



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique Appliquée**

Thème :

**Etude de l'effet de la stœchiométrie des couches de nitrure
de silicium SiN_x enrichi en silicium sur les propriétés
électriques d'un dispositif photovoltaïque par mesure
d'impédance.**

Présenté par :

SAHIH Soundous

Soutenu le 15 / 07 / 2019

Devant le jury composé de :

Mme Baba Ahmed Latefa Maître de Conférences A USDB1 Présidente

Mme BENYAHIA Bedra Directrice de Recherche CRTSE Encadreur

Mr. KEZZOULA Faouzi Maître de Recherche B CRTSE Examineur

Blida1 2018/2019

Remerciements

La réalisation de ce mémoire fut une occasion merveilleuse de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. On ne saurait pas les citer toutes sans dépasser le nombre de pages raisonnablement admis dans ce genre de travail. Je reconnais que chacune a, à des degrés divers, mais avec une égale bienveillance, apporté une contribution positive à sa finalisation.

Ce travail a été réalisé dans la Division des Technologies Emergentes de Semi-conducteurs pour l'Energétique au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE à Alger. Je remercie mon encadreur Docteur Mahmoudi Bedra Directrice de recherche.

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Mme Baba Ahmed Latifa pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury de cette soutenance. Mr. Kezzoula Faouzi pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner et faire partie de ce jury. Je tiens à exprimer ma gratitude et J'adresse mes remerciements à toutes les personnes du CRTSE que j'ai eu l'honneur de rencontrer et qui ont contribué au bon déroulement du ce Travail, En particulier :

Mr Mahmoudi Brahim, Mr Menari , Mr Badredinne et Mme Baba Ahmed Latifa qui ont aidé de près ou de loin à l'accomplissement du présent projet. Je ne saurais terminer, sans adresser mes vifs remerciements à mes chers parents, mes frères et sœurs et à toutes les personnes qui me sont proches.

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A mes parents sans qui je ne serais pas où j'en suis aujourd'hui...
ainsi qu'à ma sœur Yousra et mes deux frères Mohamed et
Houcine.*

*A mes deux tantes Amel et Khadija ainsi qu'à leurs enfants
Chahira, Farah, Nour Houda, Salah eldin.*

*A tous mes amis Hassiba, Khadija, Rimane, Chahra Zed,
Amira, Manar, Djihad, Nesrine, Sara, Asma, Amine.*

*A tous les étudiants de notre promotion
Et tous ceux qui me sont chers
soundous*

Résumé

Les structures formées de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique pourraient jouer un rôle important dans le développement de concepts innovants de cellules photovoltaïques dits de 3^{ème} génération.

Les cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération sont des candidats prometteurs pour réduire le prix du watt-crête de l'énergie photovoltaïque.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés électriques et optiques de nanoparticules de silicium (Np-Si) immergées dans une matrice de nitrure de silicium sous forme de couches minces obtenues par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Dans un premier temps, nous avons réalisé des couches SiN_x de compositions variables et prouvé la variation par le calcul de l'excès de silicium. Nous avons ensuite réalisé les dispositifs de mesure adaptés.

Mais l'accent a été mis particulièrement sur l'analyse des mesures des impédances en fonction des densités des nanostructures de silicium enfouies dans le nitrure de silicium enrichi de silicium pour examiner le comportement des structures à base de ces nitrures de silicium pour des applications photovoltaïques. Il semblerait, à partir de l'analyse des impédances électriques que les ratios $R = 3$ et $R = 4$ présentent un caractère résistif et capacitif du matériau le plus adapté qui concordent avec les résultats constatés par la caractérisation I - V.

Abstract

Structures formed of silicon nanoparticles inserted in a dielectric matrix could play an important role in the development of innovative concepts of so-called 3rd generation photovoltaic cells.

The 3rd generation photovoltaic cells are promising candidates to reduce the price of the watt-peak of photovoltaic energy.

The present work is part of the study of the electrical and optical properties of silicon nanoparticles (Np-Si) immersed in a silicon nitride matrix in the form of thin layers obtained by the chemical vapor deposition technique assisted by plasma (PECVD).

At first, we realized SiNx layers of variable compositions and proved the variation by the calculation of the excess of silicon. We then realized the appropriate measuring devices.

But the focus has been put particularly on the analysis of impedance measurements as a function of the densities of silicon nanostructures buried in silicon-enriched silicon nitride to examine the behavior of structures based on these silicon nitrides for photovoltaic applications. . It would appear from the electrical impedance analysis that the ratios $R = 3$ and $R = 4$ have a resistive and capacitive character of the most suitable material which is consistent with the results observed by the I-V characterization.

ملخص

يمكن أن تلعب الهياكل المكونة من جسيمات السيليكون النانوية المُدرجة في مصفوفة عازلة دورًا مهمًا في تطوير مفاهيم مبتكرة لما يسمى بالخلايا الضوئية من الجيل الثالث. تعد الخلايا الكهروضوئية من الجيل الثالث مرشحة واعدة لتخفيض سعر الطاقة الكهروضوئية للذروة. العمل الحالي جزء من دراسة الخواص الكهربائية والضوئية لجسيمات السيليكون النانوية (Np-Si) المغمورة في مصفوفة نيتريد السيليكون في شكل طبقات رقيقة يتم الحصول عليها بواسطة تقنية ترسيب الكيميائي بمساعدة البلازما (PECVD) في البداية، أدركنا طبقات SiNx من التراكيب المتغيرة وأثبتنا الاختلاف عن طريق حساب فائض السيليكون. ثم أدركنا أجهزة القياس المناسبة. ولكن تم التركيز بشكل خاص على تحليل قياسات المعاوقة كدالة لكثافة الهياكل النانو مترية للسيليكون المدفونة في نيتريد السيليكون المخصب بالسليكون لفحص سلوك الهياكل القائمة على نيتريدات السيليكون هذه للتطبيقات الكهروضوئية. يبدو من تحليل المعاوقة الكهربائية أن النسبتين $R = 3$ و $R = 4$ لها خاصية مقاومة وسعوية للمواد الأكثر ملاءمة والتي تتوافق مع النتائج التي لوحظت في توصيف I-V

Table des matières

Remerciements.....	
Résumé.....	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : la cellule solaire

1.1 Introduction	6
1.2 Cellule photovoltaïque en silicium	
1.2.1 Conversion photovoltaïque	6
1.2.2 Principe de fonctionnement	7
1.3 Les procédés de fabrication d'une cellule photovoltaïque	
1.3.1 Nettoyage chimique	9
1.3.2 Décapage	9
1.3.3 Texturation	9
1.3.4 Dopage	9
1.3.5 Couche antireflet (CAR)	10
1.3.6 Champ face arrière	10

1.4	Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque.....	12
1.4.1	Caractéristique de la cellule photovoltaïque	
1.4.1.1	Caractéristique I-V sous obscurité	14
1.4.1.2	Caractéristique I-V sous éclairement	14
1.4.2	Les pertes physiques et technologiques	
1.4.2.1	Pertes physiques	16
1.4.2.2	Pertes technologiques	18

Chapitre II : les techniques d'élaborations et caractérisations

2.1	Introduction	20
2.2	Les techniques d'élaborations	
2.2.1	Préparation chimique des échantillons	21
2.2.2	Formation de la jonction n sur p	22
2.2.3	Décapage	23
2.2.4	Couche anti reflet CAR	24
2.2.5	Métallisation	27
2.2.5.1	Métallisation face arrière	28
2.2.5.2	Métallisation face avant	28
2.3	Les techniques de caractérisations	
2.3.1	Spectrophotomètre	30
2.3.2	Spectroscopie d'impédance	31
2.3.3	Caractérisation de I-V	33

Chapitre III : Résultats et discussion

3.1 Introduction	34
3.2 Détermination de la Stœchiométrie des couches SiN_x:H	34
3.3 Caractérisation par impédance	36
3.4 Mesure de la caractéristique C-V	42
3.5 Etude de l'impédance à différentes stœchiométries	45
3.6 Mesure des courants à partir du banc I-V	47
3.7 Etude des propriétés optiques par spectrophotométrie	49
Conclusion et perspectives	51
Bibliographie	53

Listes des figures

Figure 1 : Comparaison de différentes cellules photovoltaïques à base de QD. (a) cellule de Schottky; (b) une cellule d'hétérojonction appauvrie; (c) cellules solaires en polymère hybride et d) QD cellule solaire sensibilisée.....	3
Figure 2 : (a) Diagrammes de bandes à l'interface entre le silicium et une matrice de nitrure de silicium. (b) Nanocristaux de Si PECVD dans du nitrure de silicium: HRTEM montrant le cristal structure en nanocristaux	4

Chapitre I : la cellule solaire

Figure I-1 : schéma explicatif de la cellule photovoltaïque.....	6
Figure I-2 : Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en silicium et illustration des phénomènes de photogénération et de collecte de porteurs pour différentes longueurs d'onde électrochimique au sein de la structure.....	8
Figure I-3 : Les étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium.....	10
Figure I-4 : schéma électrique équivalent de la cellule photovoltaïque	13
Figure I-5 : caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque sous éclairément et sous obscurité	15
Figure I-6 : Principales des pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. Les Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons.....	18

Chapitre II : Les techniques expérimentales d'élaboration et caractérisation

Figure II.1 - Etapes technologiques pour l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque au silicium cristallin	20
Figure II.2 : A/ oxydation et désoxydation des plaquettes par des solutions différentes. B/ rinçage a l'eau abondant. C/ séchage avec l'azote.....	22
Figure II.3 : Four de diffusion et Dépôt de couche de nitrure.....	25
Figure II.4 : Schéma du réacteur direct-PECVD.....	26
Figure II.5 : les différentes couleurs correspondantes aux différentes stœchiométries.....	27
Figure II.6 : La métallisation face arrière des échantillons. A) Avant la métallisation. B) Après la métallisation	28
Figure II.7 : métallisation face avant. A) plots. B) grilles.....	28

Figure II.8 : Photographie du spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge CARY 500 « VARIAN » du CRTSE	30
Figure.II.9 : Représentation d'un diagramme de Bode	32
Figure.II.10 : Représentation d'un diagramme de Nyquist.....	32

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III-1 : (a) le diagramme de Nyquist et (b) le circuit équivalent	36
Figure III-2 : Parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence...	37
Figure III-3 : les courbes d'impédance sous illumination pour $R = 2$, $R = 4$, $R = 6$ et $R = 8$ à différents tensions dans la gamme de 0V à 0.6V	38
Figure III-4 : les courbes d'impédance sous obscurité pour $R = 2$, $R = 4$, $R = 6$ et $R = 8$ à différents tensions de 0V jusqu'à 0.6V.....	39
Figure III-5 : (a) Courbes de la résistance série en fonction du ratio dans la gamme de tension 0V à 0.6V sous obscurité et sous illumination ; (b) Courbes de la résistance dynamique interne en fonction du ratio à différentes tensions de 0V jusqu'à 0.6V sous obscurité et sous illumination	40
Figure III-6 : Représentation de la partie imaginaire d'impédance Z_{img} en fonction des fréquences à différents ratio (de $R = 2$ jusqu'à $R = 8$) à la tension de polarisation 0.5V, (a) sous éclairage, (b) sous obscurité.....	41
Figure III-7 : Courbes de Mott-Schottky sous obscurité et sous illumination pour $R=3$, 4 et $R=8$ à $f=20$ kHz.....	43
Figure III-8 : Comportement capacitif des structures à $R = 2$ et $R = 6$ en fonction de la fréquence	44
Figure III-9 : Caractéristiques C-V sous obscurité et sous illumination pour $R = 2$ et $R = 8$ à $f = 20$ kHz.....	45
Figure III-10 : Courbes de Nyquist sous illumination à différents ratio compris entre $R = 2$ et $R = 8$	46
Figure III-11 : la courbe de Nyquist sous illumination et sous obscurité à différents ratios à 0.5V.....	47
Figure III-12 : Caractéristiques I-V et P-V pour $R = 3$	48
Figure III-13 : Spectres de réflexion des couches de nitrure de silicium pour $R = 2$ jusqu'à $R = 8$	49

Liste des tableaux

Chapitre I : la cellule solaire

Tableau I.1 Description et rôle des étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque 12

Chapitre II : Les techniques expérimentales d'élaboration et caractérisation

Tableau II.1 les différentes propriétés de four de diffusion..... 25

Tableau II.2. Schéma des différentes étapes technologiques de fabrication d'une cellule Photovoltaïque au silicium monocristallin..... 29

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-1: Excès de silicium contenu dans les couches SiNx en faisant varier R le rapport des gaz..... 35

Tableau III-2: Evolution de la stœchiométrie en fonction de R..... 35

Tableau III-3 : les valeurs de capacité de diffusion Cd et de la durée de vie des porteurs minoritaires τ_p pour chaque ratio sous éclairément et sous obscurité à 0.5V..... 42

Tableau III-4 : les valeurs de la tension des bandes plates v_{bp} sous obscurité et sous illumination à différents ratio (R = 2 à R = 8) 43

Tableau III-5: Evolution des courants de court-circuit (Isc) en fonction du ratio 46

Introduction générale

Introduction générale

Le silicium massif est certainement le matériau le plus étudié parmi l'ensemble des solides existants. La technologie Si a connu un développement très rapide avec l'essor de la microélectronique des dernières décennies. Le silicium est pour 90% le matériau de base de la microélectronique.

Depuis quelques années, une activité de recherche se développe autour de l'utilisation des nanostructures de silicium (nanoparticules, nanofils ...) dans le domaine du photovoltaïque (PV) pour accroître le rendement des cellules solaires.

Depuis une quinzaine d'années, des résultats prometteurs ont été obtenus avec des structures de Si de tailles nanométriques. Ces nanostructures (ns-Si) se présentent sous forme de silicium poreux, de super-réseaux ou de nanocristaux incorporés dans un composé du silicium à grand gap (SiO_2 , Si_3N_4 , SiC ...)[1].

Dans le domaine du photovoltaïque, le nitrure de silicium est couramment élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). En effet, ce matériau fait office de couche antireflet (CAR), qui permet de réduire considérablement les pertes optiques. De plus, sa composition chimique, et en particulier sa grande teneur en hydrogène, lui confèrent des propriétés remarquables pour neutraliser (passiver) les défauts situés à la surface et dans le volume du silicium, notamment pour un substrat multi cristallin [1]. Grâce à cette seule étape, il résulte ainsi une nette amélioration du rendement de conversion des cellules. Néanmoins, l'origine de ces propriétés intéressantes n'est pas complètement cernée et ce point reste sujet à discussion.

La première génération de cellules solaires était basée sur l'utilisation du silicium monocristallin ou polycristallin dont le principal inconvénient concerne sa bande interdite indirecte nécessitant une couche active épaisse pour la conversion solaire et donc des procédures sophistiquées et coûteuses de fabrication de matériaux de grande surface [2].

Le but de la deuxième génération de matériaux photovoltaïques était de réduire le coût de fabrication grâce au dépôt de couches minces permettant de contrôler la qualité du matériau. En dehors de la fabrication de couches minces de Si, cela a conduit au développement de semi-conducteurs ternaires à base de Cu tel que CdS/CuInSe_2 ou Cu(In,Ga)Se_2 .

L'avantage est l'utilisation de substrats souples, une propriété qui donne une bonne chance pour ces cellules qui ouvrent de nouveaux domaines d'application tels que l'intégration dans les textiles. Les matériels de combinaisons Cu / In / Ga / Se ainsi que les semi-conducteurs III / V comme GaAs sont appliqués et le rendement allant jusqu'à 20% ont

Introduction générale

été rapportées [3–5]. Malheureusement, les cellules solaires à couche mince représentent une technologie difficile, une stabilité limitée et une part de marché qui n'excède pas plus de 12% du marché photovoltaïque total.

L'intégration des matériaux nanostructurés dans les dispositifs photovoltaïques a été démontrée pour ouvrir les possibilités de développement de cellules solaires à faible coût. Au cours des dernières années, les nanocristaux de semi-conducteurs inorganiques, également connus sous le nom de Quantum Dots, QDs, ont été prometteuse pour la cellule solaire de la prochaine génération [6]. Les points quantiques sont des agrégats (en eng clusters) de semi-conducteurs à l'échelle nanométrique qui ont des propriétés optoélectroniques extraordinaires, qui sont modifiable en raison d'effets physiques quantiques en fonction de la taille de l'agrégat. Ils peuvent être appliqués dans les cellules solaires, où plusieurs photons de paires électron-trou peuvent être produits. Également les bandes d'absorption peuvent être ajustées de manière optimale aux longueurs d'onde de la lumière irradiante. De telles structures de cellules solaires peuvent conduire théoriquement à des rendements de conversion solaire de plus de 65%, ce qui pourrait doubler pratiquement l'efficacité des cellules solaires existantes.

La troisième génération de cellules solaires vise à augmenter le rendement de conversion afin de réduire le coût par watt pour la production de futurs dispositifs à grande échelle. Une telle augmentation peut être obtenue en utilisant des dispositifs à gap d'énergie multiples tels que la cellule solaire tandem bien connue, qui est constituée de cellules individuelles capables d'absorber différentes bandes du spectre solaire [7]. Ainsi, une approche basée sur des cellules solaires constituées de Silicium nécessiterait la fabrication de matériaux dans lesquels la bande interdite du Si peut être contrôlée. Cela n'a été possible que depuis les années 1990 avec la découverte de l'effet du confinement quantique dans le silicium poreux conduisant à une intense photoluminescence dans le visible à température ambiante [1].

Introduction générale

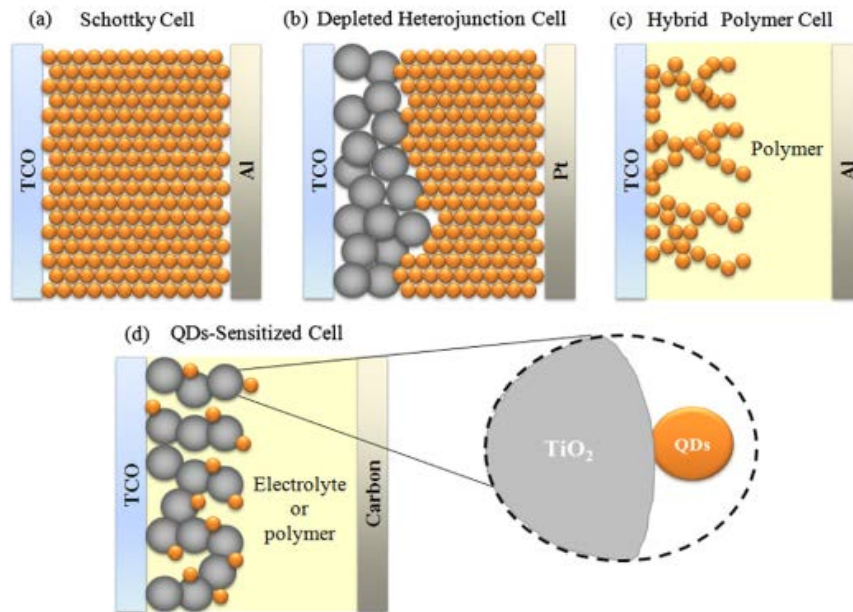


Figure 1 : Comparaison de différentes cellules photovoltaïques à base de QD. (a) cellule de Schottky; (b) une cellule d'hétérojonction appauvrie; (c) cellules solaires en polymère hybride et d) QD cellule solaire sensibilisée.

Avec TiO_2 est l'oxyde de titan, la Figure 1 montre les architectures de périphériques typiques utilisées dans les cellules solaires QD. Le grand intérêt pour les cellules solaires QD provient également du phénomène appelé génération multiexciton (MEG) qui permet d'être utilisé dans la réalisation de cellules solaires à haute efficacité [6,8].

Nous nous sommes intéressés aux nitrures de silicium qui ont l'avantage d'être moins sensibles aux procédés à haute température et aux traitements chimiques. Le nitrure de silicium SiN_x n'a pas une stœchiométrie fixe et les techniques et conditions de dépôt utilisées peuvent conduire à une grande diversité de compositions chimiques. Les valeurs de $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ varient, théoriquement et expérimentalement, de $x = 2$ à $x = 8$ Cela mène à des propriétés opto-électroniques très hétérogènes, c'est une alternative intéressante puisqu'il présente des barrières de potentiel moins élevées pour les électrons et les trous [9]. (Figure I-2(a)).

Introduction générale

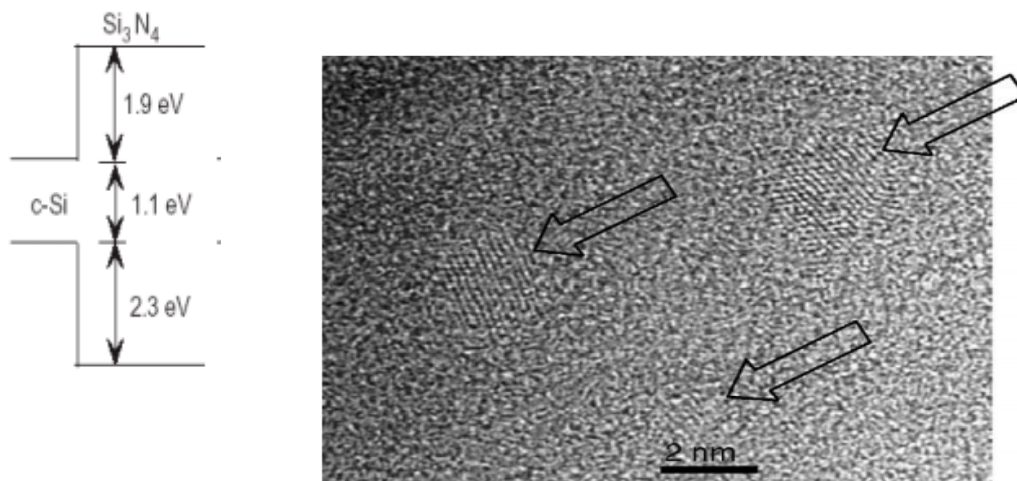


Figure 2 (a) Diagrammes de bandes à l'interface entre le silicium et une matrice de nitrure de silicium [10]. **(b)** Nanocristaux de Si PECVD dans du nitrure de silicium: HRTEM montrant le cristal structure en nanocristaux [8].

Récemment, les nanotechnologies sont devenues le centre de recherches qui commencent à révolutionner certains aspects, de nouveaux comportements de la matière sont attendus dû à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement, à une échelle nanométrique. À cette échelle, on constate une très grande modification au niveau des propriétés physiques de la matière, principalement les énergies caractéristiques des niveaux électroniques, les modes de vibrations des atomes ainsi que leurs interactions avec les photons.

Nous aborderons un aspect innovant des couches de nitrure de silicium avec la mise en valeur, pour certaines stœchiométries de SiN_x:H, de la formation intrinsèque de nanocristaux de silicium au sein de la matrice amorphe de nitrure. L'un des objectifs recherchés est l'utilisation de ces nanocristallites comme convertisseurs des photons de grande énergie en photons rouges mieux absorbés par la cellule sous-jacente.

Le présent travail s'inscrit donc dans le cadre de l'étude de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique de nitrure de silicium. L'accent sera mis sur l'analyse des propriétés électriques et de transport de charges des couches nanostructurées afin de tester leur efficacité "photovoltaïque" et évaluer la possibilité de réaliser des cellules multijonctions à base de ces nanomatériaux. Nous procéderons à une étude des impédances

Introduction générale

en fonction des densités des nanostructures de silicium enfouies dans le nitrure de silicium enrichi de silicium pour examiner le comportement des structures à base de ces nitrures de silicium pour des applications photovoltaïques.

Le plan de ce travail se décompose de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, une recherche bibliographique sur l'intérêt des nanostructures dans les applications photovoltaïques et leurs filières sera présentée, nous rappelons le fonctionnement et le processus d'élaboration d'une cellule photovoltaïque en silicium et les paramètres importants qui la caractérisent.

Nous décrivons dans le deuxième chapitre les étapes technologiques permettant la réalisation d'une structure photovoltaïque, en introduisant les méthodes d'élaboration et les différentes techniques expérimentales, à savoir la préparation chimique des échantillons puis les structures étudiées sont réalisées en déposant par évaporation des électrodes métalliques sur la couche de nitrure de silicium suivi du recuit des deux faces avant et arrière. Par la suite, les méthodes de caractérisation seront présentées, la technique de mesure d'impédances, l'analyse des propriétés d'absorption sera faite avec le spectrophotomètre.

Les résultats obtenus et les caractéristiques photovoltaïques sont étudiés et analysés dans le chapitre trois ce qui va nous permettre de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques composés de résistances, condensateurs et des inductances, traduisant le caractère résistif et capacitif du matériau. De nombreuses informations peuvent être déduites de ces mesures : densités d'état, potentiel de diffusion, résistance série, mobilité et densité des porteurs de charge.

Nous finirons notre travail par une conclusion sur l'intérêt de l'intégration de ces nanomatériaux dans des cellules photovoltaïques de troisième génération.

Chapitre I.

La cellule solaire

1.1 Introduction

Les sources d'énergies renouvelables proviennent directement ou indirectement du soleil. L'énergie photovoltaïque est la plus jeune des énergies renouvelables, elle a l'avantage d'être non polluante, souple et fiable [11].

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension. Nous aborderons d'abord quelques notions sur la cellule solaire et la conversion photovoltaïque. Nous décrirons ensuite les étapes de leurs fabrications puis le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium, leurs caractéristiques principales, et nous finirons ce chapitre par les pertes physiques et technologiques limitant leur rendement.

1.2 Cellule photovoltaïque en silicium

La cellule photovoltaïque est un dispositif destiné à convertir la lumière du soleil en énergie électrique pour fournir une charge adaptée de manière efficace [12].

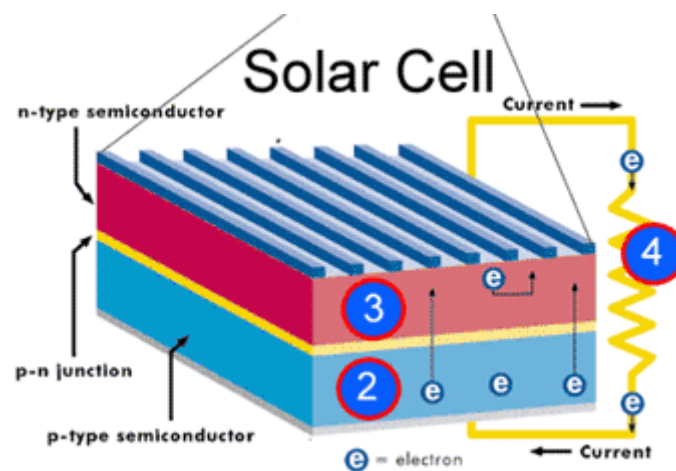


Figure I-1 : schéma explicatif de la cellule photovoltaïque

La Figure I-1 est le schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque au silicium cristallin. La structure est celle d'une diode dont la surface avant (couche n) est suffisamment étendue pour capter le maximum de rayonnement solaire. Cette couche n doit être fortement dopée pour que le contact ohmique avec la grille métallique soit de bonne qualité (faible résistance série). La profondeur de la jonction doit être faible (en pratique autour de $0,3 \mu\text{m}$) afin qu'une grande partie des photons puisse pénétrer dans le volume du matériau, de type p, appelé base de la cellule. La face avant est revêtue d'une couche anti-reflet servant à piéger le plus

possible la lumière incidente. La grille métallique sur la face avant présente une forme particulière, en forme de peigne, qui réduit l'effet d'ombrage tout en permettant la collecte des porteurs. Le contact métallique arrière, contact ohmique pleine face, doit être le meilleur possible, toujours afin de minimiser la résistance série [13].

1.2.1 Conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est obtenu par absorption des photons dans un matériau (semi-conducteur) possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie [13].

Ce phénomène est mis en évidence pour la première fois, par le physicien français Alexander Edmond Becquerel en 1839 [14]. Albert Einstein expliqua le phénomène photovoltaïque en 1912, mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique. En 1954, D .M. Chapin, C.S. Fuller et G.L. Pearson fabriquèrent la première cellule photovoltaïque à silicium, de rendement 6%, dans les laboratoires Bell [15].

1.2.2 Principe de fonctionnement

La possibilité de transformer l'énergie solaire en énergie électrique, impose trois conditions :

- 1) L'absorption des photons, il faut que leurs énergies doivent être supérieures à l'énergie de gap de silicium.
- 2) Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur.
- 3) Collecte des particules générées dans le dispositif.

Une cellule photovoltaïque est formée d'une jonction p-n qui permet de séparer spatialement l'électron et le trou photogénérés grâce à la variation du potentiel, le principe est illustré dans la figure I-2.

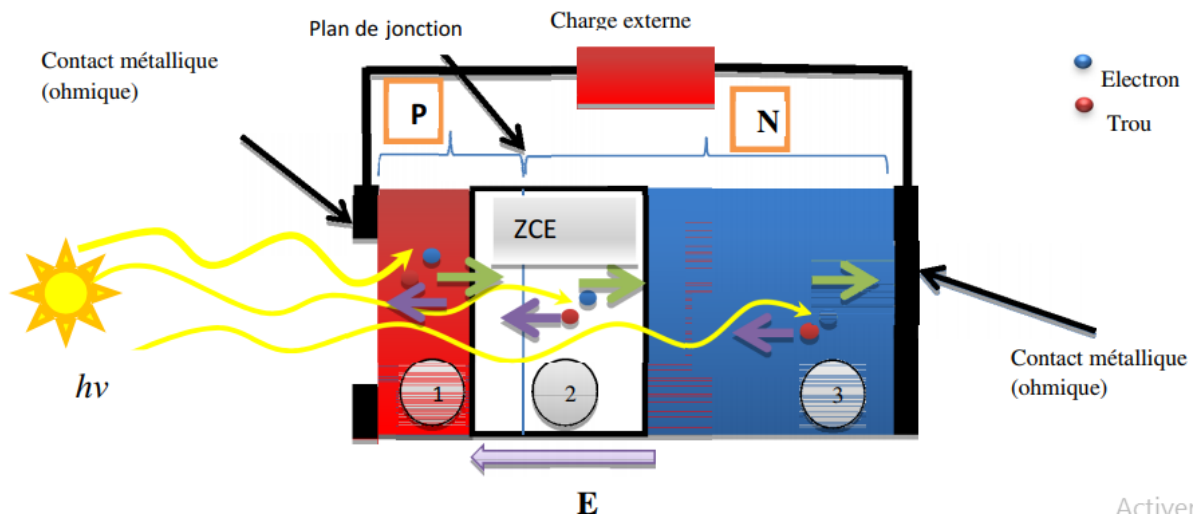


Figure I-2 : Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en silicium et illustration des phénomènes de photogénération et de collecte de porteurs pour différentes longueurs d'onde électrochimique au sein de la structure.

Une paire électron-trou photogénérée dans la zone de charge d'espace (ZCE) est immédiatement dissociée par le champ électrique. Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région :

*Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.

*Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons/trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. Où ils peuvent être collectés par les contacts ohmiques. On aura un photocourant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [16,17].

1.3 Les procédés de fabrication d'une cellule photovoltaïque

A partir d'une plaquette de silicium, la fabrication d'une cellule solaire commence par l'étape de traitement chimique de la surface jusqu'à la réalisation des contacts métalliques avant et arrière en passant par l'élaboration de l'émetteur n+p et d'autres procédés intermédiaires nécessaires à la fabrication du dispositif [18].

1.3.1 Nettoyage chimique

Le nettoyage des plaquettes est une étape essentielle pour avoir une surface propre des impuretés organiques et inorganiques. Les cellules de silicium utilisés ont subi un traitement de surface chimique qui consiste en un dégraissage (trichlo-acétone) suivi d'un amincissement au l'hydroxyde de sodium NaOH : H₂O puis une neutralisation au L'acide chlorhydrique HCl :H₂O. Ces étapes ont été suivies d'une décontamination avec la solution Piranha Etch qui permet d'éliminer les composés organiques et métalliques du fait de son caractère très acide. Le nettoyage Piranha Etch se fait en trois étapes:

- A - Elimination de l'oxyde natif par attaque HF-dip pendant 10 secondes
- B - Oxydation de la surface avec la solution Piranha Etch H₂SO₄-H₂O₂ (sulphuric acid-peroxide mixture) pendant 15 mn.
- C - Elimination de l'oxyde formé par attaque HF pendant 30 secondes
- D- Rinçage avec de l'eau désionisée d'une résistivité supérieure à 17 MΩ suivit d'un séchage des plaquettes à l'azote [19].

1.3.2 Décapage

Les plaques dopées p à partir de bore lors de la cristallisation sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Le bain acide est à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH₃COOH et d'acide nitrique HNO₃.

1.3.3 Texturation

La texturation de la surface en petites pyramides ou entonnoirs permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions en réduisant la réflexion. On parle aussi de confinement optique. La gravure sélective est par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques du type alcool isopropylique IPA.

1.3.4 Dopage

La zone dopée n est formée par diffusion de phosphore : couche n+ en surface et à la jonction.

La diffusion thermique de phosphore P est à partir de trichlorure de phosphoryle POCl₃ dans un four à passage dont la température varie de 800°C à 900°C, suivi d'un recuit. Le retrait de la couche résiduelle de silicate de phosphore (PSG) se fait dans un bain d'acide fluorhydrique HF.

1.3.5 Décapage des bords de plaquette

La couche n+ est retirée des bords de plaquette pour séparer, l'émetteur de la face arrière. La gravure par plasma s'effectue par un mélange gazeux tétrafluoro-méthane CF₄ et oxygène O₂ soumis à un champ de radiofréquences.

1.3.6 Couche antireflet (CAR)

Une couche antireflet à base de nitrure de silicium (SiN_x) est déposée en face avant. Elle sert aussi à passiver la surface en limitant les recombinaisons entre charges afin de conserver la conductivité du matériau.

Le dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium SiN_x:H se fait par la technique PECVD (Pressure Enhanced Chemical Deposition). Cette couche joue un double rôle ; une couche antireflet et une couche de passivation des cellules en surface et en volume à travers la diffusion des atomes d'hydrogène [18].

1.3.7 Champ face arrière

La face arrière est dopée p+ par diffusion d'aluminium. Cette couche joue aussi un rôle de conducteur ohmique avec l'électrode arrière. La diffusion thermique de l'aluminium Al est à 850°C à partir d'une pâte d'aluminium déposée sur toute la face arrière.

1.3.8 Métallisation

Les contacts électriques sont des métaux déposés en face avant (électrode -) et en face arrière (électrode +). L'évaporation par effet joule nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes [18]. Toutes ces étapes seront détaillées dans chapitre II.

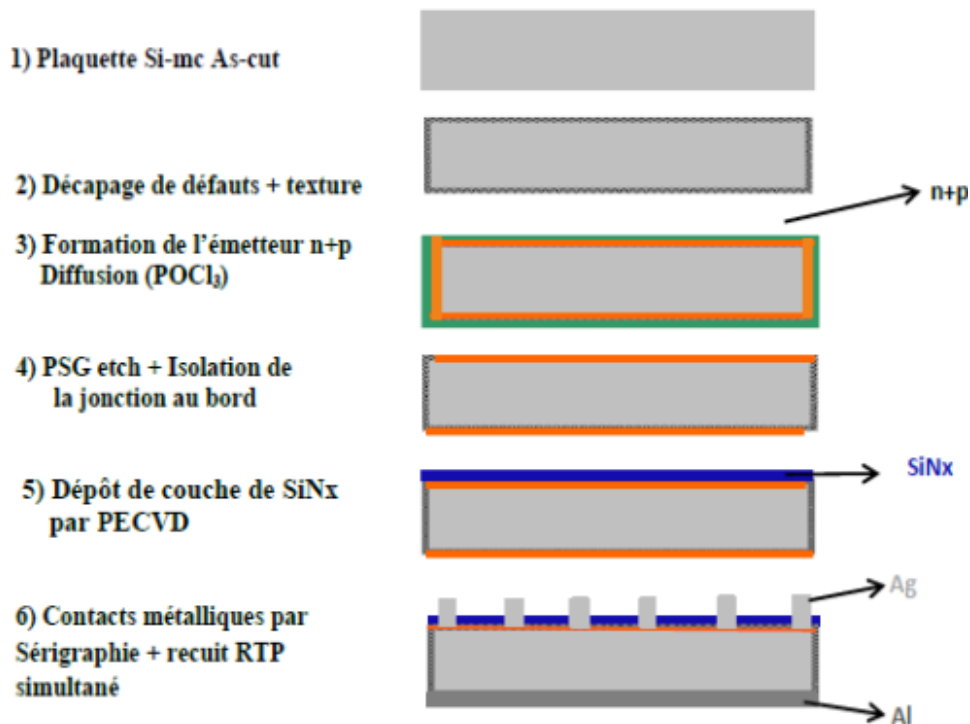


Figure I-3 : Les étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium [18].

Le tableau I.1 montre les étapes, La technologie utilisée, ainsi que le rôle de chaque étape :

Etape	technique d'élaboration	Rôle
Texturisation	Gravure chimique dans un bain acide (Si multi-cristallin) ou basique (Si monocristallin)	Diminution de la réflectivité
Formation de la jonction p-n	Diffusion de phosphore POCl ₃ (~ 30 min à 850 °C)	Création d'un émetteur n+ de résistance de couche $50 \Omega/\square < R_{sh} < 60 \Omega/\square$
Ouverture de la jonction	Gravure plasma latérale, gravure chimique ou découpe	Elimination des courts circuits entre l'émetteur n+ et la

	laser	base p
Dépôt de la couche antireflet	Dépôt PECVD de SiNx:H	Diminution de la réflectivité et amélioration de la passivation en surface et en volume
Métallisation	Face avant : évaporation sous vide d'une grille Ag et plot	Assurer une bonne conduction du courant
	Face arrière : évaporation sous vide pleine plaque Al	
Recuit des contacts	Four à passage (30s à 800°C)	Face avant : gravure de la couche antireflet et formation du contact dessus l'émetteur
		Face arrière : formation d'une couche p+ (BSF)

Tableau I.1-Description et rôle des étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque [20].

1.4 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

Pour tenir compte des différentes limitations de la cellule photovoltaïque, on introduit le modèle à deux diodes représentées par Figure I-4.

Le schéma électrique d'une cellule solaire est ainsi composé :

- D'une source (ou générateur) de courant qui modélise le photocourant généré I_{ph} ;
- Deux diodes, la première $d1$ dont le facteur d'idéalité est égal à 1 correspond au courant de diffusion des porteurs de charges dans les zones quasi neutres dans la base et l'émetteur.

La deuxième diode **d2** dont le facteur d'idéalité est égal à 2, modélise le courant de génération/recombinaison (ou d'effet tunnel) des porteurs dans la zone de charge d'espace

- Deux résistances, la résistance série **Rs**, traduisant les pertes résistives dans la structure (base et émetteur) et les résistances de contact aux interfaces métal/semi-conducteur et celle du métal. Quant à la résistance parallèle **Rp** (ou résistance de court-circuit), elle traduit les courants de fuite qui existent dans la structure, ces courants de fuite sont dus aux défauts et impuretés dans le matériau notamment dans la zone de déplétion ou par exemple sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur.

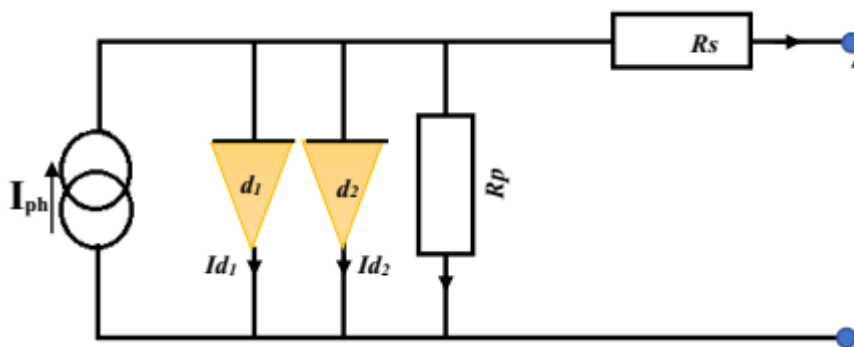


Figure I-4 : schéma électrique équivalent de la cellule photovoltaïque

L'équation du courant au sein de la cellule photovoltaïque est donnée par la relation (I-1)

$$I = I_{d1} + I_{d2} + I_p - I_{ph} \tag{I-1}$$

$$I = I_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_1 KT} \right) - 1 \right) + I_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_2 KT} \right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \tag{I-2}$$

Avec :

I_{ph} : Courant de photo génération.

I_{d1} : Courant de génération/recombinaison ou d'effet tunnel dans la zone de charge d'espace.

I_{d2} : Courant de diffusion dans les zones neutres.

I_p : courant de pertes résistives.

R_p: Résistance parallèle.

R_s : Résistance série

I₀₁, I₀₂: Courants de saturation. **I_s**

n₁, n₂ : Facteurs d'idéalités des diodes.

q : charge élémentaire (q = 1.6x10⁻¹⁹ C).

T : Température (K).

V : Tension aux bornes de la jonction

K : Constante de Boltzmann

(K = 1.38.10⁻²³ J.K⁻¹) [18].

1.4.1 Caractéristique de la cellule photovoltaïque

Les performances de la cellule photovoltaïque sont représentées à travers la caractéristique courant-tension $I(V)$. Cette dernière apporte une lecture claire des paramètres caractérisant de la cellule photovoltaïque comme le rendement de la cellule, les différents types des résistances parasites et le facteur de forme.

Le courant est mesuré en fonction de la tension appliqué sous obscurité et sous éclairément à partir de la caractéristique courant/tension $I-V$, car le courant photoélectrique provoque la production de l'énergie.

1.4.1.1 Caractéristique I-V sous obscurité

Dans l'obscurité la cellule photovoltaïque se comporte comme un composant actif (pas de production de courant), la densité est donnée par

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qv}{Ak_B T}\right) - 1 \right) \quad (\text{I-3})$$

Ou par le courant

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qv}{Ak_B T}\right) - 1 \right)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). T : température (K). q : charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). A le facteur d'idéalité de la diode et J_0 le résultat de la recombinaison des porteurs minoritaires dans les deux régions n et p.

1.4.1.2 Caractéristique I-V sous éclairément

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (I-3) peut être écrite sous la forme suivante

$$I = I_{ph} - I_{obs} \quad (\text{I-4})$$

avec

$$I = I_{ph} - I_0 \left(\exp\left(\frac{qv}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (\text{I-5})$$

I_0 : courant de saturation de la diode. Le coefficient n est le facteur d'idéalité de la diode, fonction de la qualité de la jonction (égal à 1 si la diode est idéale et égal à 2 si la diode est entièrement gouvernée par (génération /recombinaison).

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

V : tension aux bornes de la jonction

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

T : température (K)

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque, deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et un courant de diode appelé courant d'obscurité qui résulte de la polarisation du composant. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode. Sous éclairement, la caractéristique a l'allure présentée sur la figure I-5 [9,18].

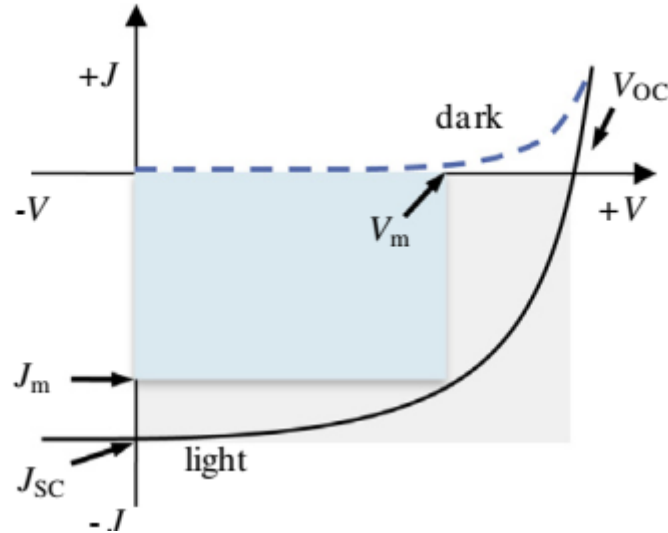


Figure I-5 : caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité

A partir de la caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment [21] :

Le courant de court-circuit Icc : il est obtenu pour une tension V=0, caractérise la quantité des paires électrons trous générés G qui traversent la jonction sans être recombinés et ce entre les longueurs de diffusion des électrons et trous (Ln et Lp) [23]:

$$I_{cc} = qG (L_p + L_n) \quad (I-6)$$

La tension de circuit ouvert Vco, Sous obscurité (I=0), la cellule fournit un courant égal au courant de court-circuit Icc pour une tension, appelée tension en circuit ouvert Vco[18]:

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s}\right) \quad (I-7)$$

Le facteur de forme FF Le maximum de puissance disponible est défini par la tension Vm et le courant Im. La qualité électrique de la cellule est déterminée par le facteur de forme FF, donné par l'équation suivante [9] :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I-8)$$

I_m : courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

V_m : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque [21].

Le rendement de conversion η , (efficiency) exprime 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_{in} [22] :

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{FF V_{oc} I_{cc}}{P_{in}} \quad (I-9)$$

Pour comparer de manière objective le rendement des cellules solaires, la puissance incidente doit être prise comme identique, par convention sous AM1.5 et à 25°C. Enfin, afin de comparer la production photovoltaïque avec les autres sources d'énergie, la littérature utilise souvent l'unité Watt crête (Wc ou Wp en anglais pour peak Watt). Elle correspond à la puissance nominale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque dans des conditions d'ensoleillement standard (AM1.5)

1.4.2 Les pertes physiques et technologiques

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en prenant en compte les facteurs de pertes [9]:

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} p(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} p(\lambda) d\lambda} \times \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} p(\lambda) d\lambda} \times \frac{q V_{oc}}{E_g} \times FF \times (1-R) \times \frac{S - S_{m\acute{e}tal}}{S} \times \eta_a \times \eta_{col} \quad (I-9)$$

Facteurs ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧

Les différents facteurs de pertes (1 à 8) sont dus soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Des choix technologiques appropriés peuvent cependant avoir des conséquences sur les limitations intrinsèques du matériau.

1.4.2.1 Pertes physiques

① **Pertes par les photons de grande longueur d'onde** : tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de pair électron/trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un

phonon dans le silicium). Sous un éclairement d'AM1.5, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium [9].

② **Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons** : un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation – Figure I-7). Sous un éclairement d'AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [9].

③ **Facteur de tension** : c'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{oc}) par la tension de gap E_g/q . La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction. Les meilleures valeurs obtenues de V_{oc} sont de l'ordre de 700 mV (Tableau I-1), donnant, pour ces cellules à haut rendement, un facteur de tension de seulement 0.65 [9].

④ **Facteur de forme FF** : les équation courant-tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle ($\exp[qV/kT]$). La courbe $I(V)$ ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.89. Ce terme dépend également fortement des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle [9].

Le rendement est donc limité par ces différents facteurs à une valeur théorique maximale. D'après les travaux de Schokley et Quiesser , une limite d'environ 30% peut être démontrée, valeur qui a été affinée depuis à 29% . De nouveaux concepts, dits de 3ème génération, permettraient cependant de contourner cette limite théorique en exploitant notamment les photons de hautes et basses énergies (facteurs ① et ②). Comme illustré par la Figure I-6, ces deux phénomènes entraînent une chute du rendement maximal à 44% et de nombreuses recherches sont menées afin de développer des systèmes offrant une meilleure conversion énergétique. Ces deux facteurs physiques étant considérés comme invariables, les facteurs technologiques tels que la réflectivité et le rendement de collecte prennent alors une part importante dans l'objectif d'améliorer le rendement de la cellule solaire [9].

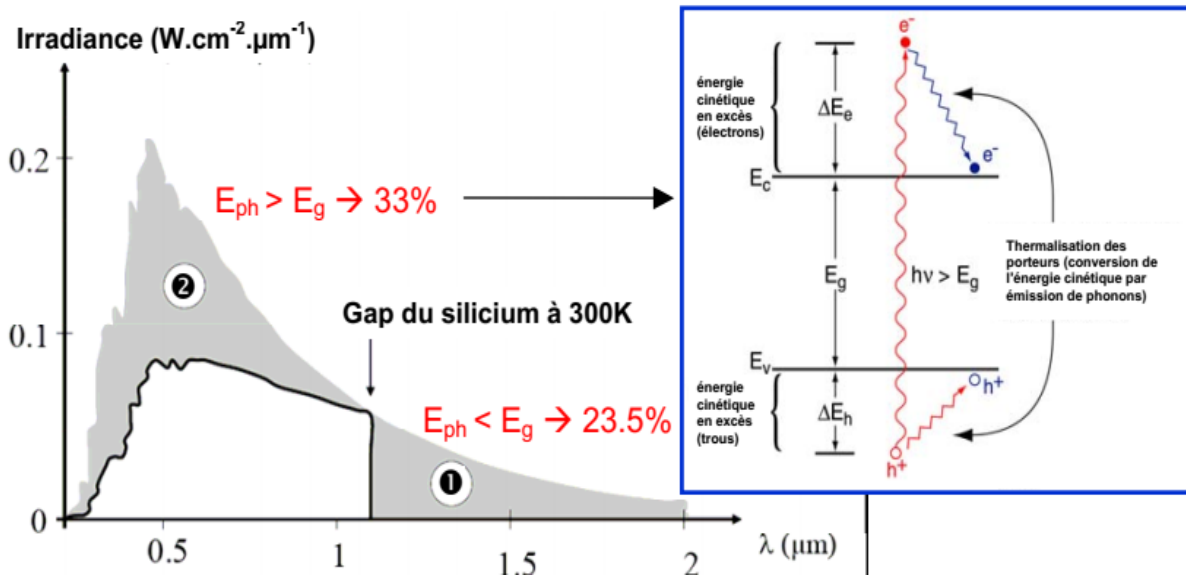


Figure I-6 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. n Pertes des photons de grandes longueurs d’onde. Les Pertes dues à l’énergie excédentaire des photons .L’insert illustre le phénomène de thermalisation. [9]

1.4.2.2 Pertes technologiques

⑤ **Réfectivité** : une partie de l’énergie incidente est réfléchiée par la surface (non métallique) de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre de traitements de surface adéquats et de couche antireflet.

⑥ **Taux d’ombrage** : les contacts métalliques présents sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu’ils couvrent en partie la surface S de la cellule. Le taux d’ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l’émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liée à la largeur de la métallisation.

⑦ **Rendement d’absorption** : à cause de l’épaisseur limitée de la cellule, une partie non négligeable de photons, ayant néanmoins l’énergie requise, traverse l’épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l’absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines.

⑧ **Rendement de collecte** : c’est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, ce phénomène dépendant

directement de la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Ces recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements, abordés plus loin dans ce rapport. [9]

Chapitre 2.

Techniques Expérimentales

d'élaboration et de

caractérisation

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des moyens expérimentaux mis en œuvre pour réaliser et caractériser les dispositifs photovoltaïques qui ont fait l'objet de notre étude.

Dans une première partie, Nous décrivons l'ensemble des procédés technologiques que nous utiliserons pour réaliser un dispositif photovoltaïque. L'accent sera mis sur l'élaboration des couches minces de nitrure de silicium qui sera détaillée par la présentation du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Pressure Enhanced Chemical Deposition) et des traitements thermiques subis par les échantillons après dépôt.

Dans une seconde partie, les techniques de caractérisation des dispositifs seront exposées à savoir, les caractérisations optiques et électriques.

Nous aborderons les différentes étapes de fabrication d'une cellule solaire au silicium dans sa forme conventionnelle selon le diagramme de la figure II.1.

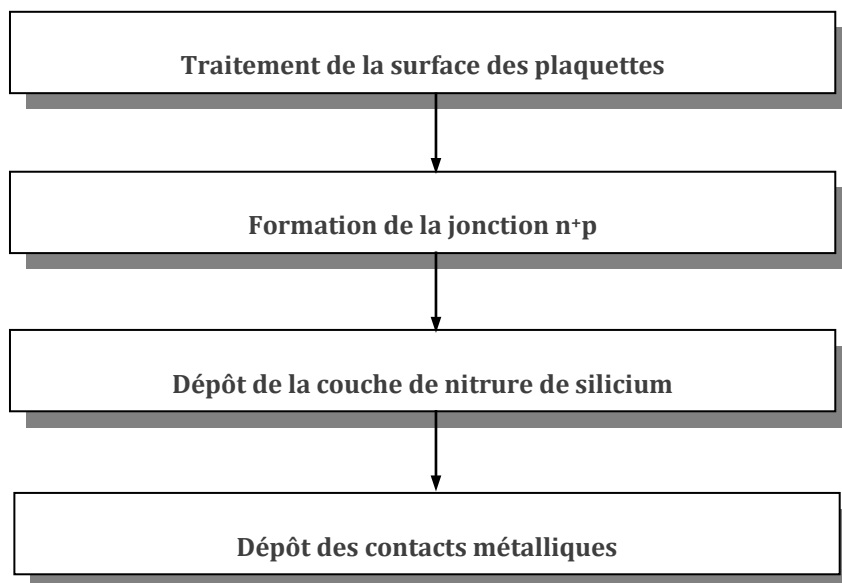


Figure II.1 : Etapes technologiques pour l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque au silicium cristallin

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

Il est bien établi que les contaminations à la surface du substrat peuvent être réduites d'une manière appréciable, l'élaboration de photopiles exige un long processus technologique. Les méthodes de caractérisation ont été mises au point et développées afin de contrôler la qualité de l'opération réalisée, si elle n'est pas convenablement menée, elle peut conduire à un produit non fiable [18]. C'est la raison pour laquelle, dans notre étude nous passons obligatoirement par ces procédés qui seront détaillés par la suite dans ce chapitre. Dans un premiers temps, nous allons traiter le nettoyage de la surface des plaquettes de type P, puis la diffusion pour créer la jonction PN, qui sera suivi par un dépôt des couches SiNx, un dépôt métallique et un recuit thermique des faces avant et arrière du substrat.

2.2 Les techniques d'élaborations

2.2.1 Préparation chimique des échantillons

Nettoyage RCA :

La surface du silicium est fortement réactive il est donc difficile d'obtenir un état de surface propre, l'opération de nettoyage est déterminante pour obtenir des dispositifs aux caractéristiques stables. Les trois phases de nettoyage RCA sont les suivantes :

- **Une Oxydation** : avec une solution comprenant de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans le but d'enlever les contaminants organiques sur la surface ($T = 70^\circ\text{C}$, temps : 10 min).
- **Une Oxydation en milieu acide** : avec une solution comprenant de l'acide chlorhydrique (HCL) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans le but d'enlever les contaminants métalliques sur la surface (T ambiante, temps : 10min).
- **Une Désoxydation** : avec une solution à base d'acide fluorhydrique HF (10 %) le rôle de cette solution est d'éliminer par dissolution l'oxyde superficiel des deux oxydations précédentes (T ambiante, temps : 30 sec).

Toutes ces opérations sont suivies d'un rinçage à l'eau désionisée (EDI) abondant et d'un séchage avec l'azote, fig. II.2 [20].



Figure II.2 : A/ oxydation et désoxydation des plaquettes par des solutions différentes. B/ rinçage à l'eau abondant. C/ séchage avec l'azote.

2.2.2 Formation de la jonction n sur p

Les plaquettes de silicium utilisées sont de type p, il est primordial de procéder à la formation de la jonction n+p par la diffusion de phosphore.

Pour réaliser un processus de diffusion, il est nécessaire de mettre en contact une phase extérieure contenant le dopant avec le semi-conducteur, à température élevée et pendant une durée déterminée. Afin de mener à bien cette opération, un certain nombre de conditions doivent être satisfaites, en particulier :

- La concentration en surface doit être contrôlée sur une large gamme de valeurs jusqu'à la limite de solubilité solide de l'impureté.
- La diffusion ne doit pas endommager la surface du semi-conducteur car la partie active d'un dispositif n'est contenue que dans les premiers microns sous la surface.
- Le dispositif de diffusion doit être capable de doper plusieurs plaquettes à la fois et fournir des résultats reproductibles.

Les substrats sont placés dans une nacelle en quartz qui sera introduite dans un four de diffusion à tube de quartz à température de 800°C. La diffusion dans le silicium est généralement réalisée en deux étapes. On procède en premier lieu à une diffusion à source constante. C'est l'étape de dépôt. L'apport d'impuretés est alors interrompu et dans une deuxième étape, appelée étape de redistribution (ou « drive-in »), on procède à une

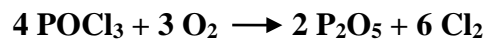
Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

redistribution des impuretés, sans augmenter leur nombre, par traitement thermique de la plaquette de silicium. Celui-ci est généralement réalisé en présence d'oxygène afin de réoxyder la surface et prévenir ainsi l'exo diffusion du dopant.

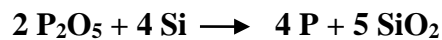
Un gaz porteur inerte, généralement l'azote, est mélangé avec la vapeur du dopant par barbotage à travers la source liquide et l'entraîne jusqu'à la surface des plaquettes de silicium.

La source liquide la plus couramment employée pour le dopage au phosphore est l'oxychlorure de phosphore (POCl_3). La vapeur de POCl_3 issue de la source est mélangée avec de l'oxygène.

Durant cette étape, les molécules (P_2O_5) (anhydride phosphorique) se formeront dans la couche d'oxyde selon la réaction chimique suivante :



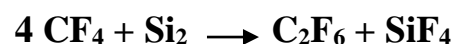
L'étape suivante, surnommée la redistribution, elle consiste à diffuser les atomes de l'oxyde de phosphore (P_2O_5) vers le volume de la plaquette environ de $5\mu\text{m}$ à $6\mu\text{m}$. On peut le voir par cette équation :



Les caractéristiques de la jonction formée dépendront de la température de diffusion, du temps de dopage et des flux des gaz dans le tube [24].

2.2.3 Décapage

Le décapage plasma est souvent utilisé pour l'ouverture de la jonction située sur les bords de la plaquette, le principe de cette technique consiste à superposer les plaquettes les unes sur les autres (plusieurs dizaines à la fois) et les graver latéralement par un procédé plasma, les gaz utilisés classiquement pour cette gravure sont le tétrafluorométhane, l'hexafluorure de soufre ou du tétrafluorométhane plus oxygène ($\text{CF}_4 + \text{O}_2$) la réaction chimique au sein du plasma est la suivante :



Dans notre cas l'ouverture de la jonction au bord des plaquettes n'est pas nécessaire les substrats ont été découpés à l'aide d'un stylo en diamant [24].

2.2.4 Couche anti reflet CAR

Les pertes optiques affectent fortement la puissance délivrée par diminution du courant court-circuit. Pour cela l'utilisation d'un revêtement antireflet (CAR), est recommandé, le nitrure de silicium est un matériau de plus en plus utilisé comme revêtement antireflet dans les éléments optiques. Cette couche est de couleur bleu foncé sur les cellules solaires au silicium cristallin. Le nitrure de Silicium est un matériau communément utilisé comme isolant dans le domaine de microélectronique et comme couche antireflet dans le domaine photovoltaïque [9].

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Par décharge électromagnétique, les gaz réactifs se décomposent en particules (ions, électrons et radicaux). Ensuite, la réaction entre ces espèces réactives dans une enceinte dont la température et la pression sont contrôlées, conduira à la formation d'un film mince solide à la surface du substrat. La nature de ce film dépend du mélange gazeux utilisé, de l'énergie utilisée et de la pression dans le tube [24].

La technique de dépôt par plasma (PECVD) est une technologie compliquée ; sa compréhension requiert des connaissances en chimie, thermodynamique, transport des gaz, transfert de chaleur et la cinétique de croissance des films [1].

Le dépôt est réalisé en introduisant des gaz réactifs entre les électrodes du réacteur, le couplage capacitif entre les électrodes excite les gaz réactifs dans un plasma, ce qui induit une réaction chimique et entraîne le dépôt du produit de réaction sur le substrat, les principaux avantages d'un dépôt PECVD sont la basse température de fonctionnement ainsi qu'un revêtement uniforme sur toute la surface [21].

Lors de cette étude, les dépôts de nitrure de silicium ont été réalisés à l'aide d'un réacteur PECVD de type direct développé par la société française SEMCO Engineering figure II.3 dont les propriétés sont mentionnées dans le tableau II.1. La fréquence d'application du plasma est de (430 kHz) et les gaz précurseurs utilisés sont le silane pur (SiH_4) et l'ammoniac (NH_3) [25].

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

Tableau II.1 les différentes propriétés de four de diffusion.

Equipements	Propriétés
Réacteur	Direct
Générateur (Type LF low fréquence)	puissance maximal : 5,5kw Fréquence 430Hz
Réseau des gaz	gaz utilisés : le silane (SiH_4) et l'ammoniaque (NH_3)
Pompe à vide	2 pompes à vide : primaire et secondaire de type Roots vide limite de pompage =1,875mTorr
Pupitre de commande	logiciel approprié (MYCORE).



Figure II.3 : Four de diffusion et Dépôt de couche de nitrure.

Le bâti de dépôt se présente sous une forme tubulaire, composé d'une ligne de distribution permettant de contrôler le débit des gaz précurseurs. D'une enceinte en quartz où est introduit le mélange gazeux qui comporte des électrodes en graphite, le four est alimenté par un générateur basse fréquence pour activer le plasma qui est contrôlé par un dispositif piloté par

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

un ordinateur, le schéma représenté sur la **figure II.4** montre les différents éléments constituant un réacteur PECVD à plasma direct [9].

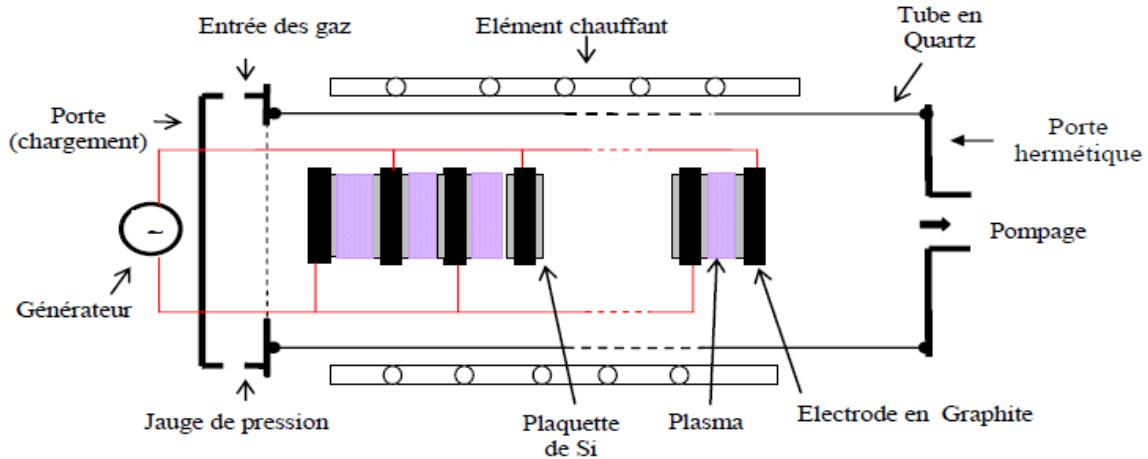


Figure II.4 : Schéma du réacteur direct-PECVD.

Paramètre de dépôt :

Le nitrure de silicium, élaboré par PECVD, n'est pas nécessairement stœchiométrique et peut contenir une grande concentration de silicium (jusqu'à 39%, rapport atomique). La composition du nitrure de silicium déposé ($\text{SiN}_x\text{:H}$) peut être ajustée en sélectionnant le temps du dépôt (**t**) ou en ajustant le rapport des gaz précurseurs (**R**).

Paramètres variables :

- Le rapport des débits de gaz précurseurs $R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$
- Le temps de dépôt **t**

Paramètres fixes :

Température de dépôt $T = 400 \text{ C}^\circ$

Pression de dépôt $P_r = 1700 \text{ mTorr}$

Puissance de la décharge électrique $P = 3,5 \text{ KW}$

Fréquence du plasma $F = 430 \text{ kHz}$.

Cycle d'application du plasma $R_c = 12\%$.

Débit total des gaz précurseurs $D_T = 4 \text{ litres/mn}$.

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

Après le processus de PECVD, on remarque différentes couleurs de la couche de nitrure sur la face avant des échantillons, fig. II.5 et cela est dû à la variation des débits des gaz précurseurs ce qui en résulte à des couches à différentes stœchiométries [24].

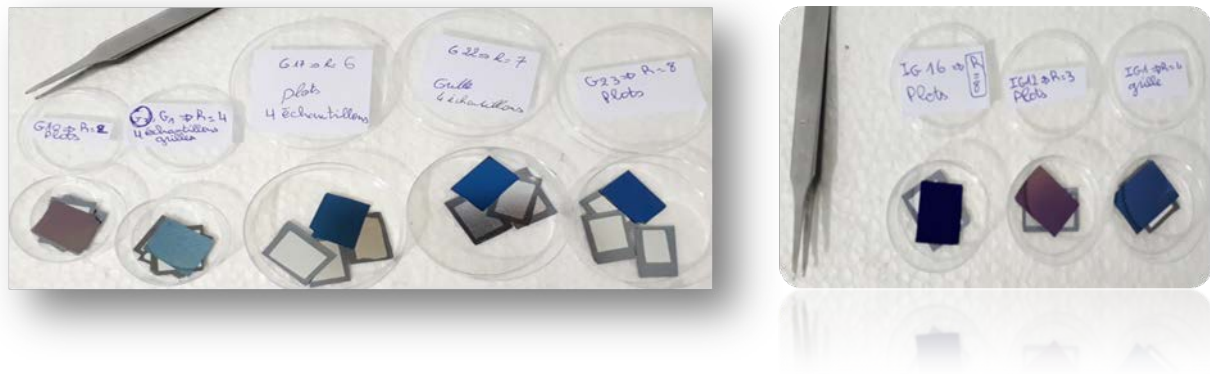


Figure II.5 : les différentes couleurs correspondantes aux différentes stœchiométries.

2.2.5 Métallisation

La métallisation est essentielle pour la collecte du photo-courant généré par la paire électron- trou, cette dernière se fait par le procédé de métallisation par effet joule. L'évaporateur thermique utilisé est fabriqué au niveau du centre. Le processus se déroule dans un espace fermé la cloche où on maintient un vide approprié grâce aux deux pompes primaire et secondaire pendant environ 4 heures. On place les substances à évaporer sur un porte échantillon métallique. La source de métal à évaporer est placée dans un filament ou creuset, le creuset est équipé à ses extrémités d'électrodes métalliques, dans lesquels un courant important passe. L'intensité du courant nécessaire à l'évaporation du métal est de 100 ampères. Le métal fond et s'évapore sur le substrat cible au-dessus de la source, et enfin produit le film désiré tel que montré sur la figure II.6 [26].

2.2.5.1 Métallisation face arrière

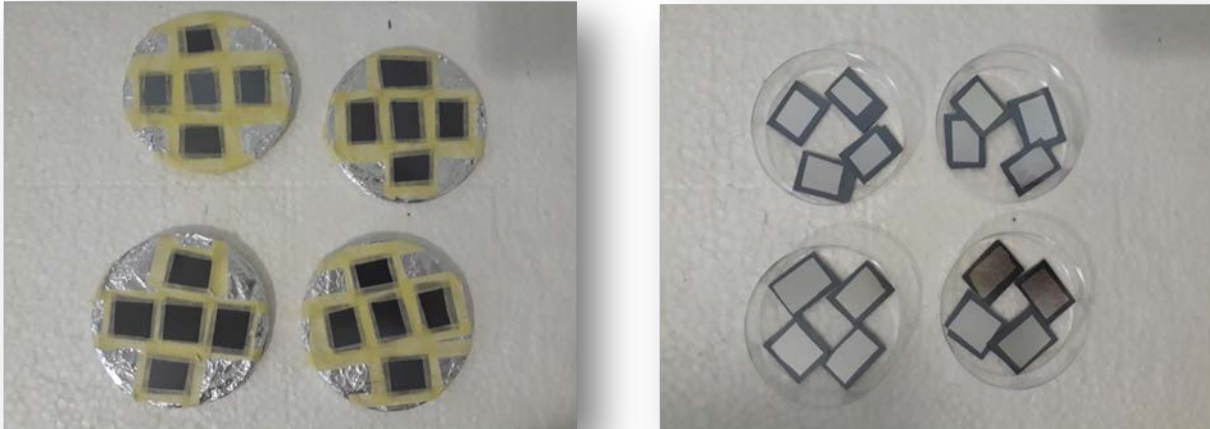


Figure II.6 : La métallisation face arrière des échantillons. A) Avant la métallisation. B) Après la métallisation.

On positionne les échantillons de 3cm² dans le porte échantillon à l'aide d'un adhésif comme dans la figure ci-dessus A ensuite on le place dans la cloche.

2.2.5.2 Métallisation face avant

Le même processus se répète sauf qu'ici le motif va changer. Nous utiliserons deux motifs plots rectangulaire pour la configuration latérale et grille (forme de peigne) pour la configuration verticale, fig. II.7. Le matériau utilisé est l'argent [27].

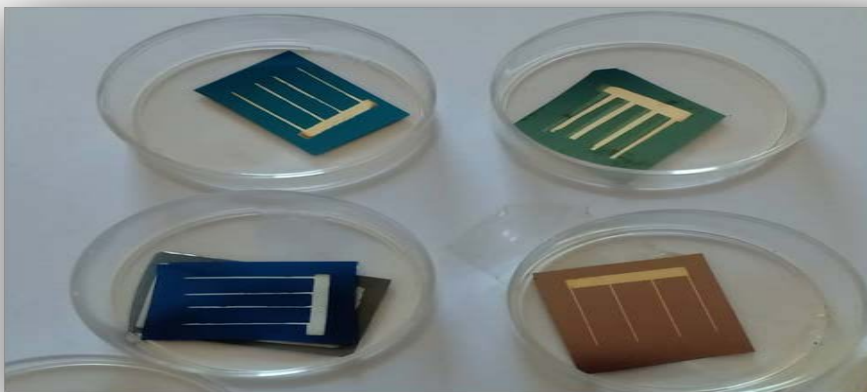




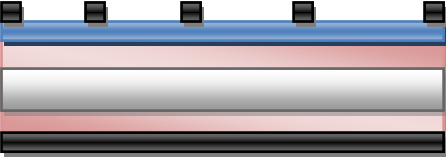
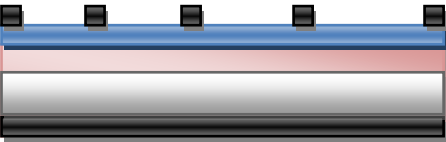


Figure II.7 : métallisation face avant.

Le tableau II.2 présente un récapitulatif des différentes étapes technologiques pour la préparation des cellules photovoltaïques.

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

Tableau II.2. Schéma des différentes étapes technologiques de fabrication d'une cellule Photovoltaïque au silicium monocristallin [18].

Schéma de la plaquette	Etape technologique
	<p>Traitements chimiques de la surface :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Oxydation • Oxydation en milieu acide • Désoxydation
	<p>Formation de la jonction PN Diffusion du phosphore par une source de dopage $POCl_3$</p>
	<p>Décapage : Gravure latérale de la plaquette par plasma ($CF_4 + O_2$)</p>
	<p>Couche anti reflet : Dépôt de la couche $SiN_x:H$ sur la face avant de la plaquette par le procédé PECVD</p>
	<p>Métallisation : Dépôt de la grille collectrice (face avant) en Argent Ag et du contact arrière (face arrière) en aluminium Al par l'évaporateur à effet joule</p>
	<p>firing Recuit thermique en face avant à 560° et en face arrière à 750°</p>

2.3 Les techniques de caractérisations

2.3.1 Spectrophotomètre

L'appareil utilisé dans cette manip est le spectrophotomètre de type CARY500 scan, fig. II.8, qui fait un balayage sur tout le spectre solaire ultraviolet, visible et proche infrarouge de 250 à 2500 nm. Les principaux éléments de ce dernier sont une source optique constituée de deux lampes, un monochromateur et une sphère intégrante. La gamme de longueur d'onde de travail du spectromètre est couverte grâce à l'utilisation de deux sources de radiation complémentaires et simultanées : une lampe à deutérium qui émet fortement dans l'ultraviolet et une lampe à halogène de tungstène qui émet fortement dans le visible et le proche infrarouge, mais peu dans la région basse de l'UV. La détection est faite pour la lumière visible/UV par un photomultiplicateur et pour l'infrarouge par une cellule PbS [28].

La technique de la mesure de la réflexion diffuse sur une gamme de longueurs d'onde allant de 250nm à 1500 nm est effectuée en positionnant l'échantillon devant la fenêtre de la lumière incidente et en concentrant la lumière réfléchie par l'échantillon sur le détecteur en utilisant la sphère.

Cette dernière doit être préparée par sélection du porte échantillon qui correspond à la réflectance qui est le même pour la transmittance, ainsi que l'insertion des données dans le logiciel Cary Win UV du spectrophotomètre [18].

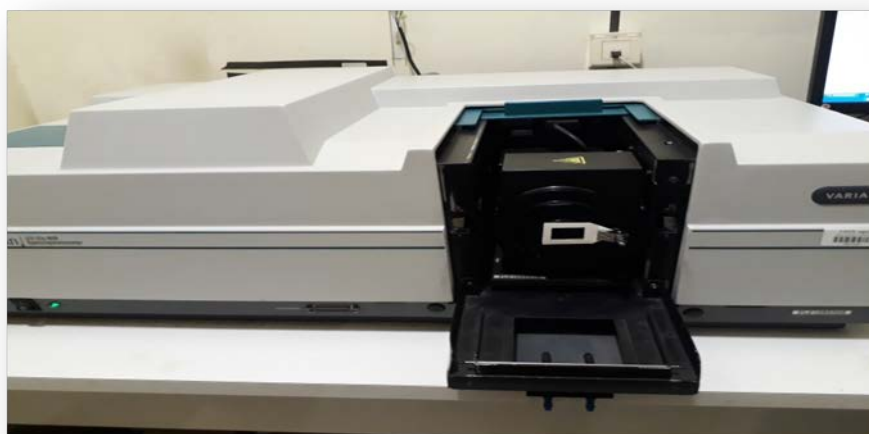


Figure II.8 : Photographie du spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge CARY 500 « VARIAN » du CRTSE

2.3.2 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse non destructive, qui présente une large contribution à la recherche et au développement des matériaux (la corrosion, les propriétés diélectriques et l'influence de la composition sur la conductivité électrique des solides).

La méthode consiste à l'application d'une tension sinusoïdale $V(t)$ superposée à la tension nominale en fonction de la fréquence (f) et l'analyse de l'amplitude et du déphasage φ du courant de réponse $I(t)$ [29].

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t), \bar{V}(t) = V_0 \exp(j\omega t)$$

V_0 : Désigne l'amplitude et ω : la pulsation avec $\omega = 2\pi f$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi), \bar{I}(t) = I_0 \exp(j(\omega t - \varphi))$$

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, il peut être défini par un nombre complexe :

$$\bar{Z} = \bar{V}(t)/\bar{I}(t) = V_0/I_0 \exp(j\varphi) = Z(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \bar{Z}' + j \bar{Z}''$$

Où la partie réelle de l'impédance complexe $\text{Re}(Z) = Z' = Z \cos \varphi$ représente la résistance, et la partie imaginaire $\text{Im}(Z) = Z'' = Z \sin \varphi$ représente la réactance de système [30].

La spectroscopie d'impédance permet de mesurer l'impédance électrique Z en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur un grand choix de fréquence. Les données sont souvent représentées sous la forme de deux courbes : $\log|Z|=f(\log(\omega))$ et $\varphi = f(\log(\omega))$ dites diagramme de Bode [31]. (Fig.II.9)

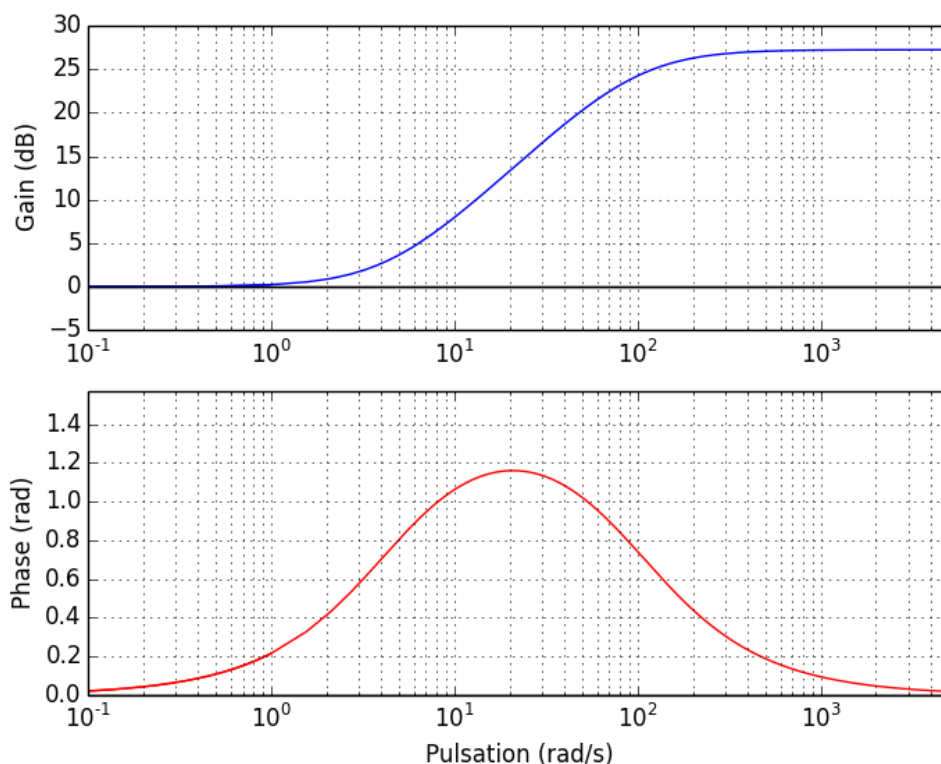


Figure.II.9 : Représentation d'un diagramme de Bode

Une autre représentation des données est possible, c'est la représentation dans le plan complexe : $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ courbe appelée spectre d'impédance (mais aussi diagramme de Nyquist par les automaticiens). La figure II.10 représente le diagramme de Nyquist d'un oxyde dans le cas général [31].

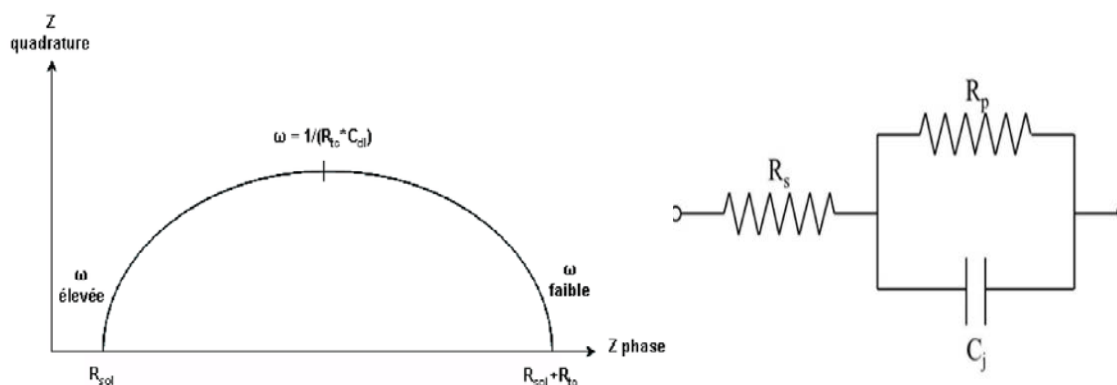


Figure.II.10 : Représentation d'un diagramme de Nyquist

Chapitre II Les techniques d'élaboration et caractérisation

Il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électrique composés de résistances, condensateurs et des inductances, traduisant le caractère résistant et capacitif du matériau [32].

Le montage expérimental est un potentiostat/galvanostat 128 N de la société Autolab.

L'acquisition et l'exploitation des données se font grâce au logiciel NOVA. La fréquence est variée de 10 mHz à 100 kHz.

2.3.3 Caractérisation de I-V

Afin d'évaluer et de comparer les performances électriques des cellules fabriquées, il est essentiel d'effectuer la mesure I-V. Le montage du banc I-V comprend une source lumineuse, lampe au Xénon dont le flux lumineux est continu, un plateau régulé en température la maintenant à $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sur lequel sont posées les cellules, et les pointes de prise de contact sur la face avant et la face arrière mesurant le courant et la tension séparément. Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley. Ce multimètre est piloté par un ordinateur sous-programme LabView, nous permettant de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrément. Ce programme donne accès aux paramètres photovoltaïques tels que le courant de court-circuit (I_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η) par un ajustement polynomial des points de mesure (I , V). Les caractéristiques I-V sont réalisées sous éclairage polychromatique. Nous disposons d'un banc I-V équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques.

Chapitre 3.

Résultats et Discussions

3.1 Introduction

L'objet du présent chapitre est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

Afin d'obtenir des matériaux contenant des nanocristaux de silicium, il est nécessaire de réaliser des couches non-stœchiométriques riches en silicium par rapport à Si_3N_4 . L'excès de silicium détermine en effet la taille des nc-Si formés et la fraction volumique de silicium cristallin dans le matériau composite. Or, de nombreuses études montrent que le paramètre qui joue le rôle le plus important dans la composition des couches est le rapport des gaz précurseurs $R = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$. C'est donc ce paramètre que nous avons fait varier essentiellement afin de contrôler la formation des nc-Si.

Des couches fines de nitrure de silicium amorphes hydrogénées ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$, $x < 2$) enrichies en silicium ont été déposées par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en utilisant l'ammoniac (NH_3) et le silane pur (SiH_4) comme gaz précurseurs. La proportion du silicium dans un film de nitrure de silicium s'ajuste en faisant varier le rapport R entre le débit d'ammoniac et celui du silane ($R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$).

Plus ce rapport est faible, plus la proportion de silicium dans la couche est importante. Ainsi, l'excès en silicium dans la couche SiN_x gouverne la densité et la taille de Np-Si susceptibles de se former lors du dépôt de la couche.

Une série d'échantillons de compositions différentes a été réalisée. Pour cela, nous avons fait varier le rapport de débit des gaz précurseurs $R = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$.

3.2 Détermination de la Stœchiométrie des couches $\text{SiN}_x\text{:H}$

Afin d'accéder à la composition chimique du nitrure de silicium, nous avons procédé à des analyses de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) en utilisant la microsonde CAMECA IMS 4FE7. Nous nous sommes principalement intéressés à l'évolution de la stœchiométrie en fonction du rapport des gaz précurseurs $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$. Le coefficient de stœchiométrie X du film SiN_x est défini par le rapport du nombre d'atomes d'azote $[\text{N}]$ sur celui de silicium $[\text{Si}]$: $X = [\text{N}] / [\text{Si}]$. Dans le cas du nitrure de silicium stœchiométrique X vaut $4/3$.

La technique de SIMS permet d'obtenir les concentrations de chacun des constituants en pourcentage atomique des échantillons ce qui permet également de connaître la composition globale de ces échantillons en fonction de la profondeur. Cette technique se

caractérise par la détection de tous les éléments dont l'élément le plus léger, elle est l'une des rares à pouvoir détecter l'hydrogène.

En connaissant la composition atomique des couches de SiN_x, nous pouvons estimer l'excès de silicium contenu dans celles-ci par rapport à la formule stœchiométrique Si₃N₄ en utilisant la formule ci-dessous [33].

$$\text{excès de Si (\% at)} = \frac{\text{Nombre d'atomes de si} - (\text{nombre d'atomes de N} * 0.75)}{\text{Nombre d'atomes de si}}$$

Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau III.1. Les couches réalisées avec un faible rapport R = 2 sont riches en silicium, un excès supérieur à 60 % at. est estimé. En augmentant la valeur de R, le pourcentage de Si en excès dans la couche décroît quasi continuellement pour s'approcher de la composition stœchiométrique Si₃N₄.

Tableau III-1 : Excès de silicium contenu dans les couches SiN_x en faisant varier R le rapport des gaz.

R=(NH ₃ /SiH ₄)	2	3	4	5	6	7	8
Excès de Si (%at)	61.8	56.1	48.4	34.5	28.6	25.8	22.8

L'évolution de l'indice de stœchiométrie x de SiN_x en fonction de R

Tableau III-2: Evolution de la stœchiométrie en fonction de R.

R	X= [N]/[Si]
2	0.66
3	0.72
4	0.83
5	0.91
6	0.97
7	1
8	1.32

On confirme que pour R=8, la couche est la plus stœchiométrique car x est le plus proche de Si₃N₄ qui vaut 1.33.

Les valeurs de x et du pourcentage de Si en excès montrent que les alliages déposés sont clairement riches en Si.

3.3 Caractérisation par impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées sous obscurité et sous illumination à différentes tensions de polarisation dans la gamme 0 à 0.6V avec une perturbation alternative d'amplitude 10 mV.

Les caractéristiques électriques du système sont en général représentées dans le plan complexe (Z' , $-Z''$). On rapporte alors les couples de valeurs (Z' , $-Z''$) pour un balayage en fréquence de 10 mHz à 100 kHz.

La réponse typique de l'impédance des cellules photovoltaïques pour une variation de fréquence apparaît comme un (ou plusieurs) demi-cercle dans le diagramme de Nyquist (Z'' en fonction de Z' avec balayage des fréquences), figure III-1(a) Un tel demi-cercle est caractéristique d'un circuit équivalent RC parallèle.

A partir de la mesure d'impédance, nous pouvons obtenir un modèle électrique du dispositif. Par exemple, pour le graphique de Nyquist de la figure III-1(b), le modèle est simple.

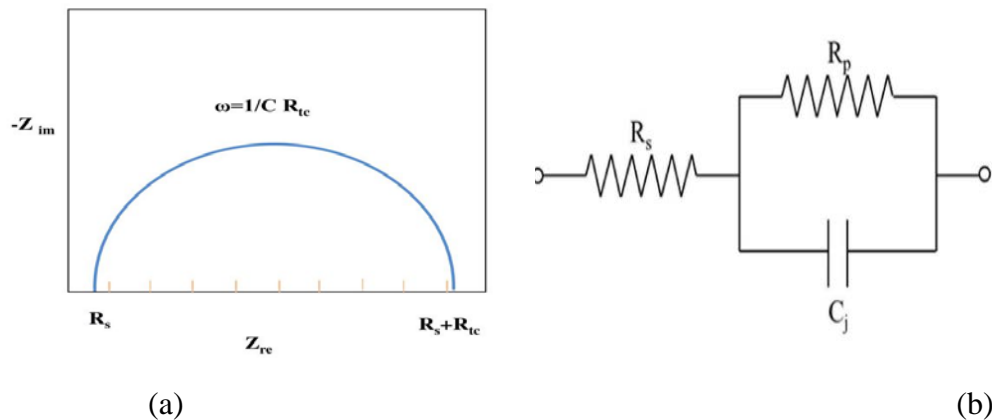


Figure III-1 : (a) le diagramme de Nyquist et (b) le circuit équivalent.

En utilisant ce circuit simple à titre d'exemple, nous pouvons obtenir tous les paramètres en utilisant les données de spectroscopie d'impédance.

De la caractéristique de la partie imaginaire, nous pouvons obtenir la lecture de la fréquence du pic, fig. III.2.

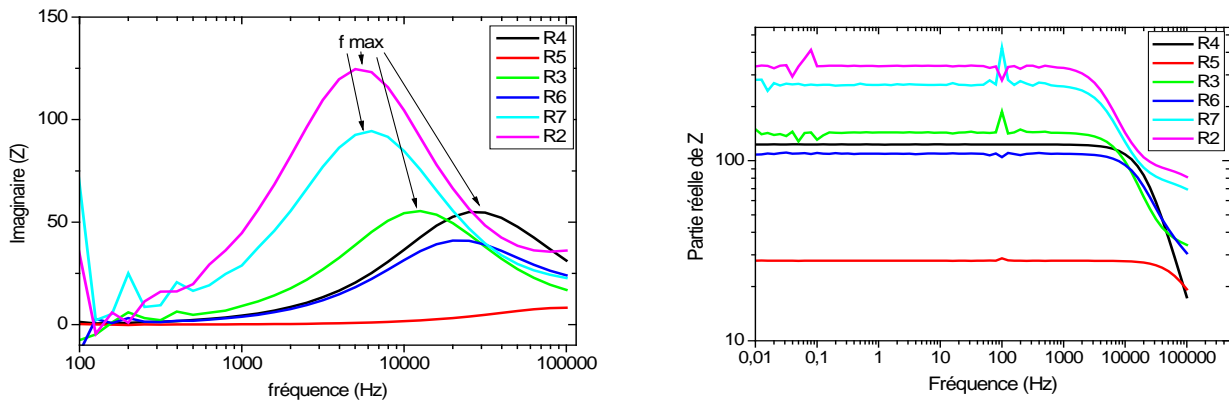


Figure III-2 : Parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence.

Le diamètre de la courbe de Nyquist donne la valeur de la résistance R et On peut ainsi obtenir la valeur du condensateur C sous la forme $C = 1/ R\omega$.

Pour obtenir un bon modèle électrique du dispositif, il est nécessaire de comprendre tous les phénomènes qui s'y déroulent. La spectroscopie d'impédance est l'une des techniques les plus souples pour étudier le comportement d'une structure dans différentes conditions.

Les spectres d'impédance ont été prélevés pour une série de tensions de polarisation directe V, V couvrant approximativement la plage de fonctionnement de la cellule solaire.

De ces expériences, les paramètres d'intérêt suivants ont été dérivés:

- (1) résistance dynamique interne Rd
- (2) résistance série Rs
- (2) capacité de diffusion Cd
- (3) Durée de vie des porteurs minoritaires τ_p

Le diamètre du demi-cercle le long de l'axe réel représente Rd. Le décalage du zéro, comme on peut le voir sur la Fig.III.1, est la résistance série, Rs. Cd est la fréquence correspondante, fmax sont dérivés pour la condition $Im(Z) = \max$

$$Cd = \frac{1}{2\pi f_{\max}(Im(Z))_{\max}} = \frac{1}{2\pi f_{\max}XC} \tag{III-1}$$

A partir des valeurs de Rd et Cd, on calcule τ_p [34].

Les mesures ont été effectuées sous illumination et sous obscurité en alternatif. A partir de la partie réelle de l'impédance sur les figures III-3 et III-4 (a,b,c et d), on détermine les résistances Rs et Rd.

Les spectres présentent des caractéristiques typiques des spectres d'impédance observés pour un matériau de type oxyde [35]. Les demi-cercles obtenus lors des balayages en fréquences

indiquent que le processus électrique est dû principalement à des phénomènes ayant lieu dans la couche SiNx.

La figure III-3 montre le diagramme de Nyquist à différentes tensions de polarisation pour les structures photovoltaïques à différents ratios. Le diagramme présente un demi-arc d'un cercle large. On observe que l'amplitude des arcs diminue et leur position se décale vers la gauche quand la tension de polarisation augmente.

Les spectres d'impédance de la cellule solaire sur la figure III-3 représentent les ratios 2, 4, 6 et 8. Bien que les mesures aient été effectuées pour tous les ratios, seules ces quatre ont été montrés pour illustrer l'idée. On peut observer que ces graphes ont une forme presque semi-circulaire, ce qui indique que le circuit équivalent alternatif de la cellule solaire est constitué d'une résistance R et d'une capacité C en parallèle.

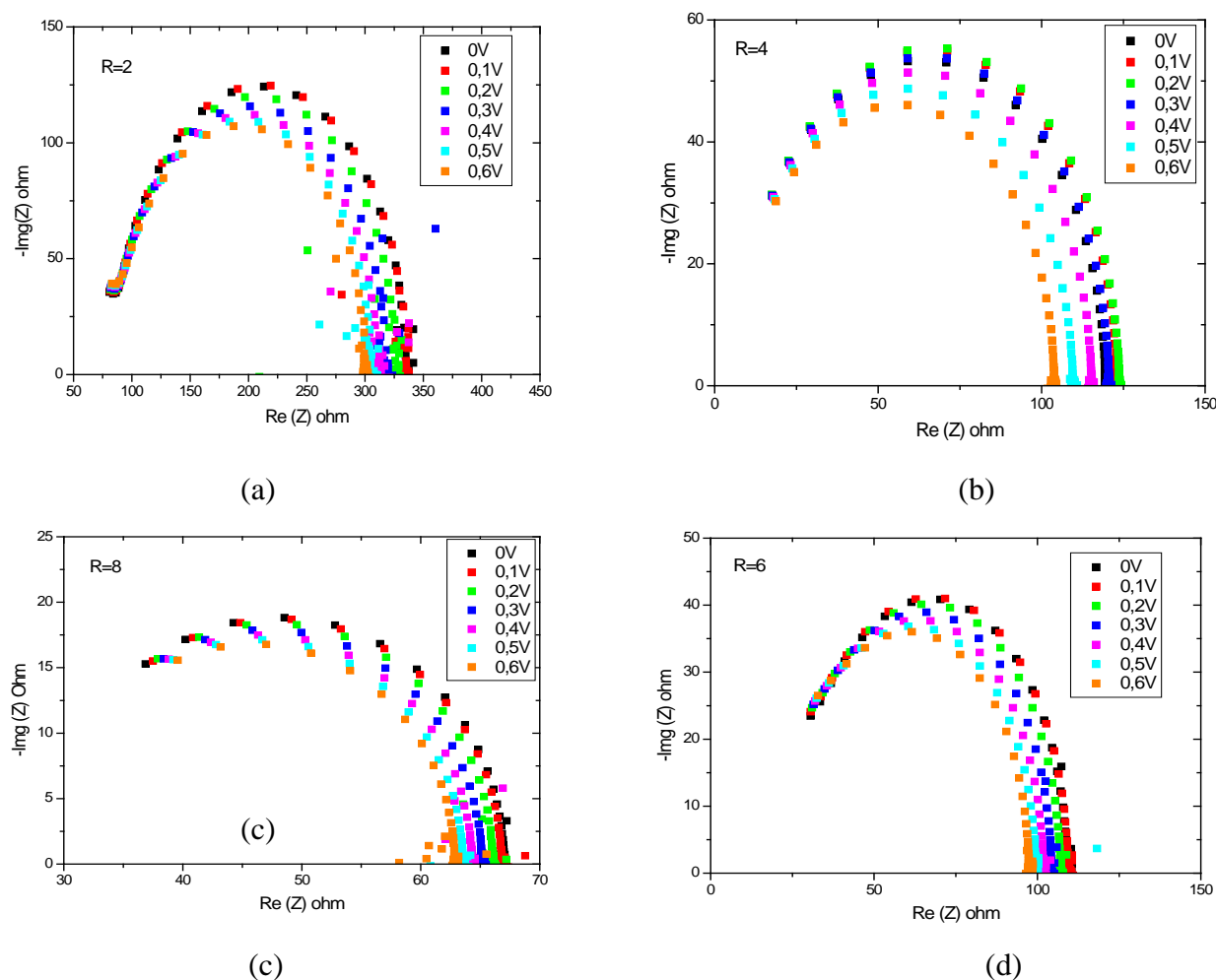


Figure III-3 : les courbes d'impédance sous illumination pour R=2, R=4, R=6 et R=8 à différentes tensions dans la gamme de 0V à 0.6V.

A partir de la partie réelle de l'impédance sur la figure III-3(a,b,c et d), on détermine les résistances R_s et R_d . On remarquera que pour un même ratio les valeurs des résistances

série ne varient presque pas en fonction de la tension de polarisation. Alors que le diamètre du demi-cercle (diagramme de Nyquist) diminue en fonction de la polarisation. Il est clair que la conductivité de la diode n⁺p augmente. Cette tension externe réduit le champ électrique interne et, par conséquent, le potentiel de diffusion. Ainsi, les porteurs majoritaires peuvent de nouveau diffuser entraînant le passage d'un courant dans le sens direct. Le courant Id augmente quand une polarisation positive est appliquée, particulièrement quand la tension atteint approximativement la valeur de 0,6 V.

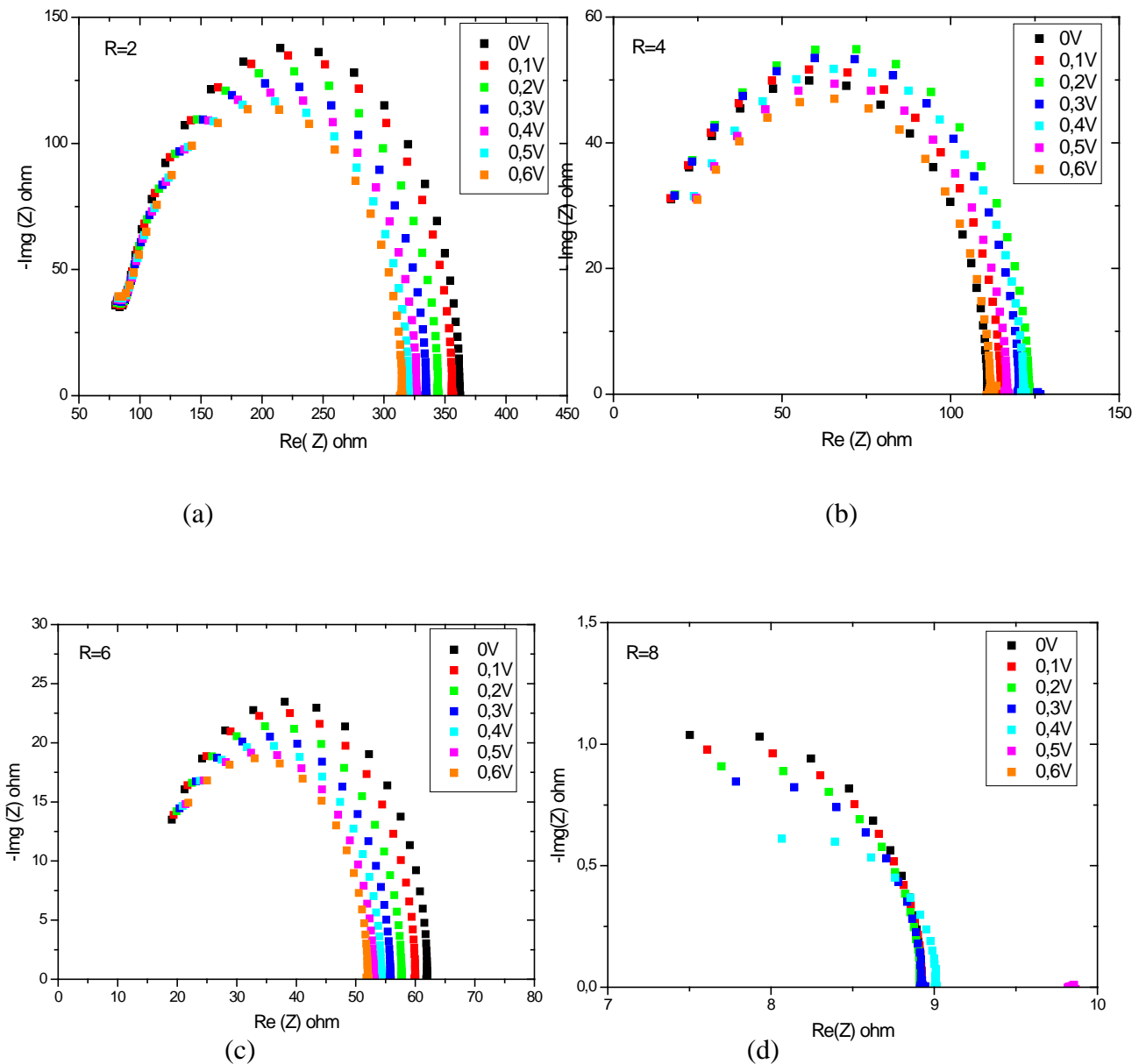


Figure III-4 : les courbes d'impédance sous obscurité pour R=2, R=4, R=6 et R=8 à différents tensions de 0V jusqu'à 0.6V

Notons bien que sous illumination, les photons de la lumière sont absorbés par la cellule qui génère des paires électrons-trous créant un photocourant.

On observe aussi que, le point d'intersection de l'arc du côté gauche de l'axe Réel donne la résistance correspondant à la résistance de volume R, à très haute fréquence [36].

Bien que les arcs des demi-cercles, (par extension), coupent le côté droit de l'axe R à des valeurs de résistance correspondant aux valeurs DC (c'est-à-dire à très basse fréquence $\omega \rightarrow 0$). La résistance R_d est égale à la résistance R_p (fuite / parallèle).

La figure III-4 montre les diagrammes de Nyquist à différentes tensions pour les structures photovoltaïques sous obscurité, celles-ci présentent des allures identiques comparées aux courbes sous illumination. De même on observe les variations similaires en fonction de la tension de polarisation. Lorsqu'une tension positive est appliquée, le potentiel aux bornes du semi-conducteur diminue et, avec lui, la largeur de la zone de charge d'espace. Le potentiel total sur le semi-conducteur est égal au potentiel des bandes plates moins la tension appliquée.

A partir de ces courbes obtenues nous avons extrait les valeurs des résistances dynamiques et série et nous avons tracé les courbes suivantes.

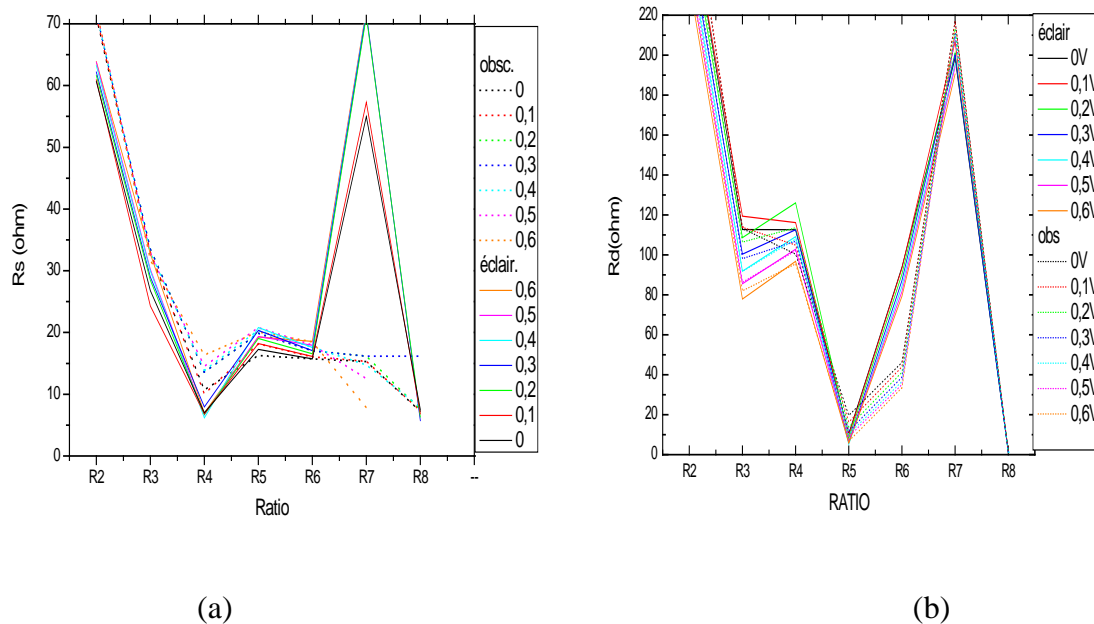


Figure III-5 : (a) Courbes de la résistance série en fonction du ratio dans la gamme de tension 0V à 0.6V sous obscurité et sous illumination ; (b) Courbes de la résistance dynamique interne en fonction du ratio à différentes tensions de 0V jusqu'à 0.6V sous obscurité et sous illumination.

La fig III-5 (a) montre une diminution évidente de la résistance série pour les ratios R = 3, R = 4 et R = 6, on remarque une augmentation soudaine pour R = 7 puis une diminution pour R = 8.

La fig III-5 (b) présente les variations de Rd en fonction du ratio à différentes tensions de polarisation, la courbe indique deux valeurs maximales de Rd pour R = 2 et R = 7 et d'autre part présente deux valeurs minimales pour R = 5 et R = 8.

Dans notre étude nous recherchons le ratio optimum qui doit présenter la valeur la plus petite de la résistance série et la plus élevée pour la résistance Rd [37]. On notera que les ratios R=3 et R = 4 obéissent bien à ce compromis.

Nous avons tracé les courbes Z(Img) en fonction des fréquences pour l'extraction des valeurs de f_{max}, celles-ci sont présentées sur la **Figure III-6**. Ensuite nous avons calculé les capacités de diffusion Cd en utilisant la relation (III-1). La durée de vie des porteurs minoritaires τ_p a été déduite à partir des valeurs de Cd et Rd en utilisant la relation suivante :

$$\tau_p = \frac{R_d * C_d}{2} \tag{III-2}$$

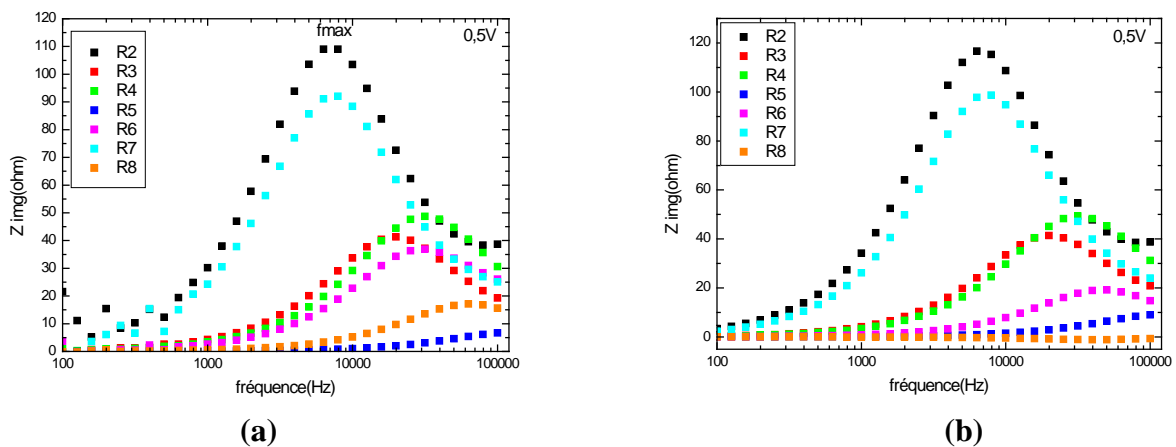


Figure III-6 : Représentation de la partie imaginaire d'impédance Z_{img} en fonction des fréquences à différents ratio (de R=2 jusqu'à R=8) à la tension de polarisation 0.5V, (a) sous éclairage, (b) sous obscurité

Pour une fréquence fixée, il suffit de connaître les valeurs de la partie imaginaire Im(Z) pour déterminer les valeurs de la capacité.

Nous avons répertorié tous les résultats obtenus dans le tableau **III-3**.

Tableau III-3 : les valeurs de capacité de diffusion Cd et de la durée de vie des porteurs minoritaires τ_p pour chaque ratio sous éclairement et sous obscurité à 0.5V.

Sous illumination							
ratio	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Cd (μF)	0,209	0,1977	0,0951	0,3472	0,1350	0,23427	0,1473
τ_p (μs)	25,362	8,463	4,895	1,064	5,512	22,72	2,349
Sous obscurité							
ratio	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Cd (μF)	0.211	0,1963	0,0963	0,257	0,17168	0,2273	0,1746
τ_p (μs)	26,266	8,474	4,916	1,155	3,011	23,831	0,8557

Le tableau III-3 montre que la capacité décroît avec l'augmentation de la fréquence (fréquence max), ce qui indique la présence des niveaux profonds près de l'interface de jonction [38]. La valeur de la capacité diminue de 208,9 nF à 95,1 nF avec les ratios de R=2 à R=4 correspondant aux fréquences maximum. De même que la capacité présente des valeurs sensiblement identiques quand on passe de l'obscurité vers l'illumination. Alors que les durées de vie diminuent légèrement lorsqu'on passe vers l'illumination pour tous les ratios excepté à R = 6 et 8.

3.4 Mesure de caractéristique C-V

Le potentiel de bandes plates permet de décrire le diagramme énergétique de l'interface c'est-à dire la position des bandes de valence et de conduction par rapport à l'ensemble des couches constituant la structure. Il est possible de déterminer le potentiel des bandes plates V_{bp} , c'est la valeur minimale pour que les bandes de valences et de conduction deviennent planes (absence de courbure) et la capacité devient infinie. A partir du graphe de l'inverse du carré de la capacité (graphe de Mott Schottky), l'intersection de la partie linéaire de ce dernier ($1/C^2$ en fonction de V) avec l'axe des potentiels nous permettra de déduire la valeur de la tension de bande plate [39]. Nous avons également tracé la capacité en fonction de la tension.

Les courbes obtenues $1/C^2 f (V)$ font apparaître une zone linéaire. La droite passant par cette zone linéaire donne la valeur de la tension de bande plate à son intersection avec l'axe des abscisses, comme illustrée sur la Figure III-7. Nous avons choisi la fréquence $f = 20\text{kHz}$. Nous justifierons plus loin le choix de cette fréquence.

Une réduction de la capacité a été observée à des potentiels positifs résultant en une pente plus raide de la partie linéaire en fonction des ratios.

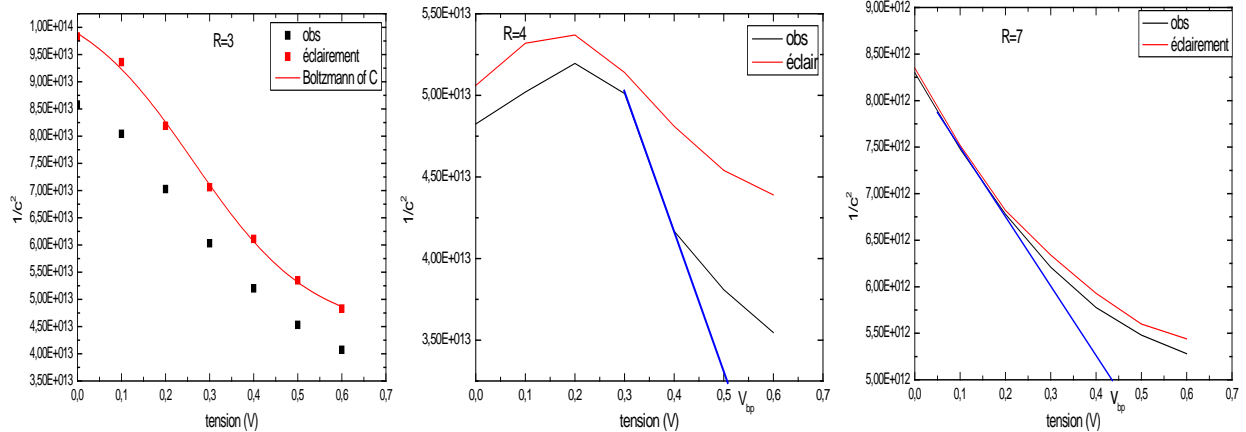


Figure III-7 : Courbes de Mott-Schottky sous obscurité et sous illumination pour R=3 ,4 et R=8 à f=20kHz.

Après l'extraction du V_{bp} (les valeurs de la tension des bandes plates) on les injecte dans le tableau suivant.

Tableau III-4 les valeurs de la tension des bandes plates v_{bp} sous obscurité et sous illumination à différents ratio (R=2 à R=8).

	OBS	illumination
R2	0,57	0,6
R3	0,64	0,65
R4	0,65	0,9
R5	0,36	0,16
R6	0,76	0,38
R7	0,43	0,54
R8	0,51	0.07

Pour rétablir la situation de bande plate, il faut appliquer sur la structure une tension appelée tension de bande plate. La tension à bande plate (V_{bp}) est la tension à laquelle il n'y a pas de charge de part et d'autre de l'isolant et donc il n'y a pas de champ électrique à travers l'oxyde.

Sa valeur numérique dépend du dopage du semi-conducteur et de toute charge d'interface résiduelle pouvant exister à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant.

Ce tableau présente les valeurs de V_{bp} pour $R= 2$ jusqu'à $R= 8$, sous obscurité on remarque que la valeur maximale de V_{bp} est 0.76 V enregistré par $R=6$, une telle valeur de V_{bp} très élevée sépare efficacement les paires électrons trou, la valeur minimale de V_{bp} est 0.36 V enregistrée par $R= 5$.

Sous illumination, on observe que le maximum de la valeur V_{bp} est enregistré pour $R=4$, par contre le minimum de cette valeur est de 0.07 V pour $R= 8$.

Il y a une corrélation entre R_d et la tension des bandes plates, si V_{bp} est faible cela revient à sa résistance R_d qui elle aussi possède une valeur faible, donc la raison principale de l'augmentation ou la diminution de V_{bp} est R_d , et pour notre étude on cherche à avoir R_d très élevé. On en déduit que le ratio $R= 4$ sous illumination répond encore une fois à ces exigences.

La dépendance en fréquence de la capacité montre que la couche est de nature hautement désordonnée. La variation linéaire de $1/C^2$ en fonction du logarithme népérien de la fréquence peut être interprétée comme étant la conséquence de la variation de la résistivité de la couche en fonction de son épaisseur. Ceci est en parfaite adéquation avec le fait que la couche est composée par plusieurs constituants de différentes résistivités.

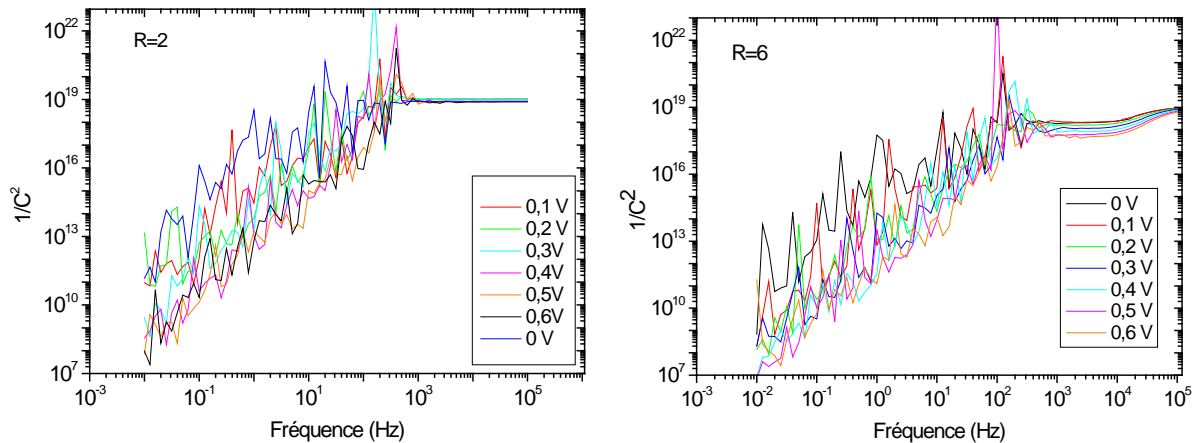


Figure III-8 : Comportement capacitif des structures à $R=2$ et $R=6$ en fonction de la fréquence.

La figure III-8 représente l'évolution du comportement capacitif de la structure à $R = 2$ et $R = 6$ aux différentes tensions de polarisation et montre une dispersion nette en fréquence des diagrammes de Mott-Schottky. A partir de la fréquence 2 KHz, ces diagrammes nous paraissent garantir une meilleure stabilité en réponse du système. La capacité diminue donc avec la fréquence. Cet effet de la fréquence est plus prononcé pour les couches aux ratios plus élevés et désordonnés.

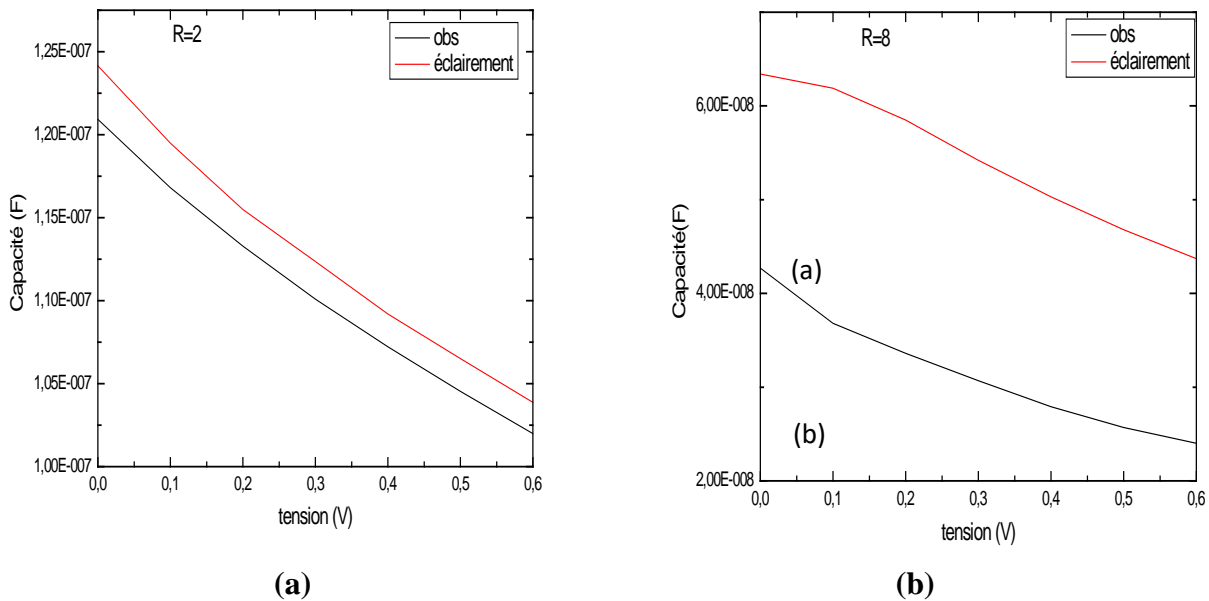


Figure III-9 : Caractéristiques C-V sous obscurité et sous illumination pour $R=2$ et $R=8$ à $f = 20\text{kHz}$.

La figure III-9 présente les courbes de capacité en fonction de la tension, on peut remarquer que l'effet de la lumière est assez identique à celui de la fréquence. Les spectres montrent une diminution de capacité avec l'augmentation de tension dans les deux cas (ill et obs) pour $R = 2$ $R = 8$. De plus, la variation de la capacité est directement liée à l'épaisseur de la couche SiNx.

3.5 Etude de l'impédance à différentes stœchiométries

La figure III-10 illustre une superposition des diagrammes d'impédance (Nyquist), qui représentent la variation de composante capacitive (Z_{img}) en fonction de composante résistive (Z_{re}) pour une seule tension de polarisation à différents ratio compris entre $R = 2$ et $R = 8$ sous illumination, dans un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz, ces diagrammes présentent un demi-arc de cercle large. On remarque aussi que l'amplitude du pic et le diamètre du demi-cercle pour $R = 2$ et $R = 7$ sont importants, ce qui indique que C_d et R_d sont très élevés, ce qui confirme les résultats obtenus. Quand le ratio augmente, on observe que la

position des diagrammes est décalée vers la gauche jusqu'à $R=5$. Au-delà les spectres sont décalés vers la droite.

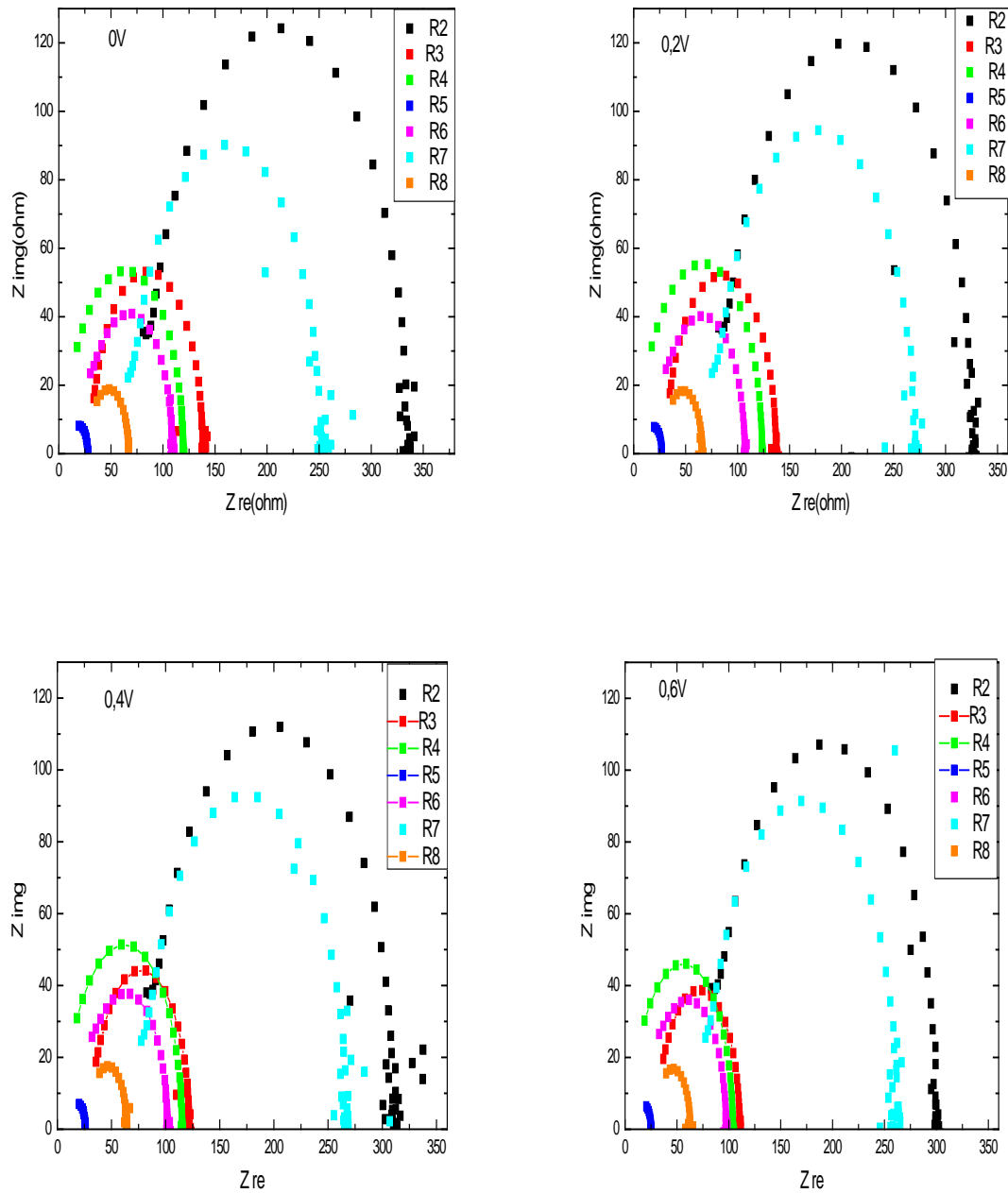


Figure III-10 : Courbes de Nyquist sous illumination à différents ratio compris entre $R=2$ et $R=8$.

L'impédance mesurée est conditionnée par les deux paramètres, le rapport du gaz $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ et la tension de polarisation.

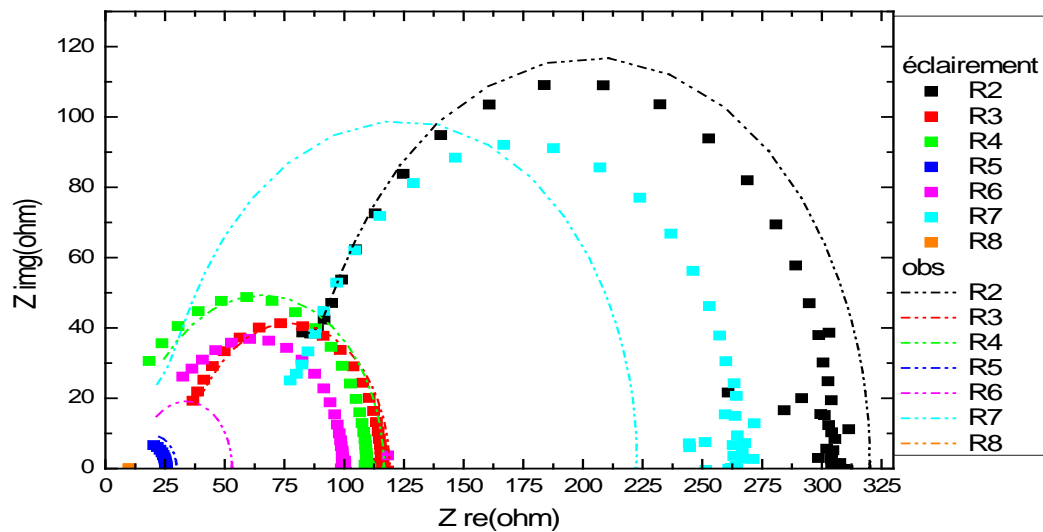


Figure III-11 : la courbe de Nyquist sous illumination et sous obscurité à différents ratio à 0.5V.

La **Fig III-11** montre l'effet de la lumière pour certains ratios à $V=0.5V$ (tension proche de V_{oc}) où les diagrammes présentent des décalages vers la gauche ce qui s'explique par une réduction des résistances de la structure et que la cinétique de déplacement des électrons devient plus rapide.

3.5 Mesure des courants à partir du banc I-V

La caractéristique courant-tension $I = f(V)$ d'une cellule solaire permet de déterminer le courant (ou la densité de courant) en fonction de la tension pour un éclairage donné. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un simulateur solaire dont le spectre d'éclairage est très proche du spectre AM1.5.

Les résultats obtenus, sur plusieurs échantillons de cellules, sont présentés dans le tableau **III-5**. Le paramètre essentiel de notre étude est le courant de court-circuit puisque le principal gain obtenu avec la structure à nanoparticules se situe au niveau de J_{sc} . Le tableau III.5 permet de faire la comparaison entre les courants de court-circuit correspondant à chaque valeur de ratio.

Tableau III-5: Evolution des courants de court-circuit (Isc) en fonction du ratio.

R=NH3/SiH4	2	3	4	5	6	7	8
Isc (mA)	29.1	41.5	30	27.5	17.2	12.5	32.4

On peut constater que le courant obtenu au ratio R= 3 est le plus élevé comparé aux autres ratios. De plus le gain obtenu est de 28% par rapport au ratio de référence R= 8.

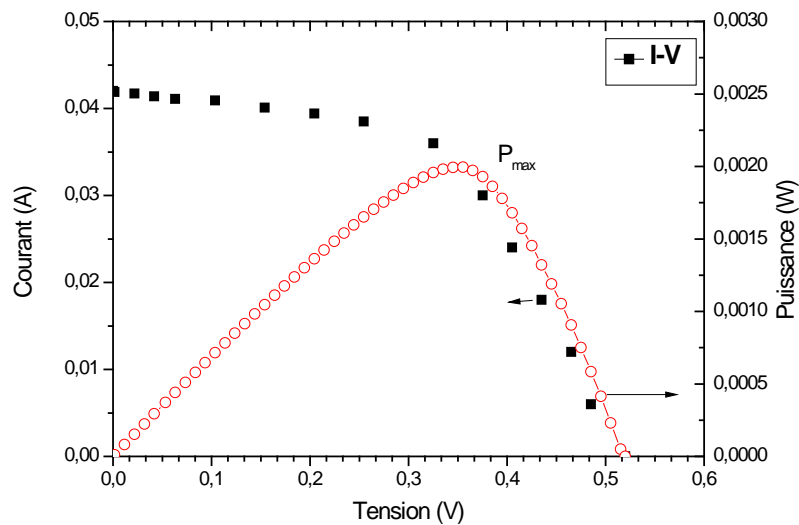


Figure III-12 : Caractéristiques I-V et P-V pour R=3

La figure III-12 représente le courant et la puissance en fonction de tension (V). La courbe de puissance augmente parallèlement à l'augmentation de la tension, La valeur de puissance maximale est 2mW correspond à 0.36V ,puis on remarque une diminution de la puissance lorsque la tension augmente , la deuxième courbe représente le courant en fonction de la tension , on observe une diminution lente de courant avec l'augmentation de tension , on peut tirer les paramètres principales à V= 0 ; Isc =41.5 mA, à I= 0 ; Vco = 0.52V.

3.7 Etude des propriétés optiques par spectrophotométrie

Les pertes par réflexion empêchent l'absorption d'une partie de l'éclairement incident. Vu que les cellules ne transforment que 15 % de l'énergie solaire en électricité, cette réflexion est due essentiellement à la réflexion au niveau de la surface silicium, dont la réflectivité vaut environ 40 %. Cette valeur peut être réduite à 10 % environ par le dépôt d'une couche antireflet appropriée en face avant.

La technique de Spectrophotométrie, s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Les couches minces de nitrure de silicium déposées sur du silicium sont caractérisées par spectroscopie de réflectance. Les mesures de réflexion ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible- proche infrarouge de modèle CARY 500 - VARIAN (CRTSE, Alger) qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale d'un rayonnement dont la longueur d'onde λ est comprise entre 250 et 1500 nm.

L'utilisation de la transmission exige le dépôt des couches SiNx sur du verre, ce qui n'a pas été possible.

Le but principal de la mesure de la réflectance est de déduire par un balayage du spectre incident la réponse de l'échantillon sur une gamme de longueurs d'onde bien définie et d'évaluer les propriétés d'absorption des nanoparticules de Si en fonction de la stœchiométrie de la couche SiNx.

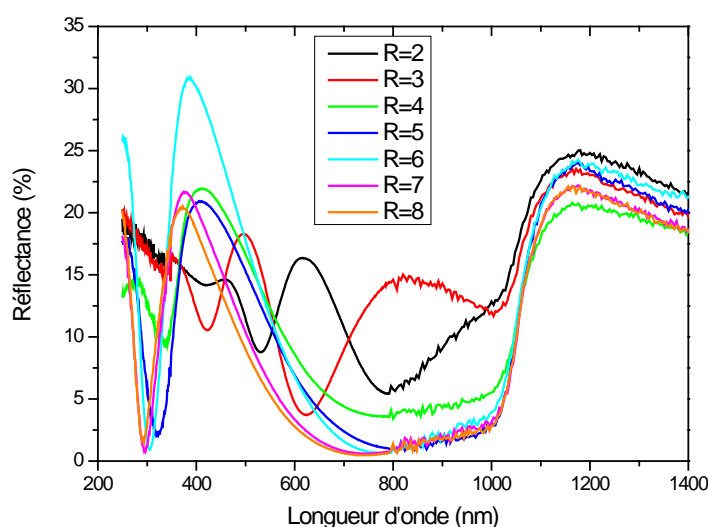


Figure III-13 : Spectres de réflexion des couches de nitrure de silicium pour R=2 jusqu'à R=8

Au vu des graphes représentés sur la figure III-13 on constate qu'à mesure que le ratio diminue, ceci résulte en un déplacement du spectre de réflectivité vers le proche-infrarouge, qui est dû à une augmentation de l'indice de réfraction effectif [40], ce dernier augmente avec le taux de Si au sein de la couche SiNx. On remarquera également que les franges ne sont pas régulièrement espacées. Ce qui laisse supposer que l'indice de réfraction est dépendant de la

longueur d'onde [41], Ces effets sont généralement dus à l'augmentation de l'indice de réfraction en profondeur de la couche.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Ce travail de master a été orienté avec l'objectif principal de montrer la possibilité d'utiliser des matériaux à base de nanoparticules de silicium pour fabriquer des cellules photovoltaïques.

Les propriétés optoélectroniques de nanoparticules semi-conductrices peuvent être d'un grand intérêt pour les futurs composants électroniques et photovoltaïques.

Le principe de base pour obtenir des nanoparticules de silicium (Si-np) dans une matrice de Si_3N_4 consiste dans un premier temps à obtenir un film SiN riche en silicium.

La configuration thermodynamiquement stable du nitrure de silicium est celle qui correspond à la formule stoechiométrique Si_3N_4 , c'est-à-dire SiN_x avec $x = 1.33$. Pour obtenir des Si-np dans une matrice SiN_x , il est nécessaire de déposer des couches SiN_x riches en Si, $x < 1.33$.

Pour cela, des couches SiN_x riches en silicium ont été fabriquées par LF-PECVD en utilisant comme gaz précurseurs l'ammoniac (NH_3) et le silane (SiH_4).

Les analyses réalisées par la technique de faisceaux d'ions (SIMS) a permis de déterminer la stoechiométrie des couches SiN_x . Les compositions des couches, plus particulièrement les excès de silicium déduits, peuvent être contrôlés par le rapport des flux de gaz $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$.

Une série d'échantillons de compositions différentes a été réalisée. Nous avons fait varier le rapport de débit des gaz précurseurs $R = [\text{NH}_3] / [\text{SiH}_4]$ dans la gamme de 2 à 8 et nous avons trouvé des excès de silicium variant de 22% jusqu'à plus de 60%.

L'impédance complexe d'un dispositif solaire en silicium monocristallin sous obscurité et sous illumination a été étudiée expérimentalement dans la gamme de fréquences comprise entre 10 mHz et 100 kHz.

Les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire dans les régions basses fréquences (BF) et hautes fréquences (HF) indiquent des comportements différents des cellules solaires de ratios différents. Les variations dans la région BF sont dominantes et sont donc relatives aux effets d'interface de la couche SiN_x .

Il semblerait, à partir de l'analyse des photo courants déduits de la caractérisation I-V que les ratios $R = 3$ et $R = 4$ présentent les courants les plus élevés et qui concordent au compromis de présenter la valeur la plus petite de la résistance série et la plus élevée pour la résistance R_d déduites de la caractérisation par spectroscopie d'impédance.

Les nanocristaux de Si dans une matrice de SiN_x ont été moins étudiés. Ils méritent une attention particulière notamment dans le cadre d'applications photovoltaïques car leur

Conclusion et perspectives

intégration pourrait être accélérée du fait de l'utilisation massive du nitrure de silicium dans la technologie actuelle.

Pour conclure, la recherche sur les nano cristaux de silicium pour des applications photovoltaïques en est à peine à ses débuts. De nombreux efforts de recherche et développement seront nécessaires pour assurer une ingénierie des nanostructures suffisante pour qu'elles deviennent une réalité technologique et industrielle. Il faudra faire en sorte que les structures nanométriques soient capables à la fois d'absorber efficacement la radiation lumineuse et de la convertir en excitons, puis d'assurer l'extraction des charges après leurs séparations. C'est un défi pour tous les chercheurs et ingénieurs afin de permettre aux photovoltaïques à base de nanomatériaux de passer du rêve à la réalité.

Bibliographie

bibliographie

- [1] Florian Delachat, « Elaboration et caractérisation de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d'applications photovoltaïques », thèse de doctorat, Octobre 2010.
- [2] Badawy WA, Elmeniawy SA, Hafez AN. « Improvement of the power of industrially fabricated solar cells by etching of the Si surface and the use of surface analytical techniques ». Egypt J Anal Chem 2013;22:97–113.
- [3] Luther W. Creator, « application of nanotechnology in energy sector ». Aktionslinie Hessen-Nanotech of the Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development, vol. 9, 2008. p. 36.
- [4] Badawy WA, Morsi MS. «Preparation and electrode properties of SnO₂ thin films B ». Electrochem 1989;5:276.
- [5] Badawy WA, Momtaz RM, El-Giar EM. « Solid state characteristics of indium-incorporated TiO₂ thin films ». Phys Stat Sol (a) 1990;118:197.
- [6] S Emin , S.P. Singh 1, L. Han 1, N.Satoh 1,I. Ashraful , «Colloidal quantum dot solar cells», Volume 85, Issue 6, June 2011, Pages 1264-1282.
- [7] Badawy WA. «Preparation and characterization of TiO₂/Sb thin films for solar energy applications ». 'Sol Energy Mater Sol Cells', 1993;28:293.
- [8] G. Conibeer , M. Green, R. Corkish , «Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells», Volumes 511-512, 26 July 2006, Pages 654-662.
- [9] Jean-François Lelievre, « Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, lyon, 2007.
- [10] Cho Y.H., Green M.A., Cho E.C., Huang Y., Trupke T. And Conibeer G. «Silicon quantum dots in SiN_x matrix for third generation photovoltaics ». Proc. of 20th European. 'Photovoltaic Solar Energy Conference', 6-10 June 2005, Barcelona, Spain. p.47-50.
- [11] wilfridg. j. h. m. van sark, «Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells », springer, Germany, 2012.

bibliographie

- [12] Harold J. Hovel, «semiconductors and semimetals», vol 11, solar cell, academic press New York Francisco London
- [13] Rahmani Abderrahmane et Selmani Kadda, «Etude des performances d'une cellule photovoltaïque à hétérojonctions», thèse de master en Electronique, septembre 2017.
- [14] Stephen J. Fonash, «solar cell device physics», Second Edition, Elsevier, 2010,
- [15] P. Rappaport, «The photovoltaic effect and its utilization in solar cells», C. E. Backus, New York : IEEE Press, p.14, 1976.
- [16] Martinuzzi S., Palais O., Pasquinelli M. And Ferrazza F. « N-Type multicrystalline silicon wafers and rear junction solar cells». The European Physical Journal – Applied Physics, 2005, vol. 32.
- [17] Nichiporuk Oleksiy : «simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités», Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale : Electronique, Electrotechnique et Automatique, 2005
- [18] Mouni Takieddine, « Réduction de la réflexion de la surface du silicium par dépôt de couches de nitrure de silicium SiN_x par PECVD : Application aux cellules solaires», thèse de master, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, 2018.
- [19] A. Baudrant, F. Tardif, and C. Wyon, «Caractérisation et nettoyage du silicium», Lavoisier ed, Paris, France : 2003.
- [20] Caroline Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement», Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [21] Abderrezek Mahfoud, «modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement », Thèse de Doctorat en science, université de Sétif, 2015.
- [22] Dib Wassila, «Modélisation des structures photovoltaïques : aspects fondamentaux et appliqués», Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkïd, Tlemcen, 2010.
- [23] Hocine Ghembaza, «optimisation du profil de distribution du phosphore dans les cellules solaires à base de», Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkïd de Tlemcen, 2011.

bibliographie

- [24] Mouni Takieddine, «Etude et réalisation d'une cellule solaire à base de silicium multi cristallin type P», mémoire d'Ingéniorat en Génie, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, 2018.
- [25] Busseret Christophe, «Etudes optiques et électrique des propriétés électroniques de nano-cristaux de silicium pour composants mono-électroniques», thèse de doctorat, décembre 2001.
- [26] K. N. Tu, J .W. Mayer, «Thin film interdiffusion and reaction», Ed Wiley- Interscience, NewYork, chap10, p359, (1978).
- [27] L. Tomasini, «Les traitements de surface sous vide», (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril 2001.
- [28] Ibrahim Hanane. Ouazine Yasmina, « Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym», thèse de doctorat en génie de procédés, 2014.
- [29] Francisco Fabregat-Santiago, Germà Garcia-Belmonte, Iván Mora-Seró And Juan Bisquert , «Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy»,phys. chem. chem. phys., 2011, 13, 9083–9118.
- [30] H. Cesiulis, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius and G. Ragoisha , «Preparation and Characterization of Thin Films for Optoelectronic and Sensoric Applications», 'The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy'.
- [31] Sanjay Behura, Hatchinghoi Haokip, Charu Goel, Sasmita Nayak, Pramila Mahala, Rahul Kapadia & Omkar Jani (2016), « Photovoltaic and impedance spectroscopic characteristics of heterojunction of graphene-PEDOT:PSS composite and n-silicon prepared via solution-based process», Materials Research Innovations, DOI: 10.1080/14328917.2016.1211477
- [32] Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2016, Article ID 8523150, 9 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8523150>
- [33] De La Torre Y Ramos Jorge, Thèse de doctorat. «Etude des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si». PhDthesis, INSA de Lyon, Décembre 2003

bibliographie

- [34] M.S. Suresh, « Measurement of solar cell parameters using impedance spectroscopy», *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43 (1996) 21
- [35] Mouet Toufik, «Étude et caractérisation des structures MIS sur InP et des nanostructures à base de ZnO», thèse de doctorat en Electronique ,2011.
- [36] Jonny Favaro, «Impedance spectroscopy for the study of interface phenomena in polymeric solar cells», Master of Science in Electronic Engineering, University of Padua, 2015
- [37] M. Hilali, «Understanding and Development of Manufacturable Screen Printed Contacts on High Sheet Resistance Emitters for Low-Cost Si Solar Cells», PhD thesis, 2005
- [38] K. Al Abdullaha,c, Faisal Al Alloushb, M. J. Termaninic, C. Salame, « Low Frequency and Low Temperature Behavior of Si», solar cell by AC Impedance Measurements, *Energy Procedia* 19 (2012) 183
- [39] Matthieu Pawlik, « Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement», thèse doctorat 2015, Ecole Centrale de Lille
- [40] L.T. Canham, «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers», *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046-8 (1990).
- [41] M.A. Green, «Third Generation Photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost»,*Prog. Photovolt: Res. Appl.* 9, 123-135 (2001).