



RESUME

L'énergie du spectre solaire s'étend de 0.5 eV à 3.5 eV, un spectre trop large pour être exploité par un seul semi-conducteur, l'idée donc est d'utiliser une cellule composée de quatre semi-conducteurs à gap décroissants afin d'absorber le maximum du spectre solaire. Récemment, beaucoup d'efforts ont été consacrés à explorer des alliages non conventionnelles pour les cellules solaires a haute rendement. Ces alliages sont généralement obtenus par l'incorporation des éléments très légers ou des éléments très lourds, considérés comme des accepteurs isoélectroniques ou donateurs, dans un binaire traditionnel. Parmi ces alliages la structure GaAsN_{Bi}/GaAs a retenu notre attention tout au long de ce mémoire.

Ce travail porte sur la modélisation et la simulation de la structure GaAsN_{Bi}/GaAs pour une application photovoltaïque. En effet l'incorporation d'une faible composition d'Azote et de Bismuth provoque l'éclatement de la bande de conduction en deux sous bandes et la bande de valence en six sous bandes respectivement. Sous l'effet de cet éclatement il y a réduction de la bande interdite ce qui est très intéressant pour l'augmentation de l'absorption.

L'étude comprend des graphes donnant les variations des différents facteurs influant sur le rendement de conversion en fonction de la concentration d'Azote et de Bismuth.



ملخص

طيف الطاقة الشمسية يمتد من 0.5 إلى 3.5 (eV), طيف جد عريض وبالتالي فان الفكرة هي استخدام وحدة تتكون من أربعة عناصر نصف ناقلة ذات فارق كموني متقلص لامتناس اكبر كمية ممكنة من الطيف الشمسي. في الأونة الأخيرة، لقد كرس الكثير من الجهد لاستكشاف سبائك غير تقليدية للحصول على الخلايا الشمسية عالية الأداء . ويتم الحصول على هذه السبائك عموما عن طريق دمج العناصر الخفيفة جدا أو العناصر الثقيلة و تعتبر هذه العناصر كقابلة متساوية الالكترونيات او مانحة و تدمج داخل ثنائي التقليدية . من بين هذه السبائك، البنية GaAsNbi/GaAs التي هي محور دراستنا في هذه المذكرة.

هذا العمل يتركز على النمذجة و محاكات البنية GaAsNbi/GaAs لتطبيق الضوئية . في الواقع دمج نسبة قليلة من الأزوت و البيسموث تؤدي إلى انقسام شبكة التوصيل إلى شبكتين فرعيتين و شبكة التكافؤ إلى ستة شبكات فرعية . عند حدوث الانقسام، الشريط الممنوع يتقلص محدثا امتصاصا كبيرا للطاقة الشمسية.

الدراسة تشمل الرسوم البيانية التي تبين الاختلافات في العوامل المختلفة التي تؤثر على كفاءة التحويل بوصفها وظيفة من تركيز الأزوت و البيسموث .



ABSTRAT

The solar energy spectrum extends from 0.5 eV to 3.5 eV. It is a rather wide spectrum to be exploited by a single semiconductor. The idea is how to use a cell compound of four semiconductors in a decreasing gap so as to best absorb the maximum of the solar spectrum. Recently, much effort has been devoted to exploring nonconventional alloys for high performance solar cells. These alloys are generally obtained by the incorporation of very light elements or heavy elements viewed as isoelectronic acceptors or donors into a traditional binary. Among these alloys, the GaAsNBi/GaAs structure kept our attention during the research.

This work focuses on modeling and simulation of GaAsNBi/GaAs structure for photovoltaic application. Indeed, the incorporation of a small composition of Nitrogen and Bismuth causes the burst of the conduction band into two sub-bands and the valence band into six sub-bands, respectively. Under the effect of this bursting there is a reduction of the forbidden which is very interesting for increasing the absorption.

The study includes graphs giving the variations of the various factors influencing the conversion efficiency according to the nitrogen and Bismuth concentration.



I.1.Introduction :

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet .La première partie de ce chapitre est consacrée à un bref historique qui établit la position des cellules solaires par rapport aux autres systèmes de production d'énergie électrique. Elle est suivie d'une deuxième partie qui donne le principe de l'effet photovoltaïque et la présentation d'une source d'énergie durable : le soleil. La troisième partie présente les différentes technologies de fabrication des photopiles. Ensuite, nous expliquons les différents constituants de base d'une cellule photovoltaïque conventionnelle. Puis, nous décrivons le fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques principales, leurs modélisations. Enfin, nous abordons les domaines d'application des cellules photovoltaïques.

I.2.Historique du photovoltaïque :

L'énergie renouvelable peut être utilisée lorsqu'une ressource énergétique se régénère naturellement à une vitesse comparable avec celle de son utilisation. Le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux sont ainsi des sources d'énergie renouvelables. Les énergies pétrolière et nucléaire n'appartiennent pas à cette classe puisque la réserve mondiale en pétrole et en uranium est limitée.

10 filiales, 40 distributeurs, 80 pays

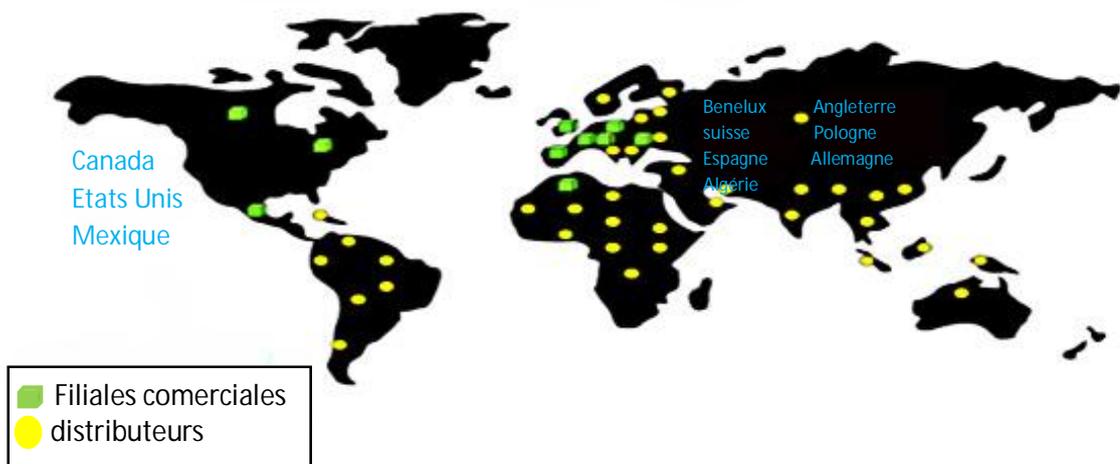


Figure I-1: le photovoltaïque dans le monde.



En 1975, K.W. Ford avait rapporté que l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la Terre était 10^4 fois plus grande que la demande d'énergie mondiale [14]. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte (figure I-2). L'utilisation des cellules photovoltaïques pour obtenir cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable.

Le développement des cellules photovoltaïques a commencé en 1839 lorsque Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle. Par la suite, Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. L'énergie d'un photon est donnée par la relation:

$$E(\text{ev}) = \frac{hc}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{I-1})$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ 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.

En 1954 Chapin et al. [15] des laboratoires Bell Téléphone aux États-Unis ont développé la première cellule solaire au silicium, avec un rendement énergétique de 6 %. Depuis, les cellules photovoltaïques ont commencé à faire l'objet de recherches plus intenses et se sont développées à l'échelle industrielle. Deux principales raisons en sont à l'origine :

- Le faible coût de fabrication du silicium qui pouvait en plus être issu en abondance des déchets de la microélectronique. En effet, le recyclage possible permettait alors d'éviter les premières étapes technologiques relativement, chères, notamment la purification.
- Le début du lancement d'importants programmes spatiaux et la nécessité d'avoir des sources d'énergie embarquées performantes.

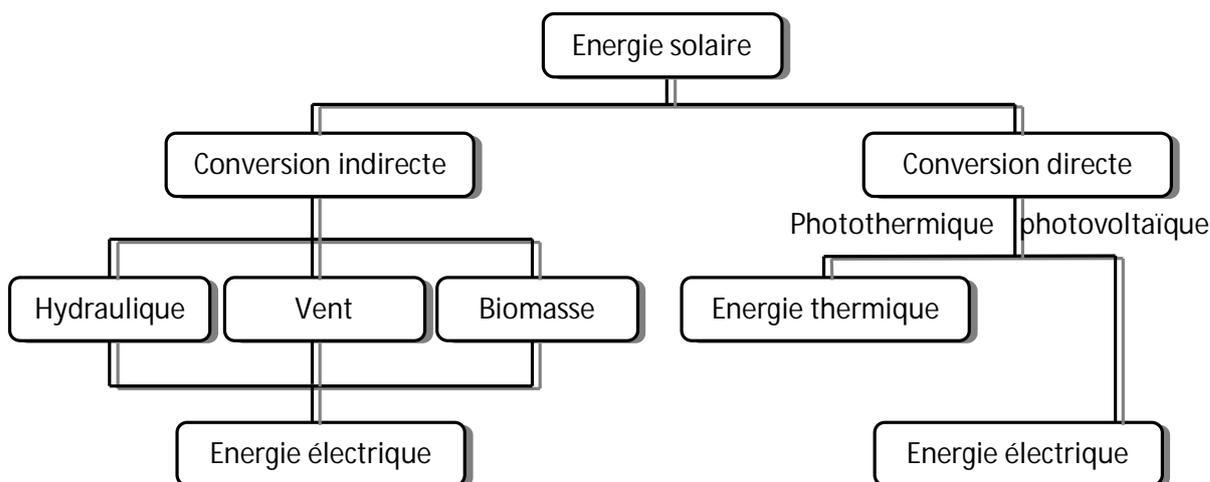


Figure I-2 : Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. [16].

Pour les applications spatiales, répondant aux normes de poids et de durées de vie importantes, les cellules photovoltaïques sont rapidement devenues des cellules multicouches basées sur divers matériaux inorganiques, dont une des couches est souvent en GaAs. Elles présentent des rendements très élevés, une bonne fiabilité et une faible détérioration de leur caractéristique au cours du temps (sur au moins 20 ans). Les plus récentes sont formées de quatre couches de matériaux différents. Certaines recherches tendent même vers cinq couches. Bien que leurs performances soient meilleures que celles en Si, ces dernières ne se développent pas pour des applications terrestres en raison de leur prix, 50 à 100 fois plus chères. Pour les applications terrestres, le silicium est devenu le matériau le plus utilisé pour fabriquer des cellules PV en raison de son faible coût.

I-3. L'effet photovoltaïque et le Rayonnement solaire

I-3-1. L'effet photovoltaïque

Les cellules solaires photovoltaïques sont des semi-conducteurs capables de convertir directement la lumière en électricité. Cette conversion est appelée : effet photovoltaïque. Lors de l'absorption de la lumière, la génération des paires électron-trou ainsi que la séparation de ces porteurs de charges constituent un processus important non seulement pour les mesures et la détection de lumière (photo-détecteurs) mais aussi pour la conversion de la lumière en énergie électrique (cellules solaires).[16].



I-3-2. Le rayonnement solaire et nombre de masse d'air

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. Celui-ci est une petite étoile, une boule de gaz, dont le diamètre est de 139100 Km, et qui est placée à 150000000 Km de nous. Ceci conduit à un éclairage moyen dans l'année de 1,36 KW/m² hors atmosphère.

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,2µm) à l'infrarouge lointain (2,5µm). Lorsque ce rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il subit une atténuation et une modification de son spectre, à la suite de phénomènes d'absorption par les molécules des différentes couches atmosphériques, conditions climatiques, la diffusion moléculaire de Rayleigh et les poussières. Aussi le dioxyde de carbone (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O), pour les infrarouges au dessus de 2µm, absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison, ce qui conduit à des trous dans le spectre solaire visible au sol. Par ailleurs, les aérosols et les poussières présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente.

L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la Terre est appelée la constante solaire. Cette constante à une valeur approximativement de 1,4KW/m² au dessus de la couche atmosphérique est réduite sur Terre à 1KW/m² par réflexion et absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. Cette perte est appelée la masse d'air (AM_y), elle est utilisée afin de caractériser le spectre solaire en terme d'énergie émise [15], étant défini par :

$$y = \frac{1}{\sin(A)} \quad (\text{I-2})$$

(A) représente l'angle entre la position du soleil et l'horizon (Figure I-3). On définit ainsi les conditions :

- AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au dessus de notre atmosphère à incidence normale .
- AM1 correspond à une même lumière arrivant à la surface terrestre .

- AM1,5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à 48,2°C sur la surface de la Terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande.

L'intensité reçue à la surface de la Terre peut être calculée grâce à la formule suivante[17]:

$$I_D = 1,353 * (0,7^{AM})^{0,678} \quad (I-3)$$

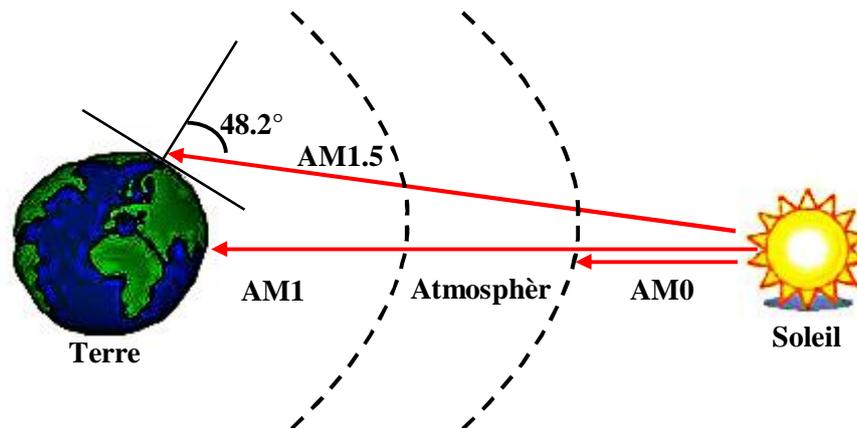


Figure I-3 : différentes constantes d'illumination

Les spectres de définitions AM1,5 sont référencés dans un document ASTM G-173-03[18]. Au cours de ces dernières années, ce spectre a été homologué par l'organisation Internationale de Standardisation (ISO 9845-1 : 1992) et l'American Society for Testing and Materials (ASTM E892-87 :1992). Le flux de standardisation a été corrigé à 1000 W/m².

Le spectre AM0, ou spectre extraterrestre, utilisé pour générer le spectre de référence terrestre a été développé par Gueyamard [19]. En 2000, l'American Society for testing and Materials développa un spectre de référence AM0 (ASTM E-490) pour l'usage de la communauté de l'aérospatial. Ce spectre est basé sur les données recueillies par des satellites des missions spatiales, des télescopes terrestres et des modélisations. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire acceptée par la communauté spatiale de 1366,1 W/m².

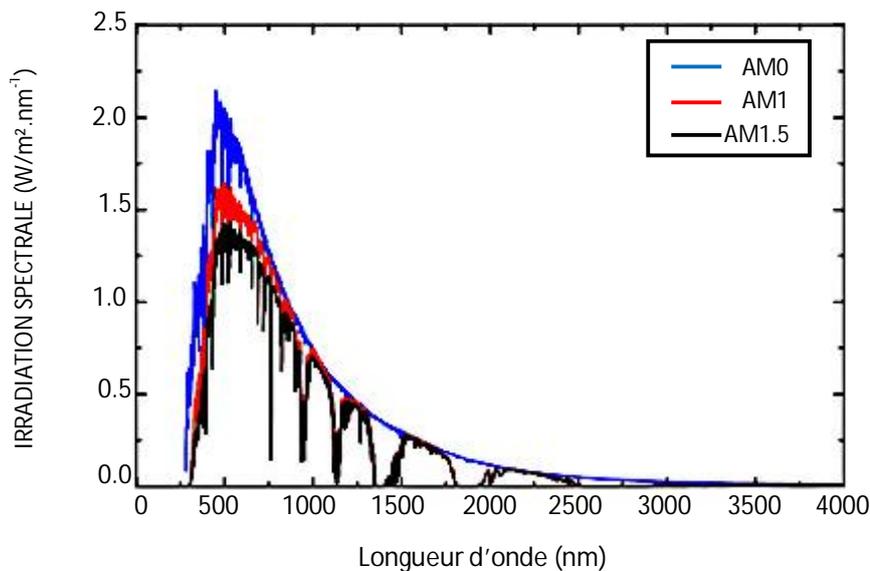


Figure I-4: Irradiance en fonction de la longueur d'onde AM. [18].

I.4. Les différentes technologies de cellules photovoltaïques

Deux grandes familles de technologies existent actuellement : la première à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin, couvre de l'ordre de 85% de la production mondiale. La deuxième famille, celle des couches minces, comprend les cellules au silicium amorphe, poly-cristallin ou microcristallin ; au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium .en outre, d'autres technologies sont en cours d'expérimentation comme les cellules organiques, polymères ou à base de fullerènes. [20].

I.4.1. Le Silicium mono cristallin (mono c-Si) :

La technologie mono cristalline est coûteuse, car elle nécessite des barres de silicium pur. Son rendement est le plus élevé (14 à 16%). Ce qui a l'avantage de réduire la taille des modules pour une même puissance, chose utile lorsqu'un gain de place est nécessaire.

I.4.2. Le silicium multi cristallin (multi c-Si) :

La technologie multi cristalline est obtenue par la refonte de chute de cristaux de silicium de l'industrie électronique et elle nécessite 2 à 3 fois moins d'énergie que la technologie précédente. Son rendement un peu moindre (12 à 14 %) mais son coût est plus avantageux, ce qui permet à cette technologie de dominer actuellement le marché.



I.4.3. Le silicium en ruban (EFG) :

Cette technique permet de s'affranchir des lingots et de la perte de silicium lors de la découpe. Il s'agit de cristalliser du silicium fondu (quelques dizaines de micromètres) sur un ruban souple. La consommation de silicium est divisée par deux (8 g par Wc contre 16 g par Wc). Une solution, EFG (Edge defined film Fed Growth), est testée de longue date et industrialisée par certains fabricants (RWE et Evergreen).

I.4.4. Les couches minces :

Les principales filières couches minces sont le Silicium amorphe (Sia) - utilisé depuis de longues années, dans les montres et calculatrices notamment, le CdTe (hétéro jonction cadmium telluride, sulfure de cadmium), le CIS (hétéro jonction de diséléniure cuivre indium/ sulfure de cadmium).. La fabrication se réalise en automatique, avec tunnels pour les dépôts divers de couches et connexions par laser. Elle est adaptée aux grosses productions.

Ces premières technologies ouvrent actuellement d'autres voies, sans que l'on sache laquelle dominera.

I.4.5. Le silicium amorphe (a-Si) :

Matériau composé de silicium hydrogéné (état non-cristallin) déposé sur un substrat de verre. D'un rendement moins bon que le cristallin (5-7%), le silicium amorphe est souvent appliqué à des appareils de petite puissance (calculatrices, lampes ou horodateurs), mais des firmes comme Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à celle des modules cristallins. Sanyo a mis au point une technologie de silicium amorphe sur une couche de silicium mono cristallin (technologie HIT) dont les rendements sont supérieurs à celui du silicium mono cristallin (rendement de l'ordre de 19%).



I.4.6. Le silicium poly cristallin (Poly c-Si) ou micro cristallin ($\mu\text{c-Si}$) :

Il s'agit de déposer une couche mince (de l'ordre de 10 micromètres) sur un substrat de verre ou de céramique. Cette technologie, essentiellement développée par la société américaine Astropower (USA), est encore à l'étape de production pilote.

I.4.7. Le tellure de cadmium (CdTe) :

Ou encore appelé hétéro jonction cadmium telluride, sulfure de cadmium. Composé poly cristallin déposé sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Mais les problèmes de coût et de toxicité posés par le cadmium ont pesé lourdement sur son développement, utilisation de 7g/m^2 de cadmium (une batterie NiCd de taille standard en contient 10g).

I.4.8. Le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS) :

Matériau composé de diséléniure de cuivre et d'indium combiné avec du sulfure de cadmium. Cette technologie de couches minces, qui permet d'atteindre des épaisseurs inférieures au micromètre, est présente aujourd'hui dans de nombreux projets industriels.

I.4.9. L'arséniure de gallium (GaAs) :

Ce composé III-V est fait pour des cellules photovoltaïques à très haut rendement 25% à 28%. Elles présentent l'inconvénient de recourir à des procédés et des matériaux fort coûteux se révélant de surcroît très toxiques pour l'environnement. Ces restrictions interdisent actuellement toute production de masse. Ce type de cellule est souvent réservé au domaine spatial ou pour les systèmes à concentrateurs. Le procédé de multi jonction III-V du GaAs permet de dépasser une efficacité de 30%. Leur coût étant encore très élevé, leur utilisation reste cantonnée à des applications très spécifiques comme le domaine spatial.



I.4.10. Les matériaux organiques (TiO2) :

Ces cellules inventées en 1991 par le chimiste suisse Michael Graetzel sont composées d'une poudre de cristaux TiO2 associée à un électrolyte et à un colorant qui absorbe la lumière. Cette technologie en est encore au stade expérimental. Le rendement est moyen et la stabilité à long terme est mauvaise, mais sa fabrication est en théorie plus facile que les autres cellules, et la matière première est bon marché. [20].

I.5. Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque est constituée de plusieurs couches, l'élément de base de ses structures est la jonction pn qui joue le rôle principal dans le dispositif solaire. Elle est le siège de la génération des porteurs et de leurs séparations.

Les progrès réalisés en termes de rendement des cellules conventionnelles fabriquées dans l'industrie ont permis de passer d'un rendement de conversion moyen de 10% en 1979 à 18% en 2008 grâce à l'implémentation de nouvelles technologies.[16].

La plupart des cellules solaires industrielles ont aujourd'hui un rendement compris entre 13% et 18%, tandis que les technologies utilisées en laboratoire permettent d'atteindre des rendements entre 20% et 24% en limitant les pertes optiques, les pertes par recombinaison et celles par résistance (Figure 1-5).

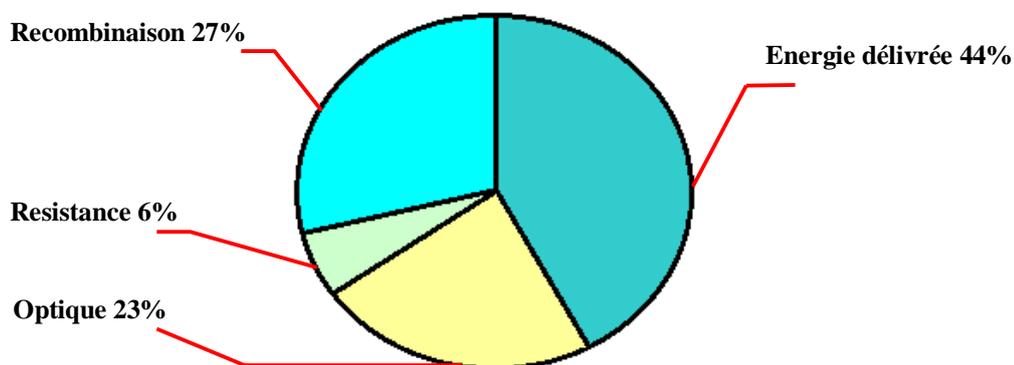


Figure I-5 : Impact relatif des pertes optiques, résistives et par recombinaison pour une cellule silicium multi cristallin industrielle [21]

Bien que différentes structures soient envisageables pour l'élaboration des cellules photovoltaïques, des parties similaires sont présentées dans chaque composant. La structure d'une cellule photovoltaïque standard industrielle est présentée sur la figure I-6

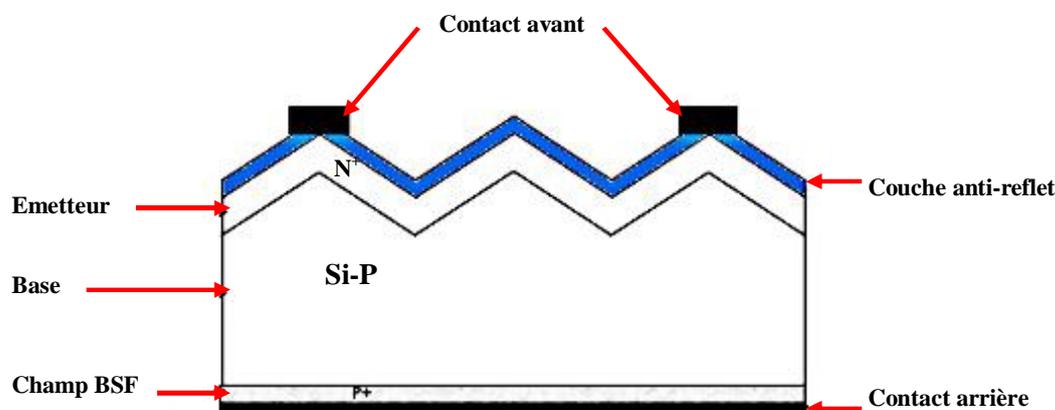


Figure I-6 : Représentation simplifiée d'une cellule photovoltaïque standard

1.5.1. Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques de l'émetteur et du substrat servent à collecter le courant de porteurs photo-générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire que la caractéristique $I=f(V)$ du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme ainsi que le rendement [22].

Les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie [23]. Les doigts de sérigraphie possèdent une largeur minimale de $100\mu\text{m}$ et une épaisseur de $10\mu\text{m}$ à $30\mu\text{m}$ permettant de conduire une forte densité de courant [24]. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées. La qualité de contact sur la surface avant dépend fortement du niveau de dopage en surface et du type de texturisation.

Les contacts avant sont déposés avec une pâte contenant essentiellement de l'argent au travers d'une grille. Puis, la pâte est séchée dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure. Ensuite, de même pour la métallisation arrière une pâte en aluminium est déposée sur la quasi-totalité de cette face.



I.5.2. La couche anti-reflet

La quantité de photons pénétrant la cellule photovoltaïque dépend de la réflectivité de sa surface. La réflectivité caractérise la quantité de photons réfléchi par la surface, soit une perte du rayonnement incident. Pour minimiser la réflexion de la lumière en surface, cette dernière est recouverte d'une couche anti-réfléchissante (Anti-Reflective Coatings ARC). Le rôle de la couche anti-réfléchissante est de réduire la réflectivité de la cellule au niveau de la face avant. Sans couches anti-réfléchissantes, la pile solaire agit comme un miroir et reflète jusqu'à 33% de la lumière incidente sur la cellule. Cette couche réduit au minimum cette réflexion, en ramenant les pertes de réflexion à moins de 5% de sorte que la lumière du soleil va atteindre la surface de la cellule et diminuer les pertes optiques. Différentes couches anti réfléchissantes sont utilisées en photovoltaïque [25], elles peuvent être isolantes comme le TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 et SiN_x ou conductrice comme le ZnO ou l'ITO.

La réflectivité dépend de l'indice de réfraction du matériau de l'épaisseur de la couche déposée, de l'angle d'incidence et de l'état de polarisation du rayon incident. Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

$$D_{\text{CAR}} = \frac{(2N+1)*\lambda}{4*\eta_{\text{car}}} ; N = 0,1,2, \dots \quad (\text{I-4})$$

η_{car} représente l'indice de réfraction de la couche antireflet

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/couche anti réfléchissante et couche anti réfléchissante/semiconducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche anti-reflet est utilisée avec deux diélectriques différents.

I.5.3. La texturation de surface

La texturation est utilisée pour diminuer la réflectivité. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale (directe ou inverse). Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface du matériau : alcaline [26], acide [27], plasma [28], mécanique [29], laser [30] ou par utilisation de silicium poreux [31]. Le type de texturation isotropique (indépendant de l'orientation cristalline) ou anisotropique (dépendant de l'orientation cristalline) suppose l'utilisation de techniques chimiques différentes. La texturation par plasma utilise des réactifs à base de chlore (BCl_3 , Cl_2) ou de fluor (SF_6 , CF_4). Cette technique présente actuellement un intérêt de plus en plus important, car elle limite la consommation de produits chimiques et d'eau d'ionisée très coûteuse. Elle peut prétendre à des qualités de texturisation excellentes (texturisation isotropique), à des diminutions du taux de casse (contraintes mécaniques réduites) et à une plus grande flexibilité du procédé de fabrication.

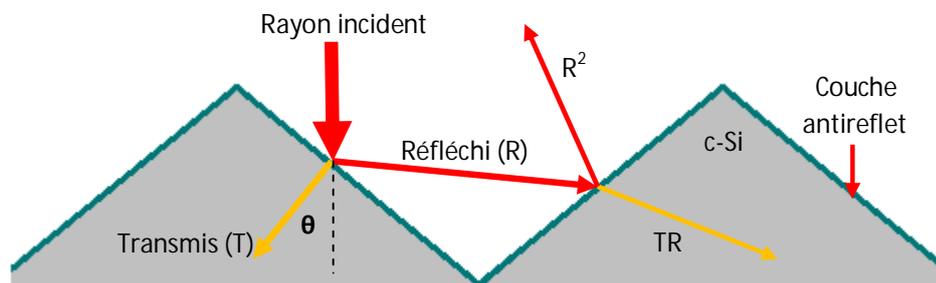


Figure I- 7 : Schéma de principe des réflexions lumineuses sur une surface texturée. [24].

I.5.4. Formation de l'émetteur

L'émetteur est en général formé par diffusion des dopants à partir d'un verre de phosphore obtenu suite à une oxydation thermique de la surface du Si sous une atmosphère de POCl_3 et d'oxygène.

Pour favoriser le contact entre le métal et la surface, la concentration de dopants en surface doit être élevée. Ce fort dopage entraîne des recombinaisons par mécanisme Auger à la surface faisant augmenter le courant de saturation de l'émetteur I_e .



[32]. L'épaisseur de l'émetteur dépend de la technique choisie pour réaliser les contacts. Sa valeur est de quelques dixièmes de microns. Si la technique de réalisation des contacts métalliques impose un émetteur épais (cas d'une métallisation par sérigraphie), là serait logiquement une mauvaise conversion de la lumière bleue. Pour obtenir une bonne réponse bleue, il faut réaliser un émetteur d'épaisseur variable, mince loin des métallisations, mais épais au voisinage de celles-ci.

I.5.5. La région de la base

Cette couche de la cellule est composée de silicium dopé P. Elle possède donc en moyenne une quantité d'électrons libres inférieure à une couche de silicium pur, les électrons sont liés au réseau cristallin qui, en conséquence, est chargé positivement. La conduction électrique est assurée par des trous, positifs. [16].

I.5.6. Le champ BSF

Un BSF (Back Surface Field) est une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Cette zone a le même type de dopage que celui de la base, conduisant à une structure $p-p^+$. Ce dernier consiste à créer une barrière de potentiel sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence du niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Donc le but du champ arrière est de diminuer la vitesse de recombinaison.

Le BSF le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque consiste en une couche d'aluminium déposée sur la face arrière, suivie d'un traitement thermique conduisant à un alliage de silicium et d'aluminium. La largeur du BSF va de quelques micromètres à plus de $10\mu\text{m}$ [33].

L'effet d'un BSF est souvent modélisé par l'utilisation d'une vitesse de recombinaison de surface effective, qui est définie à la frontière de la région quasi-neutre de la base. Les valeurs typiques de ces vitesses obtenues avec un BSF en aluminium vont de 200 à 1000 cm/s, avec des variations selon le profil de dopage et la profondeur du BSF [33].

Le principe de la formation d'un BSF est comme suit : quand le substrat de silicium recouvert d'une couche d'aluminium est porté à une température supérieure à celle de l'eutectique (577 °C), un liquide est formé, mettant en jeu tout l'aluminium déposé et la quantité de silicium nécessaire. Lorsque le substrat est refroidi, la concentration de silicium dans la phase liquide diminue. Le silicium en excès est épitéxié à l'interface Si/liquide [annexe A]. La couche de silicium recristallisée est dopée à l'aluminium jusqu'à la solubilité limite propre à cette température. Quand la température eutectique est atteinte, le liquide restant est solidifié sans croissance supplémentaire de silicium. [16]

I.6.Principe de fonctionnement :

La conversion photovoltaïque est 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 passe 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 dans la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique.

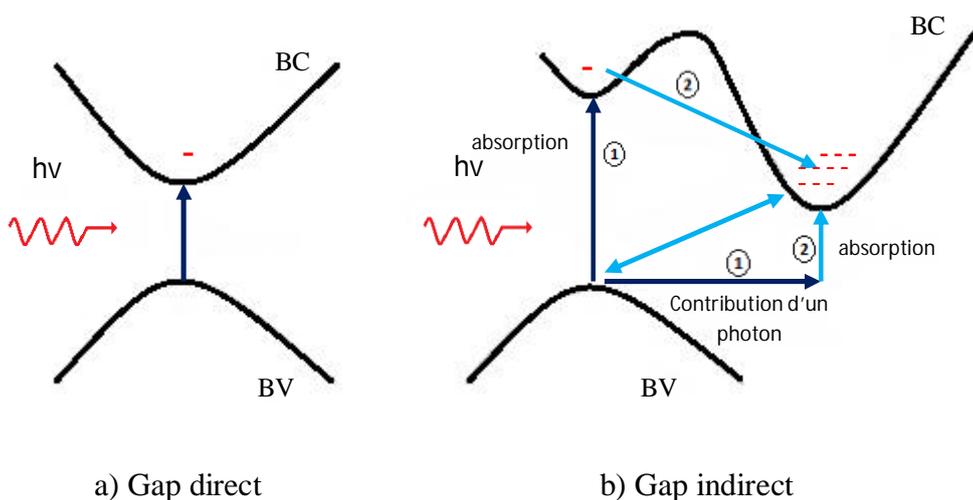


Figure I-8 : Transition inter bande d'électrons dans un semi-conducteur. [35].



Généralement, la paire électron-trou revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique [36]. 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 recombinées 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 à connaître pour les applications photovoltaïques pour estimer l'énergie totale disponible.

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, selon le matériau utilisé, le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) diffère. 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 un. Le courant produit par un capteur PV 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 fait par le concepteur de capteurs PV. 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. À l'inverse, un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais présente une tension plus faible à ses bornes [37].

Les cellules photovoltaïques effectuent « la transformation directe d'une énergie électromagnétique (lumière) en énergie électrique de type continu directement utilisable » en trois étapes :

- L'absorption de la lumière dans le matériau .
- Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement.
- La collecte des charges.

La figure suivante résume les mécanismes essentiels mis en jeu, lors du processus de la conversion photovoltaïque :

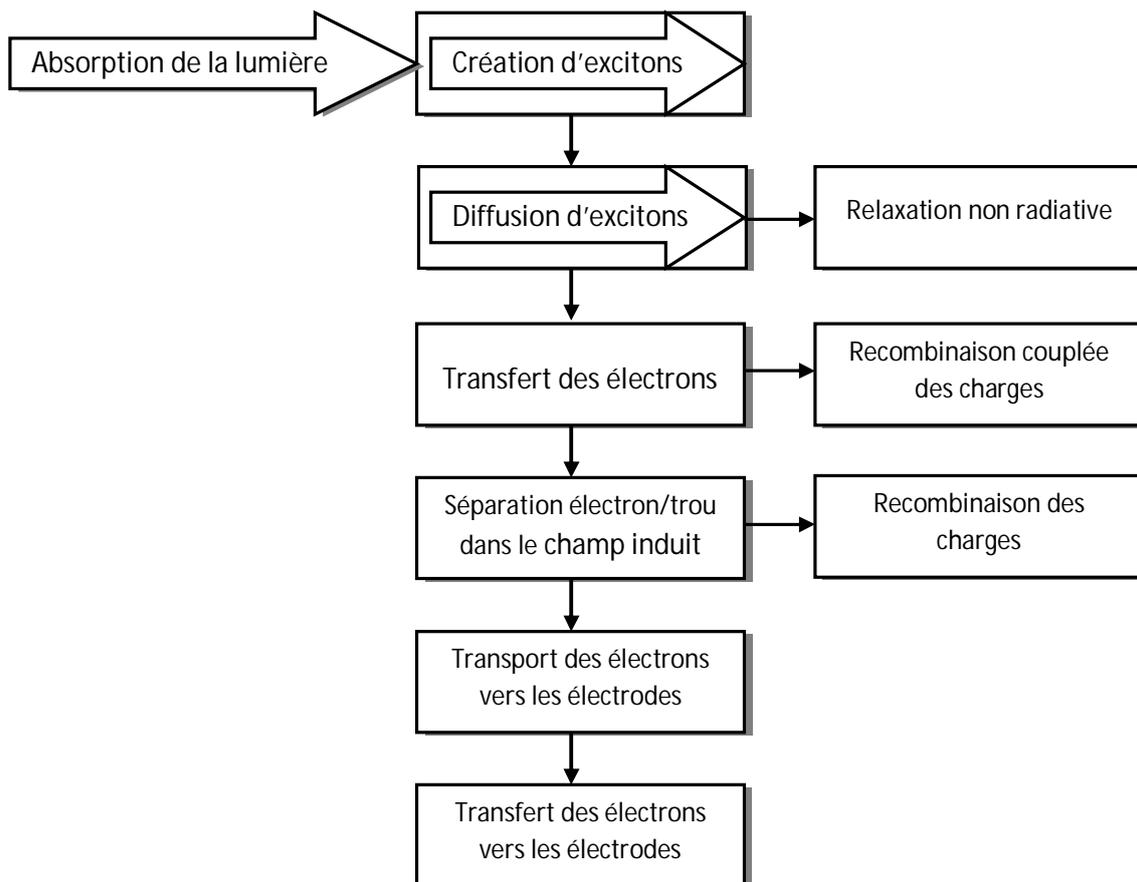


Figure I-9 : Mécanisme de la conversion photovoltaïque [38].

I.6.1.L'absorption de la lumière :

La lumière se compose de photons. Ceux-ci peuvent pénétrer dans certaines matières, et même passer au travers. Plus généralement, un rayon lumineux qui arrive sur un solide peut subir principalement trois évènements optiques qui sont :

- la réflexion, auquel cas la lumière est renvoyée par la surface de l'objet.
- la transmission, où cette fois la lumière traverse l'objet.

- l'absorption, où ici la lumière pénètre dans l'objet et n'en ressort pas, l'énergie est restituée sous une autre forme, à savoir généralement sous forme thermique.

Quand un matériau absorbe de la lumière, l'énergie subit une loi exponentielle, car la part qui reste à absorber diminue au fur et à mesure que l'on pénètre dans la matière, si E_{Inc} est l'énergie incidente [34], l'énergie restante s'écrit :

$$E = E_{inc} * \exp(-\alpha d) \tag{I-5}$$

Donc l'énergie absorbée dans l'épaisseur 'd' est égale à :

$$E_{abs} = E_{inc} - E_{inc} \exp(-\alpha d) = E_{inc} [1 - \exp(-\alpha d)] \tag{I-6}$$

α : coefficient d'absorption, dépend du matériau et de la longueur d'onde de l'énergie incidente. Il s'exprime en cm^{-1} , l'épaisseur 'd' exprimée en cm

Matériaux	$\alpha [cm^{-1}]$
Silicium cristallin	$4,5.10^3$
Silicium amorphe	$2,4.10^4$
GaAs	$5,4.10^4$

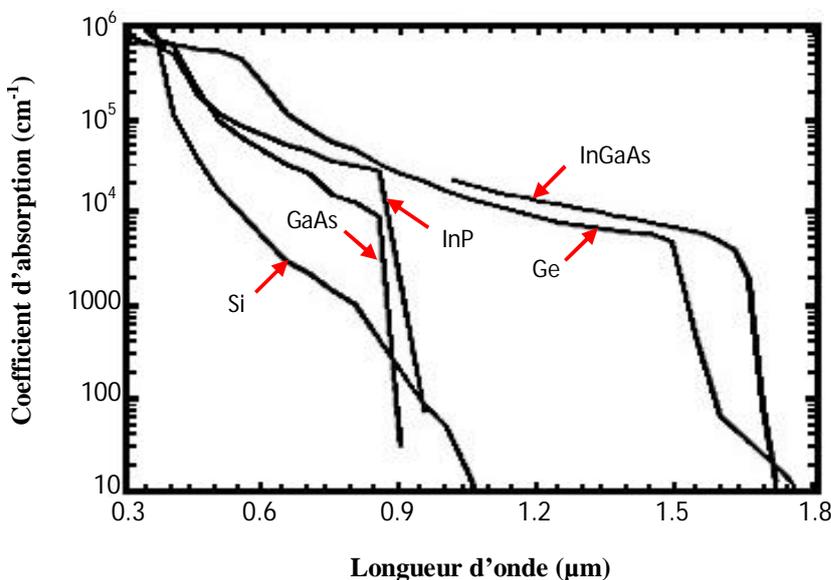


Figure I-10 : Le coefficient d'absorption pour les semi-conducteurs les plus utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques. [39].



Les matériaux doivent présenter un spectre d'absorption épousant au mieux le spectre d'émission du soleil. L'association de plusieurs polymères et/ou de molécules est l'un des moyens aujourd'hui mis en œuvre pour étendre le spectre d'absorption des cellules. Par ailleurs, la mobilité des charges dans les polymères semi-conducteurs étant plus faible que celle mesurée dans les matériaux inorganiques cristallins ou poly-cristallins, l'épaisseur des films organiques ne doit pas excéder une centaine de nanomètres afin de s'affranchir du piégeage des charges photo-générées. Cela n'a pas d'incidence sur les capacités d'absorption optique de la cellule, car les matériaux organiques ont un coefficient d'absorption très élevé. [34].

I.6.2. Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement :

Tout solide est constitué d'atomes qui comprennent un noyau et un ensemble d'électrons gravitant autour. Les photons absorbés vont tout simplement transférer leur énergie aux électrons périphériques (les plus éloignés du noyau), leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. Ces électrons libérés sont susceptibles de produire un courant si on les attire ensuite vers l'extérieur. En régime permanent, l'électron libéré laisse un trou qui se traduit par une charge positive. Si cet électron est attiré en dehors, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant à nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite. On génère ainsi une circulation de charges élémentaires, d'électrons dans un sens, et de trous dans l'autre sens ; ce qui donne un courant électrique : ce phénomène physique, dit : la photoconductivité, est spécifique aux semi-conducteurs, car il comporte des électrons libérables; un seuil d'énergie minimum nécessaire à cette « libération » des électrons par les photons, si ce seuil dépend du matériau, c'est tout simplement parce que la structure électronique est différente pour chaque type d'atomes et donc les énergies mises en jeu également. [34]

I.6.3. La collecte des charges :

Le comportement des porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les régions électriquement neutres « n » et « p », les photo-porteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photo-porteurs contribuent au courant par leur diffusion, il se crée un courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créés par les photons sont dissociés par le champ

électrique interne (jonction), l'électron est propulsé vers la région de type « n » et le trou vers la région de type « p ». Ces porteurs donnent naissance à un photo-courant de génération. [34].

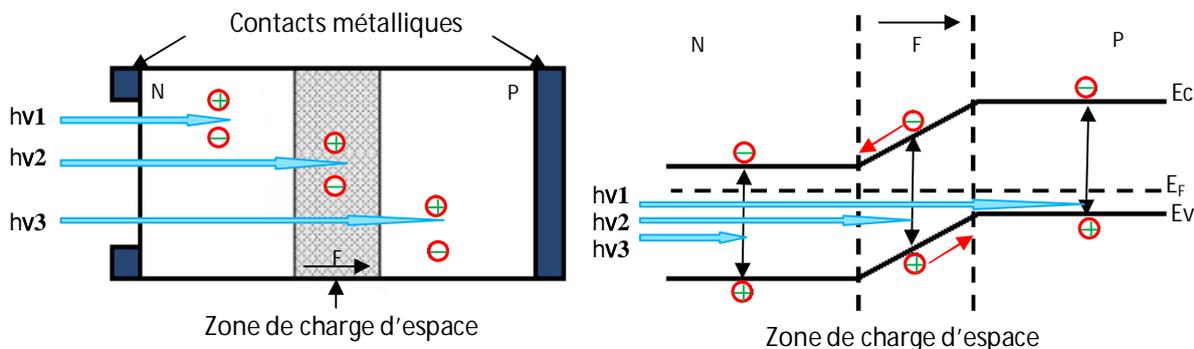


Figure I-11 : Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque illustration. [16].

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure I-12).

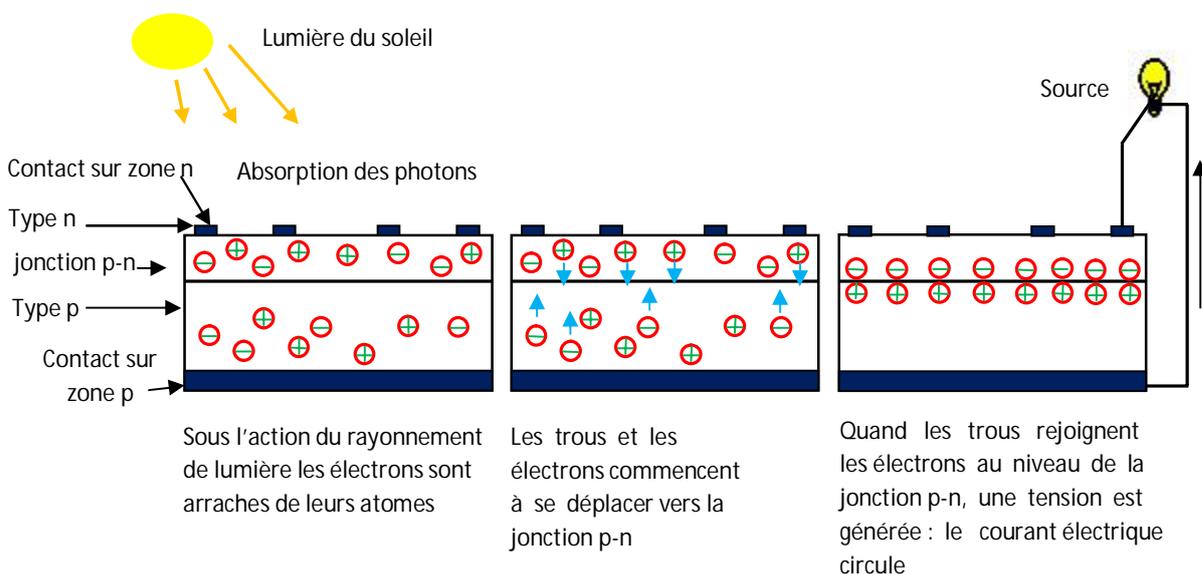


Figure I-12 : principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques. [16].



I.7. Les caractéristiques électriques

Sous éclairage, les photons incidents vont générer des paires électron-trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption :

- Dans la zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la jonction p-n, les paires électron-trou créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone n (émetteur) et les trous dans la zone p (base). Un photo-courant de génération est créé.

- Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électrons dans la base) vont diffuser vers la ZCE. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils sont injectés dans la zone n pour les électrons et dans la zone p pour les trous et deviennent majoritaires. Un photo-courant de diffusion est créé.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photo-courant de porteurs minoritaires résultants I_{ph} . Il est proportionnel à l'intensité lumineuse. [35].

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

$$I_{obs} = I_s \left(\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right) \quad (I-7)$$

Avec : q = charge élémentaire = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C

V = tension aux bornes de la jonction (V)

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

T = température (K)

I_s = courant de saturation inverse de la jonction p-n

n = coefficient d'idéalité de la jonction

Ce courant d'obscurité correspond au courant de diode (I_d), il résulte de la polarisation de la jonction.

Le courant photon-courant (I_{ph}) est donné par l'expression suivante [40] :

$$I_{ph} = q \int F(\lambda) EQE_{Total}(\lambda) d\lambda \quad (I-8)$$

Avec:

q : Charge élémentaire (C)

$F(\lambda)$: spectre solaire

λ : Longueur d'onde (m)

$EQE(\lambda)$: efficacité Quantique Externe (%)

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (I-9)$$

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et le courant d'obscurité. [35].

La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode, sous éclairement la caractéristique à l'allure présentée sur la figure I-13 suivante :

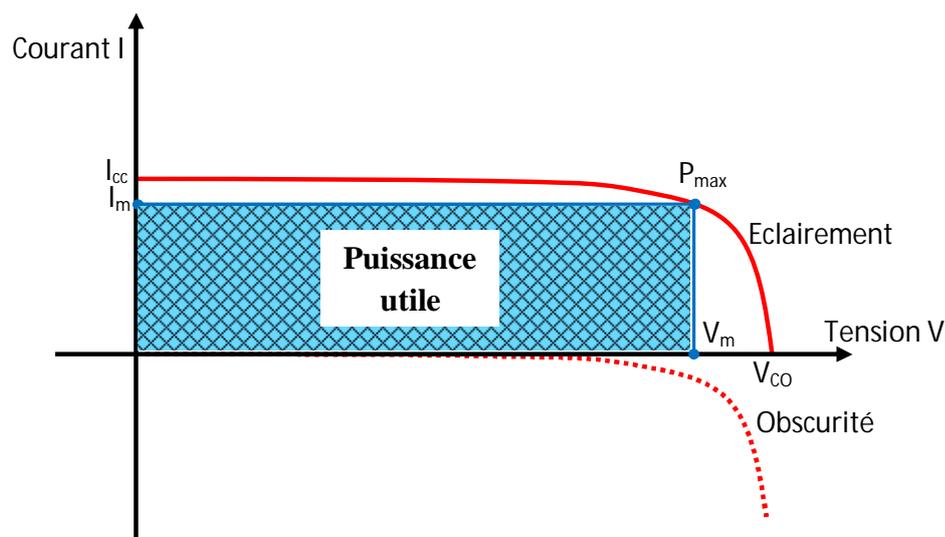


Figure I-13 : Caractéristiques $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque. [16].

1.7.1. Paramètres des cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par un rendement de conversion η , une tension en circuit ouvert V_{oc} , un courant de court circuit I_{cc} et un facteur de forme FF. Les caractéristiques courant-tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres. [16].

**a) Courant de court-circuit, I_{cc}**

Le courant de court-circuit exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairage et sans application de tension (en prenant $V=0$ dans le schéma équivalent). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs de charges et de la température.

b) Tension à circuit ouvert, V_{OC}

La tension de circuit ouvert exprimée en millivolts, est mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes et de la résistance Shunt. Elle décroît avec la température et varie avec l'intensité lumineuse.

c) Facteur de forme, FF

Les valeurs V_{max} et I_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|V_{max} * I_{max}|$ soit maximal (figure I-13). Ce produit correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque. Ce point P_{max} est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes Ox , Oy et les droites $x=I_m$ et $y=V_m$ passe par un maximum.

Le nom facteur de forme (fill factor) dérive de la représentation graphique. Il est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} sur celle du rectangle dont les côtés mesurent V_{OC} et I_{CC} . Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} * I_{cc}} = \frac{V_m * I_m}{V_{oc} * I_{cc}} \quad (I-10)$$

Plus ce paramètre est élevé, plus l'efficacité de conversion est meilleure. En dehors de ce point de fonctionnement P_m particulier, la diminution du courant par recombinaison intervient à des points de fonctionnement ayant V_x supérieur à V_m et des pertes par chauffage (effet joule) des résistances séries apparaissent dans le cas $I > I_m$.

d) Le rendement, η

Le rendement de conversion (efficiency) exprimé en pourcentage, désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{inc}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF * \frac{V_{oc} * I_{cc}}{P_{inc}} \tag{I-11}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. [16].

I.8.Modélisation de la cellule solaire :

L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclaircissement et celui d'un générateur de courant, produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule.

Pour tenir compte des différentes limitations de la cellule photovoltaïque, on introduit le modèle à deux diodes représenté sur la figure suivante (Figure I-14).

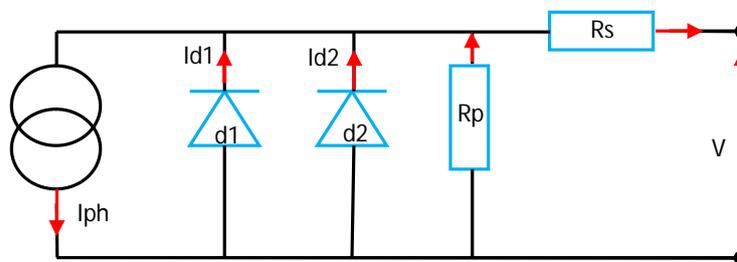


Figure I-14 : Schéma électrique équivalent d'une cellule. [35].

Le générateur de courant : il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photo-généré.

La résistance série R_s : elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base et les contacts métalliques. Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semi-conducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé.



Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs.

La résistance parallèle R_p : également connue sous le nom de résistance de court-circuit, elle traduit l'existence de shunts à travers l'émetteur, causé par un défaut. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible.

La diode d_1 : modélise la diffusion des porteurs dans la base et l'émetteur. Son influence sera d'autant plus grande que le matériau présentera une bonne longueur de diffusion.

La diode d_2 : modélise la génération/recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace.

Le courant au sein de la cellule photovoltaïque est donc donné par la relation :

$$I = I_{ph} - I_{s1} \left(\exp \left(\frac{q(V+IR_s)}{n_1 kT} \right) - 1 \right) - I_{s2} \left(\exp \left(\frac{q(V+IR_s)}{n_2 kT} \right) - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_p} \quad (I-12)$$

Le terme en I_{s1} traduit la recombinaison de porteurs au sein de la zone de charge d'espace. I_{s1} est le courant de saturation, et n_1 est le facteur d'idéalité de cette diode, qui doit être ≥ 2 .

Le terme en I_{s2} correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur ; I_{s2} à proprement parler est le courant de saturation de ce phénomène. Le paramètre n_2 est le facteur d'idéalité de la diode, et doit être proche de 1 dans ce cas. [35].

I.8.1. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque :

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

La réponse spectrale RS est donnée par la relation :

$$RS(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} EQE(\lambda) \quad (I-13)$$



Avec :

$EQE(\lambda)$: efficacité Quantique Externe (%)

$RS(\lambda)$: Réponse spectrale ($A.W^{-1}$)

h : Constante de Planck ($kg.m^2.s^{-1}$)

c : Célérité de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$)

q : Charge élémentaire (C)

λ : Longueur d'onde (m)

EQE représente l'efficacité quantique externe de la cellule, c'est à dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, l'efficacité quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère un électron. l'efficacité quantique externe est donnée par la relation suivante [40] :

$$EQE(\lambda) = [1 - R(\lambda)] * [1 - \exp(-\alpha w)] \tag{I-14}$$

Avec:

$R(\lambda)$: Réflectivité de la cellule (%)

α : absorption (cm^{-1})

w : largeur de la zone de charge d'espace (μm)

Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne EQI qui est donné par cette relation [34]:

$$EQI = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) * A(\lambda) * T(\lambda)} \tag{I-15}$$

Avec: $EQI(\lambda)$: efficacité Quantique Interne (%)

$EQE(\lambda)$: efficacité Quantique Externe (%)

$R(\lambda)$: Réflectivité de la cellule (%)

$A(\lambda)$: Absorption dans les couches non actives (%)

$T(\lambda)$: Rayonnement transmis à travers la cellule (%)

L'interaction entre les photons et un semi-conducteurs se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La figure I-16 nous donne celui du silicium.



Nous constatons que pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, la majorité des photons incidents est absorbée dans les 100 premiers Å du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment, ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'ondes plus grandes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. [35].

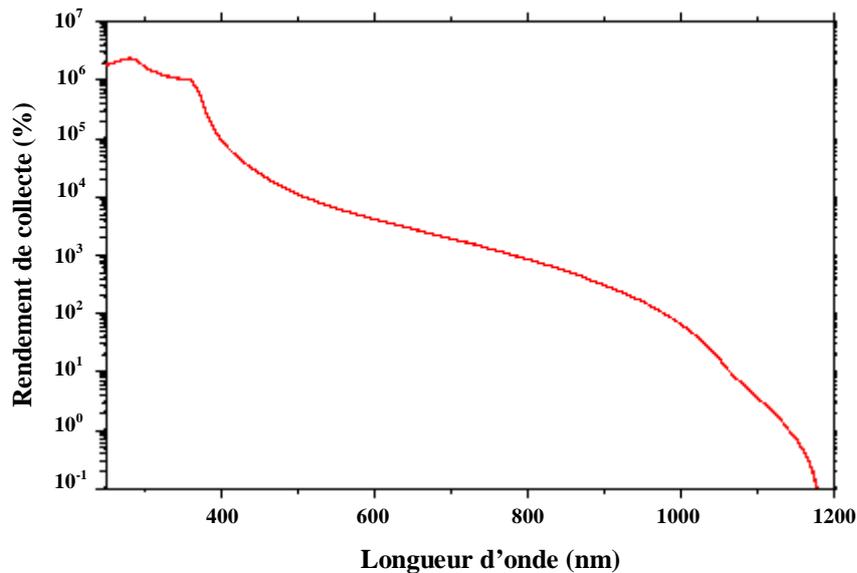


Figure I-16 : Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde. [41].

Ceci réduit la probabilité de transition. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. L'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde (Figure I-17).[35].

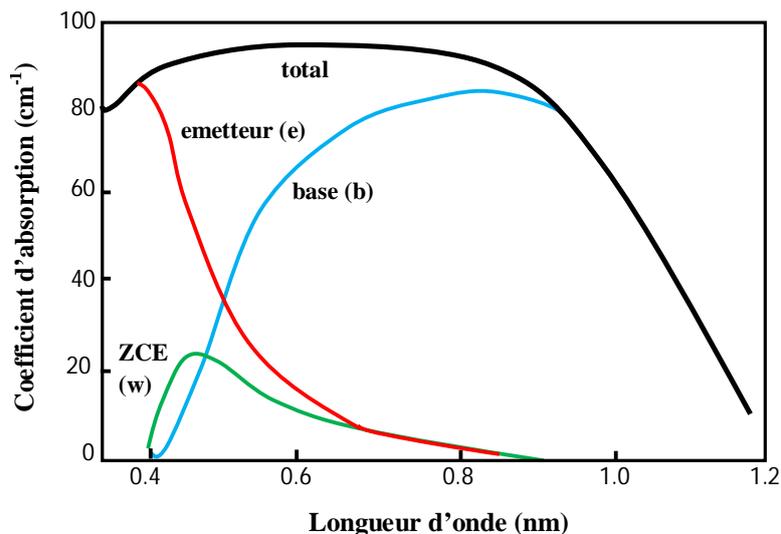


Figure I-17 : Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque [42].

La limite supérieure en longueur d'onde correspond au gap du silicium soit 1,12 eV, limite qui peut être amenée à 1,052 eV si l'on prend en compte l'absorption assistée par phonons.[43].

Les caractéristiques intrinsèques de la cellule induisent automatiquement des pertes de rendement qui sont amplifiées par les défauts de fabrication et aussi par la structure utilisée.

I.9. Les domaines d'applications :

I.9.1. Le domaine spatial:

C'est de loin le secteur le plus ancien puisque les premières utilisations de cellules solaires pour des engins spatiaux (satellites, navettes, ...) remontent aux années soixante. Depuis lors, des recherches et développements nombreux ont été réalisés dans le domaine militaire et public pour accroître les performances électriques tout en réduisant le poids des modules.

I.9.2. L'habitation isolée :

L'approvisionnement en électricité dans les régions rurales isolées est un problème d'actualité, en particulier dans les pays en développement. L'extension du réseau pour des



demandes relativement faibles et isolées n'est pas rentable pour les sociétés d'électricité. Bien que la solution des groupes électrogènes (Diesel) présente beaucoup d'inconvénients (approvisionnement en carburant souvent peu fiable, systèmes peu autonomes, coûts cachés pour le combustible, les réparations et l'entretien), ils ont souvent été choisis pour leur coût d'investissement modéré.

En effet le coût initial élevé d'un générateur photovoltaïque est l'obstacle majeur à son expansion sur ce type de marché.

Les dizaines de milliers d'unités photovoltaïques autonomes (au silicium cristallin ou amorphe) installées de par le monde ont pourtant démontré leur compétitivité en ce qui concerne de multiples applications de petite et moyenne puissance (inférieur à 100 kW). De nombreuses organisations internationales d'aide aux pays en développement ont choisi la technologie photovoltaïque comme outil de développement social et économique pour fournir des services de base à la population, tels que:

- le pompage de l'eau pour la consommation du village ou pour l'irrigation,
- la réfrigération pour la production de glace et la conservation de vaccins, sang, produits Agricoles,...
- l'éclairage.

I.9.3. L'industrie isolée :

La technologie photovoltaïque est de plus en plus couramment intégrée dans les Programmes nationaux d'électrification rurale (habitations domestiques, écoles, centres de santé, télécommunication,...)

Beaucoup d'applications professionnelles exigent une source d'électricité hautement fiable, autonome, sans entretien et sans combustible. Le générateur photovoltaïque est alors une solution très séduisante.

I.9.4. La centrale de puissance :

Des centrales de production photovoltaïque son expérimentées depuis quelques années en Europe et aux Etats-Unis.



I.9.5. La résidence urbaine :

Le générateur photovoltaïque connecté au réseau est aussi envisagé en zone urbaine avec l'installation de modules sur les toits et façades de bâtiments.

Les premières réalisations datent de la fin des années 70 aux Etats-Unis, mais ce n'est que depuis quelques années que l'Europe s'est lancée dans un programme d'expérimentation de maisons photovoltaïques, en particulier en Allemagne où la politique de protection de l'environnement et de conservation des ressources est dynamique. La Suisse a aussi mis en place des plans de soutiens, et surtout l'Espagne opère une percée dans ce secteur.

L'intérêt de telles réalisations est de produire de la puissance à l'endroit même de la demande, en s'affranchissant des problèmes de réseau. Seul l'excès de production est injecté dans le réseau, et en période de non-production (la nuit), l'électricité est prélevée sur le réseau. Le compteur tourne alors dans les deux sens.

La façade photovoltaïque suscite beaucoup d'intérêt en Europe et aux Etats-Unis. En réalité, l'enthousiasme découle du fait que le revêtement à l'aide de panneaux solaires photovoltaïques revient pratiquement au même prix qu'un recouvrement à l'aide de matériaux classiques dès que ceux-ci deviennent un peu luxueux (marbre, inox, ...). Ceci requiert une approche commerciale et une formation appropriée des architectes. [44].



I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, ensuite nous avons expliqué le principe de conversion photovoltaïque ainsi que les constituants de base d'une cellule solaire, puis nous avons abordé les technologies des cellules où les progrès réalisés dans la réduction des coûts de production et dans l'accroissement du rendement photovoltaïque des modules tendent à rendre très compétitives les techniques en couches minces.

Le chapitre qui va suivre présente l'étude des caractéristiques électroniques et optiques de l'alliage GaAsN_{0.5}Bi qui est actuellement un matériau très prometteur pour le photovoltaïque.



II.1.Introduction :

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à des nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V.

C'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basée sur la création d'un potentiel dans un cristal par:

- La modulation de dopage.
- La variation de composition d'un alliage.
- La combinaison des deux méthodes précédentes.

La découverte d'hétérostructures à base de semi-conducteurs III-V a permis le développement de l'optoélectronique. Les nitrures d'éléments III-V (GaN, AlN, InN et leurs alliages) sont des semi-conducteurs aux propriétés remarquables. La plus importante est leur bande interdite directe qui varie de 1,9 eV pour InN à 3,4 eV pour GaN (de 0.365 μ m à 0.653 μ m). Ils ont une large bande interdite, ce qui est particulièrement attrayant pour la physique et les applications optoélectroniques. [45]

Ce chapitre porte sur la diminution de l'énergie de la bande interdite de l'alliage GaAsNBi avec l'incorporation d'azote et de bismuth. Nous allons étudier l'influence de l'incorporation de l'azote et du bismuth sur les caractéristiques de la structure GaAsNBi/GaAs : le gap, la contrainte, épaisseur critique, le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion et l'indice de réfraction.

Le modèle d'anticroisement de bande est utilisé pour décrire de manière quantitative la diminution de l'énergie de bande interdite avec l'incorporation d'azote dans le ternaire GaAsN.



II.2. Les semi-conducteurs III-V :

Comme une classe de matériaux, les semi-conducteurs ont joué, et continuent de jouer, incontestablement un rôle essentiel dans la croissance explosive de notre civilisation technique durant les six dernières décennies. La principale force motrice de cette croissance a été le progrès sans précédent des cellules photovoltaïques.

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19^{ème} siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium (Si) et le germanium (Ge) de la colonne IV du tableau périodique. [46]

Au cours des dernières années, le faible coût, la grande disponibilité, la grande conductivité thermique et la bonne qualité de son oxyde ont fait du silicium le matériau clé de l'électronique. Le silicium est actuellement le matériau de base (plus de 80% des applications dans ce domaine), mais son gap indirect le rend non performant dans certains cas, notamment pour les applications optoélectroniques. Pour pallier cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, [47]

Des enjeux économiques et scientifiques importants sont à l'origine d'une compétition faite de semiconducteurs III-V apparus comme les matériaux de choix pour des applications spécialisées. Notamment, le nitrure de gallium (GaN) l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphore d'indium (InP) se sont distingués par leur grande mobilité électronique et leur bande interdite directe. Leur grande mobilité électronique permet d'obtenir des dispositifs à haute rapidité de commutation en électronique, alors que leur bande interdite directe favorise les transitions optiques. Ces propriétés, communes à la plupart des matériaux III-V sont très prisées dans l'élaboration de dispositifs optoélectroniques.

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III colonne et d'un élément de la V colonne de la classification périodique. Parmi tous les composés binaires, ternaires ou quaternaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande



interdite, dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants, et à structure de bande indirecte. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'azote, et le phosphore de gallium GaP entrent dans cette catégorie ; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide. [48]

	I																	VIII						
1	H 1	II																	III	IV	V	VI	VII	He 2
2	Li 3	Be 4																	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Se 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Ce 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36						
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54						
6	Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Ti 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86						
7	Fr 87	Ra 88	Lr 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112												

Figure II-1 : tableau périodique des éléments

Le diagramme de la figure II-2 montre l'évolution de l'énergie de la bande interdite des alliages de composés III-V en fonction du paramètre de maille "a" variant avec leur composition. Les points du graphe montrent la position des composés binaires, et les lignes représentent l'évolution du gap "Eg " et du paramètre cristallin "a" en fonction de la composition des alliages ternaires et quaternaires. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire ou quaternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP, afin d'obtenir le gap désiré. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété d'alliage permettant de moduler leurs propriétés électroniques. [49]

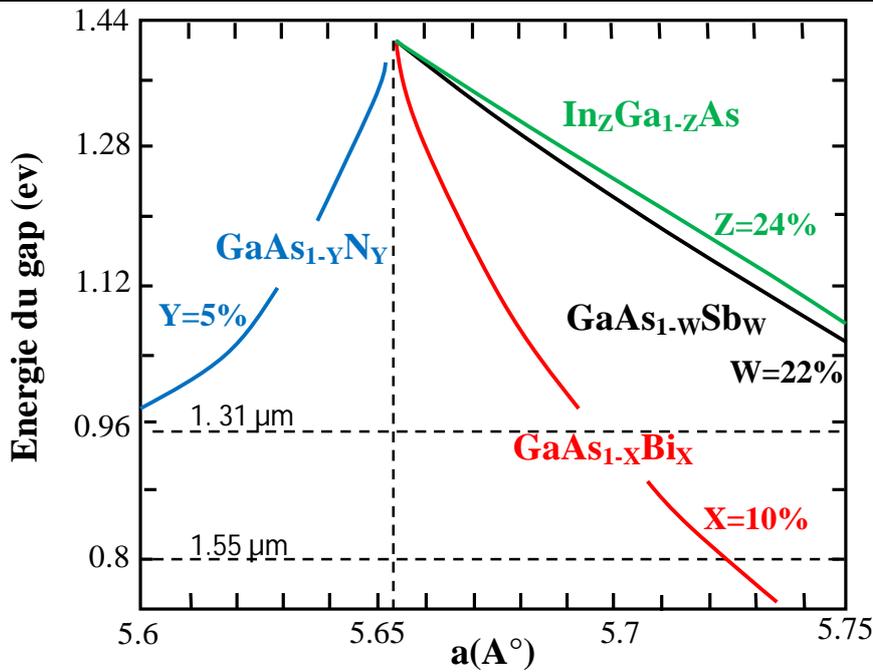


Figure II-2 : l'évolution de l'énergie de la bande interdite des alliages de composés III-V en fonction du paramètre de maille. [50]

Les semi-conducteurs III-V permettent également de faire des composés ternaires de type $A_{1-x}B_xC$ et quaternaires de type $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$ où les deux paramètres de composition (x,y) permettent d'ajuster de façon continue le gap et le paramètre cristallin du matériau.

Nous présentons dans le tableau II-1 les composés semi-conducteurs III-V. Leur prototype est le composé binaire GaAs dont le gap est de 1.42 eV. Avec l'élément de la colonne III (Ga) et les trois de la colonne V (N,As et Bi), il est possible de faire trois composés binaires de ce type, qui ont des gaps allant de -1,45 celui de GaBi à 3,4eV celui de GaN.

III		V	
B(5) 0.85 2.0	C(6) 0.7 2.5	N(7) 0.65 3.0	O(8) 0.6 3.5
Al(13) 1.25 1.5	Si(14) 1.1 1.8	P(15) 1 2.1	S(16) 1 2.5
Ga(31) 1.3 1.6	Ge(32) 1.25 1.8	As(33) 1.15 2.0	Se(34) 1.15 2.4
In 1.55 1.7	Sn 1.45 1.8	Sb 1.45 1.9	Te 1.4 2.1
Tl 1.9 1.8	Pb 1.8 1.9	Bi 1.6 1.9	Po 1.9 2.0

Tableau II-1 : éléments de la classification périodique avec leurs rayons atomique et leurs électronégativités selon pauling



II.3.Choix du quaternaire $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$:

Comme nous venons de le voir, les composés III-V permettent de balayer une large plage de valeurs du gap, ce qui offre la possibilité de couvrir un large spectre de longueurs d'ondes, constituant ainsi, une propriété très importante du point de vue de l'optique. [49]

L'intérêt pratique des matériaux III-V est renforcé par la possibilité de fabriquer des alliages ternaires et quaternaires par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne. [44]

Le ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ a été étudié pendant plus d'une décennie en raison de ses applications potentielles pour l'optoélectronique dans les domaines spectrales bleu et ultraviolet. Pour son grand coefficient de Boeing, l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ baisse simultanément à la fois le paramètre de maille et la largeur de la bande interdite. Cependant, en raison de la grande différence de taille entre l'azote et l'arsenic, la croissance de haute qualité $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sur substrat GaAs est difficile. Afin de surmonter ce problème, une approche alliage a été proposée. En introduisant un grand type d'atome comme le Bismuth, le nouvel alliage GaAsNBi peut faire une maille adaptée à GaAs tout en atténuant les effets indésirables produits par l'azote. [51]

L'incorporation du Bismuth et d'azote dans GaAs peut réduire considérablement la concentration d'azote nécessaire pour diminuer la largeur de bande interdite. La compensation de la contrainte entre l'azote de petite taille et le Bismuth de grande taille réduit également les énergies de formation de l'alliage. [51]

Le quaternaire utilise l'effet cumulé de diminution de l'énergie de la bande interdite par l'Azote et bismuth, ce qui autorise une grande flexibilité en terme de cette énergie et d'états de contrainte, permettant ainsi la réalisation de cellules solaires multi-spectrales sur le substrat GaAs ou encore des photodiodes à avalanche à très faible courant d'obscurité. [52,53]

Le quaternaire GaAsNBi propose les avantages suivants compare par rapport a GaInAsN :

Il n'ya qu'un seul type de cation, Ga, ainsi, la réduction de contrainte par l'incorporation d'azote et de Bismuth dans GaAs n'est pas compensée par l'affaiblissement de l'énergie de liaison chimique. Ceci peut améliorer la qualité cristalline de l'alliage.



La stabilité de l'alliage zinc-blende GaBi devrait avoir une largeur de bande très négative en raison de la grande taille de Bismuth; ainsi, il est possible qu'une petite quantité d'azote soit nécessaire pour diminuer la bande interdite de l'alliage à 1 eV. Cela peut améliorer les propriétés optiques.

Par rapport à GaAs, $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ a une bande de valence VBM maximum plus élevée, alors que $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ a une bande de conduction inférieure au minimum. Ainsi, selon la règle de la limite de dopage, $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ peut être dopé plus facilement de type p, tandis que $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ peut être dopé plus facilement de type n. Par conséquent, l'alliage $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ peut être utilisé comme matière complémentaire pour former des jonctions pn avec des alliages de GaInAsN. [54]

II.4. Structure cristalline :

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau : le réseau cristallin. [55]

Les semiconducteurs III-V sont composés à partir des éléments des colonnes III et V du tableau périodique de Mendeleïev. Ils sont obtenus, soit par tirage de monocristaux massifs, soit par croissance épitaxiale de couches minces et cristallisent dans la structure zinc blende ou würtzite. Dans notre étude, nous nous intéressons à la structure zinc blende car c'est la plus utilisée dans les alliages de base des cellules photovoltaïques. [55]

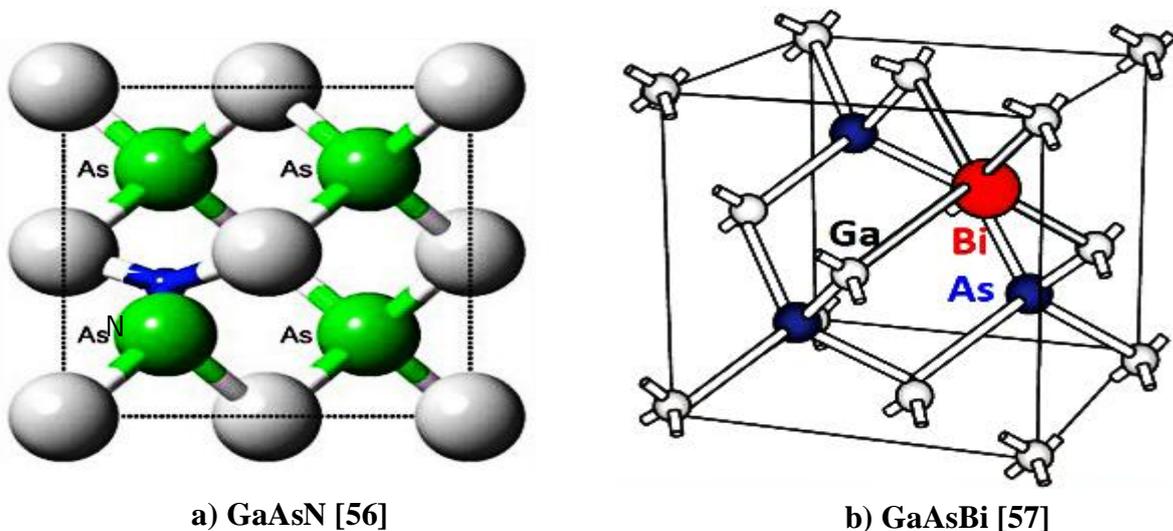


Figure II-3: structure cristalline



La figure II-3 montre la structure cristalline du (a) GaAsN et (b) GaAsBi, ces deux matériaux cristallisent dans la structure zinc-blende comme la plupart des matériaux III-V, les cations Gallium, les anions Azote, Arsenic et bismuth occupent les nœuds de deux sous réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale. [54,56,57]

II.5. Etude des paramètres électroniques :

Plusieurs paramètres de l'alliage GaAsNBi peuvent être déterminés par l'interpolation linéaire des paramètres binaires parents qui le composent, cette interpolation est appelée : « loi de Végard », elle est donnée par l'expression suivante pour le quaternaire $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ [58] :

$$\rho(x, y) = (1 - x - y) * \rho(\text{GaAs}) + x * \rho(\text{GaN}) + y * \rho(\text{GaBi}) \quad \text{II-1}$$

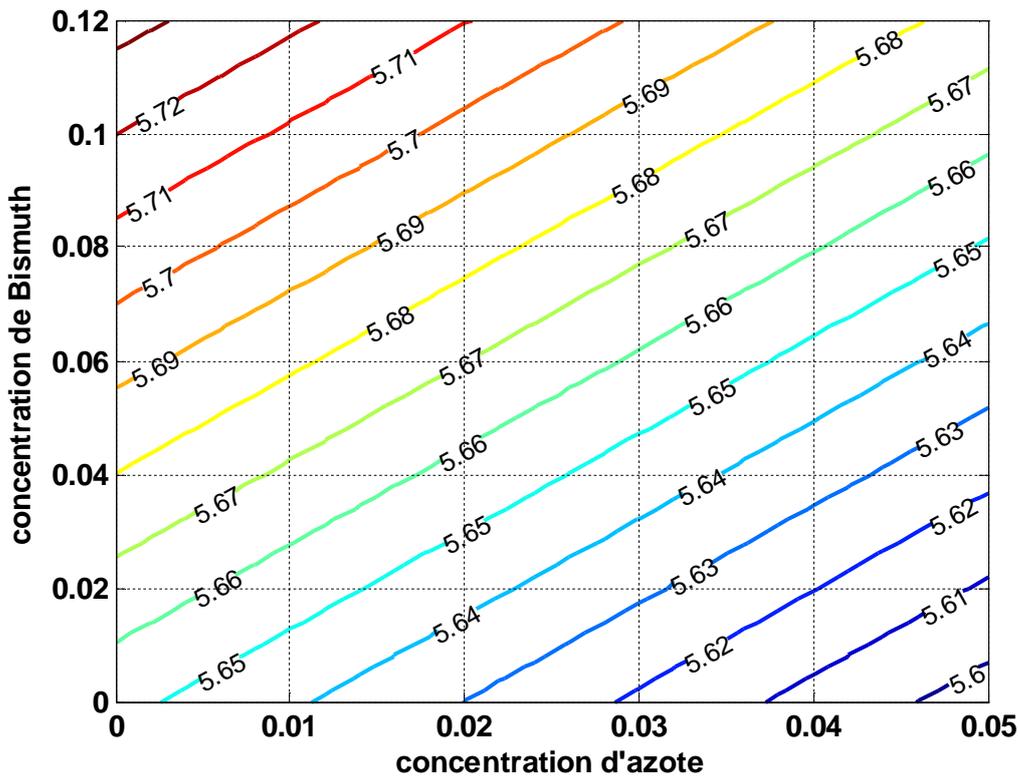
Où $\rho(x, y)$ est le paramètre à déterminer.

II.5.1 Le paramètre de maille

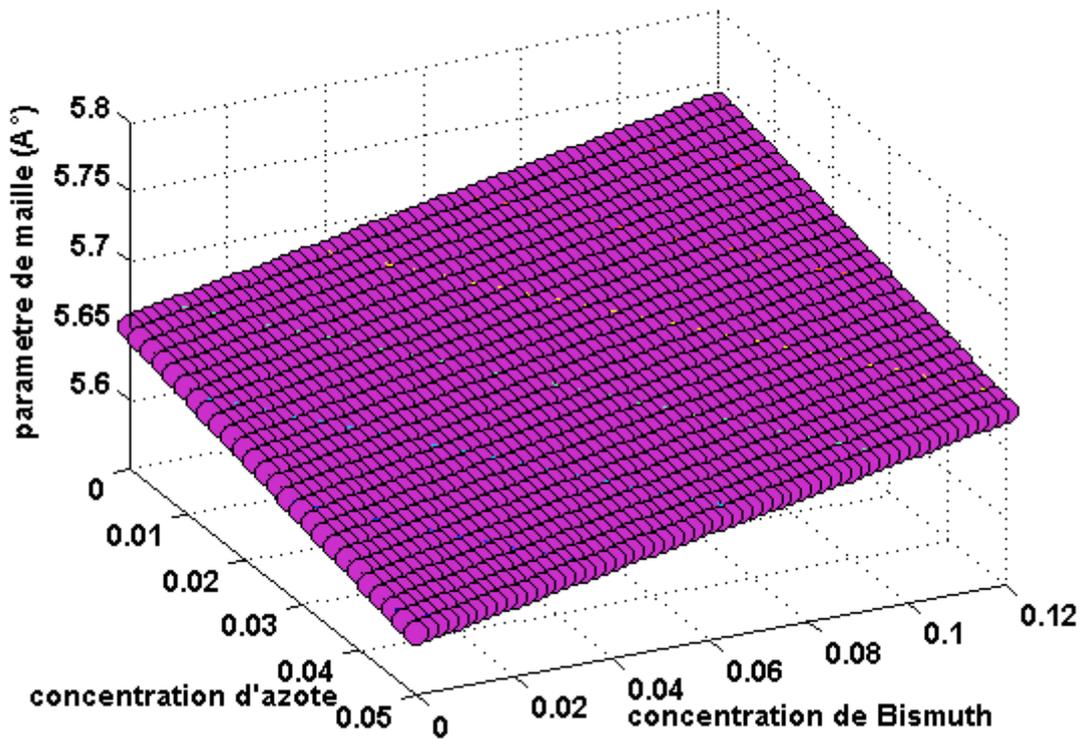
Le paramètre de maille se définit comme étant la distance séparant deux mailles consécutives. Lors de la réalisation d'alliages avec des semi-conducteurs différents, le paramètre de maille de l'alliage peut-être considéré comme évoluant linéairement en fonction de la composition des différents binaire suivant la loi de Végard qui est donnée par la relation suivante [49]:

$$a(x, y) = (1 - x - y) * a(\text{GaAs}) + x * a(\text{GaN}) + y * a(\text{GaBi}) \quad \text{II-2}$$

Les paramètres de maille des principaux semi-conducteurs sont donnés dans l'annexe B. Nous avons tracé le paramètre de maille de GaAsNBi en fonction des concentrations de bismuth et l'azote sur la figure II-4, nous pouvons voir que le bismuth a pour effet d'augmenter le paramètre de maille, et l'Azote de le diminuer.



(a)



(b)

Figure II-4 : Variation du paramètre de maille du GaAs_{1-x-y}N_xBi_y en fonction de la concentration d'azote et de bismuth



II.5.2. La contrainte :

L'épitaxie de matériaux désaccordés est devenue bien maîtrisée, grâce notamment aux progrès accomplis au niveau des techniques de croissance. Ainsi, l'accord de maille n'est plus un impératif, mieux encore les effets des contraintes sont exploités dans plusieurs composants électroniques et optoélectroniques performants. En effet, l'utilisation d'hétérostructures à contrainte permet d'ajuster la longueur d'onde d'émission, en modifiant les positions en énergie des bandes de valence et de conduction.

Deux cas distincts doivent être envisagés lorsque l'on considère une hétérostructure :

- La filière adaptée en maille : c'est le cas le plus favorable où tous les matériaux épitaxiés sont en accord de maille avec le substrat et par conséquent aucune dislocation ne pourra exister.

- La filière pseudomorphique : les matériaux épitaxiés ont des paramètres différents, mais pas trop éloignés. Lors de la croissance d'une couche semi-conductrice de paramètre de maille a_c différent de celui du substrat (plus épais) a_s , c'est le matériau support qui impose son paramètre de maille dans le plan de la couche. Par conséquent, la couche épitaxiée devient le siège de contraintes en compression si ($a_c > a_s$) ou en tension si ($a_c < a_s$), entraînant ainsi une déformation tétragonale de sa maille.

En considérant le dépôt d'une couche pseudomorphique dans la direction de croissance (001), l'adaptation du paramètre de maille de la couche épitaxiale avec le substrat dans le plan de la couche donne lieu aux déformations suivantes [49]:

- dans le plan de la couche :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_s - a_c}{a_c} = \epsilon_{//} \quad \text{II.3}$$

- dans la direction de croissance :

$$\epsilon_{zz} = \frac{a_{\perp} - a_c}{a_c} = \epsilon_{\perp} \quad \text{II.4}$$

La condition nécessaire à une bonne hétéro-épitaxie est évidemment que les deux matériaux aient la même structure cristalline. Lorsque les paramètres de mailles sont différents, le matériau constituant la couche de plus grande épaisseur impose sa

maille à l'autre, au moins au voisinage de l'interface. Ceci entraîne l'existence, dans le matériau de faible épaisseur, d'une contrainte biaxiale dans le plan des couches [59]. Prenons le cas des deux cristaux comme le montre la figure II-5.

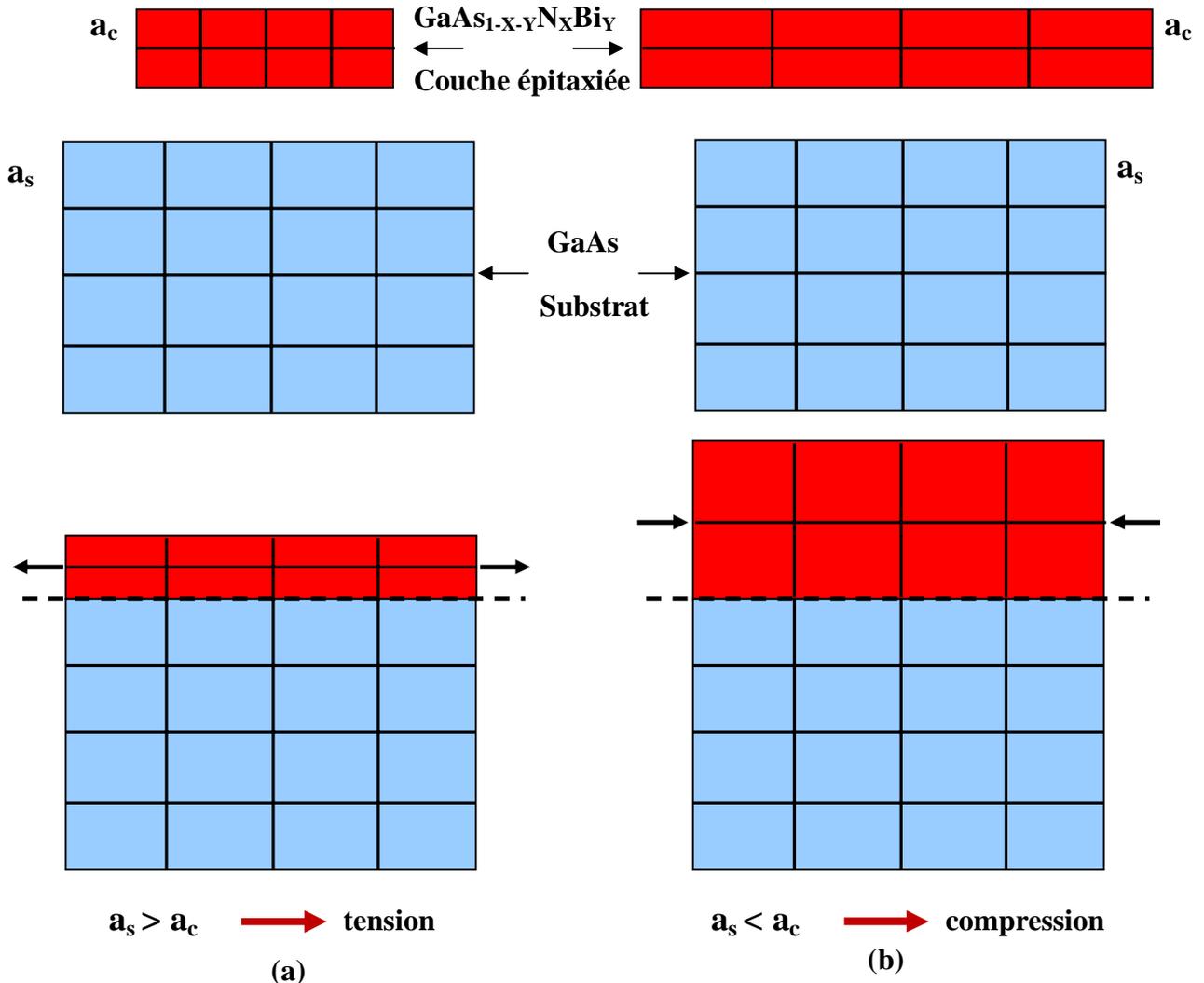
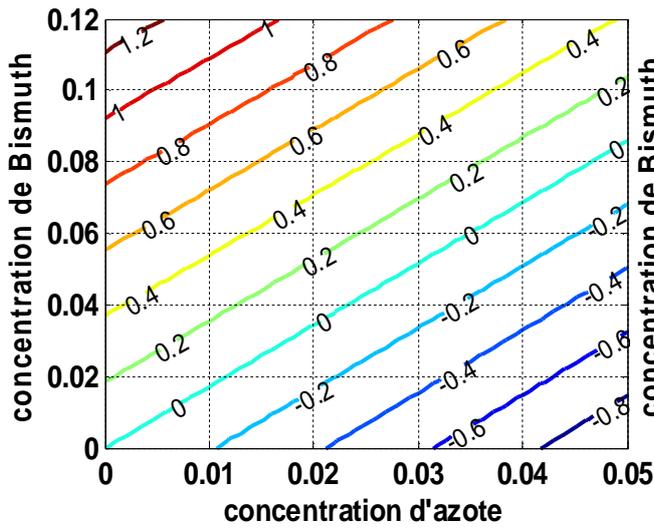


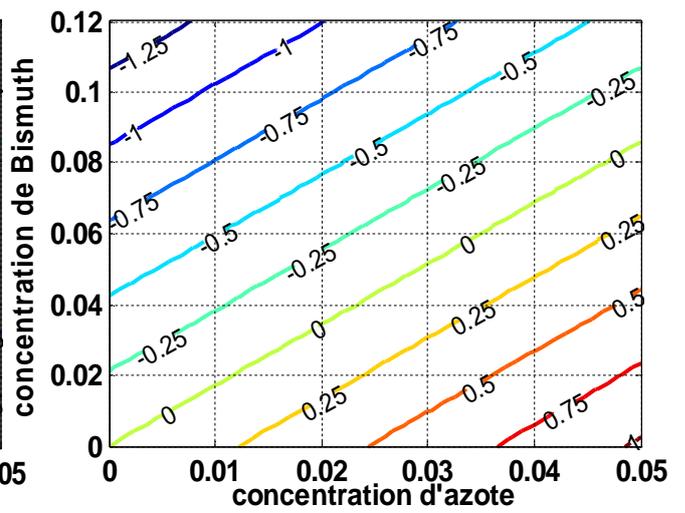
Figure II-5 : illustration des deux types de déformation

a) Couche en tension b) couche en compression

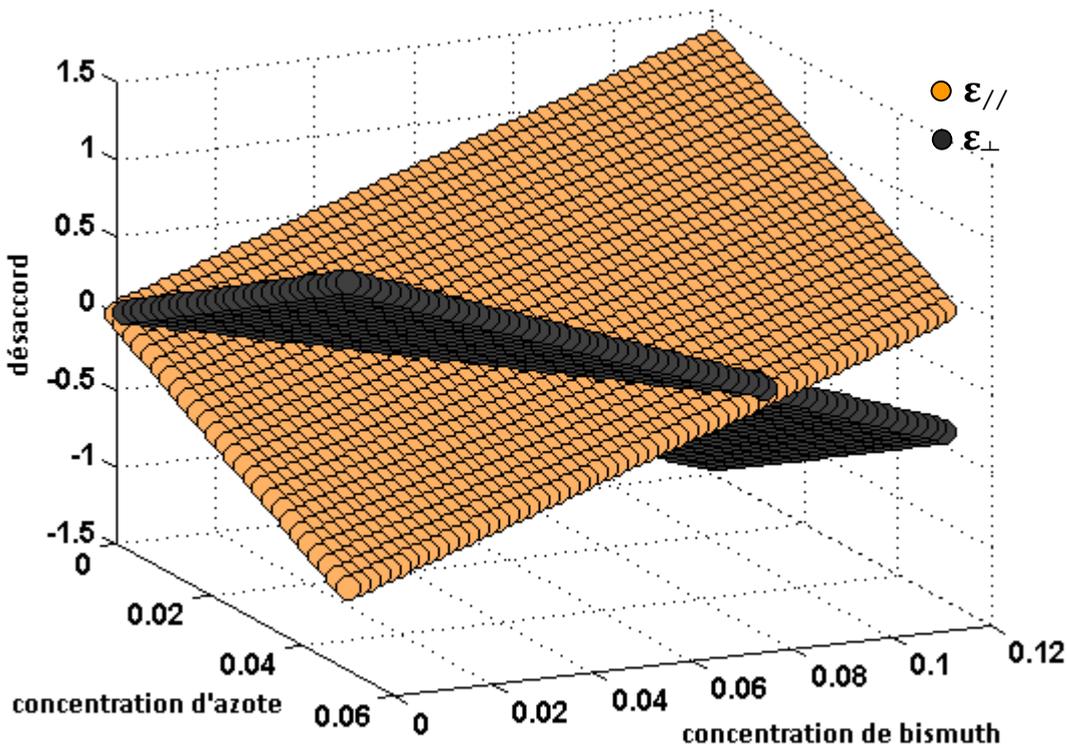
A partir de l'équation de la loi de Vegard (II-2) et les équations (II-3) (II-4) on a calculé le désaccord de maille dans le plan de la couche (figure II-6-a-2) et dans la direction de la croissance (figure II-6-a-1) de notre structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$ par rapport à la variation de la densité d'azote et bismuth dans l'alliage $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ (figure II-6). On remarque que la contrainte compressive augmente avec l'augmentation de la concentration de bismuth alors qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration d'azote.



a.1) dans la direction de la croissance



a.2) dans le plan de la couche



(b) comparaison entre la contrainte parallèle et perpendiculaire

Figure II-6 : variation du désaccord paramétrique en fonction de la concentration d'azote et de bismuth de la structure GaAs_{1-x-y}N_xBi_y/GaAs

II.5.3. Epaisseur critique :

Lors de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, les couches contraintes commencent à relaxer, et génèrent des dislocations qui se propagent de l'interface de contact vers le quaternaire, qui s'accompagne d'une accumulation d'énergie élastique. Cette épaisseur limite est appelée épaisseur critique.

Au-delà de cette épaisseur critique, l'énergie élastique emmagasinée devient suffisante pour générer des défauts structuraux qui relaxent partiellement les contraintes dans le cristal. Le matériau tend alors à reprendre son paramètre de maille, et des dislocations apparaissent à l'interface (relaxation plastique). [60]

L'épaisseur critique dépend directement de la différence du paramètre de maille entre le substrat et la couche (figure II-7).

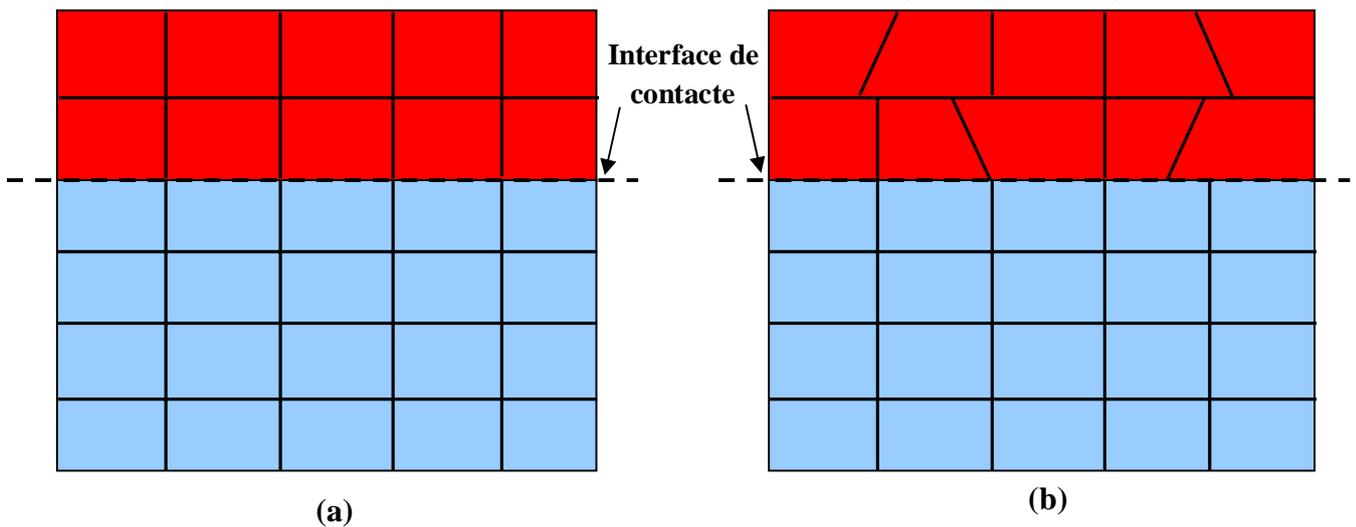


Figure II-7 : illustration d'une couche contrainte

a) en compression

b) relaxée

Pour calculer l'épaisseur critique de notre système $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_y\text{Bi}_x/\text{GaAs}$. On a utilisé le modèle le plus classique, celui de K. Koksal et B. Gonul [61], qui traite le cas d'un matériau faiblement désaccordé par rapport au substrat (désaccord de maille <2%). Il définit l'épaisseur critique comme l'épaisseur à partir de laquelle une dislocation initialement présente à l'interface de contact se propage latéralement sous l'effet du champ de contrainte. La valeur de l'épaisseur critique h_c qui en résulte dans le cas d'un matériau de structure sphalérite (blende de zinc) épitaxié sur la surface (001) est donnée par l'équation suivante [61] :



$$h_c = \frac{a_e}{\beta\sqrt{2}\pi\epsilon} * \frac{1-0.25\gamma}{1+\gamma} * \ln\left(\frac{h_c\sqrt{2}}{a_e} + 1\right) \quad \text{II-5}$$

Où

ϵ : est le désaccord paramétrique.

γ : est le coefficient de poisson donné par : $\gamma = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$

où :

C_{11} et C_{12} sont les constants élastiques obtenus par l'interpolation linéaire des binaires GaAs, GaN, GaBi [Annexe B].

β : est un coefficient qui prend les valeurs suivantes selon le type de la structure.

Structure	Couche unique	Puits quantique	Super réseau
Valeur de β	4	2	1

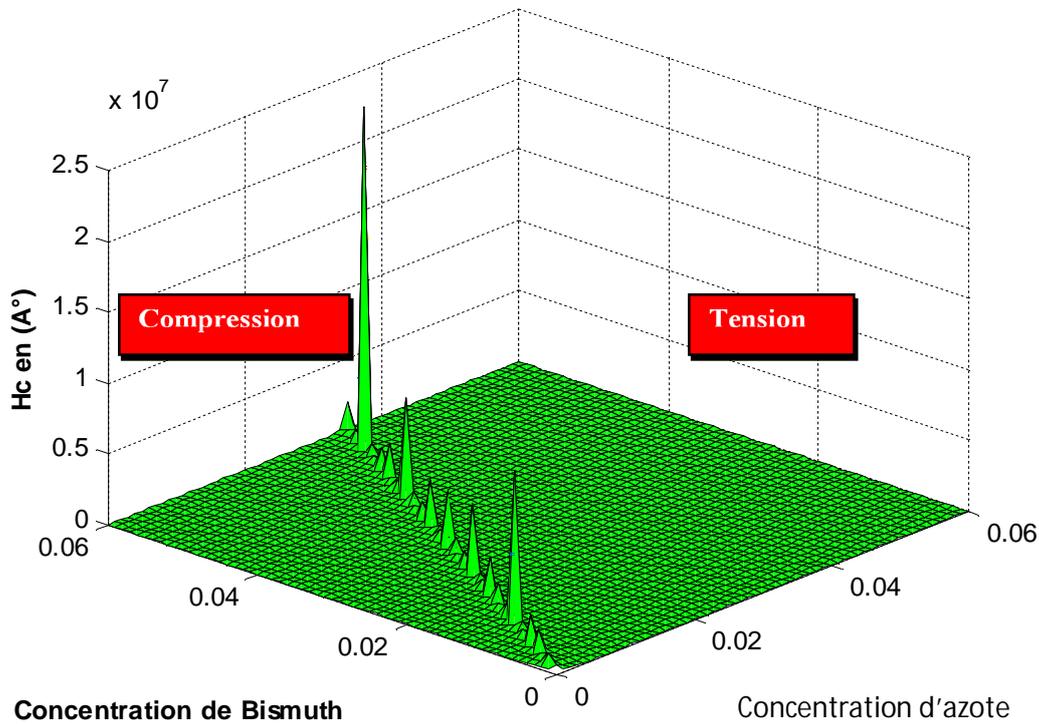


Figure II-8 : variation de l'épaisseur critique en fonction des fractions d'Azote et de bismuth



Pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ et avec une couche GaAs nous avons tracé sur la figure (II-8) la variation de l'épaisseur critique en fonction des fractions de Bismuth et d'Azote ; nous constatons que le bismuth a pour l'effet de diminuer l'épaisseur critique tandis que l'azote l'augmente pour une contrainte compressive (tableau II-2). Pour une contrainte extensive le Bismuth augmente l'épaisseur critique alors que l'azote le fait diminuer (tableau II-3).

$\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$	x=1% y=2%	x=1% y=4%	x=1% y=6%	x=2% y=6%	x=3% y=6%	x=3.5% y=6%
Epaisseur critique compression (A°)	$7.26 \cdot 10^4$	6842	3306	5988	$2.12 \cdot 10^4$	$1.96 \cdot 10^6$

Tableau II-2 : valeur d'épaisseur critique pour une contrainte compressive

$\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$	x=3% y=1%	x=3% y=3%	x=3% y=5%	x=4% y=1%	x=5% y=1%	x=6% y=1%
Epaisseur critique tension (A°)	3348	7226	$1.4 \cdot 10^5$	2215	1624	1265

Tableau II-3 : valeur d'épaisseur critique pour une contrainte extensive

II.6. Structure de bandes :

Les semi-conducteurs ont des liaisons en partie covalentes avec la mise en commun d'électrons entre l'atome « élément III » et l'atome « élément V ». Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde k . L'allure des bandes est généralement la même pour tous les composés III-V considérés. Leur structure de bandes est directe. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bande de valence la plus haute, bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les séparent qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur (figure II-9). [62]

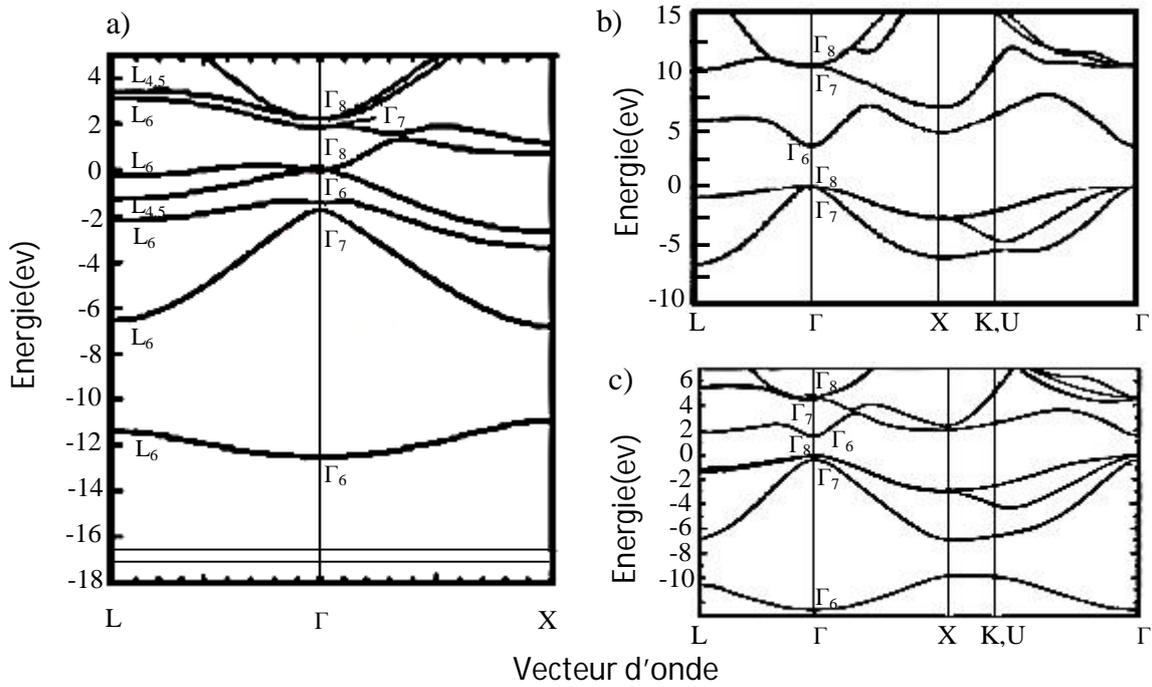


Figure II-9 : la structure de bande des matériaux a) GaBi b) GaN c) GaAs.[63-65]

II.6.1.Effet de la contrainte sur le gap :

Pour la description du rôle de la contrainte sur la structure de bandes nous avons suivi le modèle de van walle et utilisé le formalisme de Krijn. [66]

Les deux composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur de déformation peuvent être définies de la manière suivante [66]:

$$\varepsilon_{//} = \frac{a_{//}-a}{a} \quad \text{II-6}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp}-a}{a} \quad \text{II-7}$$

Pour une structure totalement contrainte :

$$a_{//} = a_0$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//} \quad \text{II-8}$$

Le rôle de la contrainte biaxiale sur la structure de bandes de la couche épitaxiée est schématisé sur la (figure II-10). Celle-ci présente la structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct en l'absence de contrainte (figure II-10-a), soumis à une compression biaxiale (figure II-10-b) et soumis à une contrainte biaxiale de tension (figure II-10-c). [66]

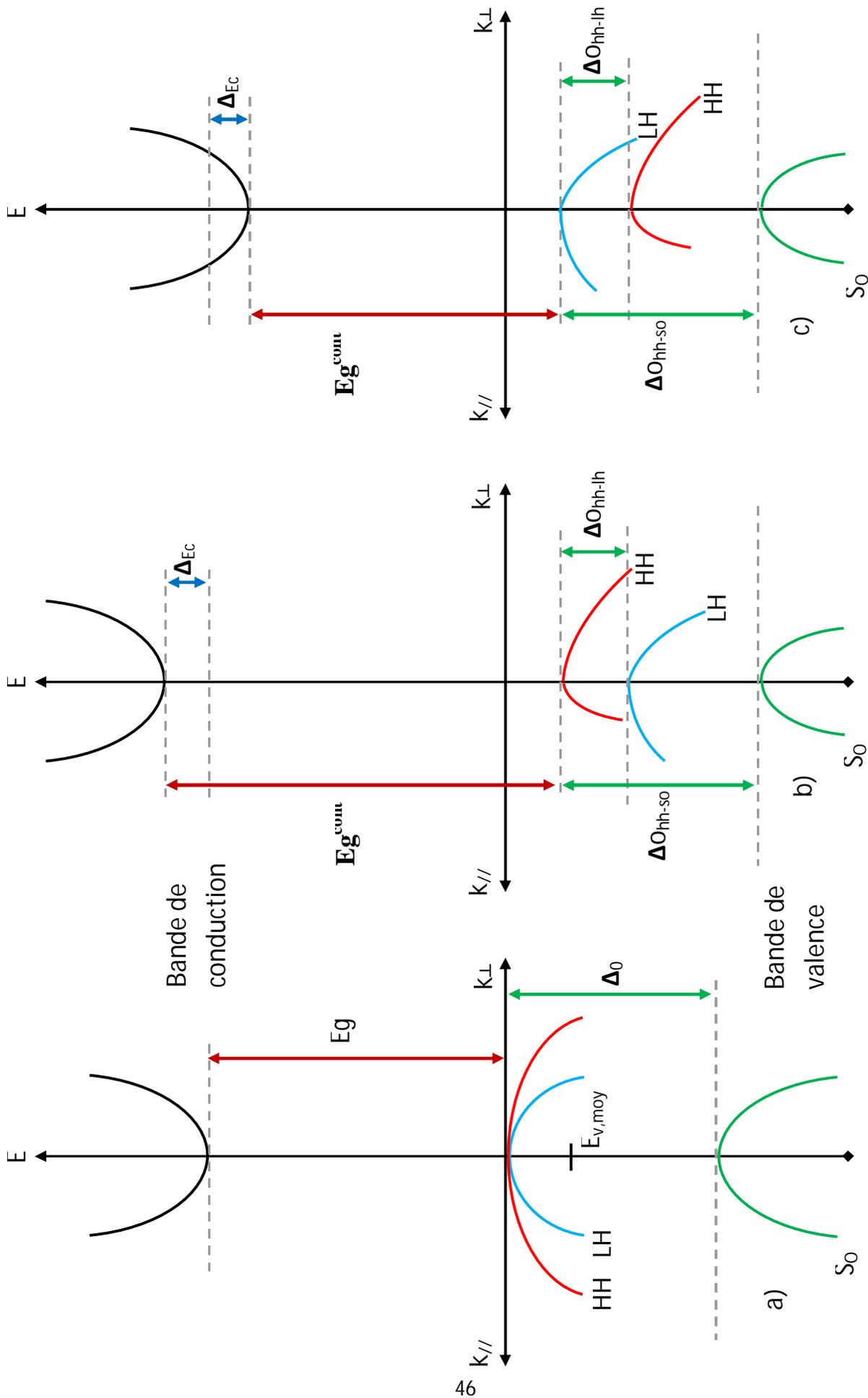


Figure II-10 : structure de bande d'un semi-conducteur à gap directe

a) non contraint

b) en compression

c) en tension



En l'absence de contrainte les bandes de trous lourds et trous légers sont isotropes et dégénérées au centre de la zone de Brillouin, et la bande de trous spin-splittée est située à une énergie Δ_0 en dessous de ces deux bandes figure (II-10-a).

Le centre de gravité de la bande de valence $E_{V,moy} = (E_{HH} + E_{LH} + \Delta_0)/3$ se trouve par conséquent à $\frac{\Delta_0}{3}$ au dessous du haut de la bande de valence en $k=0$.

L'effet de la contrainte sur les bandes de valence et de conduction peut être décomposé en deux parties :

1) la composante hydrostatique, liée à la déformation selon l'axe de croissance (Oz), provoque un décalage du centre de gravité de la bande de valence ainsi que du centre de gravité de la bande de conduction ;

2) la contrainte de cisaillement, qui lève la dégénérescence des états énergétique des trous lourds et des trous légers en $k=0$ (typiquement d'une valeur $\Delta_0 (hh-lh)$ de 60-80 meV pour un désaccord paramétrique de 1%).

Pour une couche soumise à une contrainte biaxiale de compression figure (II-10-b), la composante hydrostatique augmente le gap moyen entre les bandes de conduction et de valence, alors que la composante de cisaillement rend les bandes de valence fortement anisotropes : la bande de plus haute énergie (improprement appelée bande HH) devient "lourdes" selon k_{\perp} et "légère" selon $k_{//}$ la bande d'énergie inférieure (improprement appelée bande LH) devient elle "légère" selon k_{\perp} et "lourde" selon $k_{//}$.

Si la couche est soumise à une contrainte biaxiale de tension figure (II-10-c), le gap moyen diminue et les bandes de valences sont inversées par rapport à celle d'une couche en compression, la bande de plus haute énergie (bande LH) restant "légère" selon k_{\perp} , et "lourde" selon $k_{//}$. [66]

Les décalages en énergie des centres de gravité de la bande de valence et de la bande de conduction en $k=0$ varient proportionnellement à la contrainte [66]:

$$\Delta_{v,moy}^{hy} = a_v(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{II-9}$$

$$\Delta_c^{hy} = a_c(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{II-10}$$



Où a_c et a_v sont respectivement les potentiels hydrostatiques de déformation pour la bande de conduction et de valence.

Les décalages énergétiques induits par la contrainte de cisaillement pour chacune des bandes constituant la bande de valence sont les suivants [66]:

$$\Delta E_{hh}^{sh} = -\frac{1}{2}\delta E^{sh} \quad \text{II-11}$$

$$\Delta E_{lh}^{sh} = -\frac{1}{2}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E^{sh} + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E^{sh} + \frac{9}{4}(\delta E^{sh})^2\right]^{1/2} \quad \text{II-12}$$

$$\Delta E_{so}^{sh} = -\frac{1}{2}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E^{sh} - \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E^{sh} + \frac{9}{4}(\delta E^{sh})^2\right]^{1/2} \quad \text{II-13}$$

Avec :
$$\delta E^{sh} = 2 * b * (\epsilon_{\perp} - \epsilon_{//}) \quad \text{II-14}$$

Où b est le potentiel de déformation tétragonale.

II.6.2.Effet de l'azote sur la bande de conduction :

L'atome d'azote est beaucoup plus petit et plus électronégatif que As; lorsque l'on substitue de l'azote en faible quantité à l'arsenic dans GaAs il provoque l'effet d'une bande anticroisement conduisant à la génération des sous-bandes E_C^- et E_C^+ dans la bande de conduction (figure II-11). Par conséquent, la largeur de bande diminue. Ceci introduit un niveau d'impureté résonant avec la bande de conduction : il se situe au-dessus du bas de la bande de conduction du GaAs, comme l'ont mis en évidence des études en pression. [67,68]

Selon le modèle d'anticroisement de bandes appelé modèle de BAC (bande anti-crossing) proposé par shan [69,70] les états localisés dus aux atomes d'Azote isolés dans la matrice de GaAsN sont couplés avec les états délocalisés du minimum Γ de la bande de conduction de cette même matrice.

Pour décrire mathématiquement cette interaction, il faut résoudre l'équation aux valeurs propres obtenues par la diagonalisation du déterminant :

$$\begin{vmatrix} E_M - E & V_{MN} \\ V_{MN} & E_N - E \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions sont données par [72]:

$$E_{C\pm} = \frac{1}{2} \left| E_N + E_C(GaAs) \pm \sqrt{(E_N - E_C(GaAs))^2 + 4V_{MN}^2} \right| \quad \text{II-15}$$

Avec E_N ($E_N=1,65\text{ev}$) l'énergie du niveau de l'atome d'Azote isolé (figure II-11), $E_C(GaAs)$ est l'énergie de la bande de conduction du GaAs [annexe B] et V_{MN} décrit l'interaction entre ces deux types d'états. Cette interaction est d'autant plus forte que le nombre d'atomes d'Azote dans la matrice GaAsN est élevé, comme le montre l'équation suivante:

$$V_{MN}(y) = A_{MN}\sqrt{x} \quad \text{II-16}$$

Avec : $A_{MN}=2,7$

Où x est la fraction d'Azote et A_{MN} est une constante.

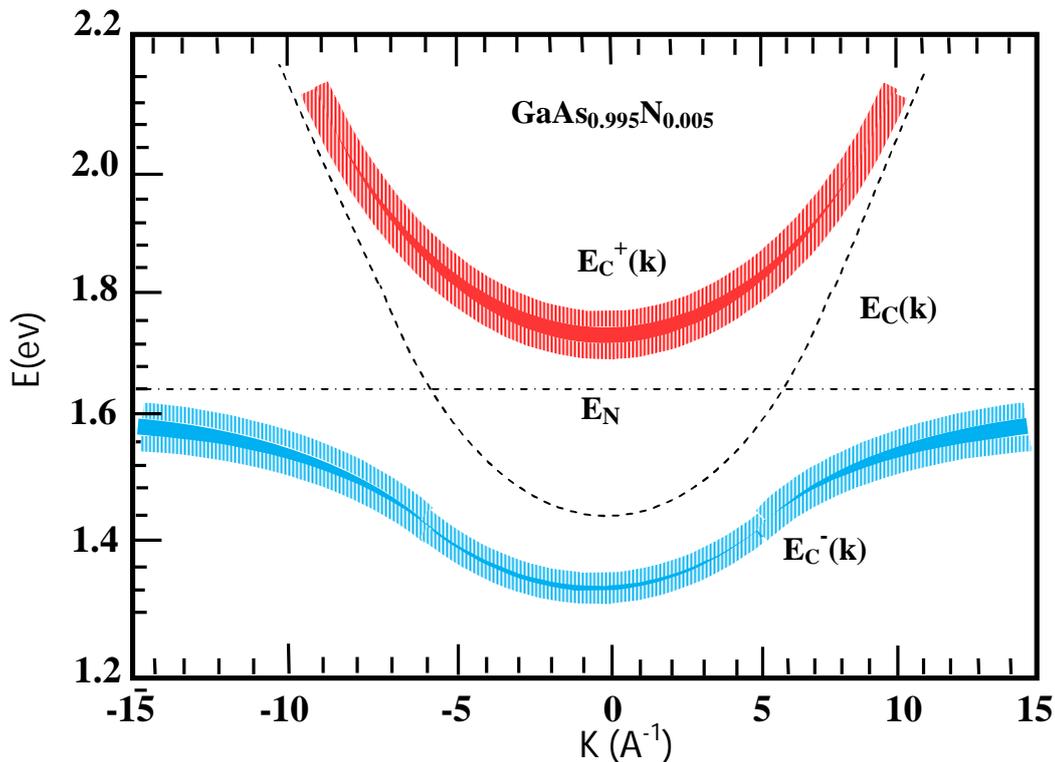


Figure II-11 : la bande de conduction de GaAsN après l'éclatement en $X=0.005$ [73].

Dans la figure II-12 nous présentons la variation de l'énergie de la bande interdite de la structure GaAsN à l'issue de l'éclatement (E_g^+ , E_g^-) en fonction des fractions d'azote.

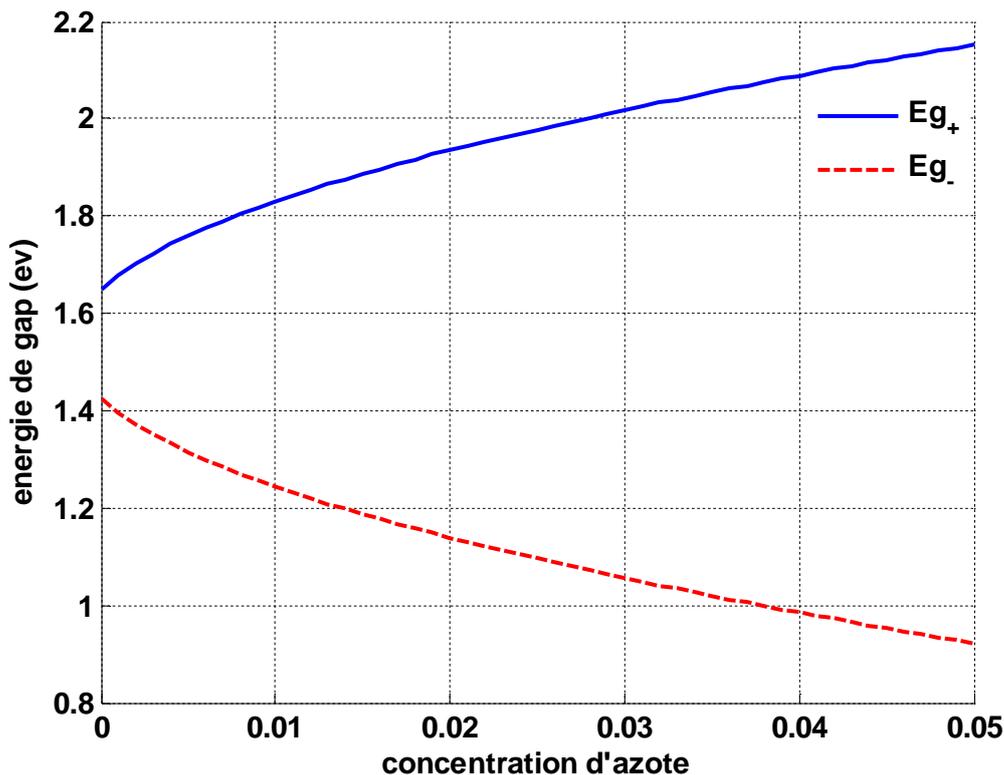


Figure II-12 : variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du pourcentage d'azote

A partir de ce résultat (équation II-15), et à cause de l'interaction de E_C (GaAs) avec E_N , nous pouvons comprendre que la bande de conduction divisée en deux sous bandes non paraboliques: $E_C^-(k)$ et $E_C^+(k)$ a une énergie qui dépend de la concentration d'Azote ; plus celle-ci augmente plus les deux sous niveaux se repoussent [71], ceci mène donc vers une réduction de la bande interdite contrainte (figure II-13) qui est décrite par :

$$E_{ghh,lh} = E_g^- + \Delta_C^{hy} - \Delta_{v,moy}^{hy} - \Delta E_{hh,lh}^{sh} \tag{II-17}$$

Avec : E_g^- l'énergie de la bande interdite non contrainte

Où :

$$E_g^- = E_C^- - E_v \tag{II-18}$$

D'après la figure II-13, on constate que pour une contrainte extensive l'énergie de la bande interdite des trous lourds est grande par rapport à l'énergie de la bande interdite des trous légers.

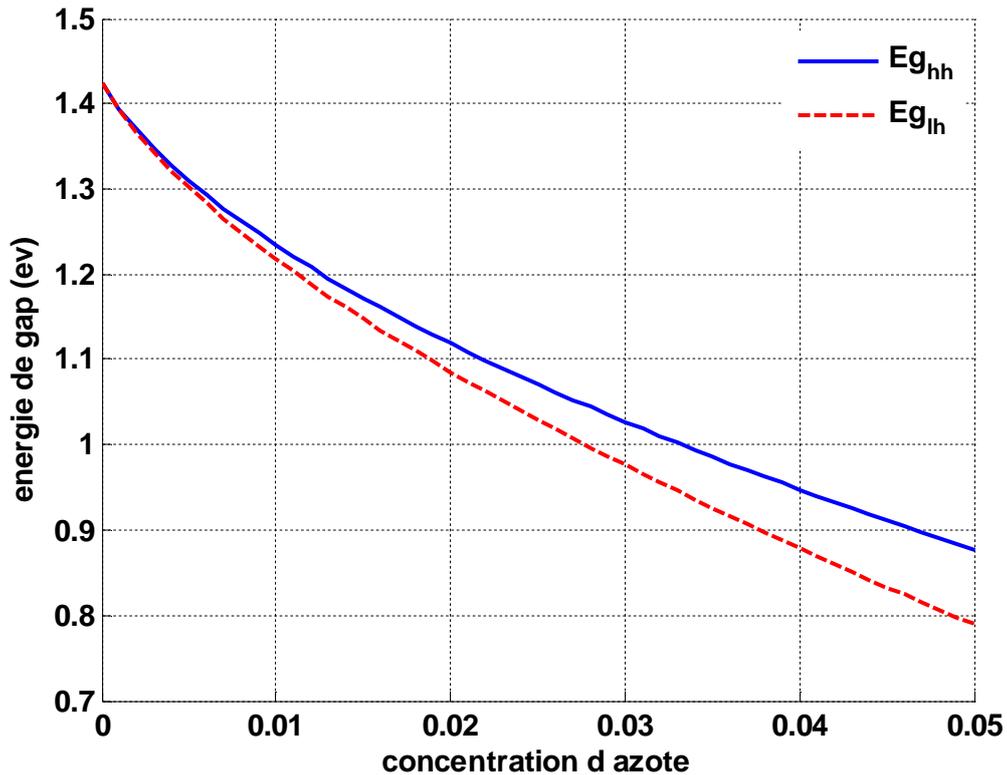


Figure II-13 : Variation de l'énergie de gap contraint avec éclatement ($E_{ghh}, E_{g_{lh}}$) de la structure GaAsN en fonction des fractions d'azote

II.6.3.Effet de bismuth sur la bande de valence :

L'alliage GaAs_{1-Y}Bi_Y a attiré beaucoup d'attention en raison de sa structure de groupe intéressante. Le remplacement d'un faible pourcentage d'arsenic par le bismuth dans GaAs produit une réduction géante de l'énergie de la bande interdite (E_g) de 60 à 90 meV /% de Bi. Ceci a été décrit à l'aide du modèle d'anticroisement de la bande de valence (VBAC)

À la suite de cet anticroisement, la bande de valence s'éclate en six sous-bandes de valence, qui peuvent être regroupées dans les niveaux E_+ (HH^+, LH^+, SO^+) et E_- (HH^-, LH^-, SO^-), où HH et LH se rapportent aux trous lourds et légers, respectivement, et SO à spin-orbite (figure II-14). [72]

Pour décrire mathématiquement cette interaction, il faut résoudre l'équation aux valeurs propres obtenues par la diagonalisation du déterminant [68]:

$$\begin{vmatrix} E_{HH} & 0 & V_{Bi} & 0 \\ 0 & E_{LH} & 0 & V_{Bi} \\ V_{Bi} & 0 & E_{Bi} & 0 \\ 0 & V_{Bi} & 0 & E_{Bi} \end{vmatrix} = 0$$



La solution pour les trous lourds est donnée par [72]:

$$E_{HH}^{\pm} = \frac{1}{2} \left| E_{Bi} + E_v \pm \sqrt{(E_{Bi} - E_v)^2 + 4C_{Bi}^2 * y} \right| \quad \text{II-19}$$

Avec $E_{Bi} = -0.4\text{eV}$ (par rapport au haut de la bande de valence de GaAs) l'énergie du niveau de l'atome de bismuth isolé (figure II-14), E_v l'énergie de la bande de valence de GaAs et $C_{Bi} = 1.65$ est le paramètre de couplage.

Où [67]:

$$E_v = \begin{cases} E_{v,moy} + \frac{\Delta_{SO}}{3} + \delta E_{hh} & , \text{ pour trous lourds.} \\ E_{v,moy} + \frac{\Delta_{SO}}{3} + \delta E_{lh} & , \text{ pour trous légers.} \end{cases} \quad \text{II-20}$$

avec $E_{v,moy}$ et Δ_{SO} est l'énergie moyenne de la bande de valence et l'énergie de spin orbite, respectivement. δE_{hh} (δE_{lh}) est le décalage du haut de la bande de valence contraint par rapport à celui de non contraint, ce qui conduit à l'éclatement de la bande de valence (figure II-14). [67]

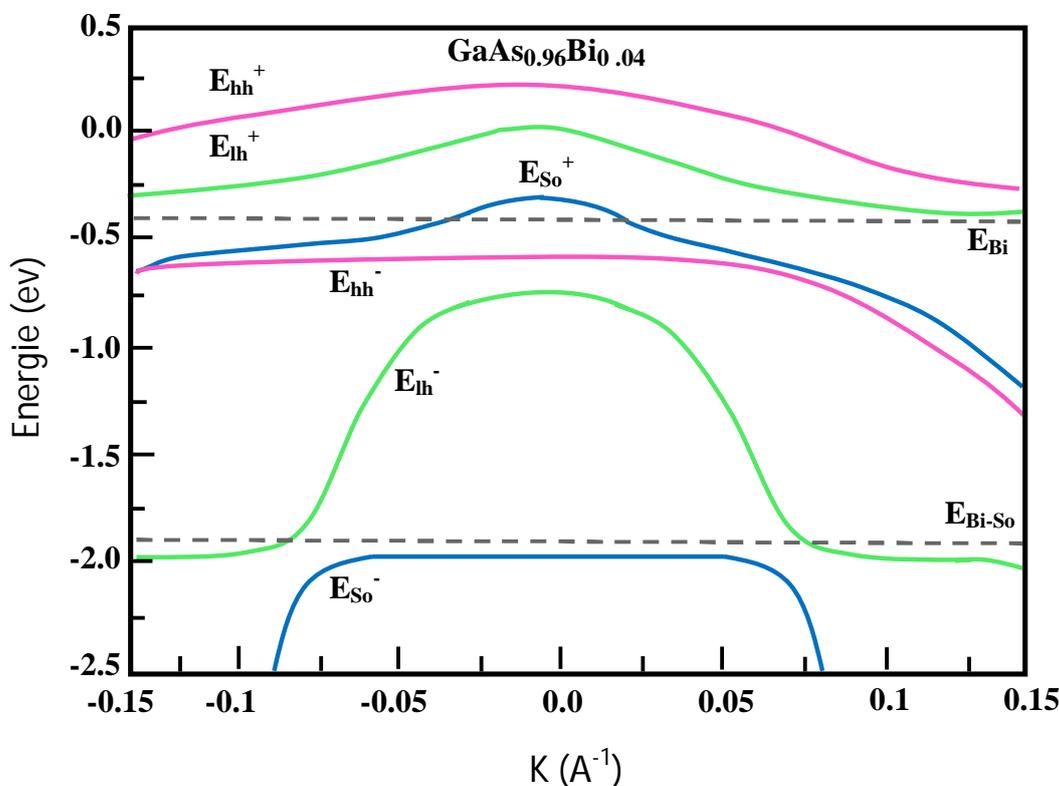


Figure II-14 : la bande de valence de GaAsBi après l'éclatement en $Y=0.04$ [74].

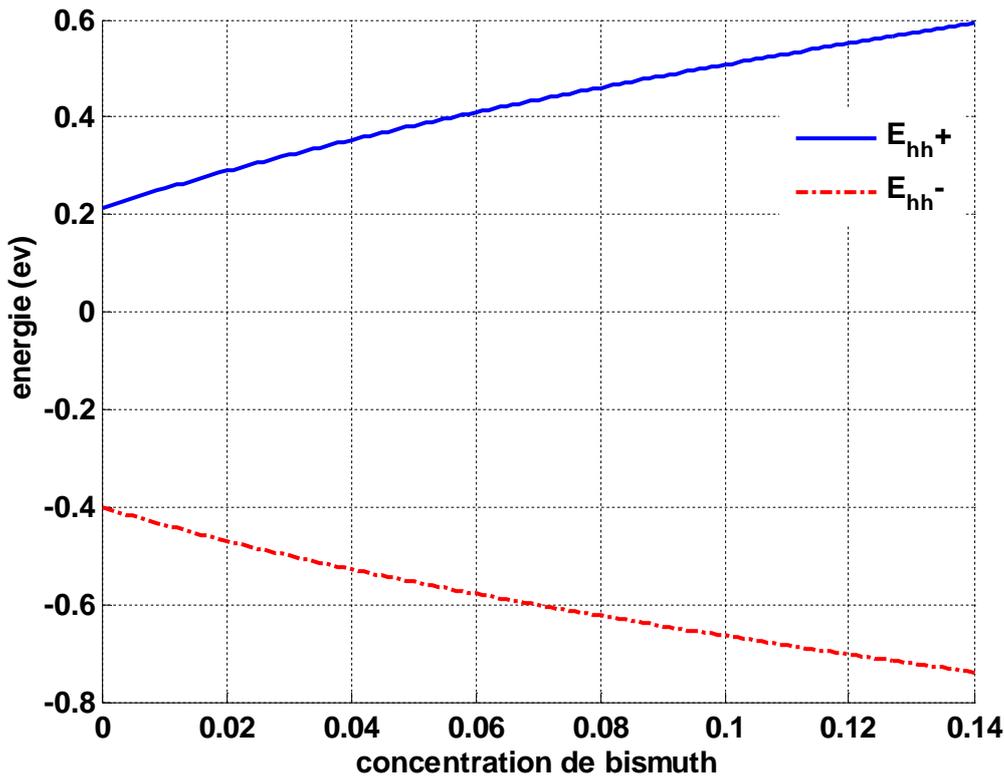


Figure II-15 : variation de l'énergie des sous bandes de la bande de valence (E_{hh^+} , E_{hh^-}) de la structure GaAsBi a l'issue de l'éclatement en fonction des fractions de bismuth

D'après l'équation II-19 et à cause de l'interaction de E_v (GaAs) avec E_{Bi} , la bande de valence s'éclate en six sous-bandes: E_+ (HH^+ , LH^+ , SO^+) et E_- (HH^- , LH^- , SO^-) ces énergies dépendent de la concentration de bismuth ; plus celle-ci augmente plus les sous niveaux de la bande de valence se repoussent figure (II-15) [71], ceci résulte donc une réduction de la bande interdite (figure II-16) qui est décrite par :

$$E_g^+ = E_c(\text{GaAs}) - E_{HH^+} \tag{II-21}$$

La figure II-16 illustre la Variation de l'énergie du gap de la structure GaAsBi en fonction des fractions de bismuth. On remarque que l'énergie de la bande interdite décroît de 1.42 eV jusqu'à 0.5 eV au moment où la concentration de bismuth croît de 0% jusqu'à 14%.

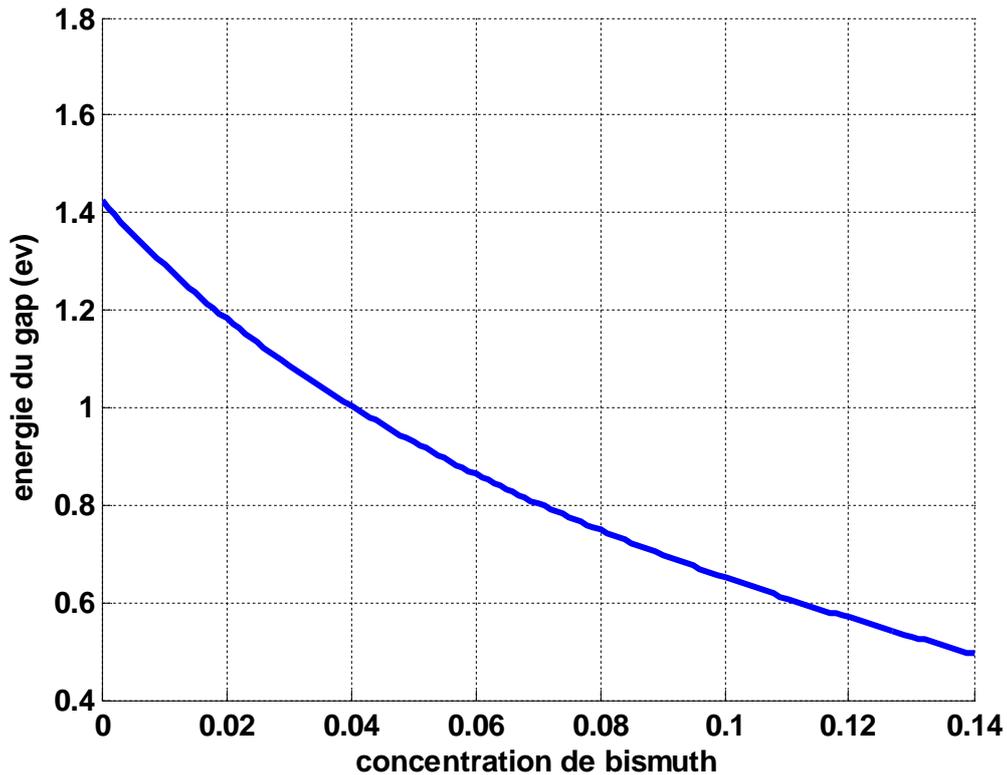


Figure II-16 : Variation de l'énergie du gap (E_g^+) de la structure GaAsBi en fonction des fractions de bismuth

II.6.4.détermination de l'énergie de la bande interdite :

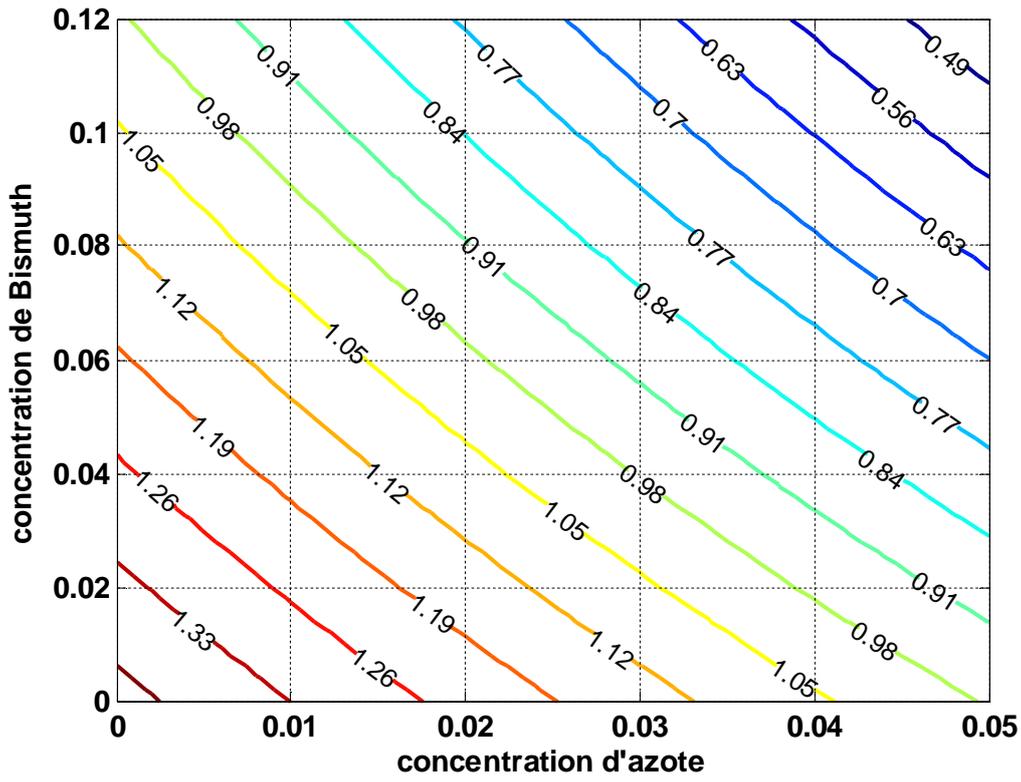
II.6.4.1.détermination du gap non contraint sans éclatement :

Pour décrire l'évolution de l'énergie de la bande interdite du matériau massif non contraint sans éclatement $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$ en fonction de la composition de l'azote et du bismuth nous avons utilisé la loi d'interpolation linéaire qui est décrite par [54]:

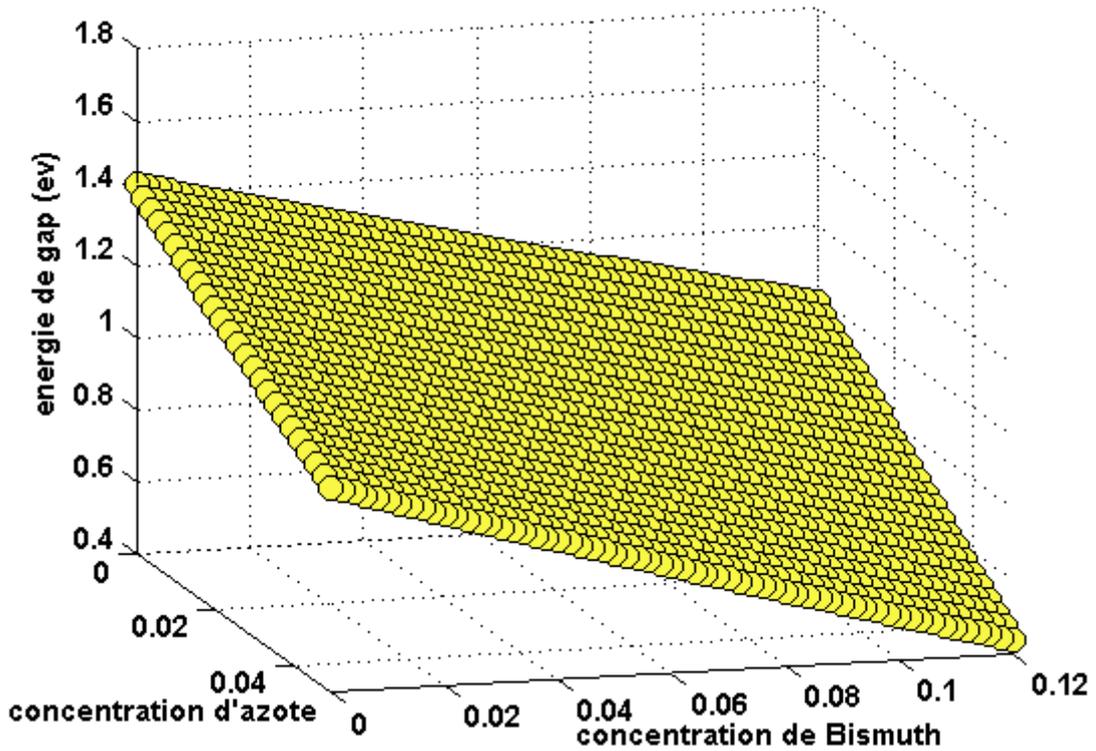
$$E_g(x,y) = (1 - x - y) * E_g(GaAs) + xE_g(GaN) + yE_g(GaBi) - C_{GaAsN}x(1 - x) - C_{GaAsBi}y(1 - x) - C_{GaAsNBi}xy \tag{II-22}$$

Avec C : paramètre de Boeing

Les paramètres E_g des binaires (GaAs,GaN,GaBi) et le paramètre de Boeing C de (GaAsN,GaAsBi,GaAsNBi) sont répertoriés en annexe B.



(a)



(b)

Figure II.17 : Variation de l'énergie du gap non contraint sans éclatement de la structure GaAsNBi en fonction des fractions d'azote et de bismuth



Une étude théorique a montré qu'une forte concentration d'azote dans GaAs est problématique, car elle conduit à faire des défauts structurels (dislocation). Cependant si on forme le $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ en raison de la largeur de bande très négative de GaBi une concentration beaucoup plus faible d'azote ($x=0.027$) est nécessaire pour atteindre un gap de 1 eV. Aussi à cause de coefficient de Boeing de GaAsNBi [annexe B] qu'est fortement positive indique que l'interaction entre l'azote et Bismuth contribue également à la réduction de la largeur de la bande interdite de GaAsNBi (figure II-17).

Pour comprendre ce comportement nous constatons que lorsque l'azote et bismuth sont introduit dans GaAs, le couplage interbande entre le minimum de la bande conduction (CBM) induit par l'azote et le maximum de la bande de valence (VBM) induit par le bismuth tend à augmenter la largeur de bande alors que le couplage intrabande entre les états de valence induit par l'azote et bismuth et les états de conduction induit par l'azote et bismuth ont tendance à réduire la largeur du gap. Nous constatons que le couplage intrabande est plus fort que le couplage interbande, donc la largeur de bande est encore réduite après l'incorporation de N et Bi dans GaAs [54].

II.6.4.2.détermination du gap contraint avec éclatement :

À partir d'un certain pourcentage d'azote et de Bismuth, la bande de conduction se divise en deux sous bandes ainsi que chacune de la bande de valence respectivement (figure II-18) et plus la concentration de l'azote et de bismuth augmente plus les sous bandes s'éloignent l'une de l'autre, ainsi le calcul en utilisant les expressions II-15 et II-19 nous conduit naturellement à l'expression du gap contraint avec éclatement [66]:

$$E_g^{\text{cont}} = E_g^{\text{ncont}} + \Delta E_c^{\text{hy}} - \Delta E_{v,\text{moy}}^{\text{hy}} - \Delta E_{\text{hh}}^{\text{sh}} \quad \text{II-23}$$

Avec E_g^{ncont} gap non contraint avec éclatement qui est égal à :

$$E_g^{\text{ncont}} = E_{C-} - E_{\text{HH}+} \quad \text{II-24}$$

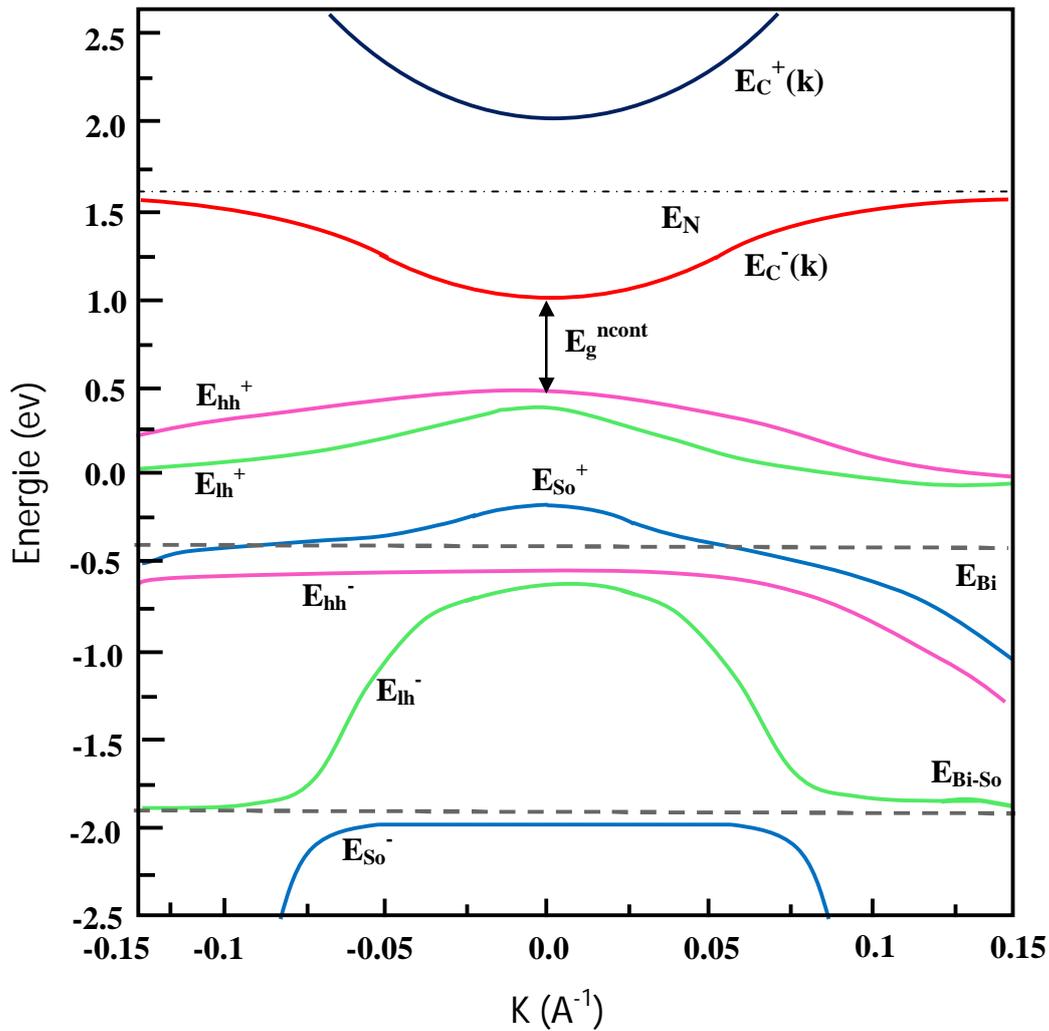


Figure II.18 : la bande interdite de GaAsNBi après l'éclatement en $X=0.04$, $Y=0.1$ [74].

On voit que la détermination du gap contraint avec éclatement nécessite la connaissance du gap E_g non contraint avec éclatement de la couche relaxée, des constantes élastiques C_{ij} de la couche, des potentiels de déformation hydrostatique a_v et a_c ainsi que du potentiel de déformation tétragonale b . ces paramètres sont répertoriés en annexe B pour les composés III-V binaires. [66]

La figure II-19 représente la variation de l'énergie des sous bandes (E_C^+ , E_C^-) en fonction de concentration d'azote et de bismuth, on remarque que plus la concentration d'azote augmente plus les sous bandes de la bande de conduction s'éloigne l'une de l'autre.

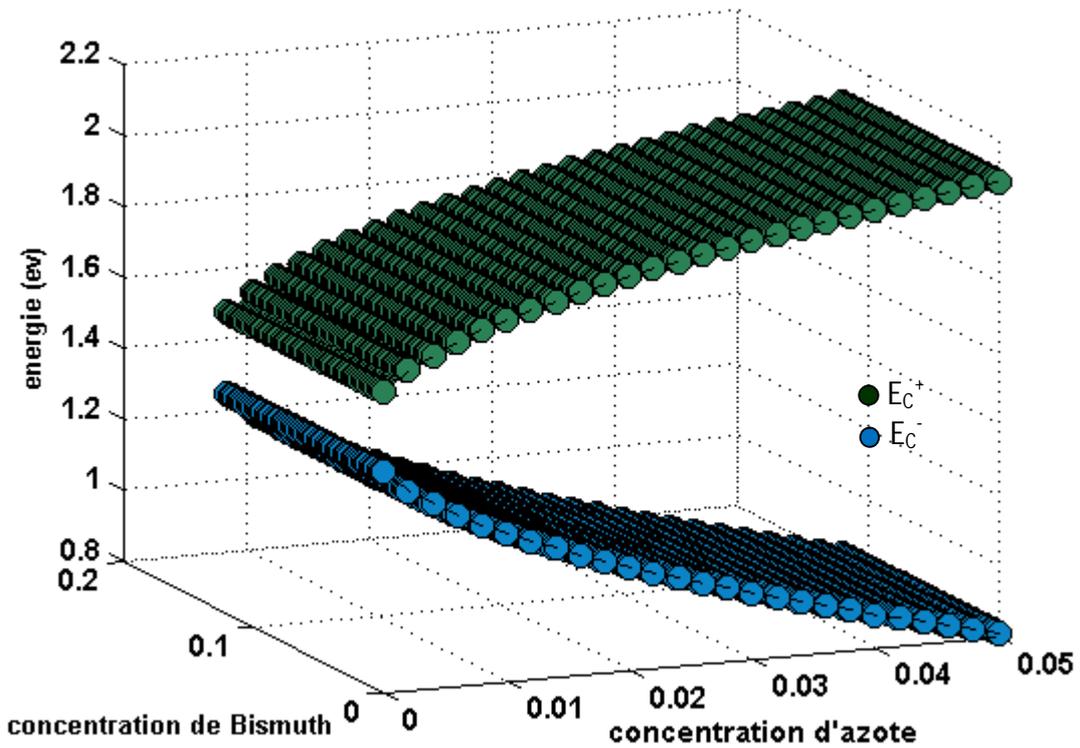


Figure II-19 : variation de l'énergie des sous bandes (E_C^+, E_C^-) en fonction de concentration d'azote et de bismuth de la structure $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$

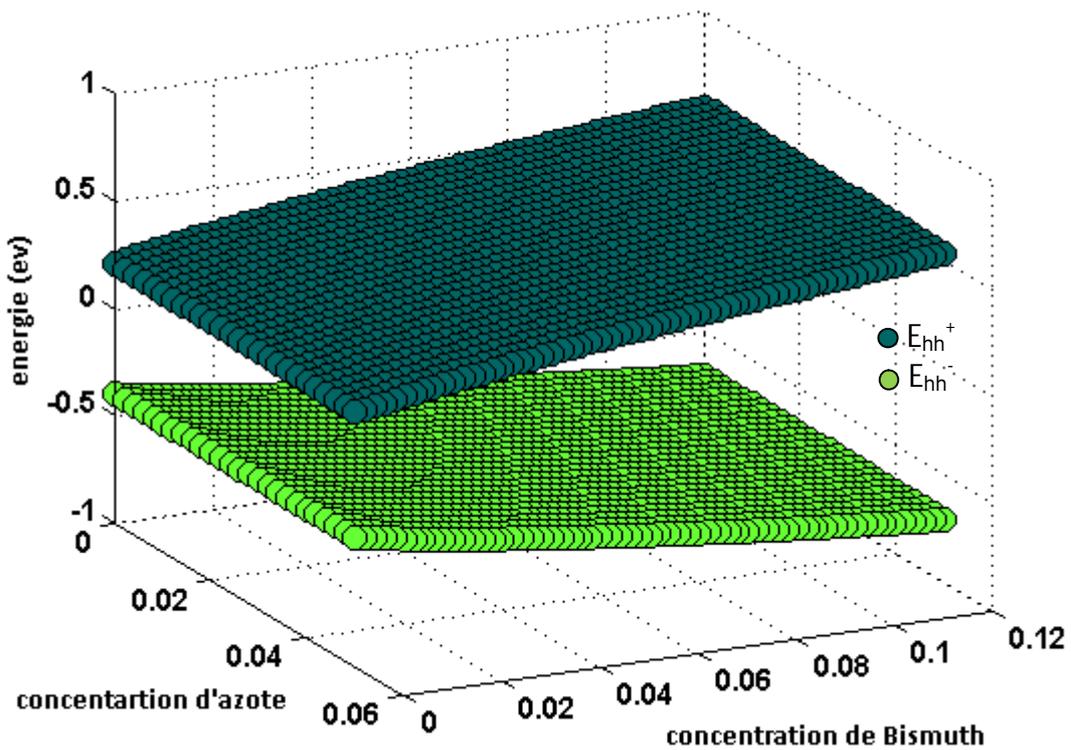


Figure II-20 : variation de l'énergie des sous bandes (E_{hh}^+, E_{hh}^-) en fonction de concentration d'azote et de bismuth de la structure $GaAs_{1-x-y}N_xBi_y$



La figure II-20 représente la variation de l'énergie des sous bandes (E_{hh}^+ , E_{hh}^-) en fonction de la concentration d'azote et de bismuth ; on remarque que plus la concentration de bismuth augmente plus les sous bandes de la bande de valence s'éloignent l'une de l'autre.

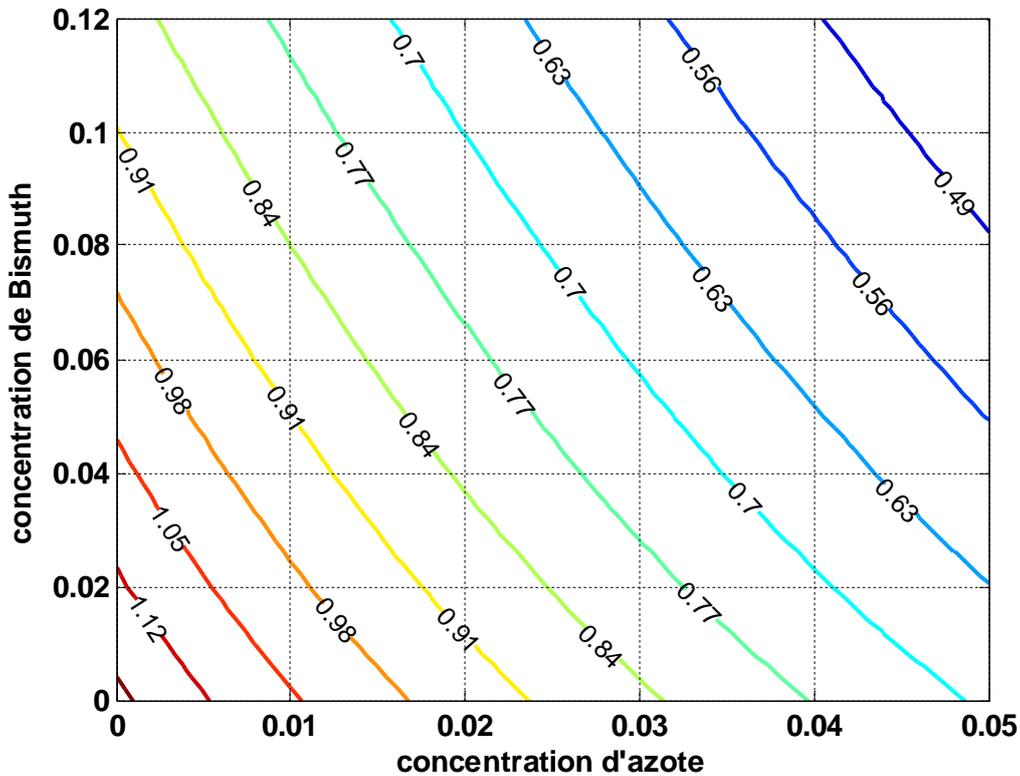


Figure II-21 : Variation de l'énergie du gap non contraint avec éclatement de la structure GaAsNBi en fonction des fractions d'azote et bismuth

Dans les figures II-21 et II-22 nous avons simulé la variation du gap non contraint avec éclatement calculé par l'équation II-24 et gap contraint avec éclatement calculé par l'équation II-23 respectivement. On note que l'énergie de la bande interdite varie de 1.2 ev jusqu'à 0.49 ev pour le gap non contraint avec éclatement et de 1.2 ev jusqu'à 0.2 ev pour le gap contraint avec éclatement c'est-à-dire couvrant le proche et moyen infrarouge pour bismuth jusqu'à 12% et azote jusqu'à 5% , pour une telle gamme la contrainte de GaAsNBi/GaAs est de $\pm 1.5\%$ (figure II-6) . Cette faible contrainte de GaAsNBi/GaAs est due a la compensation de contrainte entre le GaAsN et GaAsBi [67] ; parallèlement sur la figure II-23 nous avons établi une comparaison significative entre le gap contraint et non contraint afin d'accentuer le rôle majeur de la contrainte ajouté a celui de l'azote et bismuth qui ont tendance a diminuer considérablement l'énergie de la bande interdite.

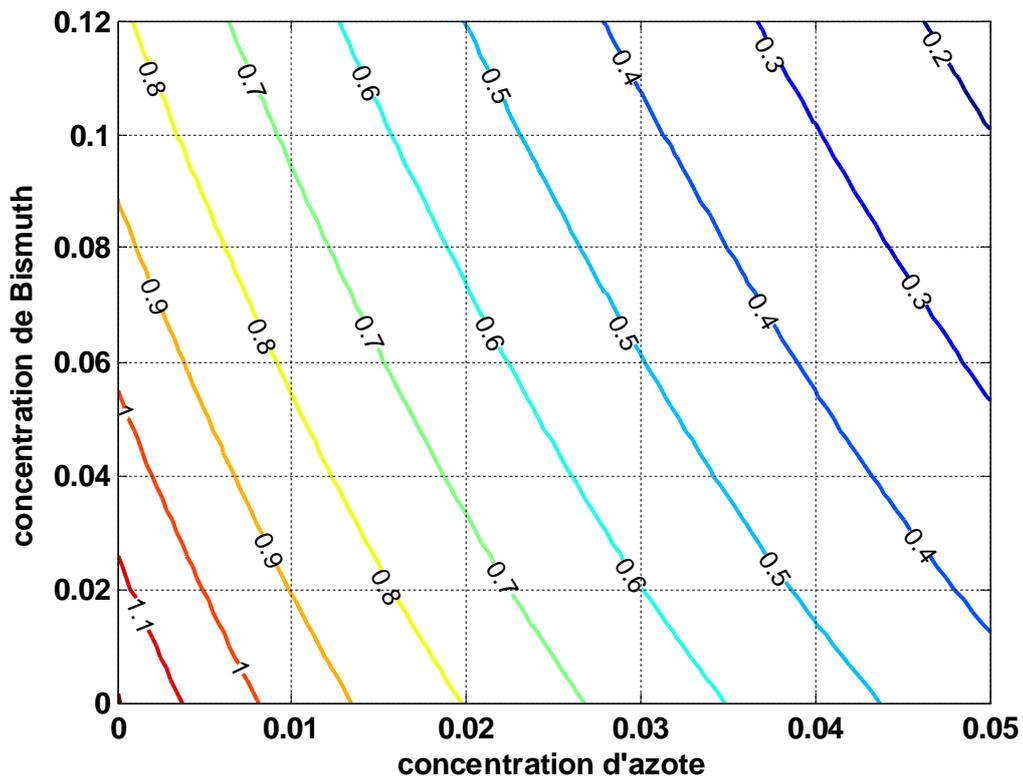


Figure II-22 : Variation de l'énergie de gap contraint avec éclatement de la structure GaAsNBi en fonction des fractions d'azote et bismuth

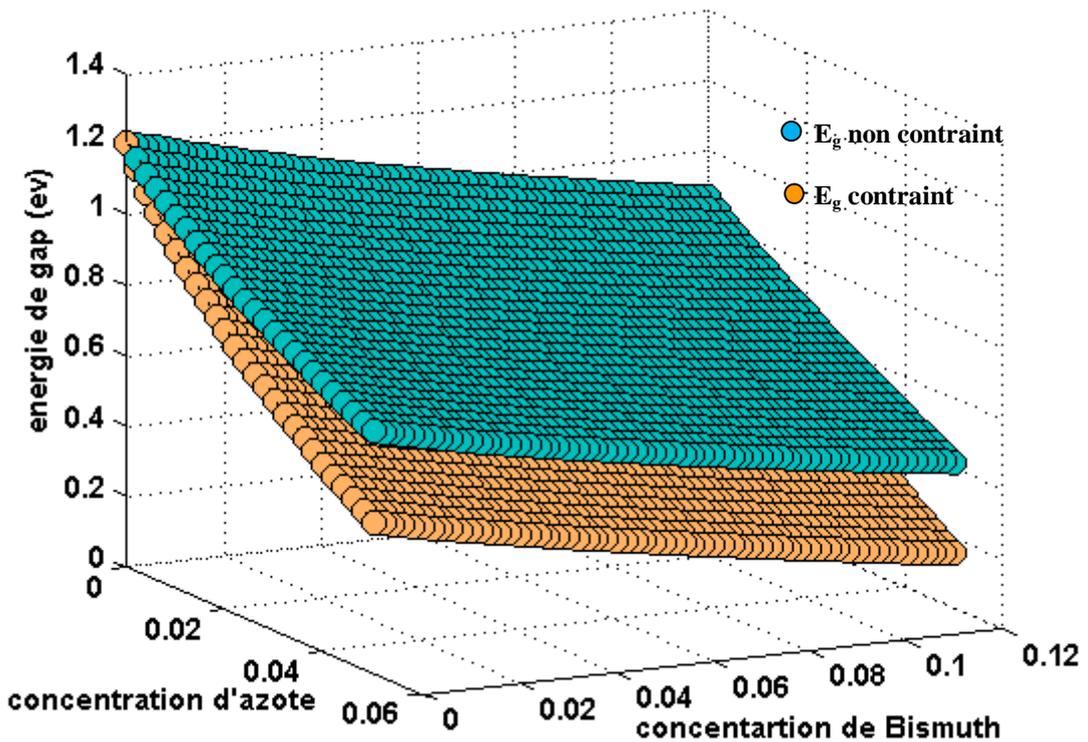


Figure II-23 : comparaison de l'énergie de gap non contraint avec éclatement et gap contraint avec éclatement de la structure GaAsNBi en fonction des fractions d'azote et bismuth

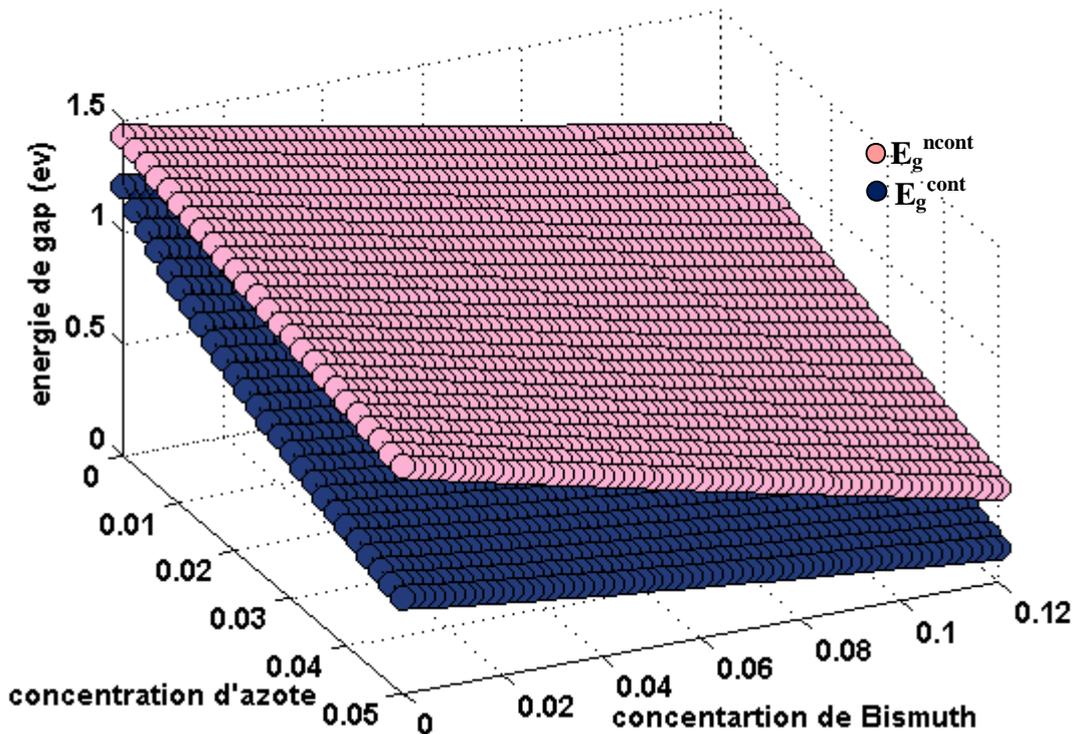


Figure II-24 : comparaison de l'énergie de gap non contraint sans éclatement et gap contraint avec éclatement de la structure GaAsNBi en fonction des fractions d'azote et bismuth

Nous avons établi une comparaison entre le gap non contraint sans éclatement et le gap contraint avec éclatement simulé à partir de l'équation II-22 et II-23 respectivement. Les résultats sont illustrés sur la figure II-24.

On remarque que le gap non contraint sans éclatement varie de 1.42 ev jusqu'à 0.49 ev alors que le gap contraint avec éclatement varie de 1.2 ev jusqu'à 0.2 pour un pourcentage de bismuth qui varie de 0% jusqu'à 12% et l'azote de 0% jusqu'à 5% ce qui confirme que la contrainte et l'effet de bismuth et d'azote ont tendance de réduire l'énergie de la bande interdite.



II.7. propriété optiques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude du coefficient d'absorption d'une manière générale ensuite, nous nous sommes penchées sur la simulation concernant le quaternaire GaAsNBi. Dans un second temps, en utilisant le modèle de Sellmeier pour définir l'indice de réfraction qui a été utile pour aborder le coefficient de réflexion.

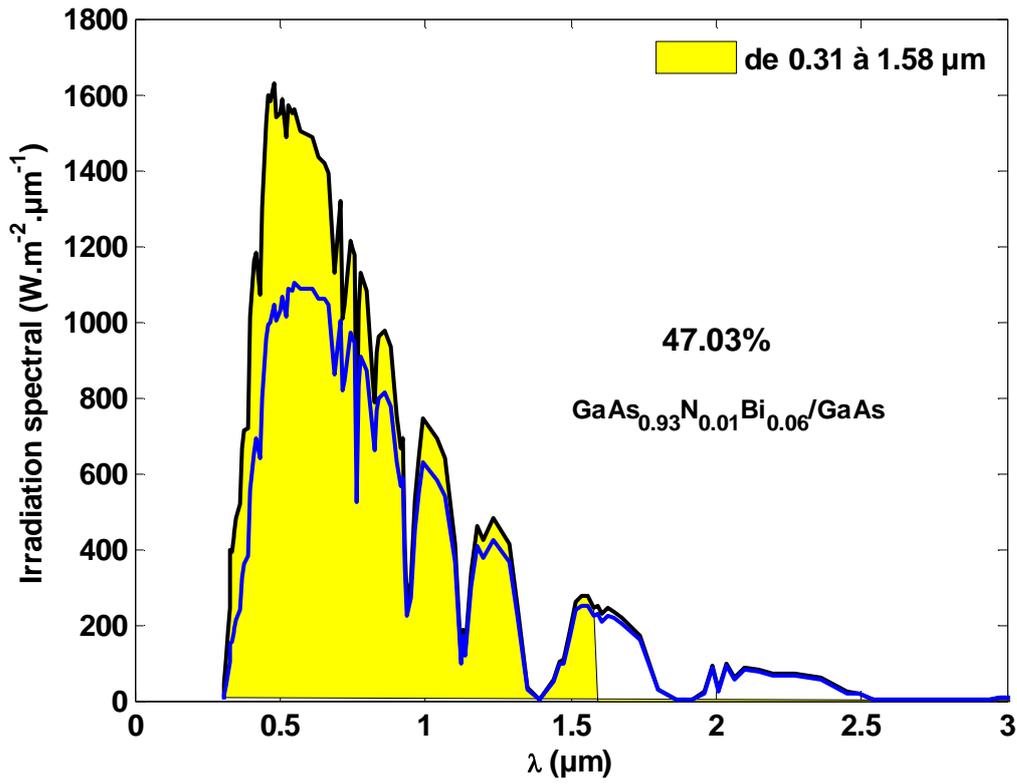
II.7.1 absorption

Seul la lumière absorbée et restituée sous forme d'énergie électrique, le matériau photovoltaïque utilise différemment toutes les longueurs d'ondes du spectre solaire: il se caractérise par sa réponse spectrale, c'est-à-dire l'efficacité avec laquelle il transforme l'énergie d'un rayonnement en énergie électrique. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau.

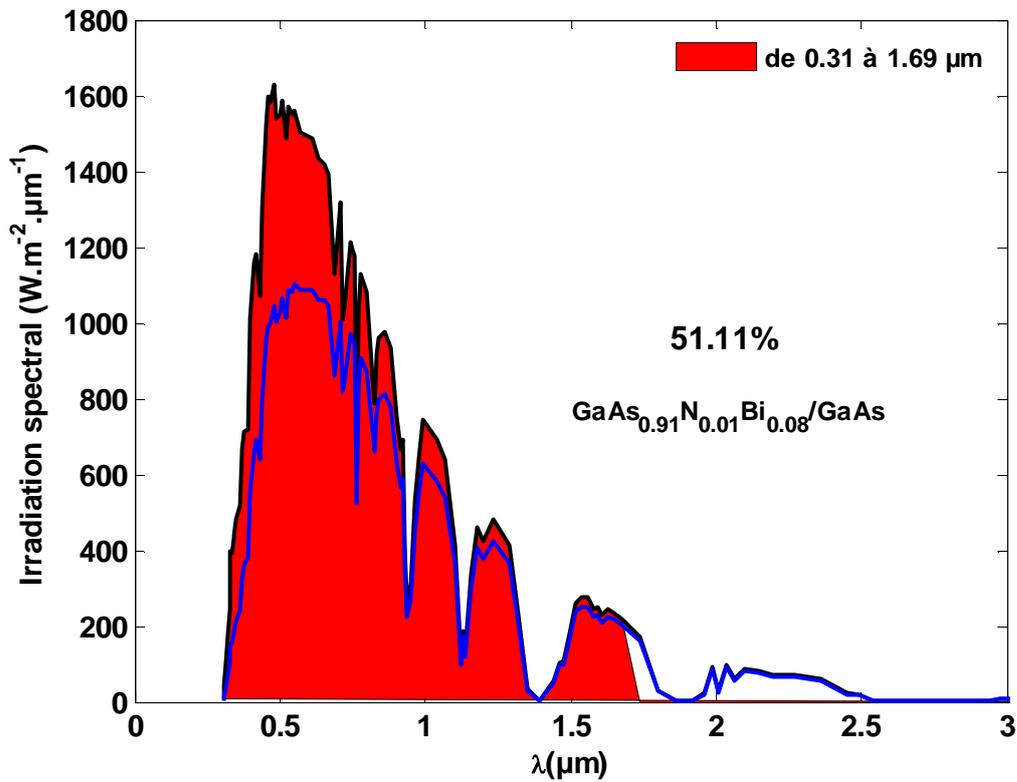
Le coefficient d'absorption détermine la distance dans un matériau à partir de laquelle une longueur d'onde particulière peut pénétrer avant qu'elle soit absorbée. [75]

Nous avons établi sur la figure II-25 Une représentation significative qui accentue le rôle des fractions de composition (x,y) et à travers laquelle nous montrons la bande du spectre solaire exploitée avec l'utilisation de quaternaire (GaAsNBi) cela représente un avantage pour la cellule photovoltaïque, car le nombre de photons pouvant interagir avec elle est supérieur à celui d'une cellule traditionnelle au silicium.

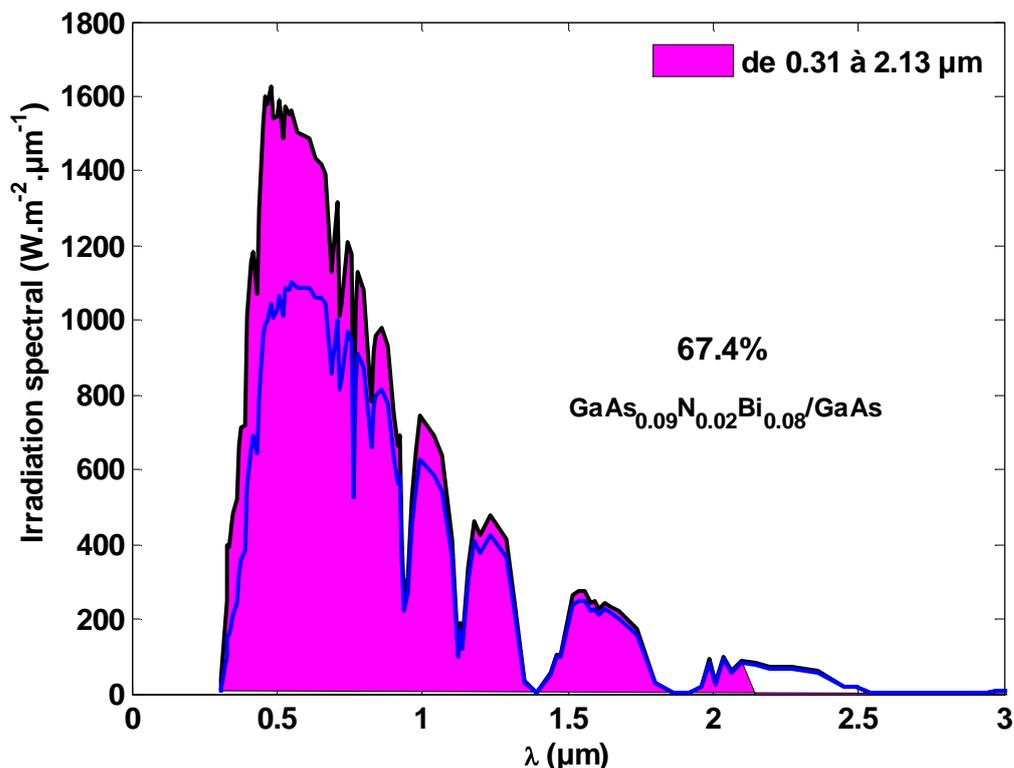
Nous constatons que l'incorporation de bismuth et d'azote permet de diminuer la bande d'énergie à partir de laquelle l'absorption commence, donc la bande du spectre solaire exploitable devient plus large et elle atteint le proche infrarouge pour une concentration de bismuth et d'azote 12% et 2% respectivement.



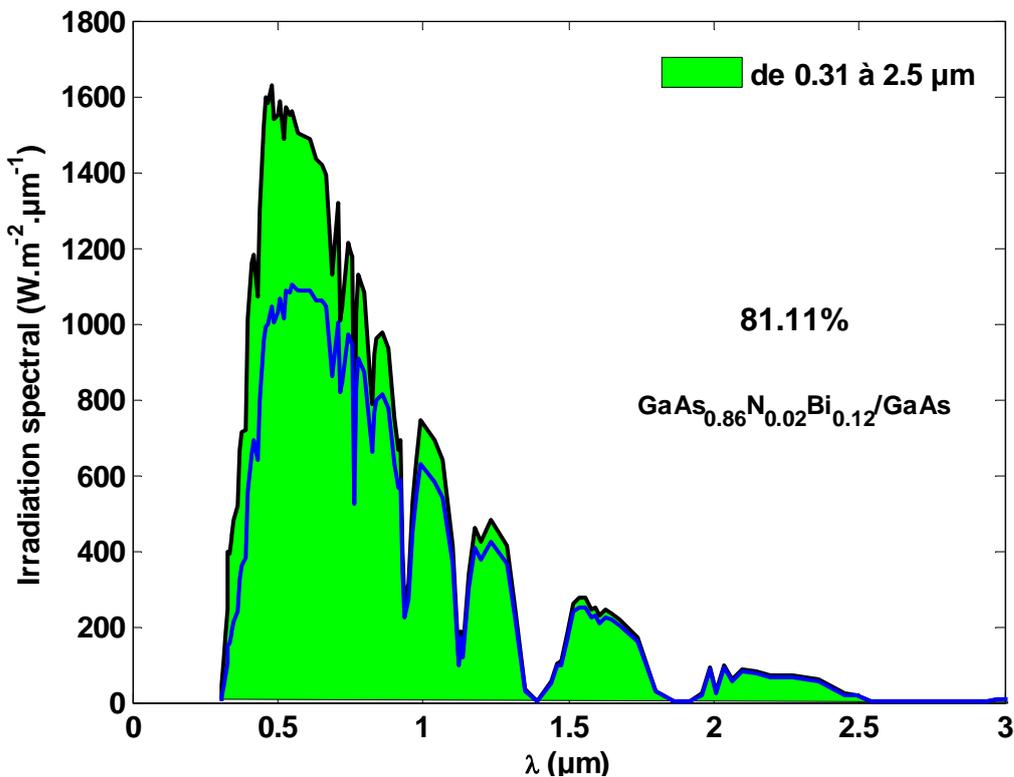
a) $\text{GaAs}_{0.93}\text{N}_{0.01}\text{Bi}_{0.06}$



b) $\text{GaAs}_{0.91}\text{N}_{0.01}\text{Bi}_{0.08}$



c) GaAs_{0.9}N_{0.02}Bi_{0.08}



d) GaAs_{0.86}N_{0.02}Bi_{0.12}

Figure II-25 : variation de la gamme absorbée du spectre solaire en fonction de la longueur d'onde pour la structure GaAs_{1-x-y}N_xBi_y



II.7.1.1 Etude du coefficient d'absorption :

Les électrons dans la bande de valence d'un semi-conducteur peuvent absorber des photons dont l'énergie est plus grande que l'énergie de bande interdite (E_g), puis passer à la bande de conduction. Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$, pour une énergie du photon E supérieure à l'énergie de gap est donné par la relation suivante [44]:

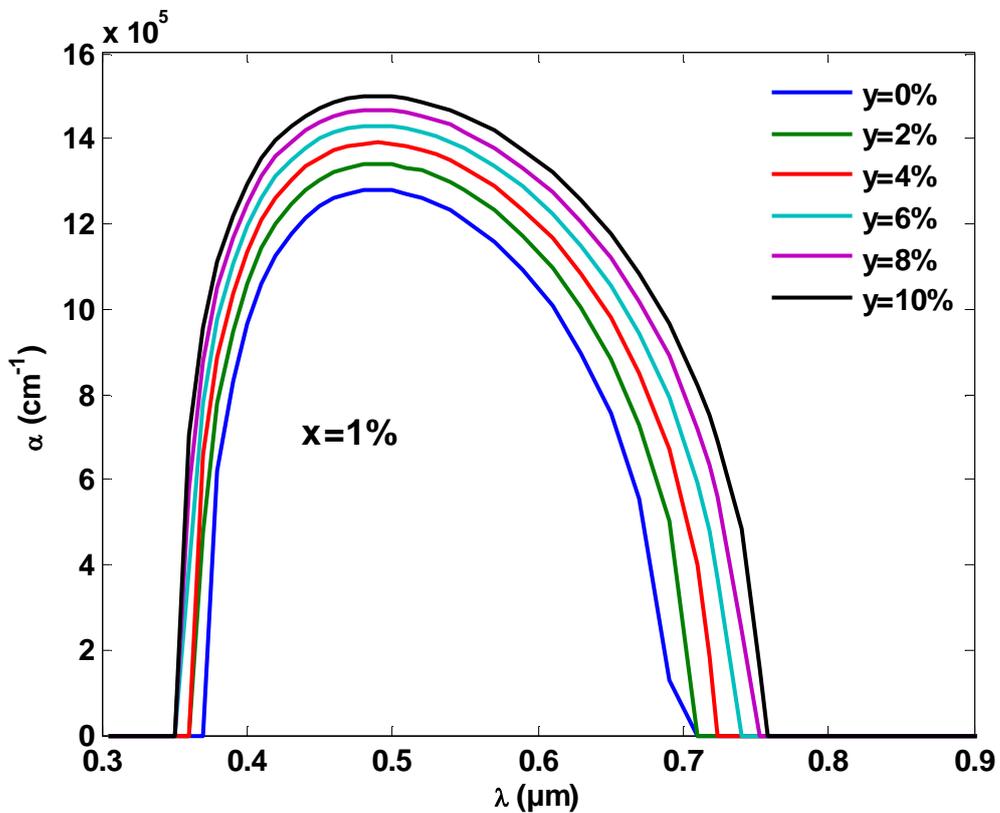
- Pour un semi-conducteur à gap direct :

$$\alpha(E) = \alpha_0 \frac{\sqrt{E-E_g}}{E} \tag{II-25}$$

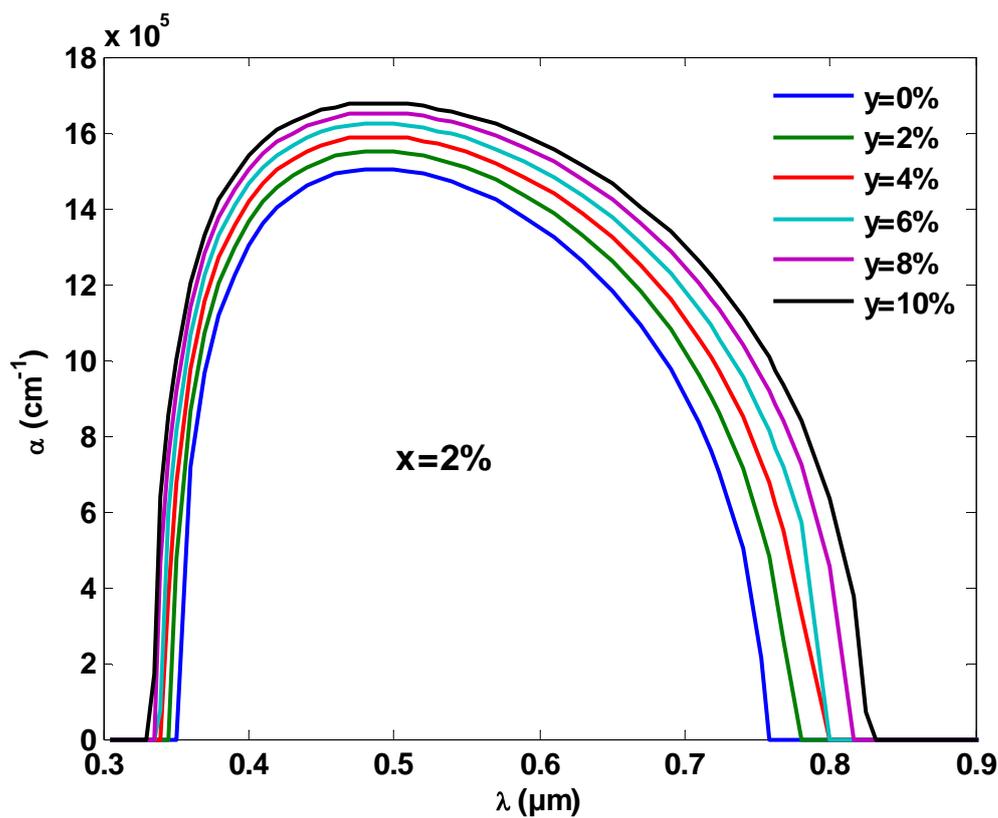
- Pour un semi-conducteur de gap indirect :

$$\alpha(E) = \alpha_0 \left(\frac{E-E_g}{E}\right)^2 \tag{II-26}$$

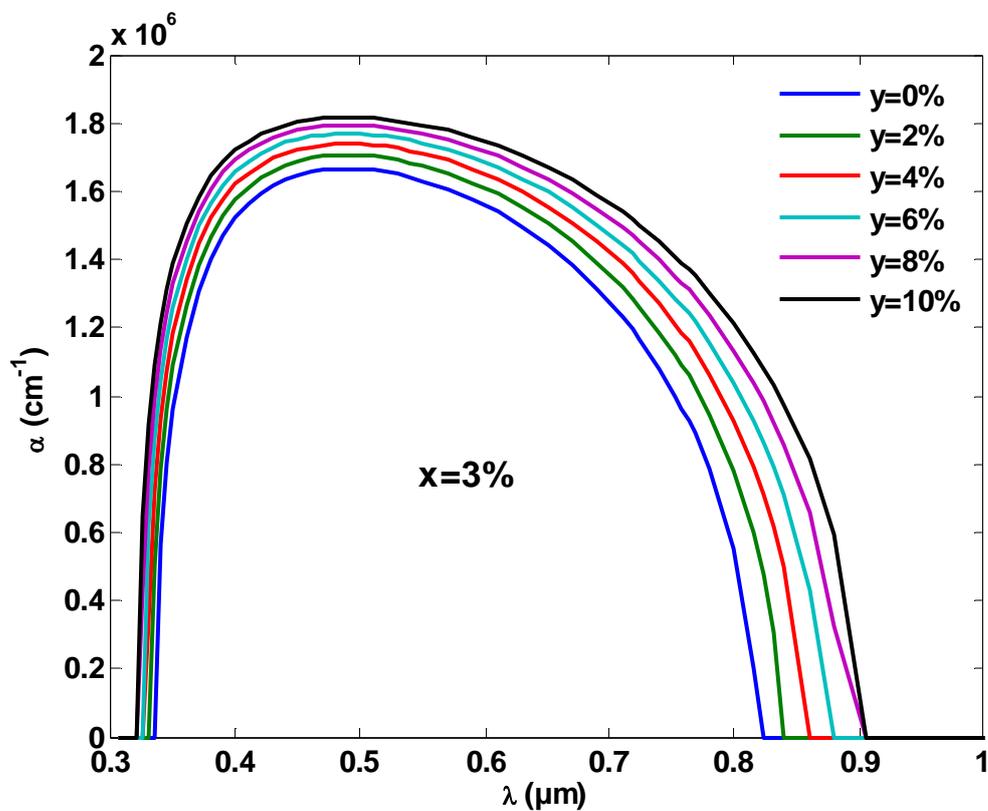
Les valeurs du coefficient d'absorption (α_0) pour différents semi-conducteurs sont données dans l'annexe B.



a) GaAs_{0.99-y}N_{0.01}Bi_y



b) GaAs_{0.98-y}N_{0.02}Bi_y



c) GaAs_{0.97-y}N_{0.03}Bi_y

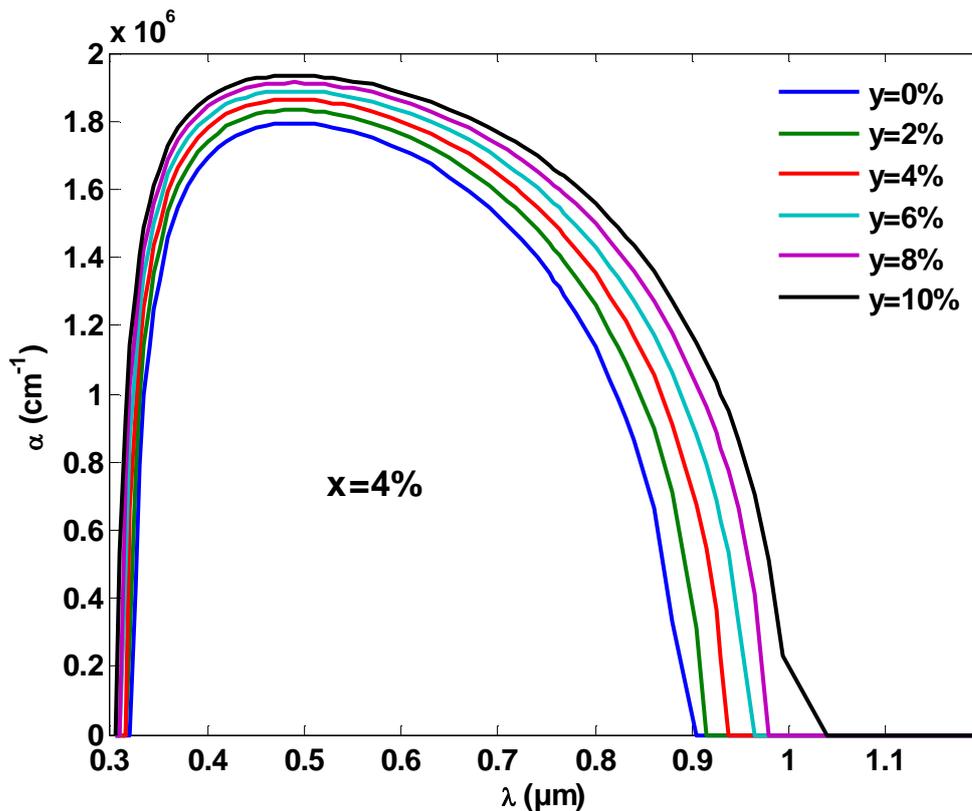
d) $\text{GaAs}_{0.96-y}\text{N}_{0.04}\text{Bi}_y$

Figure II-26 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$

Nous avons également représenté la variation de l'absorption avec la longueur d'onde pour plusieurs fractions de bismuth et d'azote, les résultats sont illustrés sur la figure II-26. Nous constatons que l'absorption croît avec l'augmentation d'azote et bismuth. De plus, pour une longueur d'onde grande l'énergie de photon est trop faible pour qu'il y ait absorption au fur et à mesure que la longueur d'onde décroît l'absorption d'onde augmente. Aux plus faibles longueurs d'onde l'absorption devient très grande il en résulte que l'absorption se fait alors dans une couche très fine près de la surface du semiconducteur ce qui explique que l'absorption varie très vite avec la longueur d'onde.

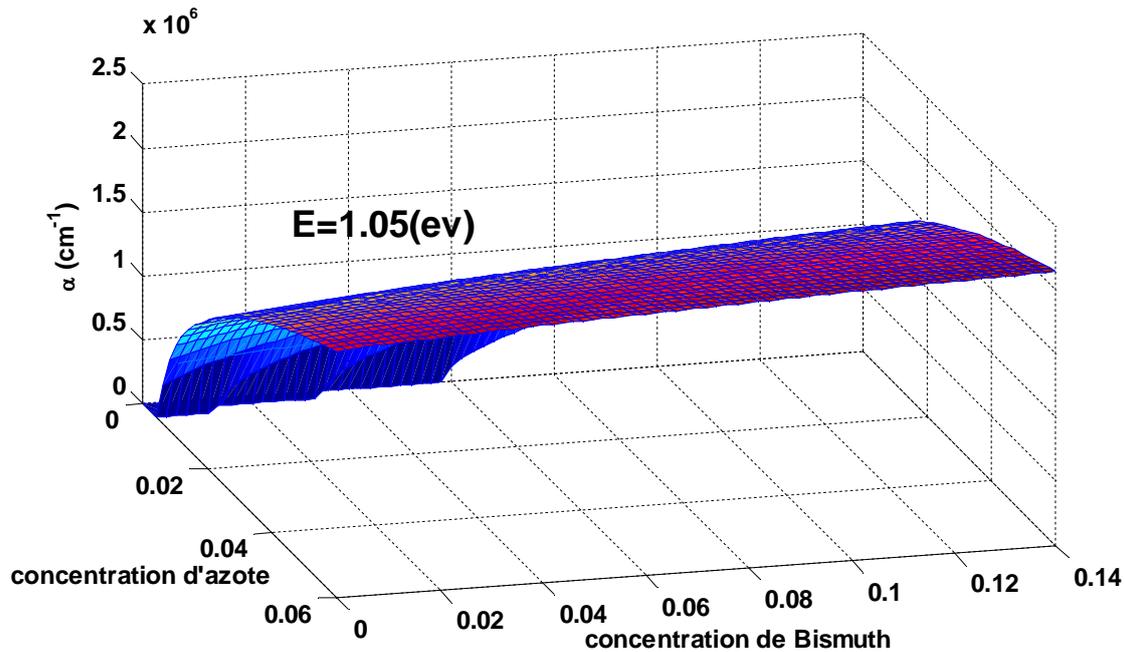


Figure II-27 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de concentration d'azote et de bismuth pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$ avec l'énergie de photon incident $E=1.05$ (ev)

Cette fois-ci nous avons simulé la variation de l'absorption en fonction de la concentration de bismuth et d'azote avec une énergie de photon $E= 1.05$ ev (figure II-27). Nous constatons que pour une énergie de la bande interdite très proche de l'énergie de photon l'absorption est relativement faible puisque seuls les électrons à la limite de la bande valence peuvent interagir avec les photons.

II.7.2 Indice de réfraction :

L'indice de réfraction provient du phénomène de réfraction qui désigne le changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre. la notion d'indice de réfraction à d'abord été introduite empiriquement comme coefficient dans les lois de Snell Descartes.

L'une des raisons pour laquelle nous étudions l'indice de réfraction est de réduire la réflectivité des matériaux et par conséquent, augmenter l'intensité de faisceaux incidents.



Pour les couches minces doivent avoir une épaisseur bien spécifique et un indice de réfraction approprié pour pouvoir jouer le rôle de couches antireflet. [44]

La variation des indices de réfraction des matériaux semi-conducteurs massifs sous le gap a été évaluée selon la formule de Sellmeier [76]:

$$n = \left(\alpha + \frac{\beta\lambda^2}{\lambda^2 - \gamma} \right)^{1/2} \tag{II-27}$$

Avec λ en micromètre et α, β, γ sont les coefficients de Sellmeier.

Les coefficients de Sellmeier des principaux binaires III.V sont donnés dans le tableau en annexe B.

II.7.3 Coefficient de réflexion:

Le calcul de l'indice de réfraction nous permet aussi de calculer la réflexion dans la couche. La réduction de la réflexion de la lumière se fait en jouant sur les indices de réfraction des matériaux traversés, plus la différence des indices de réfractons est élevée plus la surface est réfléchissante.

La réflexion s'exprime par l'équation suivante [44] :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \tag{II-28}$$

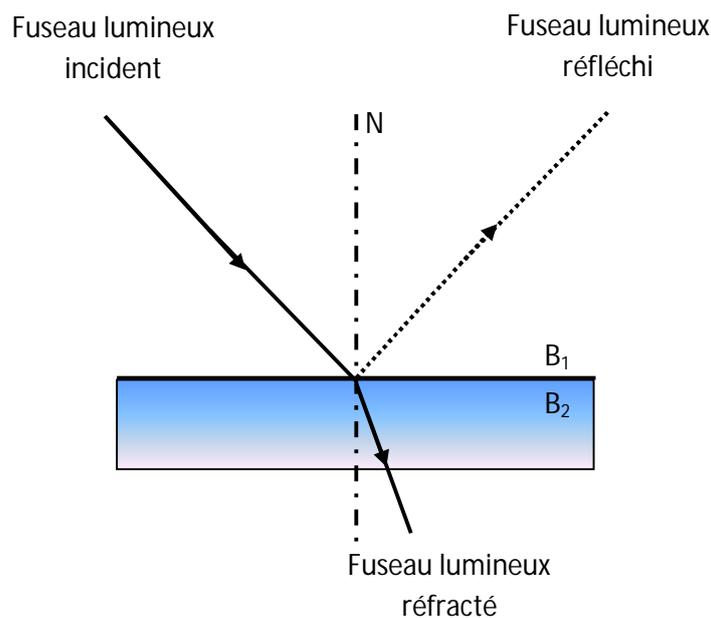


Figure II.28 : Taux de réflexion.



L'un des moyens de réduire ce taux de réflexion est d'intercaler entre la couche mince et l'aire un empilement optique constitué de matériaux à indice de réfraction différent afin de diminuer la différence de fraction entre l'air et la couche mince (figure II-28).

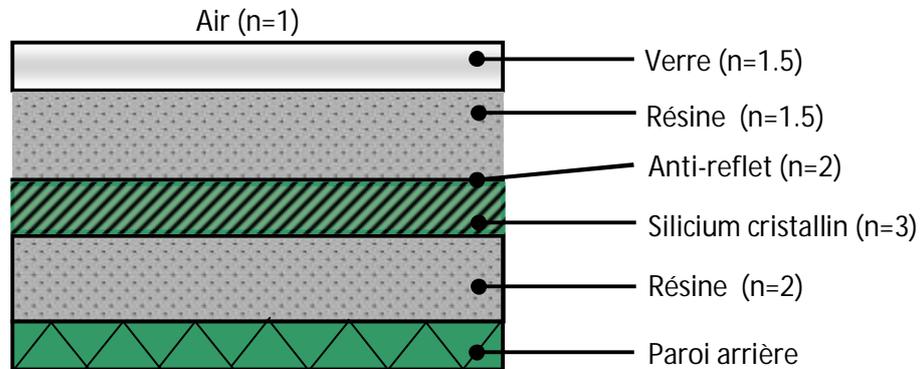


Figure II.29 : Exemple d'un empilement optique d'une cellule cristalline.

L'autre moyen le plus utilisé pour réduire le taux de réflexion est d'ajouter en surface un film antireflet qui diminue le renvoi de rayons lumineux vers l'atmosphère, et donc d'absorbée une plus grande partie de flux lumineux (figure II-29). [44]



II.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés très particulières de GaAsNBi ces propriétés attrayantes sont dues principalement à l'incorporation de l'azote et bismuth qui ont un atome très différent en terme de taille de l'atome d'arsenic auxquelles ils se substituent ce qui a causé une forte diminution de l'énergie de la bande interdite.

La présence d'azote conduit aussi à une réduction du paramètre de maille et à l'augmentation de l'épaisseur critique qui s'explique par la compensation de la contrainte causée par le Bismuth.

Dans le but de décrire les propriétés du quaternaire nous avons utilisé le modèle d'anticroisement de bande ce qui nous a permis d'étudier le gap et de donner son évolution en fonction des paramètres de composition (x,y).

La seconde partie de chapitre est consacrée aux propriétés optiques du GaAsNBi où l'azote et bismuth ont une fois de plus un effet intéressant sur l'absorption cela dit l'introduction de grande quantité d'azote n'est pas sans conséquence puisqu'il dégrade fortement les qualités optiques du matériau et diminue ses performances, tandis que l'incorporation de bismuth augmente la contrainte ce qui peut engendrer une relaxation des couches.

Le chapitre qui va suivre est consacré à l'étude des caractéristiques de la cellule photovoltaïque à base de quaternaire GaAsNBi.



III.1. Introduction :

La simulation numérique est toujours utilisée pour optimiser des cellules solaires, afin de décrire le comportement des composants électroniques. Cette méthode nous permet de confronter les résultats avec l'expérience, de ce fait la simulation numérique est indispensable avant la réalisation.

Ce chapitre est orienté en premier lieu sur l'étude et la simulation de chaque paramètre caractérisant la cellule solaire pour aboutir à la fin à la comparaison du rendement de différentes structures par rapport à celui de notre quaternaire. En dernier lieu, nous aborderons les principaux facteurs limitant le rendement d'une cellule solaire.

III.2. Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque :

La capacité d'une cellule photovoltaïque à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension [77], elle est représentée sur la figure I.13.

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

III.2.1. Efficacité quantique externe :

Elle est définie comme le rapport entre le nombre d'électrons effectivement collectés aux contacts et le nombre de photons atteignant la cellule. [78]

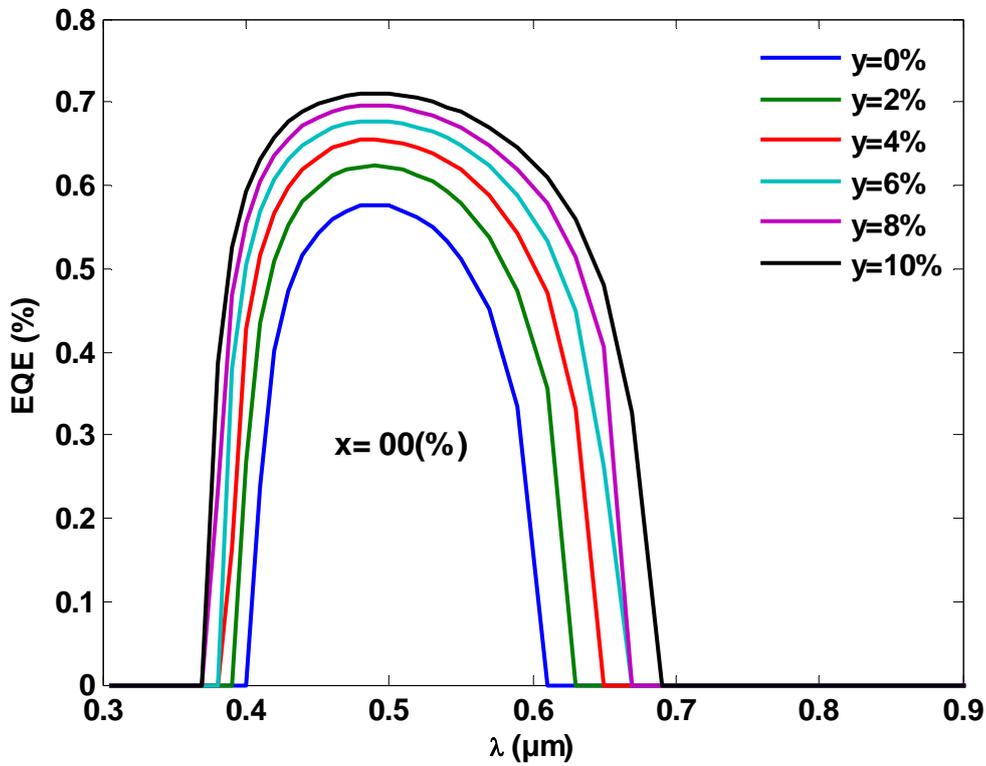
La figure III.1 montre la variation de l'efficacité quantique externe en fonction de la longueur d'onde pour plusieurs concentrations de bismuth et d'azote sous le spectre AMG_{1,5} qui prend en compte les radiations directes et indirectes, pour cette simulation on a utilisé l'équation I.14.

On remarque un accroissement de l'efficacité quantique avec l'augmentation de la concentration d'azote jusqu'à 4% et de bismuth jusqu'à 10%. On obtient des valeurs entre 55% et 85%.

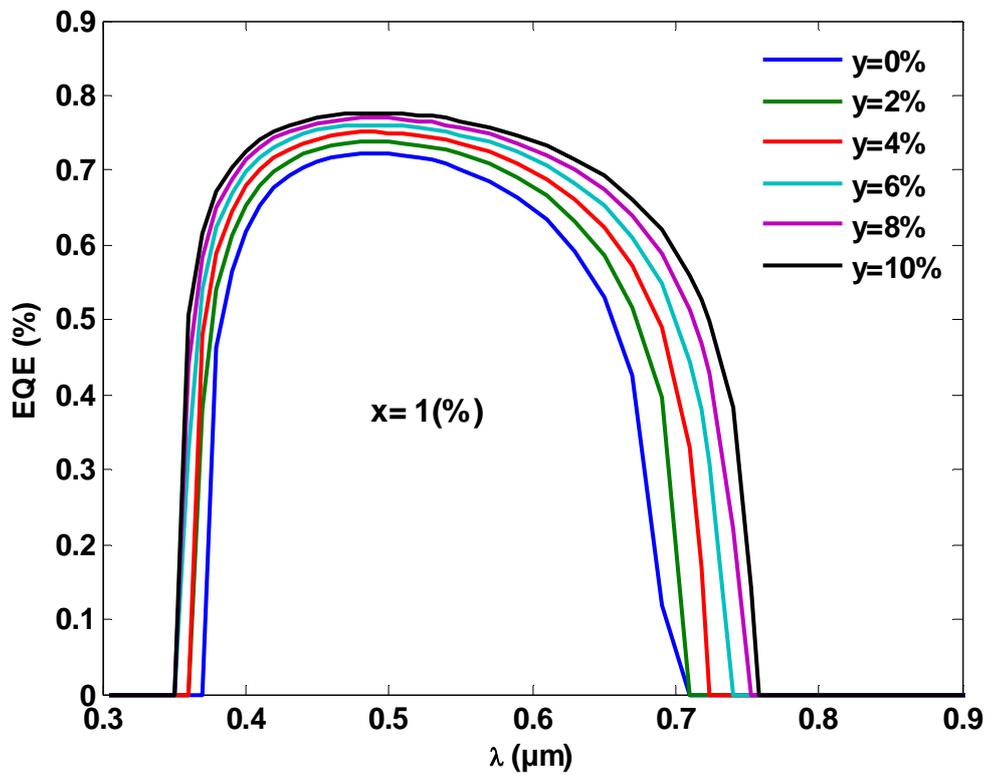
Quand la longueur d'onde est grande l'efficacité quantique est faible au fur et à mesure que la longueur d'onde décroît l'efficacité quantique augmente traduisant l'effet de la variation de l'absorption avec la longueur d'onde (figure II.26). Aux plus faibles longueurs d'onde l'absorption devient très grande il en résulte que l'absorption se fait alors dans une couche très fine près de la surface du semiconducteur. Cette surface est toujours remplie des



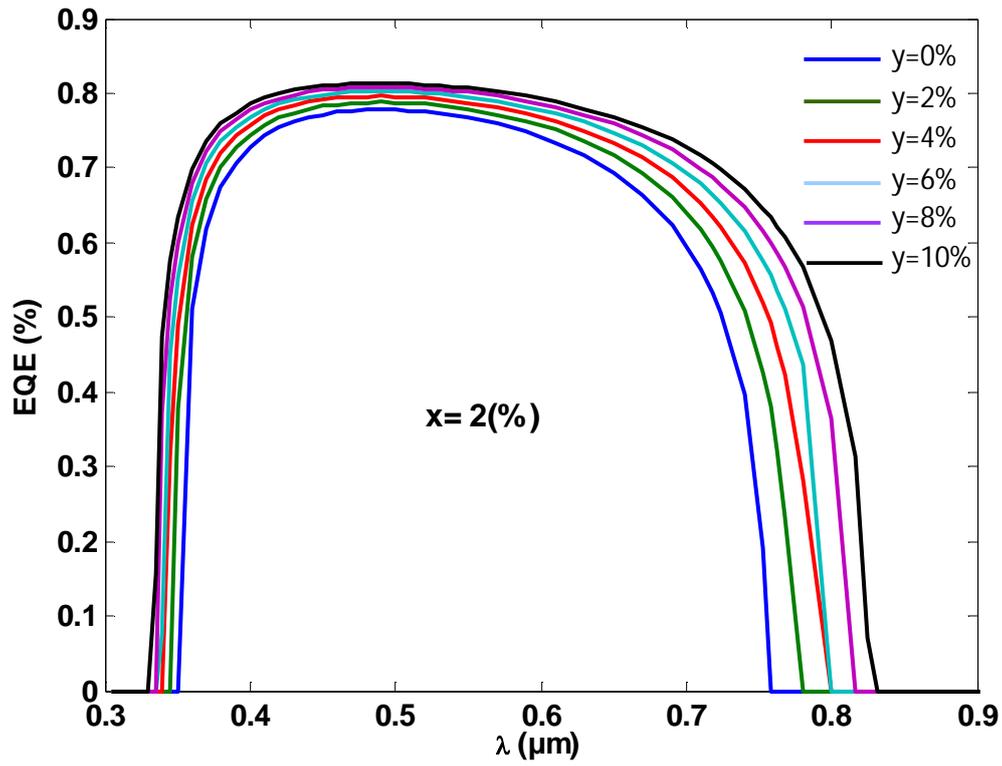
défauts qui agissent comme centres de recombinaison pour les paires électron-trou. Les porteurs ne peuvent être récupérés disparaissant par recombinaison. Ce mécanisme explique la diminution de l'efficacité quantique aux faibles longueurs d'onde.



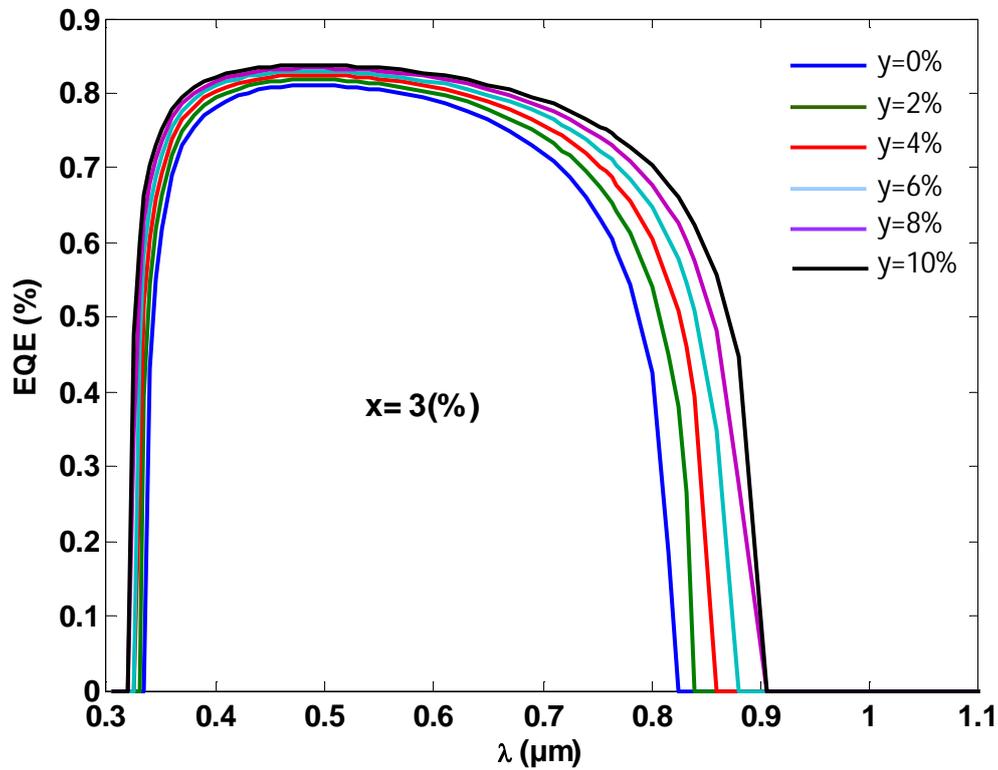
a) GaAs_{1-y}Bi_y



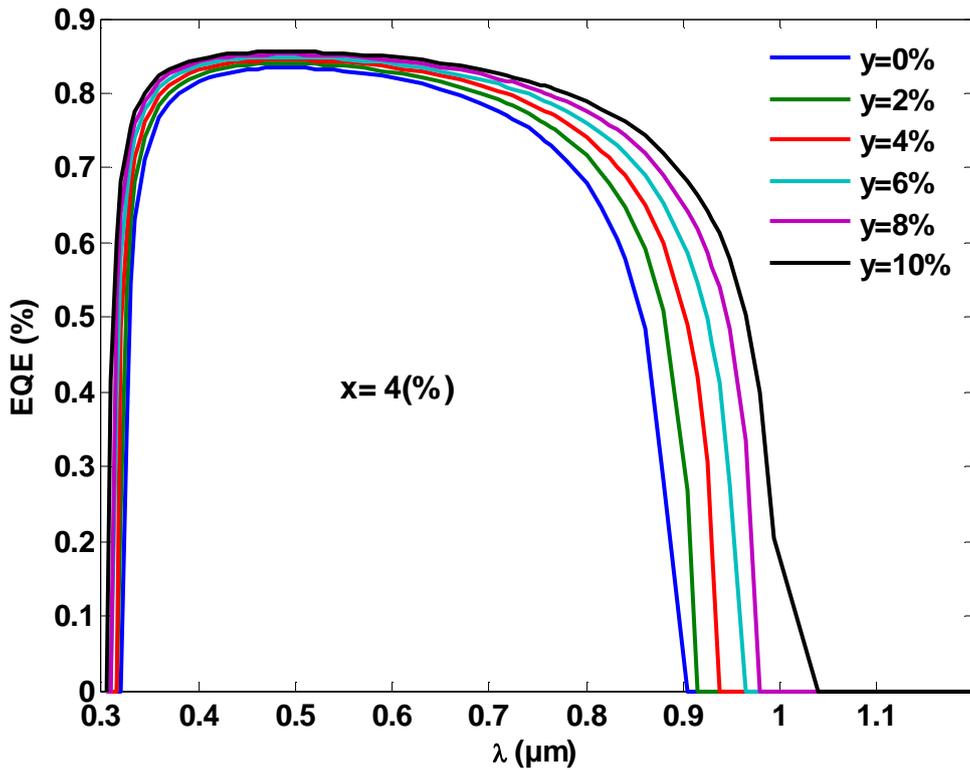
b) GaAs_{0.99-y}N_{0.01}Bi_y



c) $\text{GaAs}_{0.98-y}\text{N}_{0.02}\text{Bi}_y$



d) $\text{GaAs}_{0.97-y}\text{N}_{0.03}\text{Bi}_y$



e) $\text{GaAs}_{0.96-y}\text{N}_{0.04}\text{Bi}_y$

Figure III-1 : Variation de l'efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$

III.2.2. Tension de circuit ouvert V_{CO} :

Elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairnement sans circuit de charge ; elle dépend essentiellement du type de la cellule solaire (jonction PN, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts. De plus, elle dépend de l'éclairnement de la cellule [79].

$$V_{CO} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \tag{III.1}$$

Avec :

n : facteur d'idéalité

J_{ph} : densité de photon courant (mA.m^{-2})

J_0 : densité de saturation (mA.m^{-2})

q : Charge élémentaire (C)

k : constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

T : température (K)

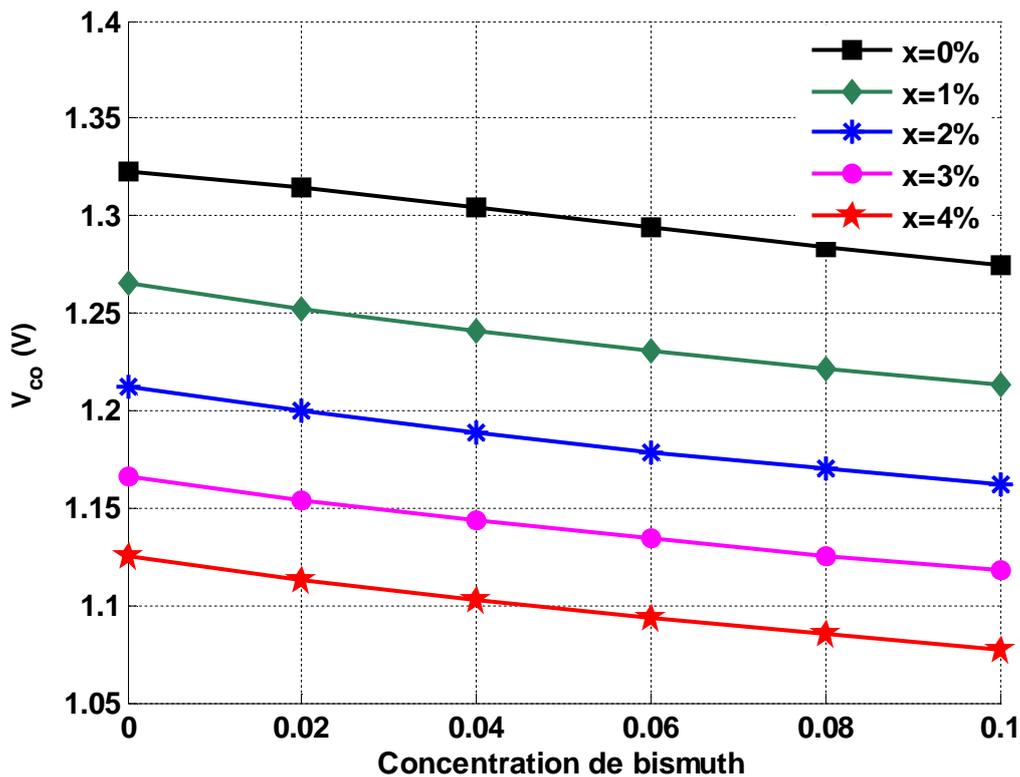


Figure III.2 : variation de la tension du circuit ouvert en fonction de la concentration de bismuth et d'azote pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$

Sur la figure III.2 est indiquée la variation de tension du circuit ouvert en fonction de la concentration de bismuth et d'azote. On remarque que la tension du circuit ouvert (V_{CO}) décroît avec l'augmentation de la concentration de bismuth et d'azote.

III.2.3.courant de court circuit I_{CC} :

C'est le courant débité par la cellule quand la tension à ses bornes est nulle (en pratique, ce courant est très proche du photocourant I_{ph}). Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température [80].

La figure III.3 représente la variation du photocourant calculé par l'équation I.8 en fonction de concentration de bismuth et d'azote. On remarque que l'incorporation de bismuth et d'azote engendre une augmentation du courant de court circuit.

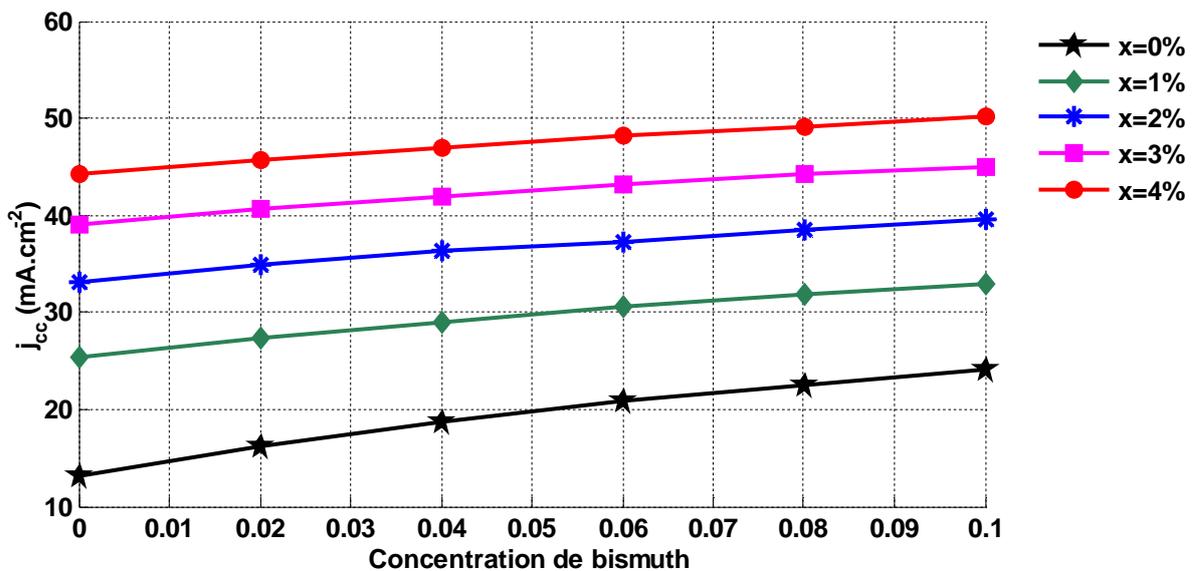


Figure III.3 : variation de la densité de courant de court circuit en fonction de la concentration de bismuth et d'azote pour la structure GaAs_{1-x-y}N_xBi_y/GaAs

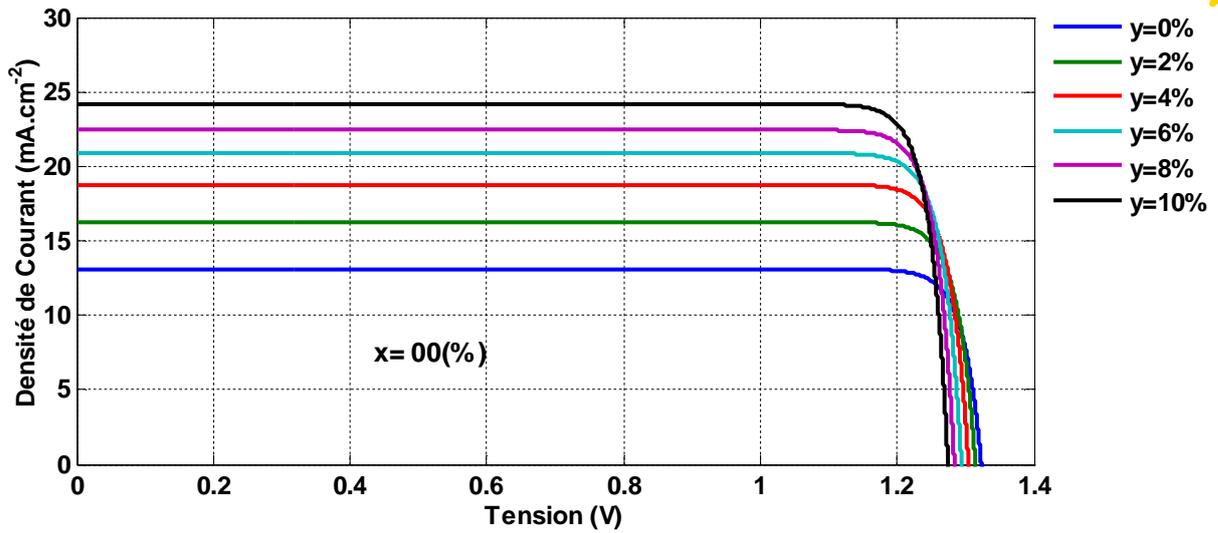
III.2.4.caractéristique courant tension :

La figure III.4 illustre l'évolution du courant en fonction de la tension pour différentes fractions d'azote et de bismuth. Nous remarquons que pour les Cinque figures la tendance générale est la suivante :

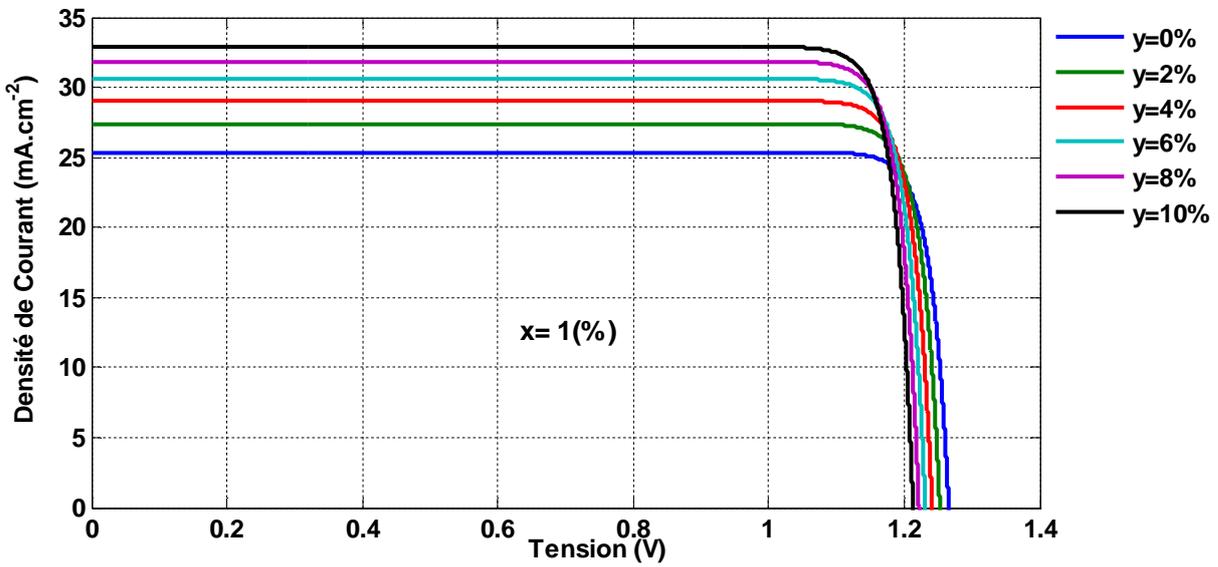
L'incorporation de bismuth et d'azote engendre :

- Une augmentation du courant de la cellule
- Une diminution de la tension aux bornes de la cellule

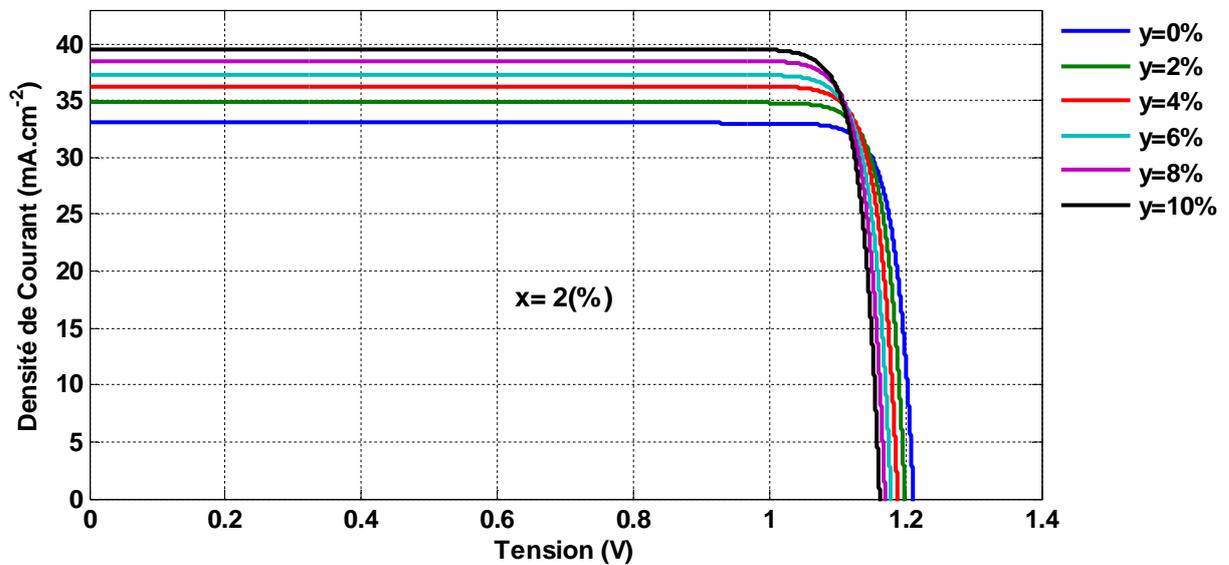
D'après la figure III.4, si on augmente la concentration de bismuth de 0% à 10% et on fixe la concentration d'azote à 4% le courant photocourant augmente de 11.76% on revanche la tension de circuit ouvert diminue de 4.26% et de même pour une concentration de bismuth de 10% et une concentration d'azote qui varie de 0% à 4% le courant photocourant augmente de 50.77% alors que la tension de circuit ouvert diminue de 15.46%.



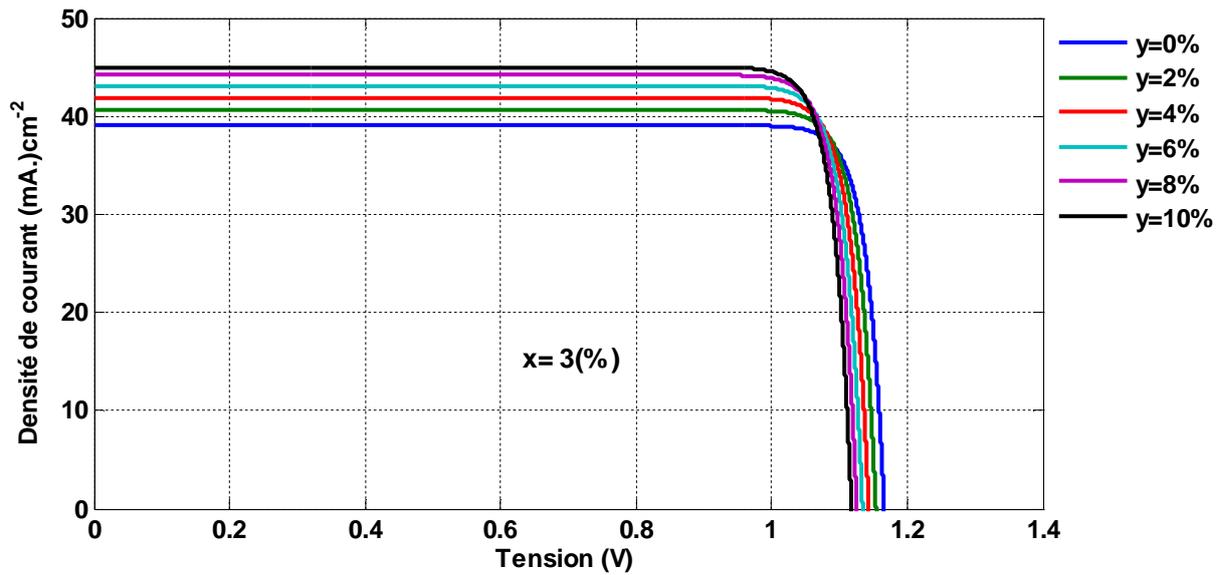
a) $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$



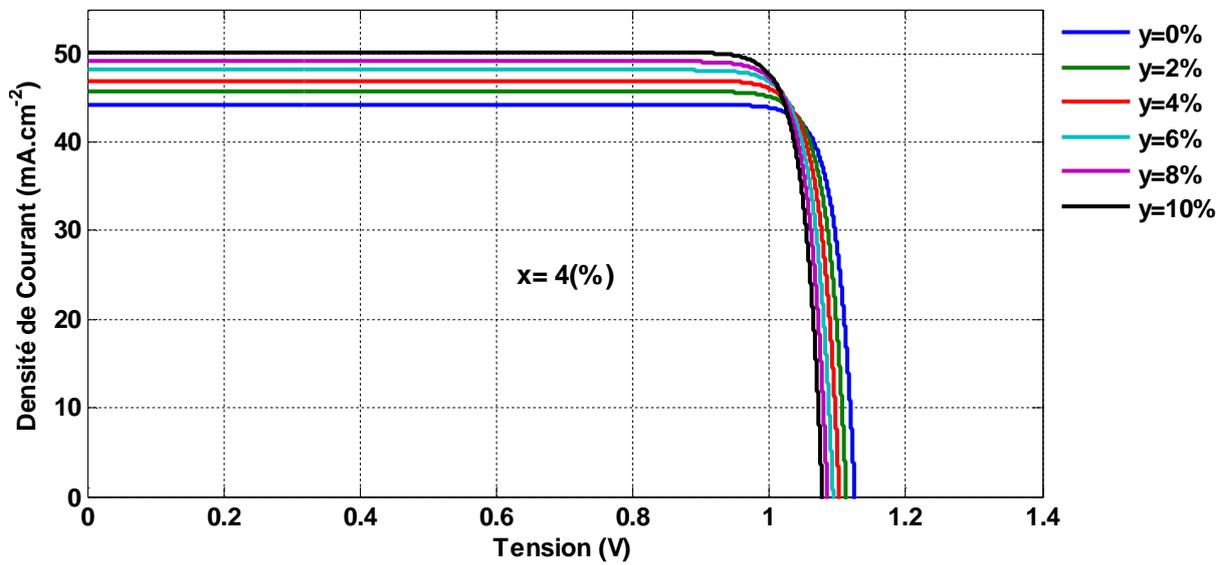
b) $\text{GaAs}_{0.99-y}\text{N}_{0.01}\text{Bi}_y$



c) $\text{GaAs}_{0.98-y}\text{N}_{0.02}\text{Bi}_y$



d) $\text{GaAs}_{0.97-y}\text{N}_{0.03}\text{Bi}_y$



e) $\text{GaAs}_{0.96-y}\text{N}_{0.04}\text{Bi}_y$

Figure III.4 : représentation de la caractéristique $I=f(V)$ pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$



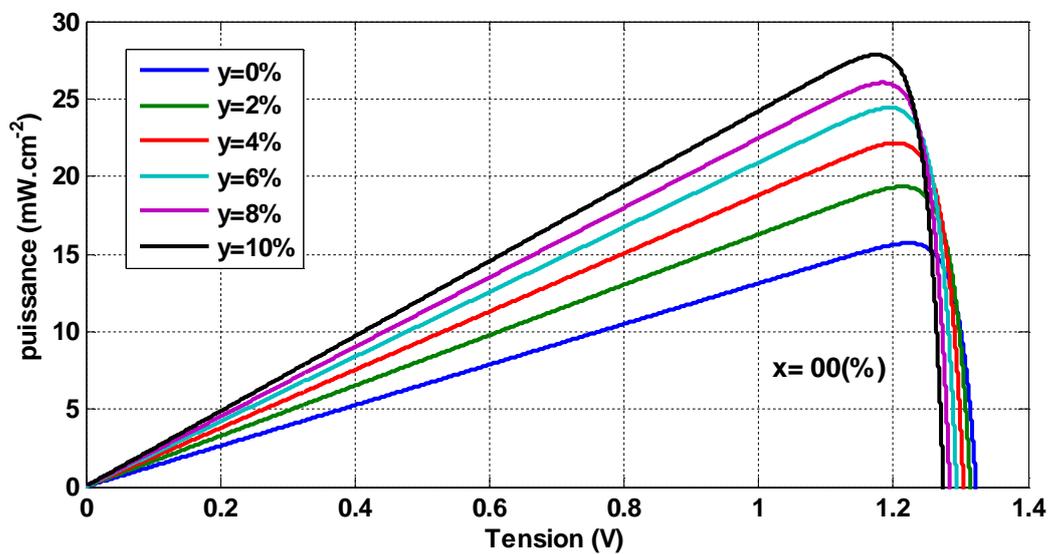
III.2.5. Puissance électrique p :

Dans des conditions fixes et ambiantes de fonctionnement (éclairage, température, vitesse de circulation de l'air ambiant, etc.), la puissance électrique P disponible aux bornes d'une cellule solaire est donnée par la relation suivante :

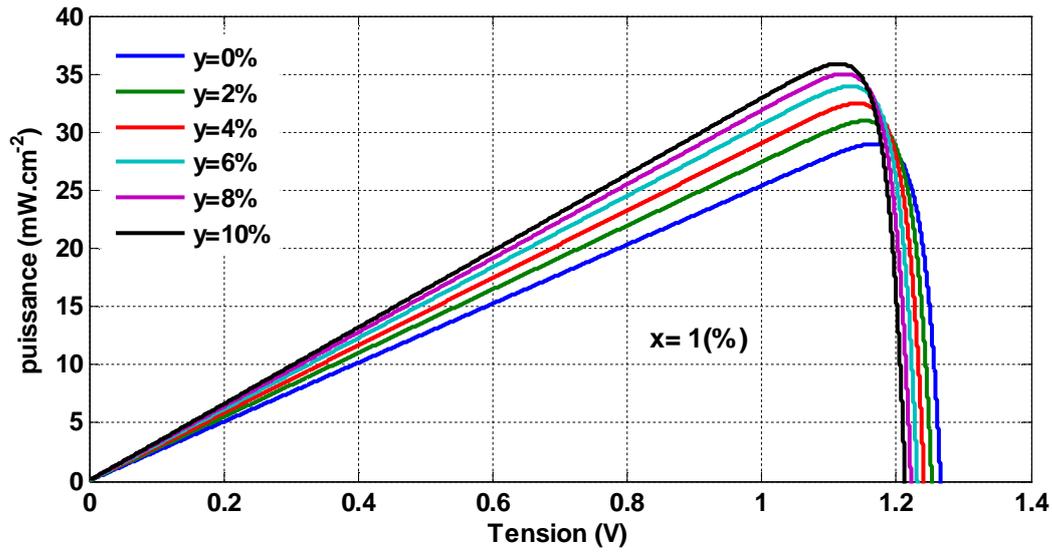
$$P = V * I$$

III.2

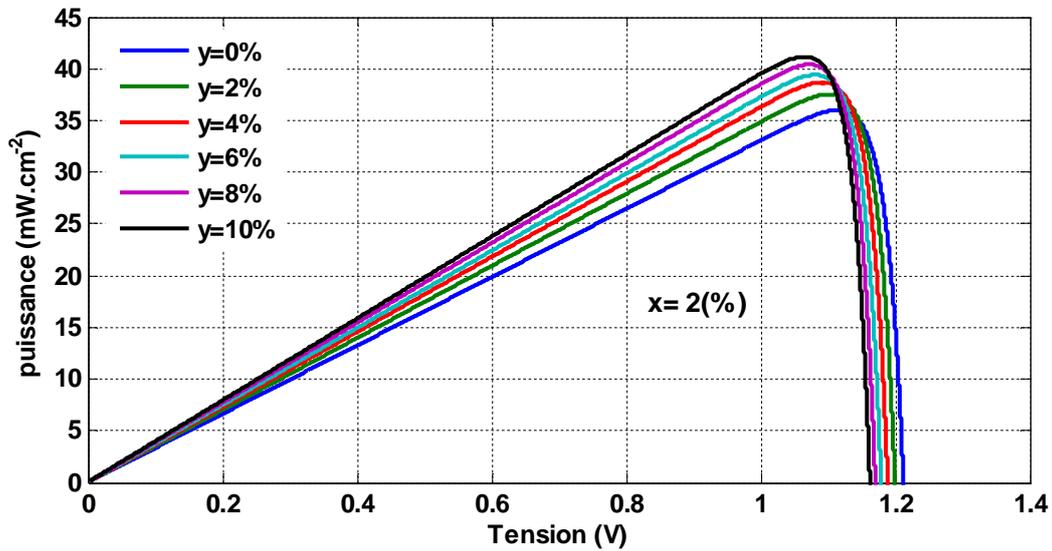
Sur la figure III.5, nous avons tracé l'évolution de la puissance en fonction de la tension aux bornes de la cellule solaire pour différentes concentrations de bismuth et d'azote



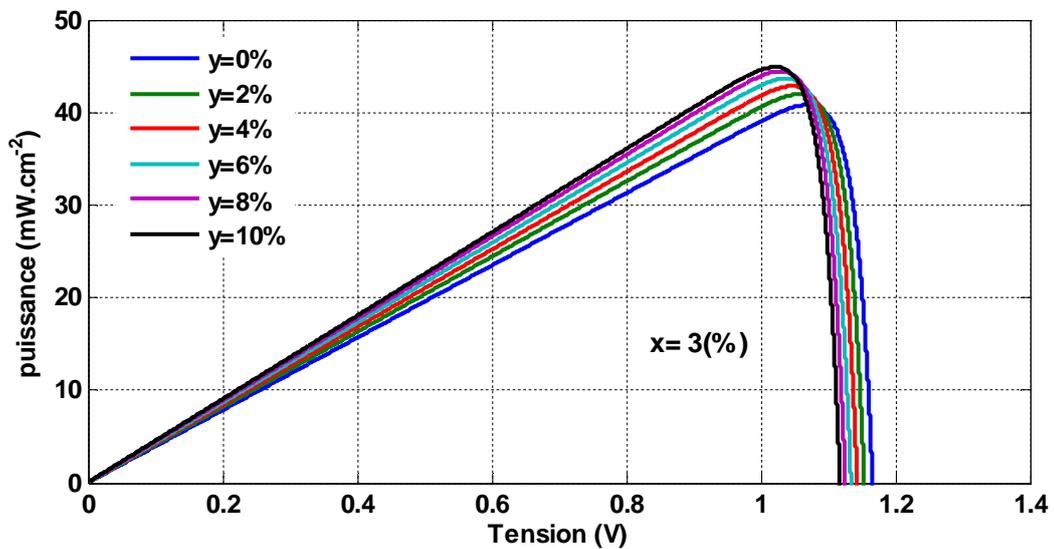
a) GaAs_{1-y}Bi_y



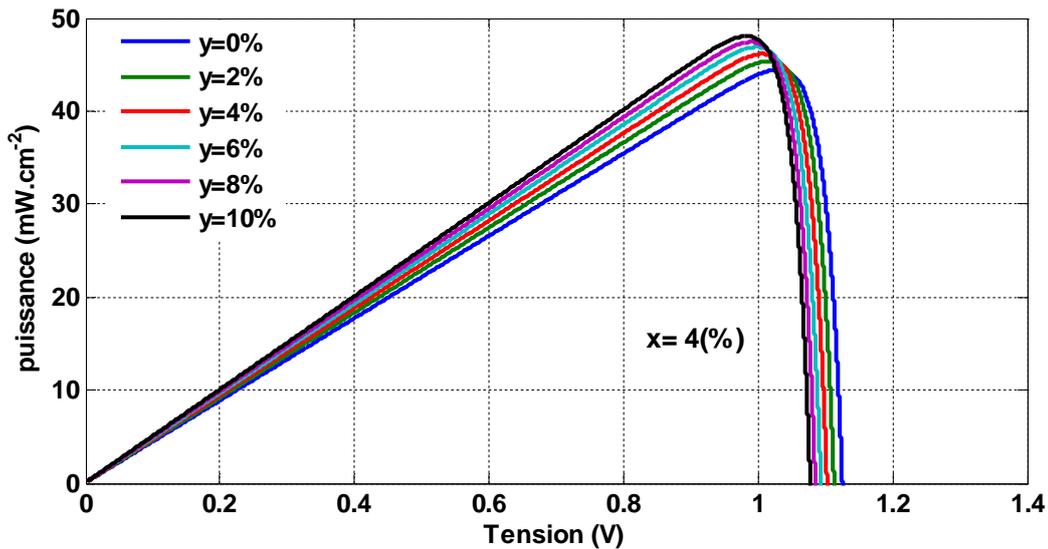
b) $\text{GaAs}_{0.99-y}\text{N}_{0.01}\text{Bi}_y$



c) $\text{GaAs}_{0.98-y}\text{N}_{0.02}\text{Bi}_y$



d) $\text{GaAs}_{0.97-y}\text{N}_{0.03}\text{Bi}_y$



e) $\text{GaAs}_{0.96-y}\text{N}_{0.04}\text{Bi}_y$

Figure III-5 : Variation de la puissance en fonction de la tension pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$

D’après l’analyse des 5 figures (III.5.a, III.5.b, III.5.c, III.5.d, III.5.e) nous constatons que :

Pour la figure (III.5.a) si on augmente la concentration de bismuth le maximum de la puissance augmente par exemple : si on varie la concentration de bismuth de 0% à 10% avec une composition d’azote de 0% la puissance maximal augmente de 43.52%. Cependant, avec la même variation de bismuth et une composition d’azote de 1% la puissance maximal augmente de 19.25% (figure III.5.b), et plus la concentration d’azote augmente plus le pourcentage d’augmentation de la puissance maximale diminue, et atteint 7.3% pour une composition d’azote de 4% (figure III.5.e).

La puissance maximale délivrée par la cellule est de l’ordre de quelques milliwatts, par conséquent, afin de produire plus de puissance, plusieurs cellules identiques (de type $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y$) sont assemblées pour former un module solaire (panneau photovoltaïque).

Afin de confirmer les résultats précédents, concernant la puissance, nous avons tracé sur la figure III.6 la variation de la puissance maximale en fonction de bismuth pour différentes compositions d’azote

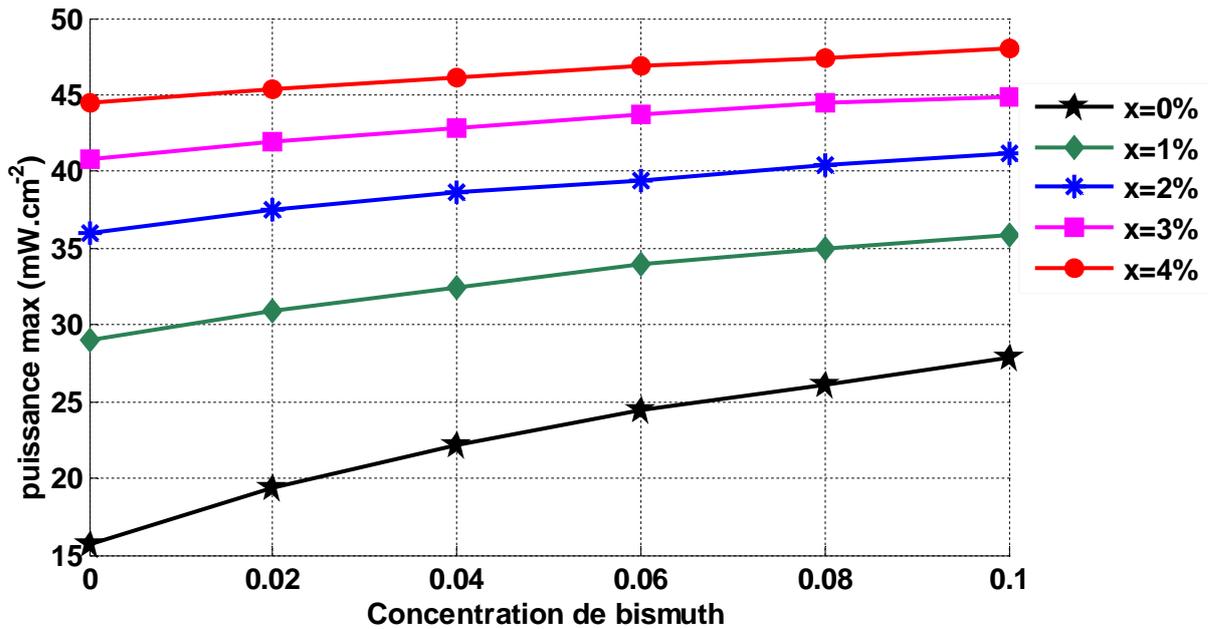


Figure III.6 : Représentation de la puissance maximale d'une cellule solaire pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$

III.2.6. Facteur de forme FF :

Il est appelé aussi le facteur de remplissage, il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension.

Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela trahit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut pas être supérieur à 0.89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension. [49]

Dans notre cas, il dépend également des fractions de composition (x et y) du quaternaire.

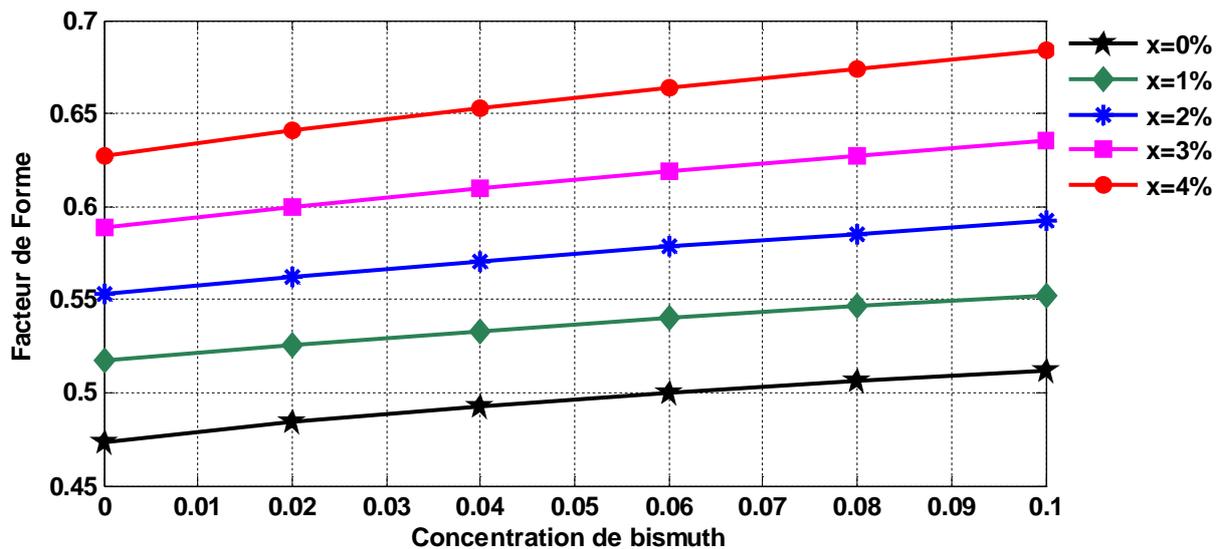


Figure III-7 : Variation de facteur de forme en fonction de la concentration de bismuth et d'azote pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$

Le facteur de forme augmente avec l'accroissement des fractions de bismuth et d'azote par exemple pour la figure III.7 si on augmente la concentration de bismuth de 0% à 10% avec une composition d'azote de 4% le facteur de forme augmente de 8.82% on revanche si on augmente la concentration d'azote de 0% à 4% avec 10% de bismuth le facteur de forme augmente de 25%.

III.2.7. Rendement de conversion η :

Le dernier et le plus important paramètre caractérisant la cellule photovoltaïque est le rendement η . Il représente le rendement énergétique externe de conversion de puissance c'est-à-dire le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente.

Dans les conditions de référence STC (Standard Test Condition), c'est-à-dire sous l'ensoleillement de $1\,000\text{ W/m}^2$, à la température de 25°C et sous un spectre AM 1.5, nous avons tracé la variation du rendement en fonction de la concentration de bismuth et pour plusieurs compositions d'azote ; les résultats sont illustrés sur la figure (III.8).

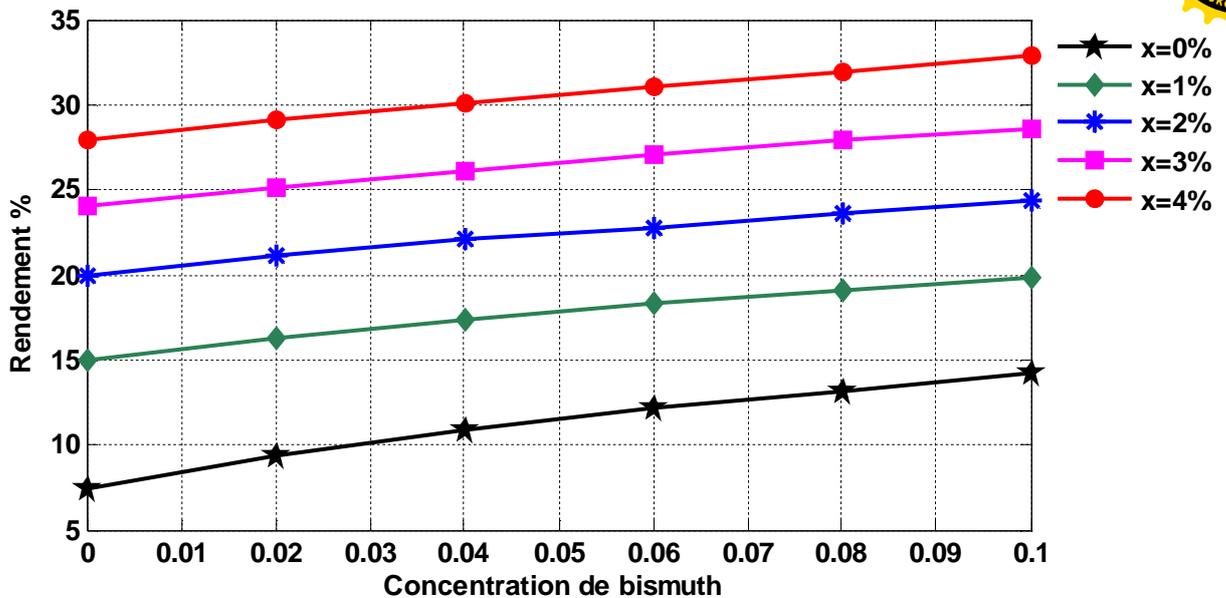


Figure III.8 : variation du rendement en fonction de la concentration de bismuth et d'azote pour la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{Bi}_y/\text{GaAs}$

Nous remarquons d'après la figure III.8 que l'augmentation de fraction de bismuth et d'azote engendre une augmentation du rendement de conversion de la cellule solaire.

Afin d'améliorer ce rendement, l'utilisation de cellule solaire multicouche est actuellement largement employée (4 jonctions dans le cas de notre matériau [81]).

III.3. Cellules multijonctions à haut rendement :

Le développement des cellules solaires à haut rendement est motivé en priorité par les applications spatiales où les performances de la cellule priment sur les coûts de fabrication (alimentation des satellites ou sondes spatiales). On peut ainsi faire appel à une conception plus complexe et des matériaux différents. Il s'agit ainsi d'un domaine où la recherche de l'amélioration des rendements photovoltaïque est très active. Les cellules multijonctions se sont rapidement imposées comme la meilleure solution pour atteindre les plus hautes efficacités. La recherche américaine pour ce type de cellules a largement bénéficié du soutien de la NASA et de l'US AIR FORCE à travers des programmes spatiaux ou militaires [82]. Ces travaux ont d'abord porté sur les cellules à double jonction GaAs/GaInP. Ces cellules comportent un empilement de deux jonctions, l'une réalisée en GaInP, matériau de gap élevé (1,85 eV) qui absorbe les photons de plus



forte énergie, que l'on fait croître sur une autre cellule, fabriquée avec un matériau de gap plus faible comme GaAs (1,42 eV) et qui absorbe les photons d'énergie inférieure. Les cellules commerciales de GaAs/GaInP atteignent une efficacité de 22% avec un V_{co} de 2.06V.

C'est une cellule triple jonction GaInP/GaInAs/Ge (1.8eV/1.4eV/0.67eV) qui détient le record mondial de rendement avec 37.3% (NREL) [83]. En combinant les gaps de chacun des matériaux des jonctions empilées, cette architecture optimise la couverture du spectre solaire. Ces cellules sont produites industriellement par les compagnies américaines Spectrolab et Emcore avec des efficacités variant entre 26 et 28 %.

Grâce à l'amélioration des matériaux et au développement de jonctions supplémentaires, la prochaine génération de cellules multijonctions dépassera probablement 40% d'efficacité. Des programmes de recherche sont en cours pour la réalisation de 4, 5 et 6 jonctions. Des prototypes de cellules à 6 jonctions ont été construits et testés au NREL. Les résultats préliminaires affichent une efficacité de 21% [83]. Les modèles théoriques prédisent une efficacité maximale de 55% pour des cellules à 3 jonctions et à plus de 56% pour 6 jonctions.

Le tableau III.1 illustre la comparaison du rendement de différentes structures parmi lesquelles figure le nôtre.

Structure de la cellule solaire	Rendement (%)
Multijonctions GaInP/GaAs	30.3
InP cristallin	21.9
CdTe	15.8
CIGS :Cu(In,Ga)Se ₂	17.7
Ga _{0.62} In _{0.38} N _{0.02} As _{0.98}	26
GaAs _{0.86} N _{0.04} Bi _{0.1}	32.86

Tableau III.1 : Comparaison du rendement de différentes structures [79].

III.4 Facteurs limitant le rendement :

Les différents facteurs de pertes, sont dus soit aux bornes purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication.

III.4.1 Pertes physiques :

Les pertes représentées sur la figure III.19, proviennent de l'absorption incomplète du spectre solaire ainsi que du phénomène de thermalisation (excès d'énergie des photons incidents par rapport au gap du matériau: $E_{\text{photon}} > E_g$) [84]. De nombreux concepts de cellules appelées cellules de troisième génération font l'objet d'études intenses afin de minimiser ces pertes [85]. De plus, les phénomènes de « un-conversion » destinés à transformer plusieurs photons de faibles énergies non absorbés par la cellule en un photon absorbé [86] ou bien « down-conversion » qui a pour but de transformer un photon trop énergétique en plusieurs photons d'énergie $h\nu$ supérieure au gap de la cellule [87] pourraient résoudre ces problèmes d'absorption et de thermalisation, tout comme les cellules tandem (annexe A).

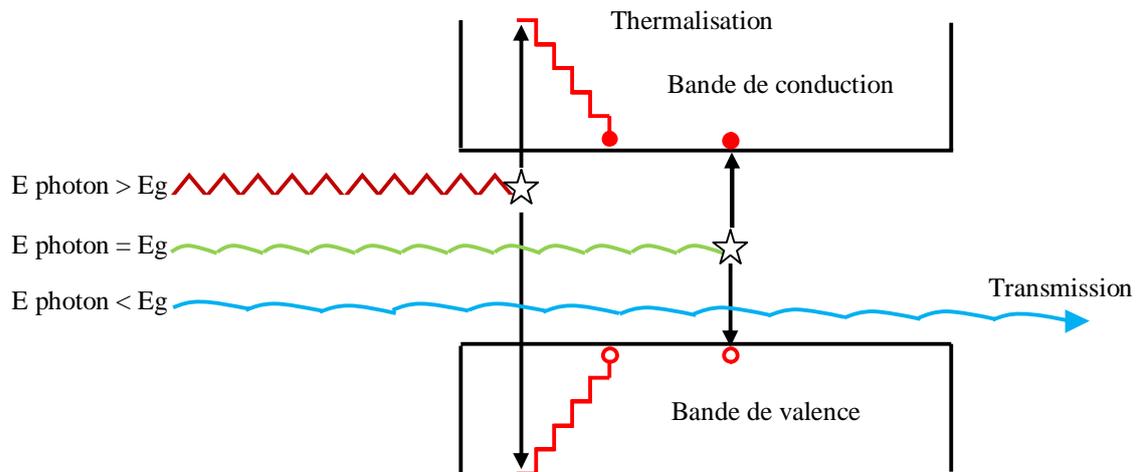


Figure III.9 : Schéma illustrant les deux pertes principales – l'absorption incomplète du spectre solaire et le phénomène de thermalisation [21].

Ces facteurs physiques étant considérés comme limitatifs pour une structure donnée de cellules photovoltaïques, seuls les facteurs technologiques peuvent améliorer le rendement de la cellule.



III.4.2 Pertes technologiques

Le rendement de la cellule photovoltaïque dépend à la base du nombre des photons incident. Cette quantité d'énergie est limitée par le coefficient de réflexion de la surface de la cellule R , qui pondère toutes les équations du photocourant de génération par un facteur $(1-R)$. Le coefficient de réflexion peut être optimisé par la mise en œuvre des traitements de surface appropriés et de couche antireflet.

Les contacts métalliques présents sur la face avant de la cellule afin de collecter les porteurs, entraînent des pertes de puissance, car ils couvrent des parties de la surface réceptrice de la cellule (effet d'ombre). La largeur du métal, engendre un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur et les pertes du facteur de forme FF provoqués par la résistance série (liée à la largeur de la métallisation).

Il y a des photons, ayant l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou, mais traversent l'épaisseur de la cellule sans être absorbés. Le nombre de photons devient important surtout dans les cellules minces d'épaisseur ($< 100 \mu\text{m}$). Ce phénomène réduit le rendement d'absorption, et peut être diminué en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (appelé réflecteur arrière ou miroir arrière « BSR »).

Le rendement de collecte, c'est le rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés, et le nombre des porteurs photogénérés. En effet certains porteurs se recombinent à la surface ou dans le volume de la cellule photovoltaïque. Ce phénomène est lié directement à la durée de vie des porteurs minoritaires (le temps moyen entre la génération et la recombinaison d'un porteur minoritaire). Egalement, il est possible d'améliorer la collecte par l'étatisation (diffusion) d'un champ arrière P dans le cas de la structure NP (BSF).

Ces phénomènes peuvent être optimisés à l'aide des technologies utilisées dans la fabrication des cellules photovoltaïques. [49]



III.5.Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de comprendre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et de déduire la caractéristique courant-tension dont le courant photo-généré augmentait avec l'accroissement des fractions de bismuth et d'azote tandis que la tension en circuit ouvert diminuait.

Vers la fin du chapitre nous avons mis l'accent sur l'incorporation de bismuth et d'azote pour les cellules photovoltaïques qui consistent à augmenter le rendement de ces cellules à partir de l'accroissement de l'efficacité quantique externe et du coefficient d'absorption optique engendrant ainsi une exploitation plus large du spectre solaire.

La dernière partie du chapitre a été consacrée à la présentation de la nature des principaux facteurs qui limitent le rendement de conversion



Conclusion générale et perspective :

Ce travail porte sur l'étude et la modélisation d'une cellule solaire a base de GaAsNBi, de l'étude des matériaux de base, aux caractérisations électrique de la cellule solaire.

Après une introduction présentant l'évolution de la production mondiale de l'énergie électrique ainsi que l'intérêt potentiel des énergies renouvelable nous avons présenté dans un premier chapitre les bases indispensables a la compréhension du sujet. En outre nous avons abordé les notions fondamentales concernant le principe de l'effet photovoltaïque et la présentation d'une source d'énergie durable le soleil. Ensuite nous avons présenté les paramètres essentiels qui permettent de calculer le rendement d'une cellule solaire à partir de la caractéristique courant-tension et les différents constituants de base d'une cellule photovoltaïque conventionnelle.

Ensuite, nous avons présenté dans le deuxième chapitre une étude détaillée sur le choix du matériau. Dans cette étude nous avons présenté l'influence de la concentration de bismuth et d'azote sur les différents paramètres physiques de l'alliage, en effet nous avons vu que l'incorporation de bismuth et d'azote dans le GaAs peut réduire considérablement la concentration d'azote nécessaire pour réduire l'énergie de la bande interdite. Ainsi la compensation de contrainte entre l'azote de petite taille et le bismuth de grande taille réduit également les énergies de formation de l'alliage.

Une autre propriété très importante, est que l'incorporation d'azote et de bismuth croit l'absorption, nous avons constaté que pour les photons qui ont une énergie très proche de l'énergie de la bande interdite l'absorption est relativement faible. Le chapitre trois a été principalement consacré à la détermination de l'influence de la concentration de bismuth et d'azote sur les paramètres électrique de la cellule solaire d'autre part l'augmentation des fractions de bismuth et d'azote dans l'alliage provoque une augmentation du rendement de conversion s'explique par l'augmentation du photocourant et diminution de la tension de circuit ouvert cette augmentation du photocourant engendre une augmentation de puissance délivré par la cellule, ce qui améliore le facteur de forme de la cellule solaire.

En résumé, dans la perspective d'une meilleure efficacité des cellules photovoltaïque a base de GaAsNBi certains critères doivent être établis :



- Réaliser des structures photovoltaïque a double et triple jonction.
- Développer d'un procédé de fabrication et encourager l'approfondissement des recherches dans le cadre des cellules solaire a base de puits quantique.
- Pour améliorer l'efficacité de la cellule il serait aussi judicieux d'utiliser une double couche anti reflet en face avant pour suivie a surface texturées.



Introduction générale :

Selon la majorité des prévisionnistes, la consommation d'énergie primaire commerciale devrait doubler d'ici 2030, puis tripler aux environs de 2050 [1]. Cependant la plupart d'énergie électrique est produite par combustion de ressources non renouvelables [2] (Pétrole 34%, Charbon 26.5%, Gaz naturel 20.9%, nucléaire 5.9%). De plus, ce type de production d'électricité est principalement responsable de la production de CO₂ rejet dans l'atmosphère engendrant le phénomène de l'effet de serre qui confronte la planète aux phénomènes de réchauffement climatique [3].

Actuellement, l'évolution de l'électricité est caractérisée par une croissance active du marché des énergies renouvelables et une part croissante d'électricité renouvelable. Parmi ces sources d'énergies, on compte l'énergie hydroélectrique, l'énergie géothermique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie photovoltaïque. Cette stratégie pose les jalons d'un futur approvisionnement énergétique renouvelable.

L'une des énergies renouvelable très utilisée dans le monde, non polluante, est le solaire photovoltaïque. Ce dernier reposant sur la transformation directe des rayons lumineux du soleil en électricité possède un potentiel important parmi les différentes énergies renouvelables. En effet, la puissance du rayonnement solaire au niveau du sol est d'environ 950 Watt/m² [4]. L'énergie solaire présente, outre tous les avantages des énergies renouvelables, ses propres avantages, à savoir [5]:

- Energie maîtrisable et adaptable aux situations de toutes les régions.
- Frais de maintenance relativement faibles.
- Permette de produire l'énergie électrique sans dégrader l'environnement.
- Constitue des ressources pratiquement inépuisables.
- Les systèmes exigeant peu d'entretien, sont fiables, non polluants et silencieux.

Aujourd'hui, la production d'électricité photovoltaïque est largement dominée par le silicium avec 95 % des panneaux photovoltaïques installés (monocristallin, polycristallin et couche mince) [6]. Cependant, ces panneaux commerciaux souffrent d'un faible rendement



moyen, environ 13 % (entre 12 et 18 % pour le monocristallin, entre 12 et 15 % pour le polycristallin et entre 6 et 9 % pour les couches minces) [7].

C'est pourquoi de nombreuses recherches se tournent sur l'augmentation de l'efficacité des panneaux en silicium (nanostructures, couches minces, plasmatique, etc.) et sur des matériaux alternatifs possédant un meilleur rendement (CdTe, CIGS, GaAs, etc.). Généralement, ces nouveaux matériaux sont déposés en couches minces (quelques centaines de nanomètres), mais présentent toujours des rendements intéressants, réduisant ainsi les coûts de production.

Parmi les nouveaux matériaux en couche mince considérés pour le photovoltaïque, l'alliage GaAsN, due au coefficient de boewing [8] géant il offre l'opportunité rare parmi les systèmes III-V a baisser simultanément le paramètre de maille et la bande interdite.

Toutefois en raison de la grande différence de taille entre l'azote et arsenic la croissance entre la haute qualité de GaAsN sur substrat GaAs est difficile afin de remédier a ce problème, une approche d'alliage est proposé. En substituant un grande atome x (par exemple x=indium sur le site de cations, x=Sb sur le site d'anions), le nouveau alliage α GaAsN peut avenir un paramètre maille adaptée au paramètre de maille de GaAs et a une largeur de bande interdite proche de (1eV).

La plupart des efforts précédents ont parlé sur la croissance de InGaAsN sur un substrat de GaAs. Ce pendant il semble que lorsque la concentration d'azote augmente, la qualité de l'alliage détériore très rapidement [9,10].

En outre, les observations expérimentales montrent que la présence d'indium n'affecte pas de manière significative l'incorporation de l'azote dans GaAs [11].

Depuis plus de deux décennies, les alliages III-V-Bi ont suscité un intérêt pour des applications potentielles dans le domaine spectrale infrarouge en raison de la croyance que les alliages semiconducteur III.V classique avec les composés semi-métallique III-Bi pourrait conduire a des matériaux de bande interdite très faible comme l'alliage GaAsNBi [12].

Technologiquement, il y a un avantage potentiel d'utilisé GaAsBi au lieu de GaAsN pour réaliser l'objectif de réduire l'énergie de la bande interdite, car l'incorporation de bismuth ou d'azote déforme principalement la bande de valence (V_B) et la bande de



conduction respectivement, et il y a asymétrie intrinsèque entre les mobilités des porteurs pour les électrons et les trous [13].

Le présent mémoire est organisé en trois chapitres qui présentent, de manière assez fusionnée les divers paramètres électroniques et optique les cellules photovoltaïques ainsi que les modèles mathématiques permettant de faire des analyses numériques.

Dans le chapitre 1, nous analysons tout d'abord la situation actuelle sur le plant énergétique afin de justifier l'importance de l'énergie solaire et nous abordons brièvement l'historique du photovoltaïque. Ensuite nous présentons les différentes filières et le principe de fonctionnement des cellules solaires et nous définissons les paramètres photovoltaïques à partir desquels nous évoluons les performances de ces cellules nous terminons ce chapitre par la présentation des différents constituants de base d'une cellule photovoltaïque conventionnelle.

Dans le chapitre 2, nous abordons une présentation des modèles physiques utilisés dans la simulation numérique, dans une première partie nous présentons les équations fondamentales dans les semiconducteurs. Dans une seconde partie nous nous concentrons sur quelques points particulièrement intéressants tels que la description des modèles de rétrécissements de la bande interdite.

Les résultats de simulation de la structure à base de GaAsNBi sont illustrés dans le chapitre 3. La dernière partie de ce chapitre quant à elle portera essentiellement sur la nature des principaux facteurs limitant le rendement de conversion ou nous établirons une comparaison significative entre différents rendements des cellules actuellement utilisées.

Ce travail se termine par une conclusion générale des résultats obtenus et nous citons quelques critères s'inscrivant dans la perspective d'une meilleure efficacité des cellules photovoltaïques.



Liste Des Abréviation

- E energie de photon
- h constante de planque
- C la vitesse de la lumière dans le vide
- λ longueur d'onde
- AM Air mass (masse d'aire)
- ISO : Organisation Internationale de Normalisation
- ASTM : American Society for Testing Materials
- c-Si : Silicium poly cristallin
- EFG: Edge defined film fed growth
- Wc: watt crête
- a-Si: Silicium amorphe
- CdTe : tellurure de cadmium
- CIGS : diséléniure de cuivre et indium
- TiO₂ :dioxyde de titan
- ARC :couche anti-reflet
- SiO₂: dioxyde de silicium
- MgF₂: fluorure de magnesium
- ZnO: dioxyde zinc
- N: Azote
- Bi : Bismuth
- As: arsenic
- Ga: gallium
- B_C: Bande de conduction
- BV: Bande de valence



E_{Inc} : Energie incident

α : coefficient d'absorption

I_{obs} : courant d'obscurité

q : charge élémentaire

K : constant de Boltzmann

I_s : courant de saturation

n : coefficient d'idéalité

I_{ph} : courant photocourant

$F(\lambda)$: spectre solaire

$EQE(\lambda)$: efficacité quantique externe

I_{cc} : courant de court-circuit

V_{oc} : tension à circuit ouvert

FF : facteur de forme

P_{max} : puissance maximal

η : rendement de conversion

P_{inc} : puissance incident

R_s : resistance series

R_p : résistance parallèle

$RS(\lambda)$: réponse spectral

$R(\lambda)$: réflectivité de la cellule

w : largeur de la couche active

E_{QI} : efficacité quantique interne

$A(\lambda)$: absorption dans les couche non active

E_g : energie de gap

x : concentration d'azote

y : concentration de Bismuth

ε : déformation hydrostatique



a_s : paramètre de maille du substrat

a_c : paramètre de maille de la couche active

γ : coefficient de poisson

C_{ij} : tenseur d'élasticité

$E_{V,moy}$: centre de gravité de la bande de valence

E_{HH} : niveau d'énergie des trous lourd

E_{LH} : niveau d'énergie des trous léger

Δ_0 : énergie de spin orbite

a_v : potentiel de déformation dans la bande de valence

a_c : potentiel de déformation dans la bande de conduction

ΔE^{sh} : décalage énergétique induit par la contrainte de cisaillement

b : potentiel de déformation tétragonale

BAC: Band Anti-Crossing

E_N : niveau de l'énergie de l'azote

A_{MN} : paramètre de couplage de l'azote

E_{Bi} : niveau de l'énergie de Bismuth

C_{Bi} : paramètre de couplage de Bismuth

δE_{hh} : décalage d'énergie de la bande de trou lourd

δE_{hh} : décalage d'énergie de la bande de trou léger

C : paramètre de Boeing

E_g^{cont} : Energie de gap contraint

E_g^{ncont} : Energie de gap non contraint

n : indice de refraction

α, β, γ : coefficient de sellmeier

R : coefficient de reflexion

NREL: National Renewable Energy Laboratory





Liste des tableaux

Tableau II-1 : éléments de la classification périodique avec leurs rayons atomique et leurs électronégativités selon pauling	34
Tableau II-2 : valeur d'épaisseur critique pour une contrainte compressive	44
Tableau II-3 : valeur d'épaisseur critique pour une contrainte extensive.....	44
Tableau III.1 : Comparaison du rendement de différentes structures	86