



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen  
Faculté des Sciences  
Département de Physique  
Unité de Recherche Matériaux & Energies Renouvelables

# THESE DE DOCTORAT

En Physique Energétique et Matériaux

Présentée par

**ZIANI Zakarya**

## THEME

**Etude des Propriétés Physiques et Optiques des Couches Minces et des  
Nanomatériaux pour les Matériaux IV-IV.  
Application aux Cellules Solaires de Troisième Génération**

Soutenue en .....

Devant le jury composé de :

<b>Président</b>	Mr. N.E.D CHABANE SARI	Professeur	Université de Tlemcen
<b>Directeur de thèse</b>	Mr. A. BENMANSOUR	Professeur	Université de Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Mr. A. KADOUN	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès
	Mr. M. TIOURSI	Professeur	USTO – M.Boudiaf d'Oran
	Mr. K. GHAFfour	Professeur	Université de Tlemcen
	Mr. M. BEGHADAD	Maître de Conférences A	Université de Mostaganem

**Année Universitaire 2012–2013**

*A Mes parents*  
*Toute la famille Ziani*  
*Tous (tes) ceux (celles) qui me sont*  
*chers (es)*

# Remerciements

*Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur Mr BENYOUCEF B. directeur de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies renouvelables pour m'avoir accueillie au sein de l'Unité, pendant ces années de travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr Abdelhalim. BENMANSOUR Professeur à l'Université de Tlemcen, qui par ses enseignements et ses conseils m'a été un guide précieux dans l'aboutissement de mes travaux de recherche de thèse de Doctorat et dans l'élaboration de ce modeste manuscrit, et pour la manière dont il a encadré mes travaux, avec bonne humeur, rigueur scientifique et enthousiasme. J'ai eu beaucoup de chance de travailler avec lui. Je lui suis sincèrement reconnaissant pour son soutien constant et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Sa disponibilité, sa modestie et ses compétences m'ont été très précieuses.*

*Je remercie très chaleureusement M<sup>r</sup> Nasr Eddine CHABANE SARI Professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Mes remerciements les plus élogieux à :*

*Mr Abdedaiem KADOUN, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbès,*

*Mr Mustapha TIOURSI, Professeur à l'USTO Oran,*

*Mr Mohammed BEGHADAD, Maître e Conférences « A » à L'Université de Mostaganen*

*Mr Kheir Eddine GHAF FOUR, Professeur à l'université de Tlemcen,*

*Je tiens à remercier, par ailleurs tous ceux et celles qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à présenter mes chaleureux remerciements à M<sup>me</sup> Nassera GHELLAI, Professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a beaucoup aidé dans mes travaux de recherche.*

*Enfin, je tiens à remercier tous mes enseignants du primaire à l'Universitaire, en passant par le moyen et le secondaire qui m'ont donné l'éducation et les enseignements adéquats pour aboutir au Doctorat.*

*Aussi, je tiens à remercier tous les enseignants du centre Universitaire de Naâma principalement le directeur du centre Mr K. Bouchrit*

*Merci pour tout ce que vous avez fait et tout ce que vous faites chers professeurs.*

# Sommaire

---

---

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b>	1
------------------------------	---

## Chapitre I Les Cellules Photovoltaïques - Etude Bibliographique -

<b>I.1. Introduction.</b>	5
<b>I.2. La conversion photovoltaïque.</b>	6
2.1. Principe de la conversion Photoélectrique.	6
2.2. Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.	11
<b>I.3. Les différentes filières photovoltaïques.</b>	14
3.1. La filière à base de Silicium Cristallin.	14
3.2. Les cellules multi-jonctions à haut rendement.	18
3.3. Nouvelles technologies photovoltaïques.	21
3.4. Technologie couche-mince.	24
3.4.1. Introduction.	24
3.4.2. Silicium couche-mince.	24
3.4. 3. Les filières non silicium.	29
3.4.4. Les multi-jonctions en couche mince.	32
<b>1.4 Conclusion</b>	34

## Chapitre II Les nanomatériaux et les nanotechnologies - Etude Bibliographique -

<b>II.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies</b>	39
<b>II.2 Intérêt des nanofils :</b>	43
II.2.1 Intérêt des nanofils pour la thermoélectricité :	43
II.2.2 Intérêt des nano fils de Si/SiGe en thermoélectricité :	49
II.2.3 Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque :	54
II.2.4 Intérêt des nanofils pour l'électronique :	56
<b>II.3 La croissance des nanofils</b>	61
II.3.1 Types de nanofils	61
II.3.2 Les stratégies de croissance	62
II.3.2.1 Croissance de nanofils en solution	64
II.3.2.2 Croissance de nanofils en phase gazeuse	68
II.3.3 Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe	70
<b>II.4 Conclusion</b>	71

# Chapitre

## III

# Les Cellules Solaires de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> Génération

<b>III. 1 Introduction</b>	77
<b>III.2 Logiciel de simulation PC1D</b>	77
<b>III.3 Principe de la simulation numérique</b>	79
<b>III.4 Simulation des cellules solaires de première Génération</b>	79
<b>III.5 Simulation des cellules solaires de deuxième Génération</b>	82
III.5.1 structures et paramètres	82
III.5.2 Résultats de Simulation:	84
III.5.2.1 Cas d'une cellule solaire de type Si/Si/Si	84
III.5.2.2 Cas d'une cellule solaire de type Si/Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> /Si	90
III.5.2.3 Cas d'une cellule solaire de type Si <sub>0.71</sub> Ge <sub>0.29</sub> /Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> /Si	92
III.5.2.4 Cas d'une cellule solaire avec la structure suivante Si <sub>0.70</sub> Ge <sub>0.29</sub> /Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> /Ge <sub>100</sub>	
<b>III.4 Conclusion</b>	102

## IV

# Les Cellules Solaires de 3<sup>ème</sup> Génération

<b>IV-1. Introduction</b>	106
<b>IV-2. Simulation numérique sous SILVACO-ATLAS</b>	107
IV-2-1. Structure à simuler	107
IV-2-2. Paramètre de la structure simulée	107
<b>IV-3. Présentation du package des programmes SILVACO</b>	107
IV-3-1. Les outils de simulation	111
IV-3-2. Les outils interactifs	112
<b>IV-4. Présentation d'ATLAS</b>	113
IV-4-1. Entrées et sorties d'ATLAS	113
IV-4-2. Commandes dans un programme ATLAS	114
<b>IV-5. Résultats de la simulation</b>	117
IV-5-1. Longueur des nanofils	117
IV-5-1-2. Influence de la longueur des nanofils	118
IV-5-2. Influence du dopage	121
IV-5-2-1. Dopage du substrat	121
IV-5-2-2. Dopage de l'émetteur	122
IV-5-3. Rendement quantique externe	124
IV-5-3-1. Etude de la vitesse de recombinaison	124
IV-5-3-2. Influence du type du substrat sur la vitesse de recombinaison	126
IV-5-3-3. Influence des couches SiO <sub>2</sub> SiN	127
IV-5-3-4. Utilisation d'une double couche	128
<b>IV-6. Croissance des nanofils Si / SiGe</b>	130
IV-6-1. Comparaison des deux structures nanofils Si/Si et Si/SiGe	131
IV-6-2. Le rendement quantique des cellules SiGe	133
IV-6-3. Le rendement électriques des cellules	134
<b>Conclusion Générale</b>	137

# Liste des Figures

## Chapitre I

Figure I. 1	<i>Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention Am</i>	7
Figure I. 2.	<i>Spectres solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention Am.</i>	8
Figure I. 3.	<i>Schema de principe de la conversion photoélectrique</i>	9
Figure I. 4.	<i>Caracteristiques I(V) d'une cellule photovoltaïque soumise à différents éclairagements</i>	10
Figure I. 5.	<i>Schema électrique équivalent d'une cellule en silicium cristallin.</i>	12
Figure I. 6	<i>Caracteristique courant-tension I(V) d'une cellule en silicium multi-cristallin.</i>	13
Figure I. 7.	<i>Notion de facteur de forme FF pour une cellule photoélectrique.</i>	13
Figure I. 8.	<i>Schema électrique équivalent d'une cellule solaire en silicium sous environnement PSIM.</i>	14
Figure I. 9.	<i>Schema de principe d'une cellule à base de silicium cristallin.</i>	15
Figure I. 10.	<i>Exemple de chaîne de production de cellules photovoltaïques en silicium.</i>	16
Figure I. 11.	<i>Evolution de la taille des cellules silicium photovoltaïques ces dernières années.</i>	17
Figure I. 12.	<i>Principe de la cellule à heterojonction.</i>	19
Figure I. 13.	<i>Schema de principe d'un concentrateur photovoltaïque.</i>	21
Figure I. 14.	<i>Schema de principe d'une cellule organique.</i>	22
Figure I. 15.	<i>Cellule solaire tout organique sur substrat souple.</i>	23
Figure I. 16.	<i>Procede technologique de depot chimique nomme PECVD.</i>	25
Figure I. 17.	<i>Schema de principe d'une cellule à base a-si et c-si</i>	26
Figure I. 18.	<i>Schema simplifié d'un module a-si en couche mince</i>	27
Figure I. 19.	<i>Caracteristique courant-tension d'une cellule en silicium amorphe.</i>	28
Figure I. 20.	<i>Schema de principe d'une cellule à base de CIGS.</i>	30
Figure I. 21.	<i>Caracteristique courant-tension d'une cellule CIGS.</i>	31
Figure I. 22.	<i>Cellule tandem a-si/<math>\mu</math>c-si &amp; spectre solaire et spectres d'absorption.</i>	32
Figure I. 23.	<i>Caracteristique courant-tension d'une cellule tandem a-si/<math>\mu</math>c-si.</i>	33

## Chapitre II

Figure II. 1. Principaux nano-objets 1d : les nanofils, les nanotubes, les nano batonnets et les nanorubans.	42
Figure II. 2. Schema de l'effet seebeck.	45
Figure II. 3. A) Jonction N-P Fonctionnant En Generateur Electrique,	47
Figure II. 4. Evolution théorique et expérimentale de ZT.	48
Figure II. 5. Evolution de la conductivite thermique en fonction de la temperature.	52
Figure II. 6. Image meb du dispositif de mesures thermoelectriques d'un fil reporte entre deux electrodes.	53
Figure II. 7. Dispositif photovoltaïque a base d'un nanofil coaxial P-I-N. Schema	56
Figure II. 8. Configurations electroniques discrettes illustrees schematiquement dans les nano cristaux, les nanofils, les couches minces et elargissement des ecarts de bande.	58
Figure II. 9. (A-b) schema d'interconnexions paralleles de nanofils de si sans tri.	60
Figure II. 10. Diagramme illustrant le procede de fabrication du tft a nanofils.	61
Figure II. 11. Schema de quatre strategies de croissance qui ont ete demontrees experimentalement.	63
Figure II. 12. Schema du mecanisme sls de croissance de nanofils, qui a de nombreuses similitudes avec vls	64
Figure II. 13 Schema De La Formation De Nanofils A Partir De Molecules De Surfactant.	66
Figure II. 14. Schema et image met d'une membrane d'alumine nanoporeuse	67
Figure II. 15 (A) Schema Du Montage Experimental.	70

## Chapitre III

Figure III. 1. Logiciel PCID en cours d'exécution	78
Figure III. 2. Caractéristiques $I=f(V)$ pour np, n+p et n+pp+.	81
Figure III. 3. Réponses spectrales pour np, n+p et n+pp+.	81
Figure III. 4. Structure N°1	84
Figure III. 5. Structure N°2	84
Figure III. 6. Structure N°3	84
Figure III. 7. Structure N°4	84
Figure III. 8. Schématisation de la cellule solaire de référence, de type Si/Si/Si	84

Figure III. 9. La caractéristique $I=f(V)$ pour le cas d'une cellule	85
Figure III. 10. La variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde	86
Figure III. 11. La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de l'émetteur	87
Figure III. 12. L'influence de l'épaisseur de la cellule solaire sur le rendement	88
Figure III. 13. Variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de l'épaisseur $e$ de l'émetteur	89
Figure III. 14. Schématisation de la cellule solaire de référence, de type SI/SI/SI	90
Figure III. 15. La variation du rendement électrique en fonction du coefficient $x$	90
Figure III. 16. La variation de du rendement quantique en fonction du coefficient $x$	91
Figure III. 17. Schématisation de la cellule solaire d'étude, de type $Si_{0.71}Ge_{0.29}/Si_{1-x}Ge_x/Si$	92
Figure III. 18. La caractéristique $I=f(V)$ , pour le cas d'une cellule solaire a de sige ou $x=0$	93
Figure III. 19. La caractéristique $I=f(V)$ , cas d'une cellule solaire a sige ou $x=0.06$	93
Figure III. 20. La caractéristique $I=f(V)$ pour le cas d'une cellule solaire	94
Figure III. 21. La variation du rendement en fonction du coefficient stœchiométrique $x$	95
Figure III. 23. Variation de la tension du circuit ouvert en fonction coefficient $x$	96
Figure III. 24. Variation du rendement en fonction de l'épaisseur du substrat	97
Figure III. 25. La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de la base	98
Figure III. 26. La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de l'émetteur	99
Figure III. 27. La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de l'émetteur	99
Figure III. 28. La variation de la largeur de la bande interdite en fonction du coefficient $x$	100
Figure III. 29. Schematisation de la Cellule Solaire d'étude, de Type $Si_{0.71}Ge_{0.29}/Si_{1-x}Ge_x/GE$	100
Figure III. 30. La variation de du rendement électrique en fonction du coefficient $x$ .	101
Figure III. 31. La Variation De Du Rendement Quantique En Fonction Du Coefficient $X$	101

## Chapitre IV

Figure IV- 1 structure de la cellule de reference simulee sous silvaco/atlas	109
Figure IV- 2. Organigramme de la structure VWF	110
Figure IV- 3. Entrees et sorties d'atlas	112
Figure IV- 4. Les commandes fondamentales dans un programme atlas	113

Figure IV- 5. Evolution du rendement de la cellule en fonction les longueurs nanofils pour différentes distances entre l'émetteur et la base.	115
Figure IV- 6 evolution du courant de court-circuit (a), de la tension de circuit ouvert (b) et du rendement de la cellule (c) en fonction du rapport aux longueurs nanofils pour différentes longueurs d'ondes	117
Figure IV- 7. Resultats de simulation pour la structure irc avec différentes longueurs de diffusions.	120
Figure IV- 8. Evolution de la caractéristique i-v en fonction de la longueur de diffusion	124
Figure IV-9. Evolution du rendement de la cellule en fonction du dopage du substrat pour la cellule de référence deux diamètres et des longueurs nanofils différentes.	125
Figure IV- 10. Evolution du courant de court-circuit (a), le rendement de la cellule (b) en fonction du dopage de l'émetteur pour la cellule de référence et pour deux diamètres et des longueurs nanofils différentes	127
Figure IV- 11. Rendement quantique externe de la structure nanofils si	128
Figure IV- 12. Evolution du courant de court-circuit (a), de la tension de circuit ouvert (b) et du rendement de la cellule (c) la vitesse de recombinaison pour différentes longueurs d'ondes	128
Figure IV- 13. Comparaison du rendement de conversion de la cellule en fonction de la vitesse de recombinaison en	129
Figure IV- 14. L'influence de couche SiN SiO <sub>2</sub> sur le rendement des cellules nanofils du si	131
Figure IV- 15 technique de croissance nanofils Si et SiGe	132
Figure IV- 16. Evolution du rendement de la cellule en fonction deux diamètres et des longueurs nanofils pour les deux structures.	132
Figure IV- 17. Rendement quantique du nanofils SiGe	133
Figure IV- 18. Rendement électrique des différent structure	134

## Liste des Tableaux

<i>Tableau 1-1 Performance de la filière Silicium simple jonction</i>	28
<i>Tableau III.1 : Paramètres de la structure utilisée</i>	80
<i>Tableau III.2 : Résultats de simulations</i>	80
<i>Tableau III .3 : Tableau des paramètres utilisés dans la simulation</i>	84
<i>Tableau IV- 1. : Paramètres de la structure</i>	109
<i>Tableau IV- 2 Paramètres de Croissances</i>	130
<i>Tableau IV- 3Variation du rendement des trois structures nanofils pour deux épaisseurs du substrat</i>	134

# Introduction Générale

# Introduction générale

L'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel des pays développés débouche sur une croissance exponentielle des besoins énergétiques. A l'échelle mondiale, la production actuelle en énergie est essentiellement basée sur des ressources fossiles ou "non renouvelables" (le pétrole, le gaz naturel, le charbon ou encore l'uranium). Une fois ces ressources épuisées, l'homme sera condamné à trouver d'autres alternatives pour produire cette énergie dont il s'est rendu entièrement dépendant. En plus de leur caractère épuisable, les ressources non renouvelables ont des effets nuisibles sur notre environnement et notre planète : émanations de CO<sub>2</sub>, réchauffement climatique, pollutions radioactives, catastrophes nucléaires, etc.

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergies renouvelables: l'énergie hydroélectrique, l'énergie géothermique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie photovoltaïque. Ces sources d'énergies proviennent directement ou indirectement du Soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera. Les études indiquent également que l'utilisation de seulement 0,1 % de d'énergie solaire incidente sur la surface de la terre est suffisante pour satisfaire la demande actuelle de l'énergie dans le monde entier. Le dispositif qui se base sur cette technologie de production de puissance se nomme cellule photovoltaïque ou pile solaire.

Aujourd'hui, les cellules photovoltaïques standards, mises sur le marché, ont un rendement électrique qui avoisine les 17%. Ceci en considérant que l'énergie de la lumière du soleil est convertie totalement en électricité.

Nous distinguons trois classes de cellules solaires, les cellules de première, deuxième et troisième génération. Celles-ci diffèrent les unes par rapport aux autres par :

- leur coût de production,
- leurs dimensions,
- leur rendement électrique et quantique,
- leur structure.

Les cellules de première génération sont composées de cristaux simples de silice et sont très chères à produire. Alors que la production de cellules de deuxième génération nécessite un coût plus faible, mais restent limitée dans la miniaturisation par les lois de Moore.

Les cellules solaires de troisième génération possèdent le meilleur rendement de conversion (environ 40%) et la miniaturisation optimale. Cette dernière a été résolue par l'introduction des nanofils, des nanostructures et des nanomatériaux dans les matrices photovoltaïques. Les propriétés remarquables des nanostructures leur permettront d'être les éléments de choix des systèmes photovoltaïques pour la levée des verrous technologiques.

L'élaboration et la détermination des propriétés des nanomatériaux son encore à l'étude. En effet, il s'agit d'objets découverts récemment. Les nanotubes de carbone ont été synthétisés pour la première fois par Iijima en 1991. De plus, l'observation et la manipulation de ces objets ne sont pas aisées et nécessitent l'utilisation d'appareils d'analyse et de caractérisation de haute technologie comme le microscope électronique à balayage, le SIMS, la PL, etc.

Parmi les nanomatériaux développés et réalisés par les laboratoires de recherche et les industriels, les nanofils de Si et de Si/SiGe sont parmi les plus avantageux pour la seule et bonne raison de la disponibilité du silicium, sa non toxicité et son faible coût. Ce sont des matériaux réalisés par des procédés technologiques sophistiqués du Silicium. De ce fait, ils sont facilement intégrables dans le monde de l'industrie et de la recherche.

En raison des avantages des nanofils au silicium (Si et Si/Ge) et de leurs différentes applications possibles dans le domaine optoélectronique et photovoltaïque, beaucoup de laboratoires de recherche de par le monde se lancent dans ce domaine d'avenir. La stratégie énergétique récente de notre pays étant l'intégration des énergies renouvelables, a poussé notre unité de recherche (URMER), à développer cette thématique ; d'où l'objet de nos travaux de thèse de doctorat.

Notre travail s'inscrit dans le cadre du Projet National de Recherche (PNR) dans le domaine photovoltaïque 10/u13/206 dirigé par Mr BENMANSOUR Abdelhalim mon directeur de Thèse.

Dans le premiers chapitre un rappel général détaillé sur les cellules photovoltaïques et leurs classifications (avantages, rendement, coût, etc.) a été développé.

Dans le deuxième chapitre il a été étudié les nanomatériaux unidimensionnels (nanofils, nanoparticules et nanostructures). Il a aussi été étudié l'introduction de ces nanomatériaux et leurs avantages et inconvénients dans différentes applications (thermoélectricité, photovoltaïque et optoélectronique.).

L'étude théorique et technologique, de la croissance des couches minces (Si et Si/Ge), abordée dans le troisième chapitre représente le cœur de notre travail de recherche. Les notions de base de la simulation des couches graduelles de Si et de Si/SiGe, ainsi que le mécanisme de réalisation ont été développées dans celui-ci. Par ailleurs, vu l'importance des couche SiGe dans le processus quantique du gap et la génération électron trous, celui-ci a été décrit en détail.

Le quatrième chapitre, représente les résultats et les interprétations de nos simulations effectuées sur les structures de troisième génération à base des nanofils de Si et Si/Ge sous environnement Silvaco (Licence 2011 de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables URMER SILVACO®). Afin d'optimiser les rendements quantiques et électrique il a été procédé aux variations des paramètres physiques (dopage, concentration électronique, champ électrique, etc.) et dimensionnels (épaisseurs des différentes structures) pour un échantillon de  $1\text{cm}^2$ . Des mesures systématiques des diamètres et de la vitesse de croissance et le rendement de conversion des différentes structures proposées ont été effectuées par simulation.



# Chapitre I

## Les Cellules Photovoltaïques

Etude bibliographique

### Sommaire

---

<b>I.1. Introduction.</b>	5
<b>I.2. La conversion photovoltaïque.</b>	6
I.2.1. Principe de la conversion Photoélectrique.	6
I.2.2. Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.	11
<b>I.3. Les différentes filières photovoltaïques.</b>	14
I.3.1. La filière à base de Silicium Cristallin.	14
I.3.2. Les cellules multi-jonctions à haut rendement.	18
I.3.3. Nouvelles technologies photovoltaïques.	21
I.3.4. Technologie couche-mince.	24
I.3.4.1. Introduction.	24
I.3.4.2. Silicium couche-mince.	24
I.3.4. 3. Les filières non silicium.	29
I.3.4.4. Les multi-jonctions en couche mince.	32
<b>I.1.4 Conclusion</b>	34

---

## **I.1 Introduction.**

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, dans le contexte global d'amélioration des performances d'un système photovoltaïque (PV), nous allons commencer cette thèse par un bilan, par filière technologique, des principaux axes de développement des cellules photovoltaïques. Ceci nous permettrait de mieux appréhender les potentialités des technologies couramment utilisées, de comprendre les propriétés de conversion de chaque solution technologique et de recenser les limites de chacune d'entre elles. Nous proposons de partager cette vision globale des avancées technologiques avec le lecteur afin de pouvoir anticiper les besoins futurs et que chacun puisse avoir son propre avis sur le développement photovoltaïque du futur [22].

Nous rappelons brièvement le principe de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique reposant sur « l'effet photoélectrique » c'est-à-dire, la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons et trous) dans un matériau. Le domaine « Génie électrique » étant la spécialité abordée, nous nous sommes attachés à utiliser des modèles électriques simplifiés pour décrire le comportement des différentes cellules rencontrées tout au long de notre travail. La technologie photovoltaïque la plus utilisée depuis la création des premières cellules correspond à la filière silicium de type cristallin qui représente actuellement 90% de la production mondiale pour les applications terrestres. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'industrie photovoltaïque profite régulièrement du développement de l'industrie des semi-conducteurs à base de silicium, où les processus de fabrication sont totalement maîtrisés et qui est capable de fournir une matière première d'excellente qualité pour les panneaux solaires [22].

Les performances des cellules photovoltaïques (CP) pour les différentes qualités et présentation du silicium. Par la suite le principe de fabrication des cellules multi-jonctions à haut rendement dont le développement a été motivé en priorité par les applications spatiales, où les performances de la cellule priment sur le coût de fabrication. Nous présenterons ensuite une nouvelle génération de cellules solaires, qui utilise des matériaux organiques [22]. Ces nouveaux composés, en particulier les polymères, pourraient révolutionner le marché du photovoltaïque grâce à leur faible coût de fabrication et leur facilité d'utilisation (flexibilité, légèreté). La recherche dans ce domaine est extrêmement active depuis plusieurs années et les avancées sont rapides. Nous abordons enfin le large domaine des cellules photovoltaïques à

couches minces «Thin-Film» qui constitue ce que certains appellent les cellules de seconde génération car historiquement elles viennent après les cellules en silicium cristallin qui sont dites : de première génération. Leur principal atout vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques (première génération). Les cellules couches minces les plus développées utilisent comme matériau de base le silicium amorphe, le diSélénure de Cuivre Indium Galium (CIGS), le Tellurure de Cadmium CdTe). Ces cellules sont basées sur des multi-jonctions ce qui améliore les performances de cette filière [22].

Pour conclure cet état de l'art, nous introduirons les travaux engagés par notre équipe à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, qui s'inscrivent dans le cadre du Projet National de Recherche (PNR) et faisant partie intégrante de cette thèse. Ce projet a pour objectif de développer une nouvelle filière de cellules photovoltaïques tandem en couches minces de silicium, à partir de solutions de type tandem innovantes à électrodes intermédiaires et ayant leur propre système de conversion et d'optimisation associé au plus près de chaque type de matériau[22].

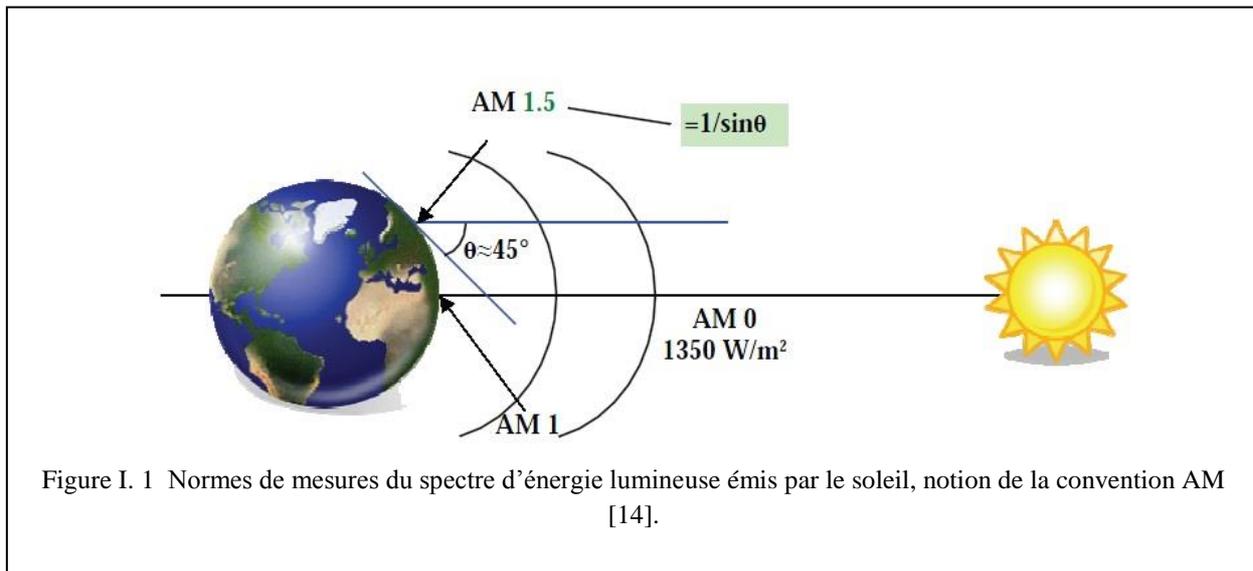
## **I.2. La conversion photovoltaïque.**

### **I.2.1. Principe de la conversion Photoélectrique.**

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ( $0.2\mu\text{m}$ ) à l'infrarouge lointain ( $2.5\mu\text{m}$ ). On utilise la notion AM (Air Mass) pour caractériser le spectre solaire en termes d'énergie émise [1,2]. L'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur une distance soleil-terre est de l'ordre de  $1350\text{W}/\text{m}^2$  (AM0) dans l'espace hors atmosphère terrestre (Figure 2-1). Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il subit une atténuation et une modification de son spectre, suite à des phénomènes d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et les poussières. Ainsi, la couche d'ozone absorbe une partie du spectre lumineux provenant du soleil, et en particulier une partie des ultraviolets dangereux pour la santé. Le rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol (à  $90^\circ$  d'inclinaison) atteint  $1000\text{W}/\text{m}^2$  du fait de l'absorption dans l'atmosphère (AM1). Cette valeur change en fonction de l'inclinaison des rayons lumineux par rapport au sol. Plus l'angle de pénétration  $\theta$  est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grande, d'où une perte d'énergie

conséquente. Par exemple, l'énergie directe transportée par le rayonnement solaire atteignant le sol avec un angle de  $48^\circ$  avoisine les  $833\text{W/m}^2$  (AM1.5).

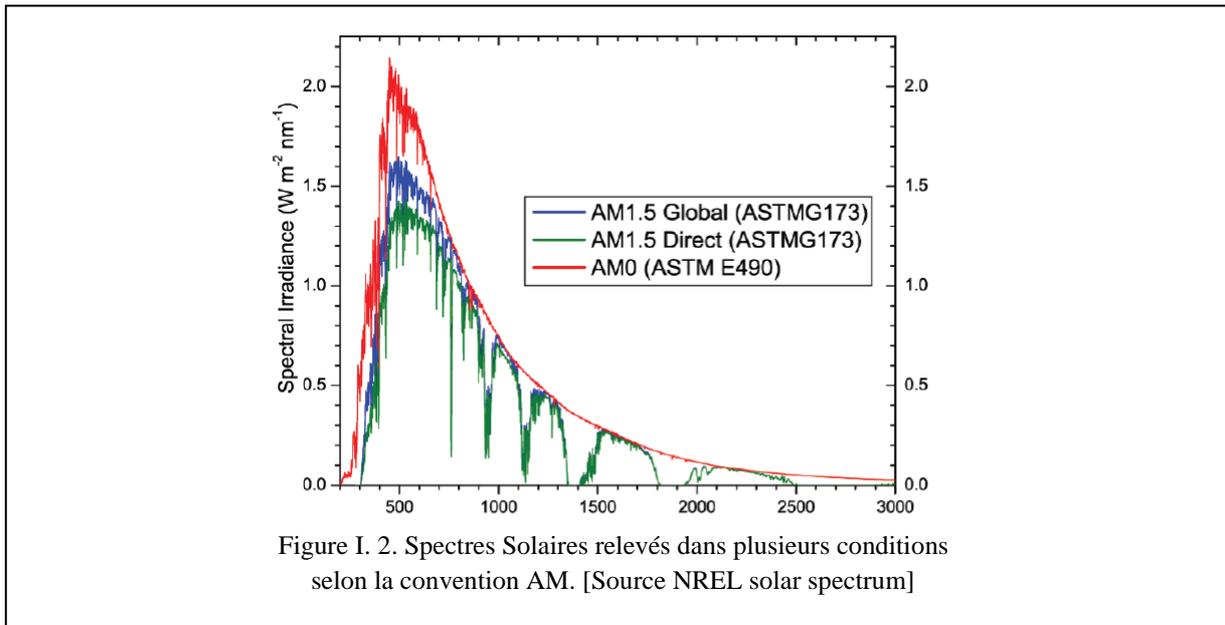
Pour connaître le rayonnement global reçu au sol, il faut ajouter à ce dernier le rayonnement diffus. Le rayonnement diffus concerne tout le rayonnement dont la trajectoire entre le soleil et le point d'observation n'est pas géométriquement rectiligne et qui est dispersé ou réfléchi par l'atmosphère ou bien le sol. En considérant ceci, on obtient une référence du spectre



Le scientifique français, Edmond Becquerel, fut le premier à découvrir en 1839 l'effet photoélectrique [3]. Il a trouvé que certains matériaux pouvaient produire une petite quantité de courant sous l'effet de la lumière. Par la suite, Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas seulement un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = h \cdot c / \lambda \quad (1.1)$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  sa longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein le prix Nobel en 1905.

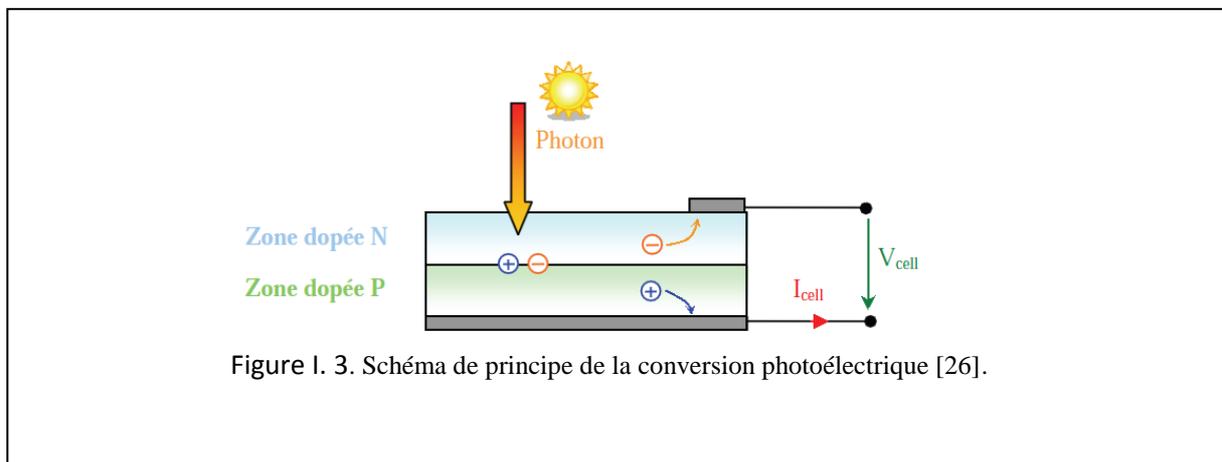


La conversion photovoltaïque aujourd'hui largement utilisée peut être simplement définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il cède une partie de son énergie par collision à un électron l'arrachant littéralement de la matière. Ce dernier étant précédemment à un niveau d'énergie inférieur où il était dans un état stable passe alors vers un niveau d'énergie supérieur, créant un déséquilibre électrique au sein de la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique [22].

Généralement, la paire électron-trou revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique. De même, toute l'énergie des photons n'arrivant pas à se transformer en électricité est absorbée par le matériau sous forme thermique. Le matériau constituant les capteurs photovoltaïques a alors sa température interne qui augmente proportionnellement à l'énergie solaire reçue. Le taux de conversion photon-électron est faible car un certain nombre de conditions doivent être réunies pour que ce phénomène se produise. L'effet thermique est donc prépondérant sur la plupart des capteurs détériorant ainsi les performances de ces derniers [4].

Même si le phénomène électrique est secondaire devant le phénomène thermique, récupérer tout ou une partie de l'énergie électrique est le premier objectif des capteurs photovoltaïques sous forme de cellules ou de générateurs [22]. Cela est possible grâce par exemple à des cellules solaires réalisées en associant un matériau semi-conducteur dopé N3 à un autre semi-

conducteur dopé P, Figure I-3. L'énergie produite par l'absorption d'un photon dans un matériau se traduit du point de vue électrique par la création d'une paire électron-trou. Cette réaction entraîne une différence de répartition des charges créant ainsi une différence de potentiel électrique : c'est l'effet photovoltaïque. Le fait d'avoir associé deux types de matériaux pour créer une jonction permet de pouvoir récupérer les charges avant que ces dernières ne se soient recombinaées dans le matériau qui redevient alors neutre. La présence de la jonction PN permet ainsi de maintenir une circulation de courant jusqu'à ses bornes. Le nombre de photons par unité de longueur d'onde est une donnée importante à connaître pour les applications photovoltaïques. Elle nous permet d'estimer l'énergie totale disponible. La longueur d'onde correspondant au maximum de photons est de l'ordre de 650-670nm.

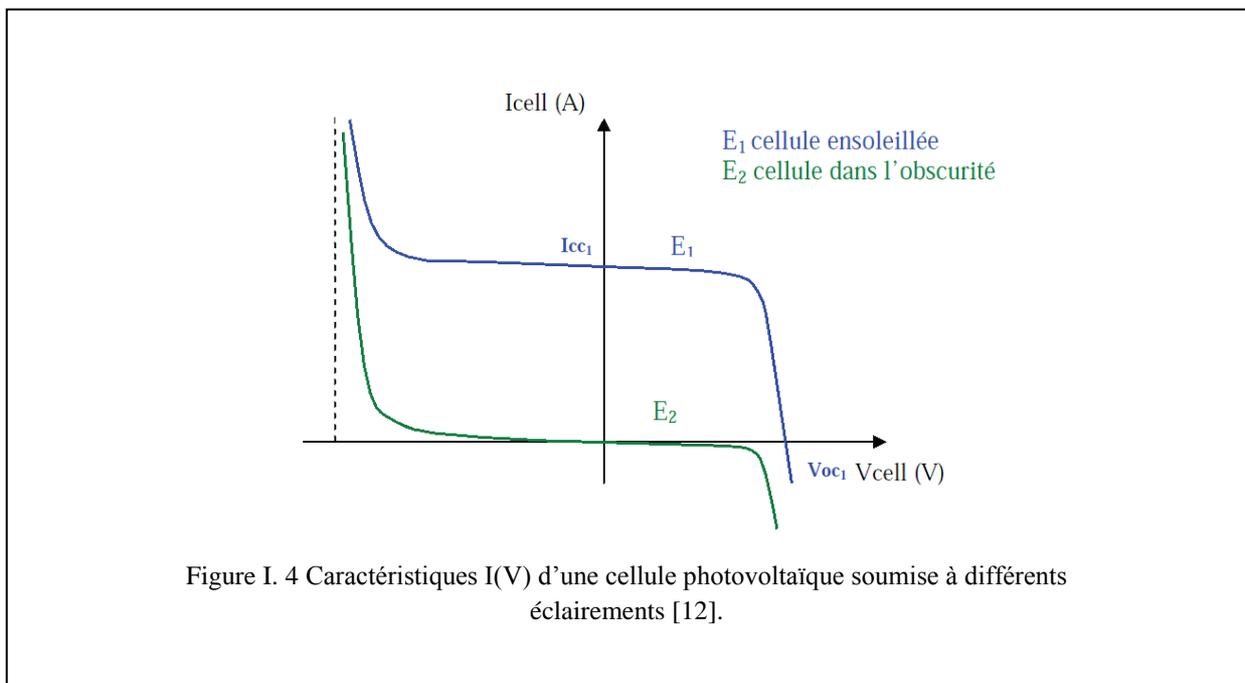


La plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau. Cependant, le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) diffère selon le matériau utilisé. En effet, chaque matériau possède son propre gap énergétique (bande d'énergie interdite). Tout photon possédant une énergie inférieure à ce gap et arrivant à la surface du matériau n'aura pas assez d'énergie pour arracher un électron au matériau, même s'il entre en collision avec celui-ci.

Le courant produit par un capteur photovoltaïque est donc beaucoup plus faible que la quantité de photons arrivant sur le matériau car plusieurs conditions doivent être réunies pour que réellement l'énergie d'un photon se traduise en courant (compatibilité du matériau avec les longueurs d'ondes du spectre solaire, énergie des photons à leur arrivée sur le matériau, probabilité de rencontre d'un photon avec un électron, incidence du rayonnement, épaisseur du matériau, ...). De plus, un autre compromis doit être pris en compte par le concepteur de capteurs photovoltaïques :

- Si le gap du matériau est grand, peu de photons auront assez d'énergie pour créer du courant mais aux bornes de la cellule, la tension en circuit ouvert sera grande et facilitera d'autant plus l'exploitation de l'énergie électrique.
- A l'inverse, un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais présente une tension plus faible à ses bornes.

Ainsi, le maximum théorique pour une simple jonction Si est d'environ 29%. La différence de potentiel présente aux bornes d'une jonction PN soumise à un éclairage est également mesurable entre les bornes de la cellule PV. Typiquement, la tension maximale d'une cellule (PN) est d'environ 0.5 à 0.8V. Elle peut être directement mesurée à ses bornes sans charge (circuit ouvert). Cette tension est nommée tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ). Lorsque les bornes d'une cellule sont court-circuitées, on peut mesurer le courant maximal produit par la cellule PV et on le nomme communément courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ). Ces valeurs peuvent changer fortement en fonction du matériau utilisé, de la température et de l'ensoleillement. La Figure I-4 représente les caractéristiques typiques mesurables  $I_{cell}=f(V_{cell})$  d'une jonction PN soumise à un flux lumineux constant et dans l'obscurité [6].



On parle souvent de rendement de conversion pour des cellules photovoltaïques, ce terme correspond à la capacité de la cellule à transformer l'énergie des photons qui la percutent.

Ces mesures sont aujourd'hui normalisées. Les cellules solaires sont donc testées par les constructeurs sous un spectre lumineux artificiel correspondant à un spectre solaire typique AM1.5 (soit à l'irradiance totale reçue sur le sol terrestre à une altitude de 0° avec un angle de 48°) sous une température fixe de 25°C. Pour simplifier, cette convention a permis de normaliser les rendements donnés dans les notices des capteurs afin de pouvoir les comparer. La puissance moyenne totale reçue lors des tests par les cellules assemblées en module PV est de 1000W/m<sup>2</sup> sous 25°C.

De nombreux scientifiques travaillent sur l'augmentation des rendements de conversion des cellules photovoltaïques. Actuellement, les panneaux commercialisés ont pour la plupart d'entre eux, un rendement d'environ 14%. Ceci peut se traduire par la production de 140W crêtes pour un module PV qui reçoit 1000W/m<sup>2</sup>. Les recherches sur les matériaux constituant les cellules sont en plein essor de même que celles sur l'optimisation de fabrication de cellules et de panneaux PV. Pour mieux situer nos travaux sur les systèmes de conversion juste à la sortie des cellules et des panneaux, il nous a semblé important de faire une synthèse des avancées actuelles accomplies sur la production de l'énergie PV. Les sections suivantes de ce chapitre exposent ainsi les avancés et les innovations majeures apportées aux matériaux photovoltaïques dans la course au rendement énergétique.

Auparavant, nous rappelons brièvement les modélisations électriques que nous utilisons et les principales définitions en vigueur.

### **I.2.2. Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.**

Lorsqu'une jonction PN réalisée à partir de matériaux sensibles à la lumière est éclairée, elle présente la particularité de pouvoir fonctionner en générateur d'énergie. Ce comportement en statique peut être décrit par l'équation électrique définissant le comportement d'une diode classique. Ainsi, le régime électrique statique d'une cellule photovoltaïque constituée d'une jonction PN en silicium peut être décrit par l'équation suivante [22] :

$$I_{Cell} = I_{CC} - I_{sat} \left[ \exp \left( \frac{V_{Cell} + (I_{Cell} \cdot R_{serie})}{nV_T} \right) - 1 \right] - \frac{V_{Cell} + (I_{Cell} \cdot R_{Serie})}{R_{Shunt}} \quad (1.2)$$

Où,  $V_T = \frac{k.T}{e}$  : le potentiel thermodynamique,

$I_{sat}$  : le courant de saturation de la jonction,

$k$  : la constante de Boltzman ( $1.381 \cdot 10^{-23}$  Joules/Kelvin),

$T$  : la température de la cellule en Kelvin,

$e$  : la charge d'un électron,

$n$  : le facteur de non idéalité de la jonction,

$I_{CELL}$  : le courant fourni par la cellule,

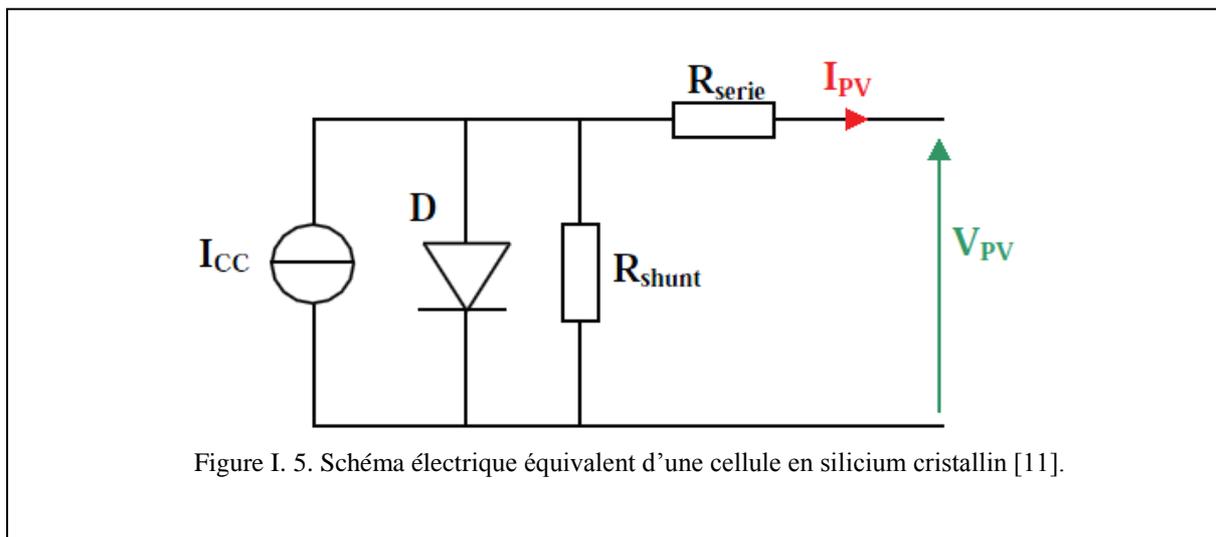
$V_{CELL}$  : la tension aux bornes de la cellule,

$I_{CC}$  : le courant produit par la cellule lorsqu'elle est mise en court-circuit,

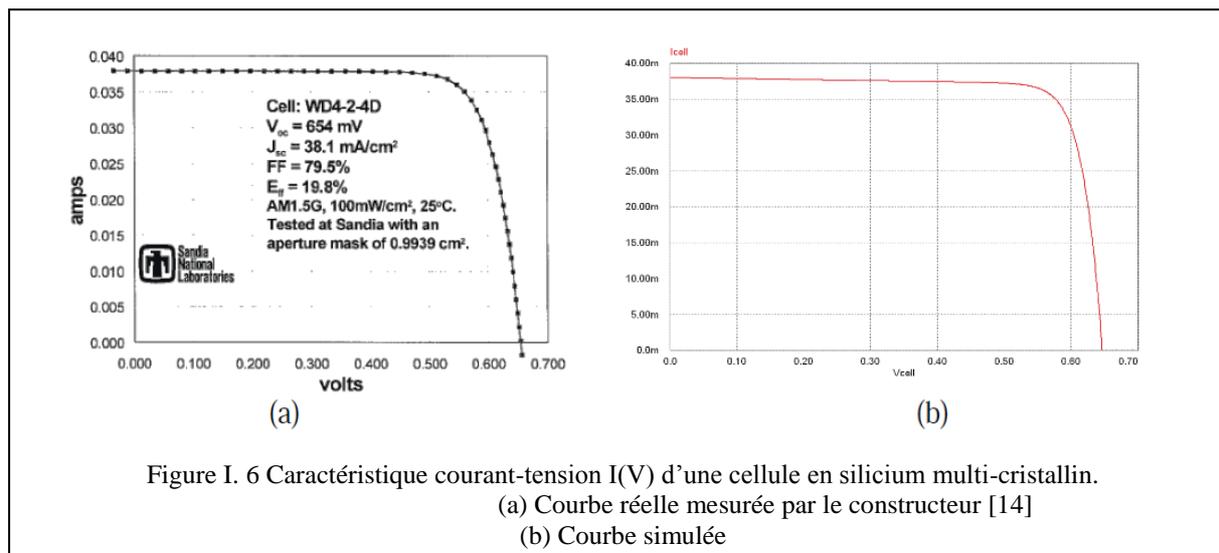
$R_{shunt}$  : la résistance modélisant les courants de fuites de la jonction,

$R_{serie}$  : la résistance série caractérisant les diverses résistances de contacts et de connexions.

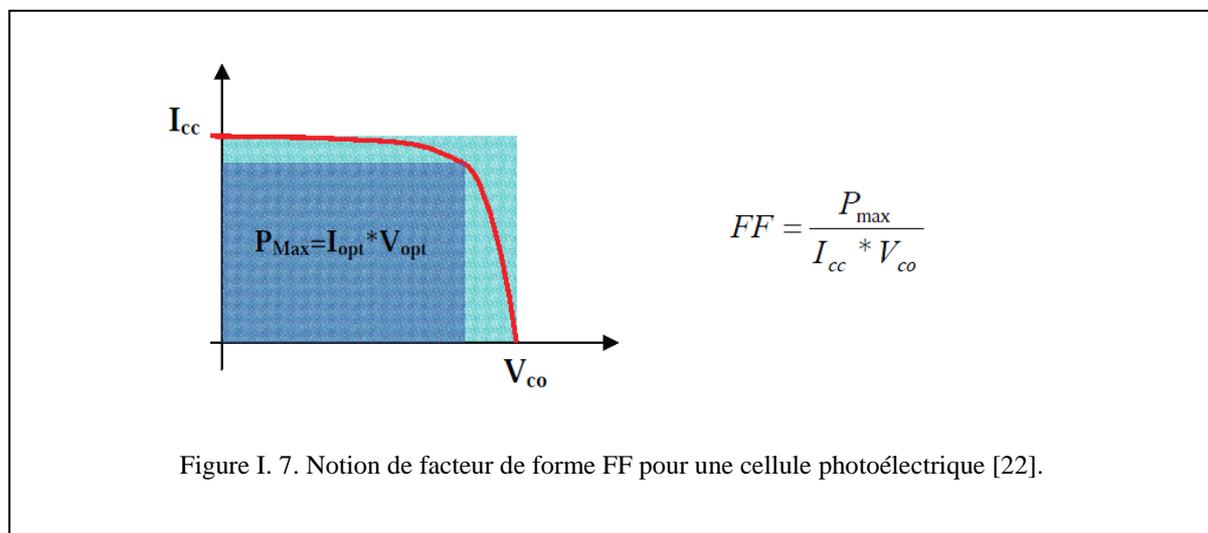
La Figure I-5 représente avec des composants électriques, le comportement électrique équivalent déduit de l'équation (2-2).



La courbe présentée en Figure I-6 (a) représente la caractéristique courant-tension normalisée notée  $I(V)$  d'une cellule solaire en silicium multi-cristallin ayant un rendement de 19.8%. La densité de courant délivrée par la cellule, ici notée  $J$ , est exprimée en ampère par unité de surface ( $A/cm^2$ ). La tension présente aux bornes de la cellule est exprimée en volt et ne dépend pas de la surface de la cellule. Le courant de court-circuit de la cellule est de  $38.1mA/cm^2$  (noté dans les notices des constructeurs  $I_{cc}$  ou alors  $I_{sc}$  pour la terminologie anglaise signifiant Short-Circuit Current) et la tension de circuit ouvert s'élève à  $654mV$  ( $V_{oc}$ , pour Open Circuit Voltage).

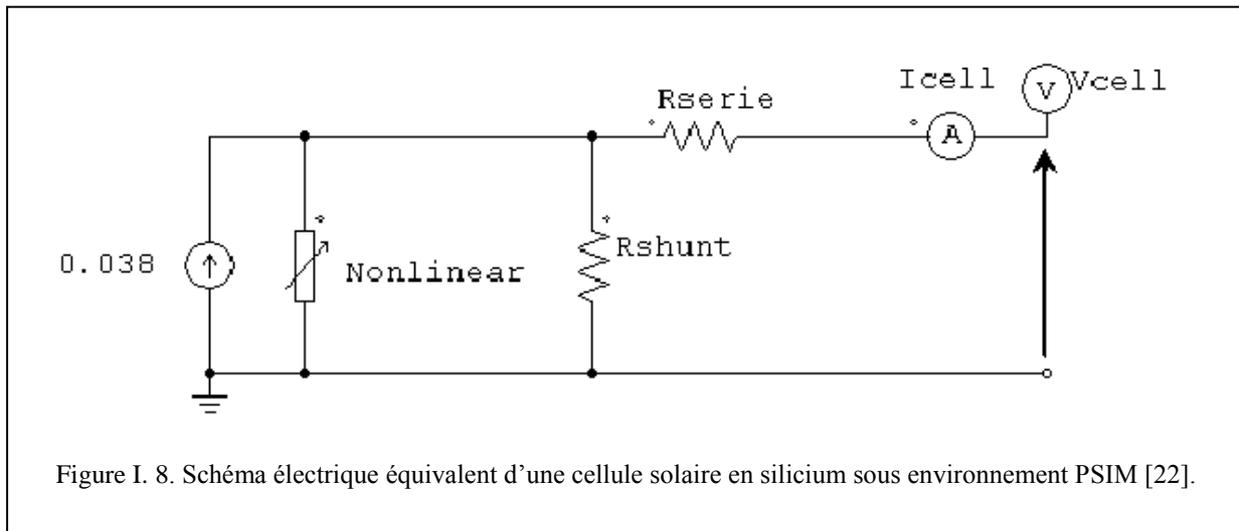


Un paramètre important est souvent utilisé à partir de la caractéristique I(V) pour qualifier la qualité d'une cellule ou d'un générateur PV : c'est le facteur de forme, en anglais full factor (FF). Il est illustré sur la Figure I-7. Ce coefficient représente le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule notée  $P_{max}$  et la puissance formée par le rectangle  $I_{cc} * V_{oc}$ . Plus la valeur de ce facteur sera grande, plus la puissance exploitable le sera également.



Le modèle électrique de la Figure I-5 est facilement adaptable à tout logiciel de type circuit. Nous l'avons utilisé pour modéliser par exemple la caractéristique d'une cellule en silicium multi-cristallin à l'aide du logiciel de simulation électrique PSIM. Nous retrouvons sur la Figure I-8, les éléments du schéma électrique équivalent présenté précédemment. La

résistance non-linéaire nous a servi à reproduire la caractéristique réelle d'une diode à jonction PN [22,23].

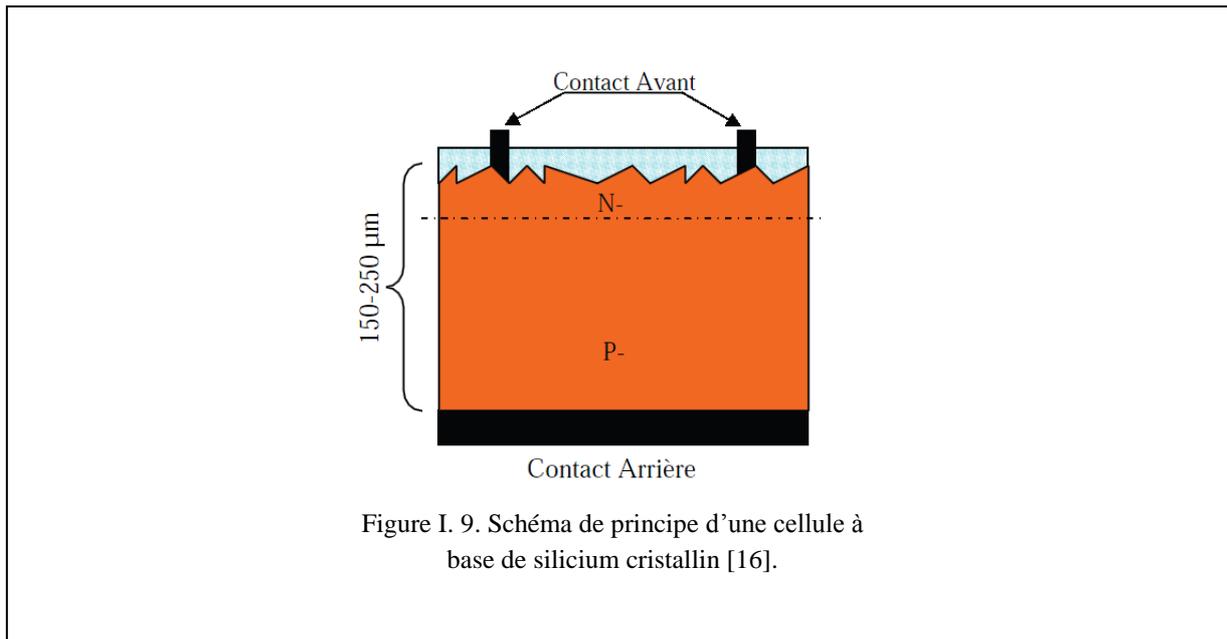


Grâce à ce montage simplifié, nous pouvons simuler les caractéristiques statiques d'une cellule photovoltaïque soumise à un ensoleillement et à une température constante donnés, quelle que soit sa technologie. Il suffit simplement de modifier les paramètres du modèle pour avoir les bonnes caractéristiques.

### I.3. Les différentes filières photovoltaïques.

#### I.3.1. La filière à base de Silicium Cristallin.

Les modules photovoltaïques à base de silicium cristallin dominent depuis toujours le marché avec plus de 90% des ventes. Les cellules à partir de plaquettes de silicium cristallisé (c-Si) se divisent en deux catégories distinctes ; celles à partir de silicium monocristallin (mc-Si) et celles à partir de silicium poly-cristallin (pc-Si). Le silicium monocristallin permet d'obtenir le rendement le plus élevé, avec près de 24.7% contre 19.8%. Ce rendement record a été obtenu sur une petite cellule en laboratoire [7, 8], mais il est plus cher que le silicium multi-cristallin.

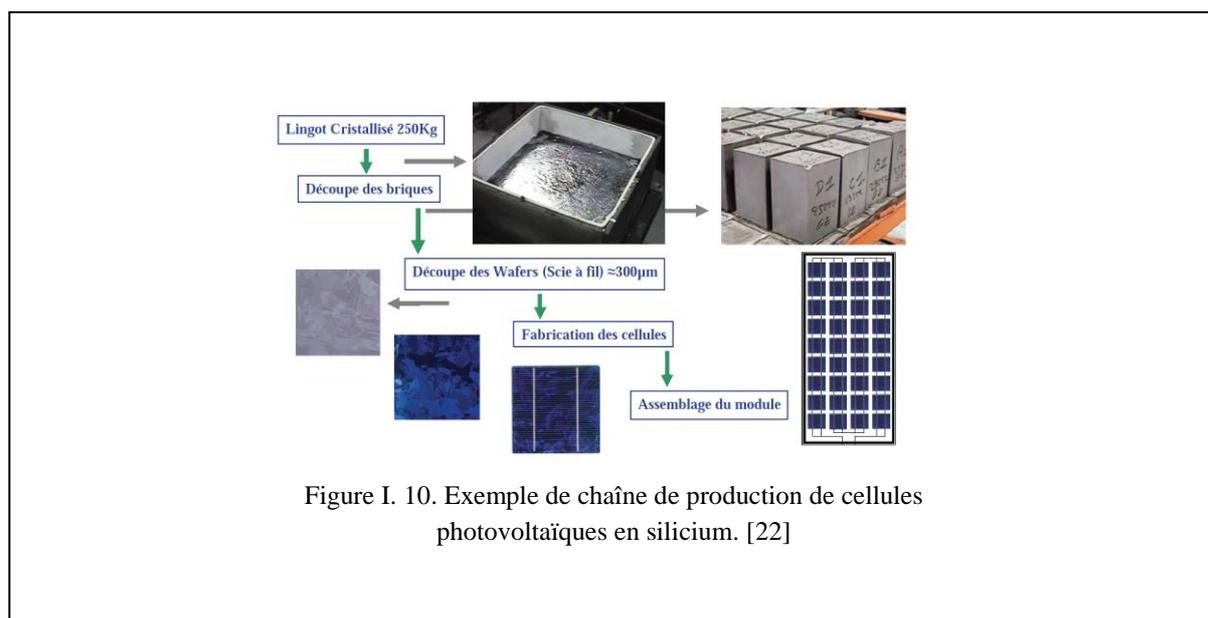


Les modules en silicium cristallin sont fabriqués industriellement. Toutes les étapes du processus de fabrication ne cessent de progresser régulièrement afin de viser le plus possible les rendements théoriques calculés tout en évitant d'augmenter le prix des modules.

La première étape consiste à fabriquer des lingots à base de silicium pur par différents processus de fusion et de cristallisation du silicium. Le matériau supérieur est le silicium monocristallin, typiquement produit par la méthode de Czochralski. Celle-ci consiste à introduire un germe préformé monocristallin dans le lingot de silicium en fusion [9]. Le silicium se solidifie sur ce germe et garde la même organisation cristalline que celui-ci. Le matériau inférieur est le silicium poly-cristallin, produit en lingots par le biais de différents procédés de fusion et de solidification du silicium. Sa cristallisation est assurée par un contrôle drastique de la température de solidification.

Au fur et à mesure, les dimensions des lingots ont évolué avec la technologie passant de 30kg à 100kg pour le monocristallin et de 150kg à 250kg pour le multi-cristallin. Des améliorations ont également été faites pour l'automatisation des processus et pour la gestion de la consommation d'énergie [10]. Un problème reste cependant persistant : il s'agit de la découpe des lingots en lamelles (wafers en anglais), qui entraîne une perte importante de matière. En effet, après la solidification, les lingots sont découpés en fine couche d'environ 300 $\mu$ m d'épaisseur grâce à un fil de diamant abrasif de 150 $\mu$ m de diamètre [11].

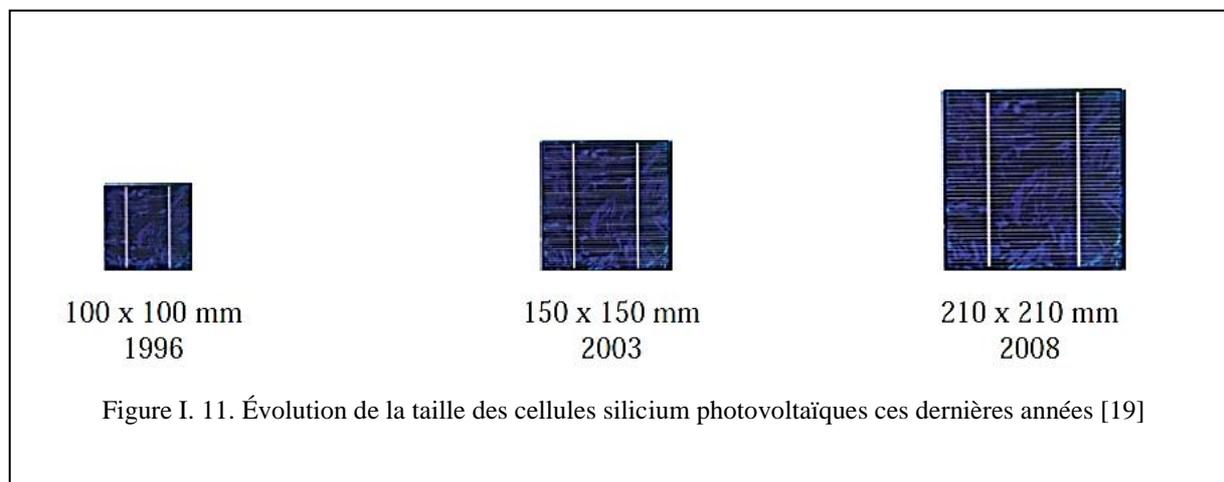
Actuellement, les wafers ont une taille de 125x125mm pour une épaisseur de 330 $\mu$ m. Obtenir des wafers plus fins est l'objectif principal, vient s'ajouter à cela le défi de réduire les pertes liées au sciage afin d'économiser le silicium. Les industriels du photovoltaïque développent des wafers de nouvelle génération de 210x210mm<sup>2</sup> et plus large encore, tout en réduisant leur épaisseur pour arriver à un objectif de 100 $\mu$ m, (Figure 2-11) [12]. L'augmentation de la taille de ces cellules implique donc une augmentation de la puissance produite et donc du courant. Les cellules les plus performantes peuvent déjà fournir des courants de plus de 10A sous une tension de 0.6V.



Une troisième technologie utilise directement le tirage de rubans à partir de bains fondus [13]. Un ruban servant de substrat passe à travers un bain de silicium en fusion, une fine couche de silicium se dépose alors sur le substrat. Cette technique permet de réaliser des wafers plus minces (150 $\mu$ m) et évite les pertes liées au sciage. Malgré la lenteur de déposition (quelques cm/min), la technologie ruban est un candidat prometteur à la réduction du prix du watt crête photovoltaïque.

Les wafers sont ensuite traités pour être dopés par diffusion dans le matériau même afin de constituer des jonctions PN. L'ajout d'une couche antireflet et la réalisation des contacts électriques en face arrière et en face avant (rainurage pour faciliter la collecte des porteurs) termine le processus de fabrication des cellules. Les cellules photovoltaïques ainsi finies sont assemblées entre elles (en série et/ou en parallèle) et encapsulées pour devenir un module solaire photovoltaïque pouvant fonctionner pendant plus de vingt ans.

En fonction de l'agencement des cellules dans le module, on obtient la puissance désirée pour une tension de sortie optimale correspondant au point de puissance maximum de l'ensemble (12, 24, 48V...). La grande majorité des panneaux actuels peuvent délivrer une puissance de 50 à 200Wc.



Les analyses les plus récentes estiment qu'une installation solaire photovoltaïque rembourse en quelques années l'énergie nécessaire à sa fabrication et à son installation. Selon une étude de l'agence internationale de l'énergie, le temps de retour énergétique d'un système photovoltaïque est de 1,6 à 4,7ans en France suivant l'irradiation solaire ainsi que le site et l'orientation. Pour le moment, aucune loi n'oblige les fabricants à récupérer ou à traiter les panneaux solaires en fin de vie. Cependant, avec la croissance fulgurante du marché, certains fabricants ainsi que des organismes de recherche se sont associés pour donner naissance à une association « PV Cycle » ayant pour objectif de recycler des déchets liés aux photovoltaïques.

Ainsi, le processus de démantèlement des modules préconisé fait d'abord intervenir un traitement thermique, qui permet de séparer le verre des cellules. Une fois ces éléments détachés, les cellules sont découpées chimiquement pour ôter les contacts, la couche antireflet et la couche dopante. Une fois ces opérations terminées, l'aluminium, le verre et les métaux pourront facilement être recyclés alors que les wafers intacts pourront être réutilisés à l'intérieur d'un module comme nouveaux wafers. En effet, même après 20 à 30ans de service, la qualité d'un wafer en silicium reste identique.

Par contre, les wafers cassés peuvent être refondus pour produire à nouveau des lingots de silicium, qui serviront à fabriquer de nouveaux modules. Le financement actuel d'une telle opération de recyclage est estimé à environ 20 à 40 centimes d'euros par Wc (d'après PV Cycle Deutsche Solar) [14].

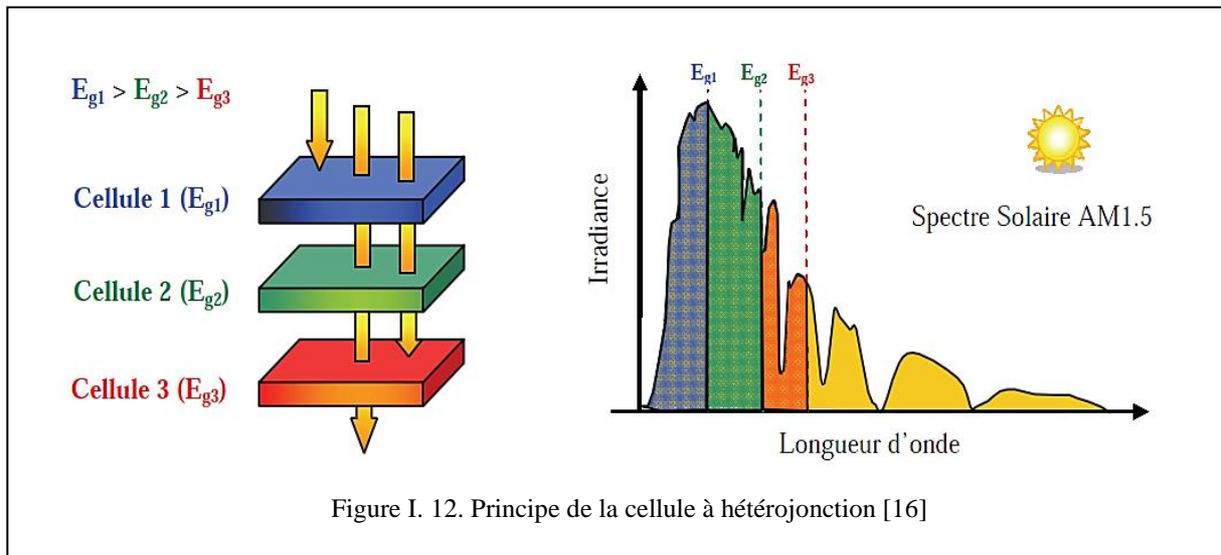
La filière silicium a connu initialement un grand essor grâce à l'expérience des industries des semi-conducteurs qui utilisent depuis longtemps déjà les propriétés électriques du silicium. Il est également intéressant de noter que l'industrie photovoltaïque, qui utilisait comme source de silicium les rejets de l'industrie électronique, doit maintenant faire face à une pénurie croissante de matière première de silicium de qualité solaire du fait de l'accroissement de la demande. Cette situation entraîne donc une mutation industrielle avec la mise en place progressive de nouvelles filières spécifiques de production de silicium photovoltaïque marquant une nouvelle phase de développement. Les modules photovoltaïques du commerce ont aujourd'hui un rendement de 15 à 19.6% pour les cellules les plus performantes (SunPower). Le prix de revient d'un module en silicium cristallin devrait passer sous la barre de 1€/Wc dès 2013. On prévoit même 0.75€/Wc en 2020 [15]. A long terme, la technologie silicium a encore un grand rôle à jouer dans le développement photovoltaïque.

Cependant, elle ne sera pas la seule technologie employée. En effet, pour baisser les prix et rendre abordable cette énergie, plusieurs tentatives de nouveaux développements technologiques existent actuellement. Nous présentons dans la suite de ce mémoire ceux qui nous semblent les plus prometteurs.

### **I.3.2. Les cellules multi-jonctions à haut rendement.**

Aujourd'hui, la plupart des cellules photovoltaïques inorganiques sont constituées d'une simple jonction PN. Dans cette jonction, seuls les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la bande interdite du matériau (notée  $E_g$  en eV) sont capables de créer des paires électron-trou. En d'autres termes, la réponse photovoltaïque d'une cellule simple jonction est limitée. Seule la proportion du spectre solaire dont l'énergie des photons est supérieure au gap d'absorption du matériau est utilisable.

D'autre part, même si l'énergie des photons est suffisante, la probabilité de rencontrer un électron est faible. Ainsi, la plupart des photons traversent le matériau sans avoir transféré leur énergie. Une première réponse pour limiter les pertes est connue depuis longtemps. Du point de vue technologique, il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants, (Figure 2-12). Ainsi il est possible d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité avec des rendements de conversion très importants.



Des cellules PV multi-jonctions à base d'associations de matériaux semi-conducteurs III-V (GaAs, AlGaAs, InGaAs, etc) ont ainsi été mises au point depuis les années 60 présentant des rendements très élevés supérieurs parfois à 40%. Elles ne sont pas connues du grand public à cause de leur coût de fabrication, de loin, les plus élevés actuellement (fabrication sous ultra vide, croissance très lente, problème de casses et de défauts aux interfaces) [22,23].

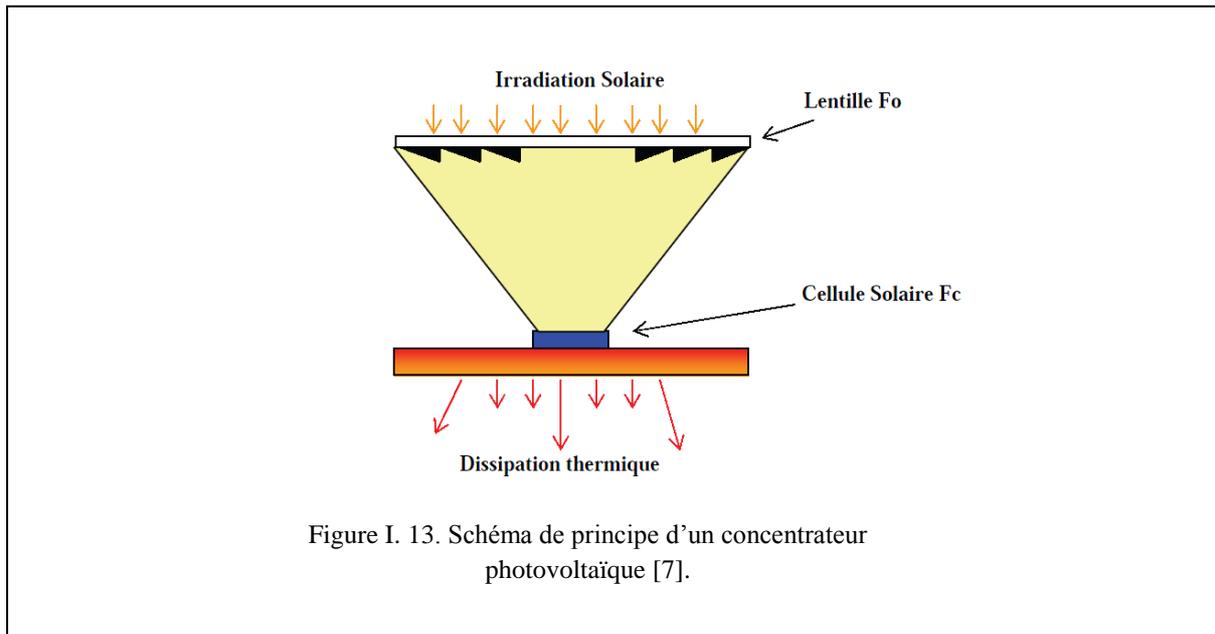
Le développement des cellules à haut rendement a été motivé en priorité par les applications spatiales. En effet, dans ce domaine, le critère principal n'est pas le prix par watt crête (€/Wc) mais plutôt le nombre de watts par kilogramme (Wc/kg). Il faut savoir qu'envoyer un satellite dans l'espace coûte entre 3.000€ et 30.000€ par kilogramme (le prix dépend de l'altitude de mise en orbite).

Dès lors, il est compréhensible qu'on utilise les technologies photovoltaïques les plus performantes afin d'optimiser le poids de l'ensemble et faire en sorte qu'il soit le plus longtemps possible autonome. Un dernier avantage à signaler pour ces cellules est leur

robustesse vis-à-vis des radiations et des impacts. Au cours du temps, ces cellules ont démontré qu'il était possible d'avoir des générateurs d'énergie qui vieillissent très bien et qui peuvent produire de l'énergie même en ayant subi quelques détériorations. Le rendement des modules commercialisés contenant des cellules multi-jonction actuellement avoisine les 30% pour un spectre AM0 [22,23]. Certaines recherches se concentrent sur l'amélioration des technologies de fabrication pour en baisser le coût et les adapter aux besoins terrestres. Ils s'affrontent principalement aux problèmes d'interfaces et de passage de petits volumes de fabrication à des grandes quantités. Aujourd'hui, les véhicules de courses terrestres et/ou maritimes en utilisent pour assurer leur autonomie. Mais cela reste des cellules beaucoup trop chères pour des applications domestiques.

En utilisant des concentrateurs solaires, certains pensent pouvoir baisser les prix (moins de surface de cellule utilisée) et prendre une place dans le marché conventionnel terrestre. Ainsi, si on compare le meilleur rendement sans concentrateur d'une triple jonction GaInP/GaAs/Ge atteignant les 32%, cette même cellule arriverait à 40.7% avec concentrateur [16, 17]. On peut même envisager des rendements encore plus importants avec des cellules complexes de 4 à 6 jonctions voir plus [18]. L'idée basique du concentrateur photovoltaïque (CPV) est de réduire le prix de revient d'un système PV en focalisant les rayons lumineux sur une cellule solaire de surface  $F_c$  par le biais d'une lentille optique de surface  $F_o$ . Le ratio de concentration  $C$  est approximativement  $C = F_o / F_c$  comme indiqué en Figure I-13.

La réduction de la surface des cellules permet d'utiliser des cellules plus performantes qui étaient encore trop chères pour être utilisées sur de grandes surfaces de modules PV. En pratique, la plus grande différence à noter entre un GPV composé de modules PV classiques et un CPV est la nécessité d'ajuster pour ce dernier l'orientation du système pour suivre la course du soleil. En effet, un mauvais angle de pénétration de la lumière pourrait priver complètement les cellules de lumière, d'autant plus que ces capteurs ne peuvent utiliser que le rayonnement direct du spectre solaire.

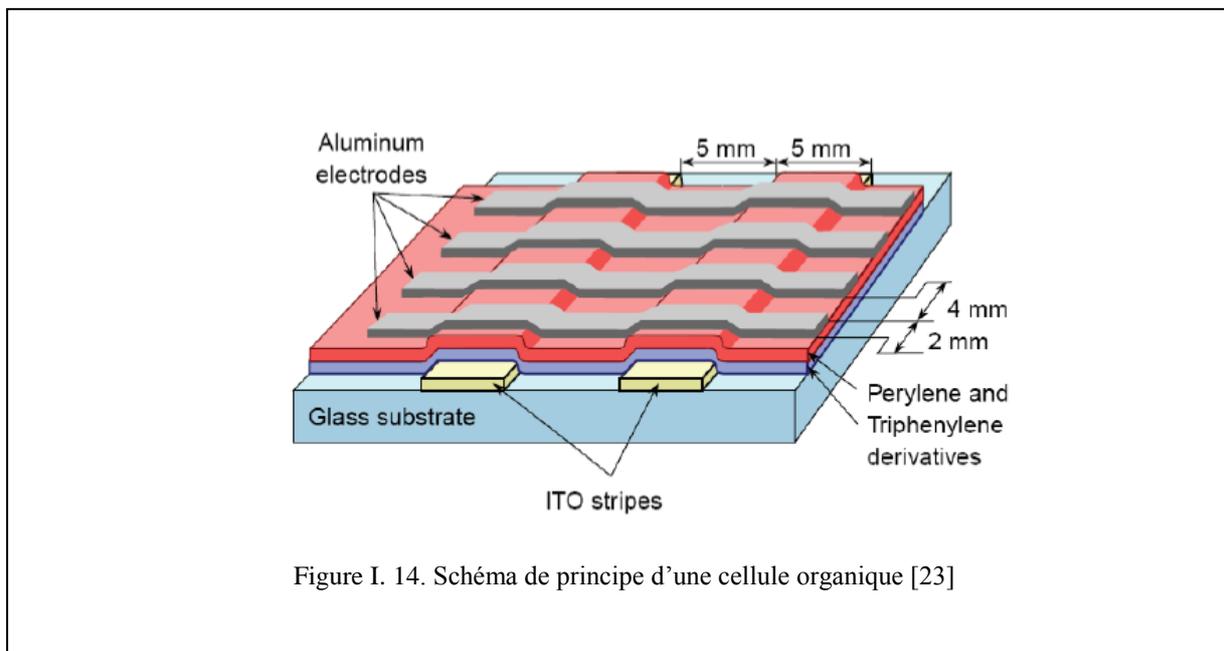


Cette fonction, réalisée par un système suiveur ou tracker, doit être prise en compte dans le prix global du CPV et représente une part non négligeable de l'investissement rendant en fin de compte ce système encore trop coûteux pour le grand public. Le nombre d'exemples de centrales solaires à concentration montrent cependant bien l'intérêt de ces systèmes et leur viabilité [19,20]. Ils sont aujourd'hui destinés aux très grandes centrales énergétiques dépassant la centaine de kW. Des problèmes thermiques liés à la concentration des rayons sur les cellules nécessitent un dispositif de dissipation thermique performant. Une technique intéressante permet d'allier la production solaire photovoltaïque à la production solaire thermique, en récupérant la chaleur émise, par le biais d'un liquide caloporteur, et ainsi créer également un chauffe-eau solaire.

### I.3.3. Nouvelles technologies photovoltaïques.

On utilise de plus en plus de matériaux organiques dans le domaine de l'optoélectronique, avec des perspectives d'électronique organique voire moléculaire, pour l'éclairage à l'aide de diodes électroluminescentes organiques (OLED : Organic Light- Emitting Diode). Bien que les optimisations des matériaux à mettre en œuvre ne soient pas les mêmes, le domaine du photovoltaïque bénéficie depuis quelques années des avancées technologiques de l'optoélectronique. Ainsi, bien que cette filière soit vraiment récente, les progrès annuels sont spectaculaires. Les matériaux organiques, moléculaires ou polymériques, à base de carbone, d'hydrogène et d'azote, sont particulièrement intéressants en termes d'abondance, de coût, de poids et de mise en œuvre.

Comme les semi-conducteurs, ils possèdent des niveaux d'énergies susceptibles d'absorber les photons en créant des paires électron-trou utilisables grâce à des transitions entre les niveaux dits HOMO (Highest occupied molecular orbital) et des niveaux dits LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital). En l'absence de séparation, les paires électron-trou peuvent se recombiner en émettant des photons de la longueur d'onde correspondante (fluorescence, luminescence) plutôt que se convertir en chaleur comme vu précédemment pour les filières inorganiques. La séparation des charges reste encore aujourd'hui un des points bloquants (Verrou) pour être effectuée efficacement. Si elles peuvent être séparées et transportées vers un circuit extérieur grâce à deux phases adjacentes, on obtient alors des cellules photovoltaïques d'un nouveau type tel que celle présentée en Figure I-14.



Pour en faire des cellules organiques PV à part entière dans le futur, il faut améliorer les propriétés de création de paires électron-trou dans des molécules organiques ou des polymères mais également développer des méthodes de séparation des paires (e-t) en associant un matériau accepteur et un matériau donneur, grâce à des positions différentes des bandes énergétiques. On parle dans ce contexte de matériaux LUMO et HOMO. Un des points les plus difficiles est la séparation de ces deux phases qui ont tendance à se mélanger car les matériaux sont solubles l'un avec l'autre. Cependant une avancée importante a permis de séparer spontanément les donneurs et les accepteurs en rendant les matériaux non solubles [21, 22]. Dans le cas des polymères, tout se passe comme si on avait deux catégories de fibres intimement mélangées, l'une conduisant les électrons et l'autre les trous [23].

D'autres recherches se sont orientées vers un modèle de cellule photovoltaïque à la fois organique et inorganique (cellules hybrides) qui offre de nombreux avantages par rapport aux cellules traditionnelles. Ainsi, il a été élaboré une cellule nanocristalline qui imite la photosynthèse des plantes. Utilisées depuis longtemps dans les lasers à colorants ou les matériaux pour l'optique, l'utilisation efficace des molécules de colorants organiques dans le domaine du photovoltaïque, fut découvert en 1991 par Michael Graetzel. Des molécules organiques pigmentées (colorant), absorbent la lumière et libèrent ainsi des électrons. Les électrons sont véhiculés vers l'anode par une couche poreuse de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), un matériau semi-conducteur inorganique. A l'anode, les électrons sont dirigés vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique [24, 25].

Le rendement de ces cellules solaires organiques est encore inférieur à 3% à cause justement de la nature du mélange et des problèmes de recombinaisons électroniques [26].

L'oxydation de la cellule est encore un autre problème auquel il faut se pencher en recherche pour trouver des solutions viables à long terme. Malgré tous ces inconvénients, le développement de ces cellules est prometteur à l'avenir car elles présentent une grande facilité de fabrication. En effet, les matériaux actifs peuvent s'étaler sur de grandes surfaces.

Comme ces cellules peuvent facilement se développer sur matériaux souples, leur flexibilité quasi naturelle comme le montre la Figure I-15 est également un atout. Le coût de ces cellules organiques est inférieur à celui des cellules à colorants et elles peuvent même être biodégradables. Les cellules solaires organiques avec leurs faibles coûts de matière première, leurs faibles besoins énergétiques de production et leurs capacités à être fabriquées à grande échelle sont des candidates sérieuses à fort potentiel de développement photovoltaïque à long terme [22].

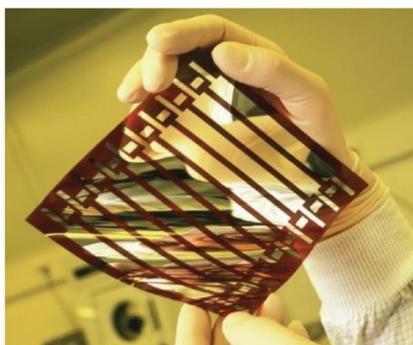


Figure I. 15. Cellule solaire tout organique sur substrat souple [14].

### **I.3.4. Technologie couche-mince.**

#### **I.3.4.1. Introduction.**

Les cellules PV dites couche mince (Thin-film) constituent ce que certains appellent les cellules de seconde génération car elles viennent historiquement juste après les cellules en silicium cristallin relativement épaisses. L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques. Contrairement aux cellules silicium cristallin de première génération, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs suffisent). Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale [22].

Les trois technologies émergentes sont aujourd'hui :

- le Silicium amorphe et microcristallin noté TFSi (Thin-Film Silicon).
- Le Semi-conducteur Poly-cristallin CdTe (Tellurure de Cadmium).
- L'alliage  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ( Cuivre-Indium/Gallium-Sélénium) noté dans la littérature CIGS.

#### **I.3.4.2. Silicium couche-mince.**

Dans la technologie TFSi basée sur le silicium non cristallisé, le silicium amorphe (noté a-Si) peut être directement déposé sur un substrat de verre à basse température par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) (Figure I-16) [27]. On dépose d'abord, sur le verre, une couche d'oxyde transparente conductrice d'une épaisseur de  $0,5\mu\text{m}$  (TCO pour Transparent Conductive Oxide). Cette étape est suivie par les étapes de dépôt suivantes : une couche de a-Si de type N, puis une couche a-Si semi-isolante ( $1\mu\text{m}$  au total) et enfin une couche de a-Si dopée P [22]. Une dernière couche métallique arrière à base d'argent assure la connectique (Figure I-17). Le processus de fabrication de ces cellules permet d'abaisser significativement les coûts de productions. En effet, le cycle de production ne nécessite que très peu d'énergie et le processus peut générer de grandes surfaces unitaires, de l'ordre du mètre carré, en un seul tenant. Pour fabriquer un module, il suffit d'ajouter au processus une déposition de matériau conducteur entre les cellules servant d'interconnexion entre elles (Figure 2-18).

Ainsi, grâce à cette souplesse de fabrication, il est possible de fabriquer simplement des panneaux de n'importe quelle puissance et tension en fonction de la demande et de l'application [22].

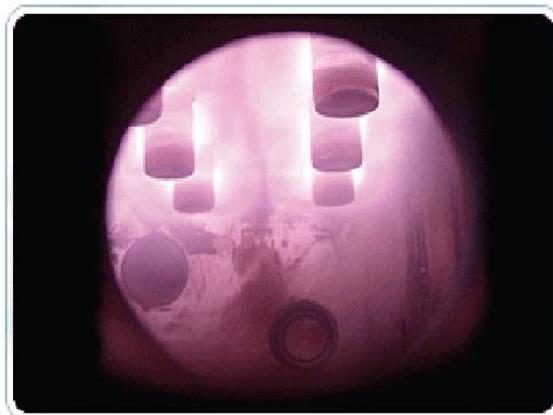


Figure I. 16. Procédé technologique de dépôt chimique nommé PECVD [23].

Malgré des rendements de conversion faibles de 6% à 7% (limités par le taux de recombinaisons très élevé), cette filière tend à se développer car le prix est faible par rapport au coût actuel des cellules Si de première génération. Le silicium amorphe, possédant un fort coefficient d'absorption, n'a besoin que d'une très faible épaisseur de silicium, de l'ordre du micron, réduisant par conséquent considérablement les coûts de matière première et le risque de pénurie liée au manque de silicium.

Plusieurs possibilités existent pour améliorer le rendement de ces cellules dites simple jonction. De nos jours, des matériaux constituant des jonctions microcristallines ( $\mu\text{-Si}$ ) peuvent être ajoutés ou bien des alliages à base de SiGe peuvent être créés. L'introduction de ces matériaux innovants est prometteuse à long terme pour la technologie TFSi. Cependant, ces technologies restent encore du domaine de la recherche en passe de sortir des laboratoires et subir plusieurs modifications pour s'adapter correctement à la production industrielle. Reste également à savoir comment ces cellules vont se comporter en vieillissant [22].

Les plus avancées du point de vue technologique ont une durée de vie inférieure à 10 ans et ne peuvent donc pas être utilisées en toiture ou dans des accès difficiles du point de vue maintenance.

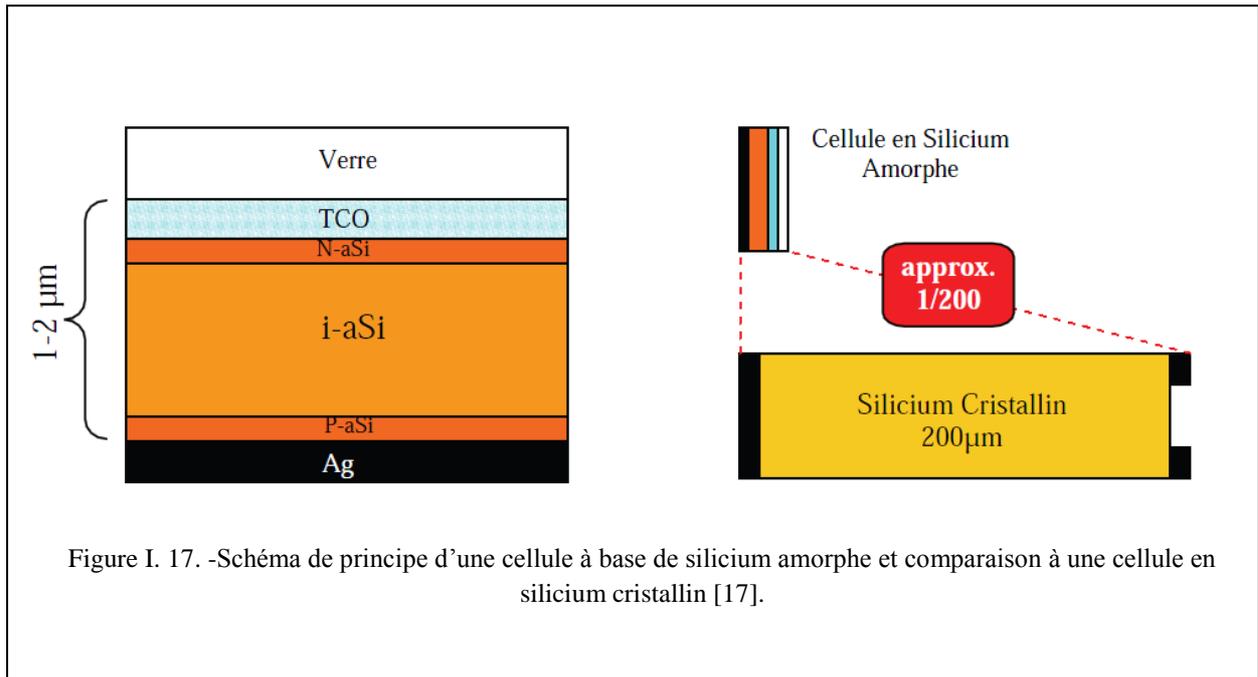


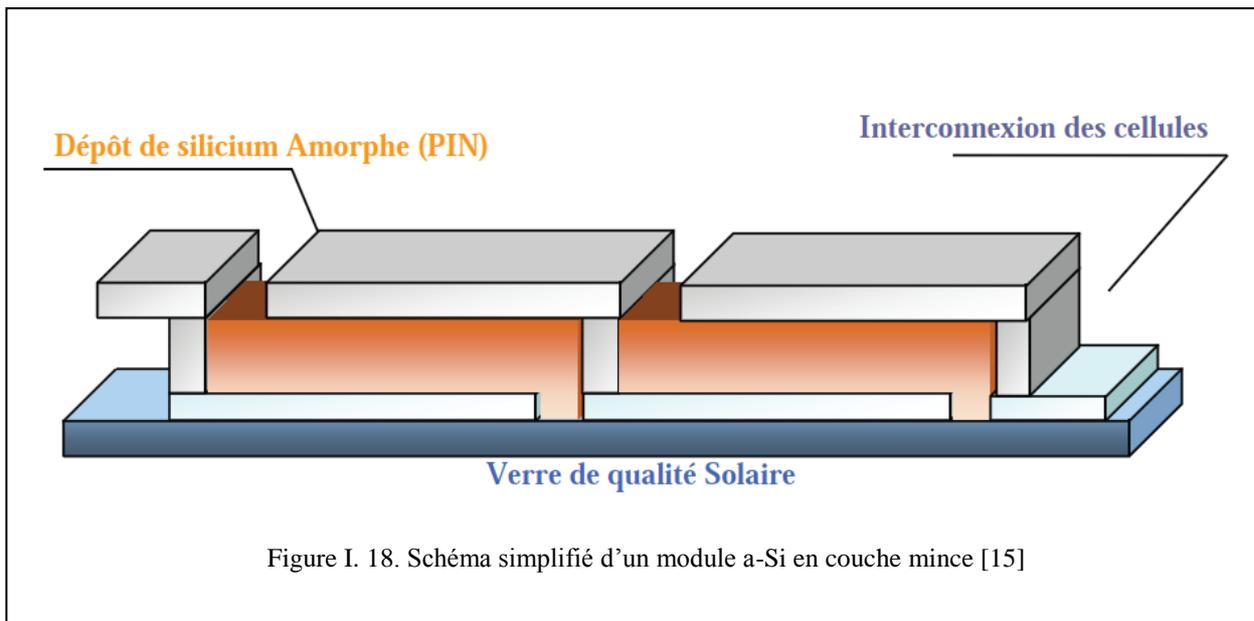
Figure I. 17. -Schéma de principe d'une cellule à base de silicium amorphe et comparaison à une cellule en silicium cristallin [17].

Une étude [28] affirme qu'un module en a-Si produit plus d'énergie sur une année qu'un module en silicium cristallin (pour une même puissance crête installée) sur une même période et sur un même site. Ceci s'explique par un phénomène physique lié à la température.

En effet, le silicium cristallin perd de ses capacités de production au fur et à mesure que la température augmente à l'intérieur du module. Cette dépendance réduit fortement le rendement des modules en été par exemple au plus fort de l'apport énergétique solaire. Un module en silicium cristallin perd environ 0,45 % de sa puissance lorsque sa température augmente d'un degré Celsius (à partir des conditions standard 25°C, AM1.5) alors que, à l'opposé, le a-Si affiche un gain de 0,175%/°C [29,30]. De plus, le silicium amorphe reste relativement stable et peut produire de l'énergie même sous ensoleillement diffus et sous faible éclairage (et artificiel). Par contre les modules en silicium amorphe ont une durée de vie plus courte par rapport aux modules en silicium cristallin (>10 ans contre >20 ans). En effet, leur taux de dégradation est presque trois fois supérieur à celui des panneaux en silicium cristallin et en particulier les premiers six mois de fonctionnement [11].

Cependant, les recherches dans ce domaine sont extrêmement actives depuis plusieurs années et les avancées sont rapides. Parmi les recherches poursuivies, on notera l'étude sur la métastabilité du silicium amorphe [12]. Il s'agit en fait de comprendre l'effet Staebler-Wronski relatif à la dégradation des performances des cellules sous l'effet de la lumière. Une

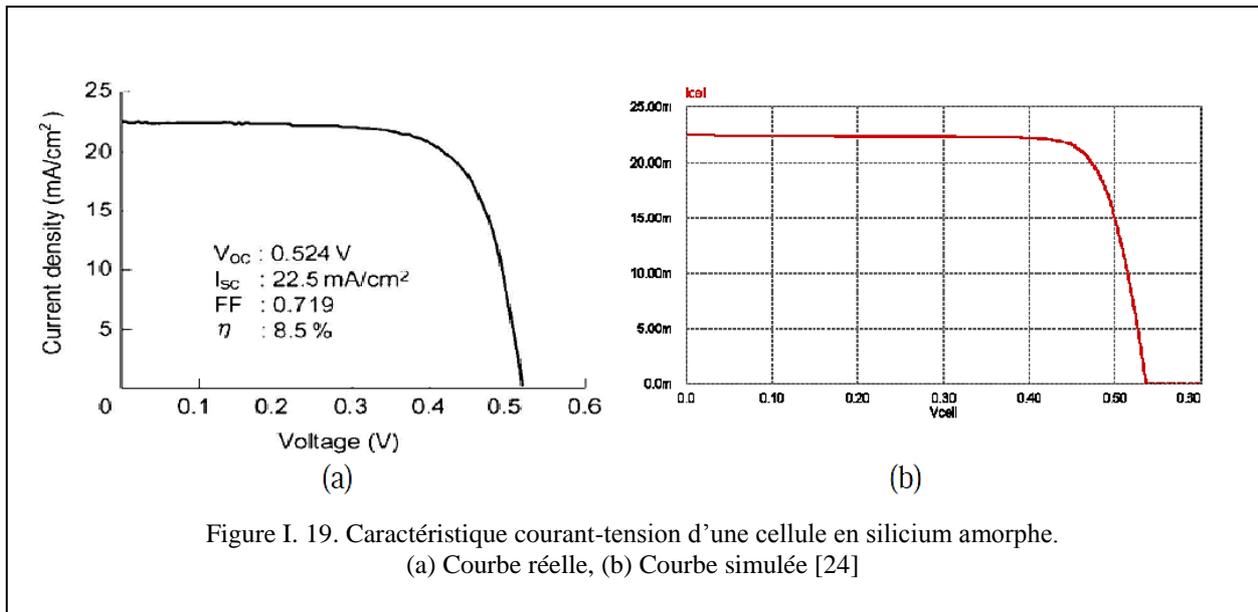
cellule neuve voit ses performances baisser d'environ 10% avant de se stabiliser. Les mécanismes entrant en jeu sont encore mal connus.



On peut trouver en Figure I-19, les caractéristiques électriques réelles et simulées d'une cellule en silicium amorphe développée en laboratoire [19]. Cette cellule montre un rendement record de 8.5% pour une simple jonction amorphe avec un facteur de forme de 0,719. On peut remarquer l'existence d'une différence importante des performances entre les différentes technologies silicium. La cellule amorphe produit  $22.5\text{mA}/\text{cm}^2$  contre  $38.1\text{mA}/\text{cm}^2$  pour une multi-cristalline avec des tensions de circuit-ouvert de 0.524V contre 0.654V.

Ces différences électriques qui aboutissent sur une différence significative de rendement ont été la base de la mise à l'écart de la technologie amorphe à la fin des années 90 par les plus grands constructeurs mondiaux. Mais les recherches qui ont continué aussi bien dans les matériaux que dans les processus de fabrication en font aujourd'hui un matériau prometteur prêt à concurrencer le silicium cristallin dans un avenir proche si leur bas prix compense la baisse importante des performances des caractéristiques I(V) au cours du temps.

Des analyses suggèrent que d'ici deux à trois ans le prix de production devrait atteindre 1.3 à 1.6€/Wc pour les modules a-Si (avec des rendements de 6.5% à 7.5%), et  $\mu\text{-Si}$  (avec des rendements de 8 à 9%) grâce à l'utilisation d'équipements récemment disponibles pour l'industrialisation.



On peut voir dans le **Tableau I-1** un récapitulatif des différentes filières silicium présentes actuellement sur le marché. Ce bilan rappelle les avantages et les inconvénients de chacune des technologies qui doivent être pris en compte dans la réalisation d'un projet photovoltaïque. L'entreprise Sanyo propose même actuellement une nouvelle technologie de cellules à hétérojonction en alliant le silicium amorphe et le monocristallin.

Cette association permet d'obtenir des rendements de plus 16% même à haute température avec une durée de vie supérieur à 20 ans (80% de la puissance au bout de 20 ans). La filière silicium, cristallin comme amorphe, a donc encore un rôle prépondérant dans le développement photovoltaïque du futur.

Tableau 1-1 Performance de la filière Silicium simple jonction [13]

Technologie	Rendement typique	Influence de Température	Taux de dégradation	Prix d'un module (2008)
Monocristallin	12 à 16%	-0.442% par °C	-0.38% par an	3.13€/Wc
Polycristallin	11 à 14%	-0.416 par °C	-0.35% par an	2.95 €/Wc
Amorphe	6 à 7%	+0.175 par °C	-1.15% par an	2.35 €/Wc

### **I.3.4. 3. Les filières non silicium.**

Les recherches actuelles sur les matériaux PV portent également sur d'autres matériaux que le silicium, mieux adaptés à une utilisation en couches minces et délivrant de hauts rendements à des coûts relativement bas. Deux filières semblent s'imposer progressivement, l'une basée sur le tellure de cadmium (notée CdTe) et l'autre sur les alliages Cuivre-indium/gallium-Sélénium (noté CIGS) [22].

Les cellules CIGS sont constituées par empilement. Tout d'abord, une couche métallique de molybdène de  $0.5\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposée sur du verre de vitre pour réaliser le contact arrière. Puis on vient déposer une couche CIGS de type P, d'environ  $1.5\mu\text{m}$ . Suit une couche de CdS ou de ZnS (pour Sulfure de Cadmium et Zinc Sulfuré) d'environ  $50\text{nm}$ , et enfin une couche de ZnO (Oxyde de Zinc) de type N, de  $1\mu\text{m}$ , servant de contact avant conducteur et transparent. Finalement, la cellule est encapsulée par couverture par une vitre [22, 24].

Dans le cas du CdTe, une couche de CdS de type N est déposée sur du verre, puis une couche de CdTe de type P, d'environ  $2\mu\text{m}$ , et une couche conductrice de carbone servant de deuxième contact [22].

La technologie CIGS présente actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies couches minces inorganiques avec des cellules pouvant atteindre 19.9% en laboratoire [22,26] et des modules commerciaux de 12%. Cependant, il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules. Le principal challenge de la technologie CIGS couche mince est la réduction du prix des matériaux.

Diverses pistes existent pour essayer de remplacer les matériaux chers comme l'InGa par de l'Al. De plus, il est nécessaire également de trouver des solutions pour moins gaspiller la matière première active pendant la fabrication. Une dernière piste consiste à réduire tout simplement l'épaisseur de la couche active.

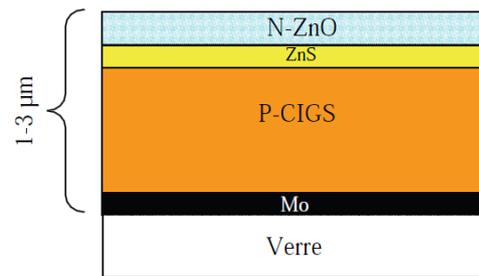
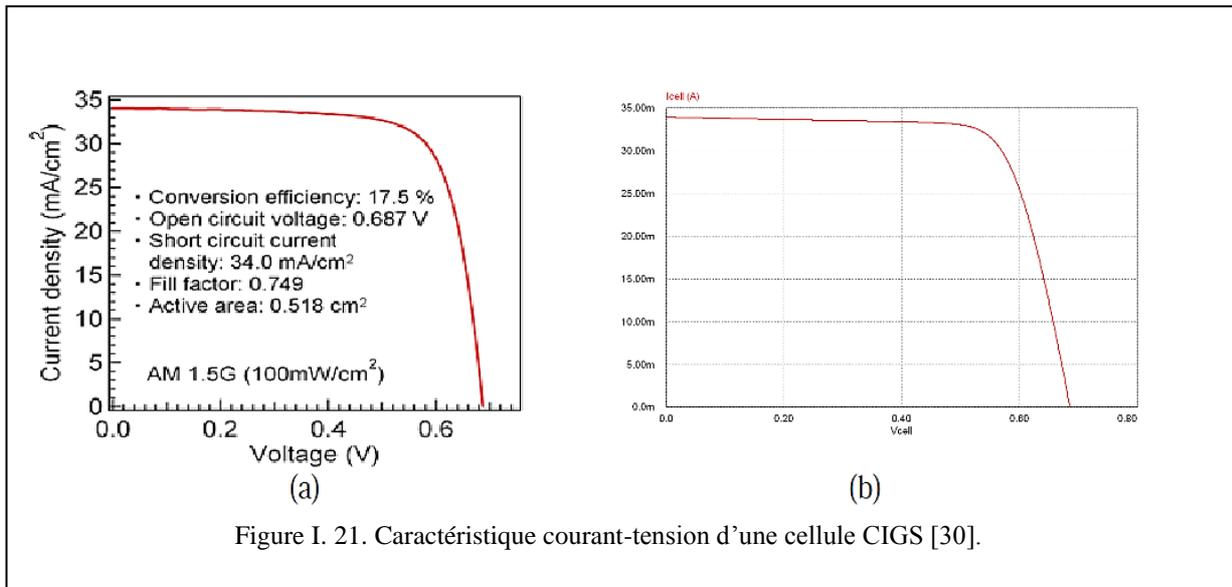


Figure I. 20. Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS [22].

La simplicité chimique du matériau à base de tellure de cadmium - (CdTe) et sa stabilité en font de celui-ci un matériau attractif. Ses propriétés thermo-physiques et ses caractéristiques chimiques permettent de fabriquer des cellules simplement et à faible coût. Le rendement des cellules en CdTe dépend fortement de la manière dont les couches actives sont déposées (température de dépôt, vitesse et nature du substrat). Comparé aux autres technologies couche mince, le CdTe est plus facile à déposer et donc plus approprié à la production de module PV de surface importante. L'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimales [27].

En effet, les modules en CdTe ne présenteraient pas de risques sanitaires et environnementaux, et un simple recyclage des modules en fin de vie résoudrait définitivement le problème de pollution. L'utilisation de CdTe dans les modules photovoltaïques est en fait beaucoup moins inquiétante que d'autres utilisations du cadmium, comme par exemple dans les batteries Ni-Cd. Le fabricant américain de panneaux CdTe First Solar est l'un des premiers industriels à proposer un recyclage de ses propres produits. En effet, l'entreprise est soucieuse de récupérer le cadmium pour des raisons environnementales et de coûts. Contrairement aux wafers de silicium, les cellules ne peuvent pas être extraites et réutilisées presque telles quelles. Elles doivent impérativement repasser par une étape métallurgique. First Solar estime que ce traitement pourrait également convenir aux cellules de type CIS (Cuivre-Indium-Sélénium). D'autres fabricants, comme Würth Solar, travaillent plus spécifiquement sur cette question.

D'un point de vue rendement énergétique, la filière CdTe, présente des rendements de cellules record de 16.5% en laboratoire [22] et des modules commerciaux à près de 10.7% [29]. L'Europe et les USA produisent déjà des panneaux en couches minces CdTe. Leurs rendements avoisinent les 9% et les coûts de fabrication semblent être compétitifs avec la filière c-Si. Les recherches montrent que le CdTe pourrait atteindre un rendement de 15% pour un prix de 0.5€/Wc à moyen terme.



On peut trouver en Figure I-21 les caractéristiques I(V) réelle et simulée d'une cellule CIGS réalisée en laboratoire avec un rendement de 17.5% pour un ensoleillement AM1.5. Ces résultats remarquables, positionnent le CIGS comme le CdTe au-dessus des cellules silicium en termes de compromis coût-rendement. Bien que moins développées jusqu'à présent que les filières silicium, celles-ci montent néanmoins en puissance avec un fort potentiel de développement en termes de coût de production. La séquence de fabrication des modules en couches minces a-Si, CdTe et CIGS diffère complètement de celle des modules classiques au silicium. Elle est basée sur le principe d'interconnexion monolithique où les cellules sont des bandes isolées par gravure et connectées en série entre elles par dépôt de contacts.

Bien que la majeure partie de la production de cellules solaires soit faite sur des substrats de verre, on voit apparaître progressivement de nouveaux substrats souples compatibles avec la filière couche mince. Ces nouveaux substrats (métal ou plastique) présentent les avantages d'être plus légers que le verre, plus faciles à mettre en œuvre et surtout moins coûteux. Ces caractéristiques font d'eux des supports de choix pour le futur.

#### I.3.4.4. Les multi-jonctions en couche mince.

Pour améliorer les performances des cellules couche-mince, des architectures double et triple jonctions ont été développées. Elles sont inspirées des cellules multi-jonction développées initialement pour le spatial pour bénéficier au maximum du spectre solaire. Elles présentent néanmoins une mise en œuvre plus simple et mieux maîtrisée aujourd'hui pour le marché terrestre.

Nous pouvons citer par exemple les cellules tandem à base de silicium à la fois amorphe et polycristallin (a-Si/ $\mu$ c-Si) [22,21]. Les meilleurs rendements stabilisés en laboratoire sont de l'ordre de 12% pour ces cellules. Il s'agit comme pour les multi-jonctions d'empiler deux cellules photovoltaïques qui absorbent des photons de longueurs d'onde différentes. Par ce mécanisme, l'ensemble tandem composé de l'association de deux cellules, permet d'absorber un plus large spectre lumineux et ainsi produire plus d'énergie qu'une cellule simple jonction. La première couche en silicium amorphe absorbe une partie du spectre alors que l'autre partie, qui la traverse, est absorbée par la seconde couche en silicium microcristallin. Le procédé de fabrication est le même que pour les couches minces, les différentes couches qui composent la cellule sont déposées par plasma (PECVD) sur un substrat de verre [22].

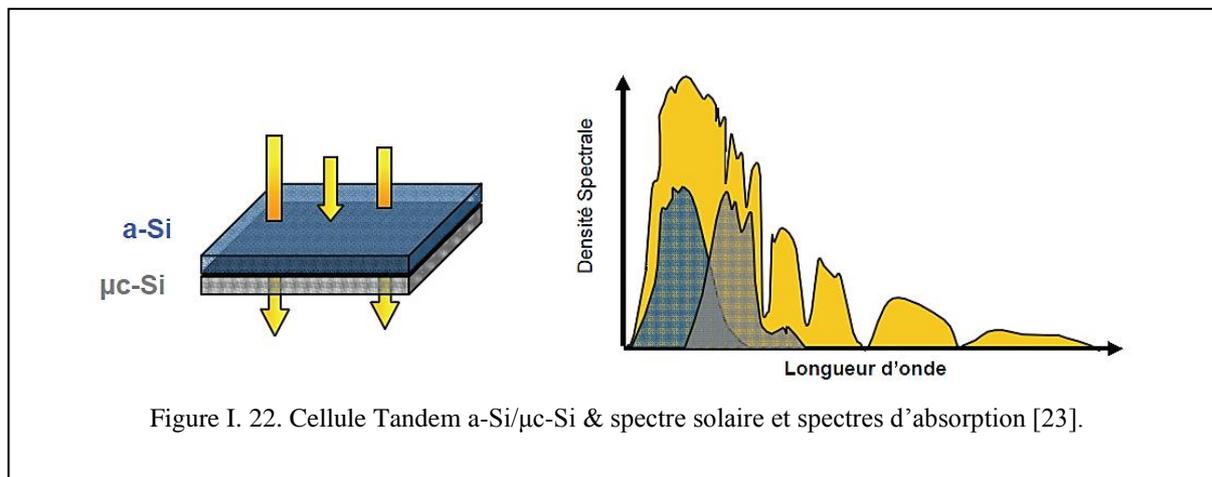
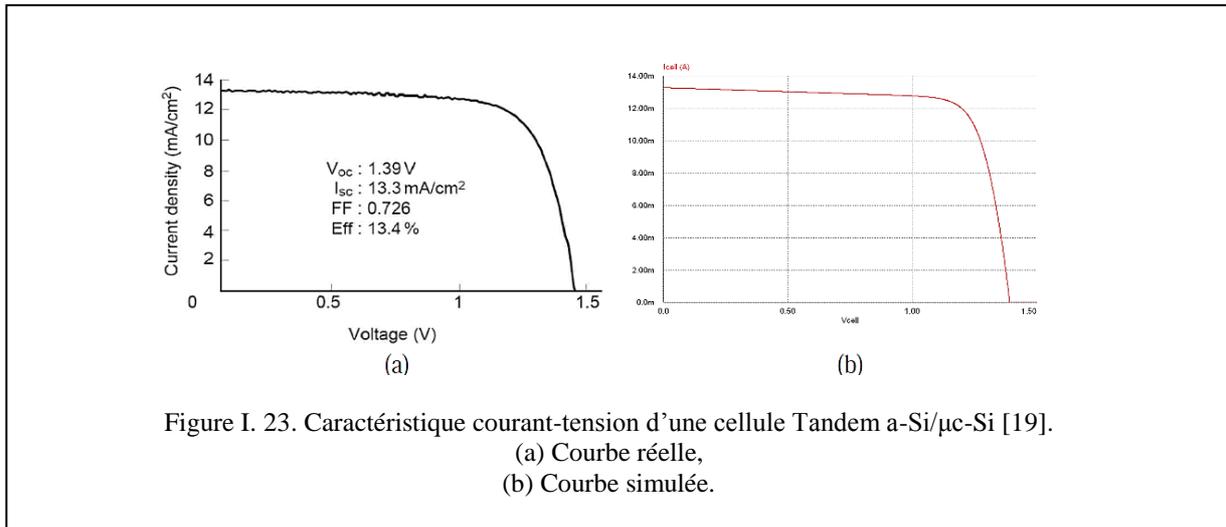


Figure I. 22. Cellule Tandem a-Si/ $\mu$ c-Si & spectre solaire et spectres d'absorption [23].

On peut observer en Figure I-23 les caractéristiques électriques réelles et simulées d'une cellule tandem a-Si/ $\mu$ c-Si. Contrairement aux autres cellules simple jonction, la tension de circuit ouvert de cette cellule s'élève à 1.39V. Cette hausse de tension s'explique par l'architecture tandem équivalente à la mise en série de deux cellules. Par conséquent, les tensions  $V_{oc}$  de la cellule a-Si et de la cellule  $\mu$ c-Si s'additionnent. Cette configuration lie

cependant électriquement les deux cellules. Ainsi, le courant produit par cette association dépend de la cellule produisant le plus faible courant. Généralement, on optimise conjointement les deux cellules afin d'optimiser la puissance fournie par l'ensemble tandem.



Une triple jonction particulièrement prometteuse, à base de silicium amorphe a été développée au NREL (National Renewable Energy Laboratory) au Colorado, en association avec United Solar Systems Corp. Cette nouvelle structure se compose de trois couches qui capturent différentes longueurs d'onde, doublant les rendements par rapport à la limite théorique des jonctions simples [22,23]. La première cellule, qui capte les photons bleus, fait appel à un matériau a-Si disposant d'un gap de 1.8eV. La cellule centrale en silicium amorphe et germanium (10 à 15% de concentration en Ge) dispose d'un gap de 1.6eV qui permet d'absorber les photons verts. La cellule arrière, en aSi-Ge (40 à 50% de Ge), capte les photons rouges et infrarouges (Gap de 1.4eV). Des modules commerciaux triple-jonction en support souple sont déjà disponibles avec des rendements avoisinant les 7% pour des films solaires de 1m<sup>2</sup>. Le meilleur rendement de cellule triple-jonction a-Si/a-SiGe/a-SiGe s'élève à 13% en laboratoire. Maintenant, le passage à l'échelle industrielle et à la production de modules multi-jonction performants sont les principaux défis auxquels doit faire face cette technologie afin d'avoir un développement complet.

## I.4 Conclusion

Les aspects technologiques et électriques ont été abordés afin de mieux comprendre l'ensemble des mécanismes de la conversion photovoltaïque. Les possibilités d'innovation sont très grandes et sont portées par le bouillonnement des recherches en vue d'améliorer les filières existantes mais surtout d'en trouver des nouvelles et de préparer les prochaines ruptures, autant technologiques notamment dans les matériaux et les rendements que conceptuelles par des approches conjointes matériaux-système.

Un élément clé dans ces recherches est la capacité de conversion photovoltaïque, il nous faut donc parler du « graal » des recherches dans le domaine du photovoltaïque qui est l'obtention de rendements très élevés. Ces recherches s'appuient sur l'analyse théorique de la conversion photon-électron adaptée à l'ensemble du spectre solaire. Celles-ci montrent que le rendement maximum théorique serait alors d'environ 85% [27]. On est loin de ces rendements. Le chemin à parcourir par rapport aux valeurs actuelles laisse un potentiel d'au moins 30% d'amélioration par rapport à des cellules classiques. La Figure I-26 montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y retrouve les différentes cellules au silicium monocristallin et poly-cristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules en alliage de diSéléniure de Cuivre Indium Galium (noté CIGS), au tellure de cadmium ( $\text{CdTe}$ ), mais aussi les cellules à base de composés III-V qui appartiennent à la catégorie des cellules multi-jonctions. A côté des filières bien établies, sont apparues de nouvelles filières, basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, qui n'en sont qu'à leurs balbutiements.

# Bibliographie Chapitre I

[1] *American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation, ASTM G173-03 Tables: Extraterrestrial Spectrum, Terrestrial Global 37 deg South Facing Tilt & Direct Normal + Circumsolar. Dernière consultation 2013 : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>*

[2] **Riordan, C.; Hulstron, R.;** « *What is an air mass 1.5 spectrum? [Solar cell performance calculations]* »; *Photovoltaic Specialists Conference, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE; 21-25 May 1990 Page(s):1085 - 1088 vol.2, Digital Object Identifier 10.1109/PVSC.1990.111784*

[3] *Edmond Becquerrel ; « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires » ; C.R. Acad. Sci., 9 :561-567, 1839.*

[4] *Emery, K.; Burdick, J.; Caiyem, Y.; Dunlavy, D.; Field, H.; Kroposki, B.; Moriarty, T.; Ottoson, L.; Rummel, S.; Strand, T.; Wanlass, M.W.;* “*Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems Photovoltaic*” *Specialists Conference, 1996, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 13-17 May 1996 Page(s):1275 - 1278*

[5] *William Shockley and hans J. Queisser:* “*detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells*”; *J. appl. Phys. 32, 510(1961); doi: 10.1063/1.17366034*

[6] *Zaouk, D.; Zaatar, Y.; Houry, A.; Llinares, C.; Charles, J.-P.; Bechara, J.; Ajaka, M.;* “*Electrical and optical characteristics of NAPS solar cells of Si (PiN) structure*”, *Environment and Solar, 2000 Mediterranean Conference for 16-17 Nov. 2000 Page(s):93– 95*

[7] *Jianhua Zhao; Aihua Wang; Campbell, P.; Green, M.A.;* “*A 19.8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping*”, *Electron Devices, IEEE Transactions on Volume 46, Issue10, Oct.1999, Page(s):1978–1983*

[8] *Jianhua Zhao; Aihua Wang; Altermatt, P.P.; Wenham, S.R.; Green, M.A.;* “*24% efficient silicon solar cells*”, *Photovoltaic Energy Conversion, 1994. Conference Record of the Twenty Fourth; IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on, Volume 2, 5-9 Dec. 1994 Page(s):1477 - 1480 vol.2*

[9] *Chenlei Wang, Hui Zhang, Tihu Wang, Lili Zheng,* “*Solidification interface shape control in a continuous Czochralski silicon growth system*”, *Journal of Crystal Growth, Volume 287, Issue 2, 25 January 2006, Pages 252-257*

[10] *Theresa L. Jester,* “*Crystalline Silicon Manufacturing Progress*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2002; 10:99–106 (DOI: 10.1002/pip.414)*

- [11] Kray, D.; Schumann, M.; Eyer, A.; Willeke, G.P.; Kubler, R.; Beinert, J.; Kleer, G.; "Solar Wafer Slicing with Loose and Fixed Grains"; *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, May 2006 Page(s):948–951, Digital Object Identifier 10.1109/WCPEC.2006.279613*
- [12] Muller, A.; Reinecke, M.; Bachmann, A.; Seifert, C.; Trommer, T.; Schindler, R.; "Towards larger and thinner wafers used in photovoltaic"; *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 3-7 Jan. 2005 Page(s):1019 – 1022.*
- [13] Hahn, G.; Seren, S.; Kaes M.; Schonecker, A.; Kalejs, J.P.; Dube, C.; Grenko, C.; Bolouet, C.; *Review on Ribbon Silicon Techniques for Cost Reduction in PV Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4<sup>th</sup> World Conference on Volume 1, May 2006 Page(s): 972-975 Digital Object Identifier 10.1109/WCPEC.2006.279280*
- [14] Laure Marandet, « La deuxième vie des modules », *Systèmes Solaires, le journal des énergies renouvelables, Mars-Avril 2008, n°184.*
- [15] Working group Science, Technology and Applications of the EU PV Technology Platform ; « A Strategic Research Agenda (SRA) for Photovoltaic Solar Energy Technology», June 2007. disponibles sur: [www.solarserver.de/solarmagazin/solar-report.html](http://www.solarserver.de/solarmagazin/solar-report.html)
- [16] King, R. R.; Law, D. C.; Edmondson, K. M.; Fetzer, C. M.; Kinsey, G. S.; Yoon, H.; Sherif, R. A.; Karam, N. H., « 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells », *Spectrolab, Inc., 12500 Gladstone Ave., Sylmar, California 91342 Applied Physics Letters, Volume 90, Issue 18, id. 183516 (3 pages) (2007)*
- [17] King, R.R.; Fetzer, C.M.; Law, D.C.; Edmondson, K.M.; Hojun Yoon; Kinsey, G.S.; Krut, D.D.; Ermer, J.H.; Hebert, P.; Cavicchi, B.T.; Karam, N.H.; « Advanced III-V Multijunction Cells for Space » ; *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Volume 2, May 2006 Page(s):1757 - 1762*
- [18] Barnett, A.; Honsberg, C.; Kirkpatrick, D.; Kurtz, S.; Moore, D.; Salzman, D.; Schwartz, R.; Gray, J.; Bowden, S.; Goossen, K.; Haney, M.; Aiken, D.; Wanlass, M.; Emery, K.; « 50% Efficient Solar Cell Architectures and Designs » ; *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 2, May 2006 Page(s):2560 – 2564*
- [19] *Entreprises Concentrix Solar et SolFocus projet de 3MW CPV en Espagne. Déjà 500kW installé sur les sites de Puertollano et Almoguera, disponible sur: [www.concentrix-solar.de](http://www.concentrix-solar.de) & [www.solarfocus.com](http://www.solarfocus.com) dernière consultation 2010*
- [20] *Entreprise Spectrolab spécialiste des concentrateurs solaires photovoltaïques terrestres – voir la rubrique très enrichissante « Frequently Asked Questions » disponible sur : [www.spectrolab.com](http://www.spectrolab.com) dernière consultation 2012*

- [21] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabilia, S. Fouet, H. Bock ; « *New organic discotic materials for photovoltaic conversion* », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 85, Issue 4, 1 February 2005, Pages 535-543,
- [22] M. PETIBON Stéphane « *Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques* » thèse doctorat, Université de Toulouse 2009, page 10-31,
- [23] Puigdollers, J.; Voz, C.; Sporer, C.; Laukhina, E.; Martin, I.; Orpella, A.; Vetter, M.; Rovira, C.; Alcubilla, R.; « *Organic photovoltaic solar cells based on MEH-PPV / PCBM blend* », *Electron Devices*, 2005 Spanish Conference on 2-4 Feb. 2005 Page(s):279 – 281 Digital Object Identifier 10.1109/SCED.2005.1504379
- [24] Naoki Koide, Ashrafal Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han ; « *Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit* », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 182, Issue 3, 10 September 2006, Pages 296-30.
- [25] Seigo Ito, Takurou N. Murakami, Pascal Comte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel ; « *Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%* », *Thin Solid Films*, Volume 516, Issue 14, 30 May 2008, Pages 4613-461.
- [25] Disponible dernière consultation 2010 [www.konarka.com](http://www.konarka.com).
- [27] Stephan, U.; Kuske, J.; Frammelsberger, W.; Lechner, P.; Psyk, W.; Schade, H.; « *Large area deposition technique for PECVD of amorphous silicon [solar cells]* », *Photovoltaic Specialists Conference*, 1997. *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE* 29 Sept.-3 Oct. 1997 Page(s):647 – 650, Digital Object Identifier 10.1109/PVSC.199
- [28] Jansen, K.W.; Kadam, S.B.; Groelinger, J.F.; “*The Advantages of Amorphous Silicon Photovoltaic Modules in Grid-Tied Systems Photovoltaic Energy Conversion*”, *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 2*, May 2006 Page(s):2363 - 2366
- [29] del Cueto, J.A.; “*Comparison of energy production and performance from flat-plate photovoltaic module technologies deployed at fixed tilt*”, *Photovoltaic Specialists Conference*, 2002. *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, 19-24 May 2002 Page(s):1523 – 1526
- [30] Tina, G.M.; Abate, R.; “*Experimental verification of thermal behaviour of photovoltaic modules*”, *Electrotechnical Conference*, 2008. *MELECON 2008. The 14th IEEE Mediterranean*, 5-7 May 2008 Page(s):579 – 584, Digital Object Identifier 10.1109/MELCON.2008.4618497

# Chapitre II

## Les nanomatériaux et les nanotechnologies

Etude bibliographique

### Sommaire

---

<b>II.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies</b>	39
<b>II.2 Intérêt des nanofils :</b>	43
II.2.1 Intérêt des nanofils pour la thermoélectricité :	44
II.2.2 Intérêt des nano fils de Si/SiGe en thermoélectricité :	49
II.2.3 Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque :	54
II.2.4 Intérêt des nanofils pour l'électronique :	57
<b>II.3 La croissance des nanofils</b>	62
II.3.1 Types de nanofils	62
II.3.2 Les stratégies de croissance	62
II.3.2.1 Croissance de nanofils en solution	64
II.3.2.2 Croissance de nanofils en phase gazeuse	68
II.3.3 Les nanofils hétérostructurés Si/SiGe	70
<b>II.4 Conclusion</b>	72

---

Dans ce chapitre on va traiter le contexte actuel des recherches dans le domaine des nanotechnologies ainsi que les nanofils de silicium. Celles abordées sont les nanostructures unidimensionnelles existantes.

1. La première partie est introductive au monde du nanomètre.
2. La deuxième partie présente l'intérêt du développement des nanostructures et surtout des nanofils dans trois domaines d'applications : la thermoélectricité, le photovoltaïque et l'électronique.
3. La dernière partie traitera de la croissance des nanofils, quelle que soit leur composition et surtout de la croissance des nanofils de silicium, de ses multiples paramètres et, enfin, des structures particulières que sont les nanofils hétérostructurés silicium-alliage silicium germanium (Si/SiGe) [1].

## **II.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies :**

Les nanotechnologies ont vu le jour dans le prolongement de la course à la miniaturisation. Cependant, les nanotechnologies ne sont pas une énième avancée dans le domaine de l'électronique mais ouvrent réellement une voie nouvelle d'exploration en sciences et de nouvelles possibilités d'applications. En effet, pour la première fois dans l'histoire humaine, l'homme peut [1] :

- (1) changer les propriétés fondamentales de la matière (comme les écarts de bande et la luminescence) ;
- (2) observer et manipuler des objets à l'échelle micrométrique (comme des ensembles d'atomes et de molécules) ;
- (3) fabriquer et construire des nano-systèmes avec un nanofil ou nanotube permettant le passage d'un unique électron ou photon.

La première caractéristique découle du changement d'échelle de macroscopique à nanoscopique qui entraîne un changement des propriétés physiques de la matière. Les lois observées à cette échelle contredisent souvent de manière radicale celles de la physique dite classique. La seconde caractéristique est devenue possible par l'invention de la microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-MET), de la microscopie à balayage (MEB) (incluant la microscopie à effet tunnel) et de la microscopie à force atomique (AFM) [1].

La troisième caractéristique est le résultat du développement des techniques de nano fabrication variées (comme la lithographie utilisant des faisceaux d'électrons ou des rayons X) autant que du phénomène physique de confinement quantique [1].

Les scientifiques ne sont pas encore unanimes quant à la définition des nanotechnologies. En voici une régulièrement employée : les nanotechnologies sont l'ensemble des théories et techniques permettant de produire et manipuler des objets minuscules à l'échelle du milliardième de mètre (le nanomètre). C'est une technologie qui demande des outils de très haute précision pour déplacer les atomes un à un et visualiser ce qui se passe à une échelle aussi petite. Avec les nanotechnologies, sont nées les nanosciences qui ont pour rôle d'étudier les phénomènes se produisant aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire et de manipuler les matériaux à ces mêmes échelles. Les nanomatériaux sont les briques de base de ces systèmes et sont au centre des nanosciences [1]

L'histoire scientifique des nanomatériaux a commencé en 1959 lorsque R. Feynman évoqua les potentialités des toutes petites particules de matière condensée : « *Je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accéderons à un plus grand nombre de propriétés de la matière* ». Dès le début des années 60, des confirmations théoriques de cette intuition apparaissent. R. Kubo (Université de Tokyo) détermina le comportement quantique de petits agrégats d'atomes. Ce modèle permettait de pressentir que lorsque la taille des grains élémentaires devient inférieure à la longueur critique associée à une propriété donnée, cette dernière devient ajustable. En 1986, Eric Drexler publie un ouvrage sur l'avenir des nanotechnologies, « *Engines of Creation : the coming area of nanotechnology* », dans lequel il délivre sa vision des progrès possibles avec l'essor des nanotechnologies [2]. Il décrit l'idée de créer un assembleur, à savoir une nano machine consistant en un bras relié à un ordinateur qui pourrait être programmé pour construire d'autres nano machines. Idée qu'il ne pourra pas mettre en application en raison des difficultés pratiques à créer des machines de manipulation à l'échelle atomique.

Par la suite, les nanotechnologies ont pu se développer grâce à l'invention de deux instruments permettant d'observer et d'interagir avec la matière à une échelle atomique ou subatomique : le microscope à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) et le microscope à force atomique (AtomicForce Microscopy, AFM)[1].

La mise au point de ces techniques ont valu un prix Nobel à Binnig et Rohrer du laboratoire d'IBM de Zurich en 1986 [3, 4].

Plusieurs avantages des nanomatériaux peuvent être soulignés. Ces matériaux, du fait de leurs dimensions, possèdent un nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume ce qui donne une importance majeure aux phénomènes de surface et qui va engendrer des propriétés physico-chimiques nouvelles. D'autre part, ces matériaux ont un paramètre dimensionnel de l'ordre de la longueur d'onde des particules, elle-même impliquée dans un grand nombre de phénomènes physiques. Des phénomènes de confinement quantique apparaissent. En raison de ce ratio surface/volume élevé et de leurs dimensions, les nanomatériaux sont particulièrement intéressants du fait qu'ils peuvent présenter des propriétés anisotropes ou variables selon leurs dimensions, lesquelles sont des attributs importants dans les applications de type nano systèmes. La conséquence est que ces nanomatériaux ne respectent pas forcément les lois de la physique macroscopique et que l'interprétation de leur comportement peut être extrêmement complexe [1].

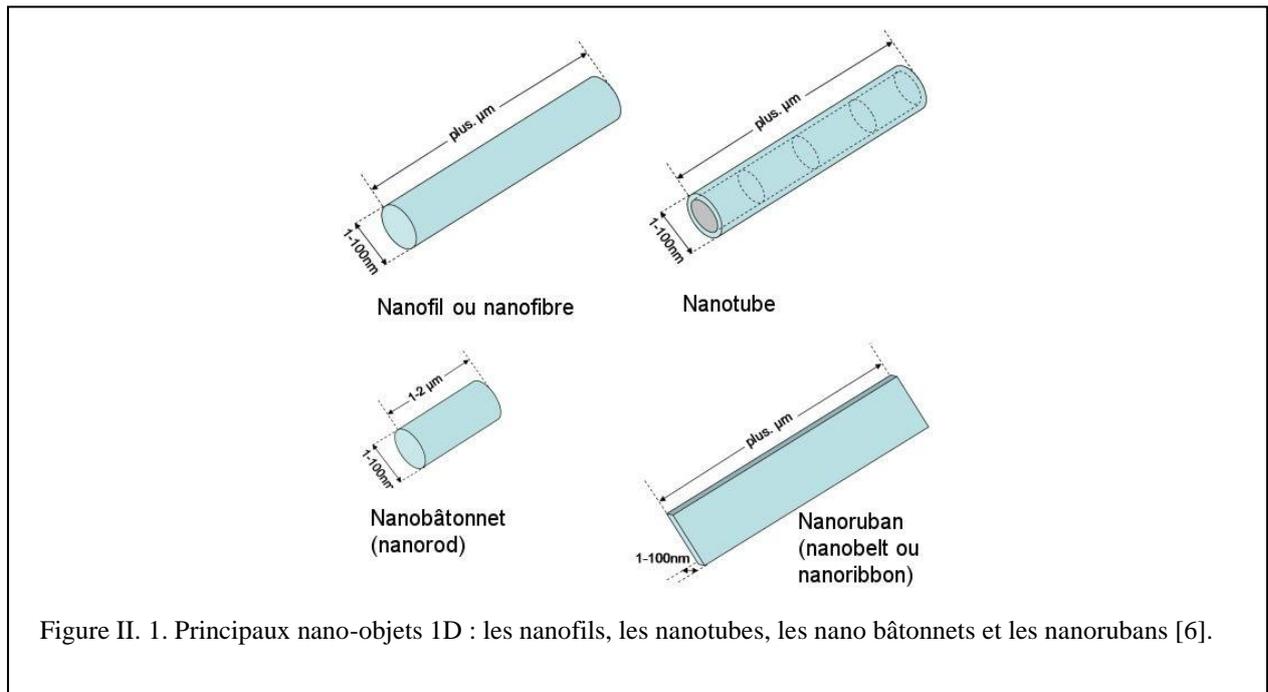
Enfin, leurs faibles dimensions répondent également aux exigences de taille de la course à la miniaturisation notamment en microélectronique et pour les micros sources d'énergie. Ainsi, les propriétés exceptionnelles qui peuvent découler de ces assemblages nanométriques permettent d'envisager de dépasser le simple cadre de la miniaturisation des dispositifs pour aller vers des applications nouvelles et innovantes [5, 6].

En principe, il y a deux approches de la nanotechnologie : L'approche « descendante » (en anglais « top-down ») et la stratégie « montante » (en anglais « Bottom-up »). L'approche montante vise à construire des nano systèmes à partir des éléments atomiques et moléculaires. L'approche descendante cherche à fabriquer des nano dispositifs en usinant la matière avec des machines très précises comme le faisceau d'électrons, l'ultraviolet extrême ou la lithographie de rayons X [1]. Quelle que soit l'approche employée, les premières étapes à réaliser sont la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques.

Les nanomatériaux sont, par définition, des matériaux dont au moins une des dimensions est nanométrique, *i.e.* de l'ordre de  $10^9$  mètre.

On distingue arbitrairement trois catégories de nanomatériaux :

- ✓ Les nano-objets 0D : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux) composées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes,
- ✓ Les nano-objets 1D : nanotubes, nanofils, etc. dont la dimension nanométrique concerne le seul diamètre.



- ✓ Les objets 2D : couches nanométriques ou couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur généralement déposées sur un matériau massif.

Il existe des nano-objets 1D de morphologies et structures différentes, nous en décrivons rapidement les principaux (cf. figure II.1) :

- ✓ Les nanofils ou nanofibres : cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns,
- ✓ Les nanotubes : structures filaires creuses. Un nanotube est un ensemble de un ou plusieurs feuillets atomiques enroulés de façon concentrique. Les nanotubes de carbone sont les plus courants en raison de la structure planaire du carbone sous forme graphitique,

- ✓ Les nanobâtonnets (nanorods) : équivalentes aux nanofils mais avec une longueur bien inférieure, de quelques microns seulement,
- ✓ Les nanorubans (nanobelts ou nanoribbons) : structures pleines de longueur équivalente à celle des nanofils mais présentant une section rectangulaire ou trapézoïdale dont un des côtés est plusieurs fois supérieur à l'autre. Forme qui fait penser à des rubans,
- ✓ Les nanocâbles ou nanofils radiaux : structure avec un cœur de type nanofil et des couches coaxiales qui entourent ce cœur.

Les whiskers, quant à eux, peuvent être présentés comme les ancêtres des nanofils. Ils ont la même forme mais à une échelle de taille supérieure avec des diamètres supérieurs au micron et des longueurs de plusieurs centaines de microns [1].

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous nous intéresserons, dans ce travail de thèse, qu'aux nano-objets 1D et en particulier aux nanofils.

## **II.2 Intérêt des nanofils :**

Les premières nanostructures 1D à avoir été synthétisées sont les nanotubes de carbone, découverts par **Iijima** en 1991 [7]. Suite à cette première découverte, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse et caractérisation d'autres structures 1D, qui incluent les nanofils, les nano bâtonnets et les nano rubans. Les nanofils inorganiques peuvent jouer le rôle de composants actifs dans les systèmes électroniques, comme l'ont mis en évidence des études récentes [8]. Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés modulables et hors du commun de ces nanostructures permettent de les intégrer dans des domaines d'applications vastes tels que l'électronique, l'optique, la thermo électricité, le photovoltaïque, la biologie, la chimie, la mécanique, etc. Nous nous intéressons plus particulièrement aux applications en micro sources d'énergie, en thermoélectricité et en photovoltaïque, ainsi qu'aux applications en électronique.

### **II.2.1 Intérêt des nanofils pour la thermoélectricité :**

Les systèmes de réfrigération classiques utilisant des cycles de compression-détente comportent des pièces mobiles, sources de vibration et de bruit. Au contraire, la thermoélectricité se base sur la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique via des phénomènes de physique du solide. Les convertisseurs thermoélectriques ne possèdent pas de pièces en mouvement. L'absence de vibration permet d'envisager leur utilisation pour des applications où les vibrations sont considérablement gênantes comme dans les systèmes de guidage laser ou les circuits intégrés. Leur utilisation est plus simple et ils sont plus compacts. Cependant, les rendements des convertisseurs commercialisés actuellement sont de l'ordre de 10% ce qui reste faible par rapport aux 30% des réfrigérateurs par compression de vapeur. La fabrication de ces nouveaux convertisseurs thermoélectriques de petite taille aidera à refroidir les appareils électroniques, mais permettra aussi de produire de l'électricité à partir d'énergie perdue par effet joule. L'intégration de nanostructures comme les nanofils dans ces convertisseurs permettra une augmentation sans précédent du rendement [9].

Nous citerons deux applications :

- a) La réfrigération thermoélectrique : il s'agit de la création d'un flux de chaleur qui s'oppose à la diffusion thermique, lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique est parcouru par un courant  $I$  [10].
  
- b) La génération électrique : il s'agit de la conversion d'un flux de chaleur en courant électrique. L'apport de chaleur peut notamment se faire à partir de sources de chaleur perdue comme dans les pots d'échappement des automobiles, les cheminées d'incinérateurs, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires.

Trois effets thermoélectriques ont été observés sur un matériau : « l'effet Seebeck », « l'effet Peltier » et « l'effet Thomson ». Il s'agit d'effets de volume, non de surface [11]. Ces trois effets sont reliés par des relations simples décrites par les équations d'Onsager du nom du physicien qui les a explicitées. A chaque « effet » est associé un coefficient qui lui est propre. Ainsi la connaissance de l'évolution d'un seul de ces coefficients en fonction de la température,  $T$ , permet d'en déduire les deux autres [12].

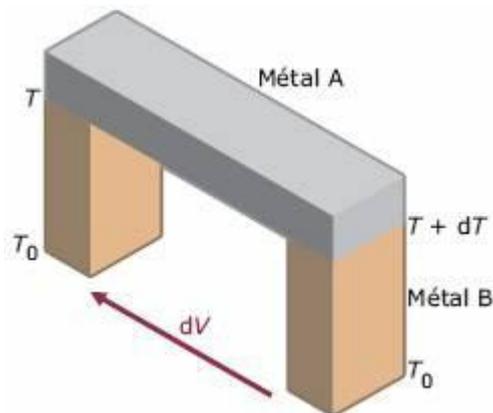


Figure II. 2. Schéma de l'effet Seebeck [11].

**L'effet Seebeck** : L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck. Lorsqu'une jonction de deux matériaux distincts A et B est soumise à un gradient de température  $T$ , il en résulte aux bornes de cette même jonction l'apparition d'une force électromotrice (f.e.m.), comme schématisé sur la figure II.2. Physiquement, « l'effet Seebeck » peut s'expliquer par la polarisation de tout élément conducteur placé dans une zone de température où le gradient est non nul. On observe une diffusion des électrons de conduction de l'extrémité la plus chaude vers l'extrémité la plus froide. Leur vitesse dépend de la température. Les électrons chauds étant plus rapides que les électrons froids, l'extrémité chaude se charge positivement et l'extrémité froide négativement. Un champ électrique va naître et ce dernier, selon la loi d'Heinrich Lenz, s'oppose au mouvement électronique qui lui donne naissance. Ce champ, qui va dépendre des caractéristiques des matériaux et, particulièrement, du pouvoir thermoélectrique, est à l'origine de la tension dite tension Seebeck. Les électrons chauds sont alors ralentis par le champ électrique interne créé et les électrons froids sont accélérés. Un équilibre dynamique s'établit : la diffusion des électrons chauds se trouve compensée par la diffusion des électrons froids. Un élément de matériau conducteur d'une certaine longueur peut, par conséquent, être assimilé à un générateur de tension élémentaire [11].

**L'effet Peltier :** L'effet Peltier est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule, provoqué par le passage d'un courant électrique à travers les jonctions de deux conducteurs A et B portés à la même température.

Cet effet découvert en 1834 par Jean-Charles Athanase Peltier entraîne un échange de quantités de chaleur très petites. Cet échange est proportionnel à l'intensité du courant électrique (I) dans le circuit et dépend de la température à laquelle se trouve le système [11].

**L'effet Thomson :** Le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés. L'effet Thomson apparaît ainsi comme un effet Peltier continu au sein du matériau. Il peut être mis en évidence pour un seul matériau. L'effet Thomson est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule, qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers un conducteur homogène dont la température n'est pas uniforme. Une absorption de chaleur est observée lorsque le courant circule dans le sens inverse du gradient de température, et inversement un dégagement de chaleur lorsque le courant est dans le sens du gradient de température (dans le cas où le coefficient Thomson est positif) [11].

**Relations entre les coefficients de Seebeck, Thomson et Peltier :** Thomson a établi deux relations qui lient les trois coefficients et les a vérifiées expérimentalement [11].

$$\pi_{A/B} = T.(S_A - S_B) \quad (\text{II.1})$$

Et

$$\tau_A - \tau_B = T. \frac{d(S_A - S_B)}{dT} \quad (\text{II.2})$$

$S_A$  : Coefficient Seebeck du conducteur A dans le cas où A un conducteur homogène

$S_B$  : Coefficient Seebeck du conducteur B dans le cas où B un conducteur homogène

$\pi_{A/B}$  : Coefficient Peltier entre deux conducteurs de nature différente A et B

$\tau_A$  : Coefficient Thomson du conducteur A

$\tau_B$  : Coefficient Thomson du conducteur B

Le rendement d'un convertisseur thermoélectrique : Un convertisseur thermoélectrique classique comporte une jonction de matériaux conducteurs dont l'un est dopé p, c'est-à-dire contenant des porteurs de charges positives (trous), et l'autre est dopé n, c'est-à-dire contenant des porteurs de charges négatives (électrons) (cf. figure II.3) [9].

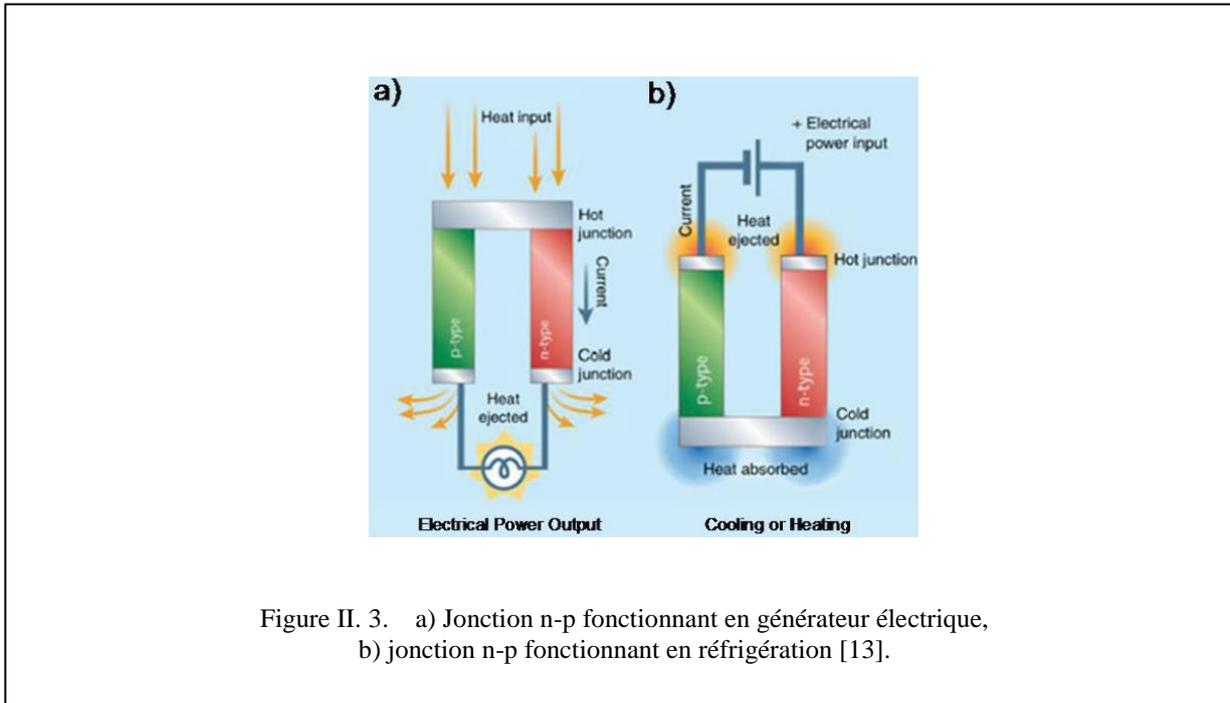


Figure II. 3. a) Jonction n-p fonctionnant en générateur électrique, b) jonction n-p fonctionnant en réfrigération [13].

Le rendement d'un générateur thermoélectrique est donné selon la formule suivante :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_f} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (\text{II.3})$$

$\eta$ : Rendement du générateur thermoélectrique

$T_f$ : Température froide ( $T_c > T_f$ )

$T_c$ : Température chaude

$ZT$  : facteur de mérite

Le rendement peut être décomposé en deux parties :

- Un premier terme :  $\frac{T_c - T_f}{T_f}$  correspondant au rendement de Carnot donné par la physique théorique. Il s'agit du rendement maximum que l'on peut obtenir théoriquement, c'est-à-dire sans introduire de pertes dans le système.

- Un deuxième terme :  $\frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}-T_c}$  relatif aux caractéristiques du matériau. Il dépend de ZT appelé facteur de mérite.

C'est ce facteur que l'on va chercher à augmenter pour améliorer le rendement du convertisseur thermoélectrique.

**Le facteur de mérite :** L'optimisation de matériaux pour une utilisation en conversion thermoélectrique passe nécessairement par l'optimisation de leurs propriétés de transport électrique et thermique de manière à optimiser le facteur de mérite :

$$ZT = \frac{S^2 \delta T}{k}$$

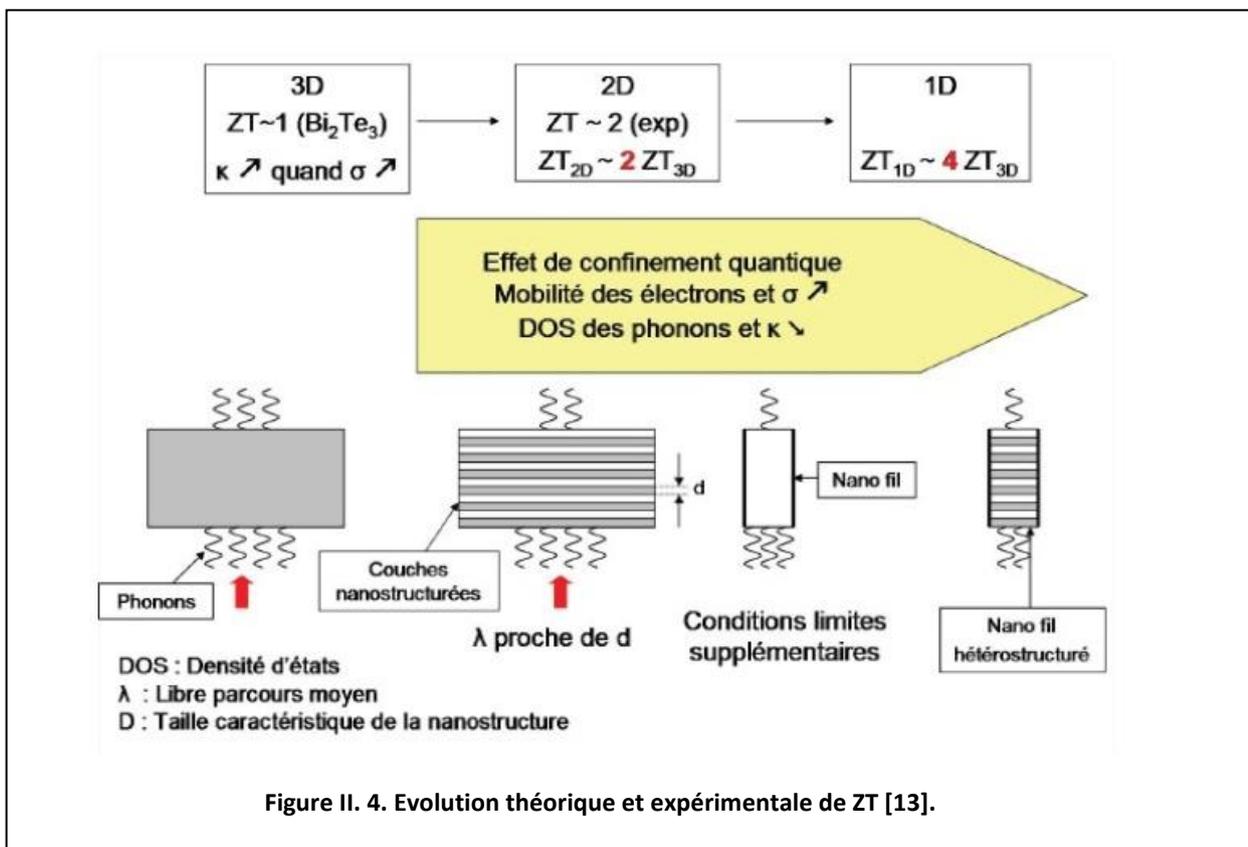
$S^2 \delta$ : Facteur de puissance

S : Coefficient Seebeck

$\delta$  : Conductivité électrique du matériau

k : Conductivité thermique du matériau

T : Température absolue



Un bon matériau thermoélectrique possédera simultanément un coefficient Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique, se comportera comme un verre vis à vis des phonons et un cristal vis à vis des électrons. Les meilleurs matériaux thermoélectriques disponibles aujourd'hui et utilisés à température ambiante, ont un  $ZT$  d'environ 1 [1]. Cette valeur a été améliorée de seulement quelques dizaines de pourcent depuis les années 50. Ces matériaux sont l'antimoine et le tellure de bismuth avec des traces d'autres éléments pour doper les semi-conducteurs. Les refroidisseurs thermoélectriques avec un  $ZT$  de 1 ont un rendement de seulement 10% de celui de Carnot. Dans la théorie, lorsque  $ZT$  tend vers l'infini, le rendement pourrait atteindre le rendement de Carnot. Avec un  $ZT$  de 4, le rendement des réfrigérateurs par compression de vapeur de 30% sera quasiment atteint [9].

Jusqu'à aujourd'hui la thermoélectricité a été utilisée seulement pour des applications niches du fait du rendement limité des convertisseurs. En effet, augmenter  $ZT$  est un vrai défi, bien souvent, lorsqu'un paramètre physique est optimisé, cela affecte un autre paramètre de façon inverse [14]. Cependant, les matériaux semi-conducteurs ont une densité de porteurs faible, ce qui donne des valeurs de coefficient Seebeck plus élevées et une valeur de conductivité thermique dominée par les phonons, ce qui conduit, en quelque sorte, à un découplage des conductivités thermiques et électriques [15]. C'est prioritairement la diminution de la conductivité thermique et l'augmentation du  $ZT$  qui vont être recherchées en introduisant de nouveaux nanomatériaux aux convertisseurs thermoélectriques.

### **II.2.2 Intérêt des nano fils de Si/SiGe en thermoélectricité :**

Comme mentionné précédemment, les nanostructures possèdent des propriétés assez différentes du matériau massif de même composition. Dans le domaine de la thermoélectricité, le but recherché en technologie est double : chercher à améliorer le rendement de conversion en utilisant des structures de basses dimensionnalités, tout en bénéficiant des systèmes de fabrication en grande série. L'étude des structures de basses dimensionnalités est devenue très importante depuis que des améliorations notables du facteur de mérite  $ZT$  ont été prédites théoriquement puis observées expérimentalement [1].

L'optimisation de la dynamique des phonons et de la physique du transport de chaleur dans les systèmes nanostructurés a donné des résultats prometteurs [16,18].

Les nanostructures doivent être préparées avec une ou plusieurs dimensions inférieures au libre parcours moyen des phonons et supérieures à celui des électrons et des trous. Cela réduirait potentiellement la conductivité thermique sans diminuer la conductivité électrique [19]. La figure II.4 illustre schématiquement la diminution du ZT lorsque la dimension se réduit et que la nano-structuration augmente.

Deux effets principaux influent sur les propriétés thermoélectriques du matériau lorsque celui-ci est nano-structuré :

- Le premier est une forte diffusion des phonons par les joints de grains (frontières entre les différents grains constituant le matériau) et par les effets de bords (rugosité de surface du matériau) induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau.
- Le second apparaît sous forme d'effets de confinement (phénomène de type quantique) des porteurs de charge qui modifient fortement les propriétés de transport électrique (conductivité électrique et coefficient Seebeck).

Des valeurs très élevées du facteur de mérite ZT, de l'ordre de 2,5 à la température ambiante, ont ainsi été observées en laboratoire dans des structures d'empilements de couches minces d'ordre nanométrique. A l'heure actuelle, ces structures sont principalement envisagées pour des applications à des températures basses ou moyennes (<150-200°C). Une des principales difficultés est, en effet, d'obtenir des couches minces thermoélectriques dont les propriétés ne se dégradent pas lorsque la température augmente [10].

Le matériau thermoélectrique le plus utilisé est le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ses alliages avec l'antimoine Sb et le sélénium Se, entre autres, ils ont un ZT proche de 1. Il est difficile de transférer le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  massif pour la conversion d'énergie à grande échelle. De plus, fabriquer des nanostructures dans ce but est d'autant plus difficile. Ces matériaux présentent aussi l'inconvénient d'être très toxiques pour l'environnement [1].

Le silicium est le semi-conducteur le plus abondant sur terre et largement exploité dans l'industrie de la microélectronique [1].

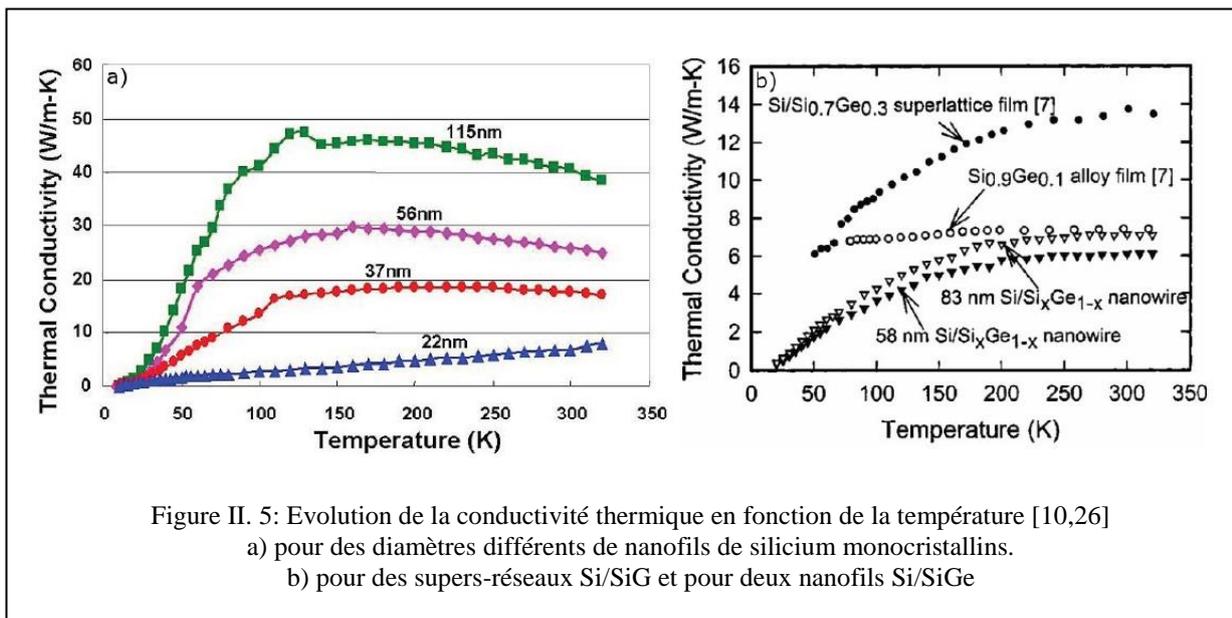
Cependant, le silicium massif a une conductivité thermique élevée ( $150 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à température ambiante [20]) ce qui donne un ZT proche 0,01 à 300K [21]. Étant donné que la structure cristalline des nanofils de silicium est analogue à celle du silicium massif, il est nécessaire que les modifications induites par la taille des nanofils aient une forte influence sur la physique des phonons et la conductivité thermique afin d'améliorer la valeur du ZT

La physique des phonons est importante pour les nanofils de silicium dans lesquels la structure du silicium est analogue à celle du matériau massif [14]. La distribution spectrale des phonons contribuant à la conductivité thermique est relativement large. Il faut distinguer les phonons de faibles, moyennes et hautes fréquences. Les défauts ponctuels entraînent principalement la diffusion des phonons de hautes fréquences.

La diffusion Umklapp permet celles des moyennes fréquences. En effet, la diffusion par mécanisme Umklapp phonon-phonon est proportionnelle à  $\omega^2$ , où  $\omega$  est la fréquence des phonons, donc elle reste faible tant que la fréquence des phonons reste faible. Ce sont les phonons acoustiques de basse fréquence qui contribuent significativement à la conduction de chaleur et donc à la valeur de ZT à haute température [22, 25]. Les phonons à basses fréquences sont principalement affectés par la diffusion aux interfaces d'où l'intérêt de la nano structuration.

Une autre méthode employée pour diminuer la conductivité thermique est l'incorporation rationnelle d'éléments diffusant les phonons à différentes échelles de longueurs d'ondes. Grâce à ces différents moyens d'action, la conductivité thermique devrait décroître de façon considérable [1].

Depuis 2000, il a été obtenu des valeurs expérimentales de ZT allant jusqu'à 2,4 avec des supers-réseaux [16]. Lors d'une utilisation en refroidisseur, une étude a démontré qu'un matériau élaboré en super-réseau (**ex. Si/SiGe**) permet d'obtenir une différence de température plus grande que le matériau allié de même nature (**ex. SiGe**). Le ZT, estimé théoriquement à 2, a été mesuré dans la plage 1,3-1,6. Cette amélioration par rapport au facteur de mérite obtenu avec des matériaux massifs est attribuée en grande partie à la structuration du matériau [17].



Des mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur des supers-réseaux et sur des nanofils isolés [10,26]. D'après la littérature, seulement une unique mesure de conductivité thermique sur nanofils Si/SiGe a été publiée [28]. Comme le démontre la figure II.5a, les nanofils de silicium monocristallin ont une conductivité thermique qui varie en fonction du diamètre du nanofil. Plus le diamètre sera faible, plus la conductivité thermique sera, elle aussi, faible. Un fil de 115 nm de diamètre a une conductivité thermique qui se situe à 45W/m.K à température ambiante (273K), alors qu'un fil de 22nm a une conductivité thermique de 5 W/m.K, ce qui est neuf fois plus faible [1].

Pour cette raison, un des objectifs de la thèse sera de synthétiser des nanofils de faible diamètre. Les nanofils hétéro structurés Si/SiGe sont très intéressants pour la thermoélectricité en raison de leur faible conductivité thermique.

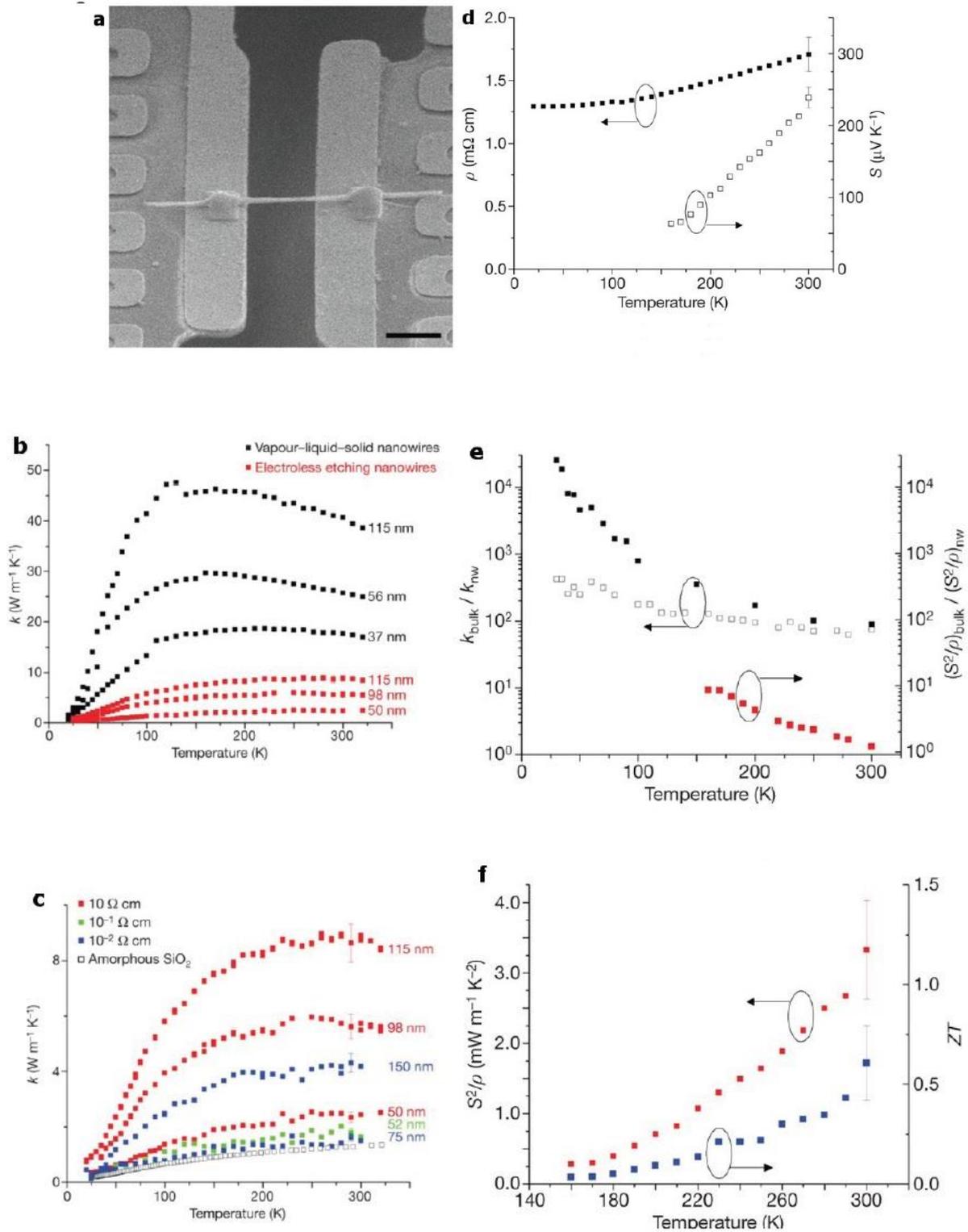


Figure II. 6 . a) Image MEB du dispositif de mesures thermoélectriques d'un fil reporté entre deux électrodes.[27].  
 b-c) Comparaison des valeurs de  $k$  pour des nanofils obtenus par VLS ou par gravure avec des substrats de résistivités variables.  
 d)  $S$  et  $\rho$  pour un nanofil de 48 nm de diamètre.  
 e)  $k_{\text{bulk}}/k_{\text{nw}}$  avec un nanofil de 50 nm de diamètre. f)  $S^2/\rho$  avec le nanofil de 52 nm de diamètre présenté en graphe c).

La figure II.5b montre que les nanofils hétéro-structurés Si/SiGe possèdent une conductivité thermique inférieure à celle des supers-réseaux Si/SiGe. Pour des diamètres équivalents, ils ont également une conductivité thermique inférieure à celle des nanofils de silicium simples. La conductivité thermique d'un nanofil de silicium de 115nm de diamètre est de 45W/m.K, soit trois fois plus élevée que celle d'un super-réseau Si/Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> qui a une conductivité thermique de 14W/m.K. Alors que celle d'un nanofil Si/SiGe de 83nm de diamètre est de 7W/m.K, soit deux fois plus petite que celle du super-réseau Si/Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> [1].

Pour un même diamètre de nanofil (56 nm sur la figure 1.5a et 58 nm sur la figure 1.5b), un nanofil hétéro structuré Si/Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> a une conductivité thermique (6W/m.K) cinq fois plus faible que celle d'un nanofil simple (30W/m.K), ce qui prouve bien l'effet de la structuration sur la diminution de la conductivité thermique. D'après la littérature, il n'a pas été publié de mesures pour des nanofils Si/SiGe de diamètre plus faible que 58nm.

En revanche, une étude récente a été menée sur des nanofils réalisés par CVD et par gravure électrochimique présentant une forte rugosité de surface. Il a été montré que la conductivité thermique peut être diminuée jusqu'à  $\sim 1,6$ W/m.K avec une contribution des phonons, proche de celle de la limite du matériau amorphe. Ainsi un ZT=0,6 à température ambiante a été obtenu sans modifier significativement le facteur de puissance  $S^2/\rho$  (rappelons que  $\sigma=1/\rho$ ) [27]. La figure II.6 présente le système de mesure d'un nanofil ainsi que les différents tracés obtenus de  $k$  pour différents diamètres de nanofils et les tracés de  $\rho$ ,  $S$ ,  $k_{\text{bulk}}/k_{\text{nw}}$ ,  $(S^2/\rho)_{\text{bulk}}/(S^2/\rho)_{\text{nw}}$ ,  $S^2/\rho$  et en ZT [1].

### II.2.3 Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque :

Les cellules solaires sont des systèmes prometteurs pour générer de l'énergie propre et renouvelable.

Avec la miniaturisation, les cellules solaires pourront également être intégrées en tant que micro sources d'énergie dans les systèmes nanoélectroniques. L'utilisation de nanostructures ou de matériaux nanostructurés représente une approche générale pour réduire, à la fois, le coût et la taille et pour améliorer le rendement photovoltaïque [30].

Pour être efficaces, les cellules solaires doivent répondre à deux critères. Premièrement, elles doivent absorber la lumière, donc elles ont besoin d'un matériau actif suffisamment épais pour avoir une absorption maximale. Elles ont également besoin de collecter les électrons issus des paires électron-trou créées par les photons absorbés. Un matériau fin est généralement meilleur car il limite le piégeage des électrons dans le matériau. Une des solutions pour concilier ces contraintes est de faire des couches relativement minces et d'utiliser des matériaux extrêmement purs et cristallins ce qui permet d'éliminer les impuretés et les défauts susceptibles de piéger les électrons. De tels matériaux donnent de bons résultats mais sont très chers ce qui rend le prix des panneaux solaires excessivement élevé [1, 2,7].

Les nanofils offrent une alternative intéressante. D'une part, les nanofils peuvent absorber sur leur longueur de grandes quantités de lumière. D'autre part, l'intérêt des nanofils est de diminuer la distance qui existe entre la jonction n-p et le collecteur d'électrons. Quelques dispositifs ont été mis au point [30- 33] et deux configurations principales ont vu le jour.

La première configuration est de synthétiser le dispositif complet autour du nanofil grâce à des couches radiales comme cela est présenté sur la figure II.8 [30]. Ainsi, les électrons parcourent une très petite distance avant d'être collectés simplement en traversant la couche dite coquille. Comme les couches sont minces, les risques que les électrons soient piégés sont faibles, ainsi, il est possible d'utiliser des matériaux moins chers avec plus de défauts [34]. La seconde configuration consiste à utiliser comme base une forêt de nanofils.

La jonction n-p est obtenue de deux façons : soit le substrat est dopé p et les nanofils dopés n [32], soit les nanofils qui sont de type p sont recouverts d'un dépôt conforme de silicium amorphe de type n [31] comme le montre la figure II.8, ce qui donne dans les deux cas une jonction n-p.

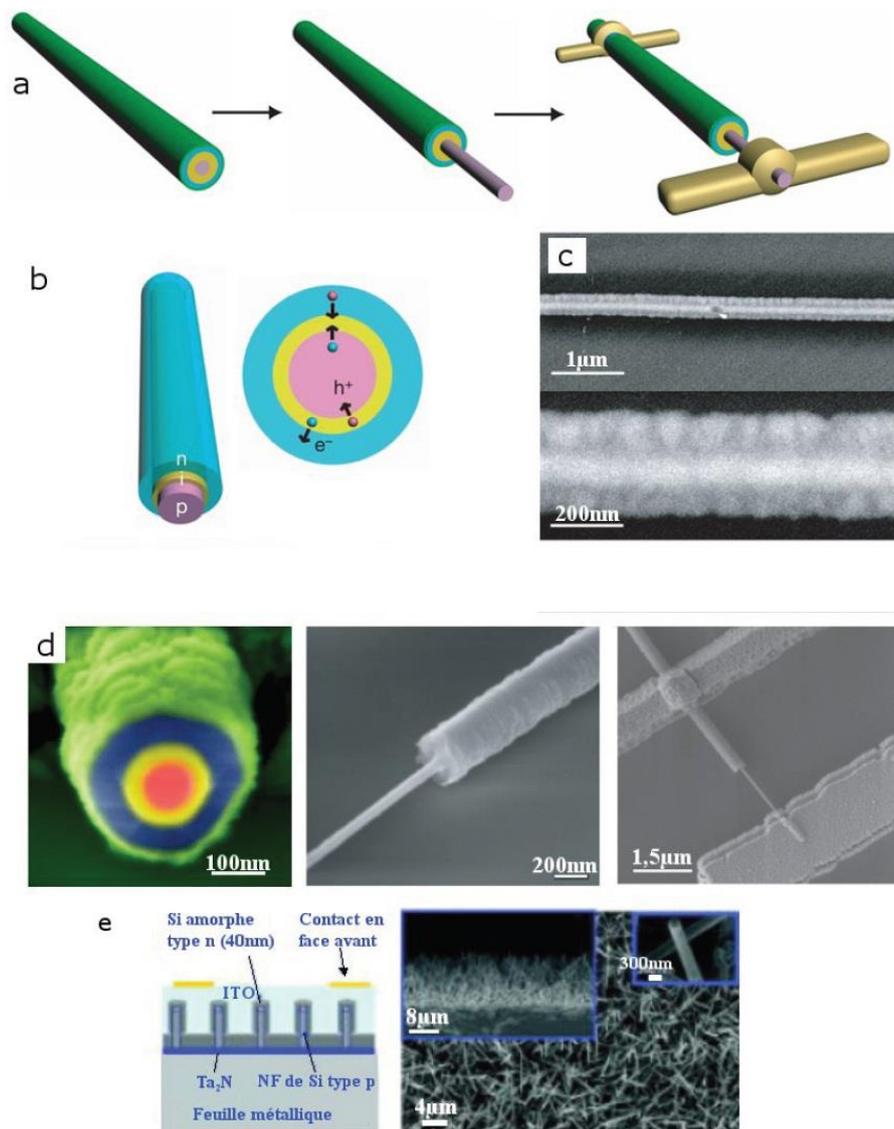


Figure II. 7. (a-d) Dispositif photovoltaïque à base d'un nanofil coaxial p-i-n. Schéma (a-b) MET (c-d) du dispositif et de la structure du nanofil [30]. (e) Dispositif à base d'une forêt de nanofils recouverts de silicium amorphe et image MEB du tapis de nanofils vu de dessus, en coupe et en zoom [31].

La production d'électricité à partir de ces cellules a été validée mais un long chemin reste à parcourir avant la commercialisation. Pour des applications à grande échelle, il est nécessaire de faire croître des forêts denses de nanofils. Et la plus grande limitation actuelle est le faible rendement de ces cellules photovoltaïques. Par exemple, sur un fil unique, il a été obtenu un rendement de seulement 3,9% de la lumière incidente en électricité. Ce qui est encore loin des 20% obtenus avec les panneaux solaires conventionnels. L'objectif pour augmenter le rendement de ces cellules solaires est d'obtenir des tapis de nanofils plus denses, de réduire les

résistances de contact, de minimiser la diffusion, d'optimiser la géométrie des nanofils (distribution des diamètres, propriétés d'orientation...) et d'améliorer la qualité de la jonction n-p [31,34].

#### **II.2.4 Intérêt des nanofils pour l'électronique :**

Les nouvelles propriétés des nanomatériaux et en particulier les propriétés électroniques ont permis aux nanomatériaux de devenir des candidats de choix en tant qu'éléments des systèmes dits nanoélectroniques. Comme mentionné en introduction. Une des conséquences est l'apparition de nouvelles caractéristiques des structures électroniques. Par exemple, les structures électroniques de nano-cristaux métalliques ou semi-conducteurs diffèrent de celle du matériau massif et des atomes isolés [36]. Quand la taille d'un nano-cristal est plus petite que la longueur d'onde de Broglie, les électrons et les trous sont confinés spatialement, des dipôles électriques sont formés et un niveau d'énergie électronique discret sera créé quelque soit le matériau, c'est-à-dire que les états d'énergie disponibles sont moins nombreux [1-5].

De même qu'une particule dans une boîte, la séparation entre deux niveaux d'énergie adjacents augmente lorsque les dimensions diminuent. La figure II.9 illustre schématiquement les configurations électroniques discrètes dans les couches minces, les nanofils et les nano-cristaux [35]. Le confinement des porteurs lorsque les dimensions de la structure diminuent est évident. L'effet de confinement quantique est plus prononcé pour les nanoparticules semi-conductrices.

La figure II.10 montre l'écart de bande de nanofils de silicium en fonction de leurs diamètres en se basant sur des données expérimentales et théoriques [35]. Quand la taille diminue, un décalage entre les bandes vers les plus hautes fréquences apparaît, alors l'écart de bande augmente.

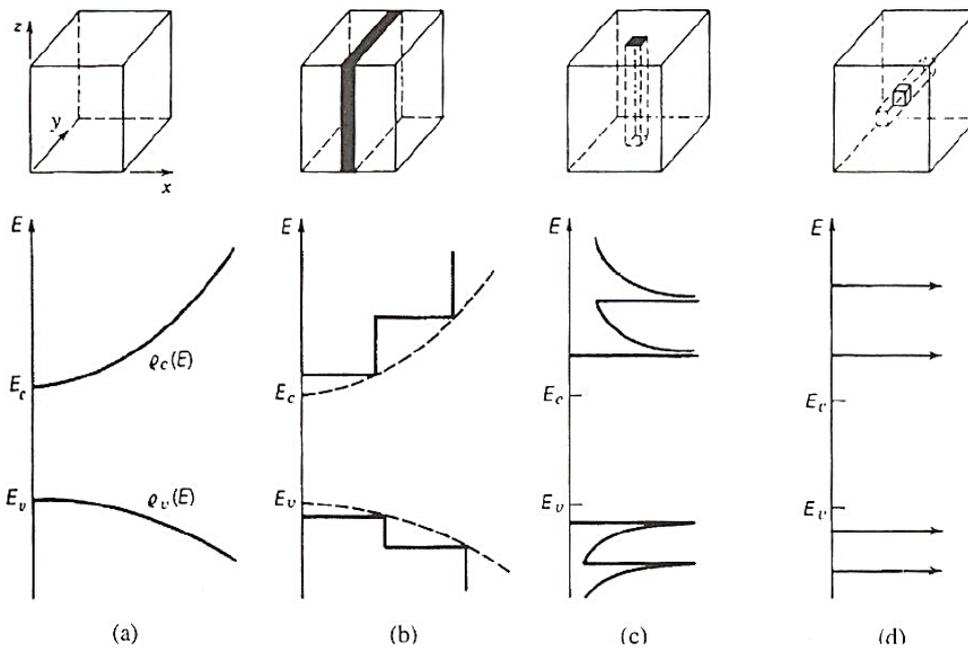


Figure II. 8. Configurations électroniques discrètes illustrées schématiquement dans les nanocristaux, les nanofils, les couches minces et élargissement des écarts de bande [35].

Depuis l'invention de la modulation du dopage et de transistors à plus haute mobilité électronique [37], le contrôle de la composition dans les semi-conducteurs est un paramètre critique des systèmes en électronique 2D et en photonique. Un premier avantage de la réduction de taille est la réduction des taux de diffusion des porteurs de charge en raison de la diminution des points de l'espace réciproque accessible aux porteurs. En général, la mobilité électronique est affectée par la diffusion des porteurs de nombreuses façons : diffusion par les autres porteurs, par les surfaces, par la rugosité de surface, par les phonons acoustiques, par les phonons optiques, par les impuretés [36].

Les nanofils forment un lien important entre le matériau massif et moléculaire. Un contrôle systématique du diamètre du nanofil permet une étude systématique des effets de la dimensionnalité sur le transport. En général, le diamètre, à partir duquel les propriétés de transport sont modifiées, est lié au degré de confinement des porteurs et des excitons, de la longueur d'onde de Fermi et des interactions de Coulomb. Les nanofils de diamètres supérieurs peuvent cependant affecter le transport électronique grâce à la diffusion de surface en raison de leur ratio surface/volume [36].

Parmi les nombreuses applications des nanofils, celles en électronique ont intéressé beaucoup de chercheurs. C'est ainsi que les éléments de base que sont les nanofils semi-conducteurs ont été utilisés en tant qu'éléments de dispositif ou forêt d'éléments [8]. En effet, la nanoélectronique est le domaine d'applications le plus attractif des nanotechnologies, en particulier du fait que les techniques de la microélectronique classique (approche « top-down ») ont quasiment atteint leur limite.

Pour poursuivre la miniaturisation des éléments des circuits jusqu'à l'échelle nanométrique, peut-être même jusqu'au niveau moléculaire, de nouveaux systèmes électroniques de taille nanométrique devront être fabriqués. Cependant, à l'inverse des transistors actuels qui opèrent sur la base de mouvements de masses d'électrons dans la matière, les nouveaux systèmes tireront profit du phénomène de mécanique quantique, incluant l'effet de confinement quantique, de discrétisation des électrons, de confinement de charge, de blocage de Coulomb, etc. Des systèmes à un nanofil, à un nano plot ou à un électron deviennent possibles. Ces systèmes nanoélectroniques, en comprenant les systèmes à un électron et les systèmes électroniques moléculaires, ont donné lieu à de nombreuses publications dans la littérature [1].

Récemment, des nanofils de silicium ont été utilisés pour réaliser des dispositifs nanoélectroniques dont des transistors à effet de champ [38, 39, 41, 49], des portes logiques [45], des interrupteurs [45]. Plusieurs prototypes de transistors à effet de champ à nanofil de silicium sont présentés en figure II.11. Il a été montré qu'un dispositif à nanofil dopé p au bore [38,45] ou dopé n au phosphore [45] peut se comporter comme un excellent transistor à effet de champ et, de plus, les mobilités de charges sont comparables voir excèdent les meilleurs résultats obtenus pour du silicium planaire. Des transistors à grille coaxiale ont été développés avec des structures composées d'un cœur de silicium de type p avec des couches radiales successives de germanium intrinsèque, de  $\text{SiO}_x$  et de germanium de type p [40]. Des résonateurs à base de nanofils de silicium et de rhodium ont également été réalisés [45]. L'alignement et l'intégration de nanofils dans des circuits planaires à densité élevée de transistors engendrent un surcoût de temps et d'énergie [2, 7].

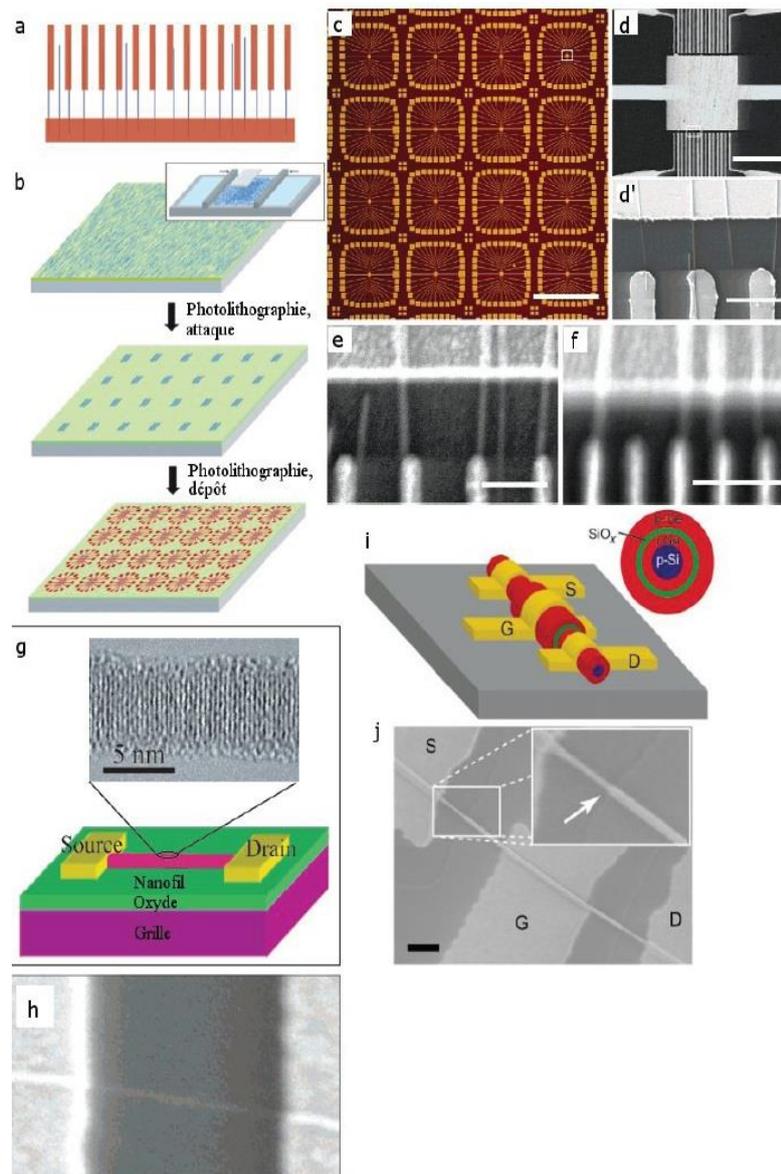
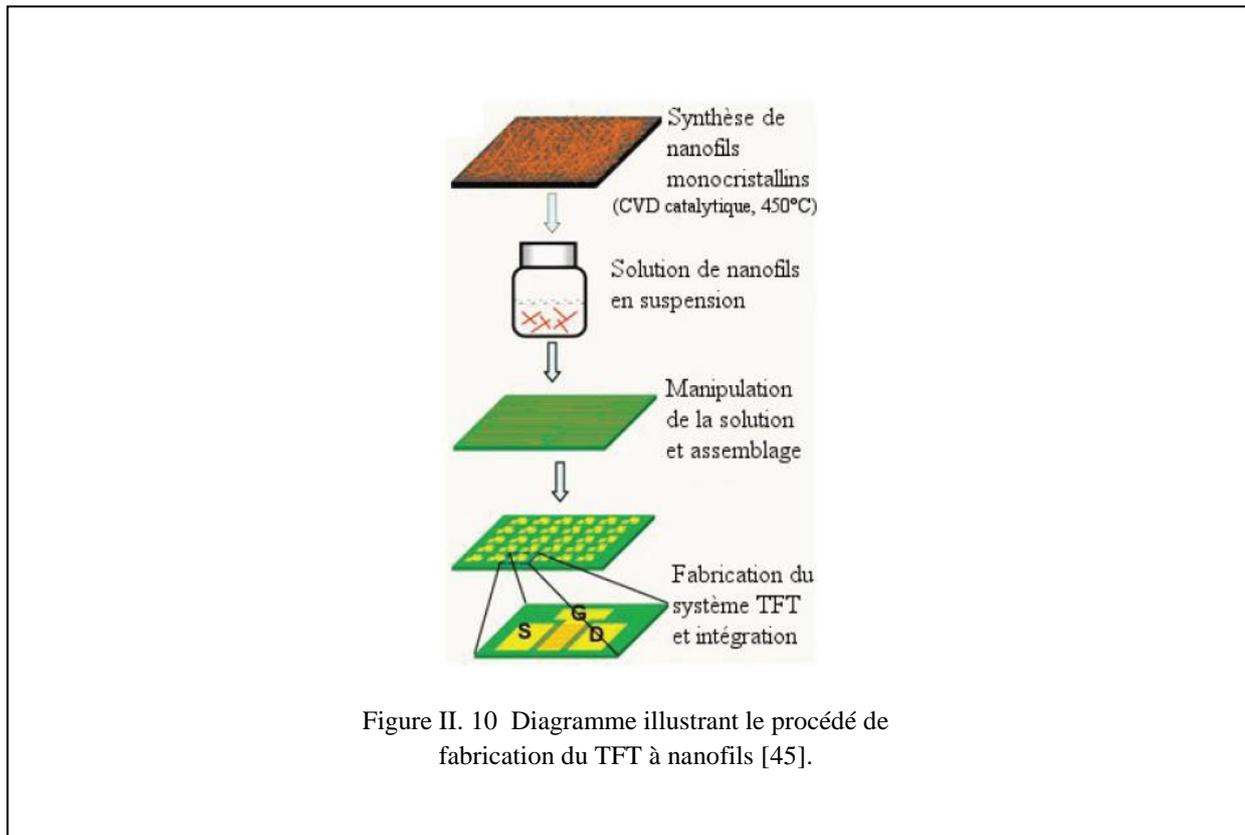


Figure II. 9. (a-b) Schéma d'interconnexions parallèles de nanofils de Si sans tri.  
 (c-f) Images du système complet et des interconnexions nanofils-  
 électrodes. Barres d'échelle : (c) 1 mm, (d) 40  $\mu\text{m}$ , (d') 3  $\mu\text{m}$ ,  
 (e-f) 300 nm [38].  
 (g-h) Schéma d'un SiNF FET [39].  
 (h) Barre d'échelle : 500 nm. (i-j) Transistor à nanofil ponté radialement.  
 (j) Barre d'échelle : 500 nm. [40]

**Intérêt du silicium et du silicium-germanium :** Le silicium et le germanium sont tous les deux des semi-conducteurs à gap indirect. Ils ont des paramètres de maille voisins, de 5,43 pour Si et de 5,65 pour Ge, ce qui rend possible la formation du composé SiGe. De plus, ils possèdent tous les deux une valeur d'écart de bande (ou largeur de bande interdite)

relativement faible, de 1,11eV pour Si et 0,67eV pour Ge à 300K, ce qui permet d'obtenir une conduction avec un faible dopage.



Les propriétés semi-conductrices du silicium ont permis la création de la deuxième génération de transistors et des circuits intégrés.

Les nanofils de silicium sont importants en nanotechnologie car les systèmes nanoélectroniques en silicium sont compatibles avec la microélectronique, elle aussi à base de silicium. Les nanofils de silicium, grâce à leurs effets de confinement quantique, joueront probablement un rôle clé en tant qu'interconnexion ou que composant fonctionnel dans les futurs dispositifs nanométriques électroniques et optiques. Il a été suggéré que des fils semi-conducteurs plus fins que 100nm de diamètre pourront être utilisés pour développer des transistors à effet de champ à nanofil et des émetteurs de lumière avec une consommation énergétique extrêmement faible [1].

Il est abordé par la suite les différentes techniques utilisées pour la croissance de nanofils.

## **II.3 La croissance des nanofils**

### **II.3.1 Types de nanofils**

Depuis le début des années 2000, des nanofils de matériaux inorganiques variés ont été synthétisés et caractérisés. Rappelons que lorsque l'on parle de nanofils, il s'agit de cylindres pleins de dizaines de nanomètres de diamètre (typiquement de 1-100nm) et de longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns. Les nanofils peuvent être organiques, métalliques ou inorganiques (oxydes ou non oxydes), mono ou poly-cristallins. Ainsi, des nanofils d'éléments simples (Si, Ge, SiGe, Si/SiGe), d'oxydes (TiO<sub>2</sub>), de nitrures (BN), de carbures (SiC) et de chalcogénures (CdSe) ont été réalisés. Un des facteurs cruciaux dans la croissance de nanofils est le contrôle de la composition, de la géométrie et de la cristallinité [8].

### **II.3.2 Les stratégies de croissance**

La littérature qui traite de la synthèse et de l'étude des propriétés physico-chimiques de nanostructures et en particulier de nanofils est riche et abondante. Un grand nombre de techniques de croissance sont référencées. Cependant, il y a souvent confusion entre le mécanisme de croissance (VLS, SLS, VS. . .) et le procédé expérimental de la synthèse (CVD, ablation laser, etc.). Dans de nombreux cas, le mécanisme de croissance n'a pas été encore clairement établi. Et nombreuses sont les contradictions qui peuvent apparaître dans les résultats et/ou leurs interprétations.

Les méthodes de synthèse peuvent être classifiées de deux façons. La première consiste à séparer les méthodes dites physiques des méthodes dites chimiques. Les méthodes physiques concernent les techniques par motifs (patterning), par lithographie, par moules (templates) et par électro filage. La lithographie et les techniques par motifs sont des approches « top-down » alors que l'électro filage et les techniques par moules sont des approches « bottom-up ». Les méthodes chimiques comprennent la décomposition de précurseurs (LS, SLS, VS et VLS), la croissance assistée par oxyde, les méthodes solvothermique, hydrothermique, carbothermique et électrochimique.

La seconde classification, celle que nous suivrons, sépare les techniques en phase vapeur des techniques en solution. Certaines techniques chimiques ne seront possibles que s'il y a solubilité voire eutectique entre le catalyseur et le matériau du nanofil. Ceci est le cas pour le procédé vapeur-liquide-solide (VLS) qui, de ce fait, ne pourra pas être appliqué à tous les matériaux [8].

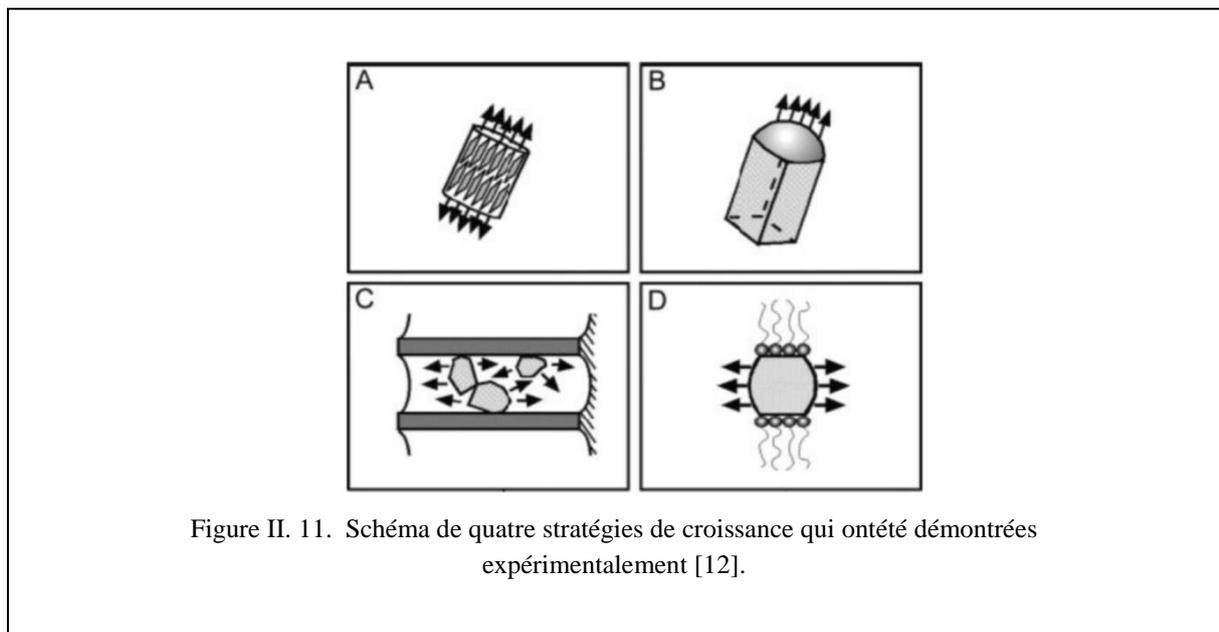


Figure II. 11. Schéma de quatre stratégies de croissance qui ont été démontrées expérimentalement [12].

Tableau I.1 les techniques et changement de phase

Techniques	Phase portant les précurseurs
Liquide-Solide (LS)	Solution
Solide-Liquide-Solide (SLS)	Solution
Réactions solvothermique	Solution
A partir d'un moule (template)	Solution
Assistée par oxyde	Gazeuse
Vapeur-Solide (VS)	Gazeuse
Réactions carbothermique	Gazeuse
Vapeur-Liquide-Solide (VLS)	Gazeuse

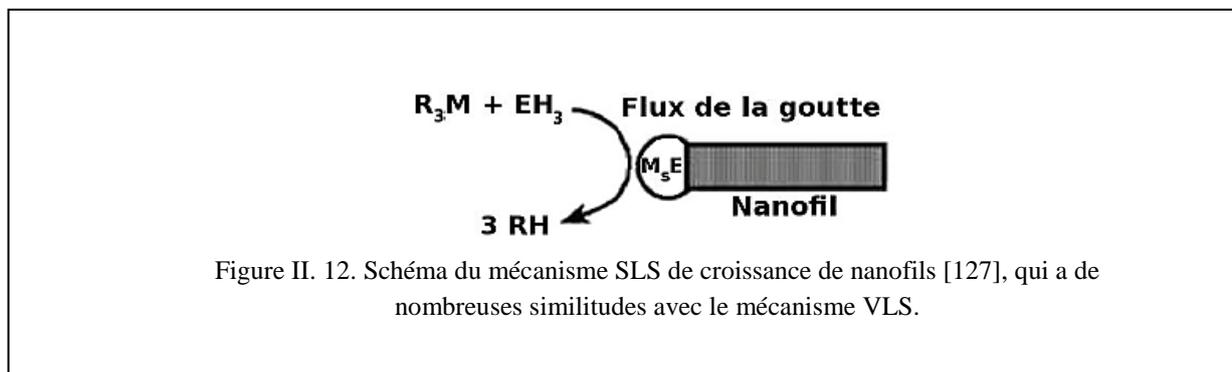
Le tableau ci-dessus cite les techniques présentées dans la suite du paragraphe.

On parle de croissance spontanée lorsque la croissance est générée par une réaction chimique.

La croissance spontanée est dirigée par la diminution de l'énergie libre de Gibbs ou du potentiel chimique [1, 2].

La diminution de l'énergie libre de Gibbs est généralement réalisée par une transformation de phase, une réaction chimique ou la relaxation d'une contrainte. Pour la formation de nanofils, la croissance anisotropique est nécessaire, c'est-à-dire que le cristal croît plus rapidement selon une certaine direction que selon les autres. En croissance spontanée, pour un matériau donné et des conditions de croissances fixées, les défauts et les impuretés sur la surface de croissance peuvent avoir un rôle significatif sur la morphologie du produit final [35].

Avant d'obtenir une croissance de nanostructure, il est nécessaire d'amorcer cette croissance par une nucléation. La nucléation doit être maîtrisée avant de créer des germes nanométriques à partir d'une phase fluide (vapeur ou liquide). Quand la concentration en « briques élémentaires » (atomes, ions ou molécules) est suffisamment élevée, elles s'agrègent entre elles pour former des nuclei.



Si le système est encore alimenté en précurseurs et que le débit de précurseurs est contrôlé, la formation de structures plus grandes peut avoir lieu. Pour la synthèse de nanofils, le défi est de contrôler simultanément les dimensions et la morphologie des cristaux lors de la croissance [6, 8].

### II.3.2.1 Croissance de nanofils en solution

**Le mécanisme Liquide-Solide (LS) :** La croissance par mécanisme LS est possible pour les matériaux qui présentent une forte anisotropie des liaisons, qui favorise la cristallisation selon l'axe  $c$ . C'est le cas pour le polynitrure de sulfure,  $(SN)_x$ , le sélénium [13], le tellure [14] et les chalcogénures de molybdène [15, 16]. Cette technique permet la croissance sélective de nanofils avec une très faible densité de défauts structuraux et une grande pureté mais présente l'inconvénient d'une croissance non localisée [12].

**Le mécanisme solide-liquide-solide (SLS) :** Les mécanismes solide-liquide-solide (SLS) et vapeur-liquide-solide (VLS) sont des mécanismes de croissance catalytique. Basé sur une analogie avec le mécanisme VLS, le mécanisme SLS a été mis au point afin de réaliser des croissances plus rapides qu'avec le mécanisme VLS et pour des températures plus basses [17]. Par cette méthode, il a été réalisé des nanofils cristallins semi-conducteurs du groupe III-V [9, 18, 19].

Le schéma en figure II.14 montre clairement la croissance de nanofils ou de nanowhiskers par la méthode SLS. Les produits obtenus sont généralement monocristallins avec des dimensions de 10 à 150nm de diamètre et de longueur supérieure à plusieurs microns. La méthode fluide supercritique-liquide-solide (SFLS), où un fluide supercritique remplace le solvant, a été utilisée pour générer de grandes quantités de nanofils de silicium et de germanium sans défaut et monocristallins [11, 13]. Des nanofils de 4-5nm de diamètre et de longueur supérieure à plusieurs microns ont été synthétisés.

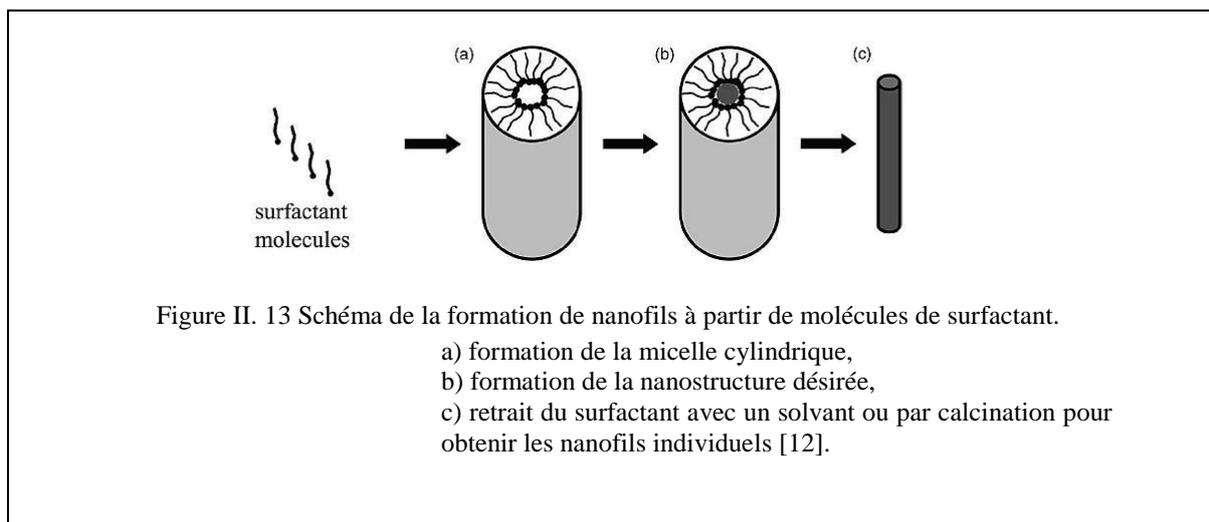
La clé de cette synthèse est l'utilisation de nanocristaux d'or, mono dispersés et encapsulés dans un alcanethiol, qui servent de germes pour une croissance directe et confinée créant des nanofils de silicium avec une étroite distribution de taille. Dans une procédure classique, les nano-cristaux d'or stabilisés stériquement et le précurseur de Si, le diphenylsilane, sont co-dispersés dans de l'hexane qui est chauffé et mis sous pression au-delà de son point critique. Dans ces conditions, le diphenylsilane peut se décomposer pour former des atomes de Si. Le diagramme de phase de l'Au-Si indique que le silicium et l'or peuvent former un alliage en équilibre avec le silicium pur quand la concentration de silicium par rapport à l'or est supérieure à 18,6mol-% et que la température est supérieure à 363°C [1].

Ainsi, les atomes de Si se dissolvent dans les nano cristaux d'or jusqu'à saturation. A ce moment-là, les atomes sont rejetés de l'alliage et forment un nanofil uniforme. Ce mécanisme se rapproche sur de nombreux points du mécanisme SLS. Le fluide supercritique est nécessaire pour être dans les conditions qui vont permettre la dissolution et la cristallisation du silicium. Plus intéressant, l'orientation des nanofils de Si peut être contrôlée en ajustant la pression [6, 8, 12].

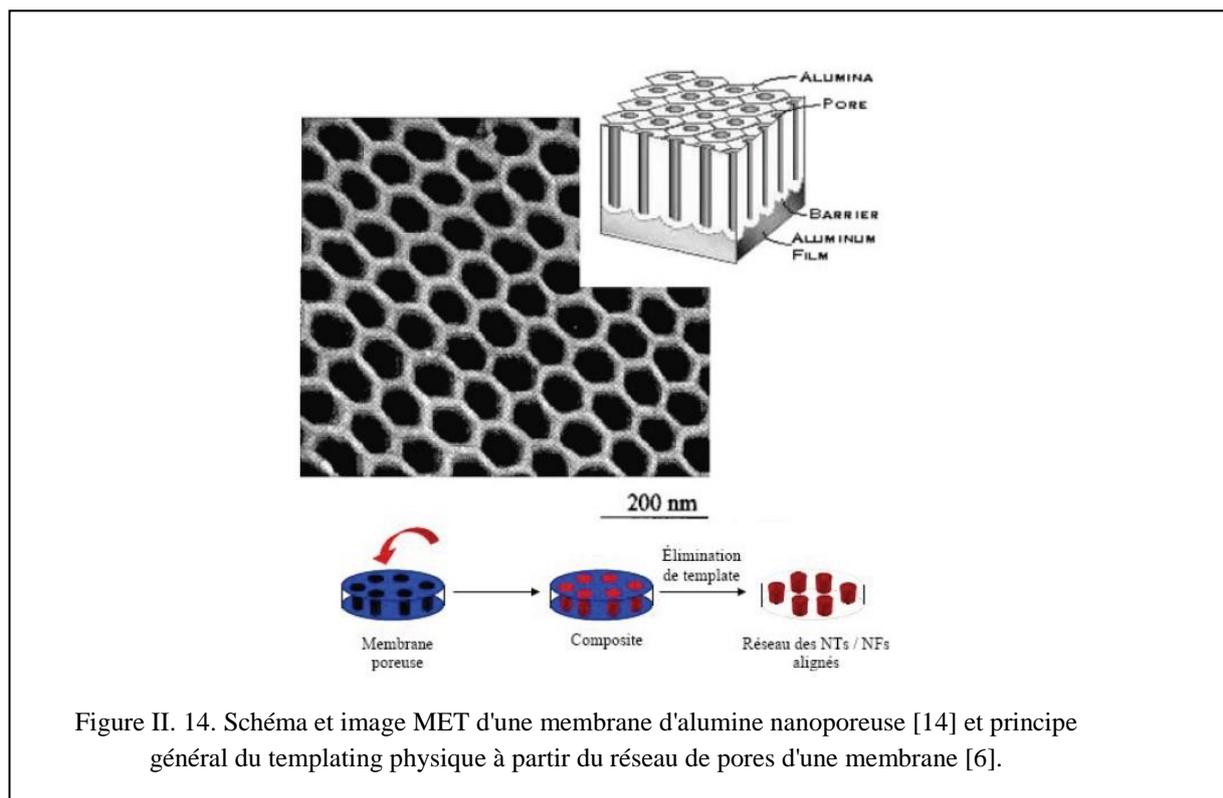
**Les réactions solvothermiques :** La voie solvothermique est beaucoup employée pour réaliser des nanofils semi-conducteurs. L'avantage majeur de cette approche est que la plupart des matériaux peuvent être solubles dans un solvant approprié en chauffant et pressurant le système fermé jusqu'à quasiment son point critique. Ainsi, cette approche est disponible pour beaucoup de matériaux solides. Cette méthode est versatile et a permis la croissance de divers nanofils semi-conducteurs [7, 12], de nanotubes [13-15] et de whiskers [16, 17]. Cependant, les produits sont caractérisés par un bas rendement, une faible pureté et une pauvre uniformité en taille et morphologie [8, 12].

**Croissance à partir d'un moule (template) :** Il existe deux types de techniques de moulage (templating) : le moulage chimique et le moulage physique. Le moulage chimique peut avoir pour base un moule dur (hard templating) ou un moule « mou », c'est-à-dire en solution (softtemplating), alors que le moulage physique a toujours pour base un moule dur. La croissance par template est une méthode aisée et flexible pour générer des nanostructures 1D. Le nanomatériau va être réalisé autour ou à l'intérieur du moule : il y a une corrélation directe entre la morphologie du moule et celui des nanostructures [1].

Nous présentons seulement un type de moulage chimique et un type de moulage physique.



**Moule chimique en solution (soft templating)** : Les structures auto-assemblées à partir de surfactants (figure 1.16) apportent une classe de moules utiles et flexibles pour la génération de nanostructures 1D en grande quantité. Au-dessus de la concentration micellaire critique, les molécules de surfactant s'organisent spontanément en micelles ayant des formes de baguettes [122, 138]. Basés sur cette méthode, des nanofils de CuS, CuSe, CdS, CdSe, ZnS et ZnSe ont été réalisés en utilisant des surfactants comme le Na-AOT (sodium dis2-ethyl-hexylsulfosuccinate) ou le Triton X-100 [11, 19].



**Moule physique à partir d'une membrane poreuse** : Les moules peuvent être des canaux nanométriques avec des matériaux mésoporeux, de l'alumine poreuse ou des membranes en polycarbonate [14,13]. Les canaux nanométriques sont remplis à l'aide d'une solution, d'un sol-gel ou d'une méthode électrochimique. Les nanofils ainsi produits sont séparés du moule en retirant ce dernier. Deux types de membranes poreuses sont fréquemment utilisés : polycarbonate et alumine. Pour les membranes de polycarbonate, une couche de polymère (6-20mm) est irradiée par des ions lourds pour induire des trous sur la surface de la couche. Ces trous sont ensuite développés par des attaques chimiques pour générer des pores cylindriques uniformes traversant la couche de polymère. Les pores fabriqués en utilisant cette méthode sont souvent distribués de façon aléatoire à la surface de la membrane de polymère. Ils peuvent aussi être inclinés de plus de 34° par rapport à la surface [14].

Contrairement aux membranes polymères fabriquées par attaque chimique, la membrane d'alumine est préparée par anodisation d'une feuille d'aluminium dans un acide moyen (figure 1.16) [15]. De nombreux matériaux ont été synthétisés sous forme de nanofils en utilisant des membranes d'alumine poreuse en tant que moule : Si [16], Au, Ag, Pt, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, CdSe, CdTe, des polymères conducteurs comme le polypyrrole, le poly (3-methylthiophène) et la polyaniline et aussi des nanotubes de carbone. A l'inverse des membranes polymères, les pores de la membrane d'alumine ne sont que très légèrement ou pas du tout inclinés par rapport à la surface de la membrane et leur densité est beaucoup plus élevée.

Il faut, en général, coupler cette méthode avec une autre, quelle soit chimique (électrodéposition [17, 18], sol-gel) ou physique (dépôt de catalyseur au fond puis CVD [19, 15], par exemple) pour déposer le catalyseur au fond des trous. De plus, il est difficile d'obtenir des matériaux monocristallins par cette méthode. Les avantages du moulage physique est de pouvoir réaliser des nanostructures ayant des phases complexes ou amorphes et d'avoir un contrôle de la géométrie des structures par l'intermédiaire de celle du moule. Le coût de fabrication par ce procédé est plus compétitif que celui décrit précédemment, utilisant des nanofils ou nanotubes comme moule.

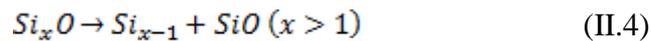
Un autre avantage de ce procédé est qu'il est possible d'obtenir des réseaux de nanostructures 1D alignés, ce qui peut être très intéressant pour certaines applications [6, 8].

### **II.3.2.2 Croissance de nanofils en phase gazeuse**

La croissance de nanofils à partir de la phase gazeuse est probablement l'approche la plus explorée pour la synthèse des whiskers et des nanofils. Elle comprend les techniques suivantes : l'évaporation dans une atmosphère adaptée pour produire des nanofils élémentaires ou d'oxydes, la technique vapeur-liquide-solide (VLS) et la technique vapeur-solide (VS) [8, 12].

Croissance assistée par oxyde : Parmi les mécanismes de croissance de nanofils, il a été proposé le mécanisme de croissance assistée par oxyde. Il n'y a pas besoin de catalyseur métallique pour ce type de croissance. La croissance des nanofils de silicium est possible

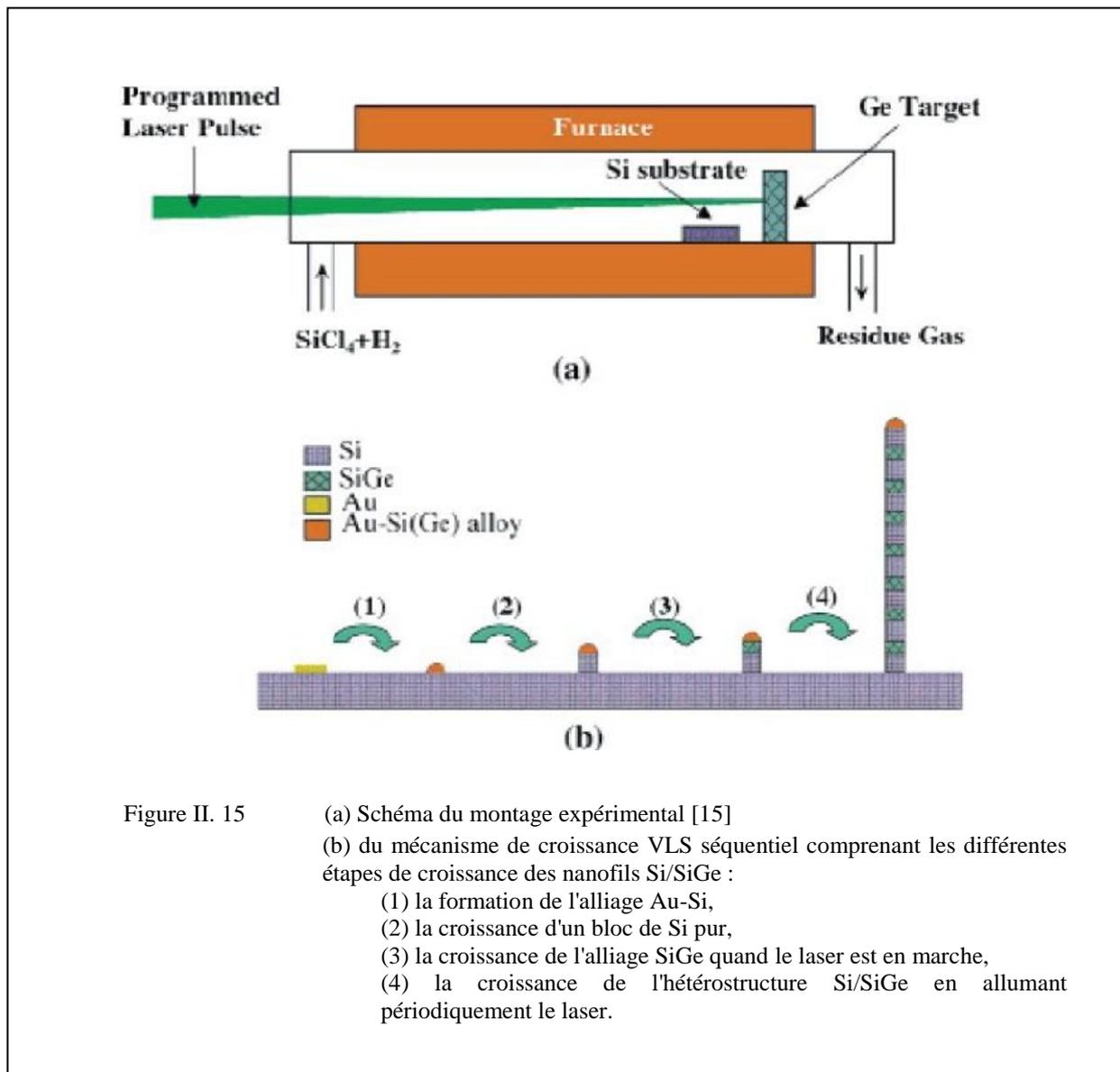
grâce à des cibles constituées de poudre de silicium contenant de la silice [11-15]. Les quantités obtenues sont de l'ordre de quelques milligrammes ce qui est bien supérieur à ce qui est obtenu par CVD (quelques microgrammes). Dans ce cas, la vapeur de  $Si_xO$  générée par évaporation thermique ou par ablation laser a un rôle clé dans la croissance assistée par oxyde. La nucléation qui a lieu sur le substrat se produit selon les réactions suivantes :



Les nanofils dopés sont généralement caractérisés par des mesures électriques de type I(V). Les caractéristiques I(V) globalement observées sont de type :

- résistance en raison de la dégénérescence des états d'énergie liée à un fort dopage [23,25]. Dans le silicium massif, cela correspond à un dopage de  $10^{20}$  at/cm<sup>3</sup> pour le type n et de  $10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> pour le type p.
- diode lorsqu'une jonction n-p est formée [44],
- transistor lorsque le courant entre la source et le drain varie en fonction de la tension de grille [44, 45].

Des mesures par microscopie à force électrostatique (EFM pour Electrostatic Force Microscopy) ont été réalisées sur un nanofil reporté entre deux électrodes comportant une zone dopée p, une zone intrinsèque et une zone dopée n [45]. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la différence de dopage entre la zone dopée p et la zone dopée n ainsi que la transition entre les deux au niveau de la zone intrinsèque



### II.3.3 Les Nanofils hétérostructurés Si/SiGe

Le succès des circuits intégrés a été largement dû à la capacité à faire des hétérostructures avec un dopage et des interfaces contrôlés. En fait, l'interface est omniprésente dans les systèmes optoélectroniques comme les LEDs, les diodes laser et les transistors. Pour les nanostructures 1D, la capacité à réaliser des hétérostructures va être aussi très importante pour les applications comme les dispositifs thermoélectriques ou les émetteurs de lumière. Alors qu'il existe un certain nombre de techniques bien développées pour obtenir des super-réseaux en couches minces, un procédé bien établi pour réaliser des hétérostructures dans les nano-objets 1D, avec des interfaces franches, n'a été démontré que très récemment [40].

Les études précédentes se sont surtout intéressées aux systèmes homogènes. Parmi les premières études, la croissance de nanofils de Si/SiGe a été effectuée par une méthode hybride d'ablation laser et de CVD (PLA-CVD) [165]. Le procédé d'ablation laser permet la croissance du nanofil (bloc-par-bloc) avec un profil bien défini et modulé le long de l'axe du fil. Comme représenté sur le schéma de la figure 1.36, le laser permet d'exciter une cible de germanium afin de créer un mélange gazeux comportant du silicium et du germanium atomique. Ainsi, la couche obtenue est du SiGe. En réglant le laser selon des pulsations précises, le contrôle de l'épaisseur des couches est réalisé. La puissance du laser est de  $10\text{J}/\text{cm}^2$ . Des nanofils monocristallins avec une structure axiale Si/SiGe de type super-réseau.

Très récemment, il a été réalisé des nanofils Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> avec un procédé CVD utilisant uniquement des précurseurs gazeux, donc similaire à notre procédé [23]. Il a été mis en évidence une relation entre le diamètre et les deux éléments suivants : la netteté de l'interface et la vitesse de croissance. Les nanofils hétérostructurés ont été réalisés à 500°C et 13Torr dans un réacteur de CVD basse pression (LPCVD) sur des plaques de Si oxydées recouvertes d'un film d'or inférieur à 2nm. Lors de la croissance, il est injecté 10% de silane et 2% de germane dilués dans de l'hydrogène. Chaque segment de Si ou de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> correspond à une injection de 18 secondes. Le segment de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est plus court que le segment de Si, ce qui montre que le Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> a une vitesse de croissance inférieure à celle du silicium (6nm/sec pour Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> contre 12nm/sec pour Si pour un fil de 20nm de diamètre).

Les interfaces entre les segments ne sont pas nettes. Qu'il s'agisse de l'interface d'attaque du segment de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ou de l'interface arrière, dans les deux cas, la zone de transition entre les deux segments Si et Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est de l'ordre du diamètre du fil. La nécessité de stabiliser une autre fois la composition du catalyseur liquide expliquerait cette interface diffuse. Une voie possible suggérée pour diminuer l'élargissement des interfaces est l'utilisation d'un catalyseur ayant une solubilité du germanium plus faible. Les fronts d'attaque et les fronts arrière des segments de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sont paraboliques ce qui donne une forme de capsule au segment de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>.

Par la suite, lorsque nous parlerons d'hétérostructures par défaut il s'agira de nanofils hétérostructurés. Lorsque nous parlerons d'hétérostructures différentes comme les super-réseaux 2D, cela sera explicitement mentionné.

## **II.4 Conclusion**

Nous avons démontré dans un premier temps, l'intérêt des nanofils, et en particulier l'intérêt des nanofils de Si/SiGe pour des applications en thermoélectricité, en photovoltaïque et en électronique. Il a notamment été mentionné que la faible dimensionnalité et la présence d'interfaces influent sur les propriétés thermiques et électroniques du matériau. Dans un second temps, le panel des nanofils existants a été présenté, ainsi que les méthodes de synthèse employées aujourd'hui.

On s'est basé sur la synthèse bibliographique des nanofils de silicium et de Si/SiGe. Le procédé de croissance vapeur-liquide-solide a été détaillé [27]. L'étude de la littérature réalisée à propos des différents aspects de la croissance (morphologie, orientation cristalline et structure), des gaz précurseurs et des gaz dopants va nous permettre de mener nos travaux de simulation.

## Bibliographie Chapitre II

- [1] *Celine Mouchet thèse doctorat thème « Croissance des nanofils de Si et de SiGe » 2009 pages 20-50, 60-120.*
- [2] *K. E. Drexler. Engines of Creation: the Coming Area of Nanotechnology. Anchor Press, 1986.*
- [3] *G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. Physical Review Letters, 49(1):5761, 1982.*
- [4] *G. Binning, Ch. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, and C.F. Quate. Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. Europhysics Letters, 3(12):1281-1286, 1987.*
- [5] *E. Gafiet, S. Begin Colin, and O. Tillement. Nanomatériaux, études Technologiques. Innovation 128, Paris, Boston, Tokyo, 1998.*
- [6] *M. Bechelany. Nouveau Procédé de Croissance de Nanofils à Base de SiC et de Nanotubes de BN, étude des Propriétés Physiques d'un Nanofils Individuel à Base de SiC. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - LYON I, 2006.*
- [7] *S. Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature, 354(6348) :56-58, 1991.*
- [8] *C. N. R. Rao and A. Govindaraj. Nanotubes and Nanowires. RSC Publishing, 2005.*
- [9] *F. J Disalvo. Thermoelectric Cooling and Power Generation. Science, 285(5428):703199*
- [10] *D. Li, S. T. Huxtable, A. R. Abramson, and A. Majumdar. Thermal Transport in Nano-structured Solid-State Cooling Devices. Journal of Heat Transfer, 127:108-114, 2005.*
- [11] *G. Bonnier and E. Devin. Couples Thermoélectriques, Caractéristiques et Mesure de Tem- pérature. Les Techniques de l'Ingénieur, R 2(590) :1-22, 1997.*
- [12] *X. Kleber, V. Massardier, and J. Merlin. La Mesure du Pouvoir Thermoélectrique : Une Technique Originale de Contrôle des Alliages Métalliques. Les Techniques de l'Ingénieur, RE 39 :1-9, 2005*
- [13] *C. B. Vining. Semiconductors Are Cool. Nature, 413:577-602, 2001.*
- [14] *A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard, and J. R. Heath. Silicon Nanowires As E-cient Thermoelectric Materials. Nature, 451:168-171, 2008.*
- [15] *D. K. C. MacDonald. Thermoelectricity: An Introduction to the Principles. Wiley, New York, 1962.*

- [16] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn. *Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit*. *Nature*, 413:597-602, 2001.
- [17] T. C. Harmann, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. Laforge. *Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices*. *Science*, 297:2229-2232, 2002.
- [18] K. F. Hsu. *Cubic AgPbmSbTe21m: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*. *Science*, pages 818-821, 2004.
- [19] A. Majumdar. *Enhanced Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures*. *Science*, 303:777-778, 2004.
- [20] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and P. G. Klemens. *Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys*. *Thermophysical Properties of Matter*, 1(339), 1970.
- [21] L. Weber and E. Gmelin. *Transport Properties of Silicon*. *Applied Physics A*, 53:1368
- [22] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Development*, volume Ch. 3. Springer, Berlin, 2001.
- [23] M. Asheghi, Y. K. Leung, S. S. Wong, and K. E. Goodson. *Phonon-Boundary Scattering in Thin Silicon Layers*. *Applied Physics Letters*, 71:1798-1800, 1997.
- [24] M. Asheghi, M. N. Touzelbaev, K. E. Goodson, Y. K. Leung, and S. S. Wong. *Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Single-Crystal Silicon Layers in SOI Substrates*. *Journal of Heat Transfert*, 120:30-36, 1998.
- [25] Y. S. Ju, K. E. Goodson, and and. *Phonon Scattering in Silicon Films with Thickness of Order 100 nm*. *Applied Physics Letters*, 74:3005-3007, 1999.
- [26] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar. *Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires*. *Applied Physics Letters*, 83(14):2934-2936, 2003.
- [27] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang. *Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires*. *Nature*, 451:163-167, 2008.
- [28] D.Y. Li, Y. Wu, R. Fan, PD Yang, and A. Majumdar. *Thermal Conductivity of Si/SiGe Superlattice Nanowires*. *Applied Physics Letters S*, 83(15):3186-3188, 2003.
- [29] N. A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petrofil, and J. R. Heath. *Ultrahigh-Density Nanowire Lattices and Circuits*. *Science*, 300(5616):112-115, 2003.
- [30] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber. *Coaxial Silicon Nanowires as Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources*. *Nature*, 449:885-889, 2007.
- [31] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand. *Silicon Nanowire Solar Cells*. *Applied Physics Letters*, 91(233117):1-3, 2007.

- [32] G. Andriä, M. Pietsch, T. Stelzner, F. Falk, E. Ose, S.H. Christiansen, A. Scheel, and S. Grimm. *Silicon Nanowires for Thin Film Solar Cells. 22nd Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 09 2007.*
- [33] M. D. Kelzenberg, D. B. Turner Evans, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. *Photovoltaic Measurements in Single-Nanowire Silicon Solar Cells. Nano Letters, 8(2):710-714, 2008.*
- [34] K. Bullis. *Tiny Solar Cells: Photovoltaics Made of Nanowires Could Lead To Cheaper Solar Panels. MIT Technology Review, 2007.*
- [35] G. Cao. *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press, 2004.*
- [36] H. S. Nalwa. *Handbook of Thin Film Materials, volume 1, Deposition and Processing of Thin Films, volume 1. 2002.*
- [37] H. L. Stormer, K. Baldwin, A. C. Gossard, and W. Wiegmann. *Modulation-Doped Field-Elect Transistor Based on a Two Dimensional hole Gas. Applied Physics Letters, 44(11):1062-1064, 1984.*
- [38] S. Jin, D. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. Wu, and C. M. Lieber. *Scalable Interconnection and Integration of Nanowire Devices without Registration. Nano Letters, 4(5):915-919, 2004.*
- [39] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber. *High Performance Silicon Nanowire Field Elect Transistors. Nano Letters, 3(2):149-152, 2003.*
- [40] L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, C. L. Wang, and C. M. Lieber. *Epitaxial Core-Shell and Core-Multishell Nanowire Heterostructures. Nature, 420(6911):57-61, 2002.*
- [41] J. Y. Yu, S. W. Chung, and J. R. Heath. *Silicon Nanowires: Preparation, Device Fabrication, and Transport Properties. Journal of Physical Chemistry B, 104(50):11864-11870, 2000.*
- [42] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. Lieber. *Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. The Journal of Physical Chemistry B, 104(22):5213-5216, 2000.*
- [43] S.-W. Chung, J.-Y. Yu, and J. R. Heath. *Silicon Nanowire Devices. Applied Physics Letters, 76(15):2068-2070, 2000.*
- [44] Y. Cui and C. M. Lieber. *Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled using Silicon Nanowire Building Blocks. Science, 291:851-853, 2001.*
- [45] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, and C. M. Lieber. *Synthesis and Fabrication of High-Performance N-Type Silicon Nanowire Transistors. Advanced Materials, 16(21):1890-1893, 2004.*

# Chapitre III

## Résultats et Discussions

Les cellules solaires de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> Génération  
à base hétérostructures SiGe et de Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> Graduel

### Sommaire

---

III. 1 Introduction	77
III.2 Logiciel de simulation PC1D	77
III.3 Principe de la simulation numérique	79
III.4 Simulation des cellules solaires de première Génération	79
III.5 Simulation des cellules solaires de deuxième Génération	82
III.5.1 structures et paramètres	82
III.5.2 Résultats de Simulation:	84
III.5.2.1 Cas d'une cellule solaire de type Si/Si/Si	84
III.5.2.2 Cas d'une cellule solaire de type Si/Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> /Si	90
III.5.2.3 Cas d'une cellule solaire de type Si <sub>0.71</sub> Ge <sub>0.29</sub> /Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> /Si	92
III.5.2.4 Cas d'une cellule solaire avec la structure suivante Si <sub>0.70</sub> Ge <sub>0.29</sub> /Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> /Ge	100
III.4 Conclusion :	102

---

### III. 1 Introduction

Après avoir présenté les généralités indispensables à l'étude des cellules photovoltaïques et les verrous de la technologie de fabrication des cellules solaire à base des nanomatériaux nous allons maintenant déterminer les caractéristiques de ces cellules à base de différents types de Structures proposées. La résolution des trois équations fondamentales qui régissent le comportement des porteurs de charges et les lois de la mécanique quantique, nous permettent de calculer la caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire, ainsi que d'autres paramètres physiques, tels que le champ  $E$  et le potentiel  $V$ , qui nous fournissent les renseignements utiles des performances d'une cellule solaire. La résolution analytique étant pratiquement impossible, dans notre étude nous allons modéliser deux grandes familles de cellules solaires ; 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération. Pour chaque famille d'étude nous nous sommes basés sur des échantillons de référence, tirés de la littérature, afin de concevoir, modéliser et simuler les structures les plus adéquates et celles qui nous donnent le rendement le plus élevé et le spectre le plus large. Notre simulation est faite sous environnement PC1D 5.0, dans le but d'optimiser les cellules de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération en premier lieu par rapport à leurs rendements et leur efficacité[14].

### III.2 Logiciel de simulation PC1D :

Le logiciel utilisé dans notre modélisation porte les caractéristiques suivantes

- ✓ PC1D Version 5.0
- ✓ Copyright © 1997 University of New South Wales

Le logiciel de simulation numérique des cellules solaires PC1D a une réputation internationale dans le domaine du photovoltaïque. Il a été développé à l'université New South Wales de Sydney en Australie qui est l'une des pionnières dans ce domaine. Son utilisation est simple, pratique et conviviale. Il permet de simuler n'importe quelle structure photovoltaïque en fonction des matériaux utilisés, tout en jouant sur les paramètres (épaisseur, surface, dopage, etc.) des échantillons. [1]

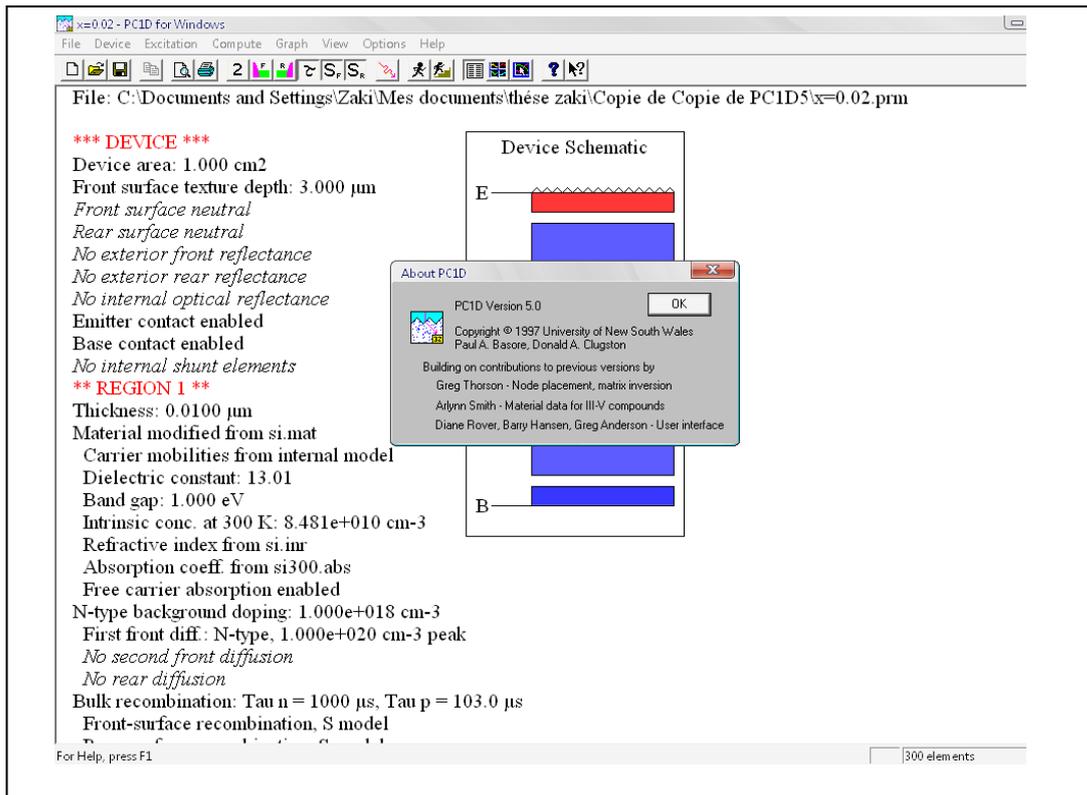


Figure III. 1. Logiciel PC1D en cours d'exécution

Le logiciel PC1D est très performant et ces résultats de simulation sont souvent très proches des résultats expérimentaux. Il est donc très intéressant de simuler une idée avant de la réaliser, cela permettra un gain de temps et d'argent.

Le logiciel se divise en quatre parties :

- les trois premières sont destinées à la programmation : où il faut introduire les paramètres des dispositifs, des régions et d'excitation[13].
- La quatrième partie est utilisée pour les résultats de la simulation.

Dans le cas de nos structures d'études basées sur trois matériaux différents, le Si, le Ge et le SiGe, nous avons utilisé la méthode manuelle dans la conception, la modélisation des échantillons et l'introduction des paramètres.

La figure III.1 représente l'environnement de travail PC1D version 5.0.

### III.3 Principe de la simulation numérique

L'étude de la plupart des dispositifs à semi-conducteurs consiste à résoudre le système d'équations suivant :

$$\left. \begin{array}{l}
 \textbf{Equations des courants} \\
 J_n = ne\mu_n \mathbf{E} + eD_n \text{grad}n \\
 J_p = ne\mu_p \mathbf{E} + eD_p \text{grad}p \\
 \textbf{Equations de continuité} \\
 \frac{\partial n}{\partial t} = G - U_n + \frac{1}{e} \text{div}(\mathbf{J}_n) \\
 \frac{\partial p}{\partial t} = G - U_p + \frac{1}{e} \text{div}(\mathbf{J}_p) \\
 \textbf{Equation de Poisson} \\
 \Delta \Psi = -\frac{e}{\varepsilon} (N_d - N_a + p - n)
 \end{array} \right\} \quad \text{III.1}$$

Avec :

G est le taux génération des paires électrons- trous en volume due à l'absorption de la lumière (la photo-génération).

$U_n$ ,  $U_p$  sont les taux net de recombinaison en volume, respectivement des électrons et des trous.

$\Psi$  est le potentiel électrostatique.

### III.4 Simulation des cellules solaires de première Génération

Avant de commencer notre simulation, on va étudier l'influence du dopage de l'émetteur et de l'ajout du substrat. Cette étude a été faite au sein de notre unité de recherche URMER.

Les hypothèses choisies dans notre simulation sont les suivantes[2] :

- Une surface de captage de 1cm<sup>2</sup>. Celle-ci est neutre et les réflectances externe et interne sont nulles,
- Les contacts sont entre l'émetteur et la base,
- L'éclairage est la seule source d'excitation,
- La face avant de type n, avec le rayonnement solaire d'aire masse 1.5, de constante solaire 0.1W/cm<sup>2</sup>,
- La température est ambiante 25° C.

Les paramètres de notre simulation sont résumés dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Paramètres de la structure utilisée.

profondeur de l'émetteur ( $\mu\text{m}$ )	1
profondeur de la base ( $\mu\text{m}$ )	100
dopage de l'émetteur ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{18}$
dopage de la base ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{16}$
recombinaison en volume ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_n = \tau_p = 1000$
recombinaison en surface ( $\text{cm/s}$ )	$S_n = 10^{12}, S_p = 10^4$

### Influence du dopage de l'émetteur et de l'ajout du substrat

Dans cette partie nous simulons la cellule solaire avec le PC1D. Nous étudions qualitativement la nécessité du substrat dans la fabrication d'une cellule photovoltaïque, de la surface texturée, du dopage de l'émetteur et de la base sur la caractéristique I (V) et sur la réponse spectrale. Pour cela, nous utilisons trois structures : np, n<sup>+</sup>p et n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup>.

Les résultats de notre simulation sont représentés dans le tableau III.2 et les figures III.2 et III.3 suivants.

Tableau III.2 : Résultats de simulations[1]

<b>Structures</b>	<b>Np</b>	<b>n<sup>+</sup>p</b>	<b>n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup></b>
<b>rendement électrique (%)</b>	16.3	17.4	19.8
<b>rendement quantique (%)</b>	92.92	95.48	98.06

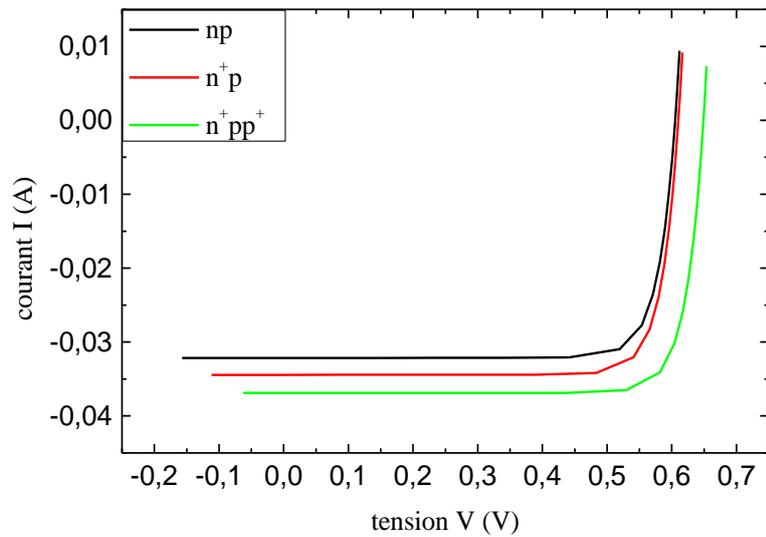


Figure III. 2. Caractéristiques  $I=f(V)$  pour np, n+p et n+pp+[1]

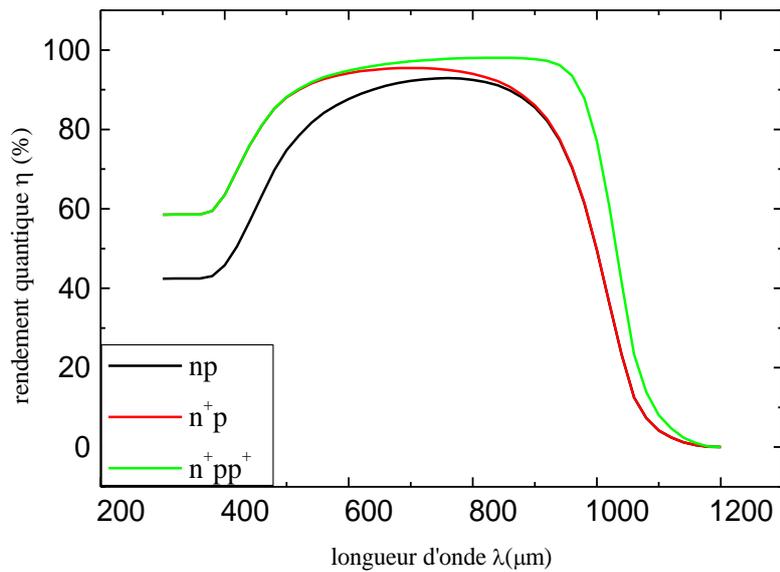


Figure III. 3. Réponses spectrales pour np, n+p et n+pp+ [1]

Nous pouvons interpréter nos résultats en deux phases : La première consiste à comparer les performances d'une structure photovoltaïque simple de type np, à une autre structure plus élaborée de type n<sup>+</sup>p ; la deuxième consiste à voir l'effet d'un champ de surface arrière dans les performances d'une structure photovoltaïque.

Sur la figure III.2, représentant la caractéristique  $I(V)$ , nous remarquons une augmentation considérable du photocourant par rapport à la structure np, tandis que la tension du circuit ouvert n'a pratiquement pas changé. Cette augmentation du photocourant est due à l'augmentation de la réponse spectrale, comme le montre la figure III.3. En effet, puisque les photons pénètrent peu dans le matériau, les paires électrons-trous créées par ces mêmes photons sont loin de la zone de charge d'espace, donc peu de porteurs contribueront au photocourant. Effectivement, une bonne partie d'entre eux se recombineraient en surface avant d'être captés par le champ de rétention[12].

Pour cela la technologie des cellules solaires a favorisé les structures  $n^+p$ . Son fort dopage a pour but de créer un champ de surface avant qui s'ajouterait au champ de rétention. En effet un gradient de dopage donne naissance à un champ électrique dans la direction des faibles dopages. Ce champ se révèle nécessaire pour la récolte des porteurs créés, car il propulse les porteurs créés à la surface vers la zone de déplétion, donc ils contribueront au photocourant. Ce qui augmenterait la réponse spectrale et du même coup le photocourant.

En effet, lorsque nous avons introduit une troisième couche de type  $p^+$  en arrière, la largeur de la cellule augmente, ce qui favorise l'absorption des photons et par conséquent, il y a plus de porteurs générés, donc plus de photocourant[6]. L'augmentation de la tension en circuit ouvert est due au champ de surface arrière créé par le gradient de dopage. En effet le champ créé joue un rôle de barrière de potentiel supplémentaire qui empêche les porteurs de se recombiner en surface arrière, par conséquent il y a plus de porteurs accumulés, donc plus de tension en circuit ouvert.

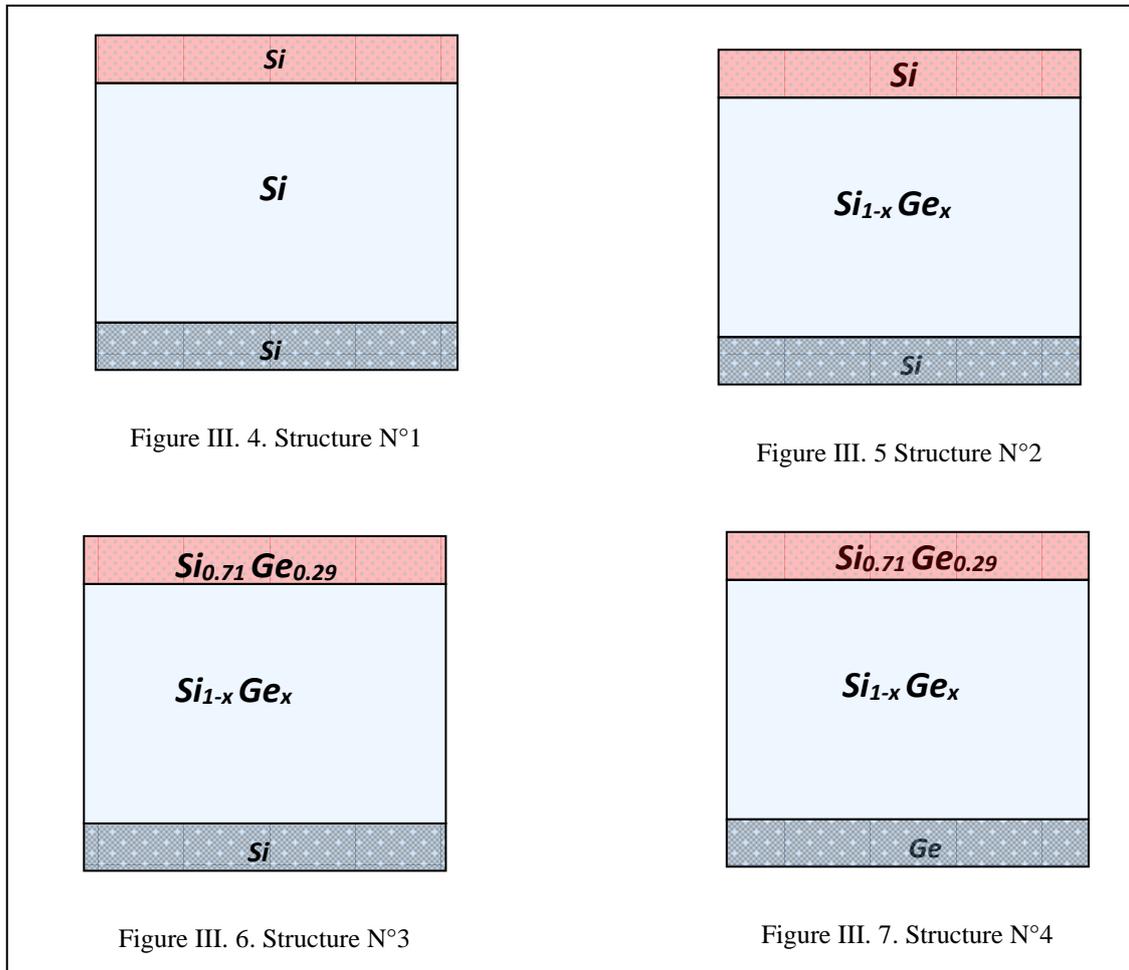
## III.5 Simulation des cellules solaires de deuxième générations

### *III.5.1 structures et paramètres*

Nous avons simulé une cellule de type  $n^+pp^+$  de surface  $1\text{cm}^2$  avec une texturation à la surface avant. Pour optimiser le captage du rayonnement, un émetteur dopé de  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  avec une épaisseur faible  $E_c=0.01\mu\text{m}$ , et la base de la cellule solaire est dopée par  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  avec une épaisseur  $E_b 70\mu\text{m}$ .

Notre étude est faite sur quatre structures différentes de cellules solaires. Cette étude à pour but de faire des simulations des paramètres physiques et optiques pour obtenir le rendement optimal et par conséquent la structure la plus adaptées pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

Nos quatre structures sont représentées par les figures suivantes III.4, III.5, III.6 et III.7 :



- La Figure III.4 représente l'échantillon de référence (Si/Si/Si). Nous avons choisie cette structure comme référence car le Si donne de bons résultats, selon des études faites dans les chapitres précédents.
- La Figure III.5 représente l'échantillon hétéostructuré d'étude (Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si). On garde l'émetteur avec du silicium, et on introduit une couche mince tampon de la forme Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> graduelle pour voir quel est sont influence sur la cellule solaire.
- La Figure III.6 représente le troisième échantillon d'étude (Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub>/ Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si). On remplace Si par une hétérostructure de la forme Si<sub>0.71</sub>Ge<sub>0.29</sub> dans l'émetteur, tout

en laissant Si à la base, afin de voir l'influence de l'émetteur sur le rendement de notre cellule solaire.

- La Figure III.7 représente le quatrième échantillon d'étude ( $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Ge}$ ). On utilise du Germanium dans la base de notre 4<sup>ème</sup> structure au lieu de Silicium ceci pour voir l'influence de la base sur la cellule solaire.

Ces quatre échantillons ont été choisis de telle sorte à mener une étude exhaustive sur tous les paramètres qui influent sur le rendement [14].

Le tableau III.3 présente les différents paramètres utilisés dans notre simulation :

Tableau III .3 : Tableau des paramètres utilisés dans la simulation

<b>Epaisseur de l'émetteur</b>	<b>0.01 <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Epaisseur de la base</b>	<b>70 <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Epaisseur du substrat</b>	<b>0.2 <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Dopage de l'émetteur</b>	<b><math>10^{18}\text{ cm}^{-3}</math></b>
<b>Dopage de la base</b>	<b><math>10^{16}\text{ cm}^{-3}</math></b>
<b>Dopage du substrat</b>	<b><math>10^{18}\text{ cm}^{-3}</math></b>
<b>Vitesse de recombinaison</b>	<b>1000s</b>

### III.5.2 Résultats de Simulation:

#### III.5.2.1 Cas d'une cellule solaire de type Si/Si/Si

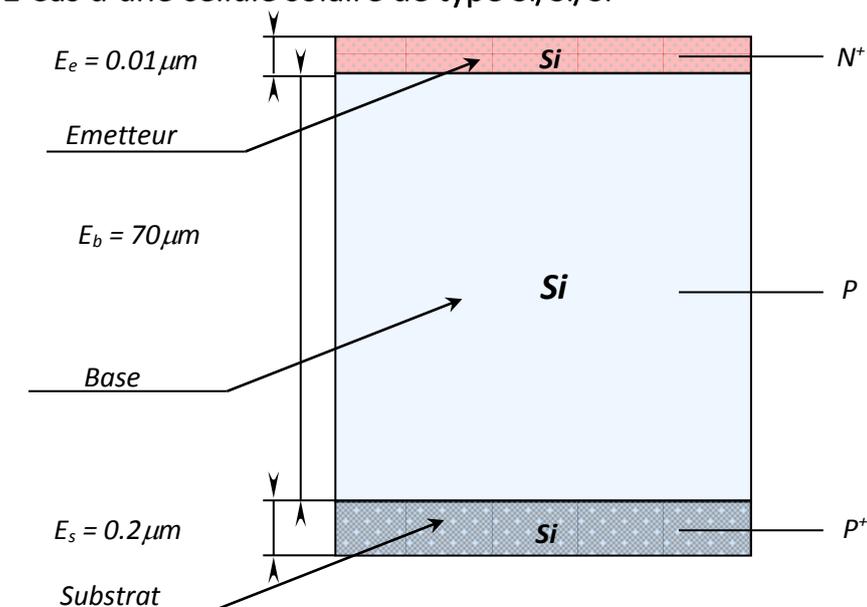


Figure III. 4. Schématisation de la cellule solaire de référence, de type Si/Si/Si

**Caractéristique I=f(V) :**

Les résultats obtenus par simulation dans cette première structure sont les suivants :

$$\begin{cases} I_{cc} = 344mA \\ V_{co} = 617.4mA \\ P_{max} = 176mW \end{cases} \Rightarrow \eta_m = 17.62\%$$

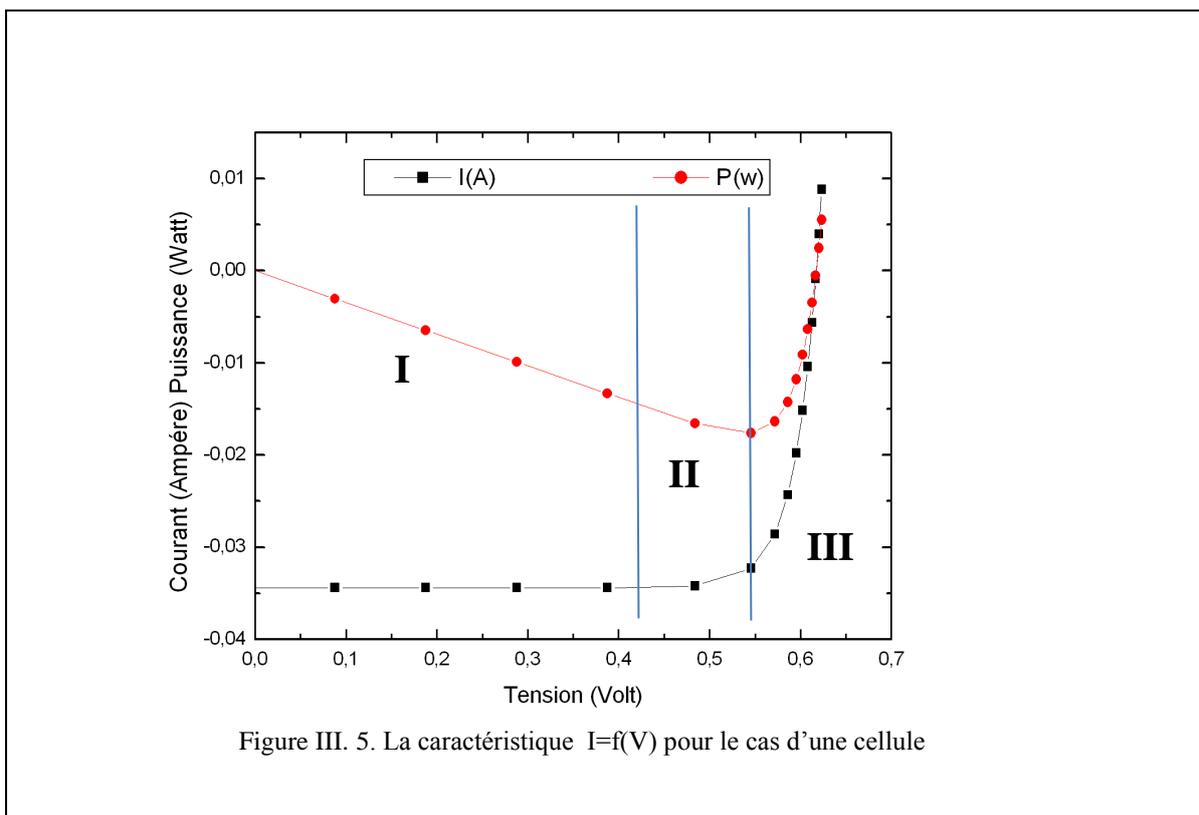


Figure III. 5. La caractéristique I=f(V) pour le cas d'une cellule

La caractéristique I=f(V) de notre cellule présente 3 régions. Dans la **zone I** la cellule solaire se comporte comme un générateur de tension. Mais dans la **zone III** la cellule solaire se comporte comme un générateur de courant. La **zone II** le comportement de la cellule solaire est aléatoire (comportement mixte).

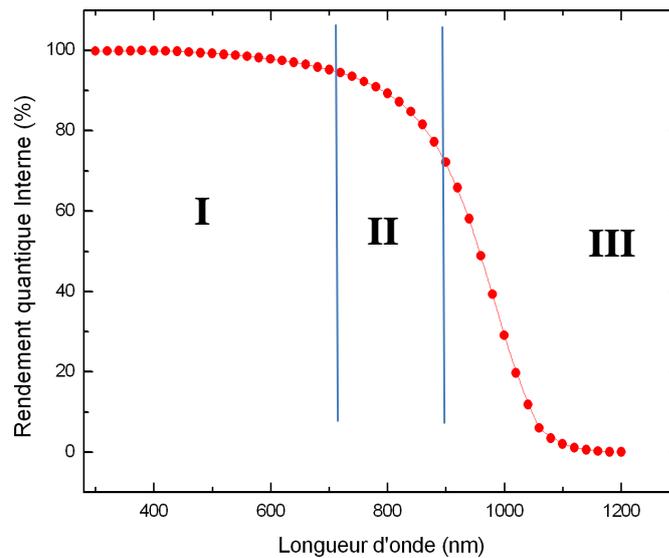


Figure III. 6. La variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde

#### a. Rendement quantique :

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente (pour différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident).

La figure III.10 représente la variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. On distingue 3 zones :

- La zone I où le rendement quantique reste constant en fonction de la variation de la longueur d'onde,
- La zone II où le rendement quantique décroît rapidement dans une gamme de longueur d'onde compris entre [800, 1000nm].
- La zone III où le rendement quantique devient constant à partir du 1000nm pour une valeur moins que 0.2% pour le rendement quantique.

On peut conclure que la gamme du spectre utilisé pour générer les paires électron-trou se situe dans l'intervalle [350 – 600nm].

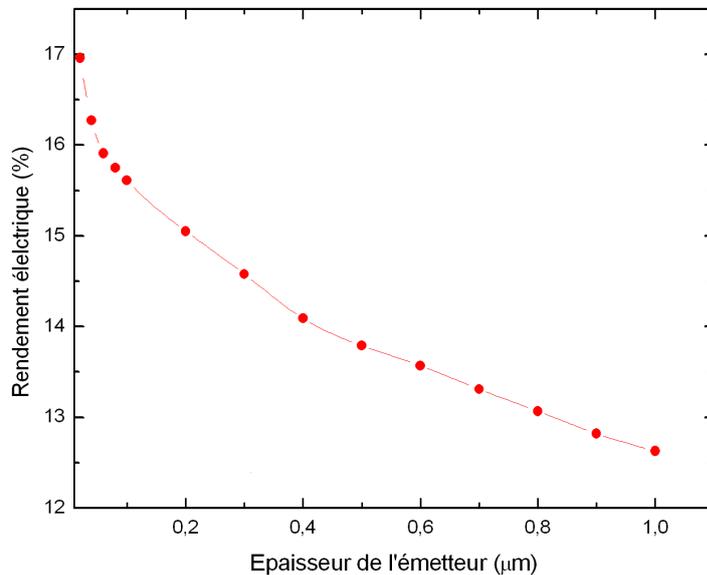
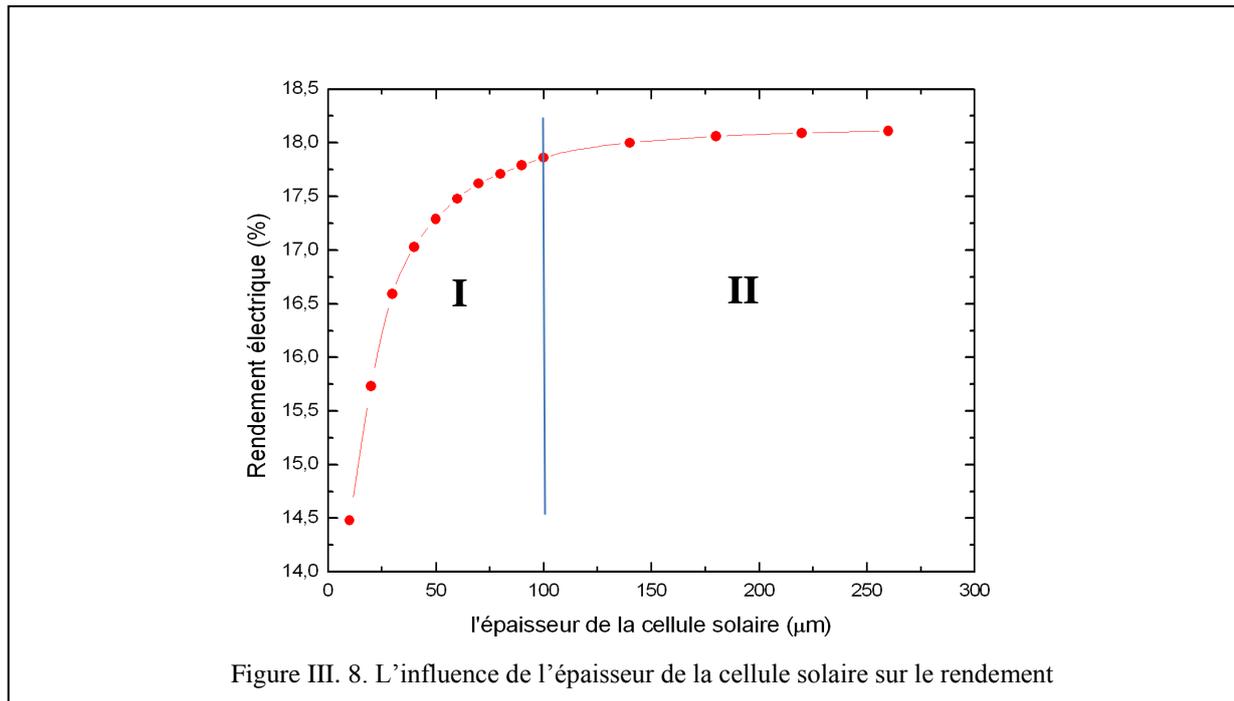
**b. Influence de l'épaisseur de l'émetteur sur le rendement électrique :**

Figure III. 7. La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de l'émetteur

L'étude de la variation du rendement électrique en fonction de l'épaisseur de l'émetteur donne les résultats représentés sur la figure III.11.

Celle-ci nous montre, que la variation du rendement électrique passe par deux étapes. Une diminution rapide du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de l'émetteur, puis une saturation. Le premier contact entre les photons et une cellule solaire, est l'émetteur, la variation de son épaisseur influe sur la création des paires électron-trou. Donc une augmentation de celle-ci implique une diminution du rendement.

**c. Influence de l'épaisseur de la cellule solaire sur le rendement électrique :**



La figure III.12 représente l'influence de l'épaisseur de la cellule solaire sur le rendement électrique. Nous distinguons deux zones principales dans cette figure :

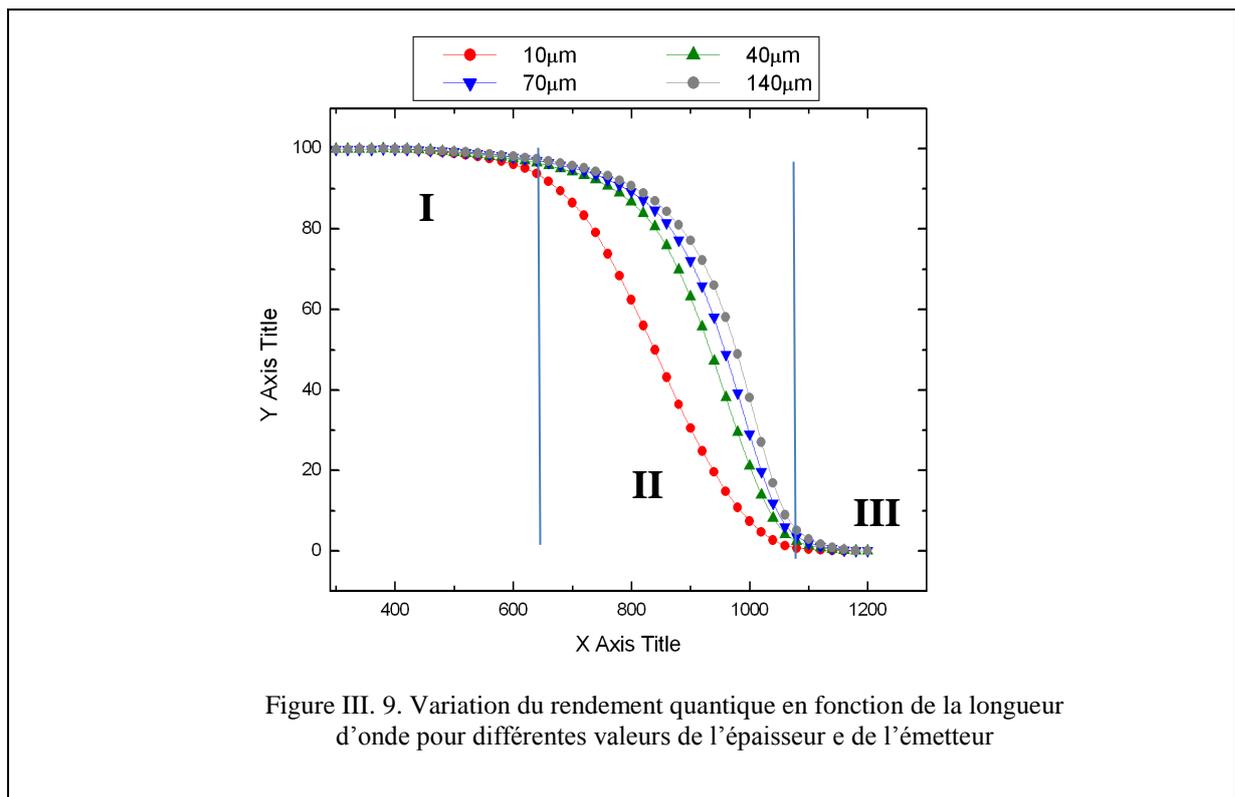
- La **zone I**, où le rendement augmente linéairement de 14.5% jusqu'à 17.76%.
- la **zone II**, où il y a saturation et le rendement reste constant aux alentours de 18%.

Par conséquent l'épaisseur de la cellule solaire joue un rôle important dans la variation du rendement électrique [6].

**d. Influence de l'épaisseur de l'émetteur sur le rendement quantique :**

L'influence de l'épaisseur de l'émetteur sur la réponse spectrale, est représentée sur la figure III.14. Nous remarquons l'existence de trois zones sur celle-ci :

- **Zone I** : Le rendement est constant pour les quatre valeurs des épaisseurs de l'émetteur choisies et a une valeur de 100%. Par conséquent, la longueur d'onde et l'épaisseur de l'émetteur n'influent pas sur le rendement quantique dans la plage des longueurs d'onde du visible.
- **Zone II** : Le rendement quantique décroît avec la variation de la longueur d'onde, la pente de la courbe change avec le changement de l'épaisseur de l'émetteur. On remarque par ailleurs, un grand décalage de la courbe (rouge) pour l'épaisseur  $E_e=10\mu\text{m}$ , par rapport à celles dont les épaisseurs sont 40, 70 et  $140\mu\text{m}$ .
- **Zone III** : Le rendement se sature et redevient constant mais avec une valeur nulle.



### III.5.2.2 Cas d'une cellule solaire de type Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si

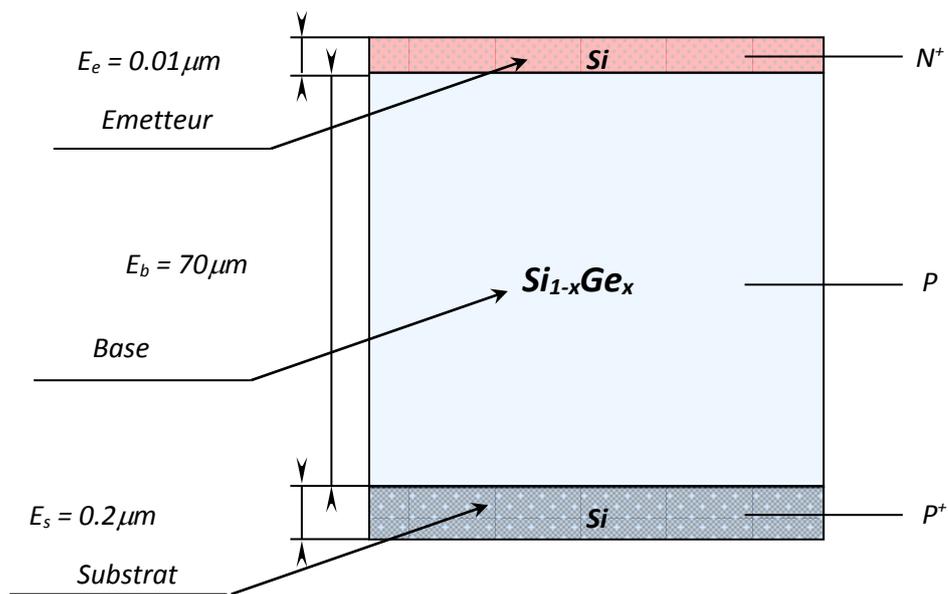


Figure III. 10. Schématisation de la cellule solaire de référence, de type Si/Si/Si

### La variation du rendement électrique en fonction du taux de Ge :

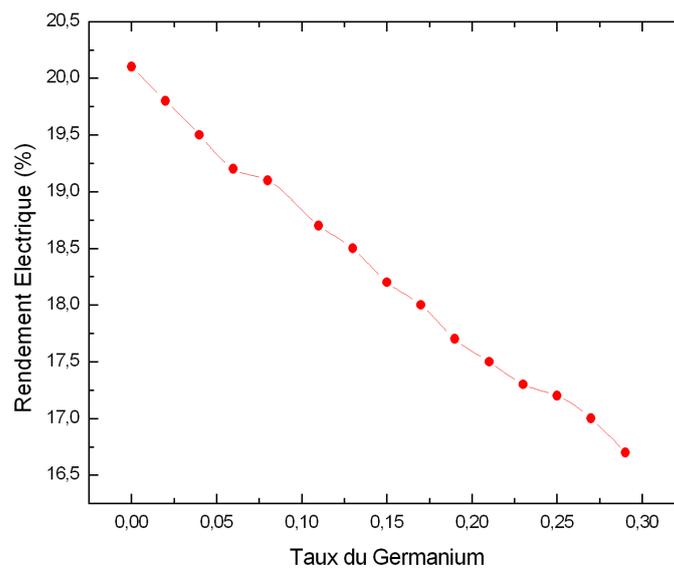


Figure III. 11. La variation du rendement électrique en fonction du coefficient x

On remarque sur la figure III.16 une diminution du rendement électrique avec le taux de germanium. Ceci s'explique par le fait que l'émetteur possède une énergie de Gap plus élevée que celle de la base. A chaque fois que l'on change le taux de Germanium dans la structure, l'énergie du gap de la base de la cellule diminue. L'énergie du gap de l'émetteur reste toujours plus grande que celle de la base. Il y a donc formation d'un puits quantique et piégeage des électrons dans celui-ci [15].

**a. La variation du rendement quantique en fonction du taux de Ge :**

La figure III.17 montre que le rendement quantique croît avec la croissance du taux de Germanium mais contrairement au premier cas il n'y a pas de saturation. Par contre, il y'a un point singulier où le rendement est maximum aux alentours de  $x=0.08$ .

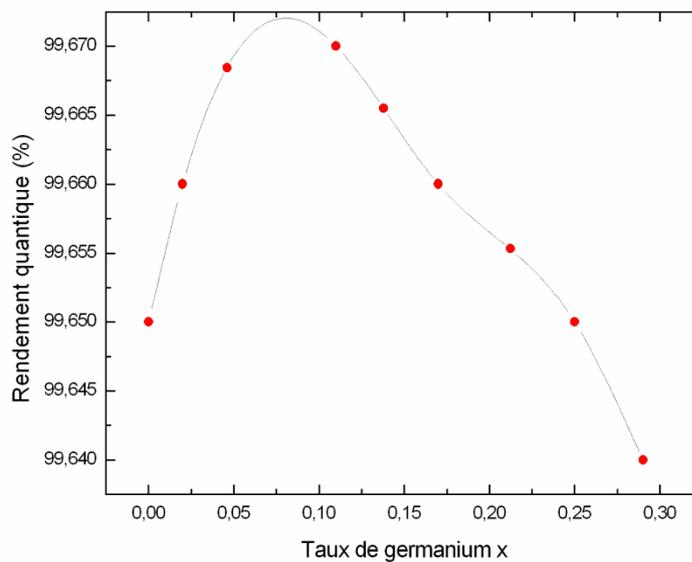


Figure III. 12. La variation de du rendement quantique en fonction du coefficient x

Cette structure n'a pas donné les résultats escomptés électriques et quantiques pour une cellule solaire. Nous n'avons, donc, pas continué nos simulations pour les autres paramètres.

### III.5.2.3 Cas d'une cellule solaire de type $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$

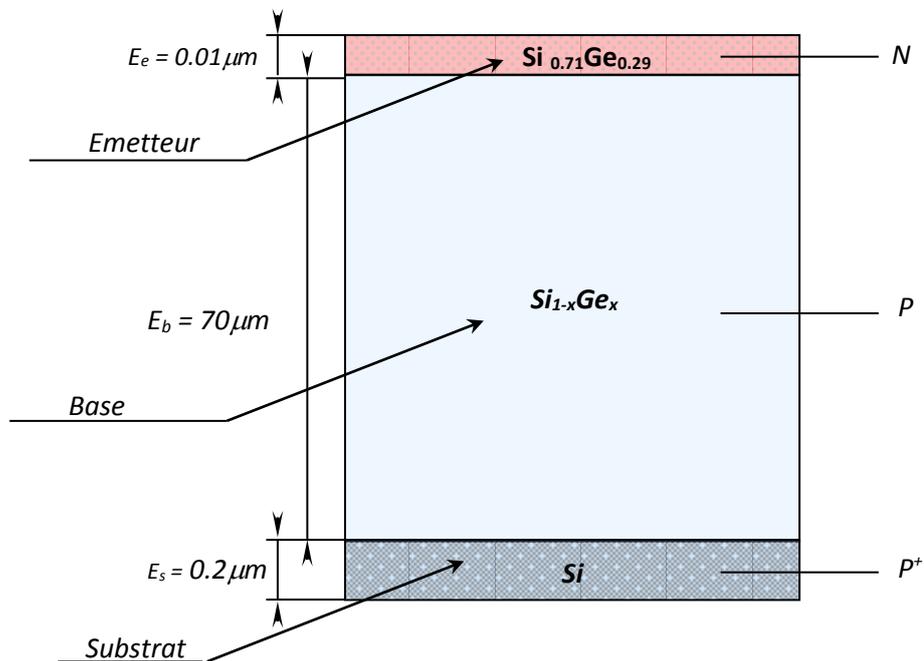


Figure III. 13. Schématisation de la cellule solaire d'étude, de type  $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$

#### a. Caractéristique $I=f(V)$ :

Nous allons faire varier la stœchiométrie de la couche tampon  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour voir quelle est son influence sur notre cellule solaire proposée. Dans un premier temps, pour voir si la couche émettrice de type  $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}$  [1] influe sur le rendement, nous allons prendre deux valeurs de X :  $X=0$  et  $X=0.06$ . Dans une deuxième étape nous allons étudier l'influence du taux de germanium de la couche tampon sur les différents paramètres de notre cellule solaire.

#### a) X=0      **$\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29} / \text{Si} / \text{Si}$**

Les résultats obtenus par la simulation pour le coefficient stœchiométrique  $X=0$  sont :

$$\begin{cases} I_{cc} = 344mA \\ V_{co} = 617.4mA \\ P_{max} = 176mW \end{cases} \Rightarrow \eta_m = 17.62\%$$

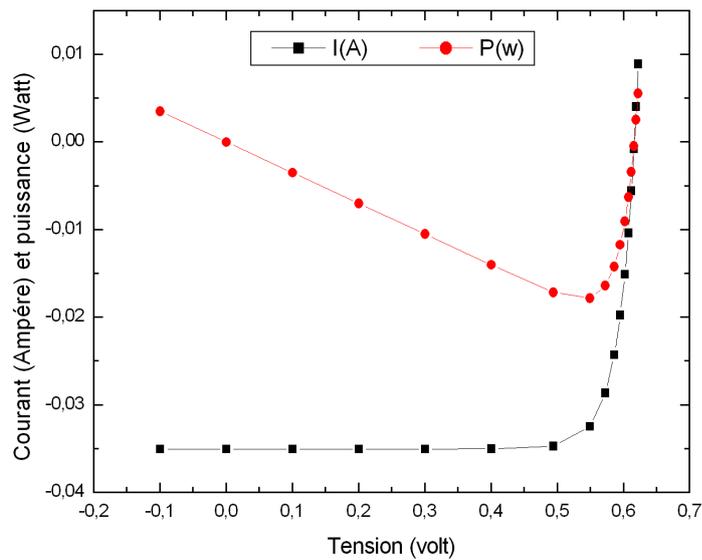


Figure III. 14. La caractéristique  $I=f(V)$  pour le cas d'une cellule solaire à de SiGe où  $x=0$

**b)  $X=0.06$        $Si_{0.71}Ge_{0.29} / Si_{0.94}Ge_{0.06} / Si$**

Les résultats obtenus par la simulation pour le coefficient stœchiométrique  $x=0.06$  sont :

$$\begin{cases} I_{cc} = 350mA \\ V_{co} = 616.7mA \\ P_{max} = 179mW \end{cases} \Rightarrow \eta_m = 17.85\%$$

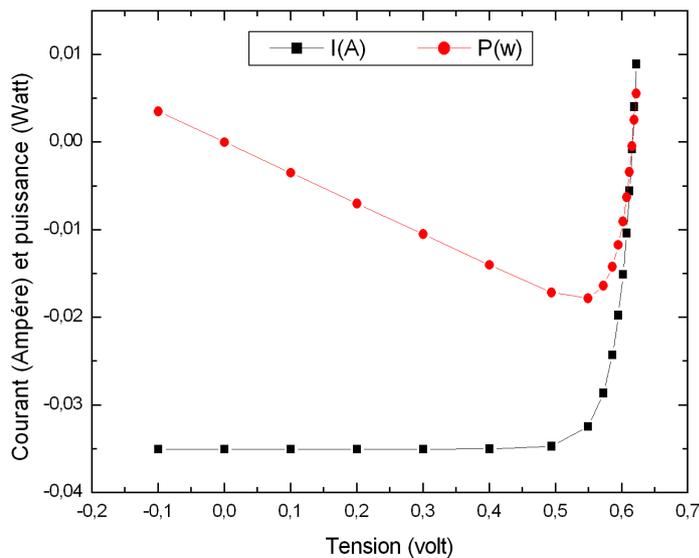
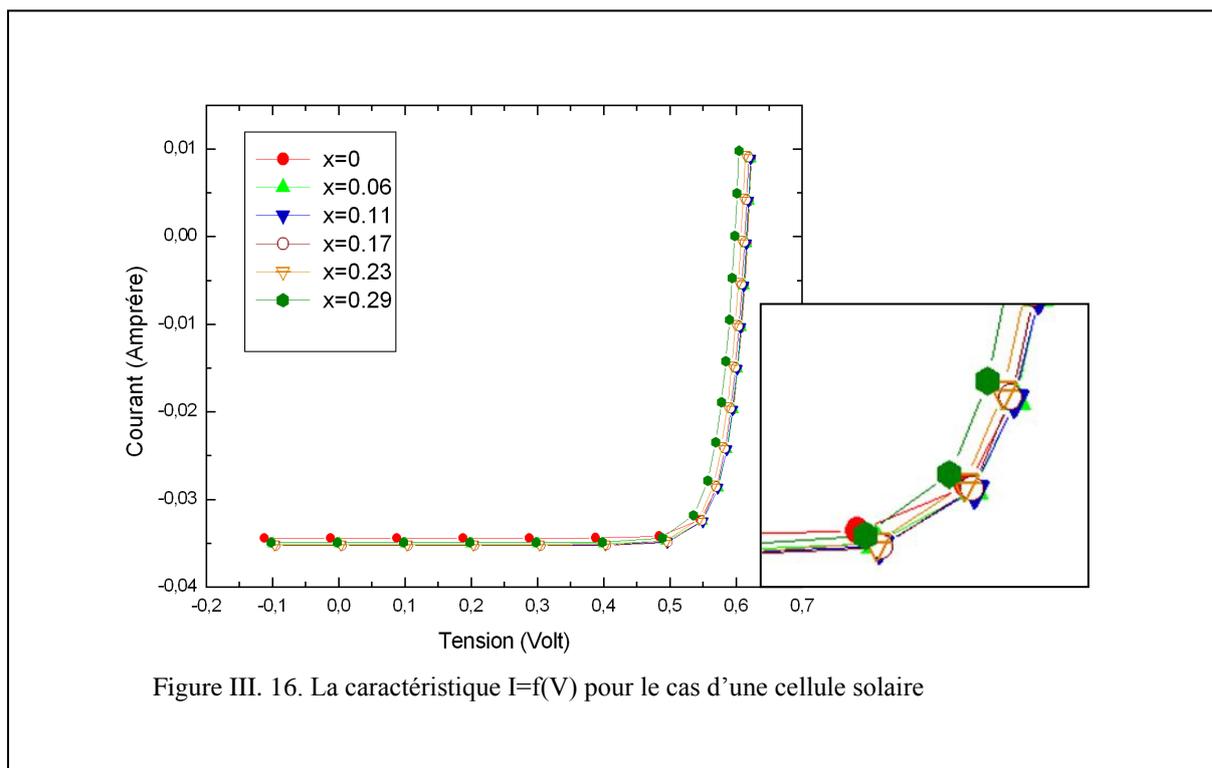


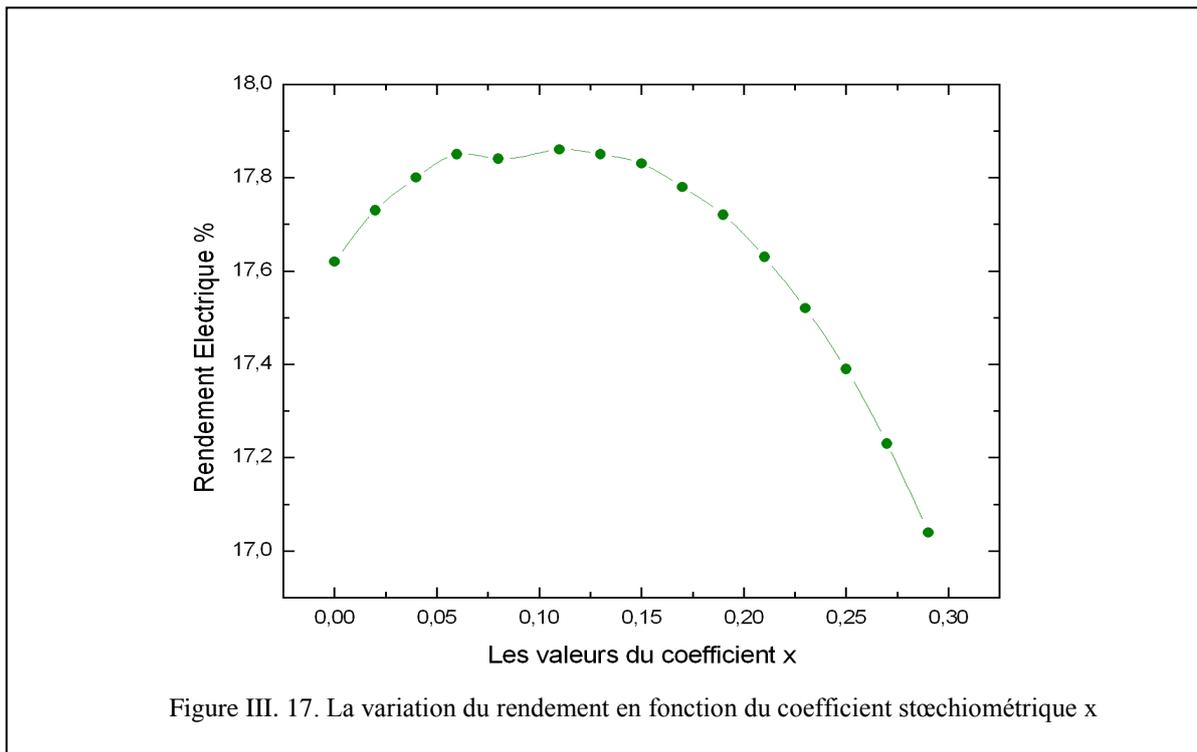
Figure III. 15. La caractéristique  $I=f(V)$ , cas d'une cellule solaire à SiGe où  $x=0.06$

Nous remarquons que le rendement a augmenté de 17.62 à 17.85% avec la variation du taux de germanium dans la structure. Ce changement est dû à la Puissance du flux capté par notre cellule. Nous pouvons donc commencer notre étude.

**b. Caractéristique I(V) pour le cas d'une cellule solaire à couche graduelle pour différentes valeurs du taux de Germanium :**



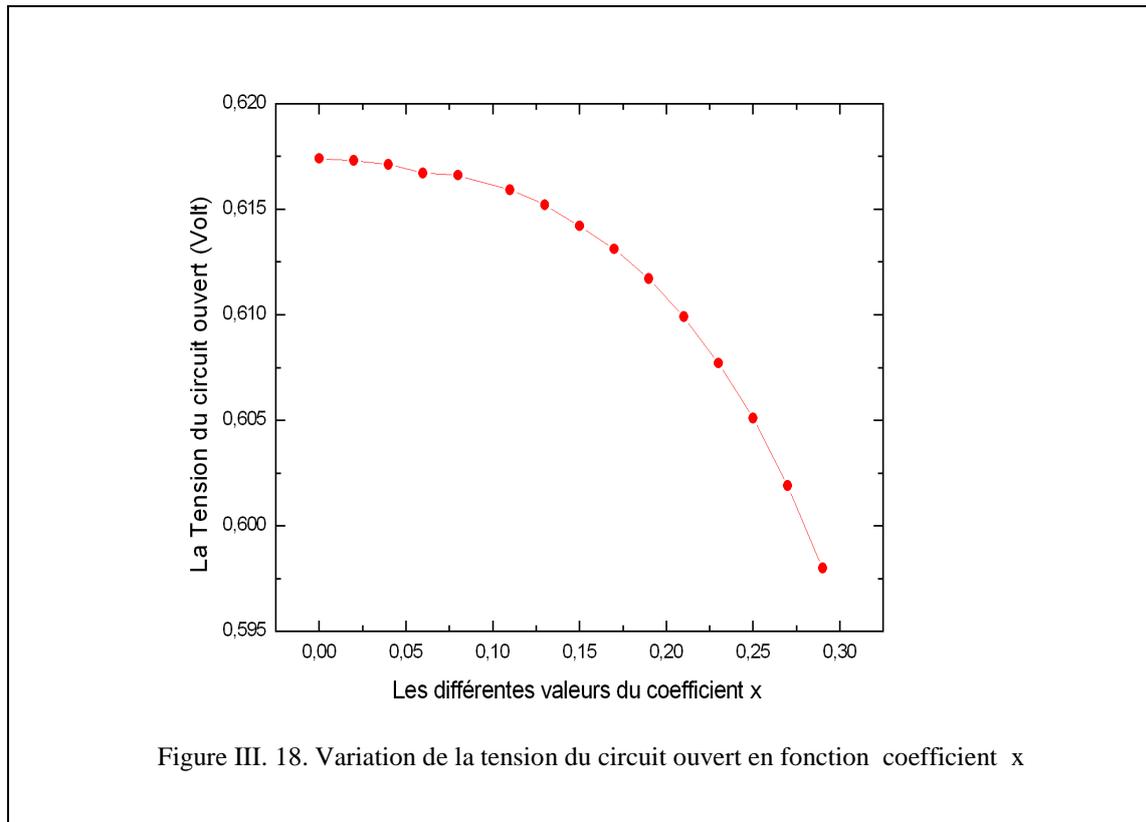
La pente de la caractéristique  $I=f(V)$  change en fonction du changement du taux de germanium introduit dans l'alliage. Une telle présentation n'est pas très significative, mais le calcul des pentes des différentes courbes au point d'inflexion pourraient enlever cette ambiguïté [13].

**c. Influence du taux de germanium sur le rendement électrique :**

La figure III.22 représente la variation du rendement électrique en fonction du coefficient stœchiométrique. Celle-ci montre l'utilité de l'introduction des hétérostructures  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans notre cellule solaire. En effet le rendement croît avec l'augmentation du taux du Germanium jusqu'à une valeur  $X_M$  maximale où le rendement commence à diminuer.

Par ailleurs, on remarque une anomalie dans l'allure de la courbe simulée. Celle-ci a été décelée précédemment dans d'autres travaux [2]. L'origine de cette anomalie reste indéterminée à ce jour[14].

#### d. L'influence du taux de Germanium sur la tension du circuit ouvert



La tension du circuit diminue lorsque le taux Ge augmente (forme parabolique). Ceci est dû à l'augmentation du courant de saturation. En effet, il s'avère que la diminution de la bande interdite augmente le courant de saturation,

Le taux de germanium influe sur la largeur de la bande interdite totale de l'alliage. En effet la largeur de la bande interdite est donnée par la formule suivante [5] :

$$Eg_{Si(1-x)Gex} = (1-x)Eg_x + xEg_{Ge} \quad \text{III.1}$$

Puisque  $Eg_{Ge} < Eg_{Si}$ , lorsque x augmente,  $Eg_{Si(1-x)Gex}$  diminue donc le courant de saturation augmente puisque ce dernier est lié à la tension du circuit ouvert par la relation suivante :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \cdot \log\left(1 + \frac{I_{cc}}{I_0}\right) \quad \text{III.2}$$

Nous pouvons constater que lorsque le taux de germanium augmente beaucoup la tension du circuit ouvert diminue d'une quantité appréciable par rapport à l'augmentation du photocourant [7].

e. Influence de l'épaisseur du substrat sur le rendement électrique pour des valeurs discrètes du taux de Germanium :

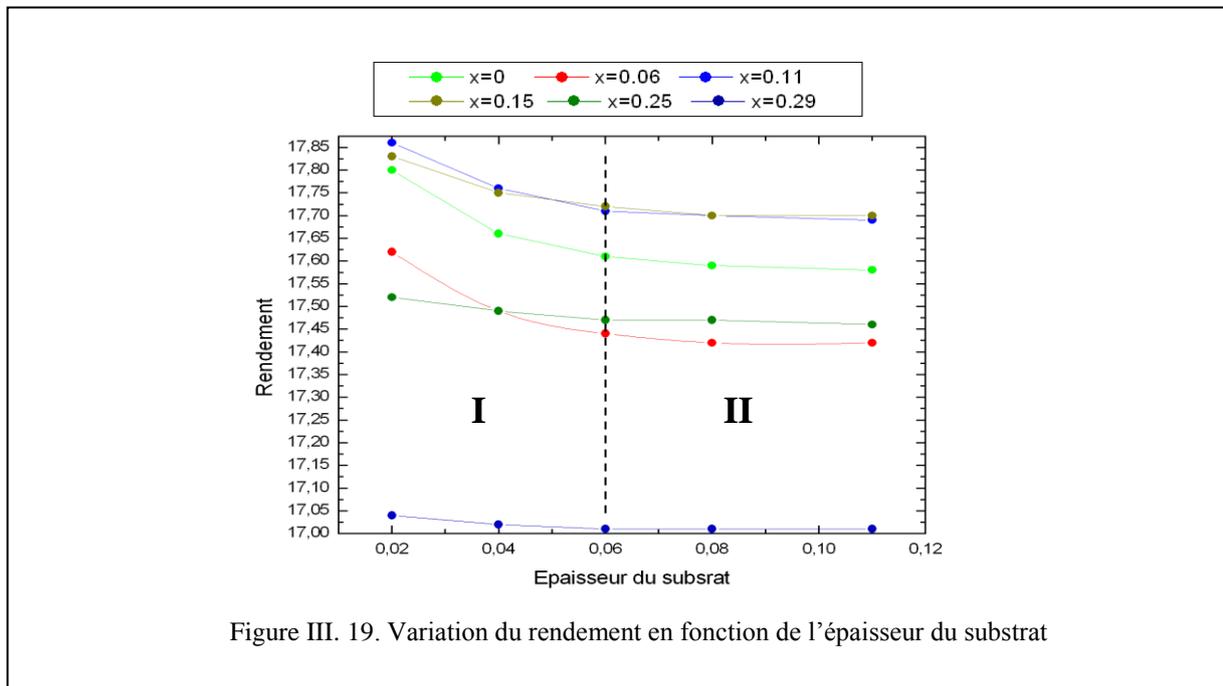


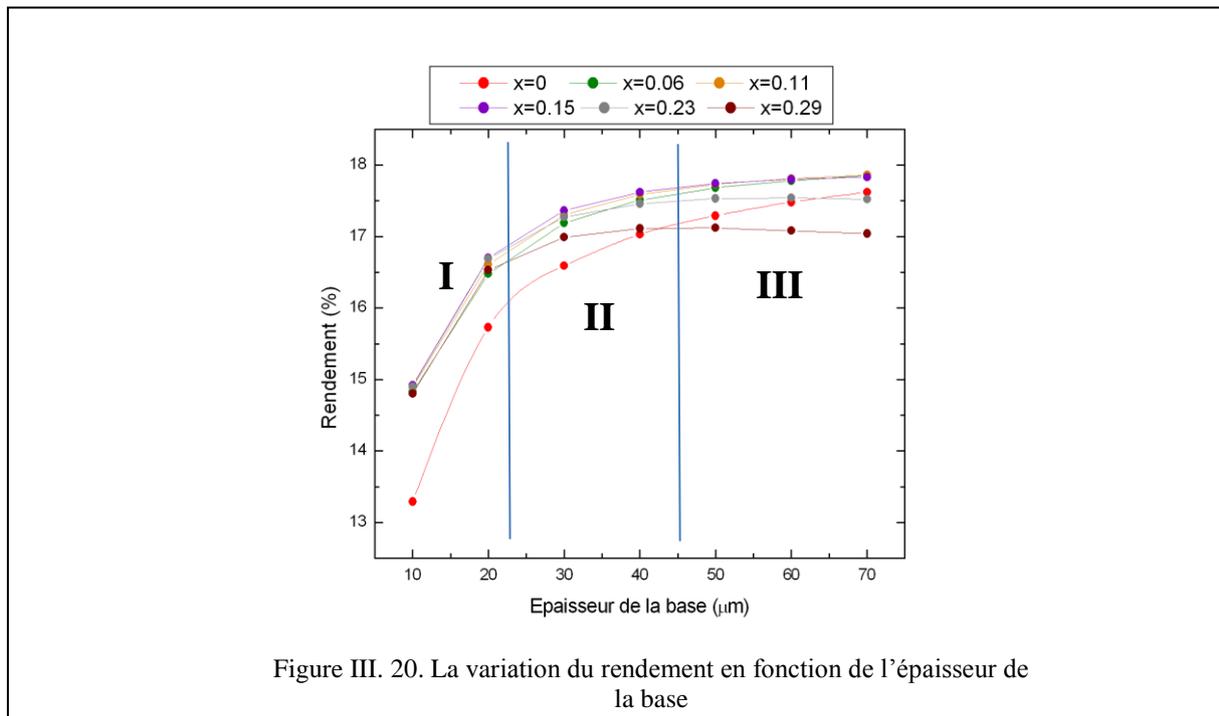
Figure III. 19. Variation du rendement en fonction de l'épaisseur du substrat

Sur la figure III.24, nous avons deux zones :

- La Zone I où le rendement décroît linéairement en fonction de l'épaisseur du substrat.
- La Zone II où le rendement est pratiquement constant.

Par ailleurs les meilleurs rendements électriques sont obtenu pour  $0.11 < X < 0.15$  et  $0.02 < E_s < 0.06 \mu\text{m}$ .

**f. Influence de l'épaisseur de la base sur le rendement électrique pour des valeurs discrètes du taux de Germanium :**



La figure III.25 représente la variation du rendement électrique en fonction de l'épaisseur de la base de notre cellule pour différents taux de Ge. Nous remarquons sur cette figure une courbe croissante et l'existence de trois zones (I, II et III) :

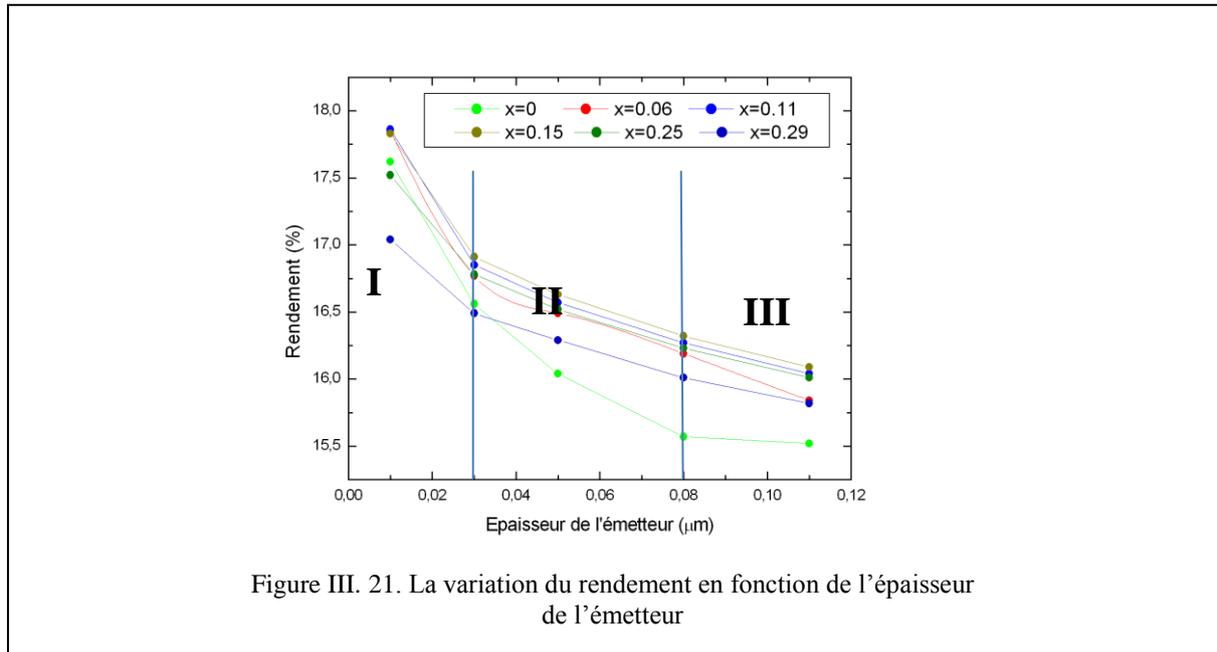
**Zone I :** Une croissance rapide du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la base.

**Zone II :** Une croissance moins rapide du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la base.

**Zone III :** Une saturation de la courbe.

Les meilleurs rendements électriques sont obtenus pour des épaisseurs de la base  $40\mu\text{m} < E_b < 70\mu\text{m}$  (Zone III) et pour des taux de Ge  $0.06 < X < 0.15$ .

**g. Influence de l'épaisseur de l'émetteur sur le rendement électrique pour des valeurs discrètes du taux de Germanium :**



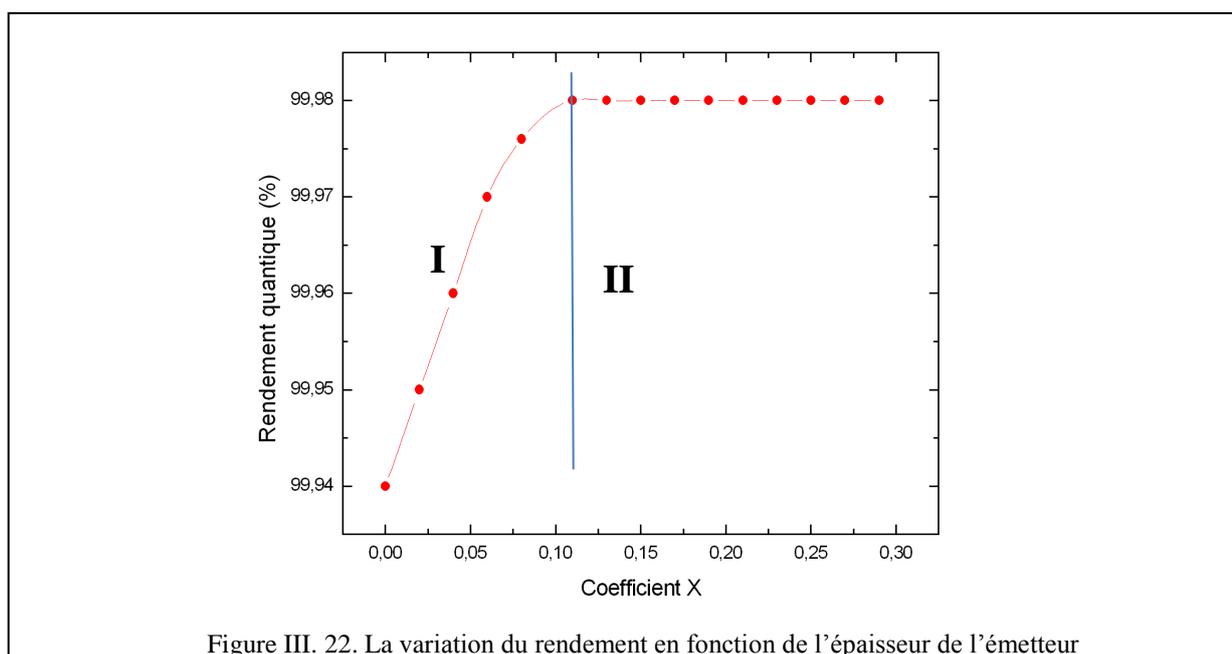
La figure III.26 représente la variation du rendement électrique en fonction de l'épaisseur de l'émetteur de notre cellule pour différents taux de Ge. Nous remarquons sur cette figure une courbe décroissante et l'existence de trois zones (I, II et III) :

**Zone I :**  $0.01 < E_e < 0.03 \mu\text{m}$ , une pente abrupte de la courbe.

**Zone II :**  $0.03 < E_e < 0.08 \mu\text{m}$ , une pente moins abrupte, que la précédente, de la courbe.

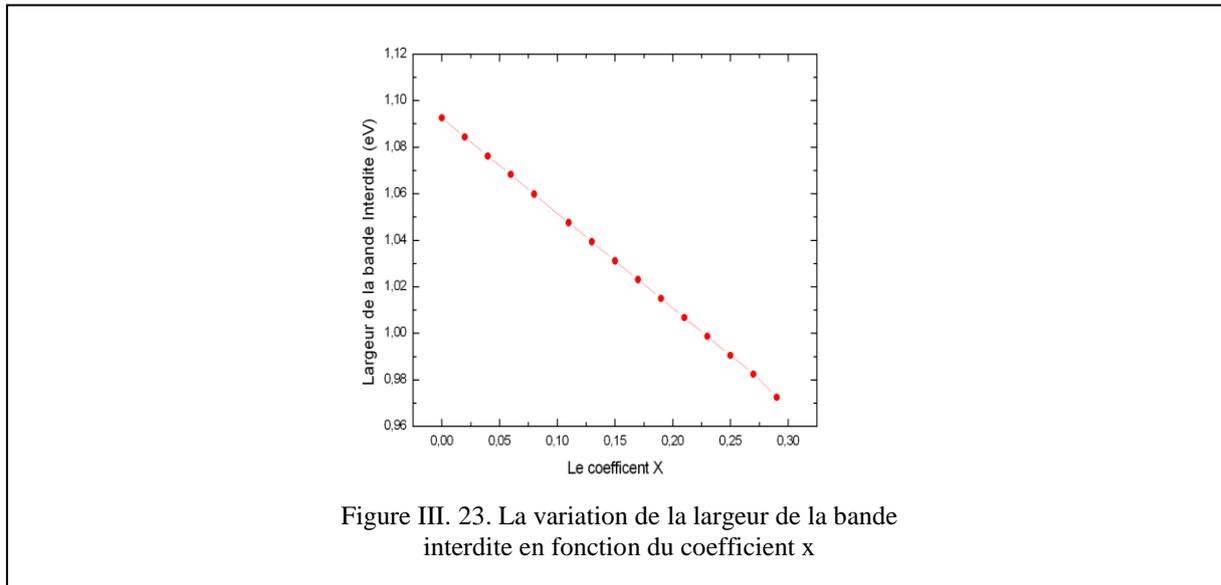
**Zone III :**  $0.08 < E_e < 0.11 \mu\text{m}$ , une pente douce de la courbe puis une saturation de celle-ci.

**h. Influence du taux de Ge sur le rendement quantique :**



La figure III.27 représente la variation du rendement quantique en fonction du coefficient stœchiométrique de Ge. Nous remarquons sur cette figure une courbe croissante et l'existence de deux zones (I et II), une croissance linéaire jusqu'à  $X=0.11$  puis une saturation.

**i. Influence du taux de Ge sur la largeur de la bande interdite :**



On remarque dans la figure III.28 que la variation de la largeur de la bande interdite ou le Gap est décroissante linéairement en fonction du taux de germanium. D'où l'intérêt d'utiliser les couches minces graduelles.

III.5.2.4 Cas d'une cellule solaire avec la structure suivante  $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Ge}$

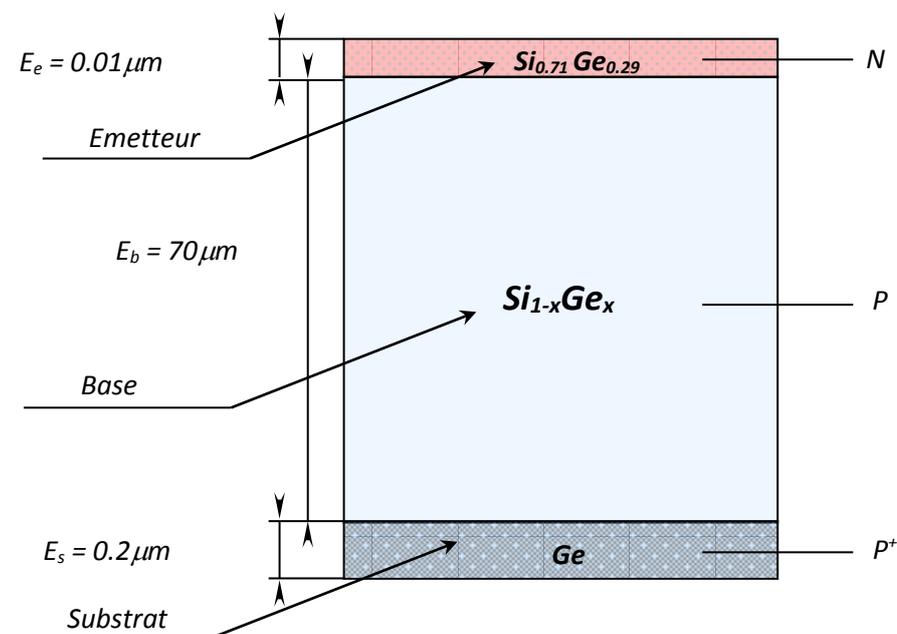
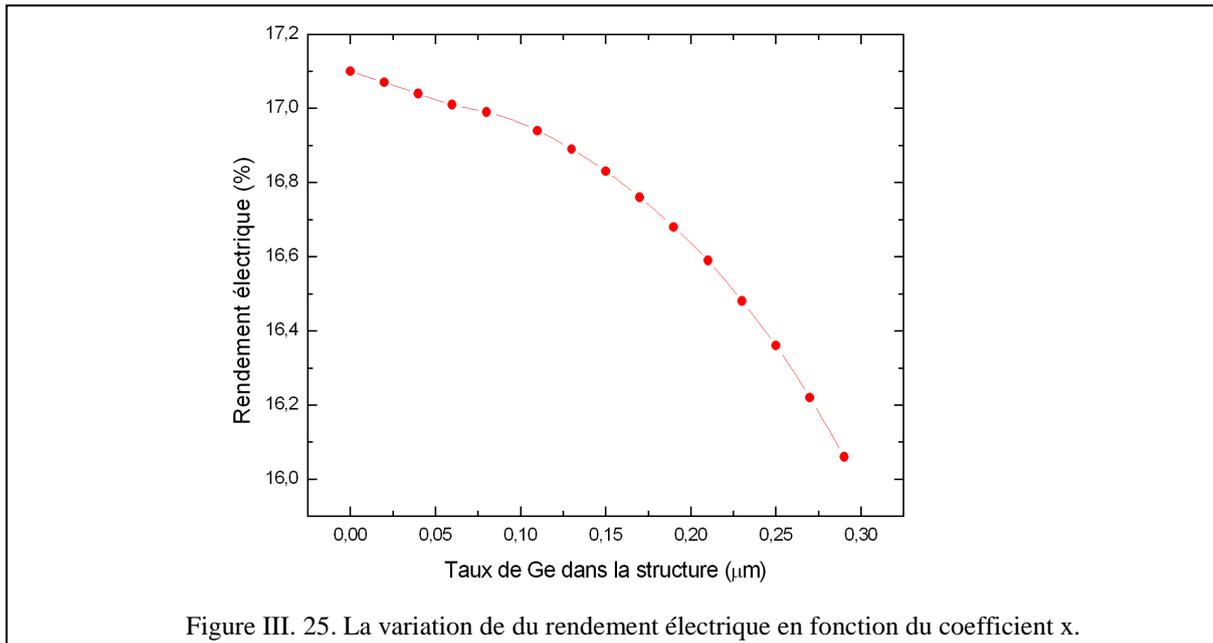


Figure III. 24. Schématisation de la cellule solaire d'étude, de type  $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Ge}$

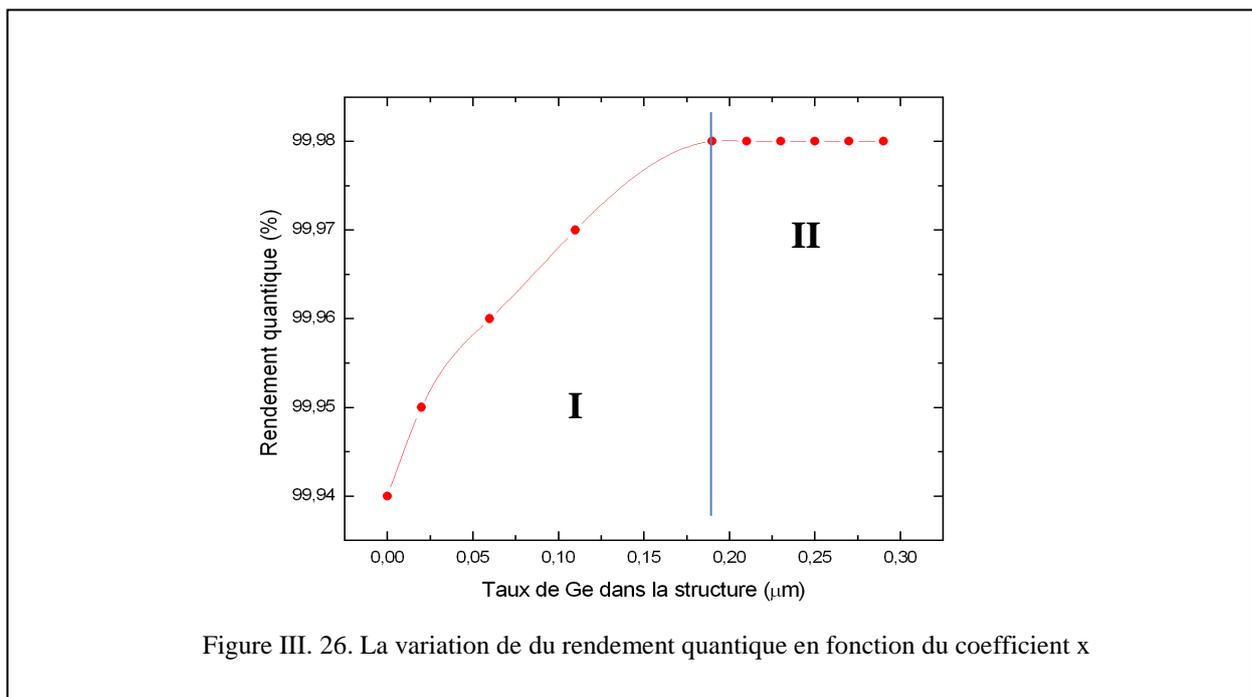
**a. Variation du rendement électrique en fonction du taux de Ge :**



La valeur du rendement décroît avec l'augmentation du taux de Germanium dans la structure avec une allure parabolique. Contrairement au 3<sup>ème</sup> cas où l'allure de la diminution est une droite.

Le rendement est maximal pour une valeur de 17.10% avec un taux de Ge de 0% et minimal, 16.06% pour un taux de Ge de 29%.

**Variation du rendement quantique en fonction du taux de Ge :**



La figure III.31 représente la variation du rendement quantique en fonction du taux de Ge. Nous remarquons sur cette figure une courbe croissante et l'existence de deux zones (I et II), une croissance linéaire jusqu'à  $X=0.17$  puis une saturation.

#### III.4 Conclusion :

Suite aux différentes études et simulation que nous avons faites dans ce chapitre, nous sommes arrivés à concevoir la structure optimale de notre cellule solaire. Il s'agit de la cellule solaire à base de couches graduelles  $\text{Si}_{0.71}\text{Ge}_{0.29}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  qui nous a donné un rendement de **17,85%** avec :  $0.11 < X < 0.15$ ,  $0.01 < E_e < 0.03 \mu\text{m}$ ,  $40 < E_b < 70 \mu\text{m}$  et  $0.02 < E_s < 0.06 \mu\text{m}$  ;

Où

$X$  est le taux de Ge,

$E_e$  est l'épaisseur de l'émetteur,

$E_b$  est l'épaisseur de la base,

$E_s$  est l'épaisseur du substrat.

## Bibliographie Chapitre III

- [1] F. BenYelles *Mémoire de magister de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables URMER Tlemcen « Etude Comparative des Performances électrique de Différentes Cellules Solaires » Page N°45, 55 Année 2006*
- [2] A. Benyoucef *Projet de fin d'étude de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, « Etude de la couche Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> dans les performances d'une structure Photovoltaïque conventionnelle» pages 40-44 Année Juin 2002*
- [3] R. M. Bieliel *« Parametric analysis of control parameters in MOCVD », Journal of Crystal Growth, Vol 77, P 210, Année 1986*
- [4] W. Billair et N. Dahman *« Modélisation et Simulation numérique à une des cellules photovoltaïques », Mémoire de fin d'étude. Université de Tlemcen, Année 2001.*
- [5] J. Bloem and G.Gilling *« Nucleation and Growth of silicon by CVD », Journal of Crystal Growth, Vol 50, P 581, Année 1980*
- [6] B. Boittiaux *Cours d'Electronique « Les composantes Semi-conducteurs, Edition Technique et Documentation » Paris Année 1991*
- [7] O. Bonnaud, E. Chartier, C. Diaconescu *«Internet Interactive Microelectronics Technology Course: a tool developed in the frame of INEIT-MUCON network», Oral Presentation. 11th EAAEIE'2000 Conference, Ulm (Germany), April 2000, Conf. Proc. pp. 40-46.*
- [8] M. L. Hammond *« Handbook of thin-Film deposition process and Technique», Page 26 Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey 1988*
- [9] P.H. Haumesser *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, « Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés Laser de mono cristaux dopés par l'Ytterbium. Année 2000*
- [10] P.H. Haumesser *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, « Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés Laser de mono cristaux dopés par l'Ytterbium. Page N° 120 et 223 Année 2000*

- [11] W.K. Hofker, H.W. Werner, D.P. Ooesthoek, and N.J. Koeman «Boron implantations in silicon: a comparison of charge carrier and boron concentration profiles» *J. Appl. Physics*, vol. 4, Année 1974.
- [12] K. P Giapis, D. C. Lu, D. I. Fotiadis and K F. Jensen « A new reactor system for MOCVD of ZnSe: Modelling and experimental results for Growth from dimethylzinc and diethylselenide », *Journal of Crystal Growth*, Vol 104 P 629 Année 1990
- [13] G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.QA.E. Vaughan « Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czochralski Crystal Growth of Semiconductors » *Journal of Crystal Growth* 132, 1 Année 1993.
- [14] Ziani Zakarya *Mémoire de magister de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables URMER Tlemcen* « Etude des propriétés électriques des couche minces graduelles à base de SiGe » pages110 -130 année 2007
- [15] S. M. SZE *Livre « Physics of Semiconductor Devices » Par Simon. M. SZE Kwok K.Ng ISBN 0471143235, ISBN-13 13978047114329, Edition Wiley 27-10-2006 pp 815*

# Chapitre IV

## Simulation par Silvaco<sup>©</sup> 2012 des Nanofils du Si et du SiGe graduels

### Sommaire

---

<b>IV-1. Introduction</b>	106
<b>IV-2. Simulation numérique sous SILVACO-ATLAS</b>	107
IV-2-1. Structure à simuler	107
IV-2-2. Paramètre de la structure simulée	107
<b>IV-3. Présentation du package des programmes SILVACO</b>	107
IV-3-1. Les outils de simulation	111
IV-3-2. Les outils interactifs	112
<b>IV-4. Présentation d'ATLAS</b>	113
IV-4-1. Entrées et sorties d'ATLAS	113
IV-4-2. Commandes dans un programme ATLAS	114
<b>IV-5. Résultats de la simulation</b>	117
IV-5-1. Longueur des nanofils	117
IV-5-1-2. Influence de la longueur des nanofils	118
IV-5-2. Influence du dopage	121
IV-5-2-1. Dopage du substrat	121
IV-5-2-2. Dopage de l'émetteur	122
IV-5-3. Rendement quantique externe	124
IV-5-3-1. Etude de la vitesse de recombinaison	124
IV-5-3-2. Influence du type du substrat sur la vitesse de recombinaison	126
IV-5-3-3. Influence des couches SiO <sub>2</sub> SiN	127
IV-5-3-4. Utilisation d'une double couche	128
<b>IV-6. Croissance des nanofils Si / SiGe</b>	130
IV-6-1. Comparaison des deux structures nanofils Si/Si et Si/SiGe	131
IV-6-2. Le rendement quantique des cellules SiGe	133
IV-6-3. Le rendement électriques des cellules	134
<b>IV-7 Conclusion</b>	135

---

## IV-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la cellule solaire à bas de Nanofils. Deux sortes de structures sont étudiées : **Si/Nanofils-Si Cristallin orienté (100)/Or** et **Si/Nanofils-SiGe graduel/Or**. Nous commençons, dans un premier temps, par définir la structure à simuler et les paramètres utilisés dans notre étude ainsi que notre outil de simulation le SILVACO/ATLAS. Les paramètres étudiés sont choisis par rapport à leurs propriétés et aux moyens technologiques utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques à base des nanofils [1].

Dans une seconde phase, nous décrivons notre simulation à deux dimensions effectuées sous environnement SILVACO/ATLAS.

Dans notre simulation nous avons fait varier un certain nombre de paramètres dans les deux structures d'étude (la longueur de diffusion, la géométrie des régions dopées  $n^+$  et  $p^+$  de la cellule, les recombinaisons sur la face avant, l'épaisseur du substrat, le dopage) pour étudier leur influence sur les performances des cellules solaires.

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de la double couche. Cette dernière étant constituée de deux couches déposées successivement sur le substrat ( $\text{SiN}$  et  $\text{SiO}_2$ ). Celle-ci a été choisie d'après la littérature [13], car son introduction permet d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à ceux de la simple couche ( $\text{SiN}$ ).

## IV-2. Simulation numérique sous SILVACO-ATLAS

De nombreux travaux sont consacrés à la simulation des cellules nanofils. En référence à [1], P. Verlinder et *al.*, utilisent un modèle analytique pour calculer l'épaisseur optimale du substrat en fonction de La longueur des nanofils et la vitesse de recombinaison. D'autres groupes ont développé des procédés adaptés à cette structure dont l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon pour le substrat mince [2].

Plus récemment, en référence à [3], S.M Yang et *al.*, ont présenté une analyse détaillée sur les différentes contributions à la résistance série d'une cellule solaire à contacts arrière à base de silicium cristallin.

En référence à [4] [5], Martinuzzi et Sven Kluska ont développé des cellules à jonction en utilisant du silicium de type n. Dans celui-ci, la durée de vie des porteurs minoritaires ainsi que

La longueur des nanofilssont plus grandes que dans le silicium de type p.

Aussi, dans les travaux publiés par Tucci et Diouf [6] [7], des tentatives d'utilisation de la technologie de l'hétérojonction à base de silicium amorphe/silicium cristallin et aussi SiGe ont été mises en œuvre. La structure à nanofils graduel du SiGe à un rendement supérieur car elle permet la réduction des pertes optiques tout en diminuant les recombinaisons. I. Jozwik et al. [8] utilisent une double couche (SiN et SiO<sub>2</sub>) déposées sur le substrat. Cette structure présente une réflectivité plus faible que celle obtenue avec une simple couche de SiN.

#### ***IV-2-1. Structure à simuler***

La simulation numérique de la structure photovoltaïque a été effectuée en utilisant le logiciel SILVACO/ATLAS. Les paramètres sont choisis selon les moyens technologiques utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques de 3<sup>ième</sup> génération.

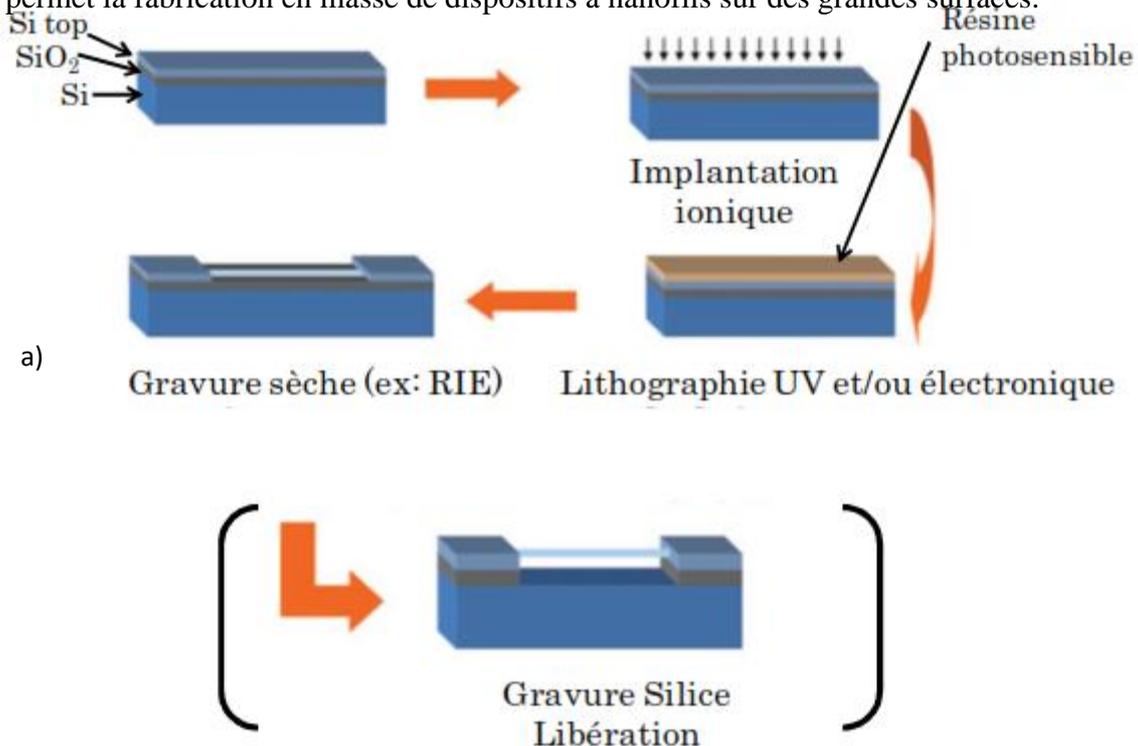
Pour simuler l'influence des différents paramètres de notre structure, nous définissons une cellule solaire de référence avec un ensemble de paramètres fixés, puis nous varions les paramètres afin d'analyser leur influence sur le rendement de la cellule solaire.

La simulation numérique par SILVACO [9] est basée sur la résolution numérique des trois équations fondamentales de transport de charges dans les semi-conducteurs qui sont respectivement l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous. Après le maillage de la structure étudiée, le simulateur évalue numériquement la résolution de ces équations à chaque nœud du maillage.

Cependant, la caractéristique courant-tension (I-V) est simulée sous les conditions standards d'éclairement (AM1.5G).

En raison de la structure périodique des cellules nanométriques, nous simulons uniquement une partie élémentaire de la cellule. La figure IV-1 représente la structure et les paramètres de la cellule de référence utilisée pendant la simulation. Les distances fixées sont conformes aux spécificités technologiques liées essentiellement à la sérigraphie.

La fabrication des nanofils en silicium par méthode descendante (*top-down*) c'est-à-dire par nano-usinage de surface. Cette méthode permet de bien contrôler la position des nanofils sur le substrat et ainsi de d'obtenir un bon alignement vis-à-vis de la connectique. Dans ce cas, le nanofil est gravé dans une des couches d'un substrat. Les nanofils nanostructurés peuvent être soit des nanofils horizontaux ou plus rarement verticaux dans ce dernier cas ils sont plutôt nommés « nanopiliers ». La structuration verticale est, par exemple, utilisée dans le domaine photovoltaïque. Les nanofils horizontaux en silicium monocristallin, sont typiquement fabriqués à partir de substrat SOI, où la couche de silicium superficiel fixe leur épaisseur présente une description simplifiée d'un procédé de fabrication typique de nanofils *top-down*. Afin de garantir une bonne nanostructuration horizontale, un processus comprenant des étapes de lithographie électronique et de gravure RIE est typiquement utilisé. Un dopage éventuel de la couche de silicium superficielle peut être réalisé par implantation ionique. Il est possible de finaliser la préparation de nanofils *top-down* par une étape d'oxydation qui permet de diminuer encore la taille du nanofil. C'est grâce à cette dernière étape que des nanofils *top-down* avec des diamètres inférieurs à 10 nm ont été fabriqués. Pour les applications CMOS et pour certains capteurs, les nanofils *top-down* ne sont pas libérés. Avec une étape supplémentaire de gravure de libération, souvent en vapeur HF, il est possible de suspendre les nanofils. Les nanofils suspendus trouvent leurs intérêts dans le domaine des NEM. Comme la méthode de fabrication *top-down* fait appel à des techniques bien maîtrisées issues de l'industrie microélectronique, elle permet la fabrication en masse de dispositifs à nanofils sur des grandes surfaces.



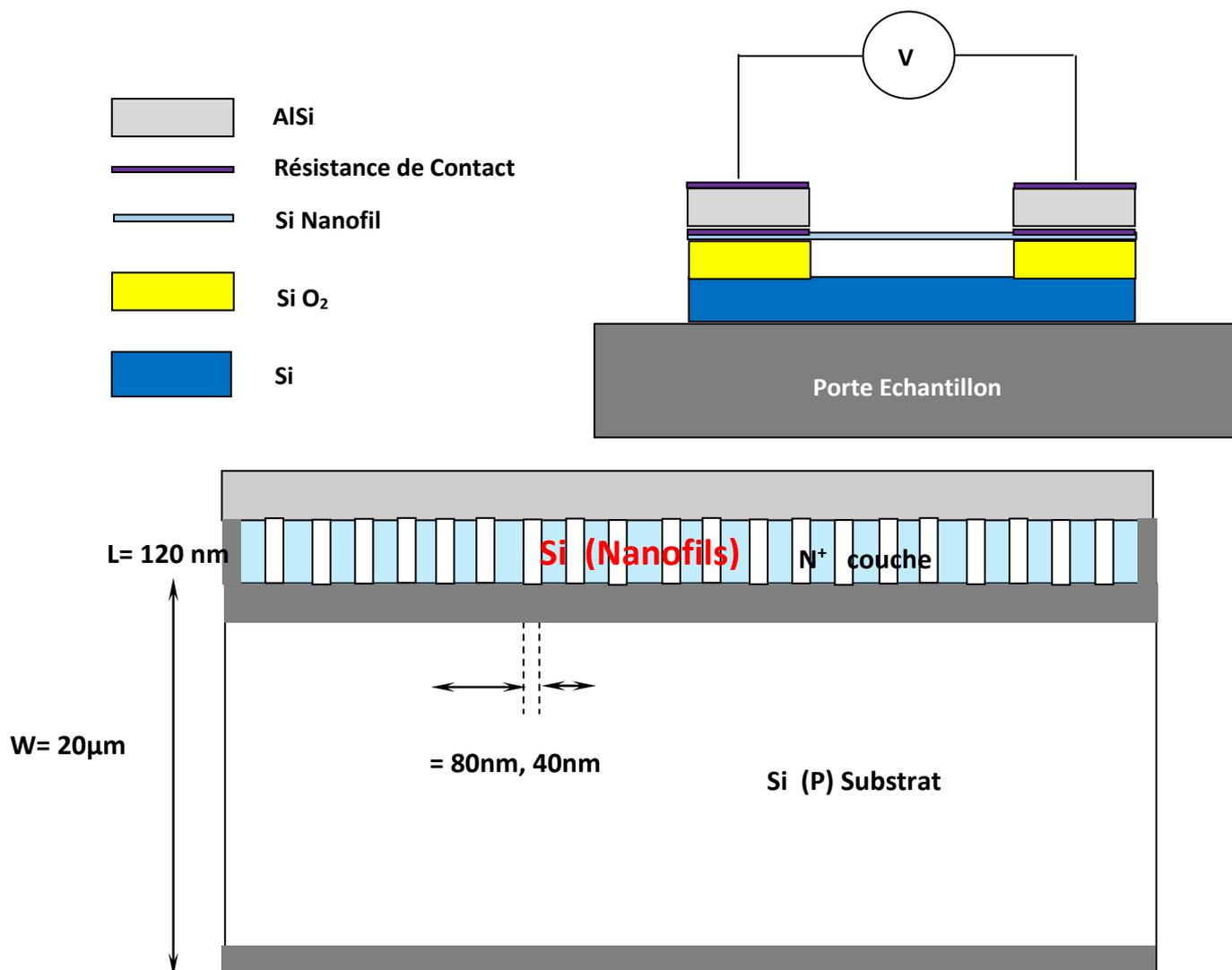


Figure IV- 1 Figure IV-1: Structure de la cellule de référence simulée sous SILVACO/ATLAS

### IVI-2-2. Paramètre de la structure simulée

Les paramètres de la cellule sont donnés dans le tableau 1 :

Tableau IV- 1. : Paramètres de la structure à contacts arrière inter digités

<b>Substrat</b>	
Epaisseur	$W = 200\mu\text{m}$
Dopage	Uniforme
Dopage	$N = 10^{17}\text{cm}^{-3}$
<b>SiO<sub>2</sub></b>	
Epaisseur	$W = 0.5 \text{ nm}$
<b>Nanofils</b>	

Epaisseur	$W = 0.2\text{nm}$
Diamètre Initial	$d = 80\text{nm}$
Longueur du nanofils après 60min	$L = 120\text{nm}$
Dopage	$N = 10^{19}\text{cm}^{-3}$

### IV-3. Présentation du package des programmes SILVACO

SILVACO est une société internationale Américaine, ayant son siège à Santa Clara en Californie. Elle est un des principaux fournisseurs de chaînes professionnelles de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD (Technology Computer Aided Design). Ces outils sont employés par les compagnies de microélectronique dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception de dispositifs.

SILVACO présente un ensemble des outils de simulation interactifs permettant la conception et l'analyse de la plus part des dispositifs à semiconducteurs VWF (Virtual Wafer Fab) [10]. Les composants de base de VWF (Figure III-2) sont :

1. *Les outils de simulation* (VWF CORE TOOLS). Ces outils simulent soit leurs processus de fabrication ou soit leurs comportements électriques. Les outils de simulation sont ATHENA, ATLAS et SDUPEM3.
2. *Les outils interactifs* (VWF INTERACTIVE TOOLS). Ces outils sont désignés pour être utilisés en mode interactif dans la construction d'un seul fichier d'entrée. En étant basé sur une interface utilisateur qui est graphique (Graphical User Interface, GUI). Ainsi le travail de construction du fichier d'entrée devient plus efficace. Les outils interactifs peuvent être utilisés soit en relation avec un ensemble de fichiers, ou comme des composants intégrés dans l'environnement des outils d'automatisation.
3. *Les outils d'automatisation* (VWF AUTOMATION TOOLS). Ces outils permettent à l'utilisateur d'exécuter sur une grande échelle des études expérimentales afin de créer des résultats pour l'analyse statistique suivante.

Les outils automatiques se servent de la technologie de base de données réparties et des méthodes de logiciels de développement d'interprocessus.

#### IV-3-1. Les outils de simulation

**ATLAS** : simulateur physique de dispositifs à semi-conducteurs 2D ou 3D qui permet de

simuler le comportement électrique de structures spécifiées des dispositifs à semi-conducteurs.

**ATHENA** : simulateur 2D de procédés technologiques qui permet de développer et optimiser des processus de fabrication de semi-conducteurs (les différentes étapes effectuées en Salle Blanche). Il fournit une plate-forme pour simuler l'implantation ionique, la diffusion, gravure à l'eau-forte, le dépôt, la lithographie, l'oxydation, et la silicidation des matériaux semi-conducteurs. Il remplace des expériences coûteuses par des simulations.

**SSUPEMS3** : simulateur de procédé 1D avec prolongements simples de simulations des dispositifs.

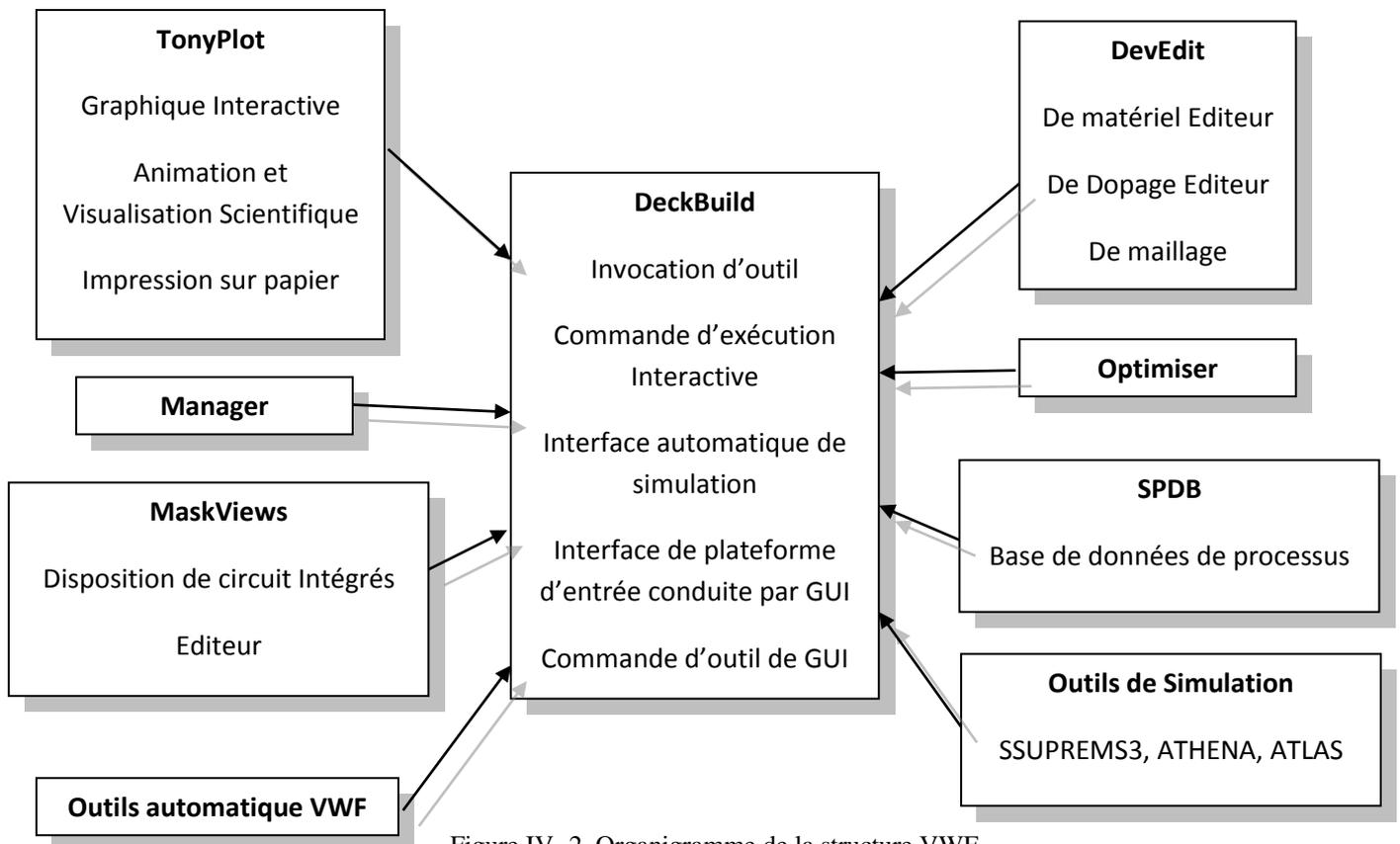


Figure IV- 2. Organigramme de la structure VWF

### IV-3-2. Les outils interactifs

**DECKBUILD** : environnement où est défini le programme de simulation. DeckBuild offre une aide et une prise en charge qui permet d'éviter l'apprentissage d'une syntaxe de commande généralement très complexe. Il permet aussi une exécution automatique et très pratique des programmes et des sauvegardes systématiques des étapes intermédiaires d'exécution.

**TONYPLOT** : environnement où sont visualisés les résultats des simulations (structure

du composant, distribution de grandeurs divers dans celui-ci, caractéristiques électriques...).

**DEVEDIT** : environnement où est destinée la structure. On peut créer des nouvelles structures ou même modifier des structures existantes. On peut aussi définir des maillages ou raffiner les maillages existants.

**MASKVIEWS** : outil de dessin des masques (éditeur de layout).

**OPTIMIZER** : optimise les paramètres de la structure de façon à obtenir en final la valeur du paramètre que nous lui avons définie au préalable.

**MANAGER** : outil de gestion des fichiers utilisés et créés par VWF.

**SPDB** : (Semiconductor Process Data Base), c'est un produit séparé, il n'est pas un outil interactif, mais il peut être utilisé avec DeckBuild. Il a été conçu pour stocker un grand nombre de profils de dopage mesurés expérimentalement ainsi que les données qui décrivent les conditions des expériences.

Le projet réalisé dans le cadre de ce travail de thèse, a été basé principalement sur l'outil de simulation « Atlas » et sur l'environnement où est défini le programme de simulation « DeckBuild ». Une fois la simulation effectuée sous « ATLAS », la visualisation des résultats se fait via le logiciel « TonyPlot ».

Par la suite nous allons développer la présentation de l'outil de simulation « ATLAS » que nous avons utilisé principalement pour effectuer la simulation de notre structure.

#### **IV-4. Présentation d'ATLAS**

ATLAS est un simulateur physique 2D ou 3D des dispositifs basés sur la physique de semiconducteur. Il prédit le comportement électrique des structures semiconductrices spécifiées et fournit des aperçus de mécanismes physiques internes associés au fonctionnement des dispositifs. Atlas peut être utilisé autonome ou comme un outil noyau dans le milieu de simulation VWF de SILVACO.

Ce simulateur est composé de deux parties :

- *une partie de traitement numérique (méthode d'intégration, de discrétisation...)*
- *une partie formée des modèles physiques des composants semiconducteurs (modèles de recombinaisons, de mobilités, ...).*

#### IV-4-1. Entrées et sorties d'ATLAS

La figure IV-3 montre les entrées et sorties d'atlas. La plupart des simulations réalisées par ATLAS utilisent deux fichiers d'entrée. Le premier est représenté par « Fichier de commande », c'est un fichier script contenant les commandes pour qu'ATLAS s'exécute. Le second fichier est un « Fichier de structure » qui définit la structure à simuler.

A la sortie d'Atlas, nous avons trois types de fichier. Le premier de ces fichiers est la sortie « Runtime » qui donne la progression, les erreurs et les messages d'avertissements pendant la simulation. Le deuxième type de fichier est le « fichier log » qui stocke toutes les valeurs de tensions et des courants provenant de l'analyse du dispositif simulé. Le troisième fichier de sortie est le « fichier de solution », ce fichier stocke les données 2D ou 3D concernant les valeurs des variables solutions dans le dispositif en un point donné. Les deux derniers fichiers sont traités par l'outil de visualisation « TonyPlot ».

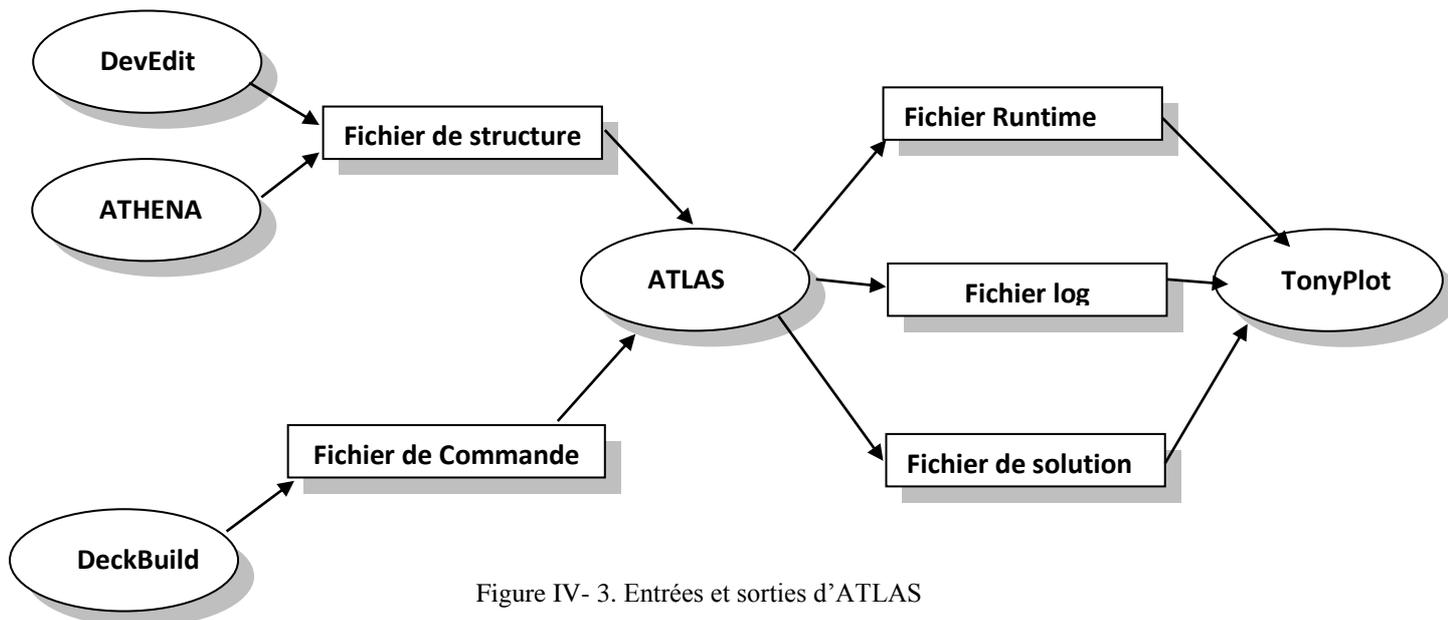


Figure IV- 3. Entrées et sorties d'ATLAS

#### IV-4-2. Commandes dans $\tau$

Nous allons maintenant présenter l'ordre des commandes fondamentales dans un programme ATLAS (Figure III-4). Ainsi il existe cinq groupes de commandes, ces groupes doivent être organisés correctement. Si l'ordre n'est pas respecté, un message d'erreur apparaît et le programme ne s'exécute pas d'une façon correcte.

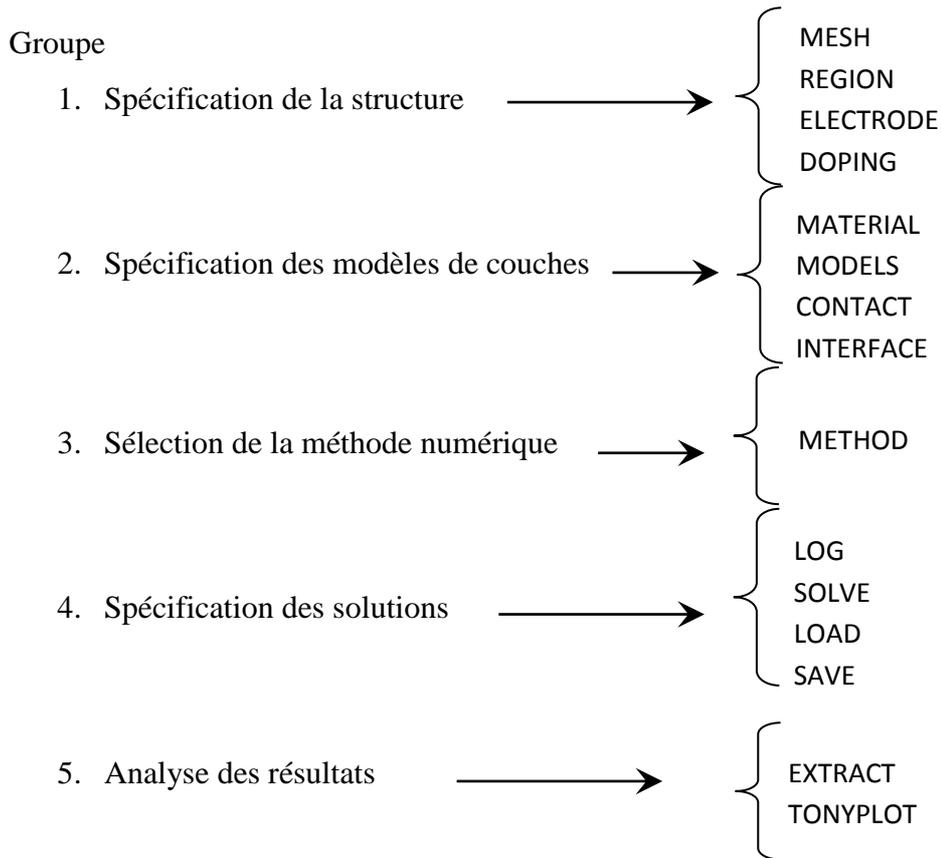


Figure IV- 4. Les commandes fondamentales dans un programme ATLAS

Les commandes fondamentales sont :

### 1. Spécification de la structure

Il s'agit de définir la structure la plus réaliste. La construction de la structure consiste en quatre étapes : définition du maillage, définition des régions, définition des électrodes et définition des dopages.

**MESH** (définition du maillage) : Le maillage divise la structure simulée en petites cellules pour pouvoir résoudre les équations fondamentales numériquement. L'élément de maille utilisé est le triangle. Pour assurer une bonne précision lors de la simulation, il faut avoir le maillage le plus fin possible. Par contre si le maillage est très fin, le temps de calcul est très élevé, car il y a plus d'éléments à calculer. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le temps et la précision de calcul.

**REGION** (définition des régions) : Après avoir défini le maillage, il est nécessaire de définir les régions. Dans cette partie nous définissons des régions rectangulaires, par exemple la région n°1 est définie comme un matériau de type silicium et la région n° 2 comme de l'oxyde (SiO<sub>2</sub>), etc.. . Ainsi que les différentes dimensions sont définies en micromètre.

**ELECTRODE** (définition des électrodes) : La définition des électrodes permet de réaliser les contacts Grille, Anode et Cathode.

**DOPING** (définition des dopages) : Le dernier aspect de la construction de la structure est le dopage. Le dopage peut être de type n ou p, aussi la distribution peut être uniforme, gaussien, etc...

## 2. Spécification des modèles physiques

Après la construction de la structure, il est nécessaire de préciser les modèles physiques et de définir les matériaux. La spécification de modèles et matériaux comporte quatre étapes:

**MATERIAL** : associe des paramètres physiques aux matériaux dans la maille. Le logiciel a des paramètres de matériau définis par défaut pour les semiconducteurs standard.

**MODELS** : Ils indiquent les inclusions de différents mécanismes physiques (recombinaison, mobilité, etc...). Le choix du modèle dépend des matériaux choisis pour la simulation. **CONTACT** : indique les attributs physiques d'une électrode (résistivité, travail de sortie,...).

**INTERFACE** : indique les paramètres d'interface aux frontières des semiconducteurs ou des isolants. Tous les paramètres s'appliquent seulement aux nœuds de frontière exceptés la où ils sont déjà indiqués.

## 3. Sélection de la méthode numérique

**METHOD** : Dans ATLAS, il existe essentiellement deux méthodes numériques pour la résolution des équations : les méthodes dites de Newton et de Gummel. La méthode de Newton correspond à la résolution itérative d'un système regroupant les trois équations différentielles régissant le fonctionnement de la structure. La méthode de Gummel consiste à découpler en trois sous-systèmes le système global décrit précédemment : les trois équations sont résolues itérativement les unes après les autres jusqu'à atteindre la convergence globale des solutions. L'intérêt potentiel de cet algorithme par rapport à celui de Newton réside dans la réduction des dimensions des systèmes matriciels à résoudre, ce qui permet a priori de diminuer le temps de calcul.

#### 4. Spécification des solutions

Après avoir sélectionné la méthode numérique il est nécessaire de déterminer les solutions. La spécification de solution est donnée par les déclarations : LOG, SOLVE, LOAD, et SAVE.

**LOG** : permet à toutes les caractéristiques finales de simulation d'être sauvées dans un fichier (ouvre un fichier de type log). Notons que log en minuscule veut dire le type de fichier et LOG en majuscule veut dire la commande dans le programme. Les informations sauvées sont de type électrique. Aussi n'importe quel paramètre spécifié par la commande PROBRE<sup>1</sup> est stocké dans le fichier de type log. Si dans le programme, il y a plusieurs commandes LOG, chaque fois le fichier log qui a été ouvert avant est fermé et un nouveau fichier log est ouvert.

**SOLVE** : La déclaration SOLVE fait suite à la déclaration LOG. SOLVE effectue une solution pour un ou plusieurs points de polarisation.

**LOAD** : charge des solutions précédentes à partir de fichiers en tant que conjectures initiales à d'autres points de polarisation.

**SAVE** : sauve toutes les informations d'un point nœud du maillage dans un fichier de sortie (les fichiers de sortie sont de type structure). Les informations sauvées correspondent à un état électrique bien précis.

#### 5. Analyse des résultats

Une fois la solution a été trouvée pour un problème de dispositif à semiconducteurs, les informations peuvent être affichées graphiquement.

**EXTRACT** : les commandes de ce type sont utilisées pour extraire les valeurs bien précises des paramètres des deux types des fichiers log ou structure.

**TONYPLOT** : démarre le programme « TonyPlot » permettant une représentation graphique des données.

Une autre commande importante est BEAM, sa position est au niveau 4 des groupes de commande. BEAM indique un signal d'entrée optique sous forme d'un faisceau de lumière (mono ou multi-spectrale). Le faisceau ainsi déclaré est allumé et utilisé par la commande SOLVE, dans ce cas le module lumineux<sup>2</sup> est activé. Donc BEAM est utilisé pour simuler des courants sous lumière ou des réponses spectrales.

## IV-5. Résultats de la simulation

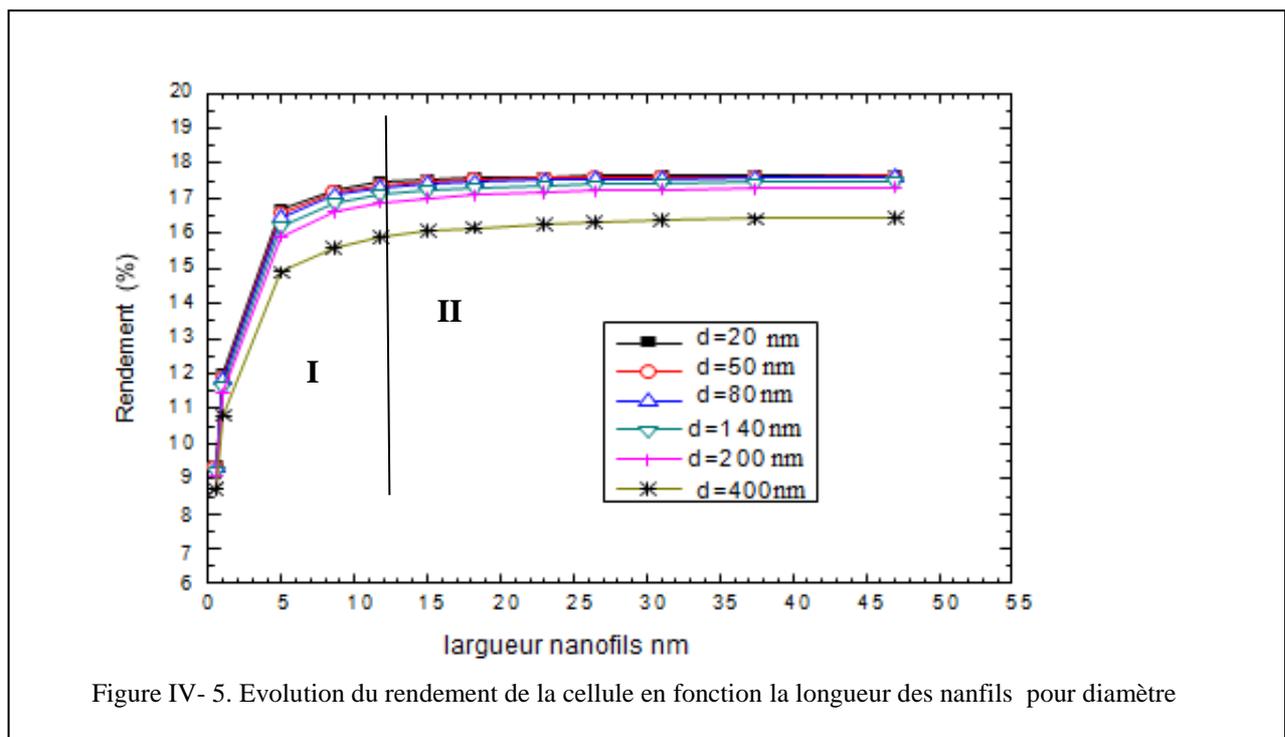
### IV-5-1. Longueur des nanofils

La détermination des paramètres limitatifs du rendement à l'échelle nanométrique est compliquée car elle dépend des paramètres suivants :

- la longueur des nanofils
- la largeur des nanofils
- la direction des nanofils

A partir d'une approche théorique et une étude de simulation avec le logiciel SILVACO, il est possible de comprendre l'influence de ces paramètres pour évaluer la géométrie optimale de la structure à nanofils du Si.

Dans cette étude nous considérons un niveau de dopage du substrat de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

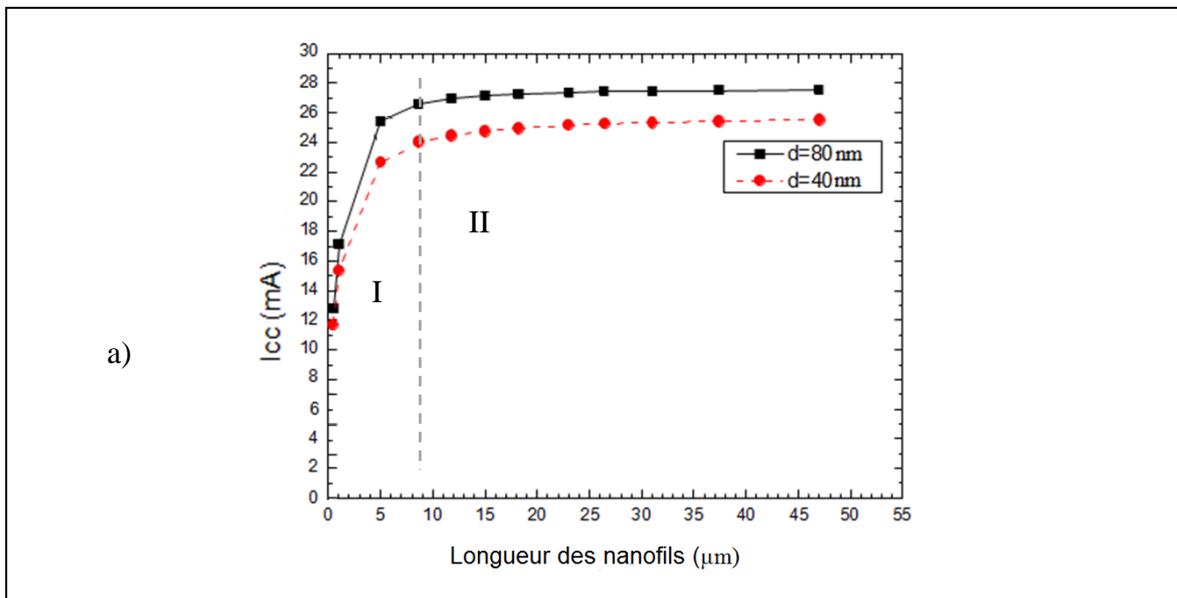


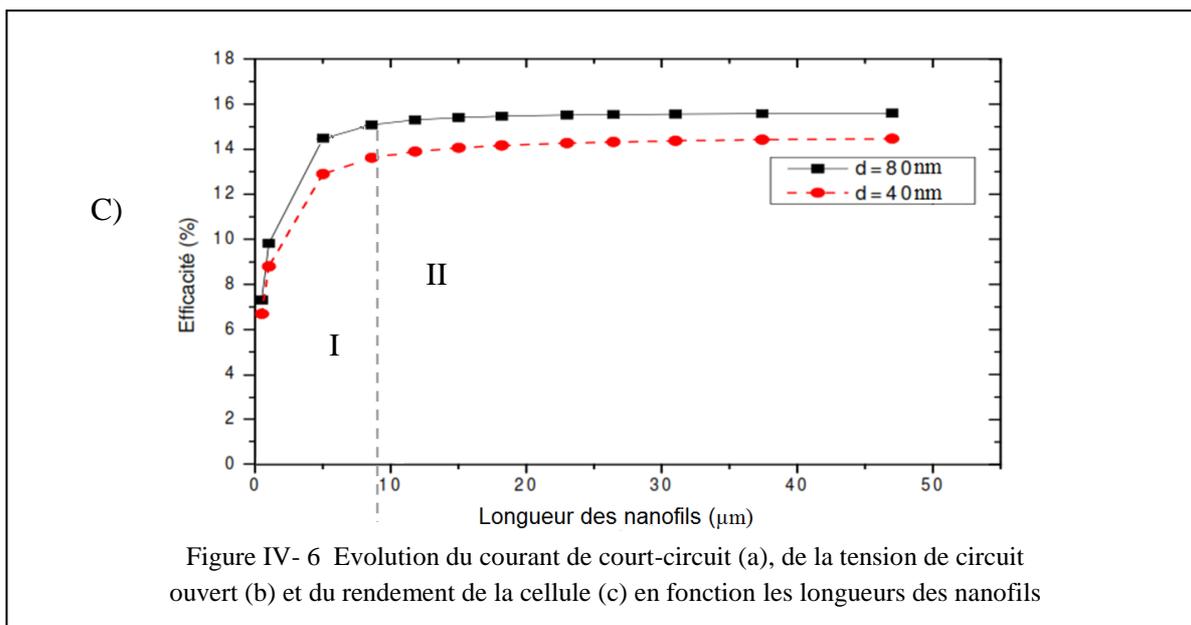
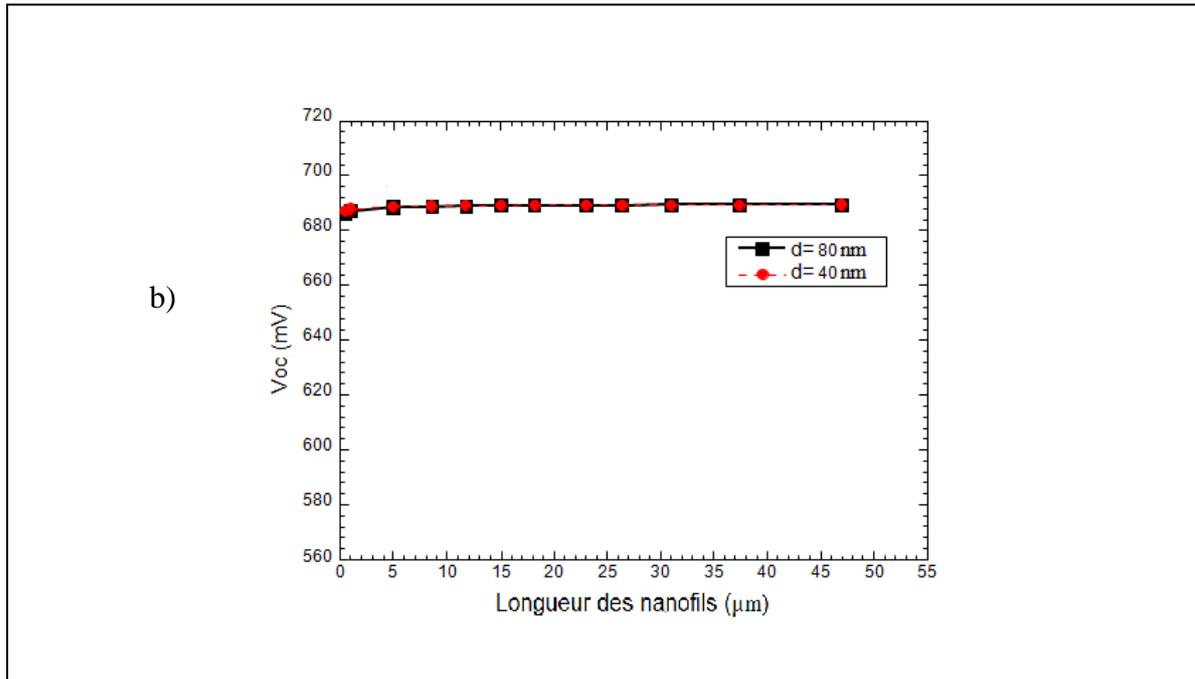
On remarque dans la figure IV-5 une décroissance du rendement pour une augmentation de l'espacement. Ce répercute sur la génération de recombinaison plus importante. On constate aussi, que le rendement de conversion augmente jusqu'à un rapport égal à 18, puis la courbe commence à saturer (pour des valeurs supérieures à 17), Donc il est préférable d'augmenter la largeur de jonction pour augmenter le photocourant de la cellule.

#### IV-5-1-2. Influence de la longueur des nanofils

Dans cette étude, nous considérons les trois paramètres de la structure nanofils du Si (le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert et le rendement de conversion).

La figure (VI-6) montre l'influence de la longueur des nanofils sur les trois paramètres de la structure. Sur ces figures, nous considérons deux largeurs de nanofil déterminé à partir du germe de croissance ( $d=80\text{nm}$  et  $d=40\text{nm}$ ) et un intervalle de longueur des nanofils ( $0 < L < 55\mu\text{m}$ ), afin de comprendre l'influence de la longueur sur l'efficacité de la structure nanofils du Silicium.

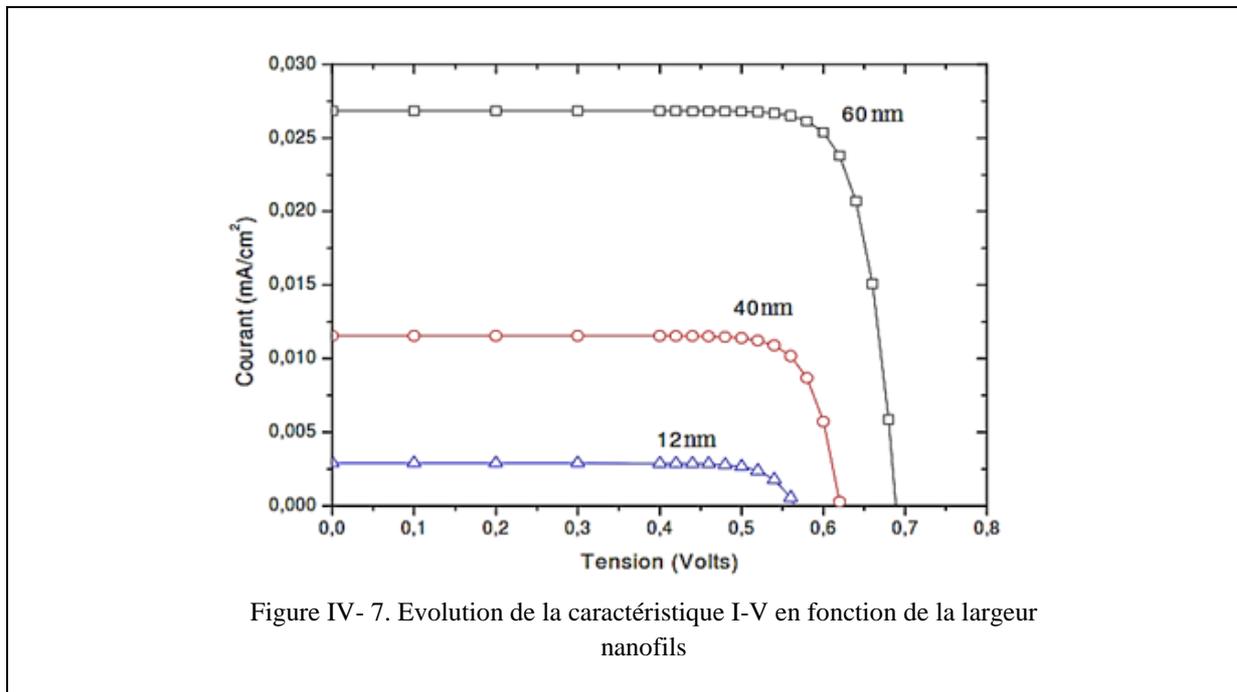




A partir de cette figure, nous observons que pour des valeurs de longueur  $L$  des nanofils simulés moins que 10 le rendement est d'environ [6% - 11%] et [8% - 12%] pour les deux types de nanofils proposés. Et pour les longueurs supérieures à  $L= 10\mu\text{m}$ , le rendement se sature entre 14% et 12%.

On remarque alors, que la longueur des nanofils est un paramètre déterminant du rendement des cellules solaires à base des nanomatériaux. En effet, pour assurer une collecte satisfaisante des porteurs il faut avoir une distance minimal pour

créé la jonction nanofils Sur la figure IV-7 nous représentons l'évolution de la caractéristique I-V en fonction de des longueurs de diffusion



Sur les figures IV.7 nous remarquons que l'augmentation de la largeur des nanofils permet une amélioration des trois paramètres de la structure nanofils du Si. En effet, la largeur des nanofils est liée avec la durée de vie des porteurs minoritaires, de ce fait quand la largeur augmente la durée de vie des porteurs minoritaires augmente.

## IV-5-2. Influence du dopage

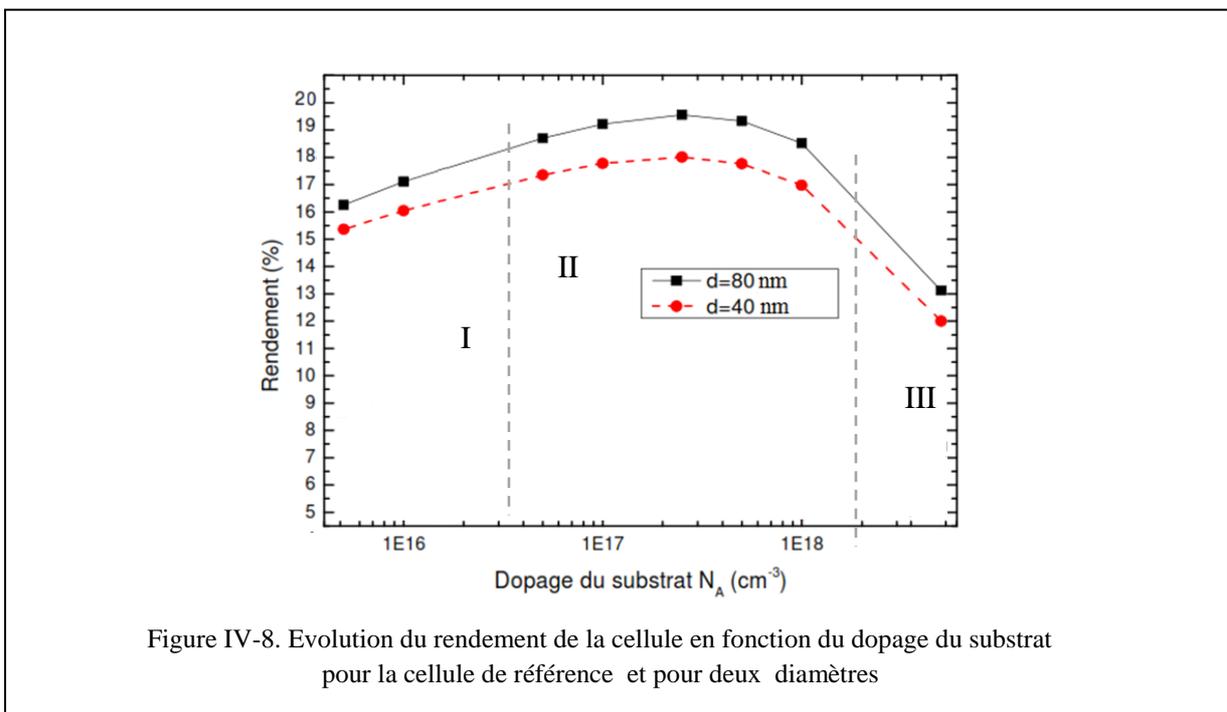
### IV-5-2-1. Dopage du substrat

La figure IV-8 illustre l'effet du niveau de dopage du substrat sur le rendement de conversion de la structure à des nanofils du Si en fonction de  $d = 40\text{nm}$  et  $80\text{nm}$  et la longueur des nanofils.

On constate sur la figure que l'augmentation du niveau de dopage du substrat permet une amélioration remarquable du rendement de conversion de la structure. Cette amélioration est d'autant plus importante que si la longueur des nanofils est grande. En effet, avec l'augmentation du niveau de dopage du substrat, la durée de vie des porteurs minoritaires et la mobilité augmentent aussi.

Ceci permet de compenser les pertes des porteurs recombinés dans les joins de grains. Si le taux de recombinaison augmente, la durée de vie des porteurs et la mobilité se dégradent. Cela entraîne une décroissance importante du rendement dans le cas de substrat fortement dopé à cause des recombinaisons Auger.

Si le substrat est faiblement dopé (inférieur à  $10^{16}$ ), la hauteur de la barrière de potentiel de la jonction p-n est réduite. Dans ce cas, le champ électrique de la jonction p-n est moins fort et les conditions de collecte des porteurs sont insuffisantes. Ainsi, l'optimisation du dopage du substrat ne peut être faite simultanément afin d'avoir un maximum de rendement.



Dans la figure IV-8 nous représentons les caractéristiques du rendement électrique en fonction du dopage pour largeur de nanofils ( $d=80$  et  $400$ nm) et la variation de la longueur des nanofils. Nous remarquons dans celle-ci l'existence de trois zones :

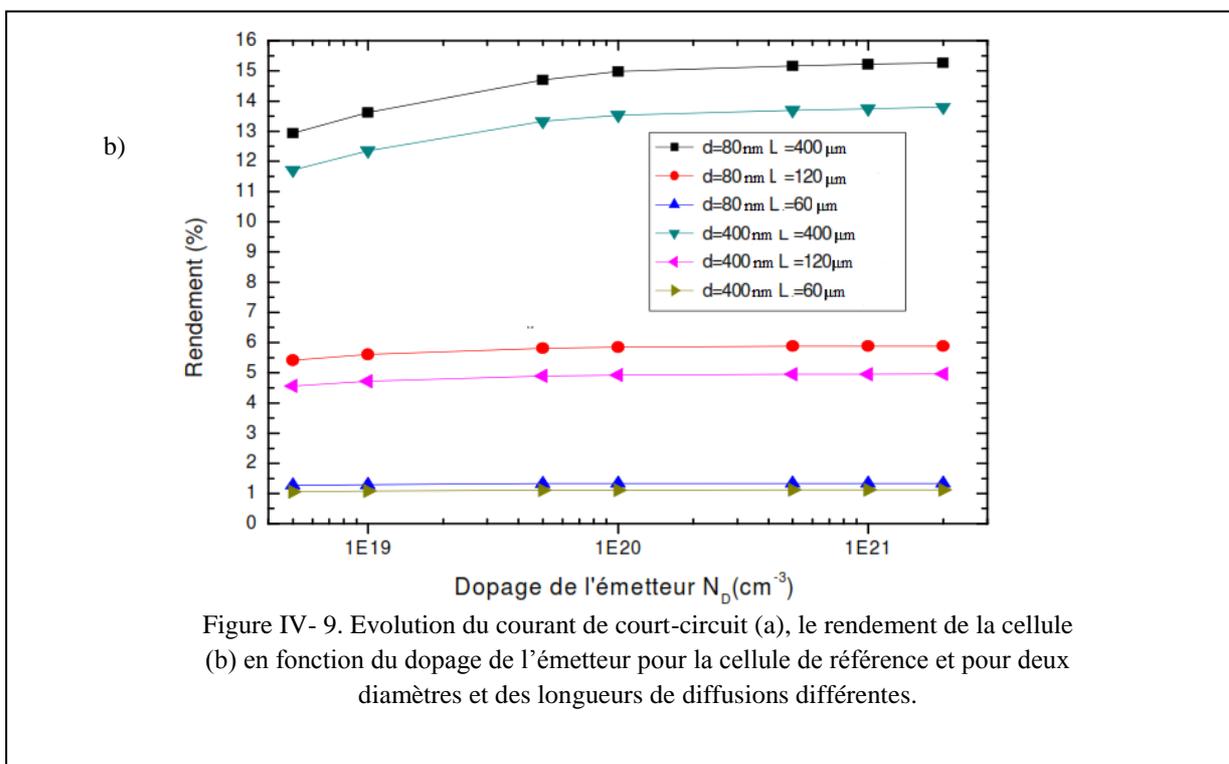
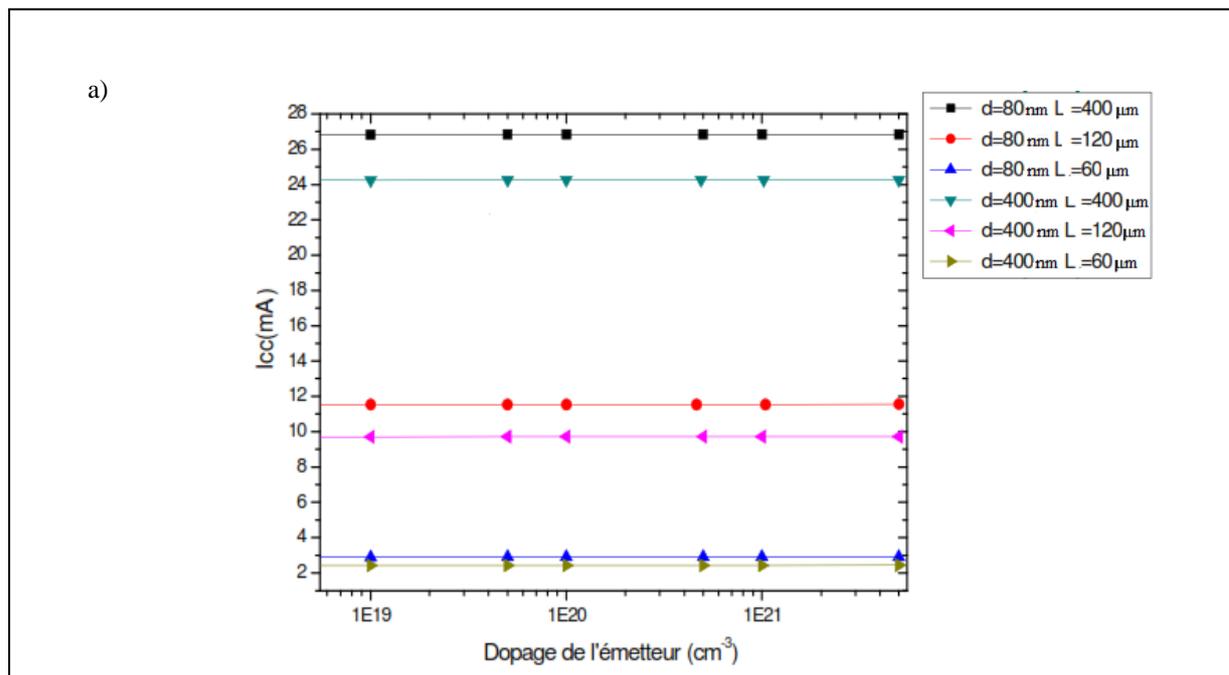
Dans la première zone (I) : il y'a une augmentation proportionnelle du rendement avec le dopage, ce phénomène est dû à l'augmentation des paires électrons-trous.

Dans la deuxième zone (II) : il y'a saturation du rendement en fonction de la variation du dopage. Il y'a donc assez de paires e-t pour assurer le déplacement électronique.

Et dans la dernière zone (III) : il y'a une diminution du rendement. Ceci est dû à l'augmentation des impuretés dans le réseau du silicium.

### IV-5-2-2. Dopage de l'émetteur

La figure IV.9 représente la simulation de l'évolution du rendement de la cellule en fonction du dopage de l'émetteur pour la cellule de référence.

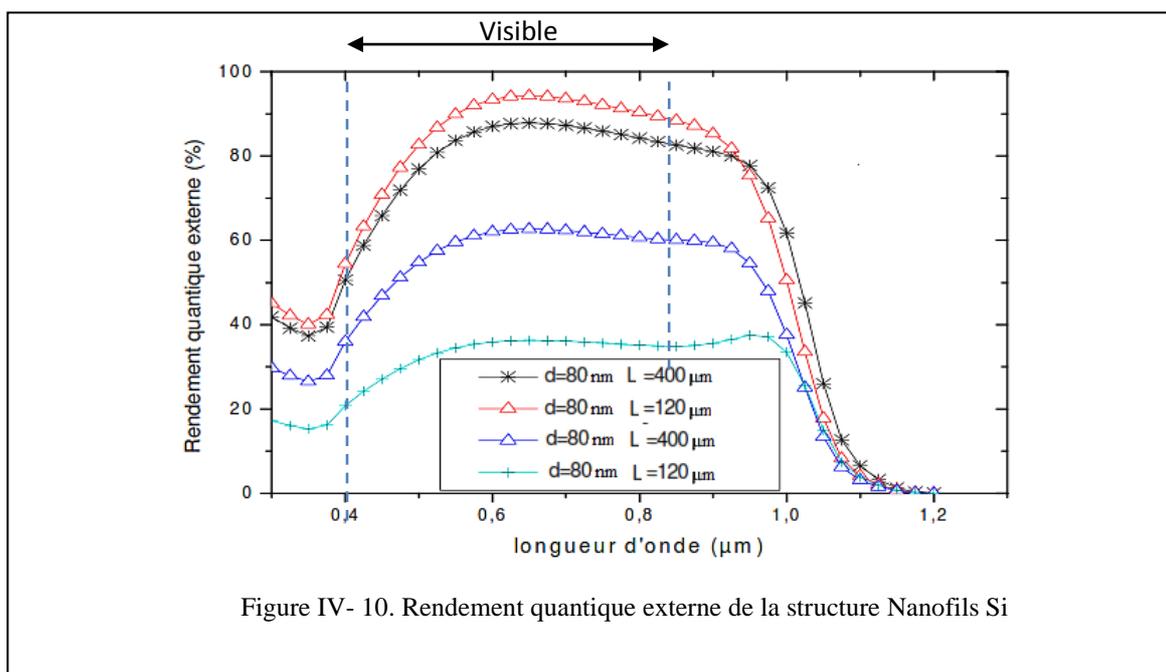


Dans cette figure, nous remarquons que le courant de court-circuit ( $I_{CC}$ ) ne varie pas en fonction du dopage de l'émetteur. Par contre la tension du circuit ouvert ( $V_{CO}$ ) augmente avec l'évolution du niveau de dopage de l'émetteur, ainsi que le rendement de conversion. En effet, pour les cellules à base des nanofils, l'émetteur se trouve sur la face avant de la cellule. L'épaisseur de ce dernier est très faible par rapport à l'épaisseur de la cellule ( $0.5\text{nm} \ll 200\text{nm}$ ), la recombinaison est pratiquement négligeable dans l'émetteur. Dans ce cas le courant de court-circuit ne varie pratiquement pas en fonction du dopage de l'émetteur. Si l'émetteur est fortement dopé (supérieur à  $1e20\text{cm}^{-3}$ ) la hauteur de la barrière de potentiel de la jonction p-n augmente et la tension du circuit ouvert augmente aussi. Ainsi, le niveau du dopage de l'émetteur doit être élevé pour obtenir un bon contact électrique avec le métal. Par contre nous avons une limitation et une saturation du courant de l'émetteur si nous augmentons trop le dopage [11].

Les calculs du courant de saturation en fonction de la profondeur de jonction sont disponibles dans des travaux précédents [12]. Les résultats de cette thèse montre qu'il est souhaitable de former des jonctions profondes afin de réduire le courant de saturation, si la vitesse de recombinaison en surface est élevée ( $10^6\text{cm/s}$ ). Ce qui est le cas pour nos simulations.

### IV-5-3. Rendement quantique externe

La figure IV-10 montre l'effet de La longueur des nanofils sur les rendements quantiques des cellules avec des épaisseurs de substrat respectivement de 120nm et de 200nm



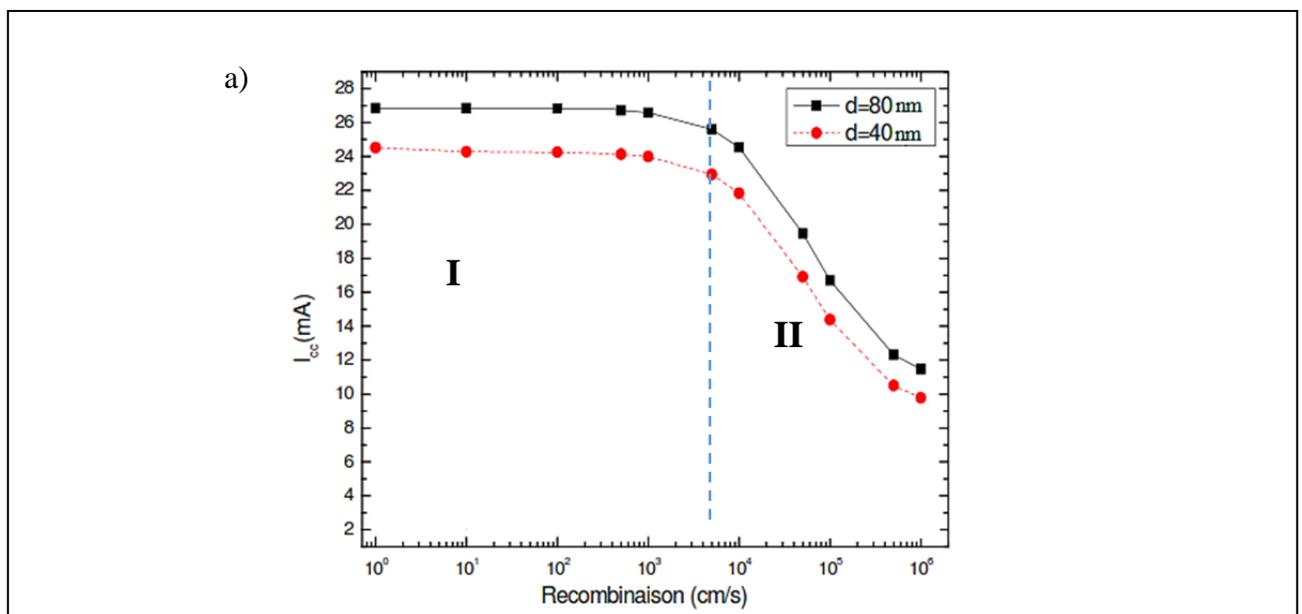
Le rendement quantique externe est déterminé non seulement par les épaisseurs du substrat mais aussi par un paramètre important qui est la longueur des nanofils. En effet, le rendement quantique externe est supérieur à 80% pour une longueur des nanofils égale à 400nm.

La cellule solaire absorbe des photons sur une large gamme de longueur d'onde. Sa réponse spectrale est un moyen de mesure pour caractériser ses performances. Le rendement quantique externe est défini comme le rapport entre le nombre de paires électrons-trous collectées par les contacts sur le nombre de photons incidents. Le silicium présente un coefficient d'absorption variable en fonction de la longueur d'onde.

En effet, à partir de la figure IV-11 nous constatons que la génération des paires électrons-trous est générée sur une plus grande profondeur du silicium à partir d'une longueur d'onde supérieure à 0.5  $\mu\text{m}$ . Pour les longueurs d'ondes supérieures à 1 $\mu\text{m}$  le coefficient d'absorption diminue. En outre, les photons d'énergie inférieure au gap ne permettent aucune transition et aucune génération de paires électron-trou.

#### IV-5-3-1. Etude de la vitesse de recombinaison

Nous présentons dans la figure IV-11 l'évolution des paramètres de la structure à base de nanofils du silicium sous éclaircissement en fonction de la vitesse de recombinaison en face avant (émetteur). A partir de cette figure nous remarquons que pour des vitesses de recombinaisons supérieures à  $10^3\text{cm/s}$ , le courant de court-circuit et le rendement de conversion chutent fortement. Par contre, si la vitesse de recombinaison est inférieure à  $10^3\text{cm/s}$ , elle n'a pas d'influence sur la caractéristique I-V de la cellule.



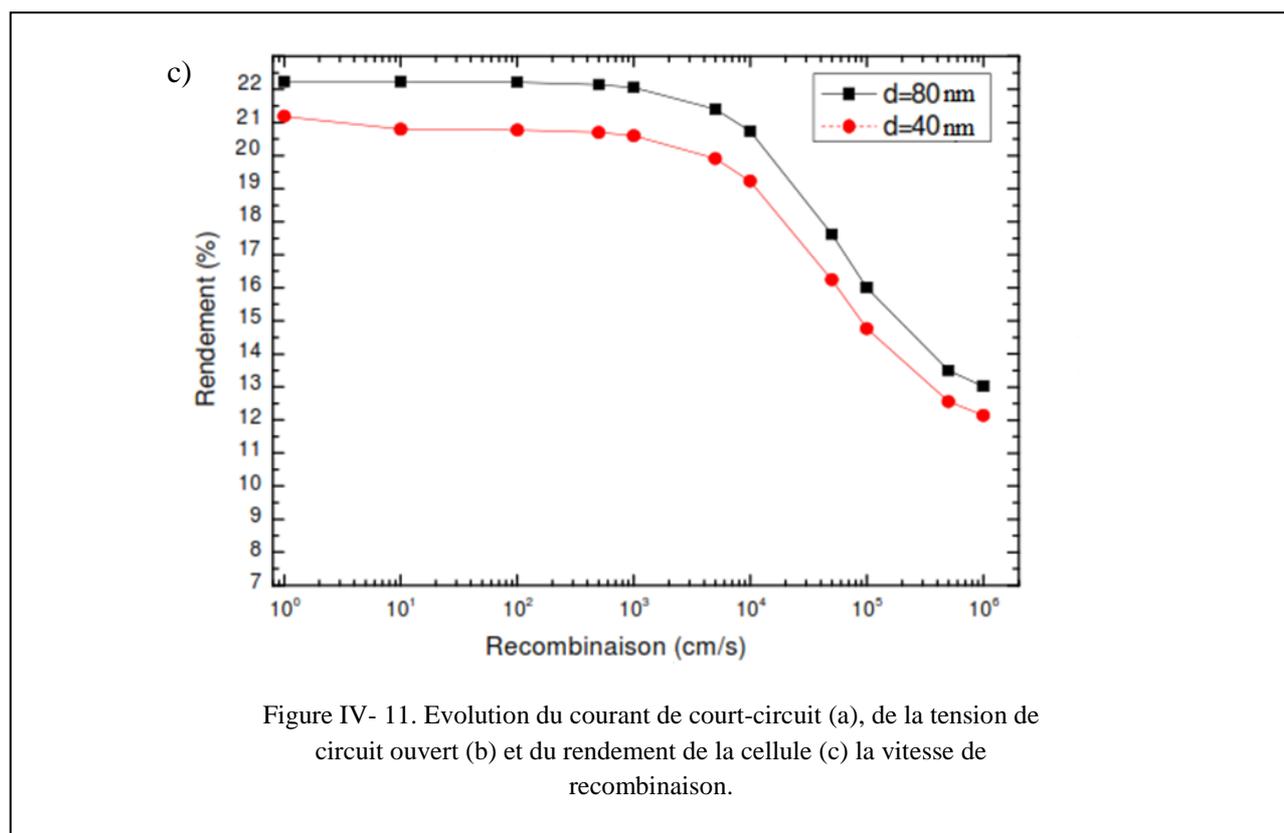
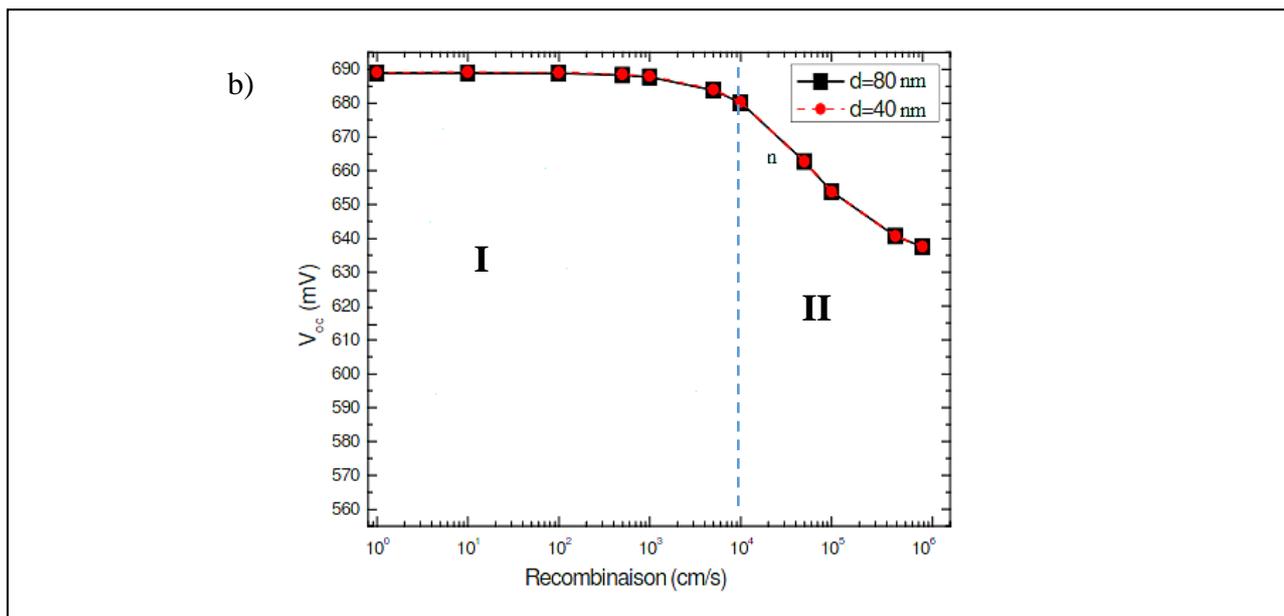
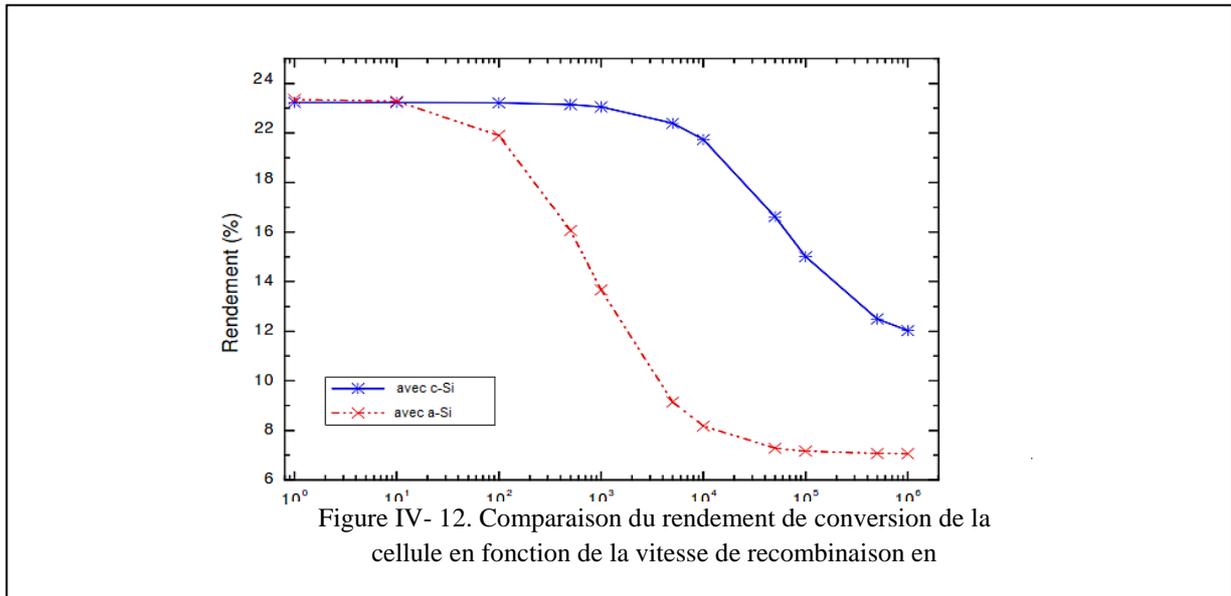


Figure IV- 11. Evolution du courant de court-circuit (a), de la tension de circuit ouvert (b) et du rendement de la cellule (c) la vitesse de recombinaison.

L'étude de cette simulation montre que les performances de la cellule dépendent fortement de la passivation. On remarque deux zones la première une saturation du rendement avec l'augmentation de la vitesse de recombinaison et une deuxième zone où le rendement chute. Ceci est dû au claquage du circuit de la cellule solaire

### IV-5-3-2. Influence du type du substrat sur la vitesse de recombinaison

La figure IV-12, illustre l'effet du type du substrat du silicium amorphe ou cristallin sur le rendement et sur la vitesse de recombinaison. Dans cette étude, afin de limiter les recombinaisons de type Auger et une concentration de surface égale à  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ .



Nous remarquons sur cette figure, le cas d'un substrat a-Si amorphe limite, la vitesse de recombinaison devient extrêmement critique sur le rendement de conversion dès que sa valeur dépasse les  $100\text{cm/s}$ . La présence de ce dernier dans la structure nanométrique, limite l'influence de la vitesse de recombinaison. L'étude de cette simulation, permet de mettre en évidence les paramètres principaux influents sur les performances de la cellule avec des nanofils.

### IV-5-3-3. Influence des couches $\text{SiO}_2/\text{SiN}$

Comme nous avons vu dans la première partie de ce chapitre, les cellules solaires à nanofils de Si sont des structures intéressantes sur substrat fin. La diminution de l'épaisseur diminue l'absorption de la lumière. Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer le rendement des cellules solaires en utilisant les bonnes conditions.

Pour minimiser la réflexion à la surface de la cellule, on cherche à capter la plus grande partie des photons par un traitement chimique [13] ou par dépôt de couche SiN et  $\text{SiO}_2$  avec un indice de réflexion adapté à celui du silicium (pour la longueur d'onde à laquelle on désire obtenir une réflexion minimale). La passivation à partir de couches diélectriques semble être actuellement la voie la plus prometteuse. Les couches déposées sur silicium cristallin ont un

indice de réfraction qui varie entre 1.5 et 2.3 [14]. Les plus adaptés dans l'industrie sont le nitrure de silicium  $\text{SiN}_x$ :H souvent écrit en abrégé SiN et le dioxyde de Silicium  $\text{SiO}_2$ .

Les études bibliographiques montrent que la meilleure passivation est obtenue par un oxyde de silicium recouvert d'un dépôt de nitrure de silicium quelle que soit la surface à passiver.

a) *Le nitrure de silicium SiN*

Le nitrure de silicium SiN peut servir à la fois comme couche peu couteuse et plus efficace que l'oxyde de silicium. Il peut également assurer une passivation des liaisons pendantes à la surface du silicium

Dans l'industrie photovoltaïque, la technique la plus répandue pour élaborer les couches minces de nitrure de silicium est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition) assistée par plasma (PECVD – Plasma Enhanced Vapor Deposition) à partir des gaz précurseurs silane ( $\text{SiH}_4$ ) et amoniac ( $\text{NH}_3$ ).

Cette technologie permet de réaliser des dépôts à basse température (<500°C). Le dépôt assisté par plasma à été inventé en 1965 par Sterling et al. [18] et initialement utilisé dans le domaine de la microélectronique.

La technique PECVD fut ensuite pour la première fois mentionnée pour une application photovoltaïque en 1981 par Hezel et al. [19]. Elle permet d'obtenir une excellente qualité de passivation sur surface de type p et améliore également les surface fortement dopées de type n<sup>+</sup>.

b) *Le dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub>*

Un moyen largement utilisé pour passiver efficacement les surfaces des cellules solaires à base de silicium est l'oxydation thermique obtenue à haute température (> 1000°C). Les qualités de passivation obtenues par cette méthode sont excellentes. Des vitesses de recombinaisons aux environs de 10cm/s sont généralement atteintes sur surface p ou n de haute résistivité [15]. Malgré ces nombreux avantages, le dioxyde de silicium thermique ( $\text{SiO}_2$ ) est rendu indésirable pour une industrialisation à cause des hautes températures et des temps d'élaboration relativement longs. De plus, la durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume de la cellule est dégradée par les températures trop élevées [20] [21] et nécessite un important budget thermique.

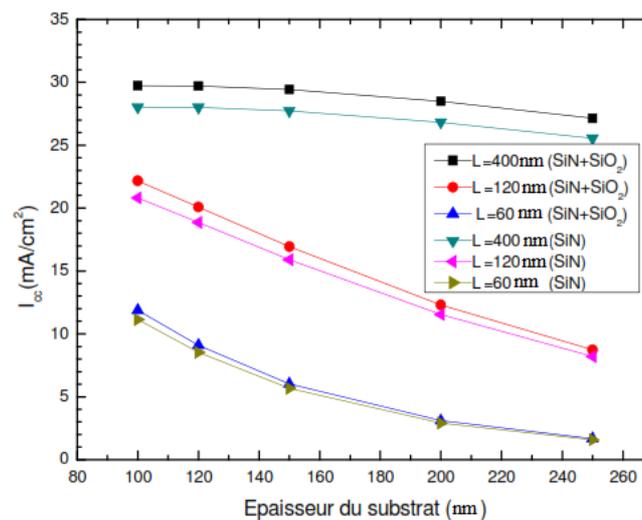
#### IV-5-3-4. Utilisation d'une double couche

Notre simulation a été faite sur deux cas :

- Dans le premier cas, nous utilisons une simple couche de nitrure de silicium SiN ayant un indice de réfraction égal à 2.05
- Dans le deuxième cas, nous utilisons une double SiN/SiO<sub>2</sub> déposée successivement sur le substrat et où l'indice de réfraction de SiO<sub>2</sub> est de 1.52.

Les résultats de notre simulation reportés sur la figure (IV-13) nous permettent de dire que les cellules avec une simple couche SiN présentent un courant de court-circuit plus faible que celui des cellules avec une double couche SiN/SiO<sub>2</sub>.

Par contre, la tension du circuit ouvert varie très peu. En effet, comme nous avons vu lors des simulations précédentes présentées en figure IV-11, la vitesse de recombinaison en face avant influe beaucoup sur le courant de court-circuit des cellules puisqu'une part importante de génération des porteurs a lieu dans cette région de la cellule., ceci limitera le déplacement en surface des paires e-t qui doivent parcourir un chemin plus long pour arriver en surface.



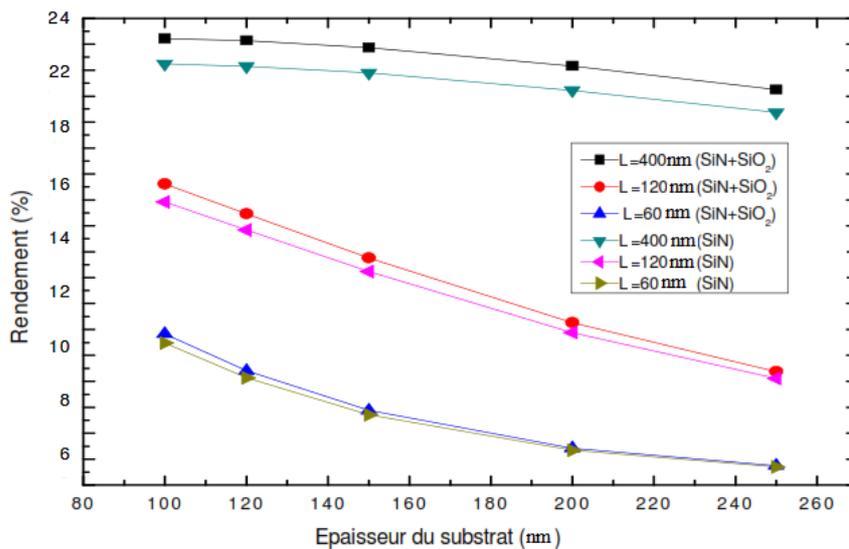


Figure IV- 13. L'influence du double couche sur  $I_{cc}$  et le rendement des cellules nanofils du Si

On constate par ailleurs, que la double couche permet d'obtenir les meilleurs résultats du rendement de conversion sous éclairage. Cependant, dans le cas des cellules avec une simple couche est plus faible et la passivation de surface est légèrement augmentée. Cela entraîne une diminution de la vitesse de recombinaison en face avant de la cellule.

## IV-6. Croissance des nanofils Si / SiGe

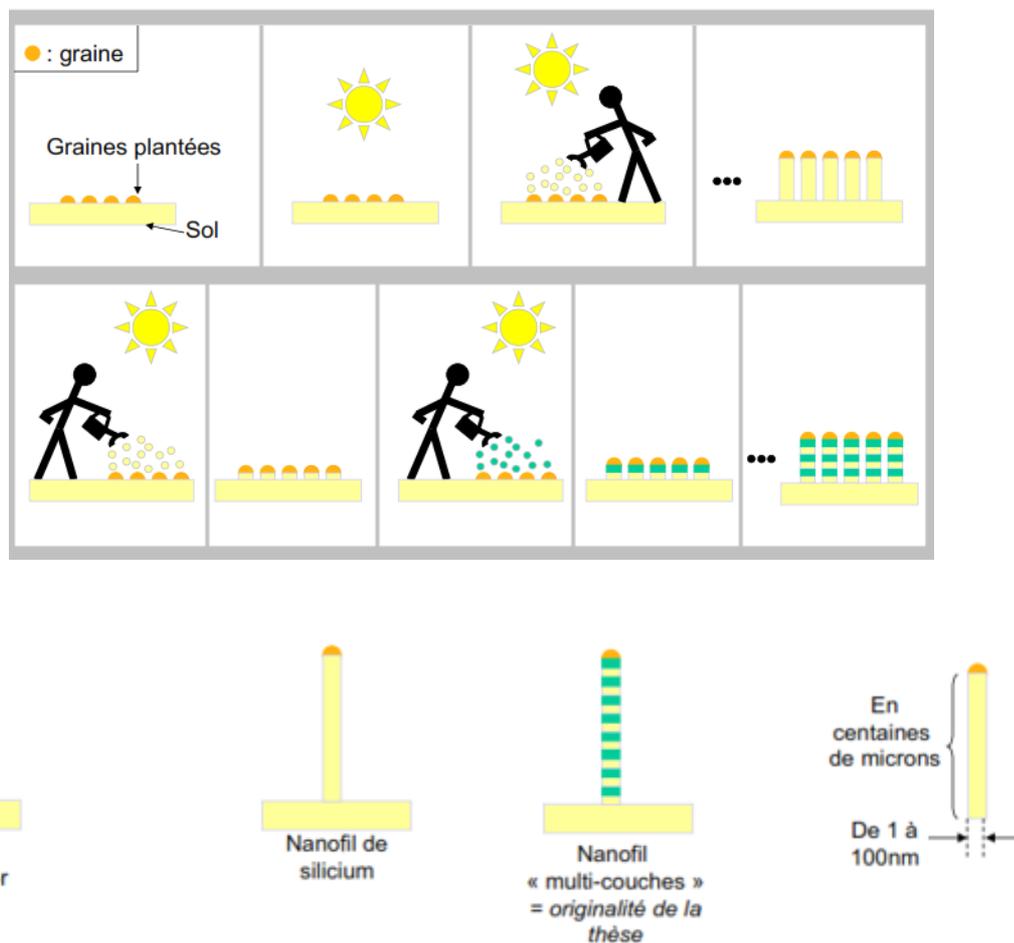


Figure IV- 14 Technique de croissance nanofils Si et SiGe [12]

Tableau IV- 2 Paramètres de Croissances [22]

Monde du jardinage	Monde des nanotechnologies
Graine plantée	Catalyseur = particule d'Or
Plante Jaune	Nanofil de Silicium
Plante rayée jaune et verte	Nanofil de Si/Ge
Soleil	Chauffage du four
Eau	Hydrogène, Gaz diluant ou gaz vecteur
Éléments essentiels	Gaz réactifs = $\text{SiH}_4$ , mélange $\text{SiH}_4 + \text{GeH}_4$
Engrais	Éléments dopants : $\text{B}_2\text{H}_6$ , $\text{PH}_3$ (Modification des propriétés électronique)

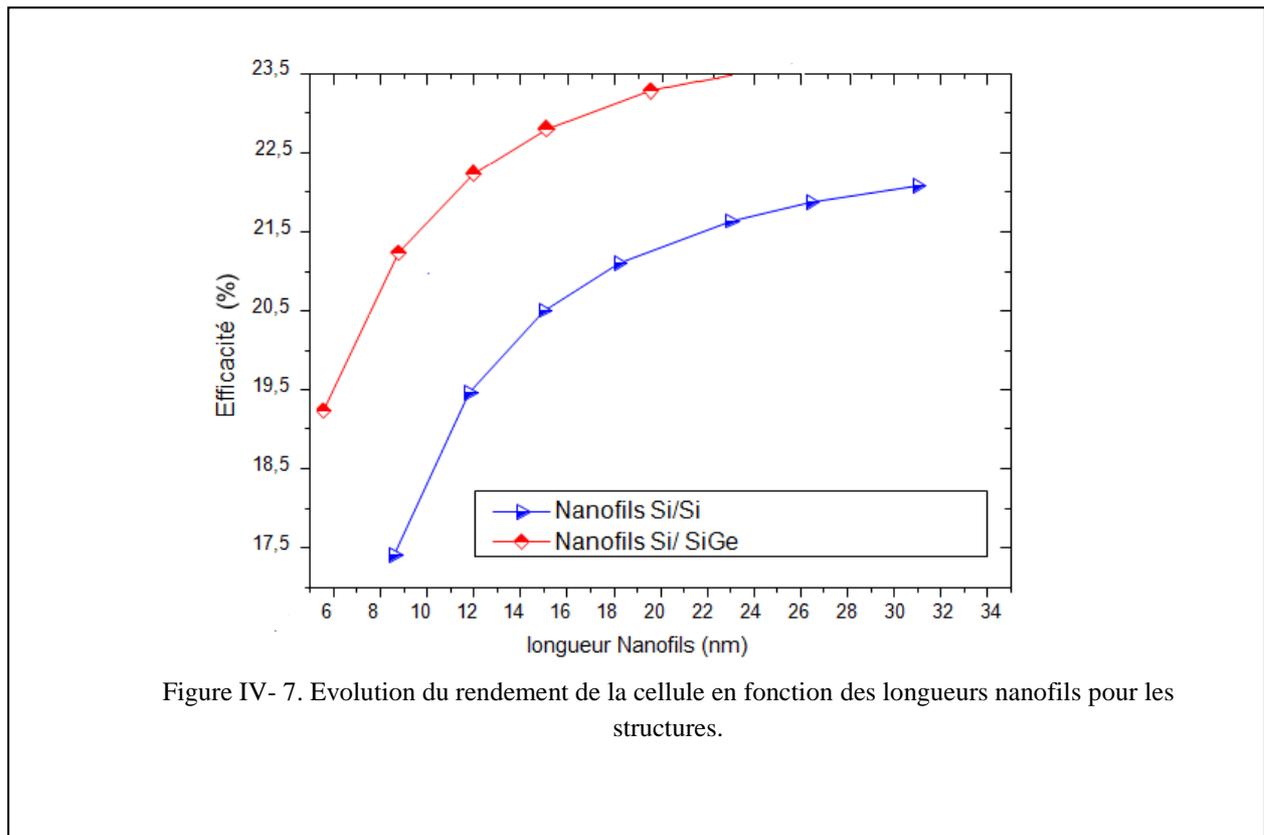
### IV-6-1. Comparaison des deux structures nanofils Si/Si et Si/SiGe

#### IV-6-1-1 : Sans couches SiN/ SiO<sub>2</sub>

La figure (IV-15) montre l'évolution du rendement de la cellule en fonction de la longueur des nanofils pour la structure de référence Si/Si et la structure Si/SiGe toutes deux nanofils.

Dans cette étude, nous avons utilisé une structure ayant les paramètres optimums d'après nos simulations précédentes :

- Un niveau de dopage du substrat de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,
- largeur 80nm des nanofils.

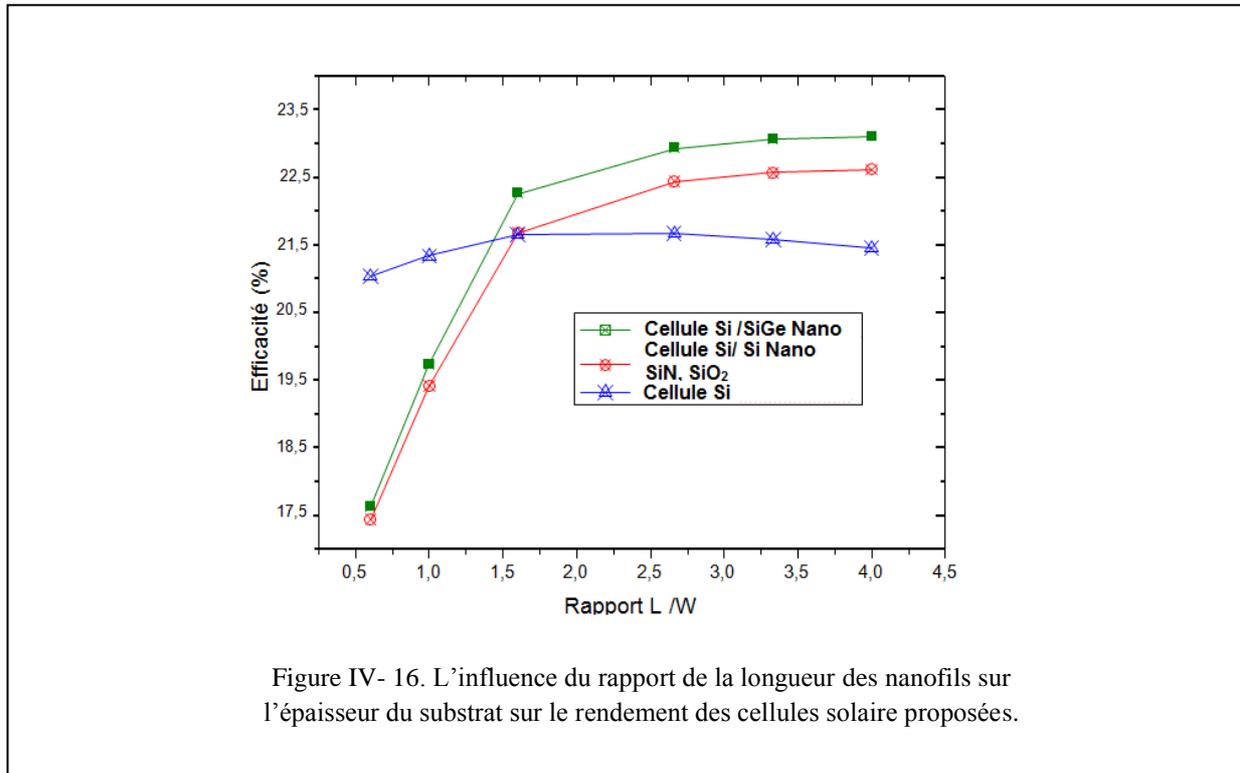


Nous constatons sur la figure IV-15 que pour les deux structures l'allure du rendement en fonction de longueur des nanofils est la même avec une augmentation du rendement pour la structure de SiGe Nanofils.

Ceci s'explique par le procédé technologique de réalisation des cellules solaires nanofils par diffusion, qui introduit des sous-niveaux quantique dans le diagramme de bande, ce qui permet la réduction du nombre d'étapes de déplacement des électrons grâce aux effets quantiques introduits par la matrice des nanofils.

**IV-6-1-2 : Avec couches SiN/SiO<sub>2</sub>**

Nous représentons sur la figure (IV-16) la variation du rendement de conversion en fonction du rapport longueur des nanofils sur épaisseur du substrat pour trois structures différentes avec les mêmes paramètres physiques : Si/Si, Si/Si (avec couche SiN/SiO<sub>2</sub>) et Si/SiGe graduel.



Nous constatons sur cette figure, que le rapport entre La longueur des nanofils et l'épaisseur du substrat est un paramètre primordial de conception des cellules solaires nanométrique. Ce concept, nécessite une grande longueur de diffusion des porteurs. En effet, les porteurs photo-générés doivent traverser l'épaisseur du substrat pour atteindre la jonction sur la face arrière.

Ces résultats montrent aussi, que le rendement des cellules nanofils Si/SiGe et celles des structures SiN/Si/Si avec couches SiN/SiO<sub>2</sub> ne chute pas au-delà de 2 pour le rapport L/W .

Par ailleurs, cette étude nous montre que la structure Si/SiGe reste la plus performante des structures étudiées. En effet, la réduction des phénomènes de recombinaison au niveau de la face avant se fait en neutralisant les liaisons pendantes à la surface (Si-Si, Si-N, Si-H, Si-Ge) du silicium. Le SiN contient une forte quantité d'hydrogène, sous forme de Si-H et N-H.

Effectivement, la présence de l'élément Si-H et N-H semble intéressante pour obtenir une faible densité d'états d'interface [16], mais n'a pas d'influence sur le rendement d'après notre étude (Fig. IV-16).

### IV-6-2. Le rendement quantique des cellules SiGe

Dans cette étude nous simulons la variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour des L (Longueur) différent et un d (diamètre)

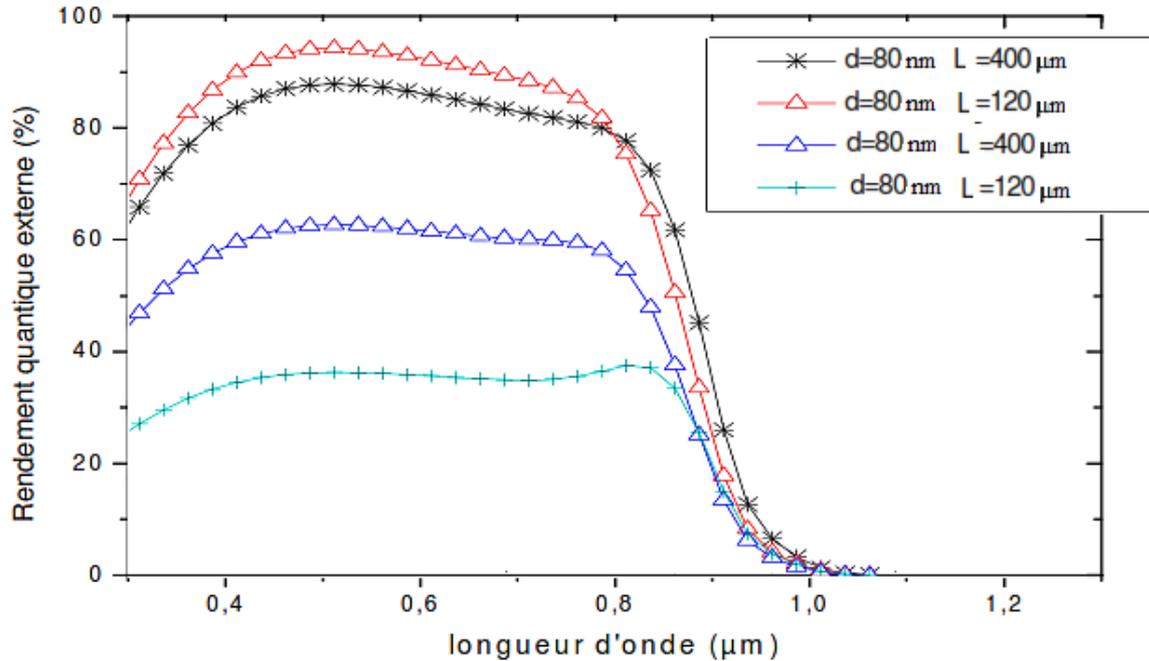


Figure IV- 17. Rendement quantique externe de la structure Nanofils SiGe

Le rendement quantique externe est défini comme le rapport entre le nombre de paires électrons-trous collectées par les contacts sur le nombre de photons incidents. Le silicium présente un coefficient d'absorption variable en fonction de la longueur d'onde. La figure (VI-17) représente le rendement quantique pour la cellule solaire à base des nanofils de SiGe on remarque un élargissement du spectre pour les longueurs d'ondes supérieures à 300nm. Les propriétés d'absorptions du SiGe nous permet d'expliquer ce phénomène.

### IV-6-3. Le rendement électriques des cellules

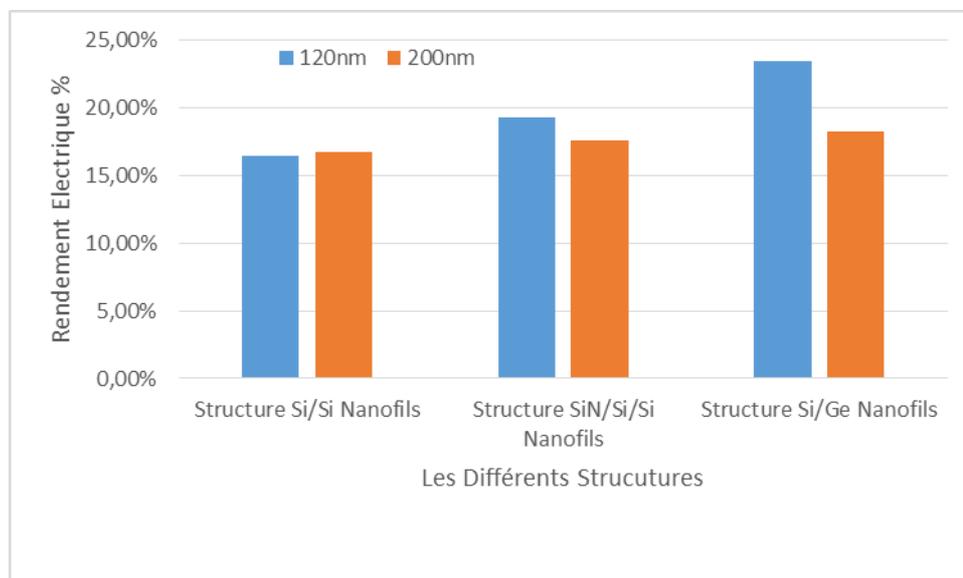


Figure IV- 18. Rendement électrique de différentes structures

Tableau IV- 3 Variation du rendement des trois structures nanofils pour deux épaisseurs du substrat.

W épaisseur Structures	120nm	200nm
Structure Si/Si Nanofils	16.5%	16.8%
Structure SiN/Si/Si Nanofils	19,3%	17.6%
Structure Si/Ge Nanofils	23,5%	18,26%

On remarque que les nanofils de SiGe donne un rendement meilleur pour un diamètre de 120nm par contre les autres structures ce paramètre n'influe pas sur le rendement surtout pour les structure à base du Si nanofils

#### **IV-7 Conclusion**

Les résultats obtenus nous montre qu'avec l'intégration des nanofils de SiGe graduel il y'a une augmentation appréciable du rendement électrique, ainsi que l'élargissement du spectre de réaction de ces cellules donc une augmentation du rendement quantique avec la variation du taux de Ge. Ce qui transforme les longueurs d'onde de l'infrarouge incidentes à des longueurs d'onde plus ou moins proche du visible. Il y a donc une augmentation des photons incidents et par la suite une augmentation du rendement. Le rendement obtenu pour ces structures est de l'ordre de 22%. Il est donc nettement supérieur à ceux de première et deuxième génération.

# Bibliographie Chapitre IV

- [1] *Guide silvaco Atlas 2005-2012, Athena 2005-2012 page 10-45*
- [2] *P.H. Haumesser Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, « Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés Laser de mono cristaux dopés par l'Ytterbium Année 2000*
- [3] *S.-M. Koo, A. Fujiwara, J.-P. Han, E. M. Vogel, C. A. Richter, and J. E. Bonevich. High Inversion Current in Silicon Nanowire Field Effect Transistors. Nano Letters, 4(11) :2197-2201, 2004.*
- [4] *B.-K. Kim, J.-J. Kim, J.-O. Lee, K.-J. Kong, H. J. Seo, and C. J. Lee. Top-Gated Field-Effect Transistor and Rectifying Diode Operation of Core-Shell Structured GaP Nanowire Devices. Physical Review B, 71(153313) :14, 2005.*
- [5] *C. Qi, Y. Rangineni, G. Goncher, R. Solanki, K. Langworthy, and J. Jordan. SiGe Nanowire Field Effect Transistors. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8(1) :457-460, 2008.*
- [6] *P. Yang, J. Goldberger, A. Hochbaum, R. Fan, and R. He. Transistors à Electricité de Champ à Nanofils En Silicium Intégrés Verticaux et Procédés de Fabrication. (WO/2007/022359), 01 2006.*
- [7] *Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, and C. M. Lieber. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. Science, 294 :1313-1317, 2001.*
- [8] *X. F. Duan, Y. Huang, and C. M. Lieber. Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires. Nano Letters, 2(5) :487-490, 2002.*
- [9] *Y. J. Dong, G. H. Yu, M. C. McAlpine, W. Lu, and C. M. Lieber. Si/a-Si Core/shell Nanowires As Nonvolatile Crossbar Switches. Nano Letters, 8(2) :386-391, 2008.*
- [10] *M.W. Li, R.B. Bhiladvala, T J Morrow, J Thomas, J.A. Sloss, A. James, K.K. Lew, J.M. Redwing, C.D. Keating, and T.S. Mayer. Bottom-Up Assembly of Large-Area Nanowire Resonator Arrays. Nature Nanotechnology, 3(2) :82-92, 2008.*
- [11] *J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, and P. Yang. Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistor. Nano Letters, 6(5) :973-977, 2006.*
- [12] *X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, and J. L. Goldman. High-Performance Thin-Film Transistors using Semiconductor Nanowires and Nanoribbons. Nature, 425 :274-278, 2003.*
- [13] *M. C. McAlpine, R. S. Friedman, S. Jin, K. H. Lin, W. U. Wang, and C. M. Lieber. High-Performance Nanowire Electronics and Photonics on Glass and Plastic Substrates. Nano Letters, 3(11)*

# Conclusion Générale

---

---

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La consommation d'énergie ne cesse d'augmenter. Les énergies conventionnelles vont en diminuant sans cesse et les énergies non conventionnelles présentent beaucoup de risques. Malgré leurs caractéristiques polluantes et épuisables, les énergies fossiles sont surexploitées.

L'énergie étant l'un des moteurs de développement des pays, les partis politiques verts et les scientifiques, ayant pris de l'ampleur dans les sociétés évoluées, essayent de promouvoir les énergies « propres » et renouvelables. De ce fait la recherche s'intensifie dans les énergies de substitution dites renouvelables.

Les énergies renouvelables en général et l'énergie photovoltaïque en particulier apparaissent dans ce contexte comme une alternative intéressante pour préserver à la fois le confort des êtres humains et la qualité de l'environnement.

Le but de notre thèse de doctorat est de montrer l'intérêt de l'intégration des nanofils IV/IV SiGe graduels dans les structures des cellules solaires de première et deuxième génération. Pour ce fait, nous avons fait une étude théorique en se basant sur la modélisation et la simulation par Silvaco© et PC1D. Les structures utilisées dans nos travaux sont : Si/Si (cellules de première génération) et a-Si:H/a-SiGe:H (cellules de deuxième génération dites tandem) auxquelles nous avons intégré des nanofils SiGe graduels pour obtenir des cellules de troisième génération.

L'étude que nous avons menée, nous a permis de comprendre l'influence des différentes grandeurs physiques comme le dopage, l'épaisseur de l'échantillon, et le paramètre stœchiométrique des nouvelles structures modélisées.

Afin de comparer les résultats pour trouver lequel de ces échantillons est le bon pour une utilisation et une fabrication de panneaux photovoltaïques, nous avons montré dans un premier temps que l'existence d'un émetteur fortement dopé et d'un substrat (n+pp+) implique une augmentation de la tension du circuit et entraîne l'augmentation du rendement.

Les résultats de la simulation du rendement, de la gamme de longueur d'onde et de la puissance, pour les différents échantillons modélisés et étudiés, nous ont permis de conclure que :

- Pour les cellules de première génération Si/Si, de type n+p, np+ et n+pp+, il y a une augmentation de la tension  $V_{CO}$  et une diminution du courant  $I_{CC}$ , ce qui nous permet de dire que ce type de cellule fonctionne comme des générateurs de tension. Le rendement maximal a été obtenu pour la structure n+pp+ (17,62%).
- Pour les cellules de deuxième génération a-Si:H/a-SiGe:H, nous avons pris le type n+pp+ qui nous a donné le rendement maximal dans la première génération et nous l'avons introduit dans la deuxième génération pour chercher notre rendement optimal. Pour ce fait nous avons fait

varier la stœchiométrie du Ge ( $X_{Ge}$ ) entre 0 et 0.9. Le rendement diminue avec le taux de Ge et augmente proportionnellement avec la diminution de l'épaisseur. Dans cette génération nous sommes limités par la loi de Moore et celle du confinement quantique. Le rendement optimal de la cellule solaire obtenu pour la structure étudiée est de 17,85% pour une épaisseur d'environ 15 $\mu$ m.

Par ailleurs, si nous diminuons l'épaisseur de notre structure au-delà de 15 $\mu$ m notre structure ne jouera plus son rôle de cellule solaire, par contre on pourra l'utiliser comme détecteur de température ou de lumière.

- Pour les cellules de troisième génération, de type SiGe nanofils : nous avons pris la structure optimale de la deuxième génération à laquelle nous avons rajouté des nanofils SiGe graduels. Le paramètre prépondérant dans cette structure est le coefficient stœchiométrique. Nous avons, alors, fait varier  $X_{Ge}$  de 0 à 0.8 tout en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus nous ont montré une augmentation appréciable du rendement électrique avec la variation du taux de Ge, ainsi qu'une augmentation du rendement quantique d'où un élargissement du spectre de réaction de ces cellules. Ceci est dû à l'intégration des nanofils de SiGe graduel qui transforment les longueurs d'onde de l'infrarouge incident à des longueurs d'onde plus ou moins proche du visible. Il y a donc une augmentation des photons incidents et par la suite une augmentation du rendement. Le rendement obtenu pour ces structures est de l'ordre de 23%. Il est donc nettement supérieur à ceux de première et deuxième génération.

En conclusion, nous pouvons dire que sur les trois types de cellules (première, deuxième et troisième génération), auxquelles nous avons rajouté des nanofils SiGe graduels, celles de troisième génération sont les plus performantes avec un rendement électrique de l'ordre de 23%.

Comme perspective, nous souhaiterions développer ce travail en utilisant des cellules solaires de troisième génération à base d'autres structures (nanoparticules dans l'émetteur) et d'autres matériaux plus performants (CdTe, INGAs...) afin d'augmenter au maximum le rendement de celles-ci, de diminuer les dimensions tout en tenant compte du rapport prix/rendement.

La technologie des cellules photovoltaïques est un immense domaine de recherche. Chaque petite contribution apportera, sans doute un plus pour les besoins énergétiques du futur.



## Résumé :

Nos travaux consistent à étudier, modéliser et simuler des dispositifs photovoltaïques de troisième génération par le logiciel de simulation SILVACO®, tout en se basant sur les hypothèses fondamentales de la physique des nanomatériaux. Nous avons conçu de nouvelles cellules solaires où nous avons introduit des nanofils simples Si, SiGe et leurs hétérostructures (Si/Si, Si/SiGe, etc.) dans la matrice substrat de Si (100).

Les nanofils sont des matériaux promoteurs pour leurs propriétés macro-génératrices photovoltaïques d'une part, et d'autre part en tant que brique de base des systèmes nanoélectroniques. Ils répondent aux exigences de miniaturisation physique, de confinement quantique ainsi qu'à d'autres aspects limitatifs.

Les différentes structures conçues et modélisées par simulation (structure simple, tandem, hétérostructures, couches minces et nanofils) nous ont permis d'avoir une vision globale sur les cellules solaires en général et en particulier sur celles dites de deuxième et troisième génération. L'introduction par simulation, dans notre structure, des nanofils Si et SiGe réalisés par la technologie VLS à partir d'un catalyseur, nous a permis de prédire des améliorations considérables des performances optoélectroniques des cellules photovoltaïques. Les rendements électriques théoriques obtenus sont de l'ordre de 23%.

## Abstract :

The nanowires are materials developers, firstly as part of macro-generators, photovoltaic, secondly as a basic building block of nanoelectronics system. They meet the requirements of miniaturization and the physical quantum confinement and other limiting aspect. This thesis has been to study modeling and simulation of devices produced by simulation software SILVACO® under license from Research Unit Materials and Renewable Energies URMER 2011 with the proposed structures in order to obtain a direct application of concepts theoretical bases of the nanowires of the Si / SiGe heterojunction simple and introduced into the matrix substrate of Si. These structures performed by simulation under different condition (simple structure, tandem and hetero structures and finally thin films and nanowires) allows us gave a comprehensive view of the solar cells, and especially cells called second and third generation because of performance and improvements made to the effectiveness of the latter, the more their behavior with the incident light and the solar spectrum was improved mainly due to SiGe nanowires added to the original matrix Si (substrate). These nanowires of Si and SiGe cross method VLS (Vapor-Liquid-Solid) from a catalyst simulated by © SILVACO they give better yields and reacts with a broadband spectrum, and further study simulation and there will be a day of solar cell efficiency of 50% and even more with these nanowires 23%.

## ملخص

يتكون عملنا في دراسة ونمذجة ومحاكاة الأجهزة الكهروضوئية التي كتبها الجيل الثالث برنامج محاكاة © SILVACO، وكلها تركز على افتراضات الأساسية للفيزياء المواد النانوية. لقد قمنا بتطوير الخلايا الشمسية الجديدة حيث أدخلنا أسلاك واحد Si، SiGe وكثير التركيب الخاصة بهم (Si / Si، SiGe / Si، الخ.) في Si الركيزة المصفوفة (100). أسلاك هي مواد المروجين لخصائصها توليد الكلي لجزء الضوئية، وثانيا بوصفها لبنة لأنظمة الكهروضوئية النانو. أنها تلبي متطلبات التصغير البدنية، والحبس الكم وجوانب أخرى تحد. وقد سمح للهياكل مختلفة مصممة على غرار وعن طريق المحاكاة (بنية بسيطة، جنباً إلى جنب، كثير أتركيب، طبقات رقيقة وأسلاك) أن يكون لدينا رؤية عالمية من الخلايا الشمسية بشكل عام وعلى وجه الخصوص ما يسمى الجيل الثاني والثالث. مقدمة عن طريق المحاكاة، في كياننا، سمح سي وأسلاك SiGe التي تنتجها تكنولوجيا VLS من محفز، ولنا أن نتوقع كبير التحسينات البصرية الالكترونية أداء الخلايا الضوئية. عائدات الكهروضوئية النظرية هي حوالي 23%.