanisme de croissance et du rôle des différentes phases du CIS ont été utilisés dans l'élaboration de recettes plus raffinées [13] [14] [15].

Des modèles pour la structure de l'hétéro-interface ont aussi été développés et ont encouragé les recherches sur les composés à lacunes ordonnées (OVC, Ordered Vacancy Compound) et à défauts ordonnés (ODC, Ordered Defects Compound) [16].

Les combinaisons de  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  dans la structure tandem exploite mieux les composants du spectre solaires et améliore considérablement le rendement [17].

La couche fenêtre Cds présente des inconvénients : les pertes d'absorptions, un décalage de bande de conduction avec la couche chalcopyrites de plus grand gap et la toxicité du Cd. Ceci a poussé des recherches en vue de trouver des alternatives à la couche absorbante CdS

comme :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{SO})_2$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ ... Jusqu'en 2001, aucune d'entre elles ne permettait pas d'obtenir les performances que donne une bonne couche de CdS. Le groupe français du LECA/ENSCP (D. Lincot et J.F. Guillemoles) a récemment pu démontrer que le remplacement de CdS par le sulfure d'indium ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) déposé par ALCVD (Atomic layer chemical vapour deposition : une technique de CVD séquentielle) permet non seulement de pallier à ces problèmes mais également d'obtenir des cellules solaires de haut rendement (16,4%), ce qui a été une valeur record au niveau mondial pour les cellules solaires sans cadmium. Mais NREL a annoncé en 2003 un autre record de 18,6% en utilisant une couche de ZnS qui permet à travers son haut gap d'avoir des courants plus denses [4].

### **I-2-2-3 Rendement record :**

NREL avait les meilleurs records pendant 16 ans pour les cellules CIGS déposées sur un substrat en verre. Son dernier record est de 19,9% a été battu en Mars 2008. Le centre ZWE pour l'énergie solaire et la recherche en hydrogène à Stuttgart, en Allemagne a, en effet, battu ce record à plusieurs reprises 20.3% en août 2010 avec une superficie de  $0.5\text{cm}^2$  et une épaisseur totale de 4 microns, en utilisant un processus de Co-évaporation modifié [18]. En Novembre 2013, la même équipe a pu atteindre un nouveau record de 20.8% en utilisant la même méthode de dépôt de coévaporation sur la même superficie de  $0.5\text{cm}^2$  [19].

L'équipe de l'Empa (Material Science and Technologie), dirigée par Ayodhya N. Tiwari, ont réalisé une avancée majeure sur les couches minces de CIGS sur feuilles plastiques flexibles. Ils ont pu atteindre un nouveau record avec 20.4% ; une amélioration importante par rapport à l'ancien record de 18.7% que la même équipe avait établi en mai 2011. Le premier record mondial était de 12.8% en 1999, ce laboratoire est parvenu à améliorer successivement le taux de conversion des cellules solaires CIGS flexibles de 14.1% (2005), à 17.6% (2010), 18.7% et 20,4% (2011) [20].

TAICHUNG, Taiwan, en juin 2013 a annoncé que son dernier module leader CIGS de taille commerciale ( $1,09\text{ m}^2$ ) avait atteint un taux de rendement de superficie totale de module de 15,7 %. Le nouveau module leader bat le record mondial précédent de TSMC Solar de 15,1 % atteint en janvier 2013 [21].

### I-2-3 Couche mince à base de CZTS :

Le CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) est l'abréviation des principaux constituants cuivre, zinc, étain, soufre et sélénium. Ce semi-conducteur, de type p possède un gap direct et appartient à la famille des k esterites où la maille est quadratique centrée. Il est encore peu développé et est de plus en plus étudié. Il est classé par le NREL comme une cellule inorganique dans les technologies émergentes mais peut également s'apparenter à la technologie des films minces. Le CZTS est beaucoup moins performant que les autres matériaux cités mais reste un matériau d'actualité. Il est surtout vu comme une alternative au CIGS pour les raisons suivantes :

- Les éléments constituant le matériau CZTS : cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium sont abondants et non toxiques [22].
- Il possède un gap énergétique direct, ajustable (1ev-1.5ev) et idéal pour la conversion photovoltaïque. [23]
- Son coefficient d'absorption est très élevé et une épaisseur de 1.5 m est suffisante pour la conversion photovoltaïque. [24]
- Les techniques de dépôts sont semblables à celle de CIGS. La différence se situe dans les conditions optimales d'assemblage. [24]

La structure type de CZTS est représentée dans la figure I-4. Elle se compose de :

- Un verre de protection ;
- Une couche conductrice transparente d'oxyde de zinc intrinsèque (elle est parfois précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium, de 400 nm d'épaisseur) ;
- Une couche de sulfure de cadmium (CdS) ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes  $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ . D'une épaisseur de 70 nm, ils sont naturellement dopés n ;
- De la couche de CZTS ( paisseur d'environ 1,5  m) ;
- Du conducteur inférieur, généralement du molybdène ( paisseur de 300 nm) ;
- Du substrat.

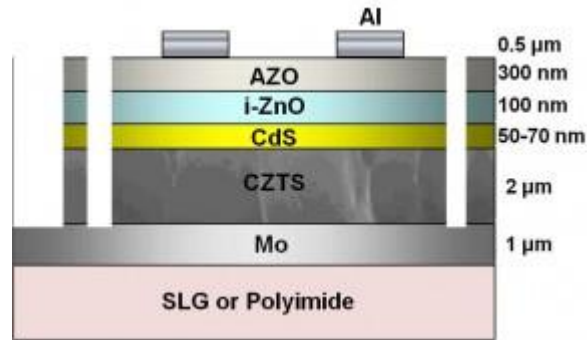


Figure I-4 Structure d'une cellule typique à base de CZTS [26]

### I-2-3-1 Méthodes de dépôts :

- La coévaporation [25].
- La pulvérisation cathodique [25].
- Dépôt laser pulsé PLD (pulsed laser deposition).
- Dépôt par bain chimique (CVD).
- Déposition électrolytique ou électrodéposition [25].
- Dépôt d'encre à base de nanoparticule (Jet encre) [26].
- Dépôt de solution concentrée à base d'hydrazine ou par sol gel [25].

La méthode de coévaporation et la déposition électrolytique offrent de grandes perspectives, elles ont permis d'avoir des rendements respectivement de 9.15% à NREL et 11.1% à IBM.

### I-2-3-2 Verrous technologiques et performances :

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible. Il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite autour de 1.6eV [27].

Si on réalise un contact direct, couche absorbante/TCO, le rendement de la jonction sera limité soit par l'inadaptation des bandes interdites ou bien par les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. Il est donc préférable d'introduire une fine couche tampon, ayant une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle du TCO (entre 2.4 et 3.2eV), ayant aussi une conductivité plus faible que celle de la couche absorbante et ayant une morphologie très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains [28].

La couche fenêtre doit être simultanément transparente et conductrice. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage ITO et de  $\text{ZnO}$ . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et du dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de  $\text{ZnO}$ , puis une couche dopée de  $\text{ZnO:Al}$  ou d'ITO. En effet, la couche de  $\text{ZnO}$  intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon [28].

### **I-2-3-3 Record :**

En 1988, Ito et Nakazawa ont découvert, pour la première fois, l'effet photovoltaïque dans l'hétérojonction qui se compose de cadmium-étain-oxyde de film conducteur transparent et CZTS film mince sur un substrat en acier inoxydable [29]. En 1997, Friedlmeier et al [30], ont fabriqué des films minces CZTS par évaporation thermique. Pour l'hétérojonction de ce film et le  $\text{CdS/ZnO}$  couche fenêtre optique, ils ont découvert que la plus haute efficacité de conversion est de 2.3%. Katagiri et al [31], ont fabriqué des cellules solaires à base de la structure d' $\text{Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/verre}$ . Les couches CZTS ont été préparées par sulfuration, les précurseurs déposés par évaporation par faisceau d'électrons ou pulvérisation RF magnétron. Ces cellules solaires ont des rendements de 1.08%, 3.93% et 6.77% pour les compositions chimiques respective CZTS. En 1999, l'équipe de Katagiri [31], a apporté une amélioration au rendement de conversion jusqu'à 2.63%. En 2003, Seol et al [32], ont préparé par pulvérisation magnétron RF des films minces CZTS et ils ont réalisé des cellules avec une efficacité de conversion de 5.45%. En 2007 la valeur atteinte par F. Di. Benedett et al [33], est de 5.74 %, puis en 2008, elle est augmentée par [30] jusqu'à 6.7%. Dernièrement, le résultat annoncé par IBM est de 10.1% [34] en 2010 et de 11.1% en 2011 [35] et par solar Frontier elle est de 12,6 % en décembre 2013[23]. Ce dernier record a été atteint en coopération avec IBM et Tokyo Ohka Kogyo (TOK).

### **I-2-4 Couche mince en silicium microcristallin amorphe :**

Les cellules solaires déposées en couches minces de  $\text{a-Si:H}$  ou  $\mu\text{-Si:H}$  sont obligatoirement des jonctions n-i-p. Ceci est dû à la qualité des matériaux déposés en couches minces qui diminue avec le dopage et qui ne permet alors plus la diffusion des charges électriques vers les contacts comme dans le cas des cellules en c-Si.

Dans les jonctions n-i-p, le seul matériau actif du point de vue de l'effet photovoltaïque est le matériau intrinsèque (i) tandis que les couches dopées n et p établissent un champ permettant d'extraire les charges électriques [36].

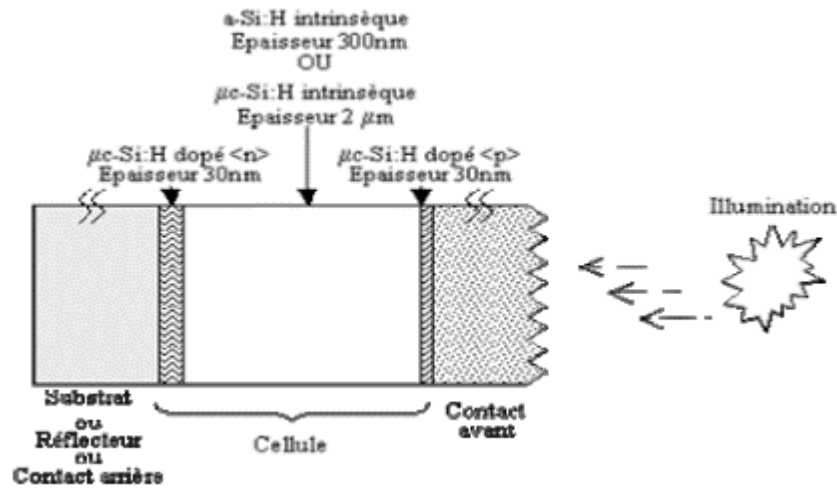


Figure I-5 Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium microcristallin ou silicium amorphe [36]

Les cellules solaires en couches minces de silicium peuvent schématiquement être scindées en trois parties (voir figure I-5) :

- **Le substrat** : les cellules sont déposées sur un substrat rigide (acier inoxydable ou verre) ou flexible (plastique) qui est ensuite recouvert d'un dépôt métallique (Ag ou Al) et d'un oxyde transparent conducteur (ZnO) afin d'obtenir des surfaces réfléchissantes plus ou moins rugueuses.
- **La cellule** : trois dépôts de silicium sont déposés successivement sur le substrat : la couche en  $\mu\text{c-Si:H}$  dopée n (épaisseur  $\approx 30\text{nm}$ ), la couche intrinsèque en a-Si:H (épaisseur  $\approx 300\text{nm}$ ) puis la couche microcristalline dopée p (épaisseur  $\approx 30\text{nm}$ ).
- **Le contact avant** : dans le cadre de cette étude, il s'agit d'une couche de ZnO, d'épaisseur environ  $2\mu\text{m}$ , déposée par LPCVD. L'épaisseur de  $2\mu\text{m}$  permet d'obtenir un dépôt ayant à la fois des propriétés électriques (conductivité) et optiques (transmission) suffisantes pour permettre un bon fonctionnement des cellules [36].

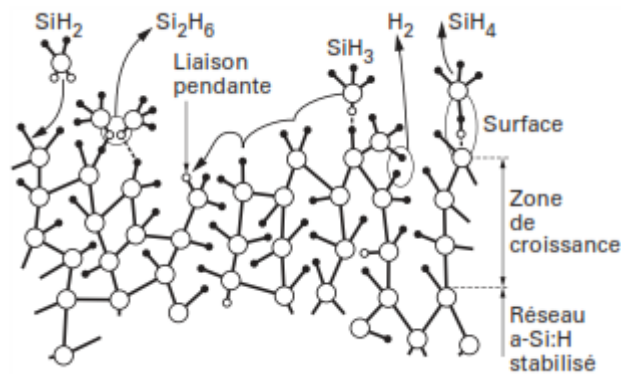
#### I-2-4-1 Silicium amorphe :

Les matériaux amorphes, à la différence des cristaux, ne possèdent pas d'organisation atomique régulière, du moins à longue distance. En fait un ordre local est préservé. Dans le silicium amorphe, les liaisons chimiques entre un atome Si et ses plus proches voisins satisfont



à la composition tétraédrique caractéristique de l'hybridation  $sp^3$  où chaque atome est lié à ses quatre voisins (distants de 0,23 nm) par une liaison covalente Si-Si. Dans les composés covalents et les chalcogénures amorphes, la longueur des liaisons interatomiques et les angles de ces liaisons varient légèrement autour des valeurs moyennes qui sont celles du cristal. Cette dispersion augmente avec la distance, de sorte que dès que la distance à un atome donné dépasse quatre à cinq distances interatomiques, les positions sont aléatoirement distribuées et une fraction importante des liaisons de covalence est coupée, donc des électrons sont non appariés. On dit que de tels atomes présentent une liaison pendante « Dangling bond ».

Cette liaison pendante conditionne l'essentiel du comportement du matériau. Un second électron peut aisément s'y fixer, créant un centre chargé négativement ; l'électron célibataire peut au contraire s'échapper, laissant un centre chargé positivement. On dit que la liaison brisée présente un caractère amphotère [4].



**Figure I-6 Structure du silicium amorphe hydrogéné [4]**

### A. Méthode de dépôt :

La méthode la plus courante de dépôt du silicium amorphe est la décomposition du silane en phase vapeur par une décharge électrique (un champ radiofréquence), encore appelée PECVD (pour *plasma enhanced chemical vapour deposition*) (figure I-7). Le Gaz précurseur est envoyé à faible pression (13 à 1 300Pa) dans une enceinte à vide propre, contenant deux électrodes. Pour une tension suffisante, une décharge électrique s'établit entre les électrodes conduisant à la décomposition du silane en éléments chimiques très actifs : radicaux Si, Si-H, Si-H<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> accompagnés des espèces ioniques correspondantes, Si<sub>4</sub><sup>+</sup>, Si-H<sub>3</sub><sup>+</sup>, Si-H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le plasma contient aussi des électrons et des ions négatifs qui assurent la neutralité électrique globale.

Ces éléments chimiques actifs ne demandent qu'à réagir par collisions avec les molécules de silane ou tout autre élément, donnant lieu à des réactions de condensation en oligomères contenant deux ou plusieurs atomes de silicium. Ces éléments, monomères ou oligomères réagissent avec le substrat présent en formant un film mince de silicium amorphe hydrogéné qui croît à la vitesse de quelques dixièmes de nanomètre par seconde.

Les qualités mécaniques et électroniques dépendent de très nombreux paramètres en général optimisés de façon semi-empirique qui dépendent eux-mêmes de la géométrie et du type de machine de dépôt.

On contrôle en général le niveau de vide, la pression et le débit des gaz réactifs, la puissance électrique et la tension de la décharge, la fréquence de l'excitation électrique, la nature et la température du substrat, et la durée de chaque phase du dépôt.

Les fréquences électriques les plus courantes sont le continu, la radiofréquence à 13,5 MHz, ou les micro-ondes (915 MHz et 2,45 GHz). La température optimale de substrat se situe entre 180 et 300 °C. Aux températures très basses, les réarrangements chimiques de surface ne sont pas assez rapides et aux très hautes températures, l'hydrogène ne reste pas dans la couche [3].

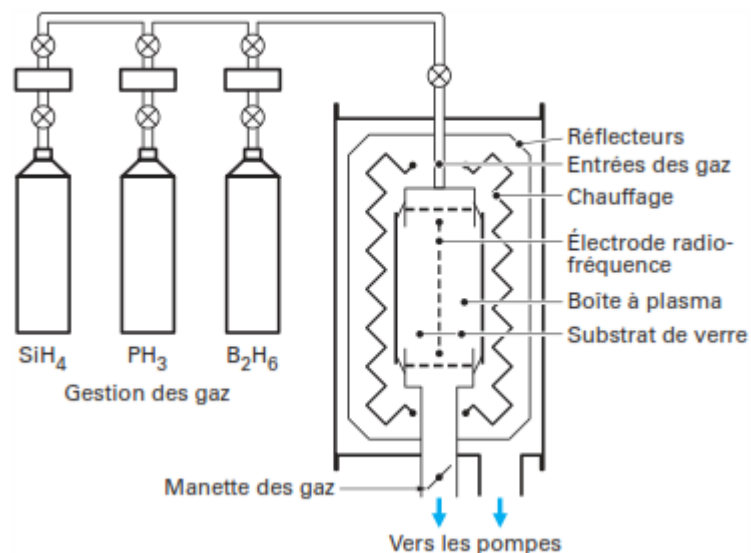


Figure I-7 Schéma de dépôt PECVD dans une boîte à plasma [3]

### B. Performance et verrous technologiques :

Sous l'effet de la lumière, le a-Si:H se dégrade lentement (effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronsky 1977) : des liaisons saturées par l'hydrogène sont alors brisées et simultanément de nouvelles liaisons pendantes sont créées. De nouveaux centres de recombinaison

apparaissent et la collection des porteurs photo-générés diminue. Cet effet de dégradation a un comportement asymptotique dans le temps et, de plus, il est réversible. Si la cellule est recuite à des températures de 100°C à 200°C, les liaisons pendantes créées par l'effet Staebler-Wronski peuvent être passivées.

Pour optimiser chacune des couches de la jonction p-i-n, on mélange au silane les hydrures correspondants : méthane ou éthylène pour la couche frontale carbonée, diborane ( $B_2H_6$ ) ou triméthylbore ( $B(CH_3)_3$ ) pour la couche de type P et phosphine ( $PH_3$ ) pour la couche de type N. Le silane, pour la couche intrinsèque est introduit pur ou dilué avec H<sub>2</sub>, avec He ou avec Ar, avec un débit de l'ordre de 10 à 30 cm<sup>3</sup>/min (dans les conditions standard).

Les atomes de carbone, petits et légers, s'ils sont introduits sous forme de méthane ( $CH_4$ ) mélangé au silane ( $SiH_4$ ), en proportion x, vont créer des liaisons fortes, d'où une tendance à élargir le gap. Le  $a-Si_{1-x}CX$  est donc utilisé comme fenêtre dans les photopiles p-i-n.

Les atomes de germanium, encombrants et lourds, s'ils sont introduits sous forme de Germane ( $GeH_4$ ) mélangé au silane ( $SiH_4$ ), en proportion x, vont créer des liaisons faibles, d'où une tendance à diminuer la hauteur du gap. Cette propriété est mise à profit dans les jonctions tandem et dans les jonctions triples où la dernière cellule a un gap de l'ordre de 1,2eV [1].

#### **I-2-4-2 Cellule solaire en silicium microcristallin :**

Après les épisodes malchanceux de formation non souhaitée de poudres dans les dépôts PECVD au début des années 1990, il a été mis en évidence que sous certaines conditions, on pouvait déposer directement du silicium microcristallin ( $\mu c-Si$ ), dont les propriétés optiques ont très vite surpris la communauté. L'idée s'est donc répandue que l'on pouvait fabriquer des diodes au  $\mu c-Si$  par voie plasma et que ces dernières auraient les avantages des techniques de dépôt du  $a-Si:H$  sans en avoir les inconvénients.

Depuis 1995, ces couches suscitent un intérêt majeur en Europe et aux États-Unis. Ce succès a entraîné de nombreux laboratoires sur des projets de fabrication de film de Si phase vapeur sur supports de silicium, de céramique ou même de verre [2].

## A. Méthode de dépôt :

La technologie de dépôt du silicium microcristallin consiste à déposer une couche de silicium de 10 à 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur divers substrats (silicium métallurgique, poudres de silicium compactées, quartz, céramique ou métal).

En prenant pour substrat le verre Corning 7059 F, la température de dépôt ne doit pas dépasser 600 °C. Ce dernier paramètre est la clé pour différencier les procédés de dépôt explorés en deux grandes catégories :

- Procédés de dépôt à basse température ( $T < 600^\circ\text{C}$ ) :

L'élaboration du  $\mu\text{c-Si}$  à basse température ( $T < 600^\circ\text{C}$ ) se fait à partir de deux variantes : soit en déposant directement du  $\mu\text{c-Si}$  par pyrolyse de silane sur un filament chaud ; soit en déposant du silicium amorphe hydrogéné par pyrolyse basse pression (LPCVD : Low pressure chemical vapour deposition) de silane ou de disilane ou par décomposition plasma (PECVD) de silane en recristallisant le dépôt amorphe par recuit thermique rapide à partir d'un four à lampes.

- Procédés de dépôt à haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) :

Les procédés de dépôt de  $\mu\text{c-Si}$  à haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) utilisent deux types de techniques différentes :

- La pyrolyse du trichlorosilane dans un four à lampes halogène (RTCVD : *Rapid thermal chemical vapour deposition*) ;

- L'épitaxie en phase liquide (LPE). La croissance par épitaxie en phase liquide (LPE) a comme principal Inconvénient l'utilisation d'un substrat cristallin et un coût élevé, mais elle permet d'obtenir des rendements de 19 à 21% en laboratoire.

La décomposition pyrolytique du silane et de l'hydrogène sur un filament chaud de tungstène permet de déposer du silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ) sur un substrat de verre à 500°C à des vitesses relativement élevées ( $> 5\mu\text{m/h}$ ).

Les dépôts en phase vapeur (CVD) à des températures supérieures à 800 °C en présence d'un gaz contenant le silicium (silane ou chlorosilane) donnent la possibilité (CNRS-PHASE) d'une

croissance plus rapide avec des vitesses de dépôts de l'ordre de 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  par CVD assistée par lampes (RTCVD) [1].

### **B. Performance et verrous technologiques :**

Le substrat dans la méthode CVD n'est chauffé que pendant la durée du dépôt à des températures bien plus élevées que celles du gaz. Cependant, le dépôt direct engendre un matériau microcristallin à petits grains (1 à 5 $\mu\text{m}$ ) et fortement distribués, dont les performances sont limitées par l'importante densité des joints de grains. Les rendements restent inférieurs à 10% et ne passent à des valeurs de 13 à 16% qu'avec une recristallisation (augmentation de la taille des grains). L'une des solutions est de recristalliser le silicium amorphe en présence des métaux MIC pour former la couche tampon. En effet, certains métaux en contact avec le silicium amorphe (a-Si) induisent le processus de transformation de la phase amorphe à la phase cristalline à des températures bien inférieures à la température de l'eutectique du système métal/Si. Le procédé MIC permet la formation du Si polycristallin à des températures qui évitent la diffusion d'impuretés métalliques du substrat vers la couche active de silicium (< 600 °C) [1].

Le  $\mu\text{c-Si:H}$  a une bande d'énergie interdite proche de celle du c-Si :  $\approx 1,2\text{eV}$  ; celle du a-Si:H est modulable entre 1,5 et 1,75eV. La combinaison d'une cellule supérieure en a-Si:H avec une inférieure en  $\mu\text{c-Si:H}$  permet une meilleure utilisation du spectre solaire et stabilité face à l'effet Staebler-Wronski. Ce dispositif est connu comme cellule tandem micromorphe [1].

Des cellules solaires triple jonction peuvent être réalisées en combinant des cellules en aSi:H et SiGe. Le dispositif ayant le meilleur rendement a été obtenu en utilisant l'empilement suivant : a-Si:H (1,8eV)/a-SiGe:H (1,6eV)/a-SiGe:H (1,4 eV). Cependant, étant donné les coûts élevés du gaz de Ge, une autre approche consiste à combiner une cellule supérieure de a-Si:H (1,8 eV), une cellule intermédiaire de a-SiGe:H (1,6eV) et une cellule de base en  $\mu\text{c-Si:H}$  (1,1eV). Un tel dispositif permet la fabrication d'une cellule supérieure plus fine que pour la structure micromorphe. Ce qui permet de diminuer l'influence de la métastabilité sous illumination de l'hydrogène (effet Staebler-Wronski) [37].

#### **I-2-4-3 Rendement record :**

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) s'est fait connaître par l'annonce de W.E. Spear et P.E. Lecomber de l'Université de Dundee en 1975. Dès 1977, David Carlson et l'équipe de

RCA proclamaient qu'une cellule solaire de 5,5% avait été réalisée avec un matériau en couche mince extrêmement économique. Depuis 1980 d'autres méthodes de saturation des liaisons pendantes ont été testées, notamment l'utilisation du fluor (cellules à 6,5 % par Ovshinsky dès 1980) [38].

Le meilleur rendement pour les cellules en silicium amorphe a été obtenu en utilisant l'empilement a-Si:H (1,8 eV)/a-SiGe:H (1,6 eV)/a-SiGe:H (1,4 eV), en septembre 2013 par le laboratoire LG Electronics avec un rendement record de 13,4% [39].

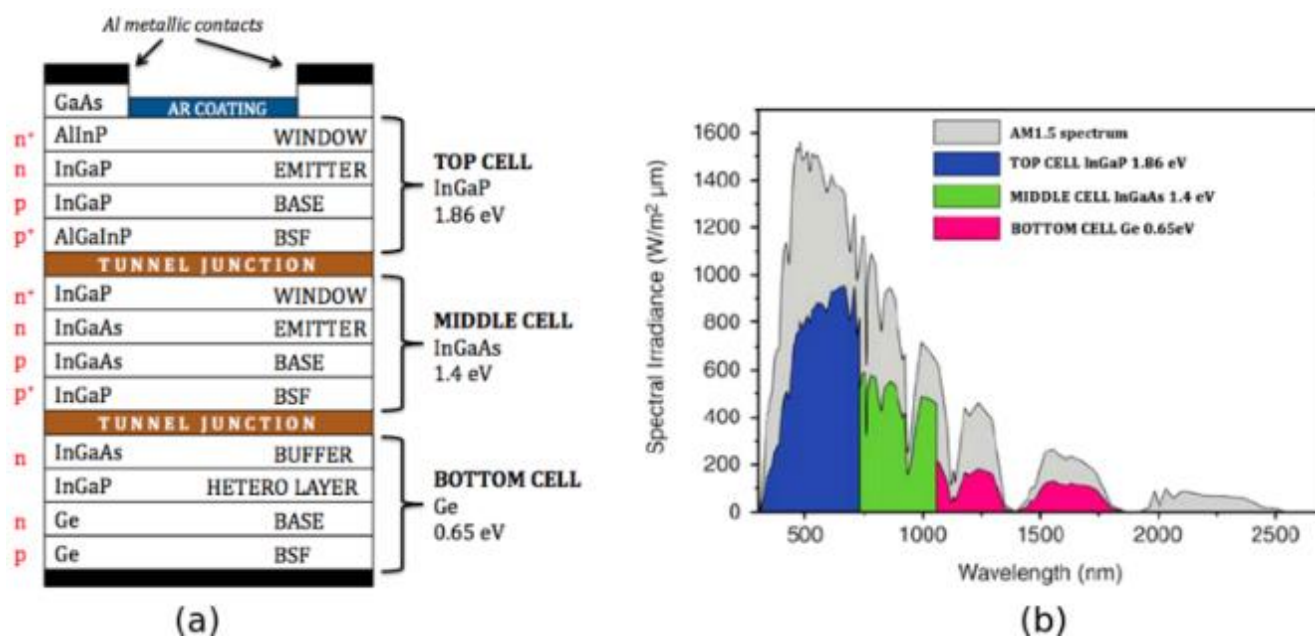
En 1998 la société japonaise Kaneka Corporation a pu atteindre un rendement de 10.1% pour une cellule en silicium de type « microcristallin ». Ce record a été battu en février 2013 par le laboratoire de photovoltaïque (PV-Lab) de EPFL avec un taux de 10.7% [40].

En septembre 2010 Oerlikon Solar a développé une nouvelle cellule Micromorphe en collaboration avec Corning Incorporated avec une efficacité stabilisée de 11,9 % confirmée par l'honorable U.S. National Renewable Energy Laboratory (NREL) [41].

### **I-3. Technologie photovoltaïque à base de nanostructures**

Le rendement de conversion théorique limite établi pour une cellule constituée d'un seul matériau semi-conducteur à gap optimum est 49 % sous spectre AM1.5 et 43% sous spectre AM0. Ces valeurs de rendement sont très loin de la limite maximum de Carnot de 85 % à laquelle on pourrait prétendre pour un système idéal!

Plusieurs approches développées actuellement cherchent à limiter fortement les pertes et à trouver des processus permettant de collecter l'énergie perdue par des mécanismes spécifiques, optiques ou électriques. Ces approches peuvent être différenciées par les procédés employés tels que l'empilement de plusieurs matériaux possédant des gaps décroissants permettant ainsi de collecter une plus large partie du spectre solaire (voir figure I-8). C'est ce qui est fait actuellement avec les cellules à multi-jonctions (MJC ou tandem) à base d'arséniure de gallium qui atteignent un rendement de 46%. Cependant, cette technologie est très onéreuse ;



**Figure I-8 (a)- structure d'une cellule solaire en Multijonction. (b) l'éclairement spectral  $E(\lambda)$  sous spectre solaire AM1.5, avec le maximum d'efficacité de conversion de l'électricité pour chaque jonction. [43]**

Les approches qui font intervenir les nanomatériaux ou la nanostructuration sont capables de pousser loin les pertes suscitées. Elles font intervenir des mécanismes permettant d'améliorer la technologie photovoltaïque actuelle, en augmentant substantiellement le rendement de conversion au-dessus de la valeur limite et en réduisant le coût du watt produit. Ces approches sont :

- La modification du matériau absorbant par l'introduction de niveaux d'énergie dans le gap, servant à convertir efficacement les photons de faibles énergies. C'est le principe de la cellule à bande intermédiaire (IBC) ;
- La modification du spectre solaire avant son interaction avec la cellule ; les photons incidents sont convertis en photons dont l'énergie est effective pour créer des paires électron-trou. Par exemple, deux photons infrarouges donnent un photon visible (principe appelé « Up Conversion » UC), ou un photon bleu donne deux photons jaunes (principe appelé « Down Conversion » DC) ;
- La génération de plusieurs électrons à partir d'un seul photon (cellules à multiplication d'excitons ou MEG) ;
- La collecte directe de l'énergie des photons sans pertes (cellule à porteurs chauds ou HCC).

### I-3-1 Différentes formes de nanostructures

Les nanostructures sont caractérisées par des propriétés nouvelles et intéressantes qui peuvent être très différentes de celles du matériau massif. Plus la dimension de ces nano-objets diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés physiques et celles sous leur forme massive devient important. En particulier, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur confère des propriétés particulières telles que le **confinement quantique**.

En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient respectivement des films, des fils, puis des boîtes. Les densités d'états quantiques et les dispersions d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les cas précédemment cités sont montrées dans la figure I-9. Dans les boîtes quantiques par exemple, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications dans le secteur photovoltaïque.

Ces boîtes quantiques peuvent également constituer, par de nombreux aspects, des « atomes artificiels ». Qui dit confinement implique aussi un matériau confinant : les boîtes, aussi bien que les fils, et les films doivent être enrobés dans un matériau où les électrons ne peuvent s'échapper. Dans le cas des nanocristaux de semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium ou le sulfure de plomb, l'enrobage est en général une matrice isolante qui n'offre aucun chemin de fuite pour l'électron comme pour le trou dans le cas idéal, mis à part par effet tunnel entre deux nanostructures.

La figure I-9 montre que la bande de conduction  $E_c$  se divise en sous-bandes se chevauchant et devenant de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions.



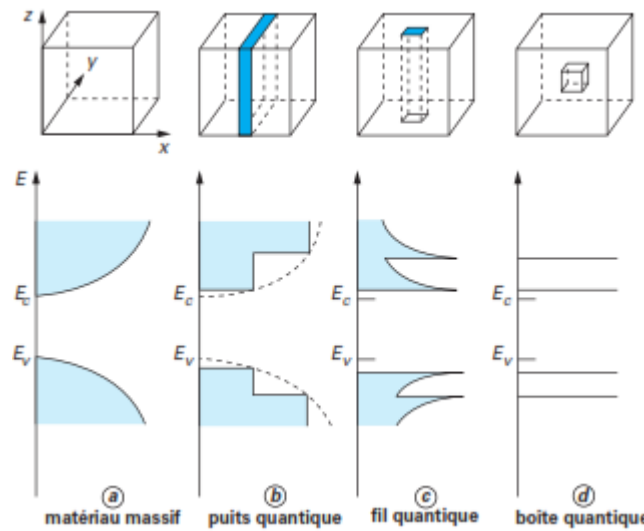


Figure I-9 Densité d'état dans différentes configurations de confinement [44]

### I-3-2 Méthode d'élaboration des nanostructures

Il existe de nombreuses méthodes pour réaliser des nanocristaux, parmi lesquelles :

#### I-3-2-1 Synthèse en phase vapeur :

C'est le dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition). La figure I-10 montre la formation de nanocristaux de silicium en déposant d'abord une alternance de couches de  $\text{SiO}_2$  et de couches enrichies en silicium  $\text{SiO}_x$ , où  $x < 2$ , puis en faisant un recuit à haute température qui permet la nucléation et la croissance des nanocristaux dont la taille correspond à l'épaisseur des couches enrichies en silicium. [45]

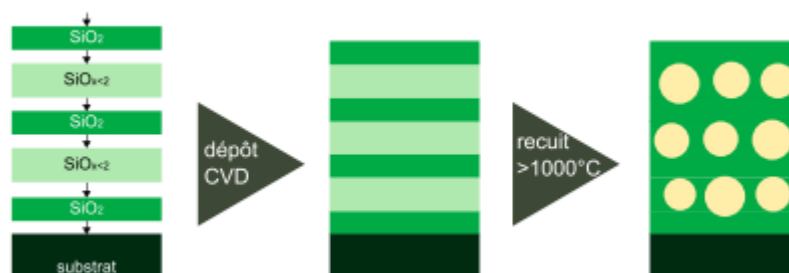
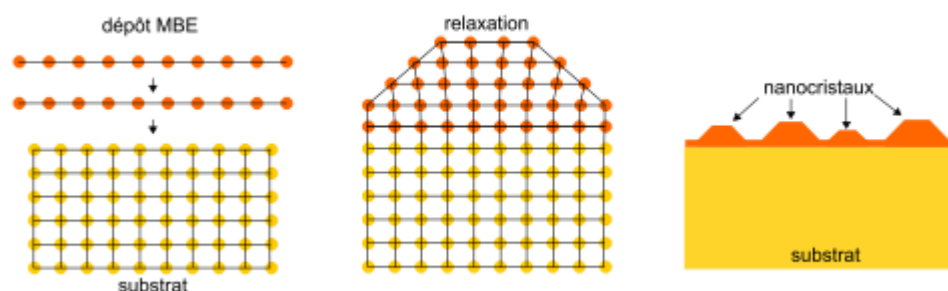


Figure I-10 Schéma représentant la formation de nanocristaux de silicium par un dépôt CVD et un recuit thermique. [45]

#### I-3-2-2 Synthèse en phase solide :

C'est l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy, MBE). Les couches atomiques sont déposées et adsorbées une à une. Si le paramètre de maille du matériau déposé

est différent de celui du substrat, la relaxation de la contrainte peut donner naissance à des nanostructures 3D en forme de pyramide (voir figure I-11). [46]



**Figure I-11 – Schéma représentant la formation de nanocristaux dans le mode de croissance Stranski-Krastanov. [46]**

### I-3-2-3 Synthèse en phase liquide (colloïdale) :

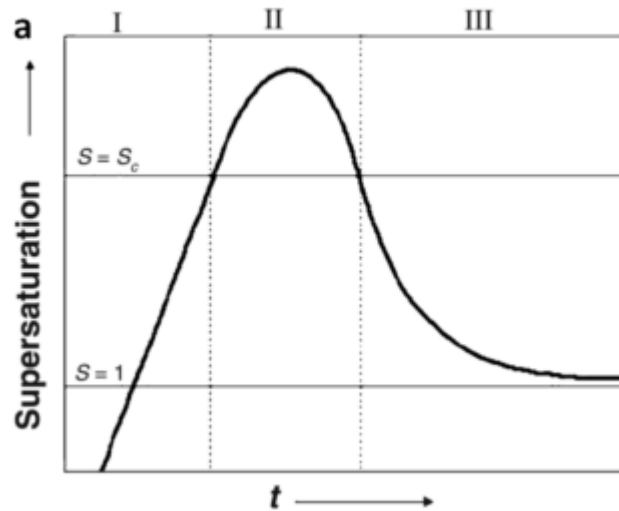
#### A. Synthèse à température ambiante par voie aqueuse :

La formation des matériaux inorganiques que sont les NCx s'effectue naturellement par voie aqueuse, c'est pourquoi les premières synthèses de NCx rapportées incluaient des techniques par cette voie. Les premières synthèses de CdS ont été rapportées dès le début des années 1980 dans les groupes de Henglein et de Brus simultanément [47]. Cette technique de synthèse consiste à mélanger des réactifs ainsi que des stabilisants dans l'eau. Ici, les surfactants viennent stabiliser les NCx nucléés et, par gêne stérique ou par répulsion électrostatique, les NCx restent en suspension, créant ainsi une solution colloïdale. Ce protocole de synthèse mène souvent à une dispersion en taille des NCx importante (écart-type > 15 %) et nécessite une étape de précipitation sélective (technique qui consiste à jouer sur la polarité des solvants pour favoriser la précipitation par taille des NCx). Suite à de nombreux travaux, cette technique a été améliorée en utilisant la synthèse par micelles inverses, une technique très polyvalente car elle permet la synthèse de nombreux matériaux : semi-conducteurs, métaux, alliages et oxydes.

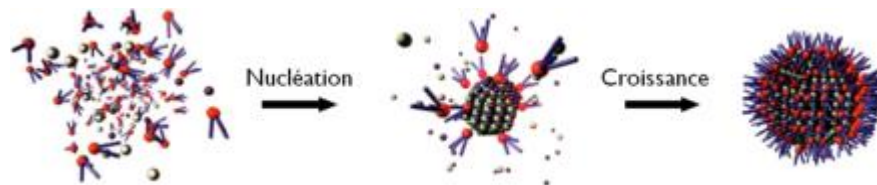
#### B. Synthèse à haute température par voie non-aqueuse :

Suite à ces travaux concernant la synthèse en voie non-aqueuse, l'apparition de méthodes de synthèse par voie organique à haute température fut le départ du contrôle de la dispersion en taille des NCx. Contrairement à la présence de précurseurs ioniques dans les solvants aqueux, les précurseurs sont ici neutres et stabilisés dans un solvant coordonné à haut point d'ébullition.

Cette méthode introduite initialement par Murray, Norris et Bawendi en 1993, a ouvert aujourd'hui un domaine très promettant [48]. L'élément important de cette approche est la dissociation de l'étape de nucléation et celle de croissance. LaMer et Dinegar ont décrit le mécanisme de nucléation comme étant instantané (« nucléation burst ») et les figures I-12 et I-13 donnent un aperçu de la séparation de ces deux étapes.



**Figure I-12** Diagramme de LaMer et Dinegar représentant le changement du degré de sursaturation  $S$  en fonction du temps [48].



**Figure I-13** Schéma représentant les étapes de nucléation et de croissance [48]

Dans ce processus, les nucléis sont générés instantanément et croissent ensuite sans nucléation parasite postérieure. Cette condition ne peut être remplie que si la sursaturation ( $S$ ) chute brutalement, ce qui est le cas après que la nucléation ait eu lieu. De plus, la nucléation homogène impose le dépassement d'un puits de potentiel, ce qui rend plus difficile toute nucléation parasite. Ce processus conditionne le contrôle de la dispersion et de la taille finale des NCx [49].

L'étape I représente l'ajout rapide de précurseur et mène à une augmentation croissante de la concentration en monomères (sous unité du cristal massif). Aucune nucléation n'apparaît à ce moment même si  $S > 1$  car le puits de potentiel est trop élevé.

Lors de l'étape II, le taux de sursaturation critique  $S$  est dépassé ainsi que le puits de potentiel ce qui déclenche la nucléation. Celle-ci se caractérise par la formation et l'accumulation de nucléis stables thermodynamiquement. A ce moment, la vitesse de consommation des monomères et celle de formation des nucléis sont extrêmement élevées, ce qui rend impossible leur croissance.

Il arrive un moment où la concentration en monomères (quantité finie) est en-dessous du seuil de nucléation, on amorce alors l'étape III, phase de croissance dans laquelle la population de monomères, insuffisante pour la nucléation, permet d'alimenter le processus de croissance des  $NC_x$ . Ce processus dure jusqu'à ce que la sursaturation atteigne un niveau bas ( $S = 1$ ) qui ne permet plus la croissance.

Expérimentalement, l'injection du deuxième précurseur doit se faire très rapidement, pour faire passer la concentration en monomères instantanément au-dessus de  $S_c$ , puis comme le nombre de nucléis formés est grand, elle chute en-dessous de  $S_c$  et empêche une autre nucléation de se produire. La dispersion en taille est alors étroite. Ensuite, les particules continueront leur croissance avec les monomères restants en solution. Lorsque la concentration en monomères est nulle, les particules subissent alors les phénomènes de murissement d'Ostwald. Ce phénomène consiste à ce que les petites particules se dissolvent, et les grosses continuent leur croissance avec les monomères relâchés par la dissolution des petites particules. Il est donc nécessaire d'éviter ce phénomène et d'arrêter la réaction avant qu'il ne se produise. La dispersion en taille obtenue après murissement peut atteindre jusqu'à 20 % et ainsi annuler l'effet bénéfique d'une synthèse à injection rapide.

Deux principales voies sont dérivées à partir de cette méthode :

➤ **Synthèse en solvant coordinat :**

Les premières synthèses en milieu non-aqueux ont été réalisées dans des solvants coordinat, c'est-à-dire que le solvant joue le rôle de complexant sur le précurseur. La réactivité de celui-ci est donc directement liée à la nature de ce solvant coordinat, soit par l'énergie de la liaison qui le lie au précurseur, soit par la géométrie de ce solvant, qui par gêne stérique,

empêche l'accès au précurseur. Le choix du précurseur est également très important, deux principales voies de précurseur sont apparues, les précurseurs organométalliques et les précurseurs inorganiques.

Les précurseurs organométalliques sont des composés constitués du métal dont on veut qu'il agisse comme précurseur, et d'une partie alkyle e.g. le dimethylcadmium  $\text{Cd}(\text{Me})_2$ . L'utilisation de surfactants pour mieux contrôler la réactivité des précurseurs a entraîné un meilleur contrôle de la taille des NCx lorsque l'hexadécylamine (HDA) fut introduite dans la synthèse. Cependant, il est nécessaire de trouver une bonne combinaison précurseur/solvant pour pouvoir contrôler la dispersion en taille des NCx et les précurseurs organométalliques sont généralement pyrophoriques ce qui complique leur utilisation.

Les précurseurs inorganiques sont généralement des sels inorganiques contenant le cation métallique désiré (oxydes, chlorures, acétates, stéarates...). Ces précurseurs sont moins dangereux, beaucoup plus abondants et souvent assez réactifs. L'utilisation de l'oxyde de cadmium complexe avec des acides Phosphoriques dans la synthèse de CdSe donne lieu à de très petits NCx (2,5 - 5nm), preuve de la haute réactivité de ce précurseur. Dans cette méthode de synthèse, il est également possible d'utiliser un mélange de surfactants en complément du solvant, comme l'HDA ou encore toute une variété d'acides phosphoriques ou carboxyliques. [50]

### **C. Synthèse en solvant non coordinat :**

Malgré leurs bons résultats sur le contrôle de la taille des NCx, les solvants coordinats sont souvent solides à la température ambiante, relativement nocifs et surtout chers. Une nouvelle méthode a donc été développée : la synthèse en solvant non-coordinat. Le solvant n'étant plus coordinat, une quantité finie de ligands est donc nécessaire pour pouvoir complexer le précurseur et stabiliser les NCx en fin de synthèse. La réactivité est donc ici régie par les ligands et plus par le solvant, un bon choix du couple ligands/précurseur s'avère donc indispensable [50].

#### **I-3-3 Auto-assemblage :**

Si les propriétés des NCx en solution sont aujourd'hui bien connues, l'utilisation de films minces composés uniquement de NCx nécessite une meilleure connaissance de l'organisation des NCx,

que ce soit dans la maîtrise de leurs ligands de surface ou dans leur auto-assemblage sur une surface.

### **I-3-3-1 Echange de ligands**

Les ligands, responsables à la fois de la cinétique de nucléation et de la croissance pendant la synthèse des NCx et de la stabilisation colloïdale en solution constituent le paramètre le plus important lors d'assemblage de films de NCx pour des applications électroniques. En plus, leur nature a un impact déterminant sur la conductivité finale du film. Généralement, les ligands longs permettent une bonne stabilisation colloïdale due à l'interaction favorable entre la chaîne alkyle et le solvant. Cependant, ces longs ligands jouent souvent le rôle d'isolant électrique et freinent le transport des charges d'un NC à l'autre. A l'inverse, les ligands courts favorisent l'agrégation des NCx entre eux mais augmentent la conductivité.

Il est donc nécessaire d'effectuer un échange de ligand entre le ligand de synthèse et celui nécessaire pour une bonne conduction. Il existe une grande bibliothèque de ligands disponibles commercialement, permettant de choisir les caractéristiques NCx/ligands que l'on souhaite. Il est également possible d'accéder à des ligands particuliers, non-commerciaux, permettant une meilleure conductivité, c'est le cas des ligands MCC (Métal Chalcogène Complexe) [50].

### **I-3-3-2 Autoassemblage :**

Les premiers assemblages de NCx datent de 1995 avec des NCx de CdSe [51]. Suite à ces travaux, la méthode a été généralisée pour plusieurs types de NCx permettant l'assemblage d'une grande variété de matériaux allant jusqu'à des super-réseaux ternaires. Dans ces assemblages, les NCx constituent les unités du réseau, agissant comme les atomes au sein d'un cristal. Ces solides artificiels, ou quasi solides, sont issus de l'interaction de Van der Waals exercée entre les ligands de NCx voisins ainsi que de l'attraction entre leurs cœurs inorganiques. Leur assemblage est favorable énergétiquement par l'organisation de ces NCx les uns à côté des autres.

Expérimentalement, les super-réseaux sont analysés par deux principales techniques : la microscopie électronique en transmission (TEM) et la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permettent de mesurer des couches très fines (de l'ordre du nanomètre). La première permet de visualiser les réseaux alors que la seconde permet de déterminer l'arrangement cristallographique de ces solides artificiels (comme le type AIB<sub>2</sub>, NaZn<sub>13</sub> ou MgZn).

De nombreuses méthodes existent pour préparer les super-réseaux de NCx. Elles sont essentiellement basées sur l'augmentation du potentiel chimique, qui favorise la cristallisation d'une solution colloïdale. La formule du potentiel chimique est la suivante :

$$\mu = \mu^0 + kT \cdot \ln\left(\frac{c}{c^0}\right) \quad (1.1)$$

Dans cette équation,  $\mu^0$  constitue l'énergie potentielle des particules alors que  $c$  représente la concentration de NCx dans le solvant.  $C^0$  est la concentration standard. L'énergie potentielle par particule  $\mu^0$  peut être changée par l'ajout d'un mauvais solvant. Le potentiel chimique peut également varier si la concentration est réduite (par évaporation du solvant par exemple) [50]. La variation de ces paramètres va constituer la base des méthodes de préparation de super-réseaux résumées dans le tableau I-1 :

**Tableau I-1 Les différentes méthodes pour effectuer des autoassemblages de NCx[50]**

Méthode	Structure obtenue
Ajout d'un non-solvant à une solution colloïdale	Cristaux colloïdaux en 3D avec des facettes définies, composés d'un seul type de NCx
Drop-casting : la suspension mouille le substrat et le substrat s'évapore	Super-réseaux 2D, quasi 2D et 3D (un ou deux composés)
Drop-casting : la suspension ne mouille pas le substrat, la goutte à un angle de contact élevé et le solvant s'évapore.	Monocouche de NCx, super-réseaux 2D ou quasi 2D (un ou deux composés)
Dépôt de solutions concentrées+ doctorblade	Films bien organisés en super-réseaux d'épaisseur contrôlée
Substrat orienté par rapport à l'interface solution/air	Super-réseaux 2D, quasi-2D, 3D (un, deux ou trois composés)
Langmuir-Blodgett	Monocouches et bicouches de NCx
Dip-coating	Formation couche-par-couche par accrochage électrostatique ou chimique.

### A. La cristallisation par ajout de mauvais solvant

Elle augmente la valeur de  $\mu^0$  ce qui permet la formation de cristaux tridimensionnels par nucléation homogène. Rogach et coll. ont montré que l'ajout d'un mauvais solvant mène lentement à la formation d'un petit nombre de nucléis et une croissance lente. Cette technique permet la formation de cristaux de symétrie hexagonale d'environ 100  $\mu\text{m}$  composés de NCx de CdSe, CoPt et FePt [52].

### B. La cristallisation par évaporation du solvant

Elle est de loin la méthode la plus utilisée pour la préparation de super-réseaux auto-organisés. Les paramètres permettant le contrôle de cette technique sont la nature du solvant, la concentration, la température, la pression, la géométrie du substrat, son orientation et sa nature. La vitesse d'évaporation du solvant reste le paramètre principal agissant sur l'organisation finale [50].



### **C. La formation par la technique de Langmuir-Blodgett**

Elle s'effectue en déposant une goutte de solution concentrée de NCx sur de l'eau et le super-réseau est formé en réduisant la surface disponible par compression entre deux parois. Cette méthode permet le contrôle de la distance inter-particules ainsi que le nombre de monocouches souhaité [50].

#### **I-3-4 Les différentes structures des cellules à base de matériaux nanostructurés :**

##### **I-3-4-1 Cellules à multi-jonction (MJC) ou tandem**

Le principe de la cellule solaire à multi-jonction (ou tandem) est l'empilement de plusieurs cellules de gaps décroissants, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Cependant, ces cellules ne sont attractives économiquement que dans le cas d'une utilisation sous concentration.

Ce concept devrait pouvoir être étendu à des systèmes moins chers et/ou plus exploratoires. L'approche la plus pertinente pourrait être la cellule tandem à base de silicium nanocristallin pour tirer avantage du confinement quantique (figure I-14). L'ingénierie de la bande interdite peut se faire en utilisant des puits quantiques (QW) ou des boîtes quantiques (QD) en silicium de différentes dimensions insérés dans des couches de diélectriques tels que SiO, SiN ou SiC. Le concept exploite la variation de la bande interdite du semi-conducteur en fonction des dimensions de l'objet du fait du confinement quantique. Pour des QW ou QD très rapprochés, une vraie mini-bande énergétique est formée créant effectivement un matériau à plus grand gap. Par exemple, pour des QD de 2 nm (QW de 1 nm), un gap effectif de 1,7 eV peut être obtenu, idéal pour une cellule tandem sur silicium.

Les avantages évidents sont la non utilisation de produits rares et/ou de produits toxiques, l'emploi des technologies de la microélectronique et la facilitation du recyclage. Les films diélectriques contenant les nanoparticules peuvent être formés par pulvérisation ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD) suivi d'un recuit à températures élevées pour cristalliser les QD par exemple (figure 15). Les QW en silicium peuvent être formés par croissance CVD en utilisant comme catalyseur des métaux comme l'or. Des calculs ont montré que ce type de cellules pourrait fournir des rendements dépassant 50 % dans le cas de trois jonctions, bien supérieurs à la valeur théorique optimale de 31 % pour le silicium massif. Plusieurs études sont encore en cours pour valider le concept et concernent l'ingénierie des procédés (maîtrise de la

taille, de la densité, des distances...), la réduction des défauts de structure et la fabrication des cellules [53].

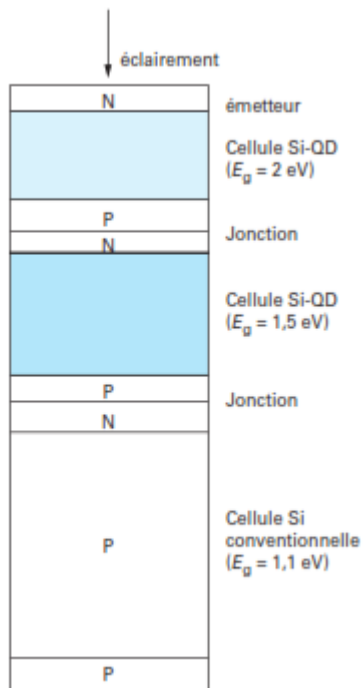


Figure I-14 Cellule tandem tout silicium

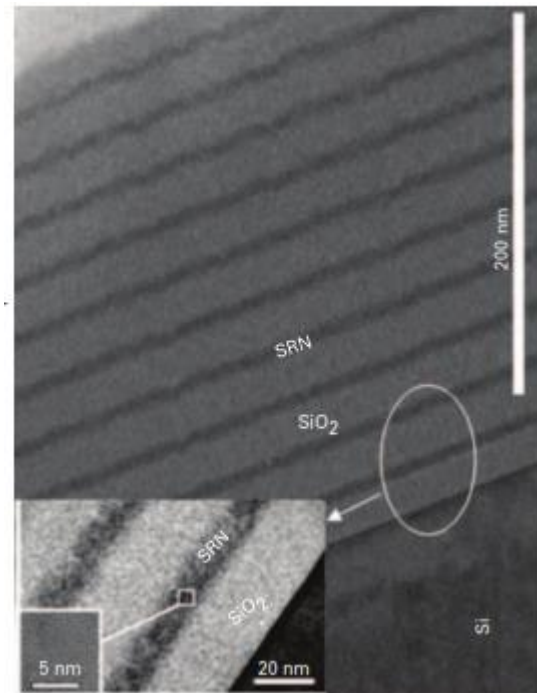


Figure I-15 Image en section obtenue par microscopie électronique de la jonction Si-QD en transmission montrant le réseau de couches alternées de films de nitrure de silicium (SRN) et d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) [55]

### I-3-4-2 Cellules à bande intermédiaire (IBC) virtuelle

L'approche consiste à introduire un ou plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite de manière à ce qu'ils absorbent les photons de faible énergie, en parallèle avec le fonctionnement normal de la cellule à simple gap. Cela réduit fortement la perte causée par les photons de faible énergie. Ces sous-bandes absorbantes additionnelles peuvent exister sous forme de niveaux d'énergie discrets ou sous forme d'une bande continue semi-métallique, isolée des bandes de conduction et de valence de la cellule principale. Un tel composant aurait le même rendement théorique limite que celui d'une cellule tandem à trois niveaux.

Parmi les tentatives de réalisation des cellules à niveaux intermédiaires, on peut citer l'utilisation de multiples puits quantiques (MQWSC). Les figures I-16 et I-17 montrent respectivement la structure et le schéma du diagramme de bande d'une cellule incluant deux puits quantiques. Les puits quantiques sont des couches de quelques nanomètres d'épaisseur

d'un matériau à faible énergie de bande interdite (BI) dans un matériau à grande énergie de bande interdite. Ceci étend l'absorption de la structure en dessous de l'énergie gap du matériau massif puisque ces photons de plus faibles énergies peuvent également générer des paires électrons-trous. Plusieurs structures ont été réalisées expérimentalement par MBE, en particulier par l'insertion de multicouches nanométriques de semi-conducteurs InGaAs, InAsP ou d'InGaAsP séparées par des couches nanométriques de semi-conducteur InP ou GaAs. Cependant, le rendement de ces cellules est très faible en partie à cause de la différence d'accord de maille entre les multicouches ce qui induit des défauts cristallographiques. Pour palier en partie à ce problème technique de croissance mais également pour améliorer la probabilité de transition des porteurs et réduire la recombinaison radiative, des structures consistant en puits quantiques à différentes bandes interdites ont été fabriquées en variant les matériaux ou la composition pour un même matériau. Ceci a pour conséquence de compenser les contraintes mais rendent la fabrication encore plus compliquée et plus coûteuse.

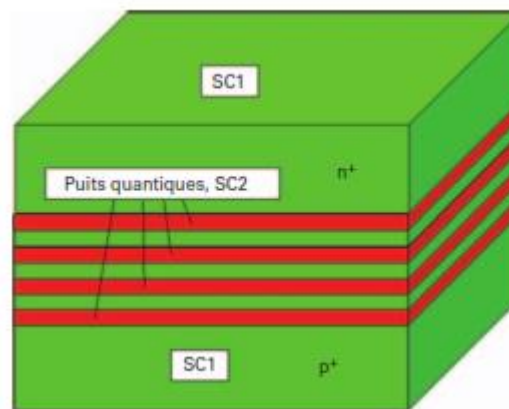


Figure I-16 Structure d'une cellule solaire à puits quantique [53]

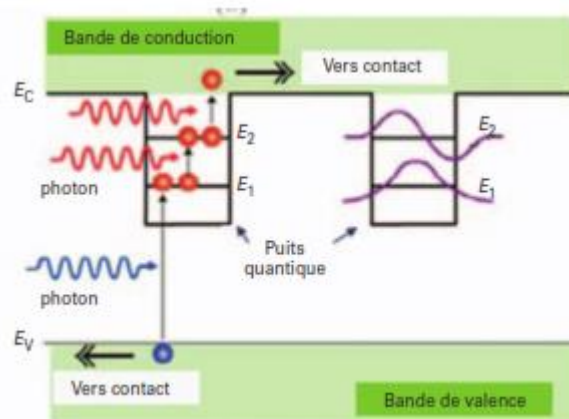
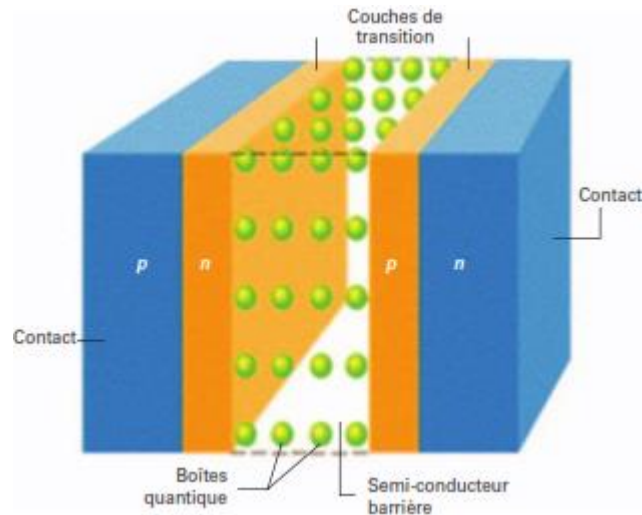


Figure I-17 Schéma du diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire à puits quantiques [53]

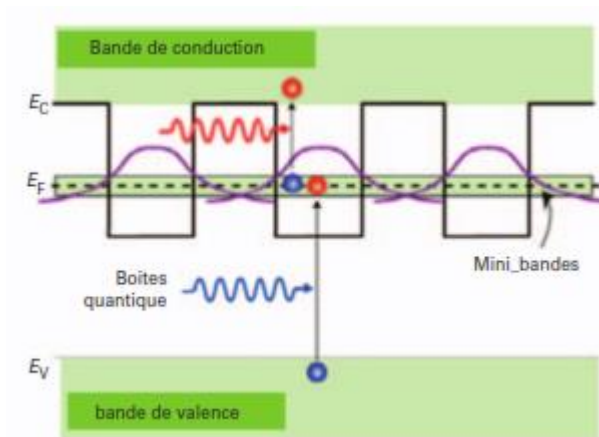
Les travaux se sont alors orientés vers le développement de structures photovoltaïques à base de boîtes quantiques (QD pour quantum dots). Dans le cas particulier où les boîtes quantiques

sont suffisamment proches spatialement les uns des autres, leurs fonctions d'onde respectives se confondent (voir figure I-18), ce qui donnera naissance à une bande métallique (virtuelle) intermédiaire qui serait à moitié pleine. Ainsi, des photons de plus faible énergie pourraient facilement être absorbés et donc participer à la création de porteurs supplémentaires, pourvu que la recombinaison (processus inverse de la génération) soit totalement annihilée.



**Figure I-18 Schéma d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques [53]**

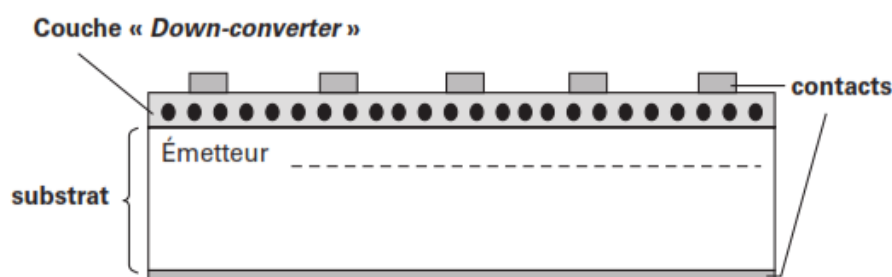
Dans ce cas, des rendements dépassant 55 % sont théoriquement possibles (figure I-19), en choisissant correctement la position de l'énergie de la bande intermédiaire, elle-même contrôlée par les propriétés des boîtes quantiques. Les rendements de ces structures sont même bien supérieurs à ceux attendus pour la structure tandem à plusieurs semi-conducteurs de différentes bandes interdites. Le choix des matériaux adéquats d'une part et la réalisation effective d'une telle structure d'autre part sont les facteurs clés de la réussite d'un tel concept. Ce dernier pourrait révolutionner le développement des cellules photovoltaïque de demain. En particulier, l'absorption optique dans les QD et le transport des charges entre eux restent encore à optimiser [53].



**Figure I-19** Schémas d'une cellule contenant un réseau de boîtes quantiques et de la structure de bande en présence de boîtes quantiques [53]

### I-3-4-3 Cellules à conversion de photons

La modification du spectre incident par conversion énergétique de photons est un concept très séduisant puisqu'aucune modification de la partie active de la cellule n'est nécessaire mais une simple implémentation de la couche de conversion suffit. Dans le cas du concept de Down-Conversion (DC), il s'agit d'insérer à l'avant de la cellule conventionnelle une couche de conversion générant idéalement plus d'une charge par photon incident de grande énergie (figure I-20) ; les photons résultants ont alors une énergie juste au-dessus de la bande interdite du semi-conducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement. D'un point de vue purement théorique, l'approche DC semble très prometteuse puisque des rendements de 35 à 40% sous concentration ont été calculés. Cependant, aucun développement expérimental n'a encore atteint ces valeurs. Il y a plusieurs défis pour implémenter le film DC dans un composant ou module PV. Les cellules solaires encapsulées ont trois couches transparentes au-dessus du composant silicium : une couche antireflet (CAR), l'encapsulant (habituellement de l'acétate vinyle éthylène EVA) et un verre. En conséquence, une couche DC peut être insérée entre ou incorporée dans les différentes couches citées ci-dessus.

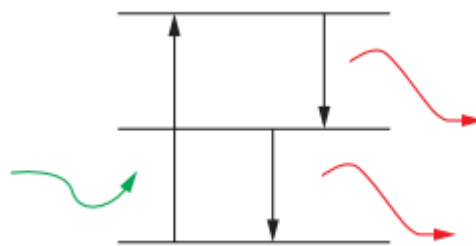


**Figure I-20** Schéma de la cellule avec modification du spectre par une couche down-converter

Le matériau DC idéal pour une cellule solaire absorberait tous les photons d'énergie supérieure à  $2 E_g$ , et en réémet à une énergie légèrement supérieure à  $E_g$ , tout en restant transparent aux photons dans l'intervalle  $E_g-2E_g$  (figure I-21). Pour les cellules silicium par exemple, la couche DC devrait absorber les photons d'énergie supérieure à 2,2eV. En fait, il faut tenir compte du nombre de photons émis.

Dans le cas d'un seul photon émis avec une énergie décalée vers le rouge, nous parlerons de déplacement photonique (ou down shifter, DS). C'est une conversion assistée par photoluminescence. Ainsi, si la surface de la cellule conventionnelle est recouverte d'une couche qui permet de convertir les photons bleus en photons rouges par luminescence via des nanocristaux semi-conducteurs, alors le rendement de conversion dans la région de forte absorption est augmenté via un décalage de la radiation et/ou une augmentation du photocourant. Cet aspect pourrait paraître marginal puisqu'un photon bleu donne un photon rouge, mais cela permet de convertir des photons bleus qui ne participaient pas à la conversion auparavant. Dans le cas de deux photons de faible énergie émis, le rendement quantique est supérieur à 1 et l'effet attendu sur le rendement de conversion serait plus important.

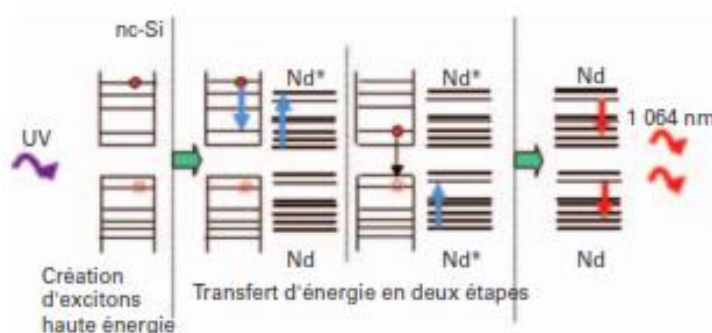
En pratique, des rendements quantiques élevés (mais encore inférieurs à 1) ont été mis en évidence par des phosphores luminescents. Récemment les recherches sont orientées vers l'utilisation de verres à base de boîtes quantiques (QD). Ces structures QD sont des cristaux semi-conducteurs de tailles nanométriques à partir desquels la longueur d'onde d'émission peut être contrôlée par leur taille dûe au confinement quantique. Ainsi, l'utilisation d'une couche contenant des QD en CdS (émettant à 610 nm) recouvrant la surface d'une cellule en silicium multicristallin a montré une augmentation du courant de court-circuit de 28 % et un rehaussement relatif du rendement de 6% dans le cas d'un rayonnement AM1.5 diffus. Plus récemment, ce sont des films transparents comprenant des nanocristaux de silicium (ncSi) qui ont été testés comme couche de conversion. Ainsi, des analyses de photoluminescence à température ambiante sur des couches  $\text{SiO}_2$  contenant des nanocristaux de silicium, obtenus par pulvérisation ont mis en évidence des spectres émettant fortement dans le visible, quand on excite avec la lumière UV. Les nanocristaux de silicium peuvent être fabriqués ex situ à partir de silicium poreux réduit en poudre et placés dans une suspension liquide siliceuse  $\text{SiO}_2$  avant d'être déposés par centrifugation sur la cellule solaire, ou bien in situ par dépôt de couches de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) riche en silicium et recuit thermique pour assurer la démixtion. Par ailleurs, la multi génération d'excitons discutés ci-dessus peut également être adaptée à produire une couche DC.



**Figure I-21 Schéma du principe de la down-conversion pour l'augmentation de la performance des cellules**

Puisque l'émission de nanocristaux de silicium dans une matrice oxyde telle que  $\text{SiO}_2$  est peu efficace, une alternative serait d'associer ces nanocristaux dans une matrice oxyde dopée par des ions terres rares, comme le néodyme (Nd) par exemple. Dans ce cas, il est connu que les nanocristaux de silicium permettent une excitation très efficace des ions terres rares. Ceci est vérifié dans le cas de l'erbium (Er) et devrait être vrai dans le cas du néodyme (figure I-22). L'avantage de la présence des ions Nd est que l'émission de cette terre rare est située à 1064 nm, alors que celle des nanocristaux se trouve dans le visible moins favorable. Des études fondamentales sont encore nécessaires, même si déjà des tentatives d'implémentation dans des cellules réelles sont menées afin de valider le concept.

L'incorporation effective des éléments terres rares peut se faire lors du procédé qui permet de fabriquer les nc-Si ; par exemple par pulvérisation. Ils peuvent être introduits in situ par pulvérisation, ou ex situ par implantation ionique [53].



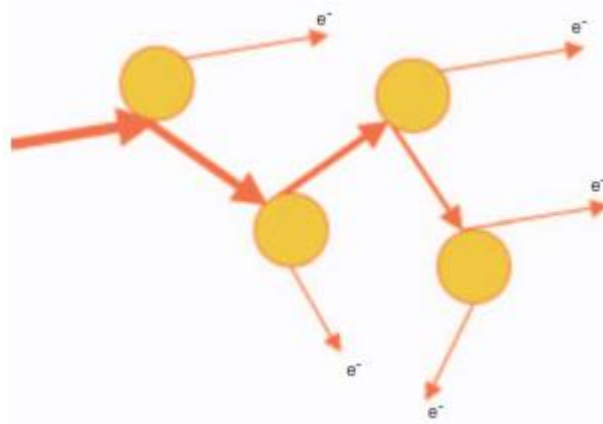
**Figure I-22 Concept de down-conversion dans le cas d'un système nc-Si dopé Nd [53].**

#### I-3-4-4 Cellules à multi-génération d'excitons (MEG)

Le rêve du photovoltaïcien est qu'un photon puisse exciter plusieurs électrons ! Le concept de multi-génération d'excitons (MEG) est justement basé sur la possibilité d'obtenir plus qu'un exciton (paire électron-trou) à partir d'un seul photon d'excitation. Ceci a été montré très récemment dans le cas de l'excitation d'une boîte quantique (QD) par un photon de grande

énergie. En effet, dans un QD de gap  $E_g$ , le confinement des porteurs combiné à la forte interaction coulombienne entre les électrons et les trous engendre une augmentation importante du taux des processus Auger. Ainsi un photon de très grande énergie va créer un premier exciton (représenté seulement par un électron dans la figure I-23). L'énergie qu'il perd lors de sa désexcitation est fournie au système pour générer un autre exciton, qui en se désexcitant fournit son énergie pour créer un exciton ; et ainsi de suite. Idéalement, un tel composant aurait une tension de sortie  $n \cdot E_g$  et un rendement quantique  $n$  fois 100%, où  $n$  est le nombre de paires électron-trou généré par un photon.

Ce procédé a été démontré expérimentalement après excitation par un seul photon dans le cas de boîtes quantiques semi-conductrices telles que PbS, PbSe, PbTe, CdSe ou InAs de taille quelques nanomètres, avec une génération allant jusqu'à 8 excitons pour certaines ! Plus intéressant encore est l'observation de la multi-génération d'excitons pour la première fois avec encore des nanocristaux de silicium. Cette dernière découverte est un pas gigantesque vers la réalisation de cellules photovoltaïques de 3<sup>ème</sup> génération, avec des rendements potentiels de 42%. En fait, le concept MEG est le seul nouveau concept dont les mécanismes physiques ont été démontrés expérimentalement, même si tout n'a pas encore été compris. Cependant, il reste beaucoup à maîtriser : comment fonctionnaliser ces nanoparticules de semi-conducteurs composés ou de silicium par exemple avec d'autres matériaux et surtout comment dissocier efficacement les excitons en charges élémentaires (électrons et trous séparés) et les amener jusqu'aux contacts [53].



**Figure I-23 concept de multi-génération d'excitons (MEG)**

#### **I-3-4-5 Cellules à porteurs chauds**

Une autre option pour augmenter le rendement est de permettre l'absorption d'un grand nombre de photons énergétiques et de collecter les porteurs photo-générés avant qu'ils ne se



thermalisent (... qu'ils ne donnent leur énergie au réseau cristallin sous forme de chaleur). Le concept sous-jacent de ces cellules est de ralentir la vitesse de refroidissement des porteurs photoexcités et d'assurer leur collecte, alors qu'ils sont « chauds » (à des niveaux d'énergie élevés). Ceci, permettra de générer des grandes tensions de sortie. Le système fonctionne en fait comme un élément thermoélectrique idéal, c'est l'un des concepts les plus élégants proposés actuellement. En plus d'un matériau absorbant qui ralentit le taux de relaxation des porteurs, une cellule à porteurs chauds doit permettre l'extraction de porteurs du composant vers les contacts qui n'acceptent qu'un domaine d'énergie étroit (contacts à énergie sélective) comme illustré sur la figure I-24. C'est là que peuvent intervenir les matériaux nanostructurés comme les puits ou boîtes quantiques qui possèdent une distribution d'énergie discrétisée.

Les défis à relever pour de telles cellules à porteurs chauds sont les suivants :

- L'absorption et la retardation des mécanismes de thermalisation par rapport aux taux de recombinaison radiatives ;
- La capacité des contacts à collecter les porteurs chauds sans génération d'entropie.

La possibilité de combinaison de ces différentes propriétés dans un même matériau semi-conducteur, même nanostructuré, est improbable. Concernant les matériaux absorbants, les semi-conducteurs GaN (nitrure de gallium) et InN (nitrure d'indium) ont pu montrer quelques propriétés quant à la relaxation très lente des porteurs. Par ailleurs, la diminution de la vitesse de refroidissement des porteurs a été observée dans les super réseaux (composés de multicouches nanométriques comme pour fabriquer les lasers) à base de semi-conducteurs III-V. Il est apparu que les vitesses de thermalisation peuvent saturer dans certaines nanostructures à un niveau suffisant d'illumination. Les contacts à porteurs chauds peuvent être assurés par des boîtes quantiques car on peut moduler les positions des niveaux d'énergie en fonction de leur taille et de leur forme géométrique. Le plus difficile technologiquement est d'assurer un bon accord de maille, lors de la croissance cristalline, entre l'absorbant et le contact.

Si l'on prend en compte la thermalisation des porteurs dans les modèles de cellule à porteur chauds, on obtient des rendements qui pourraient dépasser, pratiquement, 50 % sous concentration de lumière dans des matériaux technologiquement accessibles. Cette valeur de rendement correspond à une faisabilité à la limite des possibilités actuelles. Enfin, le rendement de conversion est très sensible à la largeur énergétique des contacts au-delà de quelques MeV, car ils introduisent alors une perte thermique par transfert de chaleur. Il faut cependant noter que les expériences et les modélisations sont difficiles et tout cela prendra du temps avant que les cellules à porteurs chauds ne soient disponibles [53].

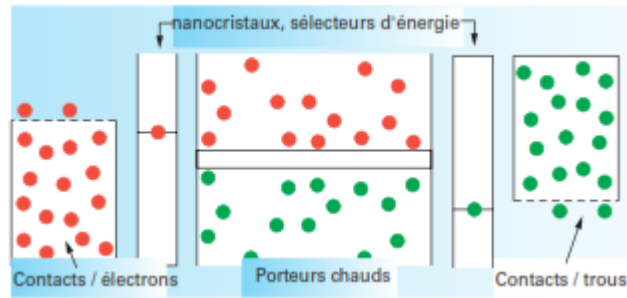


Figure I-24 Schéma idéal d'une cellule solaire à porteurs chaud [53].

#### I-4. Conclusion :

Dans le présent chapitre nous avons passé en revue, dans une première étape, l'état de l'art des technologies photovoltaïques à base de couches minces. Ceci nous a permis d'identifier les performances, les limites et les différents verrous que possède chacune de ces technologies. Ensuite, nous avons présenté les améliorations qui peuvent être apportées à ces technologies en utilisant de nouvelles approches basées sur la nanostructuration telles que les cellules photovoltaïques à multijonction tout silicium, les cellules à bande intermédiaire et les cellules solaires à conversion de photon.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Alain RICAUD, Modules photovoltaïques- Filières technologiques, Edition : Technique de l'Ingénieur, 2005, page 2 (système électrique pour énergie renouvelable, D3940-V2, base documentaire : TIB248DUO). Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/systemes-electriques-pour-energies-renouvelables-42248210/modules-photovoltaïques-d3940/>. (Consulté le 05/08/2017).
- [2] Alain RICAUD, Modules photovoltaïques- Filières technologiques, Edition : Technique de l'Ingénieur, 2005, page 3 (système électrique pour énergie renouvelable, D3940-V2, base documentaire : TIB248DUO). Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/systemes-electriques-pour-energies-renouvelables-42248210/modules-photovoltaïques-d3940/>. (Consulté le 05/08/2017).
- [3] Alain RICAUD, Modules photovoltaïques- Filières technologiques, Edition : Technique de l'Ingénieur, 2005, pages 4-5 (système électrique pour énergie renouvelable, D3940-V2, base documentaire : TIB248DUO). Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/systemes-electriques-pour-energies-renouvelables-42248210/modules-photovoltaïques-d3940/>. (Consulté le 08/08/2017).
- [4] Alain RICAUD, Modules photovoltaïques- Filières technologiques, Edition : Technique de l'Ingénieur, 2005, page 6 (système électrique pour énergie renouvelable, D3940-V2, base documentaire : TIB248DUO). Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/systemes-electriques-pour-energies-renouvelables-42248210/modules-photovoltaïques-d3940/>. (Consulté le 10/08/2017).
- [5] National Renewable Energy Laboratory (NREL), First Solar Sets World Record in Solar Cell Efficiency, new generation, 2013. Perrysburg: First Solar, p1. Disponible sur: <http://investor.firstsolar.com/static-files/3b29d7cb-cff0-4dbe-baaf-32ea302beb0e> (Consulté le 30/09/2018).
- [6] Ge global research, Daily coverage of the optics & photonics industry and the markets that it serves, Business & Finance, Ge global research, aout 2013. Disponible sur: <http://optics.org/news/4/8/1>.
- [7] National Renewable Energy Laboratory (NREL), First Solar Sets World Record in Solar Cell Efficiency, new generation, 2014. Investors-First Solar, p1. Disponible sur :

- <http://investor.firstsolar.com/news-releases/news-release-details/first-solar-sets-world-record-cdte-solar-pv-efficiency> (Consulté le 30/09/2018).
- [8] Mostefa Kara Selma, mémoire de magister, étude et simulation de cellules photovoltaïques à couches minces à base de CIS et CIGS, Algérie : Université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2012, 108 pages.
- [9] K. Ramanathan, J. Keane, and R. Noufi, Properties of High-Efficiency CIGS Thin-Film Solar Cells, 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition, Golden: National Renewable Energy Laboratory, NREL/CP-520-37404, 2005, p4. CIGS device structure, 2005. Disponible sur : <https://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37404.pdf>. (Consulté le 30/09/2018).
- [10] Ruckh (M.), Schmid (D.), Kaiser (M.), Schäffler (R.), Walter (T.) Et Schock (H.W.), Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion – WCPEC, Waikoloa, HI, USA: IEE, 1994, DOI number: 10.1109/WCPEC.1994.519831.
- [11] Nakada (T.), Iga (D.), Ohbo (H.) Et Kunioka (A.), Effects of Sodium on Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-Based Thin Films and Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 36, Part 1, Number 2, 1997, p732, <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.732>.
- [12] Kronik (L.), Cahen (D.) Et Schock (H.W.). Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Its Solar Cell Performance–Adv. Mater. 10, 1998, 31. Disponible sur: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:1<31::AID-ADMA31>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:1<31::AID-ADMA31>3.0.CO;2-3).
- [13] Klenk (R.), Walter (T.), Schock (H.W.) Et Cahen (D.). A model for the successful growth of polycrystalline films of CuInSe<sub>2</sub> by multisource physical vacuum evaporation– Adv. Mater.5, 1993, 114.DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.19930050209>.
- [14] Klenk (R.), Walter (T.), Schmid (D.) Et Schock (H.W.). Growth Mechanisms and Diffusion in Multinary and Multilayer Chalcopyrite Thin Films– Jpn. J. Appl. Phys.32 Suppl. 32-3, 1993, 57. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.57>.
- [15] Tuttle (J.R.), Gabor (A.M.), Contreras (M.A.), Tennant (A.L.), Ramanathan (K.R.), Franz (A.), Matson (R.) Et Noufi (R.). The Performance of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-Based Solar Cells in Conventional and Concentrator Applications, Aip Conf. Proc. 353, 1996, 47. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-426-143>.
- [16] Schmidt (D.), Ruckh (M.), Grunwald (F.) Et Schock (H.W.). Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub> – J. Appl. Phys. 73, 1993, 2902. <https://doi.org/10.1063/1.353020>.

- [17] A. Bauknecht, U. Blieske, T. Kampschulte, A. Ennaoui, V. Nadenau, H.-W. Schock, A. N. Tiwari, M. Krejci, S. Duchemin, M.-C. Artaud, L. M. Smith, S. Rushworth, J. Söllner, and M.-C. Lux-Steiner, "Wide gap chalcopyrites for photovoltaic applications: An EU JOULE-III Project," in Proceedings 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Production, Vienna, pp. 2436–2439, European Commission, 1998.
- [18] Journal of semiconductor-today news, Centre for Solar Energy and Hydrogen Research ZSW, 2010. Disponible sur le site : [https://www.zsw-bw.de/fileadmin/user\\_upload/PDFs/Aktuelles/2017/PIs\\_engl/pr01-2017-ZSW-CIGSforChina.pdf](https://www.zsw-bw.de/fileadmin/user_upload/PDFs/Aktuelles/2017/PIs_engl/pr01-2017-ZSW-CIGSforChina.pdf). (Consulté le 30/09/2018).
- [19] Journal of semiconductor-today news, Centre for Solar Energy and Hydrogen Research, ZSW, 2013. Disponible sur le site : [http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2016/jun/zsw\\_160616.shtml](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2016/jun/zsw_160616.shtml). (Consulté le 30/09/2018).
- [20] Dübendorf, St-Gall, Progrès remarquable dans la technologie des couches minces, Matériel science & technologie, 2013.4p. Disponible sur [https://www.empa.ch/documents/56164/260881/a592-2013-01-18-01\\_MM\\_CIGS-Rekord\\_F-korr.pdf/d14732a1-208a-46b3-85ba-1d597dcb5608?version=1.0](https://www.empa.ch/documents/56164/260881/a592-2013-01-18-01_MM_CIGS-Rekord_F-korr.pdf/d14732a1-208a-46b3-85ba-1d597dcb5608?version=1.0). (Consulté le 30/09/2018).
- [21] Journal of PR\_NEWS\_WIRE, « La technique CIGS des modules solaires de dimension commerciale de TSMC Solar (1,09 mètre carré) offre maintenant un taux de rendement record de 15,7 % » TAICHUNG, Taiwan, 18 juin 2013. Disponible sur : <https://www.prnewswire.com/fr/communiqués-de-presse/la-technique-cigs-des-modules-solaires-de-dimension-commerciale-de-tsmc-solar-109-metre-carre-offre-maintenant-un-taux-de-rendement-record-de-157--211975951.html> (Consulté le 30/09/2018).
- [22] Journal de Solar Frontier, solar Frontier pulvérise le record d'efficacité pour les cellules solaires CZTS, decembre 2013. Disponible sur : <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2013/C026764.html>. (Consulté le 30/09/2018).
- [23] Louis Grenet, de la recherche à l'industrie, Energy Harvesting Components Lab, CEA, Page 22, 2013. Disponible sur : [http://www.grenoble-lanef.fr/IMG/pdf/booklet\\_journee\\_lanef\\_photovoltai\\_que\\_31mai2017.pdf](http://www.grenoble-lanef.fr/IMG/pdf/booklet_journee_lanef_photovoltai_que_31mai2017.pdf). (Consulté le 30/09/2018).

- [24] Quentin Mauguit, magazines de futura-sciences. La technologie des cellules CZTS - 1688,2013. Disponible sur : <http://reneblanchemanche.blogspot.com/2014/06/les-cellules-photovoltaïques-cur-des.html>. (Consulté le 30/09/2018).
- [25] Yoan Bourlier, thèse de Doctorat en Micro et Nano Technologies, Couches minces et nanostructures au LCRE., Université Lille 1 - Sciences et technologies, 2013,180p. (Consulté le 30/09/2018).
- [26] Thibaut Martini, Dépôt de couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  par jet d'encre pour le photovoltaïque en couches minces, screen solar, 2013. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01266968/document>. (Consulté le 30/09/2018).
- [27] H. Katagiri, K. Jimbom, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, "Development of CZTS-based thin film solar cells, Nagaoka National College of Technology", 888 Nishikatakai, Nagaoka, Niigata 940-8532, Japan, pp.2455-2460,(2008).
- [28] Daranféd Ouarda, Thèse de Doctorat en Génie des matériaux, élaboration et caractérisation des couches absorbantes des cellules solaires en couche mince à base de  $\text{CuZnSnS}_4$ , université de Constantine, 2013, p28.
- [29] K. Ito et T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films". Jpn. J. Appl. Phys. 27, pp. 2094-2097, (1988).
- [30] Friedlmeier, T.M., Wieser, N., Walter, T., Dittrich, H., Schock, H.-W.: Heterojunctions based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. In: Proceedings of the 14<sup>th</sup> European PVSEC and Exhibition, P4B.10, 1242 (1997).
- [31] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima. Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, pp. 647, (1999).
- [32] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, "Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by RF magnetron sputtering process", Sol. Energy Mater, Sol. Cells 75, pp. 155–162, (2003).
- [33] F. Di. Benedetto, G. P. Bernardini, D. Borrini, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, "Fe and Sn Moessbauer study on stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2$  –kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ ) solid solution", Phys. Chem. Miner.31, pp. 683–690.
- [34] Journal of semiconductor-today news, ZSW raises its thin-film solar cell efficiency record to 20.3%, Centre for Solar Energy and Hydrogen Research, ZSW, 2010.

- Disponible sur: [http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2010/AUG/ZSW\\_230810.htm](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2010/AUG/ZSW_230810.htm). (Consulté le 30/09/2018).
- [35] Christophe Guillemain, magazine de usine nouvelle, IBM améliore le rendement des cellules en couche mince, 2012. Disponible sur : <https://www.usinenouvelle.com/article/photovoltaïque-ibm-améliore-le-rendement-des-cellules-en-couche-mince.N180523>. (Consulté le 30/09/2018).
- [36] Vanessa Terrazoni-Daudrix, thèse de doctorat en Microtechnique, Cellules solaires en couches minces de silicium amorphe : Effets du substrat réflecteur texturé et de la couche intrinsèque sur le courant photo-généré, université de Neuchâtel, 2004, p100.
- [37] Etienne DRAHI, thèse de doctorat en Microtechnique, impression de silicium par procédé jet d'encre : des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques école nationale supérieure des mines de saint-étienne, mars 2013.
- [38] Maïlys Grau, thèse de doctorat en Microtechnique, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres, institut national des sciences appliquées de Lyon, 2012.
- [39] Quentin Manguit La technologie du silicium amorphe, magazine de futura sciences, 1688, 2013, Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires>, publié le 30/09/2013, modifié le 24/08/2015. (Consulté le 30/09/2018).
- [40] Magazine de PV-science, un nouveau record d'efficacité pour les cellules solaires en-couche mince, 2013. Disponible sur : <https://www.notre-planete.info/actualites/4434-rendement-record-cellule-photovoltaïque>. (Consulté le 30/09/2018).
- [41] Magazine de businesswire, Oerlikon Solar bat deux records mondiaux avec le coût de production de module le plus bas et l'efficacité de cellule de laboratoire la plus haute, 2010. <https://www.businesswire.com/news/home/20100907005280/en/Corning%E2%80%99s-Specialty-Glass-Combined-Oerlikon-Solar%E2%80%99s-Micromorph%C2%AE>. (Consulté le 30/09/2018).
- [42] Philippe Passebon, magazine industrie et technologie, Un nouveau record de 44,7% pour le photovoltaïque, 2013. Disponible sur : <https://www.industrie-techno.com/un-nouveau-record-de-44-7-pour-le-photovoltaïque.24817>. (Consulté le 30/09/2018).
- [43] N.V.Yastrebova, High-efficiency multi-junction solar cells: status and potential, Solar Energy, 2008, p25. Disponible sur : <http://sunlab.eecs.uottawa.ca/wp->

- <content/uploads/2014/pdf/HiEfficMjSc-CurrStatusFuturePotential.pdf>. (Consulté le 30/09/2018).
- [44] SERINCAN (U.). – Formation of semiconductor nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by ion implantation. These en microélectronique, Middle East Technical University, Ankara, Turquie (2004).
- [45] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt et J. Blasing. Sizecontrolled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO superlattice approach. Applied Physics Letters, vol. 80, no. 4, pages 661–663, 2002.
- [46] J. Stangl, V. Holy et G. Bauer. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures. Rev. Mod. Phys., vol. 76, pages 725–783, 2004.
- [47] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller et A. Henglein, « Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles », Journal of the American Chemical Society, vol. 109, p. 5649.
- [48] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, « Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites », Journal of the American Chemical Society, vol. 115, p. 8706-8715, sept. 1993.
- [49] M. Protière et P. Reiss, « Amine-induced growth of an In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shell on colloidal InP nanocrystals», Chemical Communications, no. 23, p. 2417, 2007.
- [50] Antonie de KERGOMMEAUX, synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires, thèse de doctorat en microélectronique, université de Grenoble, 2012.
- [51] C. Murray, C. Kagan et M. G. Bawendi, « Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices », Science, vol. 270, no. 5240, p. 1335-1338, 1995.
- [52] A. Rogach, D. Talapin, E. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase et H. Weller, « Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures», Advanced Functional Materials, vol. 12, p. 653-664, oct. 2002.
- [53] Abdelilah Salaoui, nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques, Edition : technique de l'ingénieur, nm 5200, Réf : NM5200 v1, p5-10, 2010. disponible sur :<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/innovations-en-energie-et-environnement-42503210/nanostructures-pour-cellules-photovoltaiques-inorganiques-nm5200/> (Consulté le 30/09/2018).



## Chapitre II

# II. Évaluation des performances théoriques idéales des différentes technologies photovoltaïques à base de nanostructuration

### Sommaire

II-1. Introduction .....	62
II-2. Modèle de calcul des performances théoriques idéales des différentes cellules photovoltaïques inorganiques à base de nanostructuration .....	62
II-2-1 Détermination du spectre solaire AM0 : .....	62
II-2-2 Cellule solaire photovoltaïque de type Schottky .....	64
II-2-3 Cellule solaire photovoltaïque à bande intermédiaire .....	65
II-2-4 Cellule solaire photovoltaïque multijonction tout silicium .....	66
II-2-5 Cellule solaire photovoltaïque à conversion de photon.....	69
II-3. Détermination des performances idéales des cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructuration .....	71
II-3-1 Détermination du spectre AM0 .....	71
II-3-2 Détermination des performances d'une cellule solaire de type Schottky :.....	72
II-3-3 Détermination des performances d'une cellule solaire à band intermédiaire	73
II-3-4 Détermination des performances d'une cellule solaire multijonction tout silicium .....	77
II-4. Calcul des performances d'une cellule solaire à conversion de photon.....	81
II-5. Conclusion :.....	84

## II-1. Introduction

Afin de déterminer les axes prometteurs permettant le développement et l'amélioration des performances des cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructures, il est fortement recommandé de procéder, dans une première étape, à une étude de surface comparant les différentes approches et structures existantes.

Nous présentons dans le présent chapitre notre modèle de calcul qui détermine et optimise, en fonction du choix du matériau semiconducteur absorbant et du niveau de confinement quantique, le nombre des photons participant à la conversion photovoltaïque, la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , le courant de court-circuit  $I_{cc}$  et le rendement pour les différentes cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructures à savoir : les cellules solaires Schottky, à bandes intermédiaires, à multijonction tout silicium et à conversion de photon. Toutefois, le modèle mathématique utilisé pour simuler ces cellules ne prend pas en considération un certain nombre de paramètres modélisant la conversion photovoltaïque tel que la recombinaison des porteurs de charge, l'accord de maille, la mobilité des électrons et des trous. Cependant, il nous permet d'avoir une bonne vision sur certains paramètres clés optimisant ces types de cellules tel que le choix du matériau et l'ajustement du niveau de confinement quantique, etc.

## II-2. Modèle de calcul des performances théoriques idéales des différentes cellules photovoltaïques inorganiques à base de nanostructures

### II-2-1 Détermination du spectre solaire AM0 :

Le soleil est considéré comme un corps noir à une température de 5800K, dont le spectre solaire émis est décrit par la loi de max Planck [1] :

$$M_{S\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left( e^{\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right)} - 1 \right)^{-1} \quad (2.1)$$

$$M_S = \int M_{\lambda_S} d\lambda = 6\,192,14 \text{ GW/m}^2 \quad (2.2)$$

Avec :

- $M_{S\lambda}$  : l'irradiance spectrale ( $\text{W.m}^{-2}.\text{m}^{-1}$ ).
- $h$  :  $6.626\,17.10^{-34}$  j.s (constante de planck).
- $K$  :  $1.380\,66.10^{38}$  j.k<sup>-1</sup>.

- T : température du surface du corps noir en Kelvin.
- C = 299 792 458 m/s (vitesse de la lumière dans le vide).
- $\lambda$  : Longueur d'onde (m)
- $M_S$  = le flux d'énergie lumineuse au niveau de la surface du soleil ( $W.m^{-2}$ ).

L'irradiance spectrale au niveau de la surface de la terre (hors atmosphère) se calcule en se basant sur la conservation du flux énergétique (voir figure II-1) [2] :

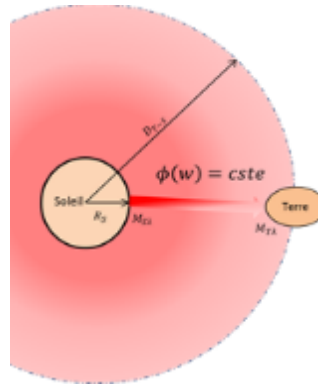


Figure II-1 Calcul de l'irradiance spectrale

$$\phi = M_{S\lambda} \cdot \pi \cdot R_s^2 = M_{T\lambda} \cdot \pi \cdot D_{(T-S)}^2 = cste \quad (2.3)$$

$$M_{T\lambda} = M_{S\lambda} \cdot \left( \frac{R_s^2}{D_{(T-S)}^2} \right) \quad (2.4)$$

Où :

- $D_{(T-S)} = \sqrt{K_d} \cdot D_{m(T-S)}$
- Avec :  $K_d = 1 - 0.034 \sin\left(2\pi \frac{(j-94)}{365}\right)$
- $D_{m(T-S)} = 149598023.10^3$  m (distance moyenne terre-soleil)
- j : nombre de jour dans l'année.

La constante solaire  $M_T$  est obtenue en intégrant l'irradiance solaire sur tout le spectre :

$$M_T = \int M_{\lambda T} d\lambda \quad (2.5)$$

$$1296,24 < M_T (W/m^2) < 1387,49 \quad (2.6)$$

$$M_{T(\text{moy})} = 1340,32 W/m^2 \quad (2.7)$$

## II-2-2 Cellule solaire photovoltaïque de type Schottky

Une cellule solaire photovoltaïque de type Schottky est une cellule solaire à un seul matériau semiconducteur dont leurs performances électriques sont déterminées en tenant compte des approximations suivantes [3] :

- Chaque photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de gap excitera un électron et générera un seul porteur de charge.
- Les fuites de courant et les recombinaisons sont négligeables.
- L'excès d'énergie et les pertes thermiques sont négligeables.
- L'absorption des photons est complète (la réflexion et la transmission sont négligeables).
- Les cellules solaires ont un seul matériau semiconducteur.

Le flux de photon  $N(\lambda)$  émis par le soleil et au niveau de la terre est le rapport entre l'irradiance solaire spectrale  $M_{T\lambda}(\lambda)$  et l'énergie  $E(\lambda)$  d'un seul de photon.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.8)$$

$$N(\lambda) = \frac{M_{T\lambda}}{h \cdot \nu} = \frac{M_{T\lambda} \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (2.9)$$

Le courant maximal  $I_{cc}$  que la cellule idéale peut débiter est :

$$I_{cc} = e \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_c} N(\lambda) d\lambda \quad (2.10)$$

Avec :  $\lambda_c = \frac{h \cdot c}{E_g}$  longueur d'onde critique.

La tension  $V_{co}$  d'une cellule idéale est le rapport entre l'énergie du gap du matériau sur la valeur absolue de la charge d'électron

$$V_{co} = \frac{E_g}{e} \quad (2.11)$$

Le rendement théorique maximal d'une cellule idéale  $\eta$  est le rapport entre l'énergie fournie par la cellule et l'énergie lumineuse reçue.

$$\eta = \frac{E_g \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_c} N(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_{\lambda T} d\lambda} \quad (2.12)$$

### II-2-3 Cellule solaire photovoltaïque à bande intermédiaire

#### II-2-3-1 Description de la cellule et hypothèses

L'approche consiste à introduire un ou plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite de la matrice semi-conductrice SC1 à travers des boîtes ou puits quantiques du semi-conducteur nanostructuré SC2 (voir Figure II-2) de manière à ce qu'ils absorbent les photons de faible énergie. [4]



Figure II-2 Structure d'une cellule solaire à bande intermédiaire.

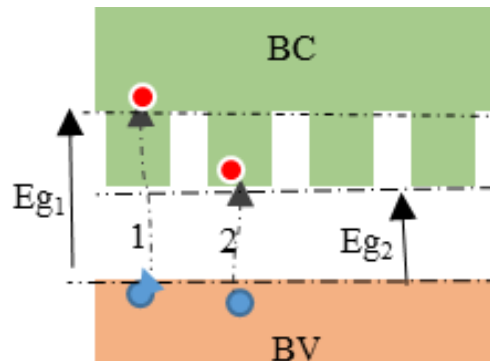


Figure II-3 Diagramme de bande d'énergie dans une cellule à bande intermédiaire.

#### II-2-3-2 Calcul des performances d'une cellule solaire idéale à bande intermédiaire :

Le rendement  $\eta$  d'une cellule solaire idéale à bande intermédiaire se calcule en sommant deux composantes :  $\eta_1$  et  $\eta_2$  (voir Figure II-3).

- Transition n°1 :

$$\lambda_0 = \frac{h.c}{E_{g1}} \quad (2.13)$$

$$\eta_1 = \frac{E_{g1} \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_0} N(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_{\lambda T} d\lambda} \quad (2.14)$$

- Transition n°2 :

$$\lambda_n = \frac{h.c}{E_{g2}} \quad (2.15)$$

$$\eta_2 = \frac{E_{g2} \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_n} N(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_{\lambda T} d\lambda} \quad (2.16)$$

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 \quad (2.17)$$

$$x = \frac{E_{g2}}{E_{g1}} \quad (2.18)$$

$$I_{cc} = e \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_n} N(\lambda) d\lambda \quad (2.19)$$

$$V_{co} = \frac{\eta \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_{\lambda T} d\lambda}{I_{cc}} \quad (2.20)$$

Avec x : le niveau de confinement quantique de la cellule.

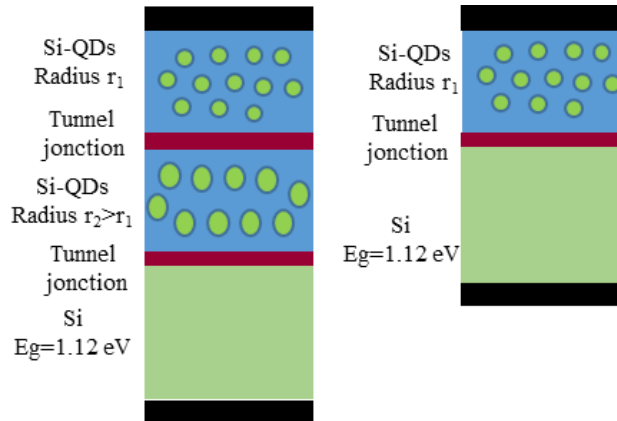
## II-2-4 Cellule solaire photovoltaïque multijonction tout silicium

### II-2-4-1 Description de la cellule et hypothèses :

Des puits quantiques (QW) ou des boîtes quantiques (QD) en silicium de différentes dimensions sont insérés dans des couches de diélectriques tels que SiO, SiN ou SiC. Le concept exploite la variation de la bande interdite du semi-conducteur en fonction des dimensions de l'objet du fait du confinement quantique [4].

La Figure II-4 représente deux structures typiques de la cellule :

- Cellule solaire à deux jonctions : elle se compose d'une jonction supérieure à base de boîte quantique et une jonction inférieure à base de silicium massif.
- Cellule solaire à trois jonctions : elle se compose de trois jonctions à gap décroissante. La jonction supérieure et la jonction intermédiaire sont à base de boîte quantique de silicium tandis que la jonction inférieure est à base de silicium massif.



**Figure II-4 Structure typique d'une cellule solaire multijonction tout silicium. [4]**  
 a) à base de deux jonction b) à base de trois jonction

#### II-2-4-2 Calcul des performances d'une cellule à multijonction tout silicium :

##### D. Cellule solaire à base de deux jonctions

L'énergie de gap de la jonction supérieure est décrite comme suit :

$$E_{g1}(r) = E_{g0} + \frac{h^2}{8mr_1^2} \quad (2.21)$$

La longueur d'onde critique  $\lambda_{c1}$  pour la jonction supérieure est donnée par :

$$\lambda_{c1}(r) = \frac{h.c}{E_{g1}(r)} \quad (2.22)$$

Le courant total de court-circuit  $I_{cc}$  de la cellule est :

$$I_{cc}(r) = \frac{1}{2} (|I_{cc1} - I_{cc2}(r)| + I_{cc1} + I_{cc2}(r)) \quad (2.23)$$

Où :

$$I_{cc1} = e \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{c1}} N(\lambda) d\lambda \quad (2.24)$$

$$I_{cc2(r)} = e \cdot \int_{\lambda_{c1(r)}}^{\lambda_{c0}} N(\lambda) d\lambda \quad (2.25)$$

La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  de la cellule est :

$$V_{co}(r) = \frac{E_{g0} + E_{g1}(r)}{e} \quad (2.26)$$

Le rendement théorique maximal de la cellule  $\eta_1$  est :

$$\eta_1 = \frac{V_{co}(r) \cdot I_{cc}(r)}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_{\lambda T} d\lambda} \quad (2.27)$$

Avec:

- $E_{g0}$  : Energie de gap du semiconducteur massif
- $r_1$ : Rayon des boites quantiques à base de Si de la jonction supérieure
- $I_{cc1}$ ,  $I_{cc2}$  : Courant de court-circuit de la jonction supérieure et de la jonction inférieure respectivement

### E. Cellule solaire à base de trois jonctions

Les énergies de gap de la jonction supérieure et de la jonction inférieure sont données par :

$$E_{g1}(r_1) = E_{g0} + \frac{h^2}{8mr_1^2} \quad (2.28)$$

$$E_{g2}(r_2) = E_{g0} + \frac{h^2}{8mr_2^2} \quad (2.29)$$

Les longueurs d'ondes critiques  $\lambda_{c1}$  et  $\lambda_{c2}$  de la jonction supérieure et de la jonction et de la jonction intermédiaire respectivement sont données par :

$$\lambda_{c1}(r_1) = \frac{h \cdot c}{E_{g1}(r_1)} \quad (2.30)$$

$$\lambda_{c2}(r_2) = \frac{h \cdot c}{E_{g2}(r_2)} \quad (2.31)$$

Le courant total de court-circuit  $I_{cc}$  de la cellule est :

$$I_{cc}(r_1, r_2) = \frac{1}{2} (|I'_{cc2} - I_{cc3}(r)| + I'_{cc2} + I_{cc3}(r)) \quad (2.32)$$



Où :

$$I_{cc2}(r_1) = \frac{1}{2}(|I_{cc1} - I_{cc2}(r)| + I_{cc1} + I_{cc2}(r)) \quad (2.33)$$

$$I_{cc1} = e \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{c1}} N(\lambda) d\lambda \quad (2.34)$$

$$I_{cc2}(r_1) = e \cdot \int_{\lambda_{c1}(r)}^{\lambda_{c3}(r)} N(\lambda) d\lambda \quad (2.35)$$

$$I_{cc3}(r_2) = e \cdot \int_{\lambda_{c2}(r)}^{\lambda_0} N(\lambda) d\lambda \quad (2.36)$$

La tension équivalente du circuit ouvert  $V_{CO}$  de la cellule est :

$$V_{CO}(r_1, r_2) = \frac{E_{g0} + E_{g1}(r_1) + E_{g2}(r_2)}{e} \quad (2.37)$$

Le rendement théorique maximal de la cellule  $\eta_2$  est :

$$\eta_3(r_1, r_2) = \frac{V_{CO}(r_1, r_2) \cdot I_{CC}(r_1, r_2)}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_{\lambda T} d\lambda} \quad (2.38)$$

Avec

- $E_{g0}$  : Energie de gap du semiconducteur massif
- $r_1, r_2$ : Rayon des boites quantiques à base de Si de la jonction supérieure et de la jonction intermédiaire respectivement.
- $I_{cc1}, I_{cc2}, I_{cc3}$ : Courant de court-circuit de la jonction supérieure, de la jonction intermédiaire et de la jonction inférieure respectivement

## II-2-5 Cellule solaire photovoltaïque à conversion de photon

### II-2-5-1 Description de la cellule et hypothèses

Une couche nanostructurée DC (Down Converter) est implémentée à la surface d'une cellule solaire conventionnelle à base de Si permettant de modifier le spectre incident par photoluminescence en absorbant toutes les photons d'énergie supérieure à 2.2eV et en générant par la suite plus qu'une charge par photon (voir figure II-5 ). Les photons résultants ont alors une énergie juste au-dessus de la bande interdite du semi- conducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement [4].

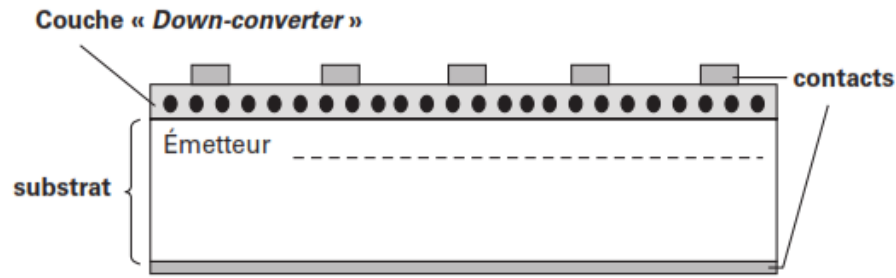


Figure II-5 Schéma de la cellule avec modification du spectre par une couche down-converter

### II-2-5-2 Calcul des performances d'une cellule solaire multijonction tout silicium :

$$\dot{N}(E) = \begin{cases} N(E), & \text{si } E \in [0, E_g[ \\ \frac{1}{3} \cdot \sum_{n=0}^{n_{max}} N(E + n \cdot E_0) \cdot \left[ \frac{E + n \cdot E_0}{E_g} \right], & \text{si } E \in [E_g, \pm E_0] \\ N(E), & \text{si } E \in ]E_g + E_0, 2E_g] \\ 0, & \text{si } E \in ]2E_g, +\infty[ \end{cases} \quad (2.39)$$

$$E(\lambda) = \frac{h.c}{\lambda} \quad (2.40)$$

$$M'_{T\lambda}(\lambda) = \frac{\dot{N}(\lambda).h.c}{\lambda} \quad (2.41)$$

Le courant maximal  $I_{cc}$  que la cellule idéale peut débiter est :

$$I_{cc} = e \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_c} \dot{N}(\lambda) d\lambda \quad (2.42)$$

Avec :  $\lambda_c = \frac{h.c}{E_g}$  longueur d'onde critique et  $E_0$  est le pas de l'équation  $\dot{N}(E)$ .

La tension  $V_{co}$  d'une cellule idéale est donnée par :

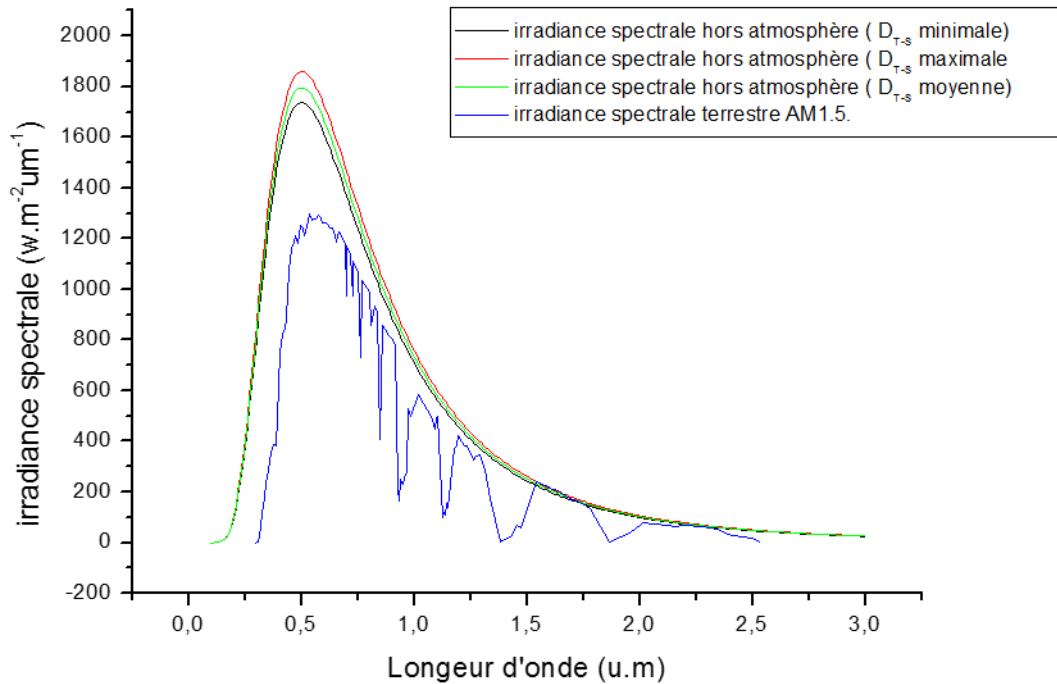
$$V_{co} = \frac{E_g}{e} \quad (2.43)$$

Le rendement théorique maximal de la cellule  $\eta$  est le rapport entre l'énergie fournie par la cellule et l'énergie lumineuse reçue.

$$\eta = \frac{E_g \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_c} \dot{N}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \dot{M}_{\lambda T} d\lambda} \quad (2.44)$$

## II-3. Détermination des performances idéales des cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructures

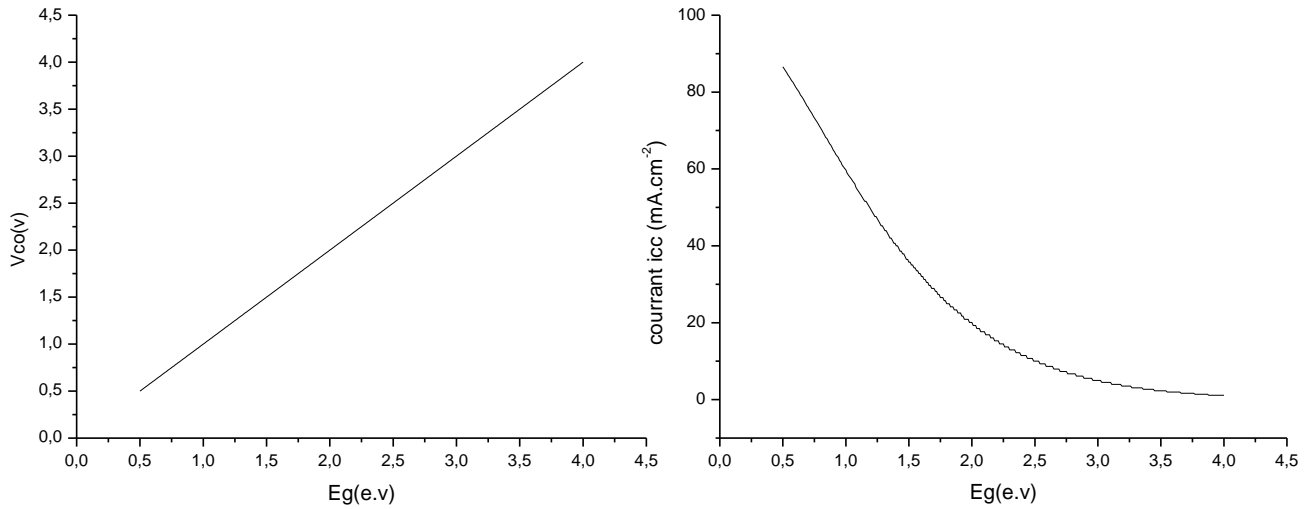
### II-3-1 Détermination du spectre AM0



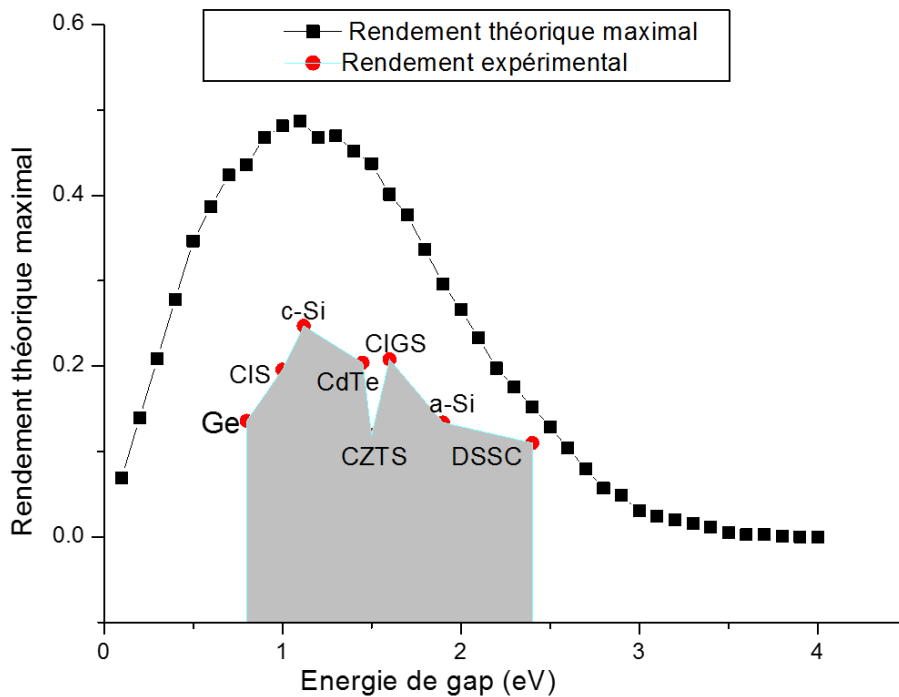
**Figure II-6** l'irradiance spectrale terrestre AM1.5 [5] et influence de la distance terre-soleil sur l'irradiance spectrale hors atmosphère AM0

La courbe de la variation de l'irradiance spectrale AM0 en fonction de la distance  $D_{T-S}$  représentée dans la figure II-6 a été établie à travers un code informatique écrit sous environnement Matlab. Tandis que les données de la courbe de l'irradiance solaire terrestre AM1.5 ont été pris de la standard ASTM G-173-03 (International standard ISO 9845-1, 1992) [5]. Le spectre AM1.5 comporte principalement des longueurs d'onde comprises entre  $0.3\mu\text{m}$  et  $0.8\mu\text{m}$ , une partie du rayonnement solaire est réfléchi dans l'espace, le reste subit, en traversant l'atmosphère, une atténuation et une modification du spectre suite à des phénomènes complexes d'absorption par les gaz, de diffusion par les molécules et d'absorption et de diffusion par les poussières et aérosols.

**II-3-2 Détermination des performances d'une cellule solaire de type Schottky :**



**Figure II-7 Evolution de la tension  $V_{co}$  et du courant  $I_{cc}$  en fonction de l'énergie du gap du matériau**



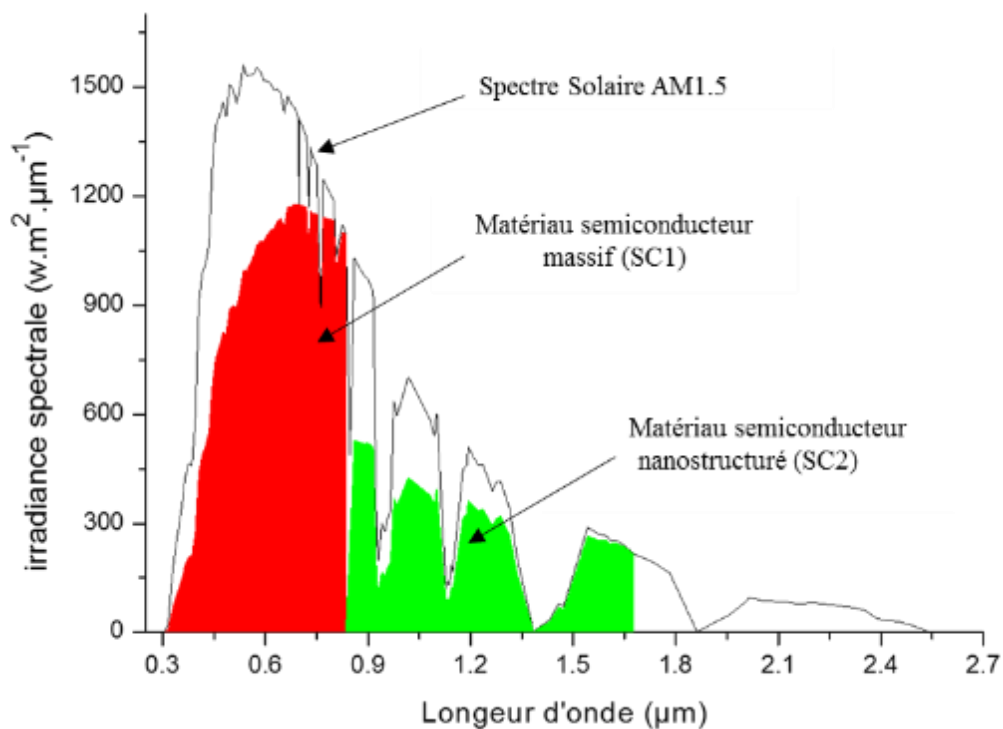
**Figure II-8 rendement théorique maximal et record expérimental des différentes technologies sous spectre terrestre AM1.5**

Compte tenu que les matériaux semiconducteurs ayant des énergies de gap relativement faibles, absorbent une large gamme de photons et génèrent par la suite des courants électriques à des faibles tensions, les figures I-6 et I-7 montrent que le courant  $I_{cc}$  diminue en fonction de l'énergie de gap. Il est de l'ordre de  $80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une cellule Schottky à base de Germanium et de l'ordre de  $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le Silicium Amorphe. Cependant la tension  $V_{co}$  augmente en

fonction de l'énergie de gap. Elle prend une valeur de 0.7V pour une cellule solaire Schottky à base de Germanium et une valeur de 1.95 pour cellule solaire Schottky à base de silicium Amorphe.

D'après ce qui précède on a vu que le rendement idéal d'une cellule solaire photovoltaïque dépend fortement du produit de son courant  $I_{cc}$  par sa tension  $V_{co}$ . Le rendement théorique d'une cellule solaire Schottky (voir figure II-8) prend des valeurs maximales pour les matériaux semiconducteurs ayant des énergies de gap entre 1.0eV et 2.6eV. Cet intervalle enveloppe principalement les technologies des couches minces telles que CIGS, CZTS, CdTe, a-Si..., dont le rendement théorique limite de 50% est loin d'être atteint [7-9].

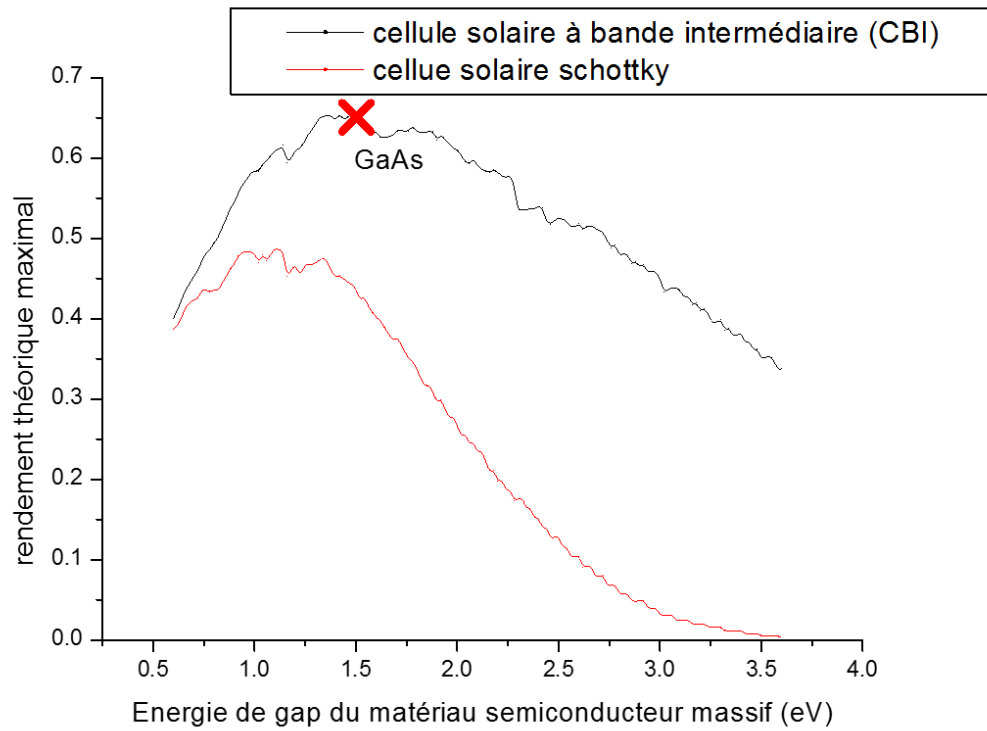
### II-3-3 Détermination des performances d'une cellule solaire à band intermédiaire :



**Figure II-9 Répartition spectrale du rayonnement solaire absorbé par une cellule solaire PV à bande intermédiaire à base de GaAs**

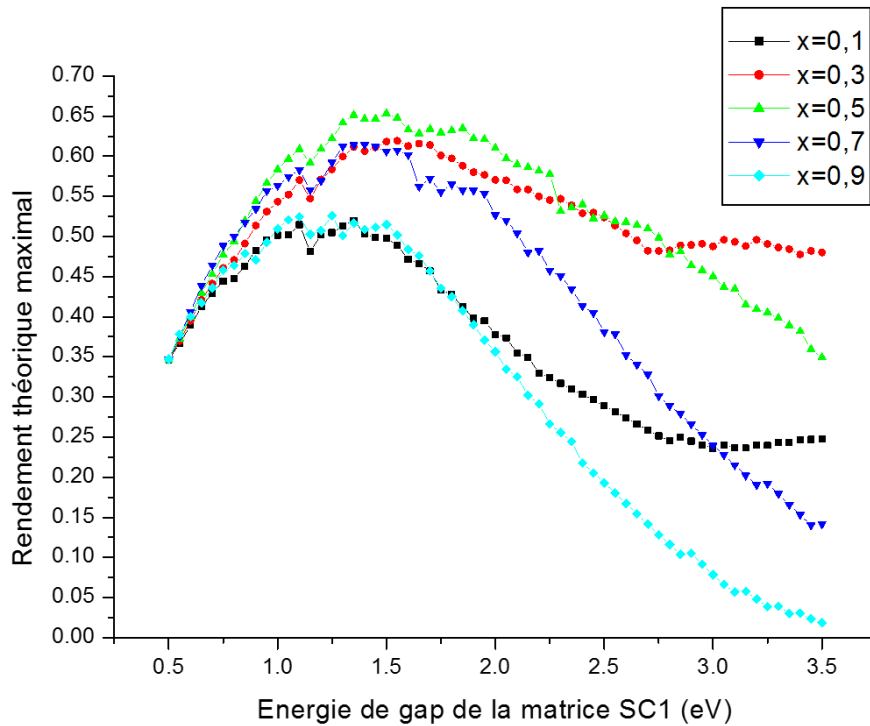
Il est connu que les cellules solaires photovoltaïques à bandes intermédiaires (CBI) comportent deux types de bandes interdites : une bande interdite du semiconducteur massif SC1 et une bande interdite virtuelle du semiconducteur nanostructuré SC2. La figure II-9 représente la répartition spectrale du rayonnement solaire AM1.5 absorbé par ces deux types de bandes interdites pour une cellule CBI à base de GaAs. Elle montre que la bande virtuelle introduite

dans le semiconducteur massif permet d'élargir l'intervalle des longueurs d'onde absorbées de plus de 180% : de  $[0,3\mu\text{m}-0,8\mu\text{m}]$  à  $[0,3\mu\text{m}-1,7\mu\text{m}]$ .

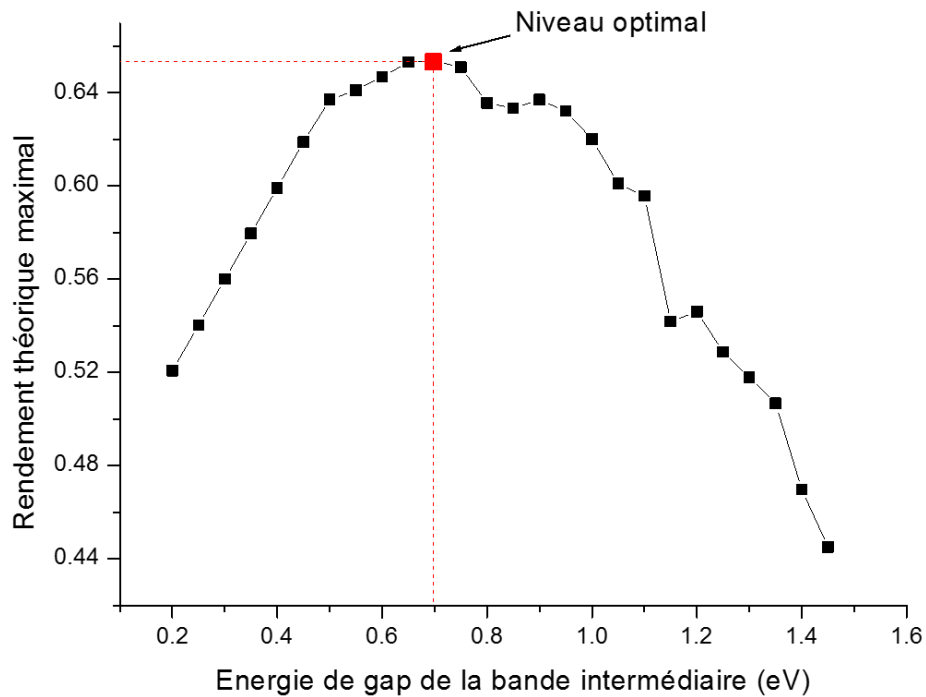


**Figure II-10 Rendement théorique maximal d'une cellule solaire Schottky et d'une cellule PV à bande intermédiaire en fonction du matériau semiconducteur massif.**

Le niveau de confinement quantique de la cellule CBI est ajusté à  $x=50\%$ .



**Figure II-11** Variation du rendement théorique maximal en fonction de l'énergie du gap de la matrice (SC1) pour différents niveau de confinement de la bande intermédiaire (x). Avec  $x = E_{g2}/E_{g1}$

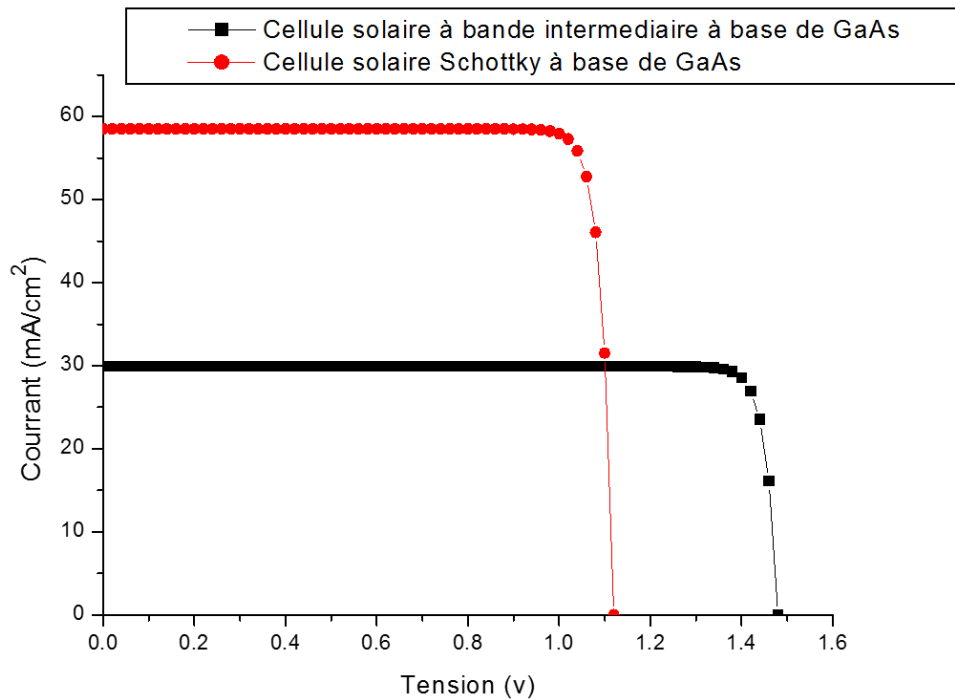


**Figure II-12** Optimisation de rendement théorique maximal de la cellule CBI à base de GaAs en fonction du niveau de confinement de la bande intermédiaire.

De plus, la simulation numérique des équations de 2.13 jusqu'à 2.20 à travers un code informatique développé sous environnement Matlab, nous a permis de tracer les courbes représentées dans la figure II-10 qui représentent la variation du rendement théorique maximal en fonction des matériaux semiconducteurs massifs pour deux types de cellule : cellule IBC et cellule solaire Schottky. D'après cette figure, nous constatons clairement que le rendement théorique maximal d'une cellule CBI à base de GaAs qui est de l'ordre de 65% est le plus élevé par rapport aux autres matériaux semiconducteurs. C'est la raison pour laquelle la majorité des chercheurs visant à optimiser ces cellules s'orientent vers l'utilisation de ce matériau [10-12].

Sachant que pour le calcul du rendement théorique maximal de la cellule CBI, nous avons ajusté le niveau de confinement quantique de la bande intermédiaire virtuelle à une valeur de 50% pour la majorité des matériaux semiconducteurs inorganiques appartenant à l'intervalle [0,5eV-3,5eV]. Ainsi, les résultats obtenus montrent que les performances des cellules CIB passent largement au dessus de celles des cellules Schottky pour les différents matériaux semiconducteurs. Ceci est dû principalement aux taux élevés de l'absorption du spectre par les transitions énergétiques des cellules CBI.

Cependant, la valeur optimale du niveau de confinement de cette bande intermédiaire est légèrement différente à 50% essentiellement pour le cas des matériaux ayant de larges bandes interdites (voir figure II-11). Par exemple, pour le cas d'une cellule CBI à base de GaAs elle vaut 47% de la bande interdite du matériau massif GaAs soit 0,7eV.



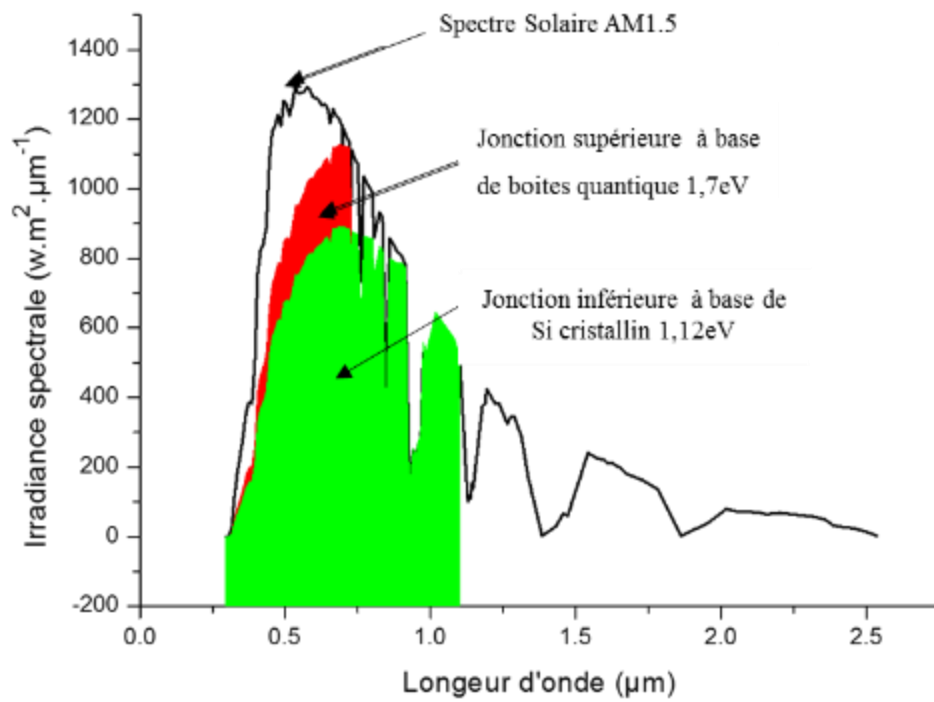
**Figure II-13** Caractéristique I-V des cellules solaires idéales CIB et Schottky à base de GaAs.

La figure II-13 représente les caractéristiques I-V de deux types de cellules à base de GaAs : cellule solaire photovoltaïque à bande intermédiaire et cellule solaire photovoltaïque Schottky. La figure II-13, montre que le courant  $I_{cc}$  passe de  $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une cellule Schottky à  $58.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une cellule CBI, soit une augmentation de l'ordre de 95%. Cependant, la tension  $V_{co}$  passe de 1.48eV pour une cellule Schottky à 1.11eV pour une cellule CBI, soit une diminution de l'ordre de 24%.

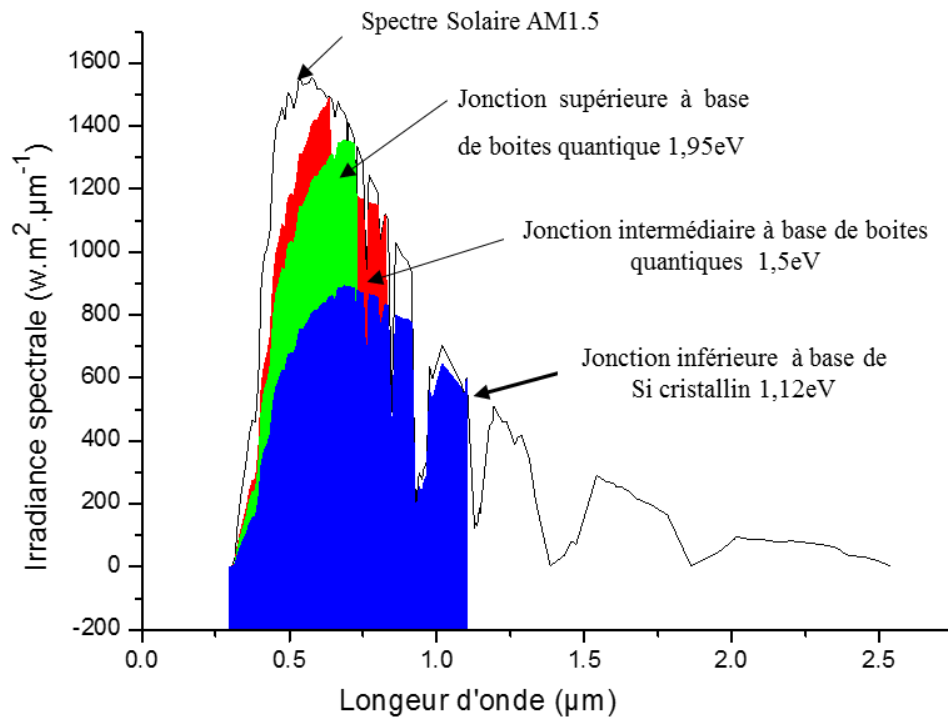
En conclusion, bien que la cellule, CBI a une tension  $V_{CO}$  inférieure à celle de la cellule Schottky, son rendement théorique maximal est largement supérieur. Il est de l'ordre de 65%. Cette amélioration est dû essentiellement à l'introduction d'une bande intermédiaire dans la bande interdite de Ge à travers des boîtes quantiques qui va par la suite élargir l'absorption du spectre solaire et accroître le courant de court-circuit.



**II-3-4 Détermination des performances d'une cellule solaire multijonction tout silicium :**

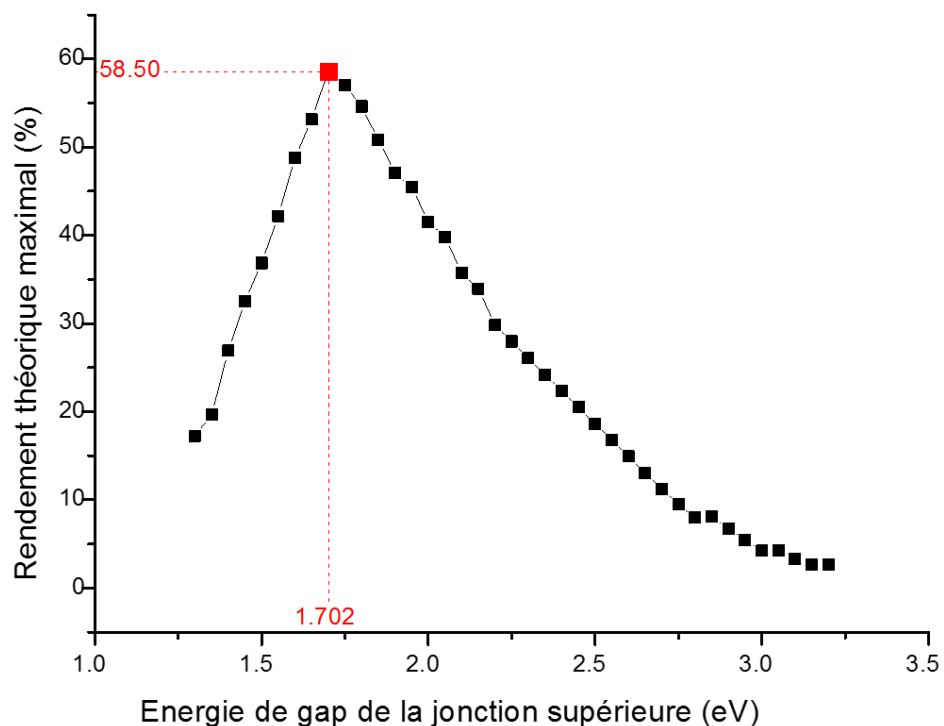


**Figure II-14 Répartition spectrale du rayonnement solaire absorbé par une cellule solaire PV à deux jonctions tout silicium**

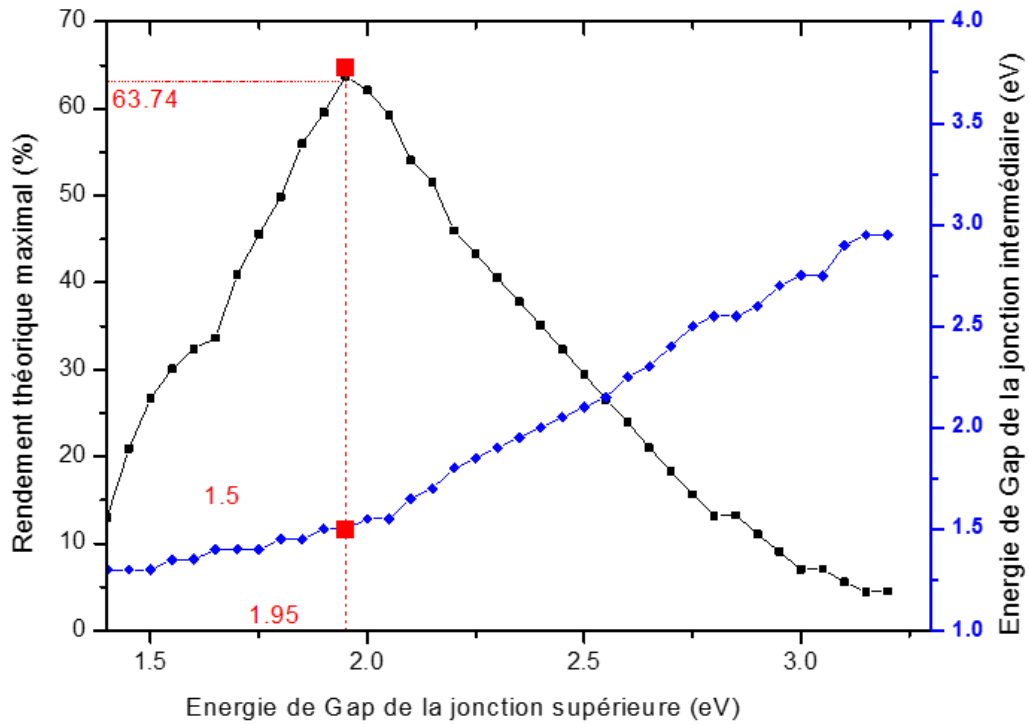


**Figure II-15 Répartition spectrale du rayonnement solaire absorbé par une cellule solaire PV à trois jonctions tout silicium**

Il est connu que les cellules solaires photovoltaïques à multijonction tout silicium comportent plusieurs jonctions à gap décroissantes et afin d'optimiser la conversion photovoltaïque du spectre solaire, l'énergie de gap de chaque jonction est ajustée à travers des boîtes quantiques de Si insérées dans des matrices diélectriques telles que  $\text{SiO}_2$ . Les figures II-14 et II-15 représentent respectivement, la répartition spectrale du rayonnement solaire AM1.5 absorbé pour une cellule photovoltaïque à deux jonctions et à trois jonctions. Contrairement aux cellules solaires CBI, les cellules solaires multijonction tout silicium ne permettent pas l'accroissement de nombre de photons absorbés par les cellules solaires conventionnelles à base de Si. Cependant, elles permettent de convertir une partie importante de l'énergie lumineuse qui est absorbée par les cellules conventionnelles à base de Si et dissipées sous forme de chaleur.



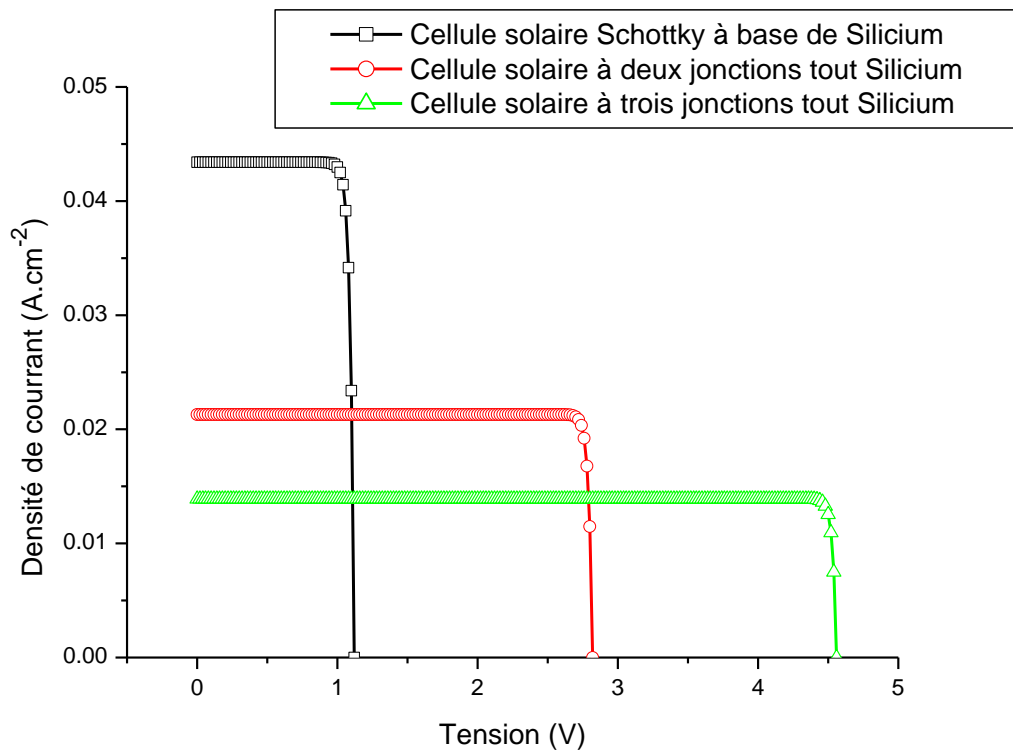
**Figure II-16 Optimisation du rendement théorique maximal de la cellule solaire à deux jonctions tout silicium.**



**Figure II-17 Optimisation du rendement théorique maximal de la cellule solaire à trois jonctions tout silicium.**

La simulation numérique des équations (2.21- 2.39) à travers un code informatique développé sous environnement Matlab nous a permis de tracer les courbes représentées dans les figures (II-16 et II-17).

La figure II-16 montre que l'énergie de gap optimale de la jonction supérieure pour une cellule solaire à deux jonctions tout silicium est à l'ordre de 1.7eV correspondant à un rendement théorique maximal de l'ordre de 58.50%. Tandis que la figure II-17 montre que les énergies de gap des jonctions supérieures et intermédiaires sont respectivement 1.5eV et 1.95eV correspondant à un rendement théorique maximal de l'ordre de 63.74%. Ces résultats sont en parfaite accord avec les travaux de Eun ChelCho et al [13] qui ont étudié les cellules solaires multijonction tout silicium à base de boîtes quantiques insérées dans différentes matrices diélectriques.

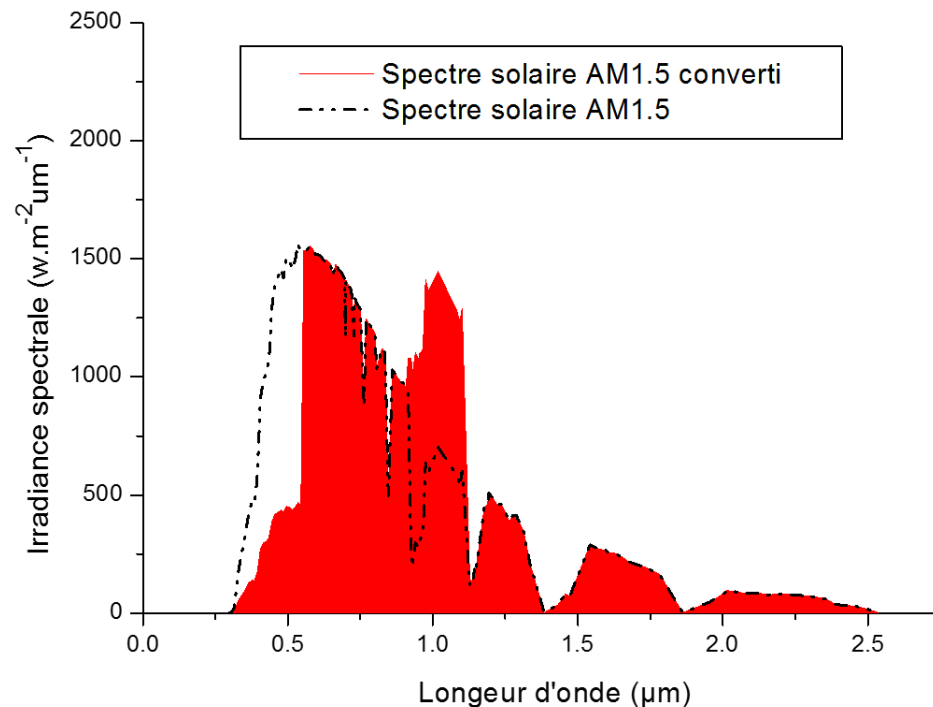


**Figure II-18** Caractéristique I-V des cellules solaires photovoltaïques Schottky à base de Si, double jonctions et triple jonctions tout silicium.

La figure II-18 compare les caractéristiques I-V de trois types de cellules à base de Si : cellule solaire Schottky, cellule solaire à deux jonctions et cellule solaire à trois jonctions. La figure II-18 montre que le courant  $J_{cc}$  et la tension  $V_{co}$  passent respectivement de  $43\text{mA.cm}^{-2}$  et  $1.1\text{V}$  pour une cellule Schottky à  $20.7\text{mA.cm}^{-2}$  et  $2.82\text{V}$  pour une cellule solaire à deux jonctions tout silicium, jusqu'à  $13.9\text{mA.cm}^{-2}$  et  $4.57\text{V}$  pour une cellule solaire à trois jonctions. Cependant, le rendement maximal théorique passe de  $48\%$  pour une cellule Schottky, à  $58.5\%$  pour une cellule solaire tout silicium à deux jonctions et à  $63.74\%$  pour une cellule solaire tout silicium à trois jonctions.

Compte tenu de ce qui précède, bien que les cellules solaires multijonction tout silicium ont des courants de court-circuit relativement faibles, leurs performances passent largement au-dessus de celles des cellules Schottky à base de Si. Ceci est dû principalement à la conversion d'une partie importante de l'énergie lumineuse qui est absorbée par les cellules conventionnelles à base de Si et perdue sous forme de chaleur.

### II-3-5 Détermination des performances d'une cellule solaire à conversion de photons



**Figure II-19 Répartition spectrale du rayonnement solaire converti par une couche DC à base de Si.**

Il est connu que les cellules solaires photovoltaïques Down-Converter (DC) comportent une couche de conversion de photons permettant de modifier le spectre solaire incident selon l'énergie de gap de matériaux semiconducteurs absorbants. À travers un code informatique développé sous environnement MATLAB simulant les équations (2.39-2.41), nous avons représenté dans la figure II-19 une répartition spectrale du rayonnement solaire AM1.5 converti par une couche DC à base de Si. Ainsi, cette répartition montre que les photons au voisinage de  $1\mu\text{m}$  sont renforcés, ce qui va permettre par la suite, d'augmenter le nombre de porteurs de charge. En effet, la couche DC absorbe les photons d'énergie supérieure à  $2.24\text{eV}$  et en réémet par la photoluminescence à une énergie légèrement supérieure à  $1.12\text{eV}$ , tout en restant transparent aux photons dans l'intervalle  $1.12\text{eV}-2.24\text{eV}$ .

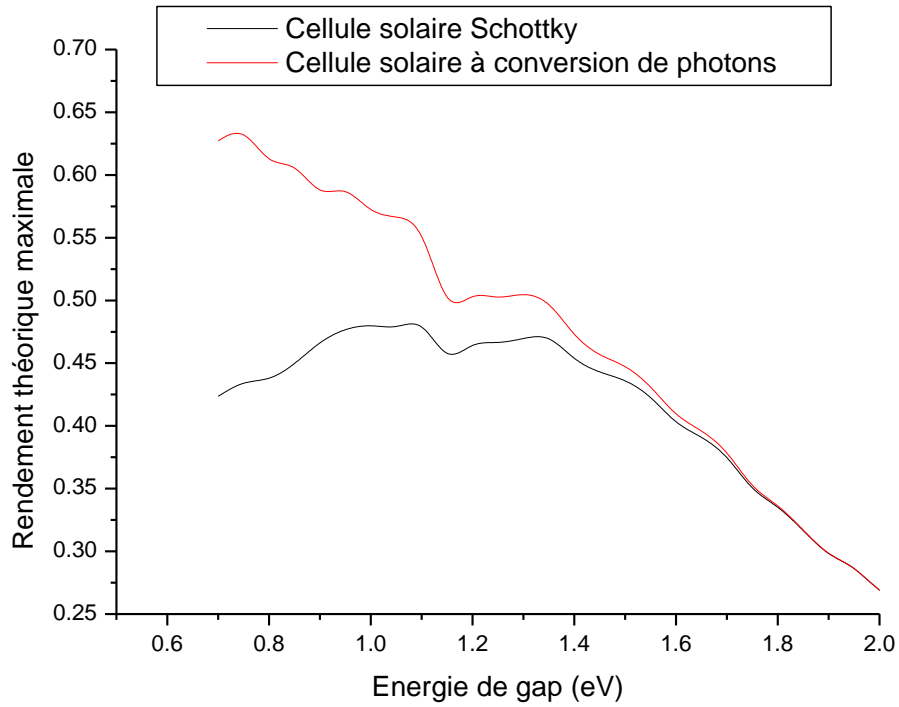


Figure II-20 Rendement théorique maximal d'une cellule solaire Schottky et d'une cellule PV à conversion de photon.

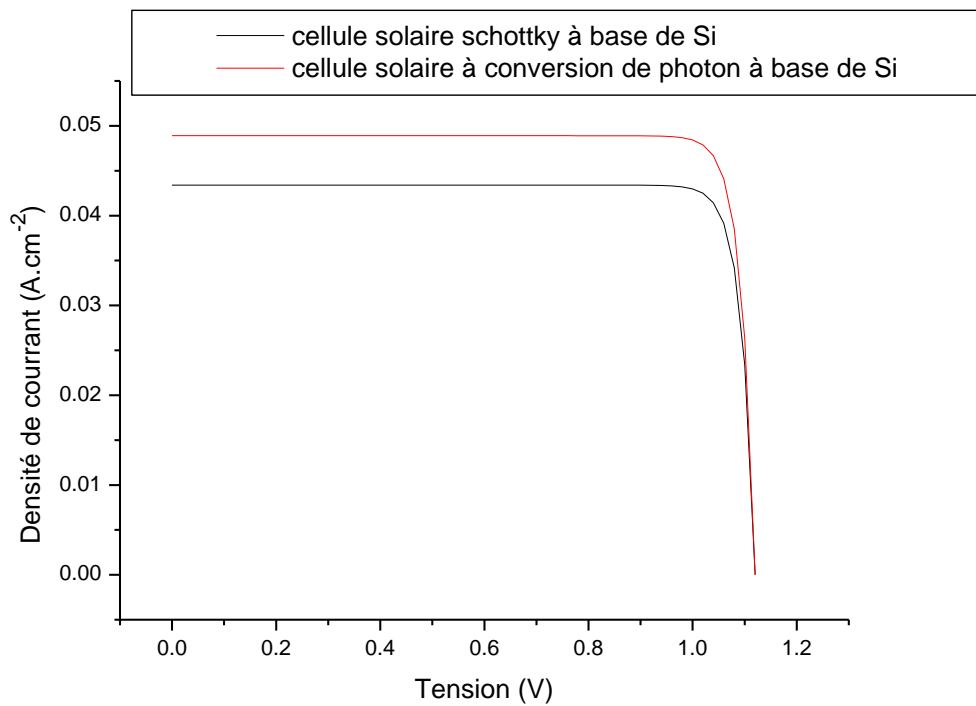


Figure II-21 Caractéristique I-V d'une cellule solaire Schottky et d'une cellule PV à conversion de photon à base de Si.

La simulation numérique des équations (40-45) à travers un code informatique développé sous environnement Matlab nous a permis de tracer les courbes représentées par figure II-20.

Ces courbes montrent que l'implantation d'une couche DC dans une cellule solaire Schottky permet d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque de plus de 15% pour les matériaux ayant de faible énergie de gap comme le Ge , entre 3% et 8% pour les matériaux ayant des énergies de gap entre 1eV et 1,4eV tel que le Si. Cependant, aucune amélioration de rendement de conversion photovoltaïque n'est constatée pour les matériaux ayant des énergies de gap supérieur à 1,5eV.

La figure II-21 compare les caractéristiques I-V de deux types de cellules à base de Si : cellule solaire Schottky et cellule solaire photovoltaïque DC. Elle montre que la couche DC permet l'augmentation du courant  $I_{cc}$  de  $43\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à pour une cellule Schottky à base de Si, à  $49\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une cellule solaire DC à base de Si, tandis que la tension  $V_{co}$  reste constante. Ainsi, le rendement maximal théorique passe de 48% pour une cellule Schottky à base de c-Si jusqu'à 55% pour une cellule solaire DC à base de c-Si, soit une augmentation de 7%. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de T. Trupke et M. A. Green [14] et Viorel Badescu et al [15].

## II-4. Conclusion :

L'objectif du présent chapitre est la modélisation et l'optimisation en fonction du choix du matériau semiconducteur absorbant et du niveau de confinement quantique, des performances électriques des différentes cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructures à savoir : les cellules solaires Schottky (comme une cellule photovoltaïque de référence), à bandes intermédiaires (CBI), à multijonction tout silicium et à conversion de photon down converter.

Nous avons trouvé pour le cas des cellules solaires Schottky que le rendement théorique limite prend des valeurs maximales de l'ordre de 50% pour des matériaux semiconducteurs inorganiques ayant des énergies de gap entre 1eV et 2,0 eV, tels que les couches minces (CIGS, CZTS, CdTe ...) et le silicium cristallin. Pour le cas des cellules solaires à bandes intermédiaires (CBI) nous avons trouvé que le matériau GaAs avec un niveau de confinement de l'ordre de 47% offre un rendement théorique maximal de l'ordre de 65% qui est le plus élevé par rapport aux autres semiconducteurs ; soit une augmentation de 21.5% par rapport à la cellule solaire Schottky à base de Ge. C'est la raison pour laquelle la majorité des chercheurs visant à optimiser ces cellules s'orientent vers l'utilisation de ce matériau.

De plus, nous avons optimisé le rendement d'une cellule solaire photovoltaïque à deux jonctions tout silicium à 58,50% en ajustant l'énergie de gap de sa jonction supérieure à 1,7eV. Tandis que pour les cellules solaires photovoltaïques à trois jonctions tout silicium, nous avons pu obtenir un rendement de l'ordre de 63,74% avec un ajustement de 1,95eV pour la jonction supérieure et de 1,5eV pour la jonction inférieure. D'autre part, nous avons trouvé que l'implantation d'une couche DC à l'avant d'une cellule solaire conventionnelle à base de Si permet de modifier le spectre solaire incident et d'augmenter par la suite la valeur du courant de court-circuit de  $6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit une augmentation du rendement théorique maximal de 7%.

Compte tenu de ce qui précède, nous allons nous intéresser, par la suite, aux cellules solaires multijonction tout silicium, car non seulement elles possèdent un rendement théorique maximal relativement élevé par rapport aux autres cellules photovoltaïques nanostructurés à base de Silicium, mais aussi elles utilisent un matériau non coûteux, très abondant et non toxique. A cet effet, une étude de l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanosemiconducteurs est nécessaire avant d'entamer la modélisation et la simulation de ce type de cellules dans le cas réel.



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Stéphan ASTIER, conversion photovoltaïque du rayonnement solaire à la cellule, Edition : technique de l'ingénieur D3935, Ref : TIB451DUO.", 2008, 11p. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/composants-optoelectroniques-42451210/conversion-photovoltaïque-du-rayonnement-solaire-a-la-cellule-d3935/> (Consulté le 30/09/2018).
- [2] Armel BERTRAND Oumbre Ndeffotsin, exploitation des nouvelles capacités d'observation de la terre pour évaluer le rayonnement solaire incident au sol, Thèse de Doctorat en énergétique, école des mines de paris 2009, p9.
- [3] Alain RICAUD, la cellule solaire idéale, convertisseur photovoltaïque (In), compresse.doc p38-48,2007. Disponible sur : [http://www.cythelia.fr/images/file/Convertisseurs%20photovoltaïques\\_Alain%20Ricaud\\_Nov-07.pdf](http://www.cythelia.fr/images/file/Convertisseurs%20photovoltaïques_Alain%20Ricaud_Nov-07.pdf) (Consulté le 30/09/2018).
- [4] Abdelilah SALAOUI, nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques, Edition : technique de l'ingénieur, nm 5200, Réf : NM5200 v1, p5-10, 2010. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/innovations-en-energie-et-environnement-42503210/nanostructures-pour-cellules-photovoltaïques-inorganiques-nm5200/> (Consulté le 30/09/2018).
- [5] American society for testing and material (ASTM) terrestrial reference spectra for photovoltaic performance evaluation 1997. Disponible sur: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra> (Consulté le 04/10/2018).
- [6] Magazine de National Renewable Energy Laboratory (NREL), First Solar Sets World Record in Solar Cell Efficiency, new generation, 2014. Investors-First Solar, p1. Disponible sur : <http://investor.firstsolar.com/news-releases/news-release-details/first-solar-sets-world-record-cdte-solar-pv-efficiency> (Consulté le 30/09/2018).mars 2014.
- [7] Journal of semiconductor-today news, Centre for Solar Energy and Hydrogen Research, ZSW, 2013. Disponible sur le site : [http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2016/jun/zsw\\_160616.shtml](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2016/jun/zsw_160616.shtml). (Consulté le 04/10/2018).

- [8] Quentin Mauguit La technologie du silicium amorphe, magazine de futura sciences, 1688, 2013, Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaiques-coeur-panneaux-solaires>, publié le 30/09/2013, modifié le 24/08/2015.
- [9] Journal de Solar Frontier, solar Frontier pulvérise le record d'efficacité pour les cellules solaires CZTS, décembre 2013. Disponible sur : <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2013/C026764.html>. (Consulté le 04/10/2018).
- [10] Mowafak Al-Jassim, Andrew Norman, and Mark Hanna, Intermediate band quantum dot solar cells, national renewable energy laboratory(NREL), Golden, Colorado, 2013, p5.
- [11] Jacob J.Krich, Anna H.Trojnar, Liang Feng, Karin Hinzer, and Alexandre W. Walker, Modeling intermediate band solar cells: a roadmap to high efficiency, Proc. of SPIE Vol. 8981 89810O-4, 2014, p3.
- [12] A. G. Norman, M. C. Hanna, P. Dippo, D. H. Levi, R. C. Reedy, J. S. Ward, and M. M. Al-Jassim, InGaAs/GaAs QD superlattices: MOVPE growth, structural and optical characterization, and application in intermediate-band solar cells, National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1617 Cole Boulevard, Golden, CO 80401, 2005, p4.
- [13] Eun-Chel Cho, Martin A. Green, Gavin Conibeer, Dengyuan Song, Young-Hyun Cho, Giuseppe Scardera, Shujuan Huang, Sangwook Park, X. J. Hao, Yidan Huang, and Lap Van Dao, Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells, Hindawi Publishing Corporation, Advances in OptoElectronics, Volume 2007, Article ID 69578, 11 pages. [doi:10.1155/2007/69578](https://doi.org/10.1155/2007/69578).
- [14] T. Trupke and M. A. Green, Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons, Journal of Applied Physics 92, 1668 (2002), p4; <https://doi.org/10.1063/1.1492021>.
- [15] Viorel Badescu, Alexis De Vos, Alina Mihaela Badescu, and Aleksandra Szymanska, Improved model for solar cells with down-conversion and down-shifting of high-energy photons, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 40, Number 2, 2007, p4.

## Chapitre III

# III. Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boites quantiques

### Sommaire

---

<b>III-1. Introduction .....</b>	<b>88</b>
III-2. Modélisation du confinement quantique .....	90
III-2-1 Modèle de la masse effective (EMA) .....	90
III-2-2 Calcul de la masse effective des électrons et des trous : .....	91
III-2-2-1 Masse effective des électrons.....	91
III-2-2-2 Masse effective des trous .....	93
III-3. Simulation et interprétation des résultats : .....	94
III-3-1 Détermination des masses effectives des électrons : .....	94
III-3-2 Détermination des paramètres Luttingers : .....	97
III-3-3 Détermination des masses effectives des trous : .....	100
III-3-4 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques: .....	102
III-4. Conclusion.....	104

### III-1. Introduction

La réduction de la taille des semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques leur confère des propriétés particulières telles que le confinement quantique. Il permet, en effet, aux semiconducteurs d'avoir des propriétés nouvelles et intéressantes pour des applications photovoltaïques comme les cellules solaires à band intermédiaire dont le rendement théorique limite peut dépasser les 60%. [1]

Par exemple, l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanosemiconducteurs améliore considérablement le rendement des cellules solaires photovoltaïques à multijonction tout silicium. L'énergie de gap de chaque jonction est optimisée afin de convertir la totalité du spectre solaire [2,3] ce qui rend son rendement autour de 42.5% et 47% pour les cellules à deux jonctions et trois jonctions, respectivement [4]. En effet, la bande de gap optimale pour la jonction supérieure est de l'ordre de 1.7eV et 2.0eV pour les cellules à deux jonctions et à trois jonctions, respectivement [5,6]. Tandis que la bande de gap optimale de la jonction intermédiaire est de l'ordre de 1.5eV pour une cellule solaire à trois jonctions [6].

Pour les cellules solaires photovoltaïques à bandes intermédiaires, les photons ayant une énergie inférieure à l'énergie de gap peuvent participer à la conversion photovoltaïque grâce au confinement quantique [7]. E.G. Ladopoulos et al, montrent que le rendement théorique maximal pour les cellules solaires contenant une seule bande intermédiaire est de l'ordre de 63% [8].

D'autre part, plusieurs recherches ont été entamées en vue de modéliser ce confinement en utilisant la méthode des bandes hyperbolique (HBM). Cette méthode permet en effet, de modéliser le confinement de la majorité des semi-conducteurs existants des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI. Cependant, les résultats qu'elle offre sont toujours loin de l'expérience. Afin de réduire cet écart, d'autres recherches ont été entamées récemment en se basant sur l'approximation de la masse effective (EMA). Melvin David Kumar et Devadason ont étudié l'effet du confinement quantique sur une structure multicouche de CdSe en alternance avec une matrice isolante SiOx [9]. Ulhas S.Sonawane and al ont modélisé le confinement des électrons dans les fils quantique à base de GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N [10]. Ali Badawi et al, ont ajusté l'intensité du photocourant émet par une cellule solaire nanostructurée en contrôlant la taille des boîtes quantiques à base de CdTe [11]. V.Arivazhagan et al, ont étudié le confinement quantique des

nanocrystale PbSe dans une matrice isolante ZnSe pour des applications photovoltaïques [12]. Toutefois, ces travaux ne s'intéressent qu'à des cas particuliers de semiconducteurs.

Le but de notre travail est non seulement d'assurer un ajustement précis de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanosemiconducteurs à travers le model de EMA mais aussi d'élargir les calculs à plusieurs semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI.

La méthodologie adaptée pour notre travail regroupe trois grandes parties (figure III-1) :

En premier lieu, nous utilisons l'approximation de la masse effective pour modéliser les différents régimes du confinement quantique à savoir le régime faible, le régime intermédiaire et le régime fort. En second lieu, nous recalculons les masses effectives des trous et des électrons de plusieurs semiconducteurs cubiques à travers le model « K-P theory », les paramètres « Luttinger » et plusieurs interpolations.

En dernier et troisième lieu, nous présentons les résultats trouvés de l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanosemiconducteurs et nous les comparons à deux autres méthodes : celles des bandes hyperboliques (HBM) et celles de l'expérience de la spectroscopie photoluminescence (PL).

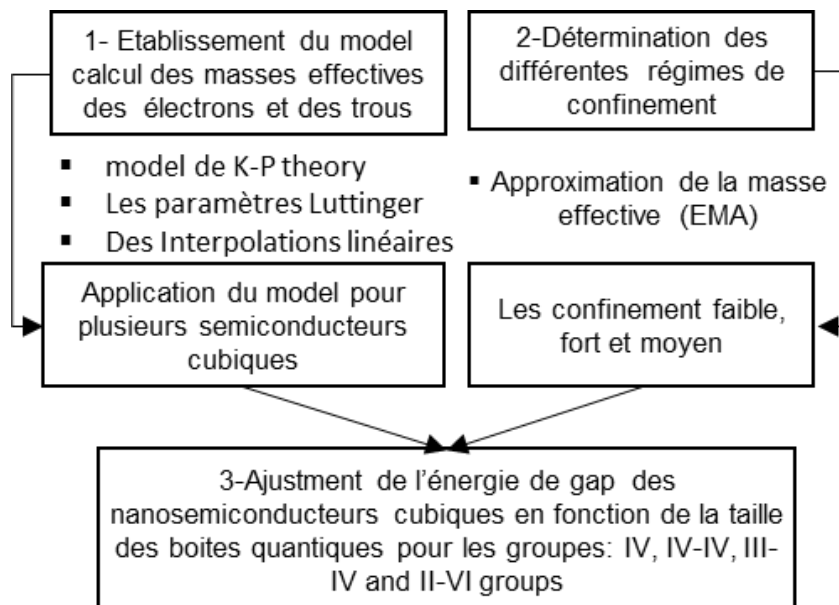


Figure III-1 Méthodologie de l'étude

## III-2. Modélisation du confinement quantique

### III-2-1 Modèle de la masse effective (EMA)

On utilise l'approximation de la masse effective pour déterminer l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques des semiconducteurs en fonction de la taille des nanostructures. Cette méthode est capable de déterminer les niveaux énergétiques de confinement des nanostructures en résolvant l'équation de Schrödinger [13].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi(r,t) + \psi(r,t)V(r,t) = i\hbar\frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Où :

- $\psi(r,t)$  : Fonction d'onde représente l'état de la particule quantique au temps t.
- $\hbar$  : Constante de Planck réduite
- m : masse de la particule
- r : position observable
- V : potentiel d'énergie

Afin de résoudre cette équation, certaines approximations sont proposées :

- L'équation de Schrödinger est indépendante du temps
- Le nano cristal est une particule de potentiel infinie et de symétrie sphérique
- L'exciton est identique à celui de Wannier du semi-conducteur massif.
- Le confinement des trous et des électrons se font séparément

Selon le rayon du nanocrystal  $r_n$  et les rayons de Bohr  $a_b, a_{bt}, a_{be}$ , trois des régimes de confinement sont possibles pour déterminer l'énergie fondamentale du nanosemiconducteur  $E(r)$  [14,15] :

- **Régime fort confinement ; si  $r_n \ll a_{bt}$**

$$E(r) = E_g + \frac{\hbar^2}{8mr^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon r} - 0.248 \frac{m}{m_e\epsilon_r^2} E_{x0} \quad (3.2)$$

$$E_{x0} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (3.3)$$

- **Régime faible confinement Si  $r_n > a_b$**

$$E(r) = E_g + \frac{h^2}{8mr^2} - \frac{m}{m_e \epsilon_r^2} E_{x0} \quad (3.4)$$

- **Régime moyen confinement** Si  $a_b < r_n < a_{bt}$

$$E(r) = E_g + \frac{h^2}{8mr^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (3.5)$$

Avec :

$$a_b = a_0 e_r \frac{m_0}{m} \quad (3.6)$$

$$a_{bt} = a_0 e_r \frac{m_0}{m_t} \quad (3.7)$$

$$a_{be} = a_0 e_r \frac{m_0}{m_e} \quad (3.8)$$

$$a_b = a_{bt} + a_{be} \quad (3.9)$$

- $E_g$  : Énergie du gap du matériau semiconducteur à l'échelle massif.
- $E_{x0}$  : Énergie de liaison de l'atome d'hydrogène.
- $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{p_i m_0 e^2}$  Rayon d'atome de l'hydrogène.
- $\epsilon_0$  Permittivité électrique du vide.
- $\epsilon_r$  Permittivité électrique relative
- $m_0$  : Masse de l'électron
- $m$  : Masse de l'exciton
- $m_t$  : Masse effective du trou
- $m_e$  : Masse effective de l'électron
- $h$  : constante de Planck.

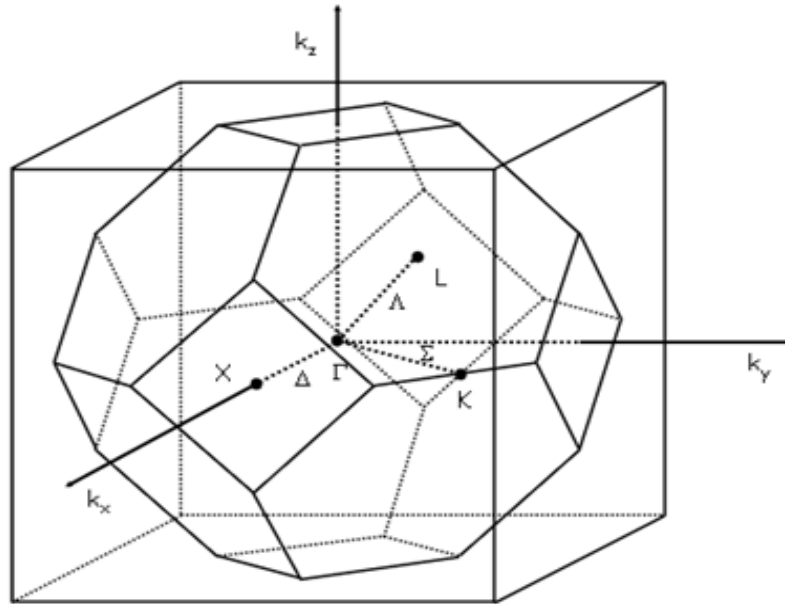
### III-2-2 Calcul de la masse effective des électrons et des trous :

#### III-2-2-1 Masse effective des électrons

La zone de Brillouin des semi-conducteurs cubiques est la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle possède certains points de haute symétrie [16] :

- $\Gamma$  : La zone du centre.

- X : L'intersection de l'axe  $\Delta$  (100) avec les limites de la zone de Brillouin.
- L : L'intersection de l'axe  $\Lambda$  (111) avec les limites de la zone de Brillouin.



**Figure III-2 Zone de Brillouin d'une structure cubique à face centré**

Pour les semiconducteurs à gap direct l'énergie du gap est minimale au point  $\Gamma$ . La masse effective des électrons  $m_e^\Gamma$  est donnée par [16] :

$$m_e^\Gamma = m_{t\Gamma}^{\frac{2}{3}} m_{l\Gamma}^{\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

Pour les semiconducteurs à gap indirect l'énergie du gap est minimale au point X ou L.

X point :

$$m_e^X = 3^{2/3} m_{tX}^{2/3} m_{lX}^{1/3} \quad (3.11)$$

L point :

$$m_e^L = 4^{2/3} m_{tL}^{2/3} m_{lL}^{1/3} \quad (3.12)$$

$m_t$ ,  $m_L$  sont respectivement la masse transversale et la masse longitudinale du matériau semiconducteur.

La masse effective des électrons au point  $\Gamma$  pour les semiconducteurs cubiques est donnée



numériquement par la méthode de perturbation KP qui est une approche approximative semi-empirique utilisée dans la détermination des structures des bandes et dans le calcul des propriétés optiques des solides cristallins.

$$m_e^\Gamma \sim m_0 \frac{E_0}{P^2} \quad (3.13)$$

$P^2$  est indépendante du matériau, la relation entre (13) devient :

$$m_e^\Gamma = k \cdot E_0 \quad (3.14)$$

Avec :

- $P$  est l'élément de la matrice de moment entre la bande de valence p et la bande de conduction S.
- $E_0$  : énergie du gap direct du matériau semiconducteur.

### III-2-2-2 Masse effective des trous :

La masse effective du trou peut être déterminée à travers le model K-P par l'équation suivante :

$$m_p = \left( m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2} \right)^{2/3} \quad (3.15)$$

Avec :

- $m_{hh}$  Masse effective du trou lourd (heavy hole)
- $m_{lh}$  Masse effective du trou léger (light hole)

La détermination de  $m_{hh}$  et  $m_{lh}$  se base principalement sur les paramètres de Luttinger  $\gamma_i$  qui sont introduits par Luttinger-Kohn dans le model K-P [16] :

$$m_{HH}^{[001]} = m_0 \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_2} \quad (3.16)$$

$$m_{HH}^{[110]} = m_0 \frac{2}{2\gamma_1 - \gamma_2 - 3\gamma_3} \quad (3.17)$$

$$m_{HH}^{[111]} = m_0 \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma_3} \quad (3.18)$$

$$m_{LH}^{[001]} = m_0 \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_2} \quad (3.19)$$

$$m_{LH}^{[001]} = m_0 \frac{2}{2\gamma_1 + \gamma_2 + 3\gamma_3} \quad (3.20)$$

$$m_{LH}^{[001]} = m_0 \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma_3} \quad (3.21)$$

$$m_{HH}^* = \frac{(1 + 0.05\gamma_h + 0.0164\gamma_h^2)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_1 - \bar{\gamma}} \quad (3.22)$$

$$m_{LH}^* = \frac{1}{\gamma_1 - \bar{\gamma}} \quad (3.23)$$

$$\bar{\gamma} = (\gamma_2^2 + \gamma_3^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

$$\gamma_h = \frac{6(\gamma_3^2 - \gamma_2^2)}{\bar{\gamma}(\gamma_1 - \bar{\gamma})} \quad (3.25)$$

Toutefois, l'équation 26 représente une interpolation logarithmique des paramètres Luttinger  $\gamma_i$  en fonction de l'énergie du gap direct  $E_0$ .

$$\ln \gamma_i = A_i + B_i \ln E_0 \quad (E_0 \text{ en eV} ; \gamma_i \text{ en } \hbar^2/2m_0) \quad (3.26)$$

Avec  $A_i$  et  $B_i$  sont les paramètres de l'interpolation.

### III-3. Simulation et interprétation des résultats :

#### III-3-1 Détermination des masses effectives des électrons :

Tableau III-1 Masse effective des électrons pour les semiconducteurs cubiques à gap direct;

Matériaux	Energie de Gap (eV)	Point d'énergie de gap minimal	Structure	$E_0$ (eV)	Masse effective de l'électron
GaAs	1.43	$\Gamma$	Zb	1.430	0.072 <sup>e</sup>
GaSb	0.72	$\Gamma$	Zb	0.720	0.036 <sup>e</sup>
InP	1.35	$\Gamma$	Zb	1.350	0.068 <sup>e</sup>
InAs	0.36	$\Gamma$	Zb	0.359	0.018 <sup>e</sup>
InSb	0.17	$\Gamma$	Zb	0.170	0.009 <sup>e</sup>
$\beta$ -ZnS	3.726	$\Gamma$	Zb	3.726	0.188 <sup>e</sup> -0.20 <sup>b</sup>
ZnSe	2.72	$\Gamma$	Zb	2.721	0.137 <sup>e</sup> -0.137 <sup>b</sup> (T=6K)
ZnTe	2.27	$\Gamma$	Zb	2.270	0.115 <sup>e</sup> -0.124 <sup>b</sup> (T=6K)
c-Cds	2.46	$\Gamma$	Zb	2.460	0.124 <sup>e</sup> -0.209 <sup>d</sup>
CdTe	1.51	$\Gamma$	Zb	1.510	0.076 <sup>e</sup> -0.090 <sup>b</sup> (T=4.2K)

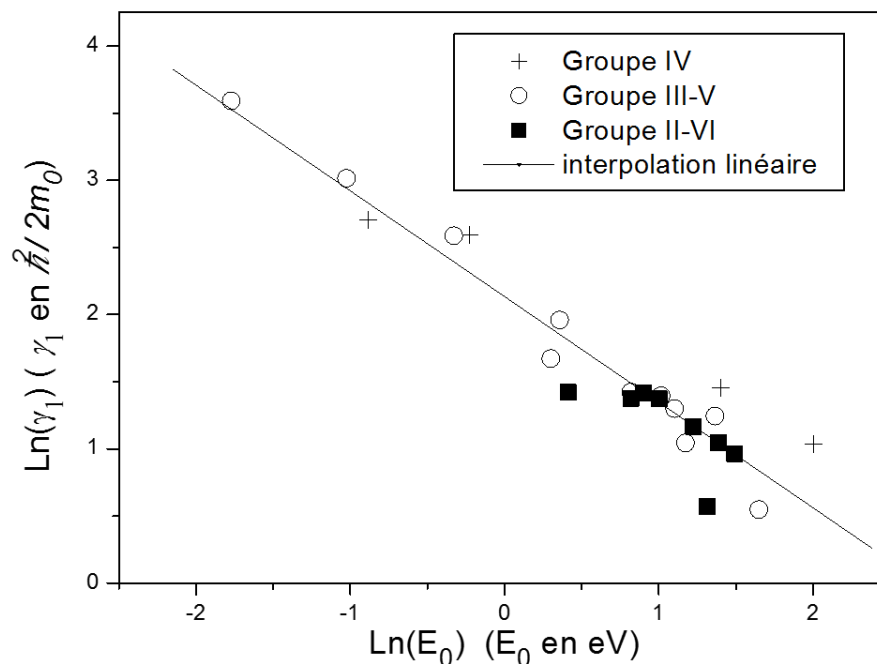
<sup>e</sup> estimé depuis la courbe de  $m_e^\Gamma$  en fonction de  $E_0$  pour les semiconducteurs cubiques ;

<sup>b</sup> expérimentale (cyclotron résonance)[18]; <sup>d</sup> calculé par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques [18] ; Zb : structure Zinc Blende ; T : température en Kelvein

**Tableau III-2 Masse effective des électrons pour les semiconducteurs cubiques à gap indirect ; T=300K.**

Matériaux	Energie de Gap (eV)	Point d'énergie de gap minimal	Structure	E <sub>0</sub> (eV)	Masse effective de l'électron
Si	1.120	X	D	4.06	0.669 <sup>c</sup>
Ge	0.660	L	D	0.795	0.553 <sup>c</sup>
SiC	2.390	X	Zb	7.4	0.722 <sup>c</sup>
α-Sn	0.092	L	D	0.413	0.202 <sup>c</sup>
c.AIN	5.200	X	Zb	5.2	0.783 <sup>c</sup>
AlP	2.480	X	Zb	3.91	1.141 <sup>c</sup>
AlAs	2.150	X	Zb	3.01	0.710 <sup>c</sup>
AlSb	1.610	X	Zb	2.27	0.841 <sup>c</sup>
β-GaN	3.230	X	Zb	3.231	0.777 <sup>c</sup>
GaP	2.260	X	Zb	2.76	1.580 <sup>c</sup>
β-MgS	3.600	X	Zb	4.450	0.224725 <sup>e</sup>
β-MgSe	3.300	X	Zb	4.000	0.202 <sup>e</sup>
β-MgTe	2.710	L	Zb	3.4	0.1717 <sup>e</sup>

<sup>c</sup> estimé depuis la courbe de  $m_e^\Gamma$  en fonction de E<sub>0</sub> pour les semiconducteurs cubiques ;  
<sup>b</sup> expérimentale (cyclotron resonance)[18]; <sup>d</sup> calculé par la méthode de K-P ; d : structure diamant.



**Figure III-3** Variation de la masse effective de l'électron en fonction de l'énergie  $E_0$  pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-IV, II-VI.

La ligne continue représente une interpolation linéaire :  $m_e^\Gamma = k \cdot E_0$  avec  $k=0.0497 \pm 0.0022$ .

Les tableaux III-1, III-2 représentent les valeurs des masses effectives des électrons de la plupart des semiconducteurs cubiques du groupe IV, IV-IV, III-IV, II-VI. Pour le cas des semiconducteurs à gap indirect, nos calculs ont été basés sur les équations (11) et (12) du model K-P qui nous a permis d'avoir des expressions analytiques pour les masses effectives des électrons et d'extrapoler la bande de structure à travers la zone de Brillouin. Cependant, nous avons utilisé pour le cas des semiconducteurs à gap direct, une interpolation linéaire basée sur des données expérimentales de cyclotron résonance et sur certaines valeurs théoriques calculés depuis la combinaison linéaire des orbitales atomiques. La figure III-3 trace cette interpolation dont le paramètre  $k$  est de l'ordre de 0.0497 avec une erreur relative de 4.42%.

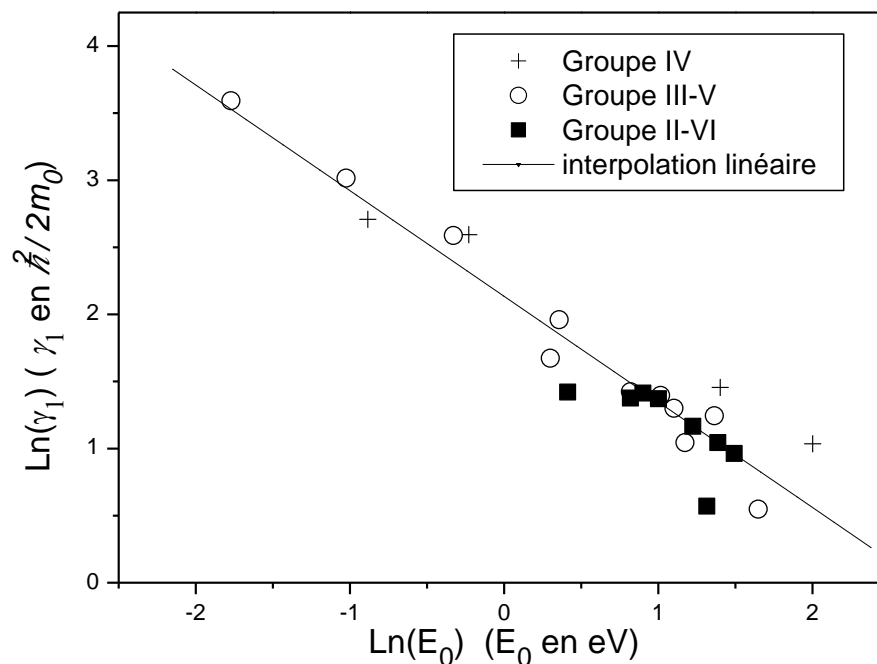
Compte tenu de ce qui précède, nos résultats sont en parfait accord avec les données expérimentales de cyclotron résonance. Il faut noter aussi que dans la majorité des calculs reportés dans la littérature, les valeurs des masses effectives des électrons sont celle de  $\Gamma$  point. Cependant, notre travail tient en compte les autres points de haute symétrie tels que les points X et L.

## III-3-2 Détermination des paramètres Luttingers :

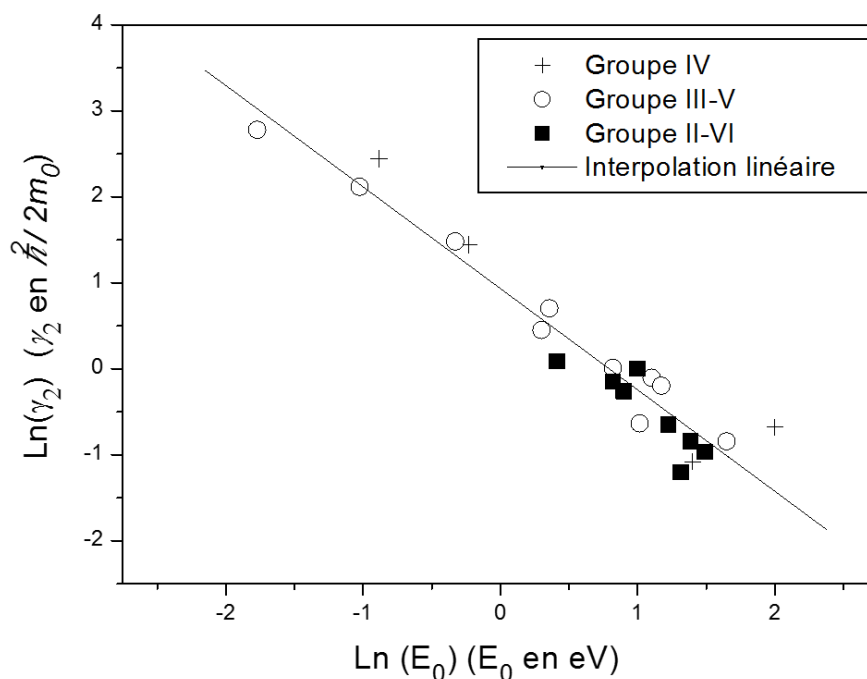
Tableau III-3 Paramètres Luttingers de la bande de valence pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI (en  $\hbar^2/2m_0$ ).

Système	Matériaux	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
IV	Si	4.285 <sup>b</sup>	0.339 <sup>b</sup>	1.446 <sup>b</sup>
	Ge	13.38 <sup>b</sup>	4.24 <sup>b</sup>	5.69 <sup>b</sup>
	$\alpha$ -Sn	-15.0 <sup>b</sup>	-11.5 <sup>b</sup>	-8.6 <sup>b</sup>
	SiC	2.817 <sup>b</sup>	0.508 <sup>b</sup>	0.860 <sup>b</sup>
III-V	c-AlN	1.73 <sup>a</sup>	0.43 <sup>a</sup>	0.65 <sup>a</sup>
	AlP	3.47 <sup>a</sup>	0.06 <sup>a</sup>	1.15 <sup>a</sup>
	AlAs	3.67 <sup>a</sup>	0.90 <sup>a</sup>	1.42 <sup>a</sup>
	AlSb	4.15 <sup>e</sup>	1.01 <sup>e</sup>	1.75 <sup>e</sup>
	$\beta$ -GaN	2.84 <sup>e</sup>	0.82 <sup>e</sup>	1.12 <sup>e</sup>
	GaP	4.04 <sup>b</sup>	0.53 <sup>b</sup>	1.26
	GaAs	7.10 <sup>b</sup>	2.02 <sup>b</sup>	2.91 <sup>b</sup>
	GaSb	13.3 <sup>b</sup>	4.4 <sup>b</sup>	5.7 <sup>b</sup>
	InP	5.33 <sup>b</sup>	1.57 <sup>b</sup>	2.11 <sup>b</sup>
	InAs	20.4 <sup>b</sup>	8.3 <sup>b</sup>	9.1 <sup>b</sup>
	InSb	36.3 <sup>b</sup>	16.1 <sup>b</sup>	17.2 <sup>b</sup>
II-VI	$\beta$ -MgS	2.62 <sup>e</sup>	0.38 <sup>e</sup>	0.91 <sup>e</sup>
	$\beta$ -MgSe	2.84 <sup>e</sup>	0.43 <sup>e</sup>	1.00 <sup>e</sup>
	$\beta$ -MgTe	3.21 <sup>e</sup>	0.52 <sup>e</sup>	1.15 <sup>e</sup>
	$\beta$ -ZnS	1.77 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	0.62 <sup>a</sup>
	ZnSe	3.94 <sup>e</sup>	1.00 <sup>e</sup>	1.52 <sup>e</sup>
	ZnTe	3.96 <sup>e</sup>	0.86 <sup>e</sup>	1.39 <sup>e</sup>
	c-Cds	4.11 <sup>e</sup>	0.77 <sup>e</sup>	1.53 <sup>e</sup>
	CdTe	4.14 <sup>a</sup>	1.09 <sup>a</sup>	1.62 <sup>a</sup>

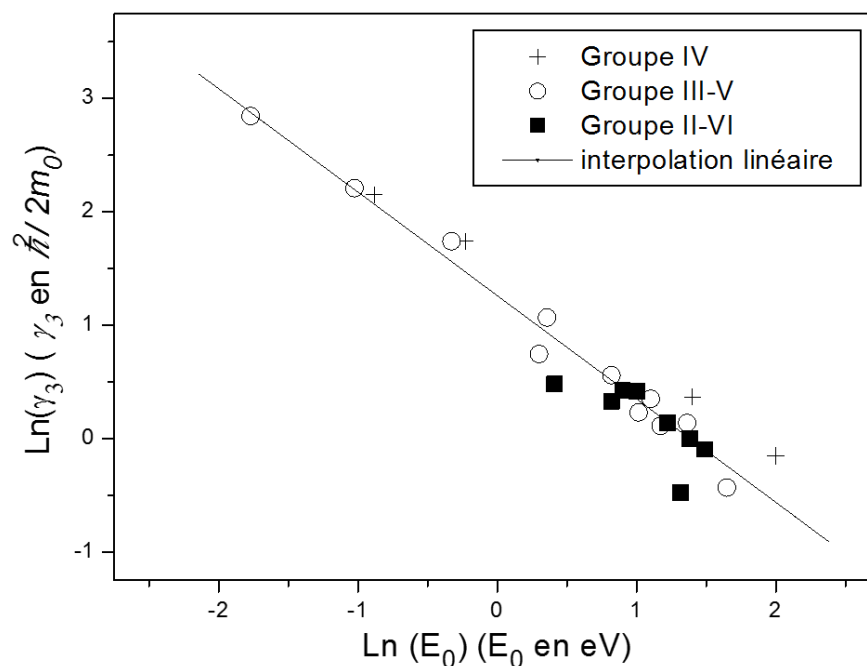
<sup>a</sup> Calculé par la méthode K-P; <sup>b</sup> expérimentale[9] ; <sup>c</sup> Estimé par la courbe de  $\gamma_i$  en fonction de  $E_0$  pour certains semiconducteurs cubiques.



**Figure III-4 Luttinger Logarithmique  $\ln(\gamma_1)$  en fonction de logarithme de l'énergie de gap  $\ln(E_0)$  pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI.**  
 La ligne continue représente une interpolation linéaire avec  $\ln(\gamma_1) = A_1 + B_1 \cdot \ln(E_0)$ ;  $A_1 = 2.135 \mp 0.052$  et  $B_1 = -0.787 \mp 0.054$ ;



**Figure III-5 Luttinger Logarithmique  $\ln(\gamma_2)$  en fonction de logarithme de l'énergie de gap  $\ln(E_0)$  pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI.**  
 La ligne continue représente une interpolation linéaire avec  $\ln(\gamma_2) = A_2 + B_2 \cdot \ln(E_0)$ ;  $A_2 = 0.935 \mp 0.045$  et  $B_2 = -1.179 \mp 0.072$ ;



**Figure III-6 Luttinger Logarithmique  $\ln(\gamma_3)$  en fonction de logarithme de l'énergie de gap  $\ln(E_0)$  pour certains semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V, II-VI.**  
 La ligne continue représente une interpolation linéaire avec  $\ln(\gamma_3) = A_3 + B_3 \cdot \ln(E_0)$  ;  $A_3 = 1.262 \mp 0.058$  et  $B_3 = -0.911 \mp 0.050$ ;

Le tableau III-3 synthétise les paramètres Luttingers des différents semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, III-V et II-VI. La majorité de ces valeurs ont été obtenues à travers des interpolations linéaires de  $\ln(\gamma_i)$  en fonction de  $\ln(E_0)$  en utilisant l'équation (26) qui se base sur des données expérimentales du cyclotron résonance. Les figures (III-2, III-3, III-4) tracent ces interpolations dont l'erreur relative trouvée pour chacun de ses paramètres ne dépasse pas les 5%. De plus, ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus par S. Adachi [16].

Il est connu que les paramètres Luttingers décrivent les bandes de valence des semiconducteurs spécifiquement le couplage entre les trous lourds, les trous légers et les bandes « Split off ». Elles sont aussi indispensables dans le calcul des masses effectives des trous.

Dans le présent travail, un nombre important des semiconducteurs a été considéré dans le but d'élargir l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanostructures pour tous les semiconducteurs les plus utilisées dans l'ingénierie des cellules photovoltaïques inorganiques.

**III-3-3 Détermination des masses effectives des trous :**
**Tableau III-4 Les valeurs moyennes des masses effectives des trous lourdes et légères pour certains semiconducteurs cubiques, déterminées par la simulation numérique des équations (16-25).**

Système	Matériaux	$m_{HH}^*/m_0$	$m_{HH}^*/m_0$	Système	Matériaux	$m_{HH}^*/m_0$	$m_{HH}^*/m_0$
IV	Si	0.528	0.157	III-V	InP	0.69	0.11
	Ge	0.345	0.0427		InAs	0.36	0.026
	$\alpha$ -Sn	0.029	0.19		InSb	0.38	0.014
	SiC	0.76	0.24	II-VI	$\beta$ -MgS	0.93	0.25
III-V	c.AIN	1.77	0.35		$\beta$ -MgSe	0.88	0.23
	AlP	0.63	0.20		$\beta$ -MgTe	0.80	0.20
	AlAs	0.81	0.16		$\beta$ -ZnS	1.42	0.36
	AlSb	0.9	0.13		ZnSe	0.82	0.154
	$\beta$ -GaN	1.27	0.21		ZnTe	0.67	0.159
	GaP	0.52	0.17		c-Cds	0.68	0.15
	GaAs	0.55	0.083		CdTe	0.82	0.145
	GaSb	0.37	0.043				

**Tableau III-5 Les masses effectives totales des trous pour certains semiconducteurs cubiques, déterminées par la simulation numérique de l'équation (15).**

Système	Matériaux	$m_p/m_0$	Système	Matériaux	$m_p/m_0$
IV	Si	0.584	III-V	InP	0.719
	Ge	0.355		InAs	0.365
	$\alpha$ -Sn	0.197		InSb	0.382
	SiC	0.847	II-VI	$\beta$ -MgS	1.015
III-V	c.AIN	1.872		$\beta$ -MgSe	0.957
	AlP	0.703		$\beta$ -MgTe	0.865
	AlAs	0.857		$\beta$ -ZnS	1.538
	AlSb	0.933		ZnSe	0.864
	$\beta$ -GaN	1.326		ZnTe	0.721
	GaP	0.583		c-Cds	0.726
	GaAs	0.571		CdTe	0.860
	GaSb	0.380			



Le tableau III-4 représente les valeurs de la masse effective des trous pour la majorité des semiconducteurs cubiques des groupes IV, IV-IV, II-V and II-VI. Ces valeurs ont été obtenues en passant par deux grandes étapes. En première étape, nous avons calculé la masse effective moyenne des trous lourds et légers en considérant les valeurs des paramètres Luttingers calculés précédemment à travers des interpolations logarithmiques (Voir tableau III-5). En deuxième étape, nous avons utilisé l'équation 15 pour déterminer les masses effectives des trous.

Compte tenu que les erreurs relatives de tous les paramètres des interpolations établies précédemment ne dépassent pas les 5%, les valeurs des masses effectives des électrons et des trous semblent être très prometteuses pour avoir un ajustement précis de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanosemiconducteurs.

### III-3-4 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques :

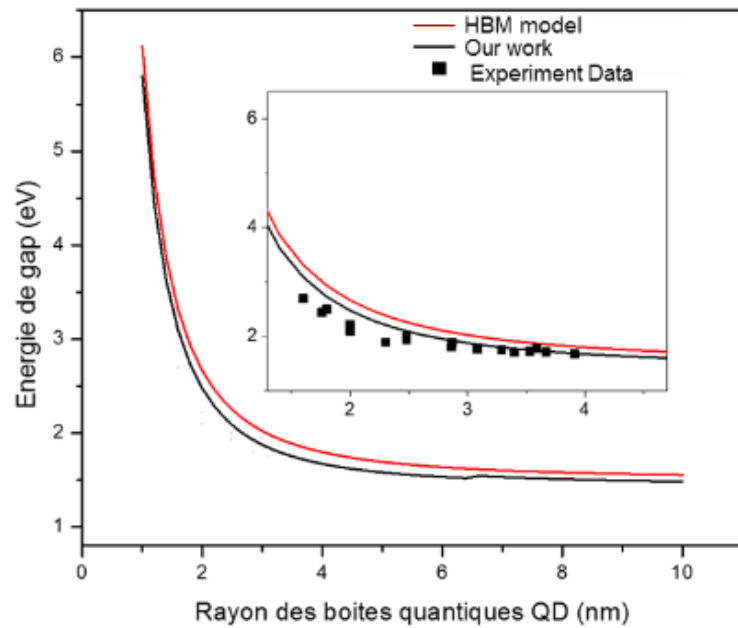


Figure III-7 L'effet de confinement quantique sur l'énergie de gap du matériau CdTe en utilisant notre approximation, le model des bandes hyperboliques(HBM) [19] et les données expérimentales de l'absorption spectrale et de la Photoluminence [20].

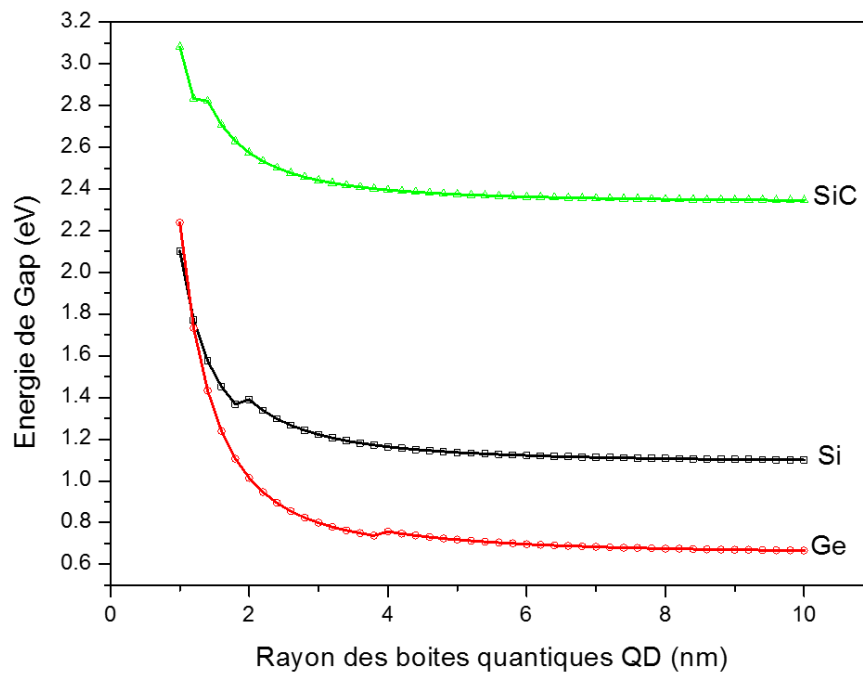


Figure III-8 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boites quantiques pour les groupes IV et IV-IV.

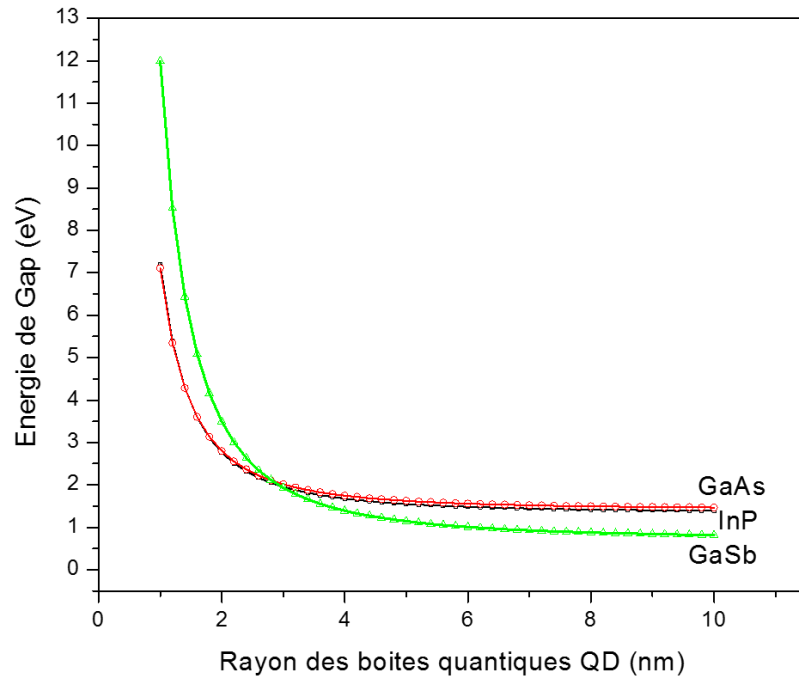


Figure III-9 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boîtes quantiques pour le groupe III-V.

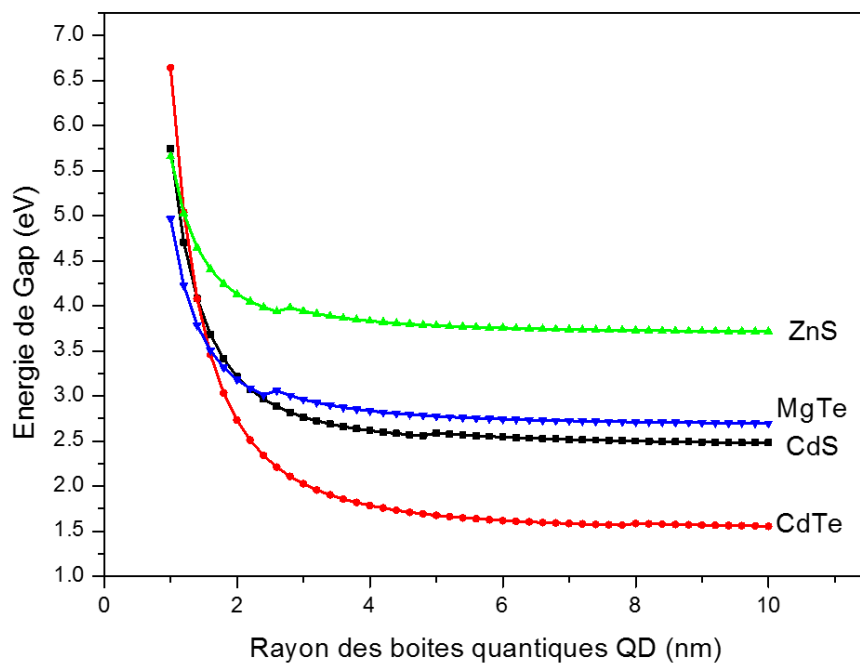


Figure III-10 Ajustement de l'énergie de gap des nanosemiconducteurs cubiques en fonction de la taille des boîtes quantiques pour le groupe II-VI.

La figure III-7 trace la variation de l'énergie de gap du nanosemiconducteur CdTe en fonction de la taille de ses boîtes quantiques en utilisant le modèle HBM [19] et notre approximation basée sur le modèle EMA et les données expérimentales de l'absorption spectrale et Photoluminescence [20].

Les résultats montrent que l'écart entre les deux modèles théoriques se manifeste que dans l'intervalle [2-6] nm qui correspond exactement au régime de confinement intermédiaire de l'EMA. De plus, nos résultats sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales obtenues à travers l'absorption spectrale et Photoluminescence des boîtes quantiques de CdTe formée par la méthode goutte à goutte (drop wise method) [20,21]. Ces observations peuvent être expliquées par le fait que le modèle HBM ne prend pas en considération les énergies additives dues aux interactions coulombiennes.

En générale, toutes les courbes représentées dans les figures (III-7, III-8, III-9 et III-10) montrent que l'énergie de gap augmente drastiquement lorsqu'on réduit les rayons des boîtes quantiques des nanosemiconducteurs à des valeurs comparables aux rayons de Bohr de leurs existons. (6,75nm pour CdTe, 1,96nm pour Si, 3,92 pour Ge et 4.89nm pour CdS...). Ainsi, ces résultats semblent être très prometteurs pour l'optimisation des cellules solaires de troisième génération à base nanostructures. Par exemple, vu que les énergies de gap optimales des cellules solaires multijonctions sont de l'ordre de 2,0eV pour la jonction supérieure et de l'ordre de 1,5eV pour la jonction intermédiaire, alors la figure III-8 montre que les rayons des boîtes quantiques correspondants sont respectivement de l'ordre de 1,1nm et 1,5nm.

#### **III-4. Conclusion**

Nous avons présenté dans le présent chapitre un modèle théorique basé sur l'approximation de la masse effective EMA dans le but d'ajuster en fonction de la taille des boîtes quantiques, l'énergie de gap des différents semiconducteurs cubiques des groupes : IV, IV-IV, III-V, II-VI. Ces groupes de semiconducteurs ont la particularité d'être les plus utilisés dans l'ingénierie des cellules solaires photovoltaïques inorganiques à base de nanostructures.

Pour atteindre cet objectif, les masses effectives des électrons et des trous ont été recalculées en se basant sur la théorie K-P, sur les paramètres Luttingers et sur plusieurs interpolations logarithmiques et linéaires. Les valeurs trouvées de ces masses sont en parfait accord avec les données expérimentales de cyclotron résonance, avec l'erreur relative de chacun des paramètres

des interpolations susmentionnées qui ne dépasse pas les 5%. Contrairement aux études précédentes rapportées dans la littérature, nos calculs prennent en considérations tous les points de haute symétrie de la zone Brillouin telles que les points :  $\Gamma$ , X et L et considèrent un nombre important de semiconducteurs cubiques.

Toutes les valeurs obtenues des masses effectives des électrons et des trous ont été introduites dans le modèle EMA destiné à l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nanosemiconducteurs. Par conséquent, les résultats montrent que cet ajustement est en parfait accord avec les données expérimentales de l'absorption spectrale et de la Photoluminescence des boîtes quantiques à base de CdTe. Cependant, un écart significatif est observé Par rapport au modèle HBM, spécifiquement dans l'intervalle [2-6] nm qui correspond exactement au régime de confinement intermédiaire de l'EMA. Ces observations peuvent être expliquées par le fait que le modèle HBM ne prend pas en considération les énergies additives dues aux interactions coulombiennes. Ainsi, l'énergie de gap augmente dramatiquement avec la réduction de la taille des boîtes quantiques des nanosemiconducteurs spécifiquement lorsque les rayons de ces boîtes sont comparables aux rayons de Bohr de leurs excitons ; Les rayons de Bohr des excitons sont 6,75nm pour CdTe, 1.96nm pour Si, 3,92 pour Ge et 4,89nm pour CdS...

Contrairement à la majorité des études précédentes utilisant les modèles EMA et HBM, le présent travail considère un nombre important de semiconducteurs cubiques et combine trois régimes de confinement quantique à savoir le confinement fort, le confinement intermédiaire et le confinement faible. Cependant, les conditions limites de ces régimes de confinement n'ont pas été introduites dans nos calculs et seront prises en considération dans les futurs travaux.

Comme application de cet ajustement, nous avons trouvé que les rayons optimaux des boîtes quantiques des cellules solaires photovoltaïques à trois jonctions tout silicium sont de l'ordre de 1,1nm pour la jonction supérieure et de l'ordre de 1,5nm pour la jonction intermédiaire. Ainsi, ces résultats semblent être très prometteurs pour le développement des cellules solaires photovoltaïques de troisième génération à haut rendement et bas coût.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Mammam, A. Benmansour, and M. Bouzaki, "Improvement of the photovoltaic conversion efficiency using nanostructuring in intermediate-band photovoltaic solar cells," IEEE Xplore, NAWDMPV14, pp.1-7 (2014).
- [2] Chu-Wei Jiang, Martin A. Green, Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications, *J. Appl. Phys.*, 99, 114902 (2006).
- [3] James P. Connolly, Denis Mencaraglia, Charles Renard, Daniel Bouchier, Designing III–V multijunction solar cells on silicon, *J. Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 22:7, 810 (2014).
- [4] M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, Springer Series in Photonics, Vol 12 (2003).
- [5] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, and C. Miazza, Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells, *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, 2952 (2006).
- [6] Eun-Chel Cho, Martin A. Green, Gavin Conibeer, Dengyuan Song, Young-Hyun Cho, Giuseppe Scardera, Shujuan Huang, Sangwook Park, X. J. Hao, Yidan Huang, and Lap Van Dao, Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells, *Adv. OptoElectron*, 2007, 11 (2007).
- [7] Y. Okada, N. J. Ekins-Daukes, T. Kita, R. Tamaki, M. Yoshida, A. Pusch, O. Hess, C. C. Phillips, D. J. Farrell, K. Yoshida, N. Ahsan, Y. Shoji, T. Sogabe, J.-F. Guillemoles, Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions, *J. Appl. Phys. Rev.*, 2, 021302 (2015).
- [8] E.G. Ladopoulos, Ideal Solar Cells containing one and two Intermediate Bands by Non-linear Integral Equations, *Int. J. renewable energy Res*, 3, 270 (2013).
- [9] M. Melvin David Kumar, Suganthi Devadason, Quantum confinement effect in multilayer structure of alternate CdSe and SiO insulator matrix thin films, *J. Superlattices Microstruct.*, 58, 154 (2013).
- [10] Ulhas S. Sonawane, E.P. Samuel, Ujwala Zope, D.S. Patil, Analysis of electron confinement in GaN/AlGaN quantum wire nanostructure, *Optik - Int. J. Light Electron Opt.*, 124(9), 802 (2013).

- [11] Ali Badawi, N. Al-Hosiny, Said Abdallah, S. Negm, H. Talaat, Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells, *J. Sol. Energy*, 88, 137 (2013).
- [12] V. Arivazhagan, M. Manonmani Parvathi, S. Rajesh, Ragnhild Sæterli, Randi Holmestad, Quantum confinement of PbSe nanocrystals embedded in a spacer ZnSe matrix for solar cell applications, *J. Sol. Energy*, 106, 38 (2014).
- [13] L.E. Brus, electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state », *J. Chem. Phys.*, 80, 4403 (1984).
- [14] E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, and L.V. Goncharova, Quantum Confinement in Si and Ge Nanostructures, *J. Appl. Phys.*, 111, 034307 (2012).
- [15] L.Banyai and S.W.Koch, semiconductor quantum dots, world scientific series on atomic Molecular and optical physics, Vol2 (1993).
- [16] S.Adachi, properties of group IV, III-V and II-VI semiconductors, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications (2005).
- [17] C. R. Pidgeon and R. N. Brown, "Interband Magneto-Absorption and Faraday Rotation in InSb" *Phys. Rev.* 146, 2, 575 (1966).
- [18] S.Adachi, II-VI compound Semiconductors, Handbook on physical properties of semiconductors, Vol 3 (2004).
- [19] S. A. Vanalakar, S. S. Mali, M. P. Suryavanshi, P. S. Patil, Quantum Size Effect in Chemosynthesized Nanostructured Cds Thin Films, *J. Nanomater. Biostruct.*, 5, 805 (2010).
- [20] Marina A. Leontiadou, Edward J. Tyrrell, Charles T. Smith, Daniel Espinobarro-Velazquez, Robert Page, Paul O'Brien, Jacek Miloszewski, Thomas Walsh, David Binks, Stanko Tomić, Influence of elevated radiative lifetime on efficiency of CdSe/CdTe Type II colloidal quantum dot based solar cells, *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 159, 657 (2017).
- [21] N. McElroy, R.C. Page, D. Espinbarro-Valazquez, E. Lewis, S. Haigh, P. O'Brien, D.J. Binks, Comparison of solar cells sensitised by CdTe/CdSe and CdSe/CdTe core/shell colloidal quantum dots with and without a CdS outer layer, *J. Thin Solid Films*, 560, 65 (2014).

**Chapitre IV**

# **IV. Simulation et optimisation des cellules photovoltaïques multijonctions tout silicium.**

## **Sommaire**

---

<b>IV-1. Introduction .....</b>	<b>109</b>
IV-2. Modélisation d'une cellule solaire photovoltaïque à multijonctions.....	110
IV-2-1 Equations fondamentales de la conversion Photovoltaïque .....	110
IV-2-2 Modélisation numérique des cellules solaires photovoltaïques multijonctions :.....	113
IV-2-3 Modélisation analytique des cellules solaires photovoltaïques multijonctions :.....	113
IV-2-4 Détermination des paramètres physiques de la conversion Photovoltaïque à base de nanostructuration : .....	120
IV-3. Simulation d'une cellule photovoltaïque à jonction PN en silicium cristallin. ....	124
IV-3-1 Description de la cellule : .....	124
IV-3-2 Validation du modèle analytique : .....	125
IV-4. Simulation et optimisation d'une cellule à multijonctions tout silicium .....	126
IV-4-1 Effet de confinement quantique sur le coefficient d'absorption du Silicium : .....	126
IV-4-2 Structure de la cellule photovoltaïque à multijonctions tout silicium : .....	128
IV-4-3 Optimisation des paramètres de nombre des nanocouches et de dopage de la région fenêtre :.....	129
IV-4-4 Optimisation de la région supérieure .....	131
IV-4-5 Optimisation de la région intermédiaire : .....	133
IV-4-6 Optimisation des paramètres de la région inférieure :.....	135
IV-4-8 Synthèse des paramètres optimaux des différentes régions de la cellule. ....	136
IV-5. Conclusion :.....	139



## IV-1. Introduction

Une panoplie de technologies photovoltaïques a été introduite ces dernières années cherchant à améliorer les performances électriques des cellules photovoltaïques conventionnelles et d'obtenir des rendements plus élevés. Nous pouvons citer les cellules solaires photovoltaïques multijonction souvent dites, cellules solaires photovoltaïques tandem. L'institut Fraunhofer pour les systèmes énergétiques solaires (ISE), Soitec, ont pu développer ce type de technologie en atteignant un rendement de 46% sous lumière fortement concentrée moyennant des lentilles adaptées [1]. Cependant, elle est difficile à mettre en œuvre et très onéreuse. Elle est réservée aux applications spatiales et militaires [2].

Le présent travail s'intéresse aux cellules solaires multijonctions tout silicium ayant l'avantage d'être à la fois, à bas coûts et à hautes performances. Contrairement aux autres cellules photovoltaïques tandem, ces cellules font intervenir un seul matériau semi-conducteur, le silicium abondant et non toxique [2]. L'énergie de gap de chaque jonction est ajustée et optimisée à travers des boîtes quantiques de silicium afin de convertir une partie spécifique du spectre solaire. Cette approche permet d'élargir le taux d'absorption du spectre solaire et d'avoir, en conséquence, des rendements théoriques très élevés.

H. Heidarzadeh et al, ont optimisé le rendement d'une cellule photovoltaïque Tandem à deux jonctions tout silicium en fonction de la taille des boîtes quantiques de la jonction supérieure. Ils ont trouvé en conséquence un rendement théorique de l'ordre de 42% [3]. Cependant, le rendement réel, de ce type de cellule, est largement inférieur et ceci est dû aux désaccords de maille et à la présence excessive de défauts structuraux dans les régions nanostructurées [4]. Eun-Chel Cho et al, ont proposé pour ce type de cellule, un modèle de structure plus stable, limitant considérablement l'influence du désaccord de maille et des défauts structuraux sur leurs performances [5].

L'objectif du présent travail est de simuler, dans le cas réel, les cellules photovoltaïques multijonctions tout silicium et d'optimiser, par la suite, leurs performances électriques en se basant sur le modèle de structure Eun-Chel Cho et al.

Dans un premier temps, nous présentons le modèle analytique de la résolution des équations fondamentales de la conversion photovoltaïque à savoir : l'équation de poisson, l'équation de

continuité et l'équation de transport de charge. Ensuite, nous validons ce modèle analytique en le comparant avec le modèle numérique du logiciel PC1D [6].

Dans une deuxième étape, nous étudions l'influence du confinement quantique sur les paramètres physiques de la conversion photovoltaïque à savoir : l'énergie de gap, le coefficient d'absorption, le taux de recombinaison et la mobilité électronique des porteurs de charges. Pour cela on s'est basé sur le modèle de Rajkanan et al [7] et les résultats expérimentaux de D.B.M. Klassen [8] et de B. REZGUI [9].

La dernière partie est consacrée à la simulation et à l'optimisation des performances électriques de la cellule photovoltaïque multijonction tout silicium. A cet effet, nous avons développé un code informatique sous environnement Matlab pour déterminer les paramètres optimaux de chacune des régions de la cellule, tels que : le dopage, l'épaisseur, le nombre de nanocouches de silicium, la taille des boites quantiques...

## **IV-2. Modélisation d'une cellule solaire photovoltaïque multijonctions**

### **IV-2-1 Équations fondamentales de la conversion Photovoltaïque**

#### **IV-2-1-1 Équation de poisson**

C'est l'équation qui relie le potentiel électrostatique ( $\psi$ ) à la densité des charges d'espace ( $\rho$ ) et à la permittivité du matériau semiconducteur ( $\epsilon$ ) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\epsilon} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (4.1)$$

$$\vec{\epsilon} = -\vec{\nabla} \cdot \psi \quad (4.2)$$

$$\rho = -q(p - n) \quad (4.3)$$

Où

$p, n$  : Densité des électrons et des trous.

$q$  : Charge des électrons et des trous.

#### **IV-2-1-2 Équation de continuité :**

L'équation générale de continuité des électrons et des trous est donnée par :

Pour les électrons :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (4.4)$$

Pour les trous :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (4.5)$$

Où  $J_n$  et  $J_p$  sont les densités du courant des électrons et des trous respectivement. G et R sont les taux de génération et de recombinaison des porteurs. Pour la modélisation des cellules solaires dans un régime permanent, la variation de ces paramètres par rapport au temps est supposée nulle. Alors, nous avons :

$$\frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p = G_p - R_p \quad (4.6)$$

$$-\frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n = G_n - R_n \quad (4.7)$$

Physiquement, cette équation signifie que la variation de la densité du courant dans un volume donné est la différence entre le taux de génération et le taux de recombinaison, c'est-à-dire, que le nombre des porteurs est conservé. La Figure IV-1 explique schématiquement cette équation pour une seule dimension.

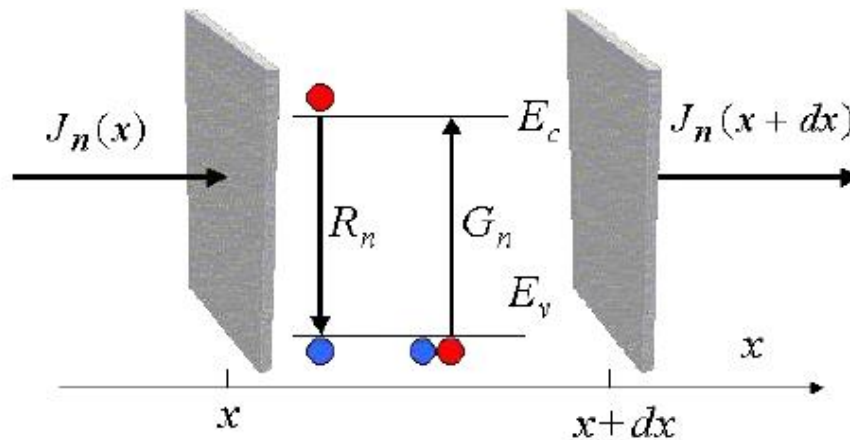


Figure IV-1 Explication schématique de l'équation de continuité dans l'état permanent de la conversion photovoltaïque

#### IV-2-1-3 Équation de transport :

Elle est donnée par le modèle de Drift-Diffusion comme suit :

$$\vec{J}_n = -n\mu_n \vec{\nabla} E_{fn} \quad (4.8)$$

$$\vec{J}_p = -p\mu_p \vec{\nabla} E_{fp} \quad (4.9)$$

Où  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont les mobilités respectivement des électrons et des trous.  $E_{fn}$  et  $E_{fp}$  sont les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et pour les trous. A l'équilibre thermodynamique, ils sont égaux et constants tout au long de la structure, et par conséquent le courant est nul.

Sachant que  $n$ ,  $p$  sont données par les équations suivantes [10] :

$$n = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_{fi} - E_{fn}}{kT}\right) \quad (4.10)$$

$$p = n_i \cdot \exp\left(-\frac{E_{fi} - E_{fp}}{kT}\right) \quad (4.11)$$

Ce qui nous donne :

$$E_{fn} = E_{fi} - kT \cdot \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (4.12)$$

Et

$$E_{fp} = E_{fi} + kT \cdot \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) \quad (4.13)$$

En substituant l'équation (4.12) et l'équation (4.13) dans l'équation (4.8) et l'équation (4.9) on trouve :

$$\vec{J}_n = \overbrace{qn\mu_n \vec{\varepsilon}}^{Drift} + \overbrace{qD_n \vec{\nabla} n}^{Diffusion} \quad (4.14)$$

$$\vec{J}_p = qn\mu_n \vec{\varepsilon} - qD_p \vec{\nabla} p \quad (4.15)$$

Où  $D_n$  et  $D_p$  sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous et ils sont donnés par :

$$D_{n,p} = \frac{kT}{q} \mu_{n,p} \quad (4.16)$$

Dans les équations (4.14) et (4.15), le premier terme est lié au déplacement des porteurs par le champ électrique (Drift), et le deuxième terme est lié à la diffusion des porteurs. C'est la raison pour laquelle ce modèle est appelé le modèle de Drift-Diffusion. A l'équilibre thermodynamique, où  $J_n$  et  $J_p$  sont nuls, les deux termes sont égaux et s'opposent.

#### IV-2-2 Modélisation numérique des cellules solaires photovoltaïques multijonctions :

En générale, l'approche utilisée pour modéliser numériquement les cellules photovoltaïques multijonctions consiste à résoudre les équations de transport des porteurs de charge le long de la structure photovoltaïque en tenant compte des paramètres des équations de poisson et de continuité. Ainsi, les équations prises en considération sont : (4.1), (4.6), (4.7), (4.14) et (4.15).

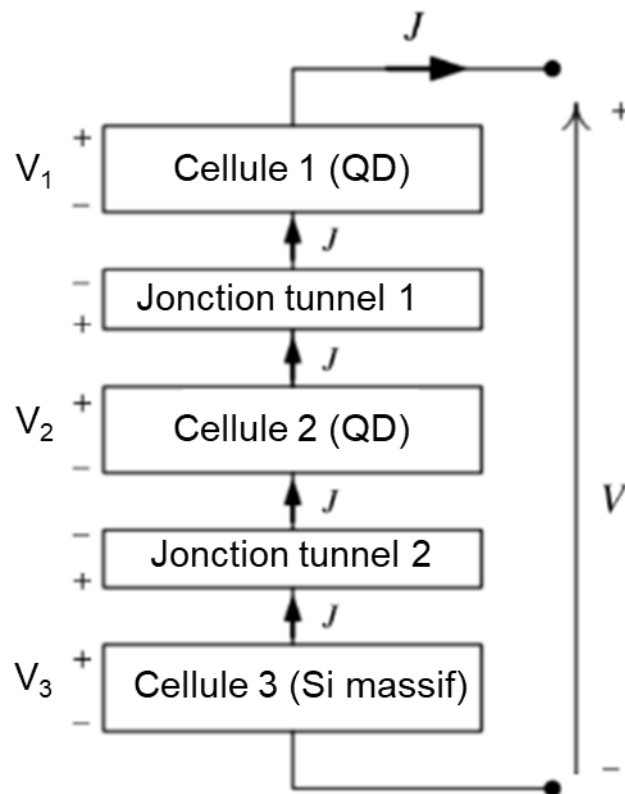
Pour chaque couche du matériau semiconducteur considéré, les équations susmentionnées doivent être résolues en prenant en considération les conditions aux limites pour chacune de ses interfaces ainsi que les informations structurales (Dopage, épaisseur, composition...), les conditions opératoires (température, illumination, champs électrique imposé..), les paramètres des matériaux ( énergie de gap, mobilité des porteurs de charge, paramètres de recombinaison,...) et les modèles physiques (génération, recombinaison, conditions au interfaces...). La solution numérique de ces équations repose généralement sur la définition du maillage approprié qui s'adapte à la géométrie de la structure photovoltaïque.

Plusieurs logiciels existants sont utilisés pour simuler numériquement les cellules solaires multijonctions. Les simulateurs numériques à une seule dimension, les plus connus sont : PC1D [11], développé à l'université de New South Wales en Australie, ADEPT [12] développé à l'université de Purdue, AMPS [13] développé à l'université de Pennsylvania State et AFORS-HET [14] développé à l'université de Helmholtz Berlin für Materialien und Energie. Tous ces logiciels sont gratuits. Pour les logiciels de simulation des cellules photovoltaïques, à base de semiconducteurs, à deux et trois dimensions commercialisés, on peut citer Synopsys SENTAURUS [15], Silvaco ATLAS [16], APSYS [17] et COMSOL Multiphysics [18].

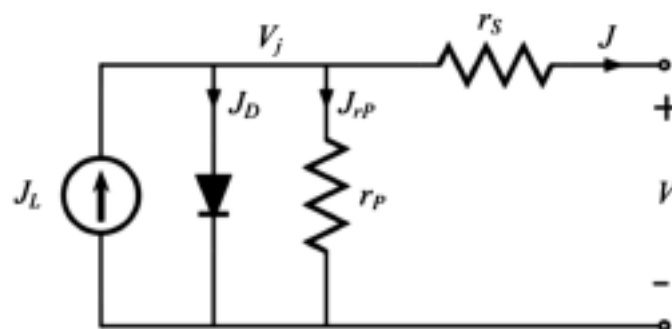
#### IV-2-3 Modélisation analytique des cellules solaires photovoltaïques multijonctions :

Une cellule solaire Photovoltaïque multijonction est souvent assimilée à la superposition en série de plusieurs cellules photovoltaïques individuelles séparées par des jonctions tunnels (voir figure IV-2). Ainsi le courant total  $J$  circulant dans chaque cellule est le même et la tension totale  $V(J)$  est la somme algébrique des tensions de toutes les jonctions  $V_i$  et  $V_{TJ_i}$ .

$$V(J) = \sum_{i=1}^n V_i(J) - \sum_{i=1}^{n-1} V_{TJ_i}(J) \quad (4.17)$$



**Figure IV-2 Schéma de la connexion en série des cellules photovoltaïques multijonctions montrant le courant globale et la tension équivalente de la structure.**



**Figure IV-3 Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque conventionnelle**

$$J = J_L - J_D(V + J.r_s) - \frac{V+J.r_s}{r_p} \quad (4.18)$$

Où  $r_s$  et  $r_p$  sont respectivement la résistance série et parallèle de la cellule.

Notons que pour le calcul de tension équivalente et du courant global circulant dans les cellules photovoltaïques multijonctions, un terme additionnel est pris en compte pour

considérer l'atténuation du flux lumineux dû à son absorption par les matériaux semiconducteurs.

Compte tenu de ce qui précède et afin de modéliser analytiquement les cellules photovoltaïques multijonctions, nous allons dans la partie qui suit, déterminer les expressions analytiques du photocourant  $J_L$  et du courant de recombinaison  $J_D$  d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction.

#### **IV-2-3-1 Structure typique d'une jonction PN**

Pour obtenir les expressions analytiques du photocourant et du courant de recombinaison, il est nécessaire d'avoir des informations sur la structure de notre cellule Photovoltaïque. A cet effet, nous nous sommes intéressés à une structure typique d'une jonction PN (voir figure IV-4) comportant les éléments suivants :

- 1-Une région Fenêtre.
- 2-Une région Emitter ;
- 3-Une région Base ;
- 4-Une région BSF (back surface Field).

La structure typique comporte essentiellement une jonction P-N constituée de deux régions (Emitter et Base) passivées en surface avant par une couche fenêtre et en surface arrière par une région BSF.

Notons que dans la modélisation de ce type de structure photovoltaïque on considère une autre région qui se forme naturellement entre l'Emitter et la Base nommée région de déplétion ou région SCR (Space Charge Depletion).

La figure IV-4 représente la cellule photovoltaïque considérée et les paramètres nécessaires pour la simulation et la modélisation de celle-ci. Une explication de ces paramètres est donnée dans le tableau IV-1 et dans les équations (19-22).

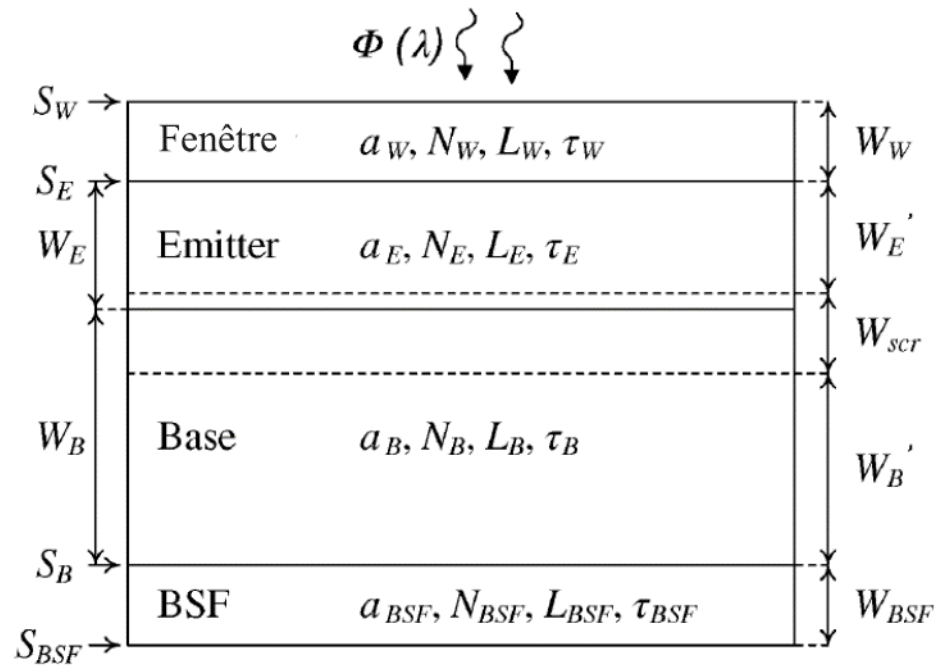


Figure IV-4 Structure typique d'une cellule photovoltaïque à jonction PN montrant les paramètres clés du modèle de structure.

Avec

$$W_{scr} = \sqrt{\frac{2eV_{bi}}{q} \left[ \frac{1}{N_E} + \frac{1}{N_B} \right]} \quad (4.19)$$

$$V_{bi} = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_E N_B}{n_i^2} \quad (4.20)$$

$$W'_E = W_E - \sqrt{\frac{2eV_{bi}}{q} \cdot \frac{N_B}{N_E(N_E + N_B)}} \quad (4.21)$$

$$W'_B = W_B - \sqrt{\frac{2eV_{bi}}{q} \cdot \frac{N_E}{N_B(N_E + N_B)'}} \quad (4.22)$$



**Tableau IV-1 Description des paramètres clés du modèle de structure de la cellule Photovoltaïque à jonction PN.**

**W : Fenêtre ; E : Emitter ; B : Base ; BSF : Back Surface Field**

<b>Paramètres de structure</b>	
$W_w, W_E, W_B,$ $W_{BSF}$	L'épaisseur de chaque région de la cellule
$W_{SCR}$	L'épaisseur de région de déplétion
$W_E, W_B$	L'épaisseur net de la région Emitter et région base (en excluant la région SCR)
$N_w, N_E, N_B, N_{BSF}$	Taux de dopage de chaque région
$S_w, S_E, S_B, S_{BSF}$	Vitesse de recombinaison de surface de chaque région
<b>Paramètres des porteurs des charges minoritaires</b>	
$L_w, L_E, L_B, L_{BSF}$	Longueur de Diffusion des porteurs minoritaires de chaque région
$\tau_w, \tau_E, \tau_B, \tau_{BSF}$	Durée de vie des porteurs minoritaires de chaque région
<b>Paramètres des matériaux</b>	
$a_w, a_{BSF}, a$	Coefficients d'absorption de la région Fenêtre, BSF et jonction PN, respectivement.
$E$	Constante diélectrique de du matériau de la jonction PN
$n_i$	Concentration intrinsèque des porteurs de charge du matériau de la jonction PN

#### IV-2-3-2 Expressions analytiques du Photocourant ( $J_L$ ) d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction.

Pour déterminer l'expression analytique du Photocourant on résout les équations de continuité des porteurs de charges minoritaires dans la structure photovoltaïque susmentionnée (Figure IV-4) quand elle est exposée à un flux lumineux  $\Phi(\lambda)$  [10]. Cependant, le flux de photons interne  $\Phi_1(\lambda)$  est calculé comme suit :

$$\Phi_1(\lambda) = E(\lambda) \cdot \frac{\lambda}{hc} \cdot (1 - R(\lambda)) \cdot (1 - SF) \quad (4.23)$$

- Où  $E(\lambda)$ : L'irradiance spectrale AM1.5G sous référence ASTMG303 one-sun.
- $SF$ : fraction de la surface couverte par le métal (contact ohmique)

- $R(\lambda)$ : Coefficient de réflexion de la surface d'avant

Pour les autres couches le flux de photons interne  $\Phi_i(\lambda)$  est

$$\Phi_i(\lambda) = \Phi_1(\lambda) \cdot T_i(\lambda) \quad (4.24)$$

$$T_i(\lambda) = \prod_1^j \exp(-\alpha_j \cdot W_j) \quad (4.25)$$

Avec  $T_i(\lambda)$ : Coefficient de transmission ;

$\alpha_j$  : Coefficient d'absorption de la région j

Finalement les expressions du Photocourant sont données comme suit :

$$J_L = q \int_0^\infty \Phi(\lambda) \cdot IQE(\lambda) d\lambda \quad (4.26)$$

$$J_L = q \int_0^\infty \Phi(\lambda) \cdot (IQE_w(\lambda) + IQE_E(\lambda) + IQE_{scr}(\lambda) + IQE_B(\lambda) + IQE_{BSF}(\lambda)) d\lambda \quad (4.27)$$

## Avec

- $IQE$  : est le rendement quantique interne total de la cellule.
- $IQE_w$  : est le rendement quantique interne total de la couche fenêtre
- $IQE_E$  : est le rendement quantique interne total de la couche Emitter.
- $IQE_{scr}$  : est le rendement quantique interne total de la région de déplétion.
- $IQE_B$  : est le rendement quantique interne total de la couche Base.
- $IQE_{BSF}$  : est le rendement quantique interne total de la couche BSF.

Toutes les expressions analytiques, (4.27), (4.28), (4.29), (4.30) et (4.31), des composants du rendement quantique interne sont données dans ce qui suit [10].

$$IQE_W = \frac{\alpha_w L_w}{(\alpha^2 L_w^2 - 1)} \times \left[ \frac{\left( \frac{S_w \tau_w}{L_w} + \alpha_w L_w \right) - \exp(-\alpha_w W_w) \left( \frac{S_w \tau_w}{L_w} \cosh \frac{W_w}{L_w} + \sinh \frac{W_w}{L_w} \right)}{\frac{S_w \tau_w}{L_w} \sinh \frac{W_w}{L_w} + \cosh \frac{W_w}{L_w}} - \alpha_w L_w \exp(-\alpha_w W_w) \right] \quad (4.27)$$

$$IQE_E = \exp(-\alpha_w W_w) \frac{\alpha L_E}{(\alpha^2 L_E^2 - 1)} \times \left[ \frac{\left( \frac{S_E \tau_E}{L_E} + \alpha L_E \right) - \exp(-\alpha W'_E) \left( \frac{S_E \tau_E}{L_E} \cosh \frac{W'_E}{L_E} + \sinh \frac{W'_E}{L_E} \right)}{\frac{S_E \tau_E}{L_E} \sinh \frac{W'_E}{L_E} + \cosh \frac{W'_E}{L_E}} - \alpha L_E \exp(-\alpha W'_E) \right] \quad (4.28)$$

$$IQE_{scr} = \exp(-\alpha_w W_w - \alpha W'_E) [1 - \exp(-\alpha W_{scr})] \quad (4.29)$$

$$IQE_B = \exp(-\alpha_w W_w - \alpha(W'_E + W_{scr})) \frac{\alpha L_B}{(\alpha^2 L_B^2 - 1)} \times \left[ \alpha L_B - \frac{\frac{S_B \tau_B}{L_B} \left( \cosh \frac{W'_B}{L_B} - \exp(-\alpha L_B) \right) + \sinh \frac{W'_B}{L_B} + \alpha L_B \exp(-\alpha W'_B)}{\frac{S_B \tau_B}{L_B} \sinh \frac{W'_B}{L_B} + \cosh \frac{W'_B}{L_B}} \right] \quad (4.30)$$

$$IQE_{BSF} = \exp(-\alpha_w W_w - \alpha(W'_E + W_{scr} + W'_B)) \frac{\alpha_{BSF} L_{BSF}}{(\alpha^2_{BSF} L_{BSF}^2 - 1)} \times \left[ \alpha_{BSF} L_{BSF} - \frac{\frac{S_{BSF} \tau_{BSF}}{L_{BSF}} \left( \cosh \frac{W_{BSF}}{L_{BSF}} - \exp(\alpha_{BSF} L_{BSF}) \right) + \sinh \frac{W_{BSF}}{L_{BSF}} + \alpha_{BSF} L_{BSF} \exp(-\alpha_{BSF} W_{BSF})}{\frac{S_{BSF} \tau_{BSF}}{L_{BSF}} \sinh \frac{W_{BSF}}{L_{BSF}} + \cosh \frac{W_{BSF}}{L_{BSF}}} \right] \quad (4.31)$$

### IV-2-3-3 Expressions analytiques du courant de recombinaison ( $J_D$ ) d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction.

Comme pour le Photocourant, la détermination du courant de recombinaison se fait par la résolution des équations de continuité des porteurs de charge minoritaires sans excitation par le flux lumineux.

$$J_D = J_{01} \left[ \exp\left(\frac{V_j}{V_t}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[ \exp\left(\frac{V_j}{2V_t}\right) - 1 \right] \quad (4.32)$$

$$V_t = \frac{kT}{q} \Rightarrow V_t \cong 0.026V \text{ Pour } T=300K \quad (4.33)$$

$$J_{02} = \frac{\pi}{2} q n_i W_{scr} \frac{kT/q}{V_{bi}-V} \quad (4.34)$$

$$J_{01} = J_{01}^E + J_{01}^B = q \frac{L_E n^2 i_E}{\tau_E N_E} \left( \frac{\left( \sinh \frac{W'_E}{L_E} + \frac{S_E \tau_E}{L_E} \cosh \frac{W'_E}{L_E} \right)}{\frac{S_E \tau_E}{L_E} \sinh \frac{W'_E}{L_E} + \cosh \frac{W'_E}{L_E}} \right) + q \frac{L_B n^2 i_B}{\tau_B N_B} \left( \frac{\left( \sinh \frac{W'_B}{L_B} + \frac{S_B \tau_B}{L_B} \cosh \frac{W'_B}{L_B} \right)}{\frac{S_B \tau_B}{L_B} \sinh \frac{W'_B}{L_B} + \cosh \frac{W'_B}{L_B}} \right) \quad (4.35)$$

### IV-2-4 Détermination des paramètres physiques de la conversion Photovoltaïque à base de nanostructures :

#### IV-2-4-1 Confinement quantique :

Selon le rayon du nanocristal  $r_n$  et les rayons de Bohr  $a_b, a_{bt}, a_{be}$ , trois régimes de confinement sont possibles pour déterminer l'énergie fondamentale du nanosemiconducteur  $E_g(r)$  [19,20] :

- **Régime fort confinement ; si  $r_n \ll a_{bt}$**

$$E_g(r) = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{8mr^2} - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon r} - 0,248 \frac{m}{m_e \epsilon_r^2} E_{x0} \quad (4.36)$$

$$E_{x0} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (4.37)$$

- **Régime faible confinement Si  $r_n > a_b$**

$$E_g(r) = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{8mr^2} - \frac{m}{m_e \epsilon_r^2} E_{x0} \quad (4.38)$$

- **Régime moyen confinement Si  $a_b > r_n > a_{bt}$**

$$Eg(r) = E_{g0} + \frac{h^2}{8mr^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (4.39)$$

Avec :

$$a_b = a_0 e_r \frac{m_0}{m} \quad (4.40)$$

$$a_{bt} = a_0 e_r \frac{m_0}{m_t} \quad (4.41)$$

$$a_{be} = a_0 e_r \frac{m_0}{m_e} \quad (4.42)$$

$$a_b = a_{bt} + a_{be} \quad (4.43)$$

- $E_{g0}$  : Énergie du gap du matériau semiconducteur à l'échelle massif.
- $E_{x0}$  : Énergie de liaison de l'atome d'hydrogène.
- $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{p_i m_0 e^2}$  Rayon d'atome de l'hydrogène.
- $\epsilon_0$  Permittivité électrique du vide.
- $e_r$  Permittivité électrique relative
- $m_0$  : Masse de l'électron
- $m$  : Masse de l'exciton
- $m_t$  : Masse effective du trou
- $m_e$  : Masse effective de l'électron
- $h$  : constante de Planck.

#### IV-2-4-2 Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption du silicium cristallin massif est donné par la formule semi empirique de Rajkanan et al.[7]

$$\alpha(T) = \sum_{i=1,2} C_i A_j \left[ \frac{\{hv - E_{gj}(T) + E_{pi}\}^2}{\{exp(E_{pi}KT) - 1\}} + \frac{\{hv - E_{gj}(T) - E_{pi}\}^2}{\{1 - exp(-E_{pi}KT)\}} \right] + A_d \{hv - E_{gd}(t)\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.44)$$

Avec :

$E_{g1}(0)$	1,1557eV
$E_{g2}(0)$	2,5eV
$E_{gd}(0)$	3,2eV
$E_{p1}$	$1,827 \cdot 10^{-2} \text{eV}$
$E_{p2}$	$5,773 \cdot 10^{-2} \text{eV}$
$C_1$	5,5
$C_2$	4,0
$A_1$	$3,231 \cdot 10^2 \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-2}$
$A_2$	$7,237 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-2}$
$A_d$	$1,052 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-2}$
$H$	$4,136 \cdot 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$
$K$	$8,617 \cdot 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$

Il est à noter que pour le cas étudié la taille des boîtes quantique à base de Si a une influence considérable sur le coefficient d'absorption du confinement quantique. En effet, les énergies de gap directs et indirects, présentés dans la formule Rajkanan et al., changent selon les équations du confinement quantique étudiées au chapitre 3.

#### IV-2-4-3 Paramètres de recombinaison :

Sous illumination continue, les porteurs libres photogénérés tentent de revenir à l'état initial par le processus de recombinaison. Ce processus peut être divisé en deux phénomènes : la recombinaison surfacique ou interfaciale, et la recombinaison dans le volume du matériau. Cette dernière est souvent le siège de trois types de recombinaisons : La SRH [21-22], la radiative et l'Auger [23]. La recombinaison totale est la somme de ces trois. Elle est exprimée en durée de vie des porteurs de charge.

$$\frac{1}{\tau_{vol}} = \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (4.45)$$

$$\frac{1}{\tau_{n,SRH}} = \left( \frac{1}{2,5 \times 10^{-3}} + 3 \times 10^{-13} N_D \right) \left( \frac{300}{T} \right)^{1,77} \quad (4.46)$$

$$\frac{1}{\tau_{p,SRH}} = \left( \frac{1}{2.5 \times 10^{-3}} + 11.76 \times 10^{-13} N_A \right) \left( \frac{300}{T} \right)^{0.57} \quad (4.47)$$

$$\frac{1}{\tau_{n,Auger}} = 1.83 \times 10^{-31} p^2 \left( \frac{T}{300} \right)^{1.18} \quad (4.48)$$

$$\frac{1}{\tau_{p,Auger}} = 2.78 \times 10^{-32} n^2 \left( \frac{T}{300} \right)^{0.72} \quad (4.49)$$

$$\frac{1}{\tau_{surf}} = \frac{2W}{A} S \quad (4.50)$$

Avec

- A : surface de la cellule
- S : vitesse de recombinaison
- W : épaisseur de la région

La longueur de diffusion des porteurs de charges ( $L$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (4.51)$$

Avec  $D$  : constante de diffusion des porteurs de charge

#### IV-2-4-4 Mobilité des porteurs de charge :

Il existe plusieurs modèles de la mobilité des porteurs. Celui qui a été utilisé dans nos simulations est basé sur le travail de Caughey et Thomas [24]. La mobilité des porteurs est dans ce cas :

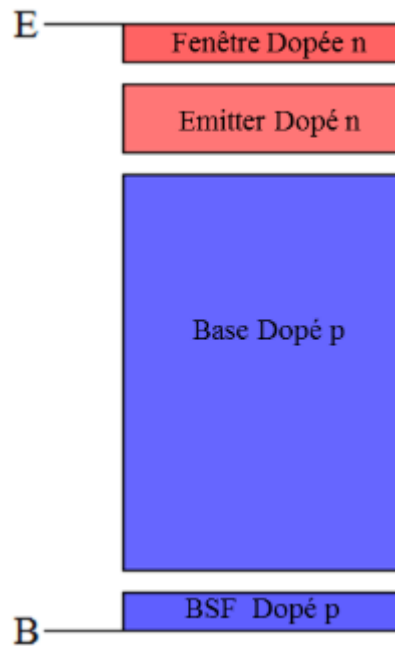
$$\mu_{n,p} = \mu_{1n,p} + \frac{\mu_{2n,p} - \mu_{1n,p}}{1 + \left( \frac{N_{total}}{N_{n,p}^{ref}} \right)^{\delta_{n,p}}} \quad (4.52)$$

Où  $\mu_1, \mu_2, \alpha, \beta, \gamma, \delta$  et  $N^{ref}$  sont des paramètres d'ajustement.  $N_{total}$  est la concentration nette du dopage. Dans nos simulations, nous supposons que la température est à 300 K, ce qui simplifie l'équation précédente à :

$$\mu_{n,p} = \mu_{1n,p} + \frac{\mu_{2n,p} - \mu_{1n,p}}{1 + \left(\frac{N_{total}}{N_{n,p}^{ref}}\right)} \quad (4.53)$$

### IV-3. Simulation d'une cellule photovoltaïque à jonction PN en silicium cristallin.

#### IV-3-1 Description de la cellule :



**Figure IV-5 Structure de la jonction PN à base de Si à simuler par le logiciel PC1D**

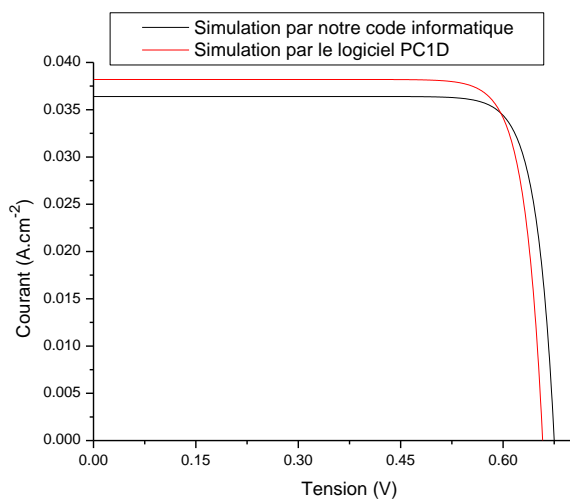
La structure que nous avons choisi pour la simulation d'une cellule photovoltaïque à jonction PN à base de silicium cristallin est représentée dans figure IV-5. Sa configuration optimale a été déterminée par un code informatique sous environnement Matlab et validée par simulation numérique utilisant le Logiciel PC1D. Les paramètres de la structure sont représentés dans le tableau IV-2.



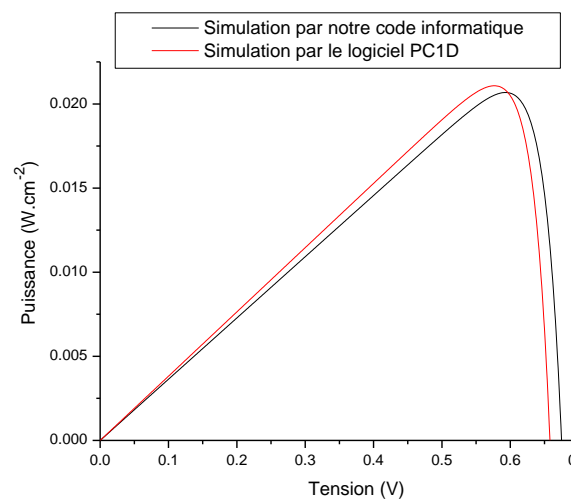
**Tableau IV-2 Paramètres optimaux d'épaisseur et de dopage des différentes régions de la cellule photovoltaïque à une seule jonction PN à base de Silicium.**

	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Dopage ( $\text{cm}^{-3}$ )	Surface de la cellule	Source d'illumination	Résistance en série	Résistance en parallèle
Couche Fenêtre	2	$4.10^{17}$	1 $\text{cm}^2$	One-Sun	$2\Omega$	300 $\Omega$
Couche Emitter	9	$4.10^{16}$				
Couche Base	50	$3.10^{17}$				
Couche BSF	2	$7.10^{17}$				

### IV-3-2 Validation du modèle analytique :



**Figure IV-6 Caractéristique IV d'une cellule photovoltaïque à jonction PN à base de Si cristallin**

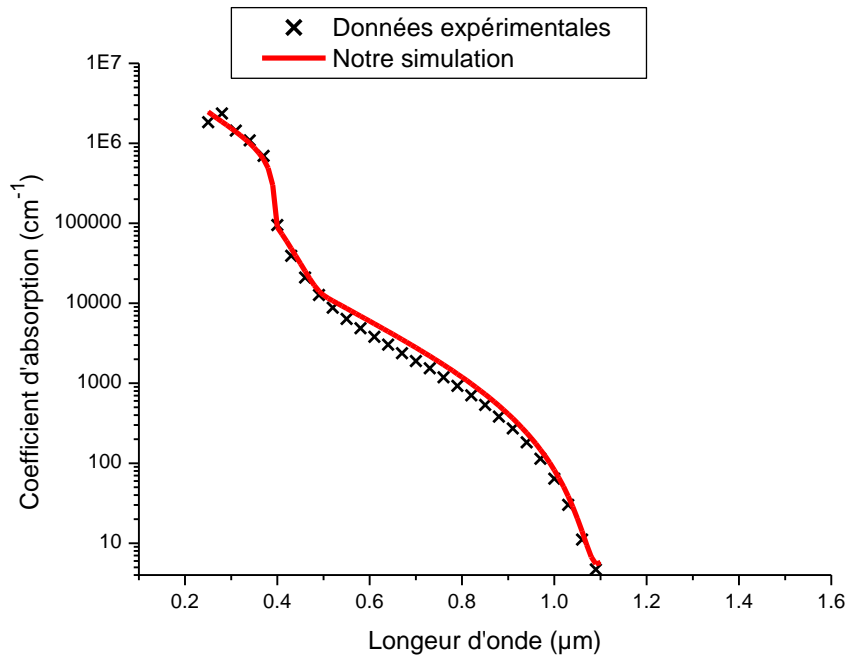


**Figure IV-7 Courbe de puissance d'une cellule photovoltaïque à jonction PN à base de Si cristallin**

Les figures (IV-6 et IV-7) montrent que la simulation de la présente cellule à travers notre code informatique développé sous environnement Matlab est en parfaite accord avec la simulation numérique de la cellule par le logiciel PC1D. En effet, pour une configuration optimale, le courant  $I_{cc}$  et la tension  $V_{co}$ , déterminés à travers notre code informatique, sont respectivement de l'ordre de  $36,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $0,675\text{V}$ , soit une puissance maximale de l'ordre de  $0,0207\text{W}/\text{cm}^2$ . Tandis que pour le logiciel PC1D, le courant  $I_{cc}$  et la tension  $V_{co}$  sont de l'ordre respectivement de  $38,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $0,658\text{V}$ , soit une puissance maximale de l'ordre de  $0,0210\text{W}/\text{cm}^2$ . De plus, nous avons trouvé la même configuration optimale d'épaisseur et de dopage des différentes régions de la cellule pour les deux modes de simulation (Tableau IV-2).

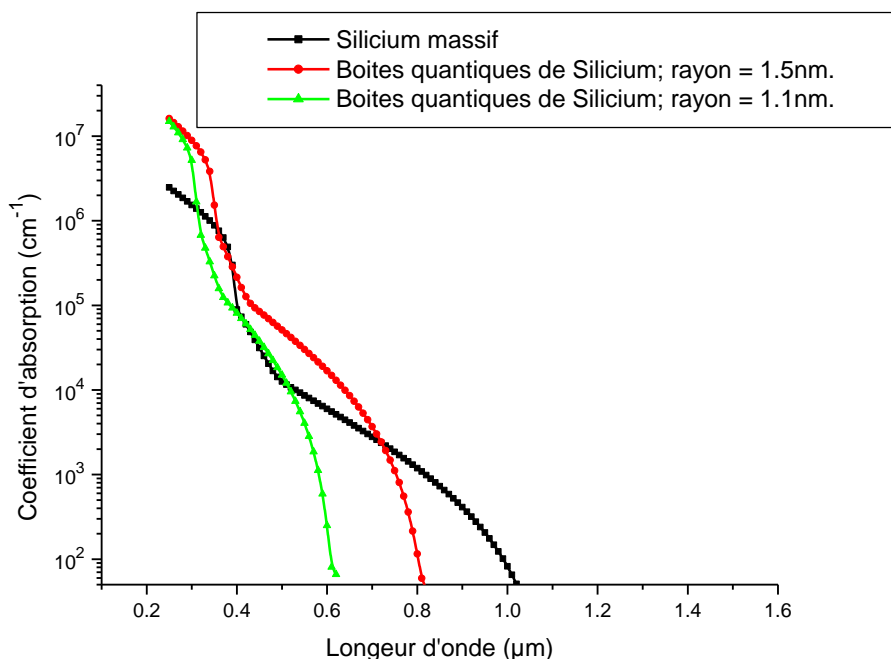
## IV-4. Simulation et optimisation d'une cellule photovoltaïque à multijonctions tout silicium

### IV-4-1 Effet de confinement quantique sur le coefficient d'absorption du Silicium :



**Figure IV-8 Répartition du Coefficient d'absorption de silicium en fonction de la longueur d'onde. Les données expérimentales ont été importées depuis NASA absorption [25]. La simulation numérique a été basée sur la formule de Rajkanan et al [7].**

La figure IV-8 représente la répartition du Coefficient d'absorption de silicium en fonction de la longueur d'onde du photon incident. Ceci, en se basant sur les données expérimentales importées depuis NASA absorption [25] et sur la simulation numérique de la formule de Rajkanan et al. Les deux courbes (Expérimentale et simulée) sont concordantes, ce qui rend l'interpolation du coefficient d'absorption en fonction des énergies de gap direct et indirect, adaptable aux applications photovoltaïques.



**Figure IV-9 Effet de la taille des boîtes quantiques sur le coefficient d'absorption de Silicium.**

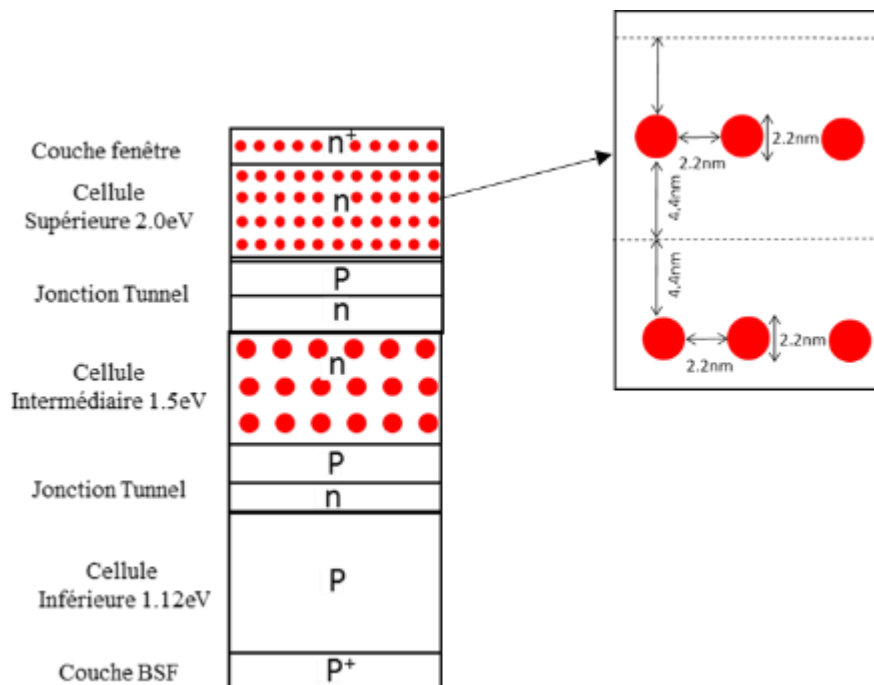
Vu que le confinement quantique des porteurs de charge influe considérablement sur les valeurs des énergies de gap direct et indirect, on peut donc déterminer le coefficient d'absorption par extrapolation pour différentes tailles de boîtes quantiques à base de Si. La figure IV-9 qui décrit cette évolution a été tracé en tenant compte d'une part, de l'effet du confinement quantique sur les valeurs des paramètres de l'interpolation de la formule de Rajkanan et al., et d'autre part de l'effet d'autres coefficients de corrections empiriques qui ont été déterminés en se basant sur les travaux d'Alex Zunger et Lin-Wang Wang [26].

Il est clair d'après la figure IV-9 que pour les boîtes quantiques dont les rayons sont de l'ordre de 1.5nm, le coefficient d'absorption est nul pour les longueurs d'ondes supérieures à 0.8 $\mu\text{m}$  tandis que pour les rayons de l'ordre de 1,1nm, le coefficient d'absorption est nul pour les longueurs d'onde supérieures à 0,6 $\mu\text{m}$ . Ce comportement optique des boîtes quantiques est pris en compte dans notre modèle de simulation des cellules solaires photovoltaïques multijonctions tout Silicium.

Il faut noter que le confinement quantique influe, non seulement, sur le coefficient d'absorption du silicium mais aussi sur les autres paramètres physiques de la conversion photovoltaïque tels que les recombinaisons (volumique et/ou surfacique) et la mobilité des électrons et des trous. Dans notre cas, nous avons utilisé les valeurs de recombinaison et de mobilité des porteurs de

charge des boîtes quantiques à base de Si des travaux expérimentaux de D. B. M. Klassen et al, B. Rezgui et al [8-9].

#### IV-4-2 Structure de la cellule photovoltaïque multijonction tout silicium :



**Figure IV-10 Structure d'une cellule solaire photovoltaïque à trois jonctions tout Silicium**

Vu que le désaccord de maille dans les cellules solaires photovoltaïques à base de nanostructuration joue un rôle néfaste sur leurs performances électriques, nous avons opté pour le modèle de structure d'Eun-Chel Cho et al [5] qui comporte un nombre minimal de régions. La figure IV-10 représente le modèle de structure d'une cellule photovoltaïque à trois jonctions tout silicium. Elle comporte les éléments suivants :

- Une région fenêtre dopé n permettant de passiver la cellule par sa face avant et de minimiser les recombinaisons de surface. Elle comporte plusieurs couches de boîtes quantiques à base de Si, insérées dans une matrice diélectrique  $\text{SiO}_2$ , dont les rayons sont de l'ordre de 1,1nm. Ainsi, l'énergie de gap de cette région est ajustée à 2,0eV.

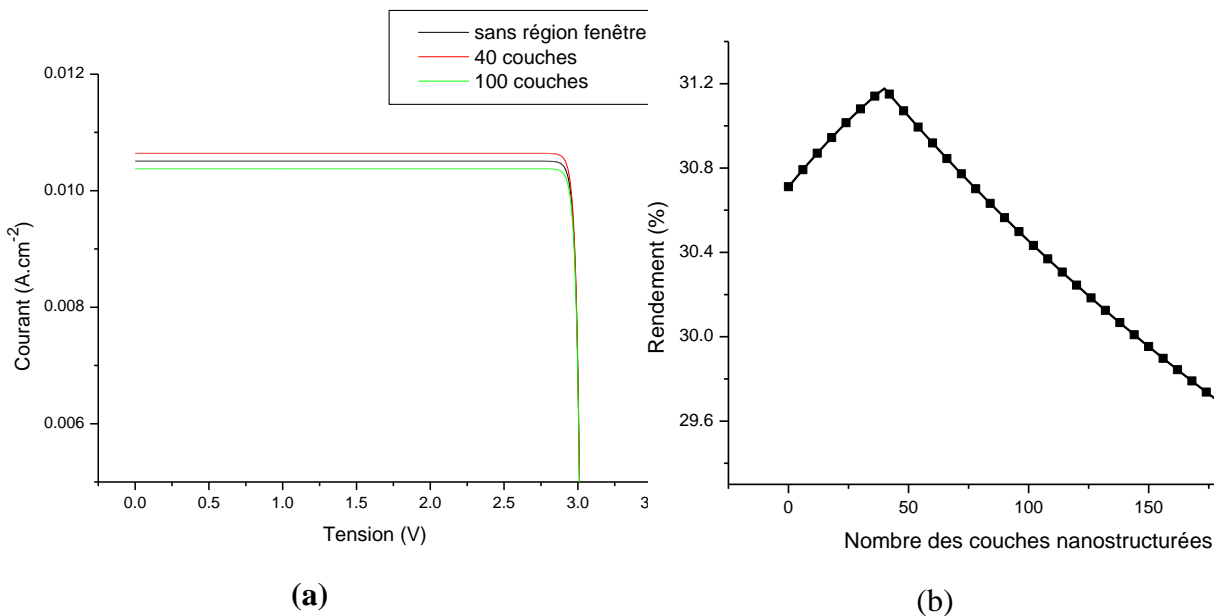
- une région supérieure dopée n comportant plusieurs couches de boîtes quantiques à base de Si, insérées dans une matrice diélectrique  $\text{SiO}_2$ , dont les rayons sont de l'ordre de 1.1nm. Ainsi l'énergie de gap de cette région est ajustée à 2,0eV.

-une région intermédiaire dopée n comportant plusieurs couches de boîtes quantiques à base de Si, insérées dans une matrice diélectrique SiO<sub>2</sub>, dont les rayons sont de l'ordre de 1,5nm. Ainsi l'énergie de gap de cette région est ajustée à 1,5eV.

-une région inférieure dopée p à base de Silicium cristallin où l'énergie de gap est de l'ordre de 1.12eV.

-une région BSF dopé p, à base de Silicium cristallin, permettant de passiver la cellule par sa face arrière et de minimiser par la suite, les recombinaisons de surface. Son énergie de gap est de l'ordre de 1,12eV.

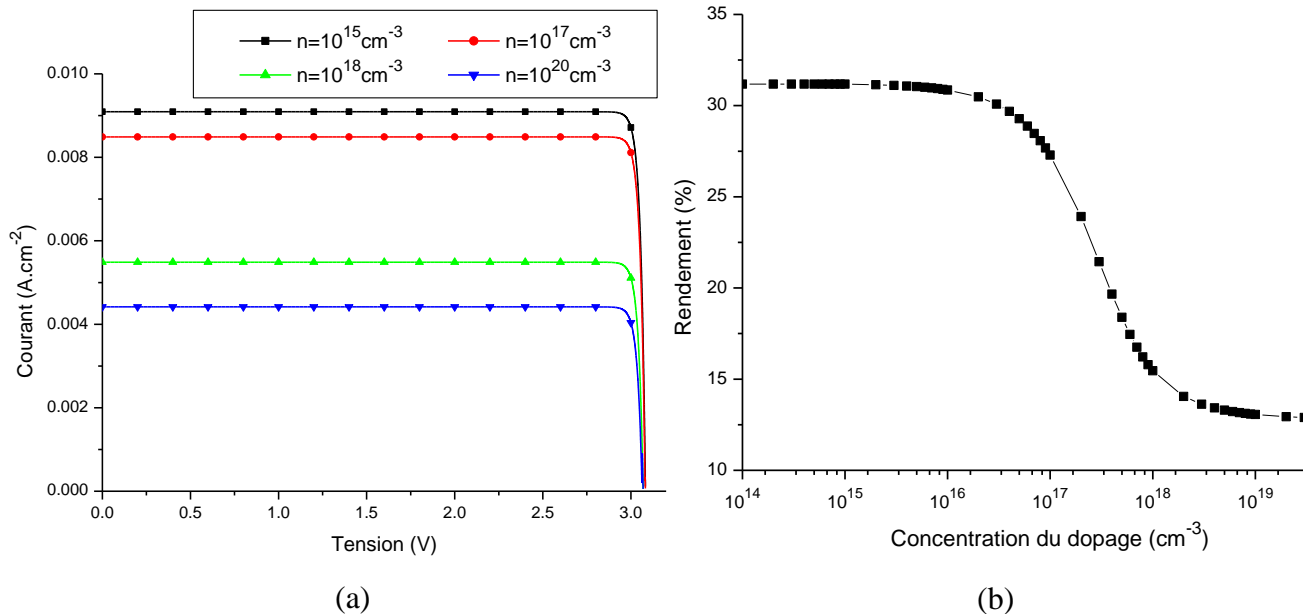
#### IV-4-3 Optimisation de la région fenêtre :



**Figure IV-11 : (a) Caractéristique I-V (b) Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule en fonction de nombre des nanocouches de la région fenêtre**

La figure IV-11 décrit l'évolution de la caractéristique I-V et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de nombre des nanocouches de Si de la région fenêtre. On remarque que plus le nombre des nanocouches augmente plus la valeur de courant  $I_{cc}$  augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de  $10,7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  puis elle diminue si le nombre des nanocouches dépasse 40. Cependant, la valeur de la tension  $V_{co}$  qui est de l'ordre de 3,0eV reste toujours invariable. En générale, le rendement de la cellule passe de 30,6% pour une structure sans région fenêtre jusqu'à 31,2% pour une structure comportant 40 nanocouches, soit un rehaussement de 0,6%. Ce comportement est dû au fait que ; plus le nombre de nanocouches

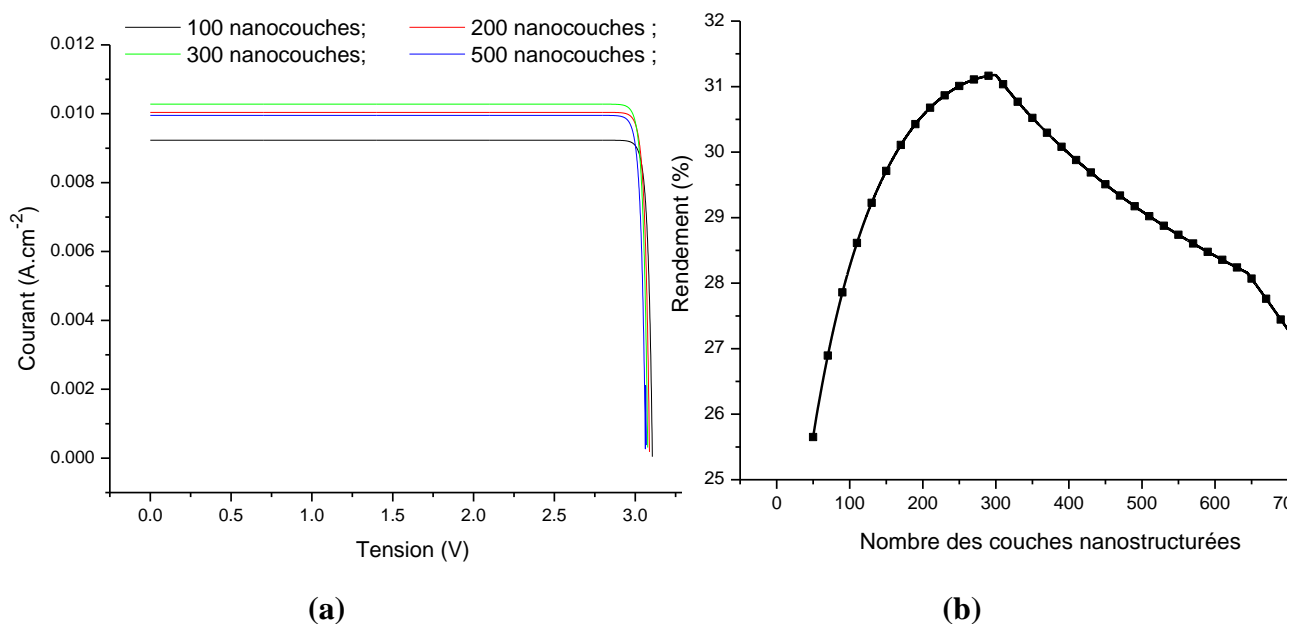
augmente, plus l'absorption du flux lumineux par la région sera grande. Par conséquent, ceci va accroître le courant  $I_{CC}$ . Cependant, vu que le rayonnement transmis à une région donnée décroît en fonction de l'épaisseur des régions traversées et que le courant  $I_{CC}$  total de la cellule est le minimum des courants débités par chaque jonction, alors, le nombre des nanocouches de la région fenêtre ne doit pas dépasser une valeur optimale qui est de l'ordre de 20.



**Figure IV-12 : (a) Caractéristique I-V (b) Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule en fonction du dopage de la région fenêtre**

La figure IV-12 décrit l'évolution de la caractéristique I-V et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de concentration du dopage de la région fenêtre. On remarque que plus la concentration du dopage augmente, plus les valeurs de courant  $I_{CC}$  et de rendement photovoltaïque diminuent. Elles sont, respectivement, de l'ordre de  $9,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et 31% pour un dopage de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et de l'ordre de  $4,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et 15% pour un dopage de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cependant, la valeur de la tension  $V_{CO}$  qui est de l'ordre de  $3,0 \text{ eV}$  reste légèrement invariable. Ceci est dû au fait que les dopages dépassant les valeurs de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  augmentent excessivement le nombre des porteurs de charge. Ce qui va favoriser le phénomène de recombinaison des porteurs de charges dans cette région et dégrader, par la suite, les valeurs du courant  $I_{CC}$ .

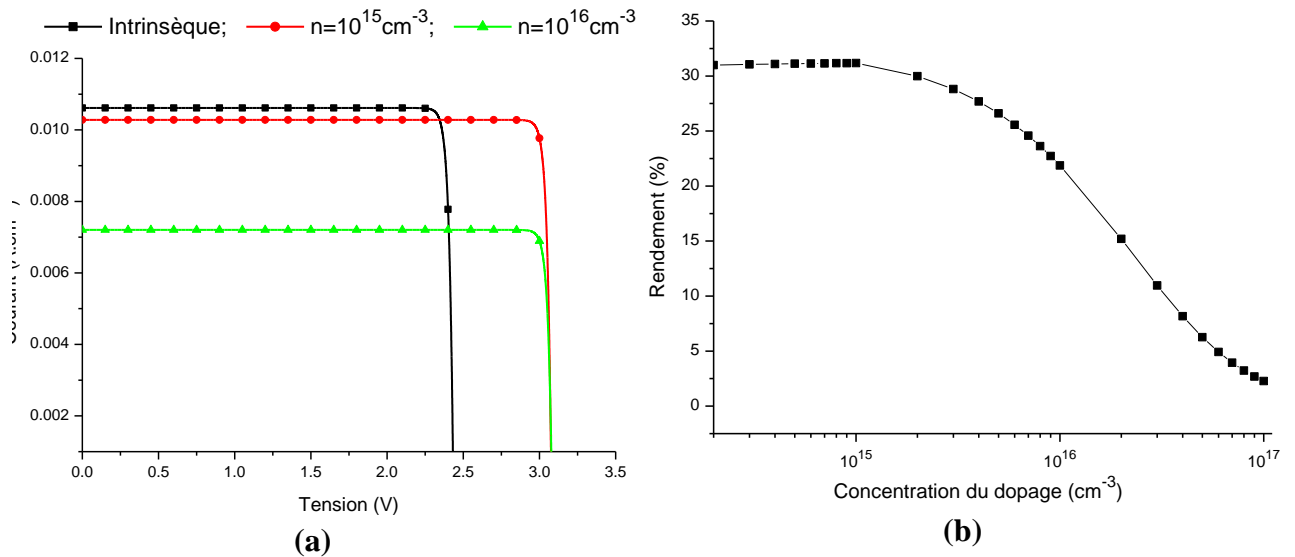
#### IV-4-4 Optimisation de la région supérieure :



**Figure IV-13 : (a) Caractéristique I-V - (b) Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule  
En fonction du nombre de nanocouches de la région supérieure**

La figure IV-13 décrit l'évolution de la caractéristique I-V et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction du nombre de nanocouches de Si de la région supérieure. On remarque que plus le nombre des nanocouches augmente plus le courant  $I_{CC}$  augmente, jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de  $10,2 mA \cdot cm^{-2}$ . Puis ce courant diminue si le nombre des nanocouches dépasse 300.

Alors que, la valeur de la tension  $V_{CO}$  qui est de l'ordre de  $3,0 eV$  reste relativement invariable. En générale, le rendement de la cellule augmente en fonction du nombre des nanocouches, atteignant sa valeur maximale de 31,2% puis il diminue si on dépasse la valeur optimale des nanocouches qui est de l'ordre de 300. Ce comportement est dû au fait que plus le nombre des nanocouches augmente plus l'absorption du flux lumineux par la région sera grande. Ceci va accroître, par conséquent, le courant  $I_{CC}$ . Cependant, vu que le rayonnement transmis à une région donnée décroît en fonction de l'épaisseur des régions traversées et que le courant  $I_{CC}$  total de la cellule est le minimum des courants débités par chaque jonction, le nombre des nanocouches de la région supérieure ne doit pas dépasser une valeur optimale qui est de l'ordre de 300.



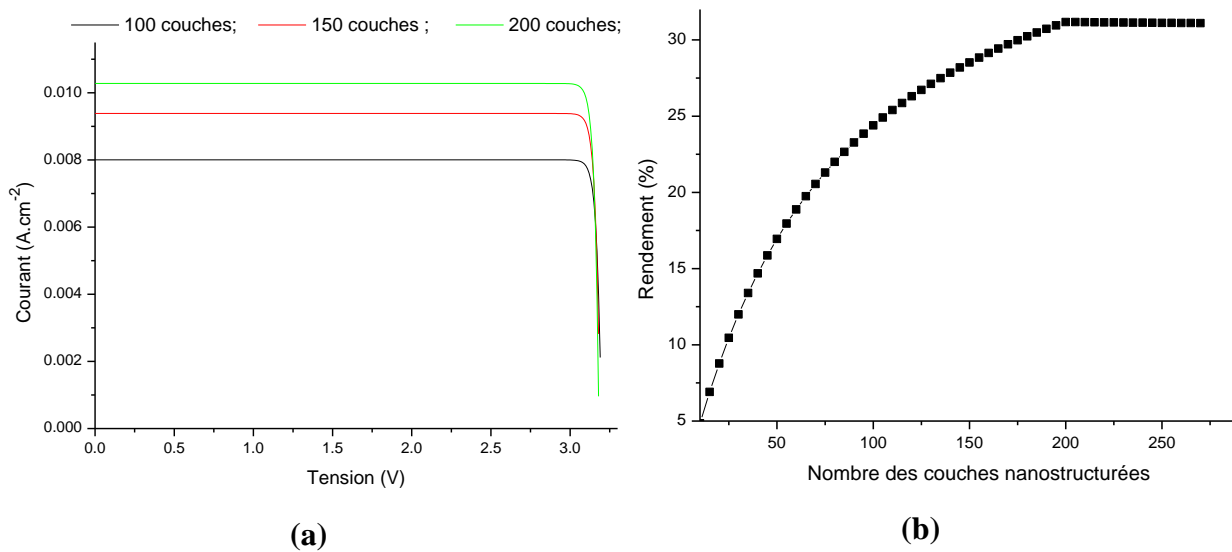
**Figure IV-14 : (a) Caractéristique I-V - (b) Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule en fonction du dopage de la région supérieure.**

La figure IV-14 décrit l'évolution de la caractéristique I-V et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de concentration du dopage de la région supérieure. On remarque que plus la concentration du dopage augmente, plus les valeurs de courant  $I_{CC}$  et du rendement photovoltaïque diminuent. Elles sont, respectivement, de l'ordre de  $10,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et 31% pour un dopage de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et de l'ordre de  $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  et 21% pour un dopage de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ceci est dû au fait que les dopages dépassant les valeurs de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  augmentent excessivement le nombre des porteurs de charge, ce qui va favoriser le phénomène de recombinaison dans cette région et dégrader les valeurs du courant  $I_{CC}$ .

Cependant, la valeur de la tension  $V_{CO}$  est de l'ordre de 2,43V pour la région supérieure intrinsèque et de l'ordre de 3,05eV pour la région supérieure dopée n. En effet, le dopage augmente considérablement la hauteur de la barrière de potentiel séparant la bande HOMO et la bande HUMO de la région nanostructurée. Ceci va donc augmenter la tension totale  $V_{CO}$  de la cellule.



#### IV-4-5 Optimisation de la région intermédiaire :

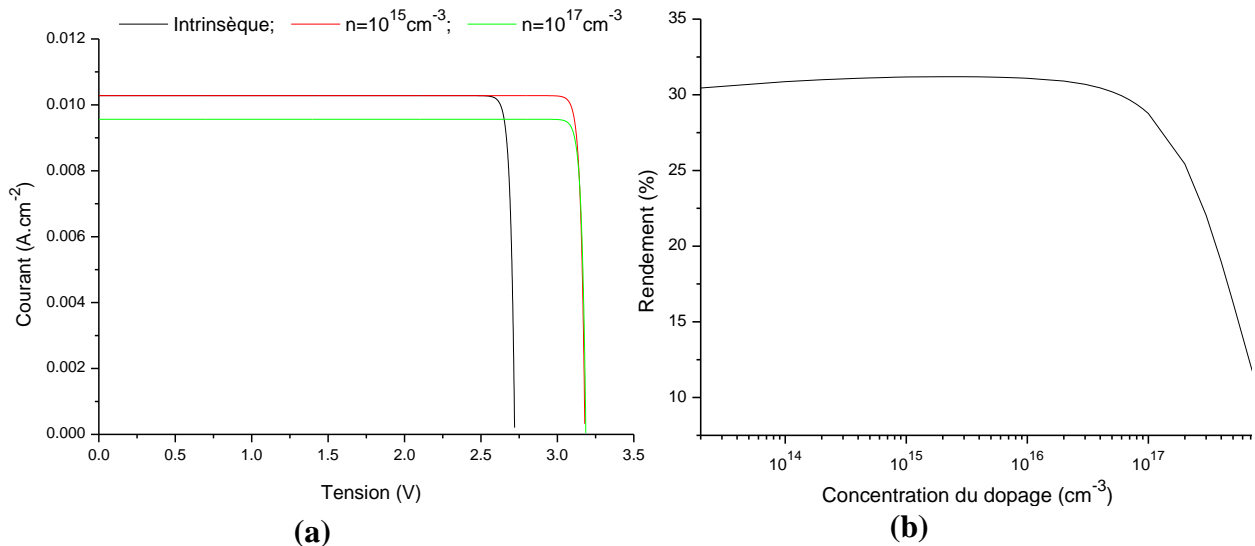


**Figure IV-15 : (a) Caractéristique I-V - (b) Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule en fonction de nombre des nanocouches de la région intermédiaire.**

La figure IV-15 décrit l'évolution de la caractéristique I-V et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de nombre des nanocouches de Si de la région intermédiaire. On remarque que plus le nombre des nanocouches augmente plus le courant  $I_{CC}$  augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale qui est de l'ordre de  $10,2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une structure comportant 200 nanocouches dont les rayons des boîtes quantiques sont de l'ordre de  $1,5\text{nm}$ .

Toutefois, la valeur de la tension  $V_{CO}$  qui est de l'ordre de  $3,0\text{eV}$  reste toujours invariable. Ce comportement est dû au fait que plus le nombre des nanocouches augmente plus l'absorption du flux lumineux par la région sera grande, ce qui va accroître par conséquent le courant  $I_{CC}$ .

Compte tenu que l'épaisseur de la région intermédiaire est relativement inférieure à l'épaisseur de la région inférieure qui est à base de silicium cristallin massif (de l'ordre de dizaine de micromètres), voir négligeable, alors le rayonnement transmis à la région inférieure ne sera pas influencé si on dépasse le nombre optimal des nanocouches de la région intermédiaire. C'est la raison pour laquelle le courant  $I_{CC}$  devient stable dans cet intervalle.

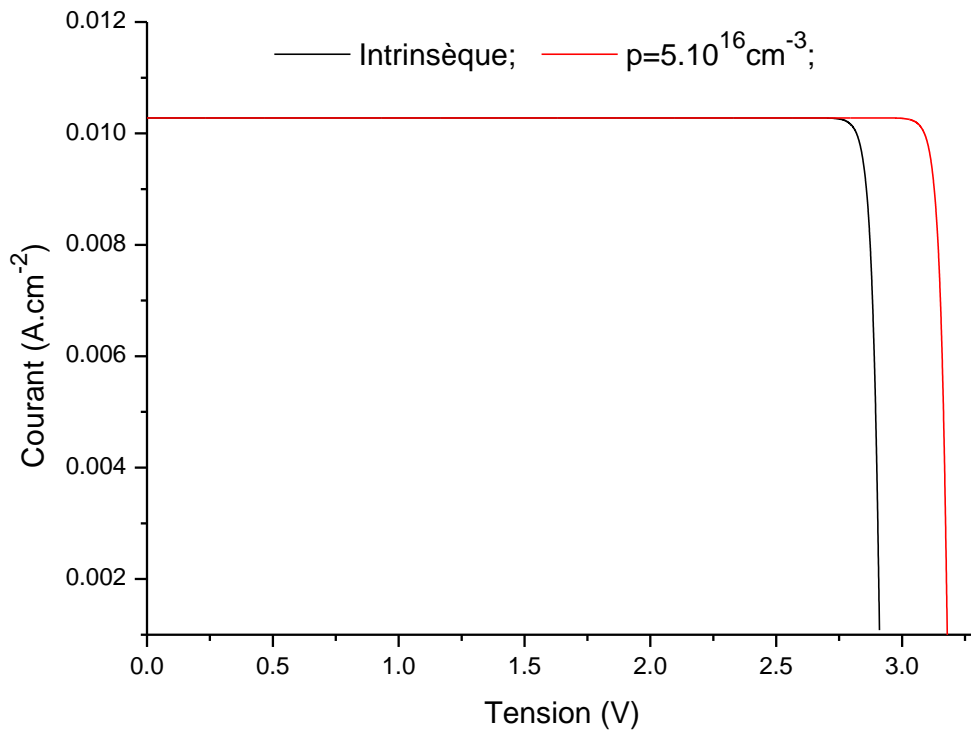


**Figure IV-16 : (a) Caractéristique I-V - (b) Rendement de conversion photovoltaïque de la cellule en fonction du dopage de la région intermédiaire.**

La figure IV-16 décrit l'évolution de la caractéristique I-V et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de concentration du dopage de la région intermédiaire. On remarque que plus la concentration du dopage augmente plus les valeurs de courant  $I_{CC}$  et du rendement photovoltaïque diminuent. Elles sont, respectivement, de l'ordre de  $10,2 mA \cdot cm^{-2}$  et 31% pour un dopage de  $10^{15} cm^{-3}$  et de l'ordre de  $9,5 mA \cdot cm^{-2}$  et 27% pour un dopage de  $10^{17} cm^{-3}$ . Ceci est dû au fait que les dopages dépassant les valeurs de  $10^{17} cm^{-3}$  augmentent excessivement le nombre des porteurs de charge. Ceci va donc favoriser le phénomène de recombinaison dans cette région et dégrader les valeurs du courant  $I_{CC}$ .

Cependant, la valeur de la tension  $V_{CO}$  est de l'ordre de 2,69V pour une région intermédiaire intrinsèque et de l'ordre de 3,05eV pour une région intermédiaire dopée n. En effet, le dopage augmente considérablement la hauteur de la barrière de potentiel séparant la bande HOMO et la bande HUMO de la région nanostructurée ce qui va rehausser par la suite la tension à vide totale  $V_{CO}$  de la cellule.

#### IV-4-6 Optimisation de la région inférieure :



**Figure IV-17** Caractéristique I-V de la cellule en fonction de concentration de dopage de la région inférieure.

Vu que le courant débité par la jonction inférieure (à base de silicium massif cristallin) est généralement plus élevé que les courants débités par les jonctions nanostructurées (jonction supérieure et jonction intermédiaire), nous présentons dans cette partie que les paramètres influençant la tension à vide totale  $V_{CO}$  de la cellule. On s'intéresse surtout au dopage.

La figure IV-17 décrit l'évolution de la caractéristique I-V en fonction de concentration du dopage de la région inférieure. On remarque que la tension  $V_{CO}$  passe de 2,91V pour une région inférieure intrinsèque à 3,18V pour un dopage optimal (de type p) de l'ordre de  $5.10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Le dopage augmente donc considérablement la hauteur de la barrière de potentiel séparant la bande de valence et la bande de conduction de la région ce qui va augmenter la tension  $V_{CO}$  totale de la cellule.

#### IV-4-8 Synthèse des paramètres optimaux des différentes régions de la cellule.

Avec le code informatique que nous avons développé sous environnement MATLAB, nous avons déterminé les paramètres optimaux des différentes régions de la cellule photovoltaïque à trois jonctions tout silicium. Les paramètres optimaux du modèle de la structure simulée sont synthétisés dans le tableau IV-3 suivant :

**Tableau IV-3 Synthèse des paramètres optimaux des différentes régions de la cellule.**

Région	Région Fenêtre	Région supérieure	Région intermédiaire	Région inférieure	Région BSF
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ ) ou Nbr des nanocouches	40	300	200	20 $\mu\text{m}$ (épaisseur)	5 $\mu\text{m}$ (épaisseur)
Rayon des boîtes quantiques (nm)	1,1	1,1	1,5	/	/
Energie de gap (eV)	2,0	2,0	1,5	1,12	1,12
Dopage ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$5.10^{16}$	$10^{17}$
Type de Dopage	$n^+$	n	N	p	$p^+$
Surface de la cellule ( $\text{cm}^2$ )	1				
Résistance série ( $\Omega$ )	2				
Résistance Parallèle ( $\Omega$ )	300				
Source d'illumination	AM1.5-One-Sun				

Les figures IV-18 et IV-19, ci-dessous représentées, nous donnent les performances électriques optimales de la cellule modélisée et simulée. Elles sont comme suit :

- Une tension  $V_{CO}$  de l'ordre de 3,20V et un courant  $I_{CC}$  de l'ordre de  $10.9\text{mA.cm}^{-2}$ .
- Une puissance optimale de l'ordre de 32,56mW d'où le rendement de la conversion photovoltaïque et le facteur de forme sont respectivement, 32,56% et 89,98%.
- Les résistances en série et en parallèle ont été estimées à  $2\Omega$  et  $300\Omega$  respectivement.

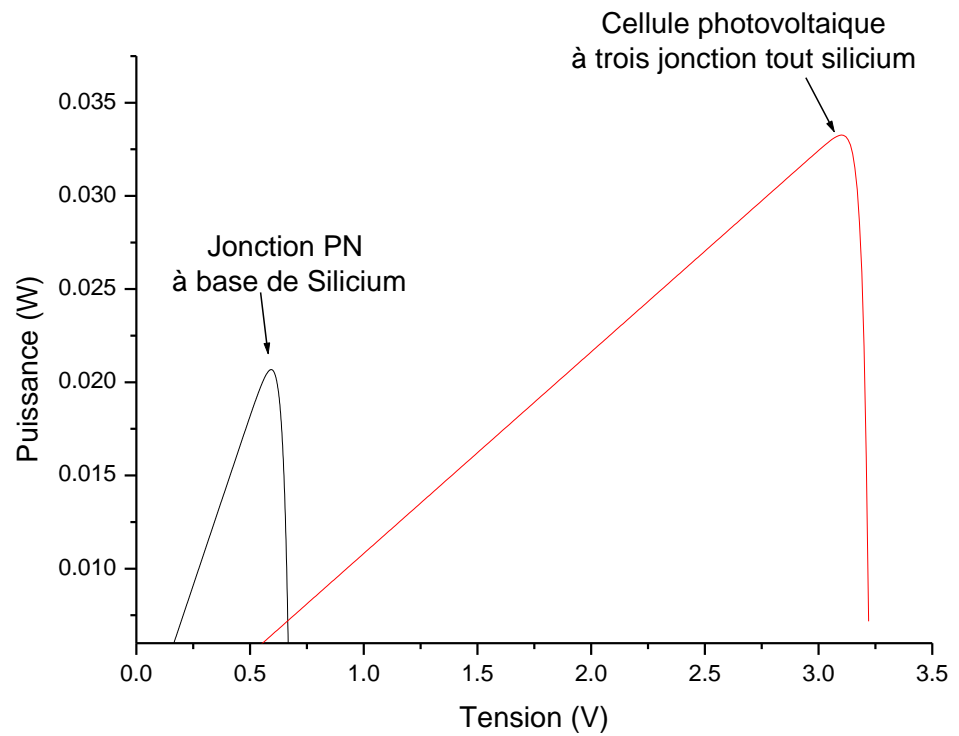


Figure IV-18 Caractéristique I-V des cellules photovoltaïques à jonction PN et à trois jonctions tout silicium.

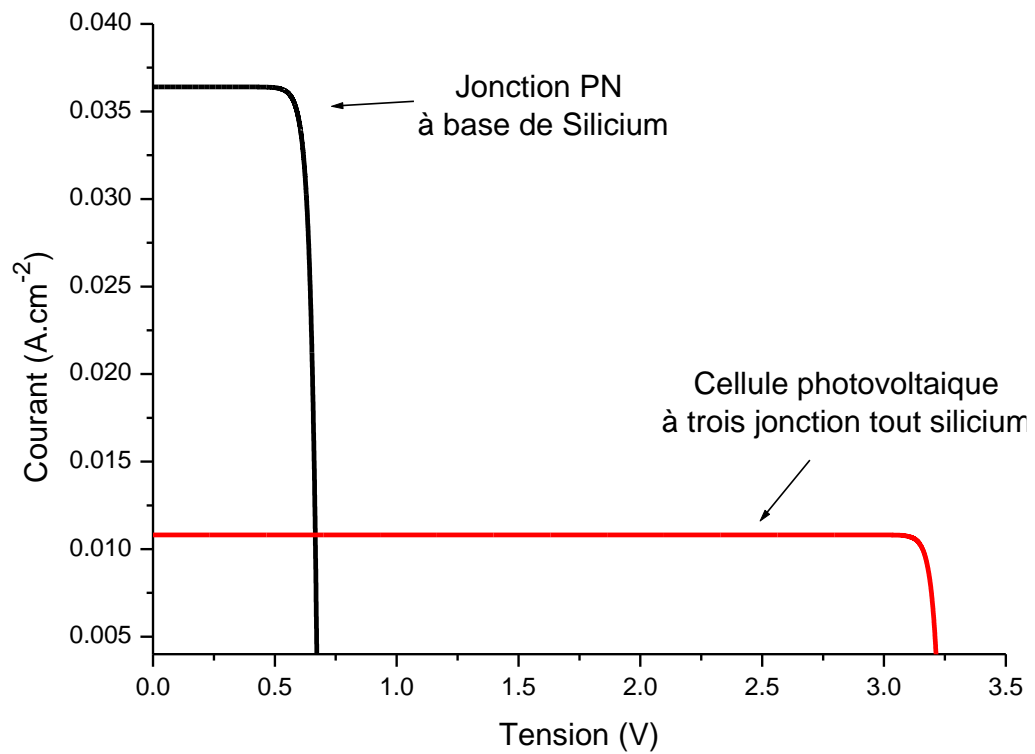


Figure IV-19 Courbe de puissance des cellules photovoltaïques à jonction PN et à trois jonctions tout silicium.

D'après les figures IV-18 et IV-19, ces performances électriques sont largement supérieures à celles de la cellule photovoltaïque à une seule jonction PN à base de silicium cristallin. En effet le rendement de la conversion photovoltaïque a été augmenté de plus de 10%.

Ceci est dû principalement au fait que l'empilement de trois jonctions à gap décroissante (2,0eV, 1,5eV et 1,12eV) permet de convertir une large gamme de photons incidents et d'obtenir des tensions  $V_{CO}$  relativement élevées.

Bien que le modèle, de la structure simulée de la cellule photovoltaïque à trois jonctions tout silicium, offre l'avantage d'avoir un minimum de désaccord de maille, les performances électriques que nous avons trouvées semblent, pratiquement, loin d'être atteintes. En effet, le dopage des nanocouches de Silicium entraîne des perturbations majeures dans leurs stabilité, au vu du nombre important de défauts structuraux (lacunes, dislocations...) qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge au sein de ces nanocouches [4].

Aussi, dans le cas où les régions nanostructurées de la cellule (région supérieure et région inférieure) sont intrinsèques, nous avons eu une augmentation du rendement photovoltaïque de l'ordre de 4%, ce qui est une avancée mais qui ne reste pas trop significative.

## IV-6. Conclusion :

L'objectif de ce chapitre est de présenter travail de simulation, dans le cas réel, des cellules photovoltaïques à multijonctions tout silicium et d'optimiser, par la suite, leurs performances électriques.

Pour cela, nous avons développé en premier lieu un code informatique sous environnement Matlab permettant de simuler une cellule solaire photovoltaïque à une seule jonction PN à base de silicium de type  $n^+ - n - p - p^+$ . Ce code informatique a été validé par la suite en le comparant avec les simulations par le logiciel PC1D.

Ensuite nous avons étudié l'influence du confinement quantique sur le coefficient d'absorption du silicium en se basant, d'une part, sur les paramètres d'interpolation du coefficient d'absorption qui est fonction des énergies du gap direct et indirect du Silicium cristallin et d'autre part, sur d'autres coefficients de corrections empiriques. Pour l'influence du confinement quantique sur les autres paramètres physiques de la conversion photovoltaïque, tels que les recombinaisons volumiques ou surfaciques et la mobilité des électrons et des trous, nous nous sommes basés sur des valeurs expérimentales qui varient selon la taille des boîtes quantiques de silicium.

La dernière partie a été consacrée à la simulation et à l'optimisation des performances électriques de la cellule photovoltaïque multijonction tout silicium. Les paramètres optimaux de la cellule que nous avons déterminés à travers le code informatique développé sous environnement Matlab sont comme suit :

- Une région fenêtre dont l'énergie de gap vaut 2,0eV, dopée n avec une concentration de l'ordre de  $3.10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Cette région comporte 40 nanocouches à base des boîtes quantiques de silicium dont les rayons sont de l'ordre de 1,1nm.
- Une région supérieure dont l'énergie de gap vaut 2,0eV, dopée n avec une concentration de l'ordre de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Cette région comporte 300 nanocouches à base des boîtes quantiques de silicium dont les rayons sont de l'ordre de 1.1nm.
- Une région supérieure dont l'énergie de gap vaut 1,5eV, dopée n avec une concentration de l'ordre de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Cette région comporte 200 nanocouches à base des boîtes quantiques de silicium dont les rayons sont de l'ordre de 1,5nm.

- Une région inférieure à base de silicium cristallin massif. Son épaisseur vaut  $20\mu\text{m}$  et son énergie est de l'ordre de  $1,12\text{eV}$ . Elle est dopée p avec une concentration de l'ordre de  $5.10^{16}\text{cm}^{-3}$ .
- Une région BSF à base de silicium cristallin massif. Son épaisseur vaut  $5\mu\text{m}$  et son énergie est de l'ordre de  $1,12\text{eV}$ . Elle est dopée p avec une concentration de l'ordre de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ .

Par ailleurs, les performances électriques optimales de la cellule sont comme suit :

- Une tension  $V_{CO}$  de l'ordre de  $3,20\text{V}$  et un courant  $I_{CC}$  de l'ordre de  $10,9\text{mA.cm}^{-2}$ .
- Une puissance optimale de l'ordre de  $32,56\text{mW}$  avec un rendement de conversion photovoltaïque et un facteur de forme, respectivement, de  $32,56\%$  et  $89,98\%$ .

Ces performances électriques sont largement supérieures à celles de la cellule photovoltaïque à une seule jonction PN à base de silicium cristallin. En effet le rendement de la conversion photovoltaïque a été augmenté de plus de  $10\%$ . Ceci est dû principalement au fait que l'empilement de trois jonctions à gaps décroissants ( $2,0\text{eV}$ ,  $1,5\text{eV}$  et  $1,12\text{eV}$ ) permet de convertir une large gamme de photons incidents et d'obtenir des tensions  $V_{CO}$  relativement élevées.

Bien que le modèle de structure utilisé pour simuler la cellule photovoltaïque à trois jonctions tout silicium offre l'avantage d'avoir un minimum de désaccord de maille, les performances électriques que nous avons trouvées semblent, pratiquement, loin d'être atteintes. En effet, le dopage des nanocouches de silicium entraîne des perturbations majeures dans leur stabilité, vu le nombre important des défauts structuraux (lacunes, dislocations...) qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge au sein de ces nanocouches. Cependant, dans le cas où les régions nanostructurées de la cellule (région supérieure et région inférieure) sont intrinsèques, on ne constate qu'un faible rehaussement de rendement photovoltaïque qui est de l'ordre de  $4\%$ .



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] National Renewable Energy Laboratory (NREL), First Solar Sets World Record in Solar Cell Efficiency, new generation, 2013. Perrysburg : First Solar, p1. Disponible sur : <http://investor.firstsolar.com/static-files/3b29d7cb-cff0-4dbe-baaf-32ea302beb0e> (Consulté le 30/09/2018).
- [2] National Renewable Energy Laboratory (NREL), First Solar Sets World Record in Solar Cell Efficiency, new generation, 2013., Perrysburg: First Solar, p1. Disponible sur : <http://investor.firstsolar.com/static-files/3b29d7cb-cff0-4dbe-baaf-32ea302beb0e> (Consulté le 30/09/2018), 2008.
- [3] H. Heidarzadeh, A. Rostami, M. Dolatyari, H. Baghban, and G. Rostami, Size-dependent output characteristics of silicon quantum dot nanostructures based tandem solar cell, The 2nd Asian Symposium on Electromagnetics and Photonics Engineering, August 28-30, 2013, Tabriz, Iran, ASEPE 2013-Poster, PWd17, p136-138.
- [4] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, and U. Kortshagen. Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals. Applied Physics Letters, 92(12):123102, 2008.
- [5] Eun-Chel Cho, Martin A. Green, Gavin Conibeer, Dengyuan Song, Young-Hyun Cho, Giuseppe Scardera, Shujuan Huang, Sangwook Park, X. J. Hao, Yidan Huang, and Lap Van Dao, Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells, Hindawi Publishing Corporation Advances in OptoElectronics, Volume 2007, Article ID 69578, 11 pages doi:10.1155/2007/69578.
- [6] Christiana Honsberg and Stuart Bowdn, PV CDROM, Solar Power Labs, Arizona State University, 2016. Disponible sur: <https://www.pveducation.org/> (Consulté le 30/09/2018).
- [7] Rajkanan, K. Singh, R., and Shewchun, J, 1979. Absorption coefficient of silicon for solar cell calculations, Solid-StateElectron., Vol. 22, p. 793.
- [8] D. B. M. Klassen, a unified mobility model for device simulation. Temperature dependence of carrier mobility and lifetime, Solid-State Electronics Vol. 35, No. 7, pp. 961-967, 1992.
- [9] B. Rezgui, T. Nychporuk, A. Sibai, D. Bellet, M. Lemiti, and G. Brémond, Optical and structural characterization of silicon nanocrystals embedded in a dielectric matrix for all-

- silicon tandem solar cells, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference (EPSEC), Septembre 2008, Valencia, Espagne. pp. 696-699.
- [10] Algora Carlos, Ignacio Rey-Stolle, Handbook of concentrator photovoltaic technology, ISBN9781118755631, John Wiley & Sons Inc., 2016.
- [11] Basore, P.A. and Clugston, D.A. (2003) PC1D5.9. Available at: <http://www.pvlighthouse.com.au/resources/PC1D/PC1D.aspx>
- [12] Gray, J.L., Wang, X., Chavali, R.V. et al. (2011) ADEPT2.1. Available at: <https://nanohub.org/resources/10913> (Consulté le 30/09/2018).
- [13] Fonash, S., Arch, J., Cuiffi, J. et al. (2010) AMPS-1D2010. Available at: <http://www.ampsmodeling.org/> (Consulté le 30/09/2018).
- [14] Stangl, R., Leendertz, C. and Haschke, J. (2010) Numerical simulation of solar cells and solar cell characterization methods: the open-source on demand program AFORS-HET, in SolarEnergy, (ed. R. D. Rugescu), InTech, Rijeka, Croatia, 319–352.
- [15] Sentaurus. Synopsys, Mountain View, CA, USA. Available: <http://www.synopsys.com/> (Consulté le 30/09/2018).
- [16] Atlas. Silvaco, Santa Clara, CA, USA. Available: <http://www.silvaco.com/> (Consulté le 30/09/2018).
- [17] APSYS. Crosslight. Vancouver, BC, Canada. Available: <http://crosslight.com/> (Consulté le 30/09/2018).
- [18] COMSOL Multiphysics. COMSOL, Inc, Burlington, MA, USA. Available : <http://www.comsol.com/> (Consulté le 30/09/2018).
- [19] E.G. Barbagiovanni, D.J. Lockwood, P.J. Simpson, and L.V. Goncharova, Quantum Confinement in Si and Ge Nanostructures, J. Appl. Phys., 111, 034307 (2012).
- [20] L.Banyai and S.W.Koch, semiconductor quantum dots, world scientific series on atomic Molecular and optical physics, Vol2 (1993).
- [21] W. Shockley and W. Read, “Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons,” Phys. Rev., vol. 87, pp. 835–842, Sep 1952.
- [22] R. N. Hall, “Electron-hole recombination in germanium,” Phys. Rev., vol. 87, pp. 387–387, 1952.
- [23] P. Aguer, “Sur les rayons  $\beta$  secondaires produits dans un gaz par des rayons X,” C.R.A.S., vol. 177, pp. 169–171, 1923.
- [24] D. Caughey and R. Thomas, “Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field,” Proc. IEEE, vol. 55, pp. 2192–2193, Dec 1967.

- [25] H. W. Brandhorst, Jr., NASA Lewis Res. Center. United States, Private Communication (1976).
- [26] Alex Zunger \*, Lin-Wang Wang, Theory of silicon nanostructures, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO 80401, USA, Applied Surface Science 102 (1996) 350-359.

# **Conclusion Générale et Perspectives**

## Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de la thèse est d'étudier l'effet de la nanostructuration sur les performances électriques des cellules photovoltaïques inorganiques de troisième génération et en particulier les cellules photovoltaïques multijonctions tout silicium. Ces structures ont l'avantage d'utiliser un matériau semi-conducteur abandonnant et non toxique qui est le silicium. Nous présentons ainsi, une méthodologie de simulation et d'optimisation des cellules modélisées en développant des codes informatiques pour calculer les propriétés physiques et électriques, sous environnement Matlab.

Pour cela, nous avons fait, dans un premier temps, un état de l'art des technologies photovoltaïques inorganiques dans le but d'identifier leurs performances, leurs limites et leurs différents verrous technologiques. Nous avons ensuite présenté les améliorations qui peuvent être apportées à ces technologies en utilisant de nouvelles approches basées sur la nanostructuration. Pour cela, nous avons étudié trois types de cellules photovoltaïques : Les cellules multijonctions tout silicium, les cellules à bandes intermédiaires et les cellules solaires à conversion de photons.

Dans un deuxième temps, nous avons modélisé et optimisé, en prenant comme référence la cellule solaire Schottky, les cellules photovoltaïques à bandes intermédiaires (CBI), celles à multijonctions tout silicium et celles à conversion de photon « Down Converter ». Pour le cas des cellules solaires à bandes intermédiaires (CBI) nous avons trouvé que le matériau GaAs avec un niveau de confinement de l'ordre de 47% offre un rendement théorique maximal de l'ordre de 65%. C'est le rendement le plus élevé comparativement aux autres semiconducteurs ; soit une augmentation de 21.5% par rapport à la cellule solaire Schottky à base de Germanium. C'est la raison pour laquelle la majorité des chercheurs visant à optimiser ces cellules s'orientent vers l'utilisation de ce matériau. Pour la cellule solaire photovoltaïque à deux jonctions tout silicium, le rendement optimal simulé est de 58.50% avec un ajustement de l'énergie de gap de sa jonction supérieure à 1.7eV. Tandis que pour les cellules solaires photovoltaïques à trois jonctions tout silicium, nous avons pu obtenir un rendement de l'ordre de 63.74% avec un ajustement du gap de 1.95eV pour la jonction supérieure et de 1.5eV pour la jonction inférieure. Nous avons trouvé que l'implantation d'une couche DC à l'avant d'une cellule solaire conventionnelle à base de Si permet de modifier le spectre solaire incident ce qui permet d'augmenter la valeur du courant de court-circuit de  $6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit un rehaussement de rendement théorique maximal de 7%.

Compte tenu de ces résultats, nous nous sommes intéressés, par la suite, aux cellules solaires multijonctions tout silicium car non seulement elles possèdent un rendement théorique maximal relativement élevé par rapport aux autres cellules photovoltaïques nanostructurés à base de Silicium, mais aussi elles utilisent le Silicium qui est un matériau non coûteux, très abondant et non toxique. Cependant, la simulation du confinement quantique est nécessaire avant d'entamer la modélisation et la simulation de ce type de cellules dans le cas réel.

Dans un troisième temps, nous avons présenté un modèle théorique basé sur l'approximation de la masse effective EMA dans le but d'ajuster en fonction de la taille des boîtes quantiques, l'énergie de gap des différents semiconducteurs cubiques des groupes : IV, IV-IV, III-V, II-VI. Ces groupes de semiconducteurs ont la particularité d'être les plus utilisés dans l'ingénierie des cellules solaires photovoltaïques inorganiques nanostructurées. Pour cela, nous avons calculé les masses effectives des électrons et des trous en se basant sur la théorie K-P, sur les paramètres Luttingers et sur plusieurs interpolations logarithmiques et linéaires. Les valeurs trouvées de ces masses sont en parfaite accord avec les données expérimentales de cyclotron résonance. L'erreur relative de chacun des paramètres des interpolations susmentionnées ne dépasse pas les 5%. Contrairement aux études précédentes rapportées dans la littérature, nos calculs prennent en considération tous les points de haute symétrie de la zone Brillouin telles que les points :  $\Gamma$ , X et L et considèrent un nombre important de semiconducteurs cubiques.

Par la suite, toutes les valeurs obtenues des masses effectives des électrons et des trous ont été introduites dans le modèle EMA destiné à l'ajustement de l'énergie de gap en fonction de la taille des nano-semiconducteurs. Par conséquent, les résultats montrent que cet ajustement est en parfait accord avec les données expérimentales de l'absorption spectrale et de la Photoluminescence des boîtes quantiques à base de CdTe. Cependant, un écart significatif est observé Par rapport au model HBM, spécifiquement dans l'intervalle [2-6] nm qui correspond exactement au régime de confinement intermédiaire de l'EMA. Ces observations peuvent être expliquées par le fait que le model HBM ne prend pas en considération les énergies additives dues aux interactions coulombiennes. Ainsi, l'énergie de gap augmente avec la réduction de la taille des boîtes quantiques des nano-semiconducteurs et en particulier, lorsque les rayons de ces boîtes sont comparables aux rayons de Bohr de leurs existons ;

Contrairement à la majorité des études précédentes, utilisant les modèles EMA et HBM, le présent travail considère un nombre important de semiconducteurs cubiques et combine trois régimes de confinement quantique à savoir : le confinement fort, le confinement intermédiaire et le confinement faible. Cependant, pour une première approximation, les conditions limites

des régimes de confinement n'ont pas été prises en compte dans nos calculs. Elles seront prises en considération dans de futurs travaux.

Comme application de cet ajustement, nous avons trouvé que les rayons optimaux des boîtes quantiques des cellules solaires photovoltaïques à trois jonctions tout silicium sont de l'ordre de 1,1nm pour la jonction supérieure et de l'ordre de 1,5nm pour la jonction intermédiaire. Ce qui est en parfaite adéquation avec la littérature. Ainsi, ces résultats semblent être très prometteurs pour le développement de ce type de cellules.

Dans un dernier temps et comme application à nos calculs précédents, nous avons modélisé les cellules photovoltaïques à multijonctions tout silicium dans le cas réel puis nous avons simulé et optimisé leurs performances électriques. Pour cela, nous avons développé un code informatique sous environnement Matlab permettant de simuler une cellule solaire photovoltaïque à une seule jonction PN à base de silicium de type  $n^+ - n - p - p^+$ . Ce code informatique a été validé en comparant ses résultats avec ceux des simulations par le logiciel PC1D.

Par la suite nous avons étudié l'influence du confinement quantique sur le coefficient d'absorption du silicium en se basant, d'une part, sur les paramètres de l'interpolation du coefficient d'absorption qui est fonction des énergies de gap direct et indirect du Silicium cristallin et d'autres coefficients de corrections empiriques. Pour l'influence du confinement quantique sur les autres paramètres physiques de la conversion photovoltaïque telles que les recombinaisons de charges (volumique et/ou surfacique) et la mobilité des électrons et des trous, nous nous sommes basés sur des valeurs expérimentales qui varient selon la taille des boîtes quantiques de silicium.

La dernière partie de nos travaux a été consacrée à la simulation et à l'optimisation des performances électriques de la cellule photovoltaïque multijonctions tout silicium. Les paramètres optimaux de la cellule que nous avons déterminés à travers un code informatique développé sous environnement Matlab sont comme suit :

- ✚ Une région fenêtre dont l'énergie de gap vaut 2,0eV, dopée n avec une concentration de l'ordre de  $3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Cette région comporte 40 nanocouches à base des boîtes quantiques de silicium dont leurs rayons sont de l'ordre de 1,1nm.
- ✚ Une région supérieure dont l'énergie de gap vaut 2,0eV, dopée n avec une concentration de l'ordre de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Cette région comporte 300 nanocouches à base des boîtes quantiques de silicium dont leurs rayons sont de l'ordre de 1,1nm.

- ✚ Une région supérieure dont l'énergie de gap vaut 1,5eV, dopée n avec une concentration de l'ordre de  $10^{15}\text{cm}^{-3}$ . Cette région comporte 200 nanocouches à base des boîtes quantiques de silicium dont leurs rayons sont de l'ordre de 1,5nm.
- ✚ Une région inférieure à base de silicium cristallin massif. Son épaisseur vaut 20 $\mu\text{m}$  et son énergie est de l'ordre de 1,12eV. Elle est dopée p avec une concentration de l'ordre de  $5.10^{16}\text{cm}^{-3}$ .
- ✚ Une région BSF à base de silicium cristallin massif. Son épaisseur vaut 5 $\mu\text{m}$  et son énergie est de l'ordre de 1,12eV. Elle est dopée p avec une concentration de l'ordre de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ .

Comme résultats, les performances électriques optimales de la cellule sont comme suit :

- ✚ Une tension  $V_{CO}$  de l'ordre de 3,20V et un courant  $I_{CC}$  de l'ordre de 10,9mA.cm<sup>-2</sup>.
- ✚ Une puissance optimale de l'ordre de 32,56mW d'où un rendement conversion photovoltaïque de 32,56% et un facteur de forme de 89,98%.

Les performances électriques obtenues sont largement supérieures à celles de la cellule photovoltaïque à une seule jonction PN à base de silicium cristallin. En effet le rendement de la conversion photovoltaïque a été rehaussé de plus de 10%. Ceci est dû principalement au fait que l'empilement de trois jonctions à gap décroissant (2.0eV, 1,5eV et 1,12eV) permet de convertir une large gamme de photons incidents et d'obtenir des tensions  $V_{CO}$  relativement élevées.

Bien que le modèle étudié, de la cellule photovoltaïque à trois jonctions tout silicium, offre l'avantage d'avoir un faible désaccord de maille et des propriétés électriques performantes, ceci reste un modèle et il faudrait le valider par l'expérimentation. En effet, d'après notre étude, le dopage des nanocouches de silicium entraîne des perturbations majeures qui influent sur leur stabilité. Ceci est dû probablement au nombre important de défauts structuraux (lacunes, dislocations...) qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge au sein de ces nanocouches. Cependant, dans le cas où les régions nanostructurées de la cellule (région supérieure et région inférieure) sont intrinsèques, nous avons relevé un rehaussement du rendement photovoltaïque de l'ordre de 4% ; ce qui est dans la technologie photovoltaïque important.

Comme perspectives, nous pouvons envisager de nombreuses voies pour poursuivre ce travail :



- ✚ Faire une étude expérimentale associée à notre étude de simulation de l'effet du confinement quantique sur les propriétés physiques de la conversion photovoltaïque afin de valider notre modèle et de concevoir un modèle empirique qui prend en considération la forme des nanostructures, les paramètres des régions de la matrice isolante et le nombre et la nature des défauts structuraux.
- ✚ Développer d'autres modèles de structures plus stables pour les cellules solaires multijonctions tout silicium permettant d'atteindre des rendements de conversion plus élevés.
- ✚ Simuler et optimiser dans le cas réel les autres cellules photovoltaïques inorganiques à base de nanostructuration telles que les cellules à bandes intermédiaires et à conversion de photons.
- ✚ Concevoir un logiciel de simulation des cellules photovoltaïques inorganiques à base de nanostructures en développant des interfaces graphiques en langage C/C++.

# ANNEXES

## Annexe A : Cellule photovoltaïque à jonction PN

### 1- La Cellule photovoltaïque :

La cellule PV, aussi appelée cellule solaire est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Pour que la pile solaire soit utile, et pour que l'électricité qu'elle Produise passe convenablement dans la charge, la grille doit avoir une forme spéciale afin que la surface active de la cellule ne soit pas occultée. La figure ci-dessous présente la configuration standard d'une cellule solaire type (ex silicium cristallin)

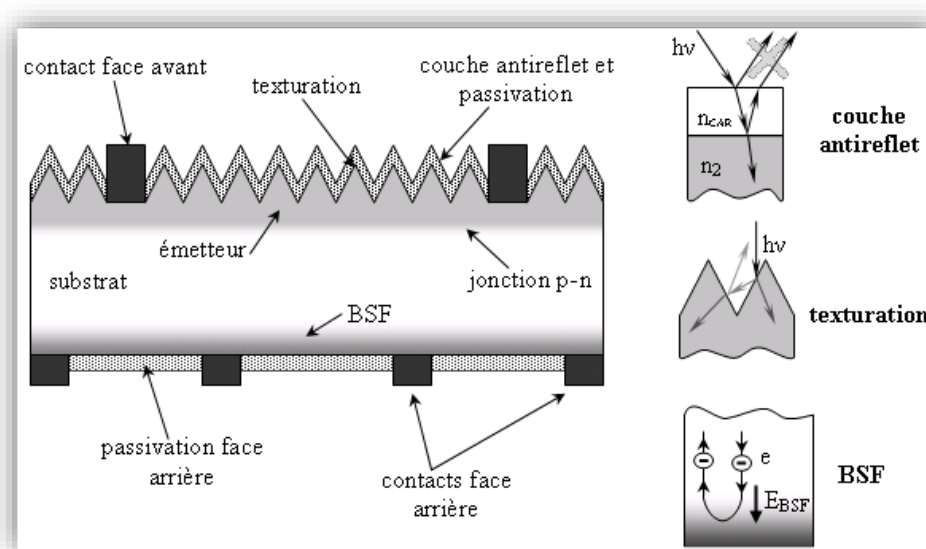


Figure 20 Structure standard d'une cellule solaire type

#### 1-1. Passivation des faces avant et arrière

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Les principales couches de passivation sont l'oxyde thermique de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ).

#### 1-2 Couche antireflet

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les

couches diélectriques minces (voir insertion sur la figure 8). Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

$$d_{CAR} = \frac{(2 \cdot N + 1) \cdot \lambda}{4 \cdot n_{CAR}}, \quad N = 0, 1, 2, 3 \dots$$

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/semiconducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques différents). Les Différentes CAR les plus utilisées en photovoltaïque sont : TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnS, MgF<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub>, etc

### 1-3 Texturation de la surface

La texturation du silicium 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. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. L'insertion sur la figure I-8 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus R mais R<sup>2</sup>.

### 1-4 Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo-générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire que la caractéristique I=f(V) du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très importante. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement.

### 1-5 BSF(Back Surface Field)

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction npp+) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base

et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base (voir l'insertion sur la figure 8). Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée. Le BSF fait encore l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est constamment réduite afin de réaliser une économie de matière première.

## 2- *Modèle et paramètres électrique d'une cellule solaire :*

### 2-1 Modèle

Pour développer un circuit équivalent précis pour une cellule PV, il est nécessaire de comprendre la configuration physique des éléments de la cellule aussi bien que les caractéristiques électriques de chaque élément. Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule P V dans l'obscurité et sous illumination (figure 6) semble le moyen le plus convenable pour accéder à un bon nombre de paramètres physiques et caractéristiques électrique du composant.

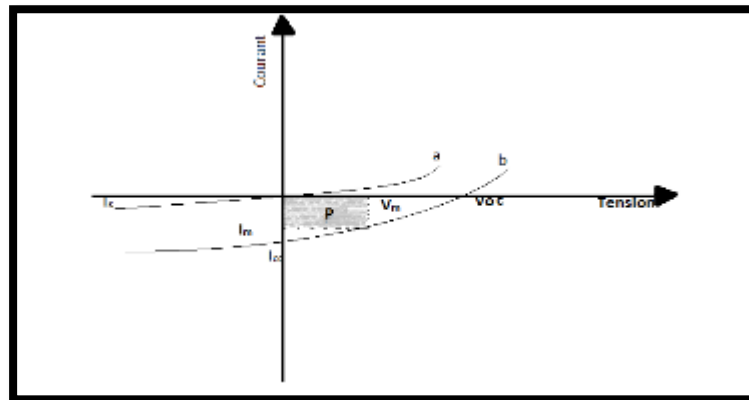
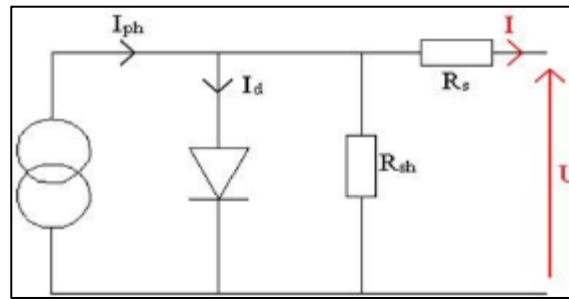


Figure 21 Caractéristiques courant/tension d'une cellule PV réceptrice  
a) obscurité b) sous éclairage.

La figure montre que la caractéristique courant/tension dans l'obscurité est décalée par rapport à celle qui est sous l'illumination, d'une valeur  $I_{cc}$  qui traduit la génération constante du courant électrique

Le modèle électrique le plus utilisé par de nombreux auteurs pour obtenir les paramètres susmentionnés d'une cellule PV éclairée qui joue le rôle d'un générateur de courant, est représenté selon le schéma sous mentionné (figure 7). Il tient compte des résistances série  $R_s$  qui représente les pertes ohmiques et parallèle  $R_p$  (Rshunt en anglais) qui modélise les fuites du courant.



**Figure 22 Modèle électrique d'une cellule solaire**

- ✓  $I$  est le courant fourni par la cellule lorsqu'elle fonctionne en générateur.
- ✓  $V$  est la tension aux bornes de cette même cellule.
- ✓  $I_{cc}$  est le courant de court-circuit- de la cellule dépendant de l'éclairement et de la température
- ✓  $R_{sh}$  est la résistance shunt caractérisant les courants de fuite de la jonction.
- ✓  $R_s$  la résistance série représentant les diverses résistances de contacts et de connexions.

Le courant peut s'exprimer sous la forme :

$$I = I_{cc} - I_0 \left[ \exp \left( \frac{(V + R_s \cdot I)}{A \cdot U_T} \right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}}$$

Donc, une cellule photovoltaïque ne se comporte ni comme une source de tension idéale, ni comme une source de courant idéale.

## 2-2 Paramètres électriques des cellules photovoltaïques :

Les paramètres des cellules photovoltaïques ( $I_{cc}$ ,  $V_{co}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques. Ces paramètres sont définis comme suit :

### 2-2-1- Courant de court-circuit $I_{cc}$ :

Le courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il augmente généralement avec l'intensité d'illumination et dépend : de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température.  $I_{cc}$  est la valeur du courant lorsque la tension  $V=0$ .

### 2-2-2- Tension à circuit-ouvert $V_{co}$ :

C'est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif P.V. Elle dépend du type de cellule solaire, des matériaux de la couche active, et de l'éclairement de la cellule.

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right)$$

### 2-2-3- Facteur de forme FF :

Il détermine la qualité électrique de la cellule ; il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} = \frac{I_m \cdot V_m}{V_{CO} \cdot I_{CC}}$$

Où  $I_m$  et  $V_m$  : représentent le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance ( $P_{max}$ ) de la cellule.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non pas la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale soit :  $P_{max} = I_m \cdot V_m$

### 2-2-4- Le rendement $\eta$ :

Le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule ( $P_{max}$ ), et la puissance lumineuse incidente ( $P_{in}$ ) on a :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{CC} \cdot V_{CO}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme,  $I_{CC}$ ,  $V_{CO}$ . C'est un paramètre essentiel car la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

### 2-2-5- Le rendement quantique externe :

EQE [external quantum efficiency] est défini par le rapport du nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule, sur le nombre des photons incidents à la surface du composant

$$EQE = \frac{\text{nbr d'électrons dans le circuit externe}}{\text{nbr de photons incidents}}$$

## Annexe B : Simulation par logiciel PC1D

### 1- Présentation

Le logiciel de simulation numérique des cellules solaire PC1D a une réputation internationale dans la recherche photovoltaïque, il a été développé à l'université « New South Wales de Sydney » en Australie ; qui est l'une des pionnières dans ce domaines.

Son utilisation est très pratique, il permet de simuler n'importe qu'elle structure photovoltaïque, selon les matériaux disponibles en fichiers data, en jouant sur les paramètres variables (largeur, surface, dopage, etc...). Les résultats de la simulation, sont très proches des résultats expérimentaux, donc c'est un gain de temps et d'argent.

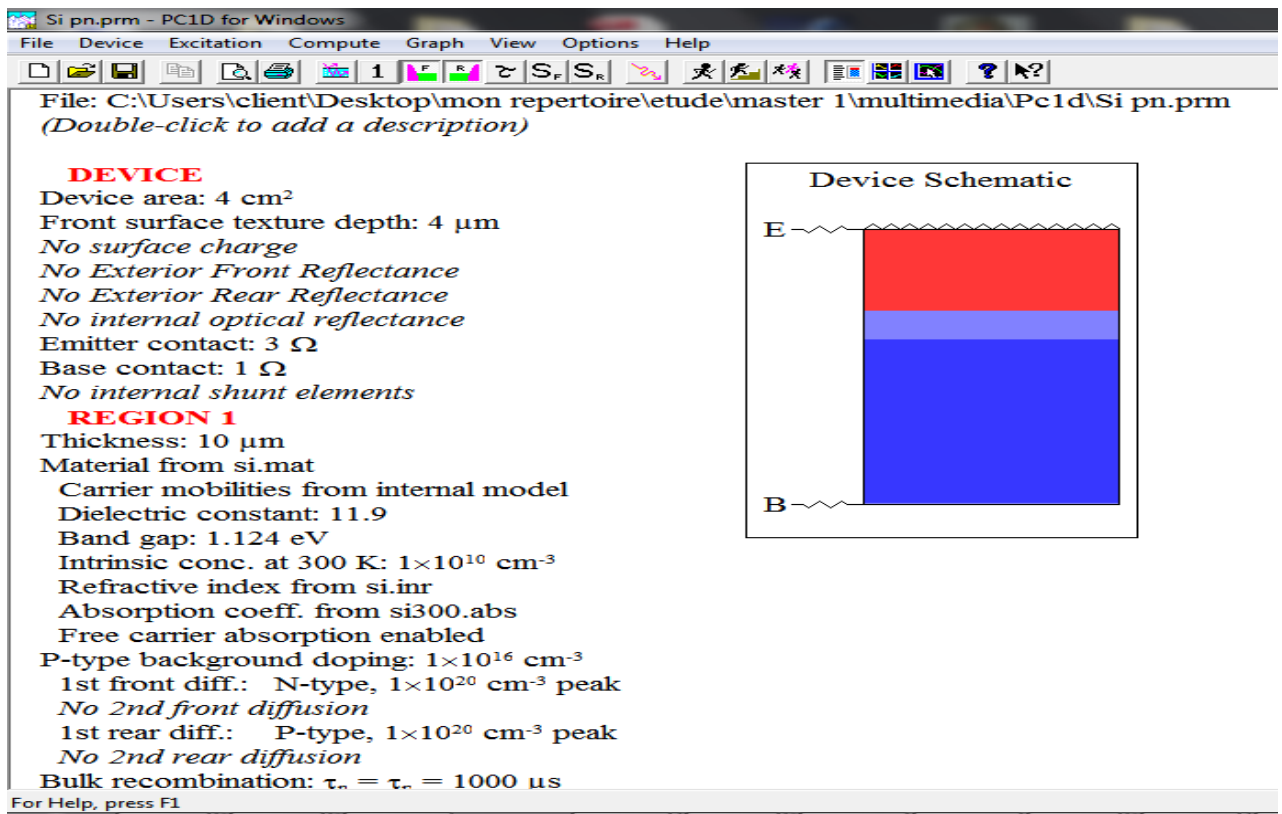


Figure 79 fenêtre du menu principale du PC1d

La fenêtre du logiciel PC1D est présentée sur la Figure 11, ce logiciel se divise en quatre



parties, les trois premières sont pour la programmation ; où il faut introduire les paramètres du dispositif, des régions et de l'excitation. La quatrième partie concerne les résultats de la simulation.

## 2- Paramètre de simulation :

### 2.1 Les paramètres du dispositif :

*Tableau 4 description des différentes paramètres du dispositif*

Paramètre	Description
<b>Device area</b>	La surface de la cellule solaire en cm <sup>2</sup>
<b>Front surface Texured</b>	La texturisation est très importante, car elle permet de diminuer les pertes par réflexion du rayonnement incident. Elle concerne que la face avant, car l'autre face est considérée à l'obscurité.
<b>No surface Charge</b>	Les deux faces sont considérées comme neutres  Il n'y a pas de barrière de potentielle aux surfaces.
<b>Exterior Reflectance (front and Rear)</b>	Les couches antireflets sont fournies par le logiciel à travers des fichiers data. Ces couches sont généralement de SiO <sub>2</sub> ou Zno
<b>Internal Optique Reflectance</b>	Réflectance optique interne : elle est souvent négligée si on considère que les surfaces sont spéculaires et non diffuses c'est-à-dire non rugueuses.
<b>Emitter Contact, Basic Contact</b>	Par défaut, l'émetteur et la base sont connectés au circuit, tandis que le collecteur est déconnecté.
<b>Internal Shunt elements</b>	Le nombre maximal des résistances shunt qui peuvent être introduits est de Quatre.

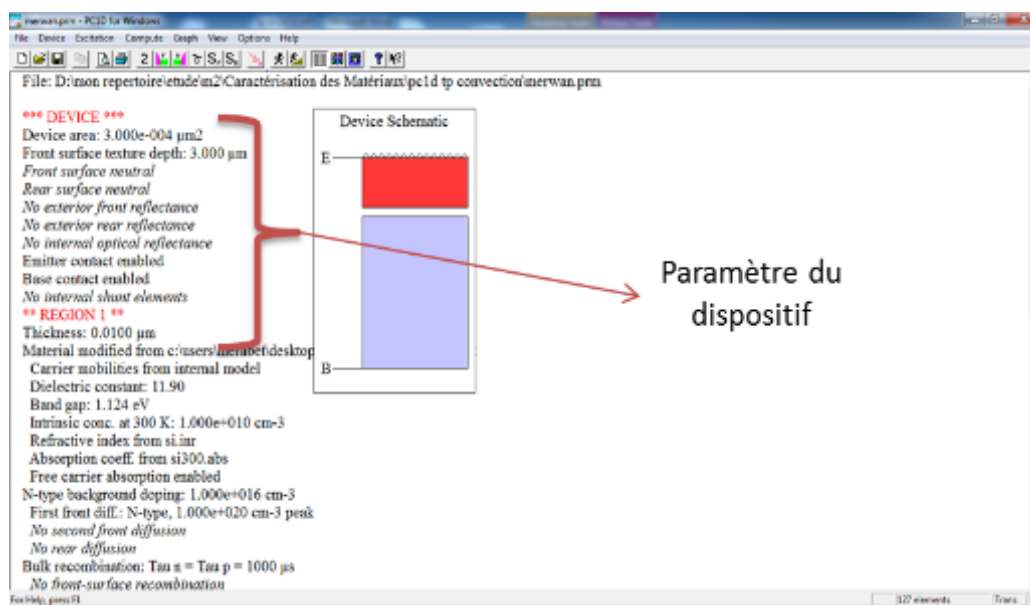


Figure 24 paramètres du dispositif de la cellule

## 2.2 Les paramètres de régions

**Tableau 5 les différents paramètres d'une région de la cellule**

Paramètre	Description
<b>Tickness</b>	L'épaisseur de l'émetteur et du BSF est relativement mince par rapport à la base.
<b>Material From</b>	Le matériau utilisé. Le logiciel fournit à travers des fichiers d'extension « .mat » des différents matériaux. Ils sont caractérisés par : la mobilité (Thuber et al 1981), la constante diélectrique, l'énergie de gap (eV), la concentration intrinsèque ( $\text{cm}^{-3}$ ), l'indice de réfraction, coefficient d'absorption (Rajkanan et al 1979) et absorption des porteurs libres.
<b>Background Doping</b>	Type et concentration de dopage, la concentration maximale est de $10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Quatre profils de dopages peuvent être utilisés : le profil uniforme, le profil exponentiel, le profil gaussien et le profil linéaire.
<b>Bulk Recobination</b>	Les recombinaisons en volume dans la bande de valence (modèle de la statistique de Read Shockley-Hall)
<b>Surface Recobination (front and rear)</b>	Les recombinaisons de surface avant et arrière.

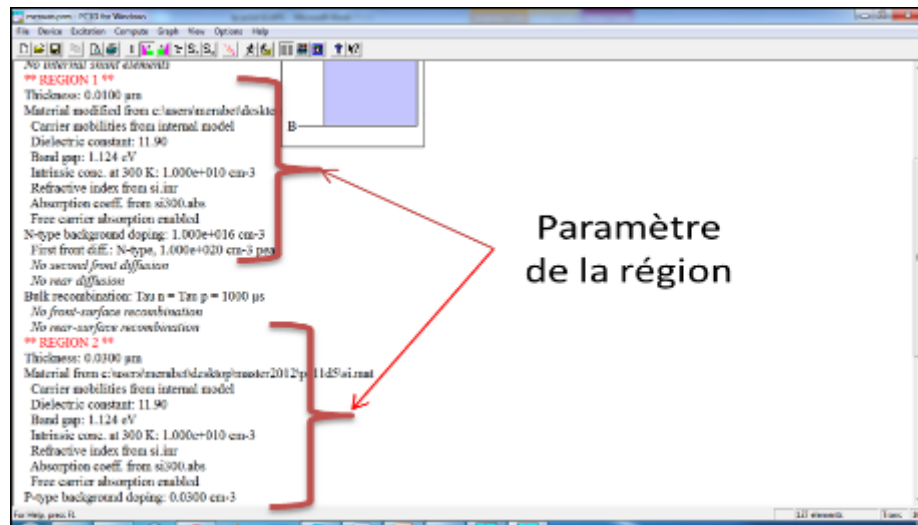


Figure 25 paramètres de la région de la cellule

### 2.3 Les paramètres d'excitation

Deux fichiers intégrés dans le logiciel permettent de simuler la caractéristique courant-tension et autre caractéristiques en utilisant le fichier « One-Sun.exc », ou la réponse spectrale en utilisant le fichier « Scan-qe.exc ».

- Le mode d'excitation : il y a trois modes d'excitation (en équilibre, stationnaire et transitoire). Pour une bonne simulation numérique, le mode transitoire est vivement recommandé.
- Dans la plus part des cas on choisit la température ambiante,  $T=25^{\circ}\text{C}$ .
- Il y a deux sources de Thevenin identiques, l'une pour la base et l'autre pour le collecteur.
- Seulement la face avant est éclairée (coté n), par un flux lumineux d'une intensité de 0,1 W/cm<sup>2</sup>. Pour avoir la réponse spectrale, le logiciel fait un balayage sur l'intervalle de longueurs d'onde compris entre [300, 1200] nm. Pour avoir la caractéristique, il utilise directement le fichier d'aire masse « AM 15g.spc ».La seconde source est désactivée si la face arrière n'est pas éclairée.

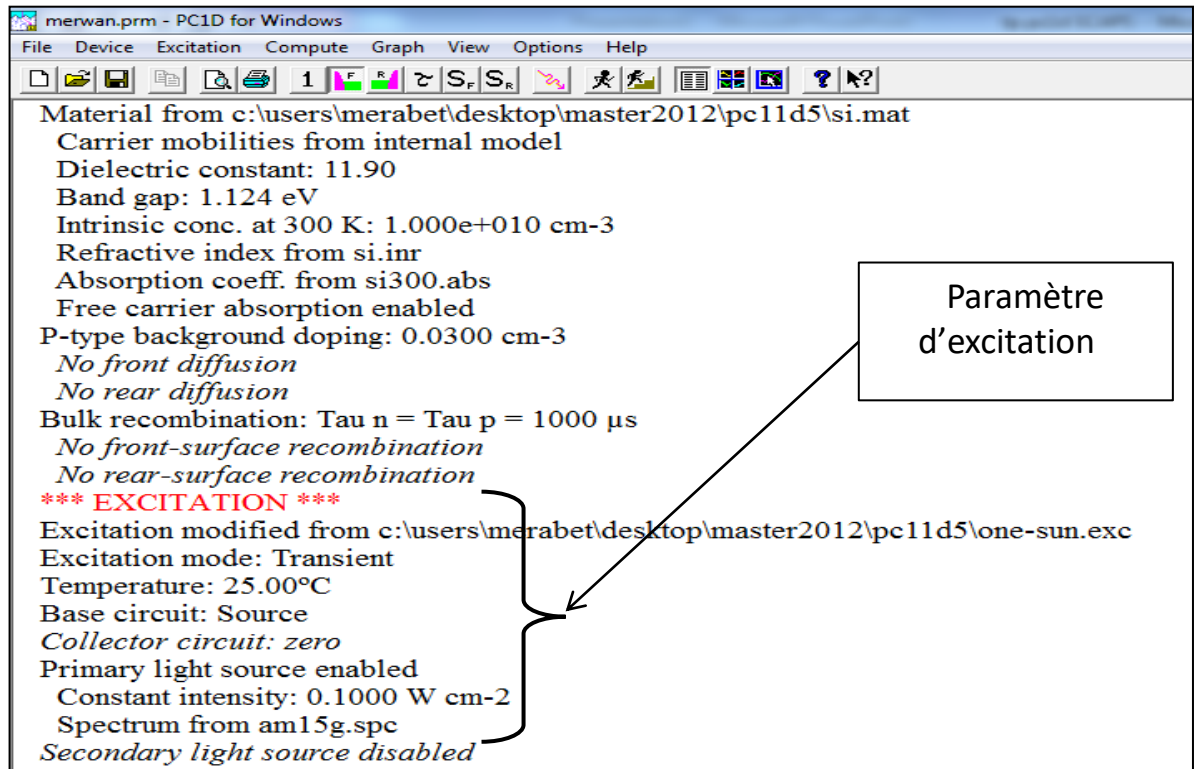


Figure 26 Paramètre d'excitation de la cellule

### 3- Les résultats

Les résultats que nous pouvons visualiser en utilisant le fichier d'excitation « One- Sun.exc » sont : les valeurs du courant de court-circuit, de la tension en circuit ouvert et de la puissance maximale et ceux obtenus avec le fichier « Scan-qe.exc » sont les valeurs de courant de court-circuit et de la puissance maximale.

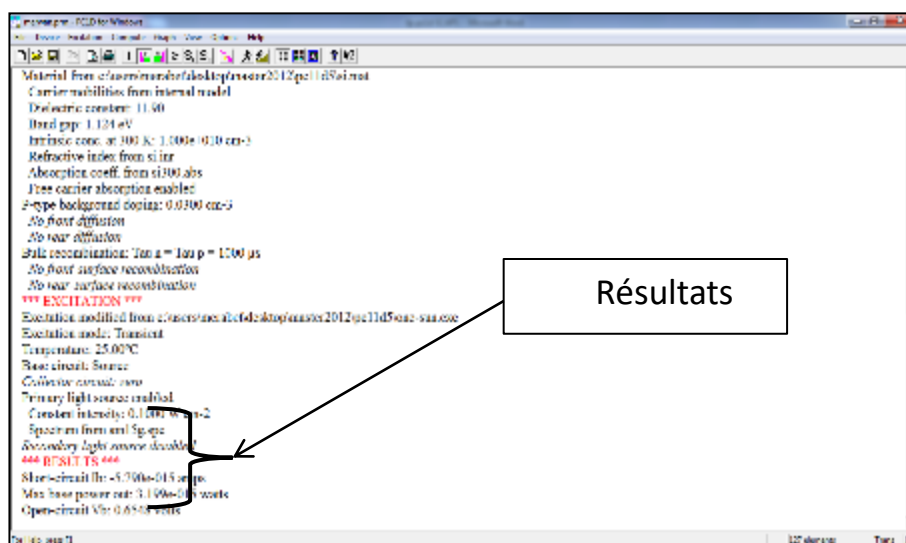


Figure 83 résultats de simulation

On peut aussi spécifier des différentes grandeurs pour exporter leurs résultats ou les afficher sous forme graphique comme la montre la figure ci-dessous :

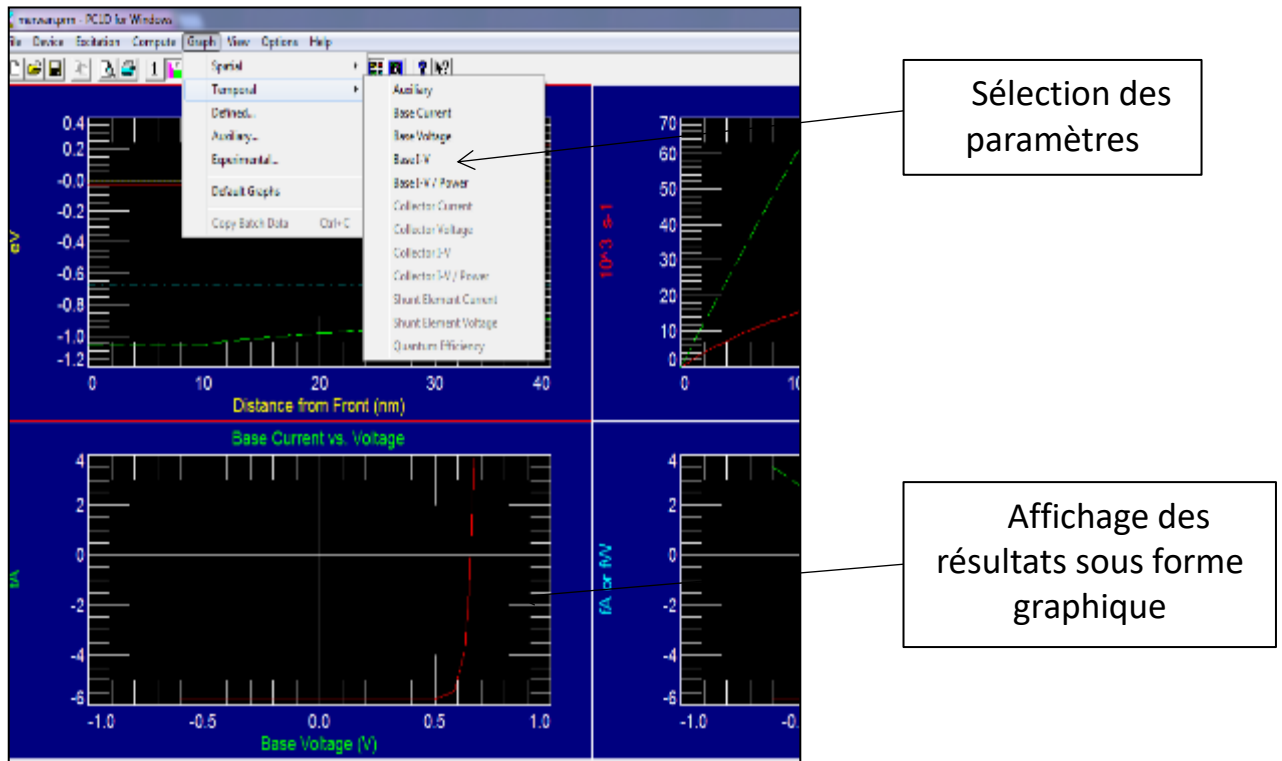


Figure 28 Sélection des paramètres et affichage des résultats

#### 4- Protocole de simulation :

Le protocole de simulation d'une cellule par logiciel Pc1D est comme suit :

- Etape 1 : modifier les paramètres de région, de dispositif, d'excitation selon la configuration de la cellule choisie.
- Etape 2 : exécuter la simulation « Run » pour afficher les résultats.
- Etape 3 : afin de copier les résultats sous forme de tableau, sélectionner les grandeurs concernées et appuyer sur copy data.

---

## Annexe C : Publications et communication scientifiques :

---

### Communications Scientifiques :

- **H.MAMMAR**, A.BENMANSOUR, M.BOUZAKI, Improvement of the Photovoltaic Conversion Efficiency Using Nanostructuring in Intermediate-Band Photovoltaic Solar Cells. North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic, U.A.B.T Tlemcen, IEEE, DOI10.1109/NAWDMPV.2014.6997594, P1-7, 2014.
- M.BOUZAKI, B.BENYOUCEF, T.BENOUAZ, A.SOFI, **H.MAMMAR**, A.BENHAMOU, The effects of the ambient temperature and the defect density on the performance solar cell (HIT), North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic, U.A.B.T Tlemcen, 2014.
- **H.MAMMAR**, R.MERDACI, Dimensionnement et optimisation d'un dispositif de protection cathodique par courant imposé alimenté par une énergie solaire photovoltaïque : cas de la région de Hassi Messaoud, 11ème journée Scientifiques et Techniques JST11 : Sonatrach, Oran, Avril 2018.
- **H.MAMMAR**, R.MERDACI, Délimitation des zones de sécurité aux alentours des pipelines traversant la ville de HASSI MESSAOUD. 11ème journée Scientifiques et Techniques JST11 : Sonatrach, Oran, Avril 2018.

### Publications scientifiques :

- **H.MAMMAR**, A.BENMANSOUR, F.KERROUMI, Adjustment of the Band Gap energy according to nanosemiconductors sizes for some Cubic Semiconductors of IV, III-V and II-VI Groups, International journal of surface science and semiconductors JSST, Volume 34, Issue 1-2, June 2018. DOI: <https://doi.org/10.18311/jsst/2018/16433>
- M.BOUZAKI, B.BENYOUCEF, A.SOUFI, **H.MAMMAR** and M.CHADEL, Modeling the Performance of a Photovoltaic Cell based on Crystalline Silicon, 10.5120/16948-4851, International Journal of Computer Applications, volume 96-number 25, 2014

## Résumé

L'objectif de la présente thèse est d'étudier l'effet de la nanostructuration sur les performances électriques des cellules photovoltaïques inorganiques de troisième génération et en particulier les cellules multijonctions tout silicium, matériau semi-conducteur abandonnant et non toxique. Ces cellules ont l'avantage d'avoir des rendements très élevés à faible coût. Pour parvenir à notre objectif, nous avons modélisé et optimisé, dans le cas idéal, le choix de matériau semiconducteur absorbant et son niveau de confinement quantique pour plusieurs types de cellules solaires photovoltaïques inorganiques à base de nanostructures. Ensuite, nous avons simulé les paramètres physiques et électriques, dans le cas réel, des cellules photovoltaïques à multijonctions tout silicium et optimisé, par la suite, leurs performances électriques. Nous avons trouvé en conséquence un rendement de l'ordre de 32,56%.

**Mots Clés :** Cellules Solaires Photovoltaïques de troisième génération, Cellule solaire à multijonctions tout silicium, Nanostructuration, Boîtes quantiques, Confinement quantique, Effective mass approximation, Rendement électrique, Modélisation et Simulation, Matlab.

## ABSTRACT

The purpose of this thesis is to study the effect of the nanostructuring on electrical performance of the third generation inorganic solar cells, in particular all silicon multi-junction solar cells, an abandoned and nontoxic semi-conductor material. To achieve our objective, we have modeled and optimized, in the ideal case the choice of the semiconducting material and the level of its quantum confinement for several inorganic photovoltaic solar cells based on nanostructuring. Then, we have simulated the physical and the electrical parameters, in real case, of all silicon multijunctions solar cells and subsequently optimized their electrical performances. Consequently, we have enhanced the solar cell efficiency at 32,56%.

**Keywords:** Third generation photovoltaic solar cells, all silicon multi-junctions solar cells, nanostructuring, quantum confinement, quantum dots, effective mass approximation, electrical efficiency, modeling and simulation, Matlab.

## ملخص

يتمحور موضوع الأطروحة حول دراسة تأثير البنى النانومترية على الفعالية الكهربائية للخلايا الكهروضوئية الغير عضوية من الجيل الثالث، ونحصر بالذكر الخلايا المتعددة الوصلات المبنية على السيليكون، مادة نصف ناقلة جد متوفرة وغير سامة. لكي نتوصل الى هدفنا قمنا في بادئ الامر، بالنمذجة والتحسين في الحالة المثالية، فيما يخص اختيار المواد النصف الناقلة ومستوى الاحتواء الكمي بالنسبة لعدة فئات من الخلايا الشمسية الكهروضوئية واللاعضوية ذات البنى النانومترية ثم انتقلنا في خطواتنا الثانية الى تمثيل المعايير الفيزيائية والكهربائية، في الحالة الحقيقية، للخلايا الكهروضوئية متعددة الوصلات المبنية على السيليكون، وقمنا ايضا بتحسين فعاليتها الكهربائية. وفي الأخير، تمكنا من تحسين المردود الكهربائي للخلية الى ما يقارب 32,56%.

**الكلمات المفتاحية:** الخلايا الشمسية الكهروضوئية ذات الجيل الثالث - الخلايا المتعددة الوصلات المبنية على السيليكون - البنى النانومترية - العلب الكمية - الاحتواء الكمي - نموذج الكتلة الفعلية، المردود الكهربائي - النمذجة والمحاكاة، ماتلاب .