

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département d'Electronique

THESE DE DOCTORAT

en Electronique

Modélisation d'une structure à multijonctions à base de Semi-conducteurs III.V pour le photovoltaïque à haut rendement.

Par

Rachid BESTAM

Devant le jury composé de :

| | | |
|-------------|-----------------------------|---------------|
| S. NACER | Professeur, U. de Blida 1 | Président |
| A. DJELLOUL | Professeur, U. de Khenchela | Examineur |
| N. GABOUZ | Dr CRTSE, Alger | Examineur |
| M. DJEBARI | MCA, U. de Blida 1 | Examineur |
| A. AISSAT | Professeur, U. de Blida 1 | Rapporteur |
| J.P. VILCOT | Dr IEMN, U. de Lille 1 | Co-Rapporteur |

Blida, Octobre 2017

RESUME

Les cellules photovoltaïques à haut rendement étant souvent basées sur la technologie des semiconducteurs III-V, le travail de cette thèse a pour but d'optimiser les propriétés optiques et électriques d'une cellule multijonction afin d'avoir un rendement supérieur ou égale à 40%. L'amélioration de l'absorption dans le puits quantique InGaAsN/GaAs est obtenue par l'optimisation des concentrations d'indium et de l'azote dans l'alliage quaternaire et par l'augmentation du nombre de puits insérés dans la région intrinsèque de la cellule. La répartition des gaps sur le spectre solaire et la réduction du désaccord entre les sous couches de la cellule multijonction sont effectuées par l'optimisation des concentrations In et N. L'équilibre du courant qui circule dans la structure est accompli par les insertions des jonctions tunnel : $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{P}$ (entre InGaP et InGaAs) et $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (entre InGaAs et InGaAsN et entre InGaAsN et Ge). En suite, nous avons réalisé la simulation du rendement de conversion en fonction des gaps des deux sous cellules supérieures (InGaP et InGaAs). Les paquets de nanofils de silicium ont été produits sur un substrat SOI via une approche descendante et pour ce qui concerne les profils de la topologie de la surface des échantillons par la technique AFM. L'expérimentale des caractéristiques électriques ont été confrontées avec les résultats théoriques. Enfin, une nouvelle structure rassemblant les trois structures est proposée pour améliorer encore davantage le rendement de la cellule multijonction étudiée.

Mots-clés : Spectre solaire, Cellule photovoltaïque, Puits quantique, Nanofil, Cellule à multijonction, Jonction tunnel, Semiconducteur III-V.

Abstract

High efficiency photovoltaic cells is often based on III-V semiconductors technology, the work of this thesis aims to optimize the optical and electrical properties of a multijunction solar cell in order to have efficiency greater than or equal to 40%. The improvement in the absorption in the InGaAsN/GaAs quantum well is done by optimizing the concentrations of indium and nitrogen in quaternary alloy and by increased number of wells inserted in the intrinsic region of the cell. The distribution of gaps on solar spectrum and reducing the strain between the sub-layers of the multijunction cell are achieved by optimizing In and N concentrations. The equilibrium of the current flowing through multijunction structure is affected by inserted tunnel junctions: $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{P}$ (between InGaP and InGaAs) and $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (between InGaAs and InGaAsN and between InGaAsN and Ge). Next, we realized the conversion efficiency simulation as function of band gap of the two higher sub-cells. The packets of silicon nanowires were produced on a SOI substrate via a Top-down approach and for regards the profiles of the sample surface topology by AFM technical. The experimental electric characteristics were compared with the theoretical results. Finally, a new structure assembled the three structures is proposed for improve more the efficiency of multijunction cell.

Keywords: Solar Spectrum, Photovoltaic cell, Quantum well, Nanowire, Multijunction cell, Tunnel junction, III-V semiconductors.

ملخص

غالبا ما تعتمد الخلايا الضوئية ذات الكفاءة العالية على تكنولوجيا اشباه النواقل III-V، عمل هذه الأطروحة يهدف الى تحسين الخصائص البصرية و الكهربائية للخلية الضوئية متعددة الوصلات من أجل الحصول على كفاءة تحويل اكبر أو تساوي 40%. بحيث تم زيادة الإمتصاص في البئر الكمومي InGaAsN/GaAs بتحسين تركيزات الأنديموم و النتروجين في سبائك الرباعية و بزيادة عدد الآبار المدرجة في المنطقة المحايدة للخلية الضوئية. توزيع ال gap على مجمل الطيف الشمسي و الحد من عدم توافق مختلف طبقات الخلية متعددة الوصلات تم بإختيار التركيزات المثلا للأنديموم و النتروجين في كل طبقات الخلية. الموازنة في تدفق التيار الكهربائي عبر هيكل الخلية تحقق بفضل إدماج وصلات نفقية بين مختلف طبقات الخلية الضوئية متعددة الوصلات: $In_{0.4}Ga_{0.6}P$ (بين InGaP و InGaAs و $In_{0.1}Ga_{0.9}As$ و InGaAsN و بين InGaAsN و Ge). تم أيضا إنتاج اسلاك السيليسيوم النانومترية على قوام SOI (سيليسيوم على عازل) تبعا لنهج التنازلي. فيما يتعلق بالبيانات الطوبولوجية لسطح العينات تم إنجازها بتقنية AFM و بعد المعايرة أجرينا مقارنة الخصائص الكهربائية المحصل عليها مع النتائج النظرية. أخيرا نقترح بنية جديدة تجمع بين الهياكل الثلاث (البئر الكمومي، الأسلاك النانومترية و الخلية الضوئية متعددة الوصلات) بهدف مواصلة تحسين كفاءة الخلايا الضوئية متعددة الوصلات.

الكلمات المفتاحية: الطيف الشمسي، الخلايا الضوئية، البئر الكمومي، الأسلاك النانومترية، الخلية الضوئية متعددة الوصلات، اشباه النواقل III-V.

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la force pour accomplir ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, le professeur Aissat Abdelkader pour m'avoir confié ce sujet de recherche, encadré, guidé et encouragé, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apportés, pour sa patience et sa gentillesse dont il a fait preuve tout au long de ce parcours. Grace à lui j'ai beaucoup appris.

Je remercie vivement mon co-directeur de thèse monsieur Jean pierre VILCOT, directeur de recherche, de m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille. Je le remercie également pour ses conseils, son soutien et ses encouragements.

Je tiens à remercier Mme BERBEZIER Isabelle, la directrice de recherche, pour m'avoir intégré dans son équipe au sein du laboratoire IM2NP de Aix-Marseille et de m'avoir guidé, aussi bien par ses connaissances expérimentales que théoriques afin de réaliser un voyage dans le monde des nanofils.

Je tiens à remercier monsieur NACER Said, professeur à l'université de Blida1 pour le grand honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Je remercie vivement monsieur DJELLOUL Abdelkader, professeur à l'université de Khenchela, monsieur GABOUZ Noureddine, directeur de recherche au CRTSE et monsieur DJEBARI Mustapha, MCA à l'université de Blida 1, d'avoir accepté de participer au jury de thèse pour examiner mon travail.

Je remercie du fond de mon cœur, ma famille et en particulier mes chers parents, ma femme, qui n'ont pas cessé de m'encourager, me soutenir dans les moments difficiles. Mon oncle Mohiédine pour son aide, son soutien, ses chaleureuses discussions sur les nouveautés du photovoltaïque.

Je remercie aussi tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et d'avoir pris le temps de partager mes soucis.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| RESUME | 1 |
| REMERCIEMENTS | 4 |
| SOMMAIRE | 6 |
| LISTE DES FIGURES | 10 |
| LISTE DES TABLEAUX | 17 |
| INTRODUCTION GENERALE | 18 |
| CHAPITRE 1 : Les cellules photovoltaïques : état de l'art..... | 21 |
| I.1. Introduction..... | 21 |
| I.2. La conversion photovoltaïque..... | 22 |
| I.2.1 Historique..... | 22 |
| I.2.2. Rayonnement solaire..... | 22 |
| I.2.3. Interaction rayonnement/semiconducteur..... | 24 |
| I.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :..... | 26 |
| I.3.1. La jonction PN | 26 |
| I.3.2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à jonction PN:..... | 28 |
| I.3.3. Caractéristiques I-V et performance d'une cellule photovoltaïque..... | 29 |
| I.4. Facteurs limitant le rendement de conversion..... | 32 |
| I.4.1. Les pertes physiques..... | 32 |
| I.4.2. Les pertes technologiques..... | 33 |
| I.5. Les différentes filières photovoltaïques | 39 |
| I.5.1. Les filières à base de silicium | 39 |
| I.5.2. Filière couche mince en CIGS et CdTe | 41 |
| I.5.3. Cellules multijonctions à haut rendement | 41 |
| I.5.4. Nouvelles technologies photovoltaïques..... | 44 |

| | |
|--|----|
| I.5.5. Rendement de conversion record des différentes filières | 47 |
| I.6. Conclusion..... | 48 |
| CHAPITRE 2 : Cellules photovoltaïques à puits quantiques | 50 |
| II.1. Introduction..... | 50 |
| II.2. Matériaux semiconducteurs III-V | 51 |
| II.2.1. Structure cristalline et zone de Brillouin | 51 |
| II.2.2. Structure de bande | 52 |
| II.2.3. Les alliages..... | 53 |
| II.3. Puits quantiques..... | 56 |
| II.4. Niveaux électroniques dans un puits quantique | 57 |
| II.4.1. Fonctions de Bloch | 57 |
| II.4.2. Méthode k.p..... | 58 |
| II.4.3. Fonction enveloppe..... | 61 |
| II.5. Hétérostructure contrainte et épaisseur critique :..... | 63 |
| II.5.1. Contrainte : | 63 |
| II.5.2. Epaisseur critique | 65 |
| II.6. Bande Interdite..... | 66 |
| II.6.1. Effet de la contrainte sur les bandes d'énergie | 66 |
| II.6.2. Effet de la température sur la bande interdite | 69 |
| II.7. Coefficient d'absorption :..... | 69 |
| II.8. Caractéristique courant tension..... | 71 |
| II.9. Simulation de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs..... | 72 |
| II.9. Conclusion | 86 |
| CHAPITRE 3 : Cellule photovoltaïque quadra jonction à base de InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge | 88 |
| III.1. Introduction..... | 88 |
| III.2. Principe de base d'une cellule à multijonction..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| III.3. Concepts des cellules à multijonction..... | 89 |
| III.3.1. Système multispectral..... | 90 |
| III.3.2. Cellules solaires mécaniquement empilées..... | 91 |
| III.3.3. Cellules monolithiques..... | 91 |
| III.4. Choix du substrat et des matériaux pour cellule monolithique | 92 |
| III.4.1. Valeurs optimales de gap | 92 |
| III.4.2. Désaccord paramétrique..... | 93 |
| II.5. Constituants de base d'une cellule monolithique..... | 94 |
| III.5.1. Couche antireflet (CAR)..... | 95 |
| III.5.2. Passivation de la face avant et arrière | 97 |
| III.5.3. Jonction tunnel..... | 98 |
| III.5.4. Couche tampon (Buffer)..... | 98 |
| III.6. Modélisation de la cellule solaire base d'InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge..... | 99 |
| III.6.1. Contrainte et épaisseur critique | 100 |
| III.6.2. Bandes Interdites..... | 101 |
| III.6.3. Coefficient d'absorption | 103 |
| III.6.4. Caractéristique courant tension des jonctions tunnel..... | 104 |
| III.6.5. Caractéristique courant tension de la cellule | 107 |
| III.6.6. Rendement de conversion | 112 |
| II.7. Conclusion..... | 113 |
| CHAPITRE 4: Technologies et méthodes de réalisation et caractérisation des nanofils..... | 115 |
| IV.1. Introduction | 115 |
| IV.2. Différentes méthodes de réalisation des nanofils..... | 116 |
| IV.2.1. Bottom-top..... | 116 |
| IV.2.2. Top-down..... | 118 |
| IV.3. Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque | 122 |

| | |
|---|-----|
| IV.3.1. Augmenter l'absorption optique | 122 |
| IV.3.2. Augmenter la collecte des porteurs de charge | 123 |
| IV.4. Techniques expérimentales | 124 |
| IV.4.1. Faisceau d'ions focalisé FIB | 124 |
| IV.4.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)..... | 126 |
| IV.4.3 Microscope à force atomique (AFM)..... | 127 |
| IV.4.4. Microscope électronique à balayage (MEB) | 130 |
| IV.5. Procédés de fabrication des échantillons..... | 133 |
| IV.5.1 Choix du substrat..... | 133 |
| IV.5.2. Nettoyage du substrat..... | 136 |
| IV.5.3. Etapes du procédé de fabrication | 136 |
| IV.6. Réalisation des paquets de nanofils par FIB :..... | 136 |
| IV.7. Analyse de la surface des échantillons par AFM : | 140 |
| IV.8. Dépôt d'une couche isolante de SiO ₂ par PECVD:..... | 143 |
| IV.9. Mise des contacts métalliques :..... | 143 |
| IV.10. Caractéristique courant-tension : | 147 |
| IV.10.1. Approche théorique : | 147 |
| IV.10.2. Mesure de la caractéristique courant tension : | 151 |
| IV.11. Conclusion | 153 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... | 155 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 158 |
| PUBLICATIONS ET CONFERENCES | 178 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| CHAPITRE 1 : Les cellules photovoltaïques : état de l'art..... | 21 |
| Figure I.1. Normes de mesure du spectre d'énergie lumineuse, émise par le soleil, notion de la convention Air Mass. | 23 |
| Figure I.2. Spectre solaire relevé dans plusieurs conditions selon la conversion AM. | 24 |
| Figure I.3. Transitions interbandes d'électron dans un semiconducteur (a) Bande directe (b) bande indirecte. | 25 |
| Figure I.4. Coefficient d'absorption des différents semiconducteurs à 300 K en fonction de la longueur d'onde..... | 26 |
| Figure I.5. Diagramme énergétique des deux semiconducteurs de type P et N (a) avant contact (b) après contact..... | 27 |
| Figure I.6. Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque conventionnelle, (a) structure de la cellule et (b) diagramme des bandes d'énergie | 28 |
| Figure I.7. Schéma électrique équivalent basé sur un modèle de deux diodes. | 30 |
| Figure I.8. (a) la caractéristique I-V d'une cellule à l'obscurité et sous éclairage, (b) puissance délivrée par la cellule en fonction de la tension de polarisation. | 30 |
| Figure I.9. Schéma de principe de réflexion et réfraction d'un faisceau lumineux entre milieu 1 et milieu 2. | 34 |
| Figure I.10. Représentation schématique d'une grille forme de peigne déposé sur une cellule photovoltaïque. | 35 |
| Figure I.11. Différentes composantes de la résistance série dans une cellule photovoltaïque à jonction PN | 38 |
| Figure I.12. Effet des résistances série R_s (a) et parallèle R_p (b) sur la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque..... | 39 |
| Figure I.13. Différents designs de cellules photovoltaïques: (a) à nanofil unique à jonction radiale, (b) à nanofil unique à jonction axial et (c) réseau de nanofils. | 47 |

| | |
|---|----|
| Figure I.14. Rendement de conversion record obtenu en laboratoire pour les différentes filières photovoltaïques..... | 48 |
| CHAPITRE 2 : Cellules photovoltaïques à puits quantiques | 50 |
| Figure II.1. Structure zinc blende (a) Maille élémentaire (b) Vue de dessus..... | 51 |
| Figure II.2. Première Zone de Brillouin du réseau GaAs..... | 52 |
| Figure II.3. Structure de bande électronique de GaAs | 54 |
| Figure II.4. Représentation des principaux types des puits quantiques (a) type I et (b) type II..... | 56 |
| Figure II.5. Semiconducteurs A et B avant et après épitaxie..... | 64 |
| Figure II.6. Structure de bande d'un semiconducteur à gap direct dans les trois cas (a) Non contraint (b) contraint en compression (c) contraint en tension..... | 66 |
| Figure II.7. Diagramme de bande de la cellule solaire à multipuits quantiques insérés dans la région intrinsèque..... | 72 |
| Figure II.8. Variation (a) paramètre de maille (b) contrainte de l'alliage quaternaire $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ en fonction des concentrations d'Indium et de l'azote | 73 |
| Figure II.9. Variation de l'épaisseur critique du quaternaire $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ en fonction de la concentration d'indium pour plusieurs valeurs de y | 74 |
| Figure II.10. Variation du gap de l'alliage $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ (a) trous lourds et trous légers en fonction des concentrations de In et N (b) concentration de In et la température..... | 75 |
| Figure II.11. Variation des barrières de potentiel en fonction de concentrations de x et y à 300 K (a) bande de valence trous lourds et trous légers (b) bande de conduction..... | 76 |
| Figure II.12. Niveau d'énergie dans le puits quantique à T=300 K pour (x, y)= (0.35, 0.035) (a) électrons (b) trous légers (c) trous lourds..... | 77 |
| Figure II.13. Variation du coefficient d'absorption en fonction (a) des concentrations de l'indium et l'azote (b) concentration de l'indium et la température..... | 78 |
| Figure II.14. Variation de l'efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde et (a) largeur de puits (b) nombre de puits (c) concentration d'indium avec 50 puits (d) concentration de l'azote avec 50 puits..... | 79 |

| | |
|--|----|
| Figure II.15. Caractéristique courant-tension de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs en fonction (a) diamètre des puits (b) nombre de puits (c) concentration d'indium (d) concentration de l'azote | 80 |
| Figure II.16. Puissance délivrée par la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs en fonction (a) diamètre des puits (b) nombre de puits (c) concentration d'indium (d) concentration de l'azote | 82 |
| Figure II.17. Variation du courant de court circuit de la cellule solaire en fonction (a) concentration de l'azote et de l'indium pour 50 puits (b) concentration de l'azote et le nombre de puits avec $x=35\%$ et $L=8$ nm. | 83 |
| Figure II.18. Variation de la tension de circuit ouvert de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs en fonction (a) concentrations x et y (b) nombre de puits. | 85 |
| Figure II.19. Variation du rendement de conversion de la cellule à multipuits quantique InGaAsN/GaAs en fonction (a) concentration x , y et largeur de puits (b) concentration x et température..... | 85 |
| Figure II.20. Variation du rendement de conversion en fonction du nombre de puits et (a) concentration de l'indium (b) concentration de l'azote. | 86 |
| CHAPITRE 3 : Cellule photovoltaïque quadra jonction à base de InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge | 88 |
| Figure III.1. Spectre solaire AM 1.5 avec les différentes pertes par thermalisation et par transmission localisées dans une cellule solaire (a) monjonction à base de Si et (b) multijonction à base de InGaP/InGaAs/Ge | 89 |
| Figure III.2. Schéma de principe d'un système multispectral utilisant deux miroirs de filtrage et trois cellules solaires. | 90 |
| Figure III.3. Schéma synoptique de l'empilement mécanique des cellules solaires | 91 |
| Figure III.4. Schéma synoptique d'une cellule monolithique (a) et circuit équivalent avec interconnexion des sous cellules par des diodes tunnel (b)..... | 92 |
| Figure III.5. Relations entre la bande interdite et les paramètres de maille des alliages III-V (multicolore), II-VI (couleur verte) et SiGe (en noire)..... | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.6. Structures cellule solaire (a) avec accord de paramètres maille (LM) (b) avec désaccord de paramètre de maille (MM). | 95 |
| Figure III.7. Schéma de principe d'un traitement antireflet monocouche..... | 96 |
| Figure III.8. Diagramme de bande d'une sous cellule encapsulée par une couche fenêtre et une couche BSF. | 97 |
| Figure III.9. Cellule solaire InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge. | 99 |
| Figure III.10. (a) Variation de la contrainte des différentes couches en fonction de la concentration d'Indium avec 3 % d'azote dans l'alliage quaternaire InGaAsN et (b) Variation de l'épaisseur critique H_c de chaque couche en fonction de la concentration d'Indium dans les alliages constituant la cellule. | 101 |
| Figure III.11. Evolution (a) l'éclatement de la bande de conduction de GaAs en fonction de la concentration de l'azote (b) des bandes interdites des sous cellules en fonction de la concentration d'indium avec $y = 3\%$ | 102 |
| Figure III.12. Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et la concentration de l'indium avec $y = 3\%$ (a) des différentes couches (b) coefficient d'absorption total de la cellule..... | 104 |
| Figure III.13. Différentes composantes de Caractéristique courant-tension d'une diode tunnel Idéale..... | 105 |
| Figure III.14. Effet de la jonction tunnel sur la caractéristique I-V de la cellule à multijonction (a) cas $J_{cc} < J_p$, (b) cas $J_{cc} > J_p$ | 106 |
| Figure III.15. Caractéristique des jonctions tunnel InGaP/InGaP, InGaAs/InGaAs et GaAs..... | 107 |
| Figure III.16. Évolution de l'efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde pour chaque sous cellule. | 110 |
| Figure III.17. (a) Caractéristiques I-V (b) densité de puissance des sous cellules et la cellule totale $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.97}\text{N}_{0.03}/\text{Ge}$.. | 111 |
| Figure III.18. Variation du rendement de conversion en fonction des gaps des deux sous cellules supérieures avec $(\text{In}, \text{N}) = (30,3)\%$ dans l'alliage InGaAsN..... | 112 |
| CHAPITRE 4: Technologies et méthodes de réalisation et caractérisation des nanofils..... | 115 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.1. Schéma du mécanisme de croissance de nanofils de silicium par CVD avec un mode VLS..... | 117 |
| Figure IV.2. Synthèse d'hétérostructure au sein d'un nanofil, (a) croissance 1D du nanofil, (b) changement de gaz qui permet soit une hétérojonction radiale (c, d) si la dissociation de gaz réactif est favorisée sur la surface du nanofil, soit une hétérojonction axiale (e, f) si le gaz réactif est incorporé préférentiellement au niveau du catalyseur. | 118 |
| Figure IV.3. Schéma de principe de réalisation des nanofils par lithographie optique. | 119 |
| Figure IV.4. Les différentes étapes de fabrication des nanofils par lithographie électronique..... | 120 |
| Figure IV.5. Schéma de principe du mécanisme d'oxydation de silicium..... | 121 |
| Figure IV.6. Schéma de principe du mécanisme de fabrication de nanofils par nanoimprint. | 122 |
| Figure IV.7. Schéma de principe (a) d'une jonction axiale et (b) d'une jonction radiale L_n représente la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le cœur du nanofil, α représente le coefficient d'absorption du matériau, L indique la profondeur de pénétration de la lumière, la base est en bleu et l'émetteur est en vert. | 124 |
| Figure IV.8. Schéma synoptique d'une gravure FIB..... | 125 |
| Figure IV.9. Schéma de mécanisme de dépôt dans une FIB équipée d'un système d'injection de gaz. | 126 |
| Figure IV.10. Schéma du principe de dépôt PECVD..... | 127 |
| Figure IV.11. Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique. | 128 |
| Figure IV.12. Force d'interaction en fonction de la distance pointe/surface pour les différents modes..... | 130 |
| Figure IV.13. Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage | 131 |
| Figure IV.14. Les irradiations peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon..... | 132 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.15. Synoptique de fabrication du substrat SOI par le procédé Smart Cut. | 134 |
| Figure IV.16. Étapes du procédé de réalisation des échantillons..... | 136 |
| Figure IV.17. Images (a) Station TESCAN duel beam (b) Vue intérieure de chambre d'introduction..... | 137 |
| Figure IV.18.a. Images des paquets de nanofils de 200 μm de longueur avec une échelle de 20 μm (a) diamètre 150 nm (échantillon 1) (b) diamètre 200 nm (échantillon 2)..... | 139 |
| Figure IV.18.b. Images des gravures avec une échelle de 5 μm (a) diamètre 150 nm (échantillon 1) (b) diamètre 200 nm (échantillon 2)..... | 139 |
| Figure IV.19 : Station AFM XE-100 utilisé pour la caractérisation des nanofils.... | 140 |
| Figure IV.20.a. Image AFM de l'échantillon 1 (150 nm de largeur), (a) vue 2D et (b) vue 3D..... | 140 |
| Figure IV.20.b. Image AFM de l'échantillon 2 (200 nm de largeur), (a) vue 2D et (b) vue 3D..... | 141 |
| Figure IV.21.a. Profil des nanofils de l'échantillon 1 (150nm)..... | 141 |
| Figure IV.21.b. Profil des nanofils de l'échantillon 2 (200nm)..... | 141 |
| Figure IV.22. Station PECVD PlasmaPro d'OXFORD instruments | 143 |
| Figure IV.23. Gravures de carrés de différentes profondeurs. | 144 |
| Figure IV.24. Images MEB de l'isolation des paquets de nanofil (a) échelle 10 μm (b) échelle 0.5 μm | 144 |
| Figure IV.25. Connexion des fils (a) gravure local (b) dépôt de platine..... | 145 |
| Figure IV.26. Images MEB la connexion et le dépôt des pistes en platine (a) paquet 150 nm (b) paquet 200nm..... | 145 |
| Figure IV.27. Image MEB après la mise des gouttes d'argent (a) paquet 150 nm (b) paquet 200nm..... | 146 |
| Figure IV.28. Schéma synoptique du circuit électrique équivalent à la structure MSM..... | 147 |
| Figure IV.29. Caractéristique courant tension des différents paquets de nanofils obtenus par simulation. | 150 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.30. Image de la Platform de caractérisation I (V) utilisée..... | 151 |
| Figure IV.31. Mise des pointeurs (a) échantillon 150 et 200 nm (b) échantillon 100 nm. | 152 |
| Figure IV.32. Caractéristique courant tension des différents paquets de nanofils obtenus par mesure. | 152 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE 2 : Cellules photovoltaïques à puits quantiques | 50 |
| Tableau II.1. Paramètre de maille à 300 K..... | 51 |
| Tableau II.2. Points et directions de la première zone de Brillouin du réseau GaAs | 52 |
| Tableau II.3 : Energie de la bande interdite en fonction de la concentration x de quelques alliages ternaires | 55 |
| Tableau II.4. Parties périodiques des fonctions Bloch au centre de la zone de Brillouin | 60 |
| Tableau II.5. Matrice de Kane dans la base des fonctions de Bloch..... | 60 |
| CHAPITRE 3 : Cellule photovoltaïque quadra jonction à base de InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge..... | 88 |
| Tableau III.1. Paramètres utilisés dans la simulation des différentes jonctions tunnel. | 106 |
| CHAPITRE 4: Technologies et méthodes de réalisation et caractérisation des nanofils..... | 115 |
| Tableau IV.1. Dimensions moyennes des nanofils de l'échantillon 1..... | 142 |
| Tableau IV.2. Dimensions moyennes des nanofils de l'échantillon 2..... | 142 |

INTRODUCTION GENERALE

Les développements étonnants de l'industrie, des technologies de communication et des moyens de transport nous ont offert une qualité de vie inégalée dans l'histoire de l'humanité. Ces avancées technologiques imposées par la surpopulation, les besoins croissants et le confort recherché jamais satisfait exigent une exploitation intensive, à grande échelle et ininterrompue du pétrole, du gaz naturel et du charbon. Cependant, ces sources fossiles sont tarissables et leur utilisation massive dégrade dangereusement notre environnement [1-3]. Ces risques nous forcent à chercher de nouvelles voies de production et de consommation de l'énergie tout en développant notre niveau de vie. Des alternatives existent comme les énergies renouvelables dont naturellement celles générées à partir du soleil, du vent, des chutes d'eau,... etc., énergies inépuisables sans aucun impact sur l'environnement [4,5]. Parmi ces sources du futur, l'énergie photovoltaïque qui permet de convertir directement le rayonnement solaire en électricité occupe une grande place dans la recherche et connaît une croissance de plus en plus importante.

Actuellement, le marché de cellules photovoltaïques est envahi par le silicium sous toutes formes mais la limitation du rendement constatée dans les cellules à base de silicium (pertes par thermalisation et pertes par transmission) a orienté la recherche vers l'utilisation d'autres semiconducteurs [6,7]. Aussi de nouvelles architectures plus complexes que la jonction PN classique, ont vu le jour dans le but de limiter les pertes physiques et technologiques afin de convertir le maximum de rayonnement incident en électricité [8,9]. Parmi les nouvelles solutions proposées, les cellules à multijonction sont caractérisées par un rendement de conversion élevé. Ce sont des architectures basées sur l'empilement de plusieurs semiconducteurs III-V avec un gap décroissant ce qui permet une large absorption du spectre solaire [10,11].

L'objet de cette présente étude est axé sur la modélisation et la simulation de la structure multijonction InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge. Le but est de trouver les concentrations optimales de l'indium et de l'azote dans les différents alliages III-V constituant la cellule pour avoir un maximum de rendement de conversion.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est organisé en deux parties : dans la première partie, nous définirons la conversion photovoltaïque puis le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à simple jonction PN et la détermination de leurs paramètres physiques à partir de la caractéristique électrique. La seconde partie est consacrée à la détermination de différents facteurs limitant le rendement de conversion et à la présentation des filières technologiques photovoltaïques ainsi que leur rendement record obtenu aux laboratoires afin de mieux comprendre les avancées et les perspectives à venir.

Le deuxième chapitre traite de l'étude des propriétés optiques et électriques d'une cellule photovoltaïque à base de puits quantiques dans le but d'optimiser les concentrations de l'indium et de l'azote ainsi que le nombre de puits insérés dans la région intrinsèque afin d'avoir un maximum de rendement de conversion. Dans une première phase nous présenterons les propriétés des semiconducteurs III-V, les méthodes de calcul des paramètres des alliages ternaires et quaternaires, les différentes formalisations qui permettent la détermination des niveaux d'énergie dans un puits quantique, la contrainte et l'épaisseur critique. La deuxième phase est consacrée à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus par simulation de la structure InGaAsN/GaAs.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation et l'amélioration du rendement de conversion d'une cellule monolithique à base des semiconducteurs III-V. Dans une première partie de ce chapitre, nous présenterons les différents concepts des cellules à multijonction, leurs avantages et leurs limites ainsi que les critères et conditions imposés dans leur conception. La deuxième partie a pour but d'optimiser les concentrations de l'indium et l'azote des alliages III-V constituant la cellule solaire InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge afin d'avoir un rendement de conversion élevé tout en respectant les conditions de la contrainte et le décroissement de gap.

Le quatrième et le dernier chapitre est réservé à l'élaboration et la caractérisation des paquets de nanofils de différents diamètres pour des applications photovoltaïques. Dans un premier temps, nous allons passer en revue les différentes approches de réalisation des nanofils ; par la suite nous focaliserons notre effort sur un procédé basé sur une approche descendante consistant à graver directement par

FIB des nanofils sur un substrat SOI. Dans un deuxième temps, nous présenterons les techniques utilisées dans la fabrication et la caractérisation des paquets de nanofils ainsi que les étapes et les difficultés rencontrées lors de leur réalisation. Une comparaison des courbes expérimentales de la caractéristiques IV des nanofils sera réalisée avec celle obtenu par simulation afin de valider le modèle mathématique adopté dans cette partie.

La conclusion générale permet de résumer les résultats essentiels de ces travaux ainsi que les perspectives envisagés d'où on présentera une nouvelle structure qui rassemble les trois architectures étudiées et réalisées dans cette thèse.

CHAPITRE 1 :

Les cellules photovoltaïques : état de l'art

I.1. Introduction

La recherche dans le domaine photovoltaïque est orientée sur deux axes essentiels ; augmenter le rendement de conversion, tout en diminuant le coût de leur fabrication, dans le but d'atteindre un prix du watt crête inférieur à celui obtenu à partir des énergies fossiles comme le pétrole le gaz naturel et le charbon.

En effet, le coût d'une cellule solaire est mesuré par rapport au prix de la technologie mise en œuvre, l'énergie consommée durant leur production et les matériaux semiconducteurs constituant qui représentent la grande partie du coût total de la cellule. La recherche consiste à réduire le prix du watt crête par le changement ou la réduction de la quantité du matériau semiconducteur. Actuellement, on trouve dans le marché différents types de cellules photovoltaïques qui sont classées en fonction de leurs architectures, matériaux constituant et la technologie utilisée pour leur fabrication.

Dans la première partie de ce chapitre, on va décrire le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à simple jonction PN, pour comprendre les différents facteurs limitant le rendement de conversion et les solutions menées pour réduire ces pertes. Dans la deuxième partie on va citer les avantages, les inconvénients et le rendement record obtenu aux laboratoires par chaque filière photovoltaïque.

I.2. La conversion photovoltaïque

I.2.1 Historique

L'effet photovoltaïque correspond à la conversion directe de la lumière en électricité, via un matériau métal ou semi-conducteur. Il a été découvert en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel qui a montré par expérience que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière [12]. En 1905 le physicien allemand Albert Einstein a expliqué théoriquement l'effet photovoltaïque dans sa publication intitulée « sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière » ; ses travaux ont été confirmés expérimentalement en 1916 par le physicien américain Robert Andrews Millikan [13]. En 1939 l'ingénieur américain Russel Ohl a découvert la jonction PN et ses travaux ont conduit à construire la première cellule photovoltaïque aux Etats-Unis par les chercheurs des laboratoires Bell en 1954 [14]. Leur cellule solaire était en silicium et avait un rendement de 6% [15]. Après mise au point du rendement de conversion, la cellule solaire a été exploitée pour la première fois dans les applications spatiales et en 1958 les premiers satellites alimentés par des cellules solaires ont été envoyés vers l'espace [16].

I.2.2. Rayonnement solaire

Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre : 150 millions de Kilomètres. C'est une source d'énergie inépuisable constituée d'environ 85% d'hydrogène et 15% d'hélium. Sa température interne est de 15 à 20 millions degrés Celsius. Cette température est due à une fusion nucléaire qui transforme l'hydrogène en hélium et libère une énergie dans les profondeurs du soleil rayonnant ensuite dans l'espace sous forme de lumière [16,17].

Le rayonnement solaire est constitué de photons d'énergie $E = hc/\lambda$ (h constante de Planck, c vitesse de la lumière et λ longueur d'onde) dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0.2 μm) à l'infrarouge lointain (2.5 μm). Dans une première approximation, le spectre solaire hors atmosphère correspond au spectre d'un corps noir à température 5900 K. Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il subit une atténuation et une modification de son spectre à cause des phénomènes d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et les poussières [18].

Afin de comparer les performances des différentes cellules solaires, on a défini des références appelées Air Mass correspondant à la distance parcourue par la lumière, normalisée par celle parcourue quand le soleil est au zénith (figure I.1). En d'autres termes, en dehors de l'atmosphère l'énergie transportée par le rayonnement solaire est de l'ordre de $1\,350\text{W/m}^2$ (AM0). Du fait de l'absorption de rayonnement dans l'atmosphère l'énergie reçue au sol à une incidence de 90° atteint les 1000W/m^2 (AM1) [19]. Cette valeur change en fonction de l'inclinaison des rayons incidents par rapport au sol. Plus l'angle de pénétration θ est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser est grande, d'où une perte d'énergie conséquente. Par exemple, l'énergie reçue sous un angle d'incidence de 48.2° (angle de pénétration $\theta = 41.8^\circ$) est égale à 833W/m^2 (AM1.5) alors qu'à 90° l'énergie reçue est de 1000W/m^2 (figure I.1).

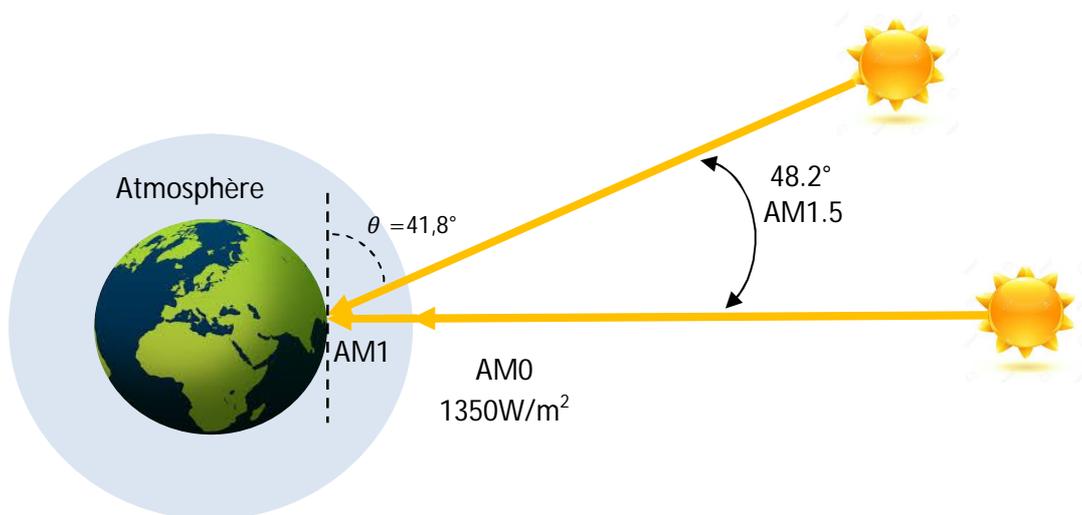


Figure I.1. Normes de mesure du spectre d'énergie lumineuse, émise par le soleil, notion de la convention Air Mass [18,19].

Pour avoir le rayonnement global reçu au sol, on doit ajouter à AM1.5 le rayonnement réfléchi par le sol et le rayonnement dispersé par l'atmosphère (figure I.2). Ce dernier (AM1.5G) est généralement utilisé pour définir les performances des cellules photovoltaïques avec une puissance normalisée à 1KW/m^2 .

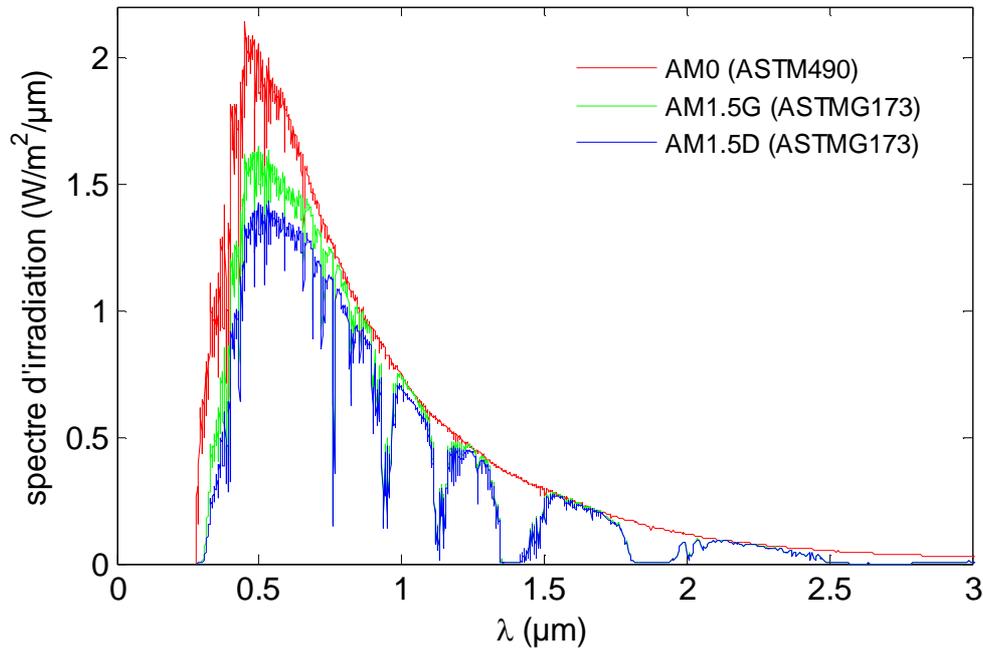


Figure I.2. Spectre solaire relevé dans plusieurs conditions selon la conversion AM.

Source NREL Solar Spectrum [19].

I.2.3. Interaction rayonnement/semiconducteur

Les principaux matériaux permettant l'effet photovoltaïque sont les semiconducteurs. Ces matériaux ont la caractéristique d'être de mauvais conducteurs et de mauvais isolants ; ils peuvent être caractérisés par leur bande interdite (Gap de l'ordre de quelques eV). On distingue deux types de semiconducteurs : semiconducteurs à gap direct et semiconducteurs à gap indirect (figure I.3).

Un semiconducteur est dit à gap direct quand le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont obtenus pour une même valeur du vecteur d'onde \vec{k} . Les transitions interbandes s'effectuent verticalement et sont donc radiatives (figure I.3 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs III-V, qui sont largement utilisés dans l'optoélectronique.

Dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect, le minimum de la bande de conduction est décalé par rapport au maximum de la bande de valence dans l'espace \vec{k} . Les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques

et impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron, donc non radiatives. Avec un photon de plus grande énergie, un électron du sommet de la bande de valence après avoir été excité vers le minimum relatif central de la bande de conduction se thermalise dans le minimum absolu de la bande de conduction (figure I.3 (b)). Pour avoir des transitions dans un gap indirect, un photon doit au préalable être absorbé ou émis par l'électron pour que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au minimum de la bande de conduction.

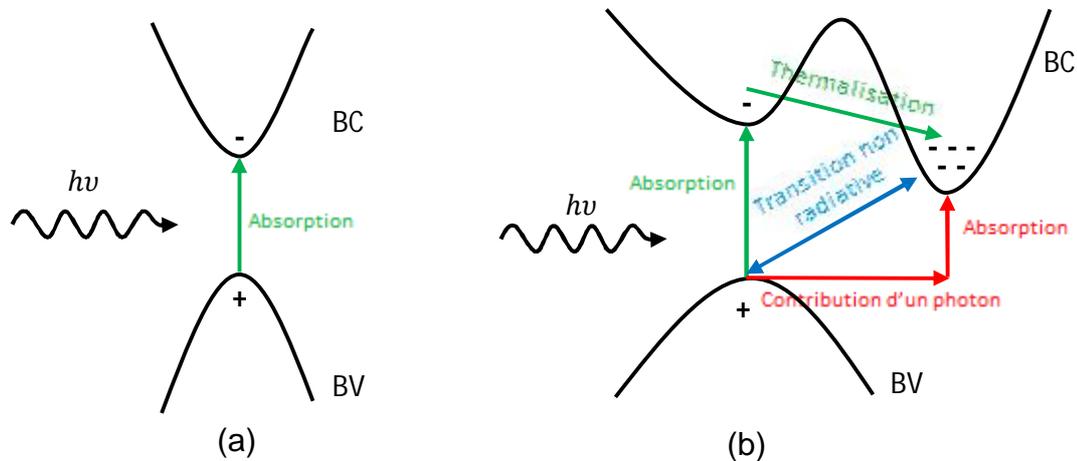


Figure I.3. Transitions interbandes d'électron dans un semiconducteur
(a) bande directe (b) bande indirecte.

L'interaction entre les photons et un semiconducteur se traduit par le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ qui est le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur de matériau en fonction de la longueur d'onde. Sur la figure I.4, les spectres d'absorption des différents semiconducteurs à 300 K en fonction de la longueur d'onde sont affichés. Pour le Silicium qui a un gap indirect, la majorité des photons ayant une longueur d'onde inférieure à 360 nm sont absorbés. Comme nous l'avons vu précédemment, ces transitions ne sont pas possibles pour des longueurs d'onde plus grandes car l'énergie du photon se diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde ($h\nu = \frac{hc}{\lambda}$). Pour avoir une transition d'électron vers la bande de conduction, il faut qu'un photon vienne assister l'électron pour qu'il puisse passer dans la bande de conduction. Pour des longueurs d'onde supérieures, l'énergie des photons devient plus faible par rapport à celle du gap alors la transition n'est pas possible et les

photons passent sans être absorbés. Dans les semiconducteurs à gap direct comme l'InP (Indium Phosphore) et le GaAs (Galium Arsenic), les transitions interbandes sont radiatives. La majorité des photons ayant une énergie supérieure à celle du gap de matériaux sont absorbés, alors que ceux de faible énergie (inférieure au gap) passent sans être absorbés.

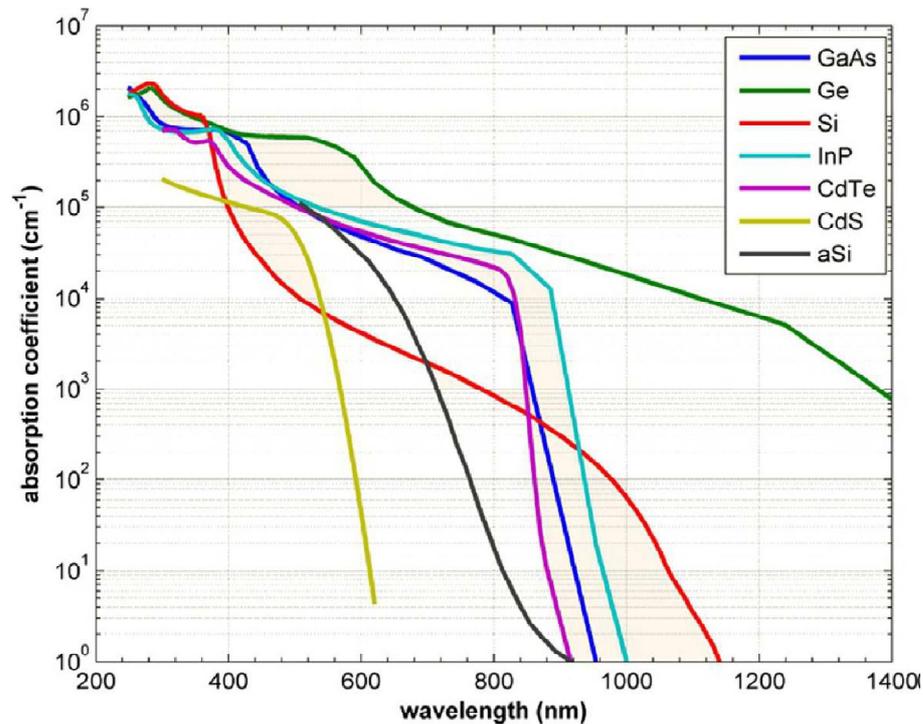


Figure I.4. Coefficient d'absorption des différents semiconducteurs à 300 K en fonction de la longueur d'onde [20].

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

I.3.1. La jonction PN

Les semiconducteurs intrinsèques sont des matériaux purs ne possédant aucun défaut cristallin avec un niveau de Fermi se situant au milieu de la bande interdite. Ces matériaux peuvent être dopés pour devenir des semiconducteurs de type P ou N.

Le dopage N est assuré par l'introduction d'atomes de type donneur (capable de rétablir des liaisons covalentes en laissant un électron dans un état libre) dans le semiconducteur intrinsèque induisant un excès d'électrons dans la bande de conduction. Dans ce type de dopage, les électrons sont les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction.

Le dopage P est assuré par l'introduction d'atomes de type accepteur (capable de recevoir un électron supplémentaire) dans le semiconducteur intrinsèque induisant un excès de trous dans la bande de valence. Dans ce type de dopage, les trous sont les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi devient proche de la bande de valence.

La mise en contact d'un semiconducteur type N avec un semiconducteur type P, entraîne une diffusion de porteurs majoritaires de chaque côté. Le mouvement des électrons du semiconducteur type N vers le type P et celui des trous du semiconducteur type P vers le type N équilibre le niveau de Fermi. Cette migration de porteurs laisse des charges fixes sur des ions de chaque côté (à proximité de l'interface de contact) : le semiconducteur initialement dopé P devient chargé négativement et le semiconducteur initialement dopé N devient chargé positivement produisant ainsi une zone de déplétion appelée zone de charge d'espace (ZCE). Une différence de potentiel ($V_{\text{éq}}$) s'établit à l'interface des deux semiconducteurs créant un champ électrique orienté de P vers N qui tend à repousser les électrons dans la région N et les trous dans la région P. Loin de la zone de charge d'espace, les semiconducteurs restent neutres. La figure I.5 schématise le diagramme énergétique des deux semiconducteurs avant et après leur mise en contact. Lorsque les deux semiconducteurs sont issus d'un même matériau il s'agit d'une homojonction, et lorsque sont issus de matériaux différents on parle d'une hétérojonction.

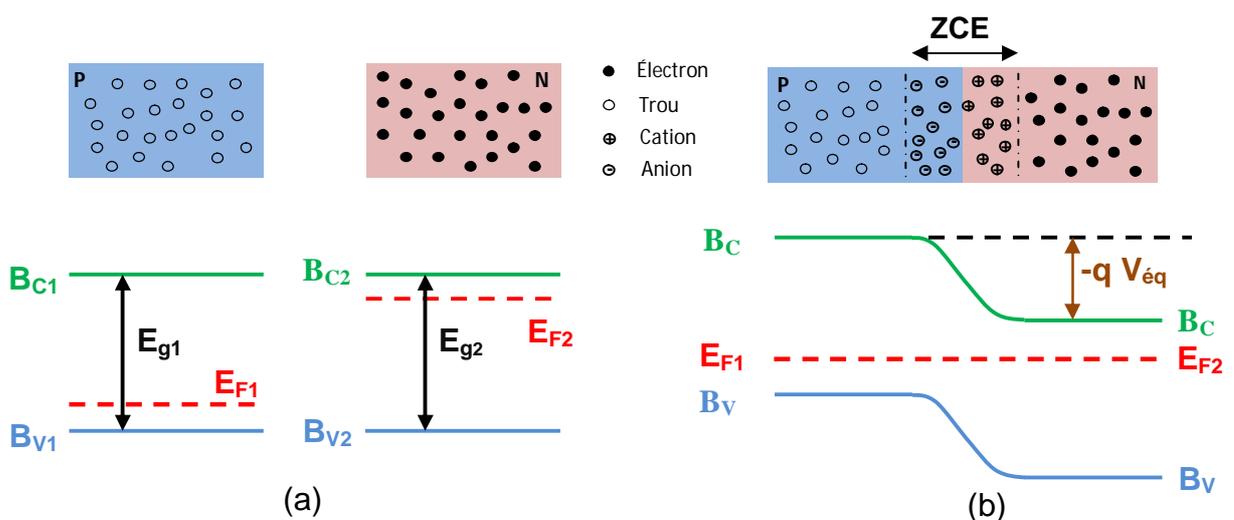


Figure I.5. Diagramme énergétique des deux semiconducteurs de type P et N (a) avant contact (b) après contact.

I.3.2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à jonction PN:

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à jonction PN est décrit dans la figure I.6. Les photons incidents créent des porteurs de charge dans chacune des régions : émetteur (région N), base (région P) et zone de charge d'espace. Ensuite ils sont collectés par les contacts métalliques avant et arrière de la cellule. Le comportement de ces porteurs diffère suivant le lieu de leur création.

Dans l'émetteur et la base, les photoporteurs minoritaires diffusent. Ceux qui atteignent la zone de charge d'espace avant qu'ils ne soient recombinaisonnés vont être propulsés par le champ électrique vers les régions où ils deviendront majoritaires, les électrons dans l'émetteur et les trous dans la base, pour être collectés par la suite. Ces porteurs contribuent par leur diffusion à la création d'un courant.

Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou produites par les photons incidents, sont dissociées et propulsées par le champ électrique : les électrons dans l'émetteur et les trous dans la base, pour qu'ils soient collectés par la suite. Ces porteurs donnent naissance à un courant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant de porteurs minoritaires résultant, proportionnel à l'intensité de la lumière.

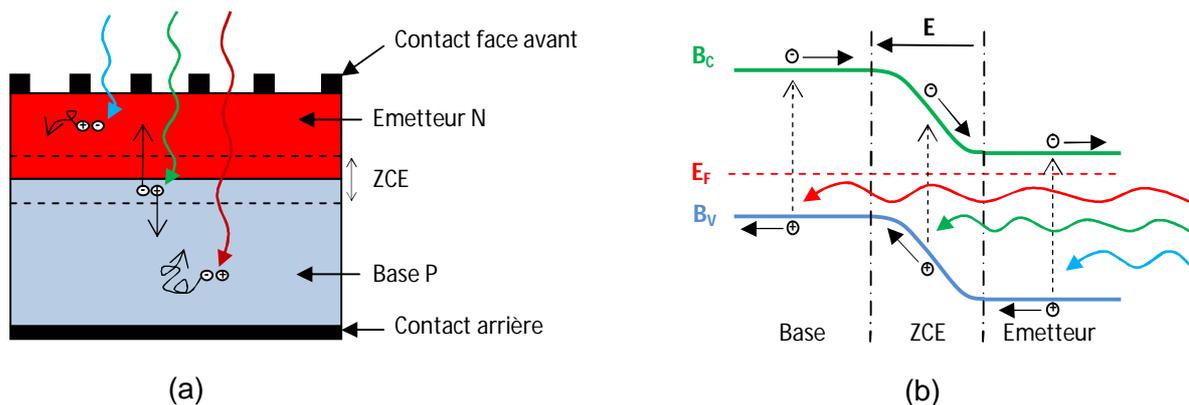


Figure I.6. Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque conventionnelle, (a) structure de la cellule et (b) diagramme des bandes d'énergie.

1.3.3. Caractéristiques I-V et performance d'une cellule photovoltaïque

Dans une cellule photovoltaïque idéale deux courants s'opposent ; le courant photogénéré I_{ph} et un courant de diode appelé courant d'obscurité I_{obs} dû à la polarisation du composant. A l'obscurité la caractéristique I-V est identique à celle d'une diode (figure 1.8.a). Sous éclairement, le courant photogénéré s'ajoute à ce courant d'obscurité et la caractéristique I-V est régie par l'équation 1.1.

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (I.1)$$

avec I_{ph} le courant photogénéré, I_{obs} est le courant d'obscurité V tension aux bornes de la cellule, I_s courant de saturation, q charge élémentaire d'un électron égale à $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, k constante de Boltzmann ($8,62 \cdot 10^{-5}$ eV.K⁻¹) et T température en kelvin.

L'équation 1.1 correspond au fonctionnement d'une cellule idéale et découle d'un modèle simple à une seule diode. Dans le cas réel, on ajoute plusieurs termes à cette dernière afin de prendre en compte les différents mécanismes de recombinaison et l'influence des résistances série et parallèle (équation 1.2).

- La résistance série R_s , correspond aux résistances entre les couches constituant la cellule photovoltaïque.
- La résistance parallèle R_p , est liée au court-circuit dans la cellule photovoltaïque.
- Une ou plusieurs diodes modélisent les différents mécanismes de recombinaison qui peuvent se produire dans la cellule photovoltaïque.

L'équation 1.2 découle d'un modèle à deux diodes et correspond davantage à l'expression d'une cellule photovoltaïque réelle. Le schéma électrique équivalent à la cellule dans ce cas est représenté dans la figure 1.7.

$$I(V) = I_{ph} - I_{s1} \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{n_1 kT}} - 1 \right) - I_{s2} \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{n_2 kT}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (I.2)$$

avec

I_{s1} et I_{s2} : courants de saturation des deux diodes D_1 et D_2 en (A).

n_1 et n_2 : Facteur d'idéalité des diodes D_1 et D_2 .

R_s : Résistance série en Ω .

R_p : Résistance parallèle en Ω .

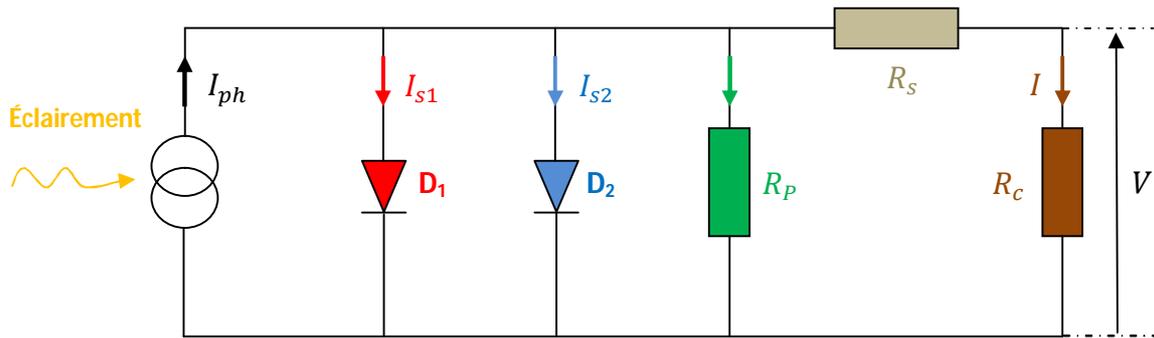


Figure I.7. Schéma électrique équivalent basé sur un modèle de deux diodes.

Dans le schéma électrique représenté par la figure I.7, le générateur de courant correspond au courant photogénéré I_{ph} . La diode D_1 modélise le courant produit par l'émetteur (région N) et la base (région P) de la cellule photovoltaïque. La seconde diode D_2 , connectée en parallèle correspond au courant de génération/recombinaison dans la zone de charge d'espace. R_c correspond à la charge connectée aux bornes de la cellule.

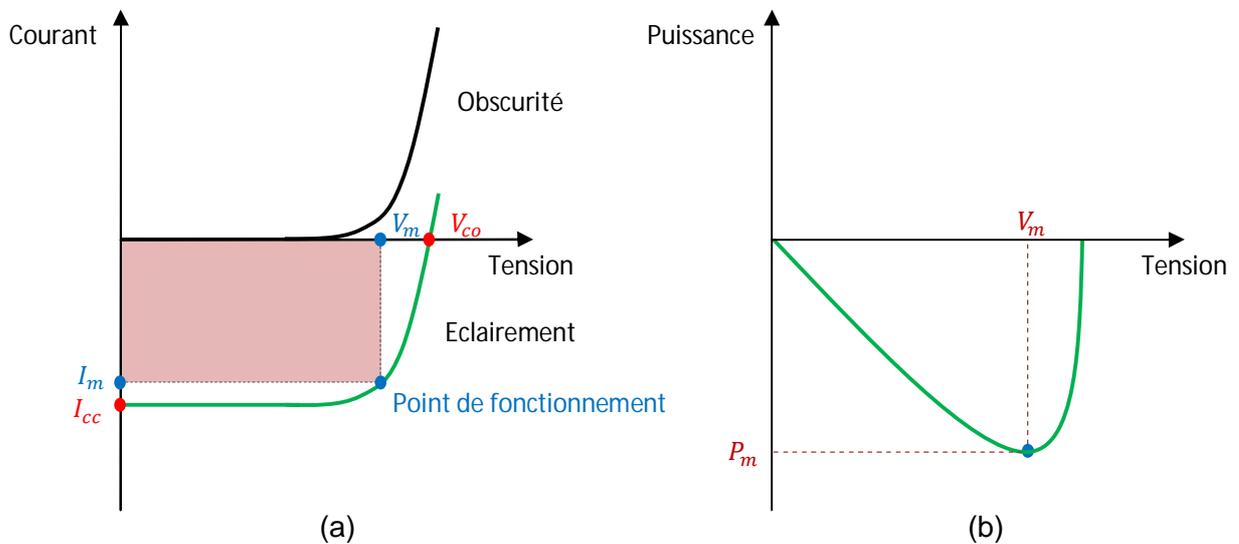


Figure I.8. (a) la caractéristique I-V d'une cellule à l'obscurité et sous éclairage, (b) puissance délivrée par la cellule en fonction de la tension de polarisation.

A partir de la caractéristique I-V représenté schématiquement sur la figure I.8, on peut extraire les principales grandeurs qui quantifient les performances d'une cellule photovoltaïque, notamment ; le courant de court-circuit, la tension de circuit-ouvert, le courant maximal, la tension maximale, le facteur de forme et le rendement de

conversion. Des brèves définitions de ces grandeurs ainsi que leur détermination à partir de la caractéristique de la cellule sont décrites séparément ci-après.

- Le courant de court-circuit (I_{cc} en (A)) correspond à la valeur du courant lorsque la tension aux bornes de la cellule est nulle. Il s'agit du courant maximal qui peut être délivré par la cellule. En général, sa valeur est toujours prise égale au courant photogénéré I_{ph} [21].
- La tension de circuit-ouvert (V_{co} en (Volts)) est la tension aux bornes de la cellule avec un courant nul. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque idéale, la tension de circuit-ouvert est liée au rapport entre les courants de court-circuit et de saturation de la cellule par la relation suivante [22,23].

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s} + 1\right) \approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s}\right) \quad (I.3)$$

- Le courant maximal (I_m en (A)), et la tension maximale (V_m en (Volts)), sont obtenus au point de puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.
- Le facteur de forme FF (fill factor), représente l'idéalité de la cellule par rapport à un cas idéal ; son expression est donnée par le rapport entre la puissance maximale et le produit $V_{co}I_{cc}$:

$$FF = \frac{P_m}{V_{co}I_{cc}} = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I.4)$$

La valeur de facteur de forme FF est limitée par les pertes résistives série R_s et parallèle R_p , dont l'origine sera traitée dans le paragraphe C du titre I.4.2 de ce chapitre. La présence de recombinaisons peut également affecter le facteur de forme par la limitation de la valeur de V_{co} .

- Le rendement de conversion η , correspond à la division de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque par la puissance de la lumière reçue par la surface de la cellule.

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{co} I_{cc}}{P_i S} \quad (I.5)$$

avec

P_i : Puissance incidente reçue par unité de surface en w/cm^2 .

S : Surface de la cellule m^2 .

Pour faciliter la comparaison des performances des cellules solaires entre elles, on utilise le standard AMG1.5G (voir le paragraphe I.2.2) soit une puissance incidente de 1kW.m^{-2} , à une température de 25°C , c'est ce qu'on appelle un éclaircissement sous 1 soleil [24].

I.4. Facteurs limitant le rendement de conversion

En pratique, la conversion de l'énergie lumineuse incidente en électricité n'est pas totale. Différents facteurs de perte rentrent en jeu et induisent une réduction remarquable de la valeur du rendement de conversion. Ces facteurs sont dus soit aux bornes purement physiques liées aux matériaux constituant la cellule, soit aux limitations techniques induites par les processus de fabrication.

I.4.1. Les pertes physiques

Les pertes physiques sont liées aux matériaux constituant la cellule photovoltaïque:

- Absorption incomplète : l'absorption incomplète du spectre incident est due aux photons qui possèdent une énergie inférieure à celle associée au gap du semiconducteur. Ces photons ne peuvent créer des paires électron/trou, car leur énergie ne suffit pas à l'électron pour franchir la bande interdite du semiconducteur et ne sont donc pas absorbés par la cellule photovoltaïque.
- Thermalisation : en revanche les photons d'énergie supérieure à celle du gap, sont absorbés par le matériau et l'excès d'énergie est perdu par thermalisation. Dans le cas du silicium et sous un éclaircissement de 1 soleil (One Sun), cette perte est d'environ 33% [25,26].
- Facteur de tension $\left(\frac{qV_{co}}{E_g}\right)$: le facteur de tension est le rapport entre la tension maximale aux bornes d'une cellule photovoltaïque (V_{co}) et la tension de gap $\left(\frac{E_g}{q}\right)$. La tension maximale du facteur de tension est limitée par les recombinaisons

Auger. On note que pour une cellule photovoltaïque au silicium à haut rendement, les valeurs de V_{co} sont compris entre 650 et 720 mV [27].

- Facteur de forme : l'équation de la caractéristique courant-tension est régie par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle $\left(e^{\frac{qV}{kT}}\right)$. Il ne pourra donc pas exister de courbe $I(V)$ rectangulaire même dans le cas d'une cellule idéale. Ce facteur dépend également des paramètres technologiques (conception de la cellule, qualité de la jonction PN, résistivité des contacts métalliques, etc.) qui sont modélisés par les résistances série et parallèle [27,28].

1.4.2. Les pertes technologiques

Les pertes technologiques sont liées aux procédés de fabrication de la cellule photovoltaïque et sont responsables de la limitation du rendement de conversion. On peut regrouper ces pertes dans trois catégories ; les pertes optiques, les pertes de recombinaison et les pertes résistives.

A. Les pertes optiques

Les pertes optiques ont comme effet principal d'empêcher le passage des rayons dans la couche active de la cellule photovoltaïque. Il en résulte une réduction de courant de court-circuit I_{cc} (photocourant de génération).

A.1. La réflexion par la surface du matériau

Le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque dépend à la base du nombre des photons incidents. Cette quantité d'énergie est limitée par le coefficient de réflexion R du matériau qui pondère toutes les équations du photocourant de génération par un facteur $(1-R)$.

- Entre deux milieux, la réflexion et la réfraction d'un faisceau lumineux sont régies par la loi de Snell et Descarte [29]:

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (I.6)$$

avec

n_1, n_2 sont les indices de réfraction des deux milieux 1 et 2.

$$n_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_{r1,2}} \quad (I.7)$$

D'où ε_r constante diélectrique relative aux matériaux

θ_1 , θ_2 sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction par rapport à la normale (figure I.9).

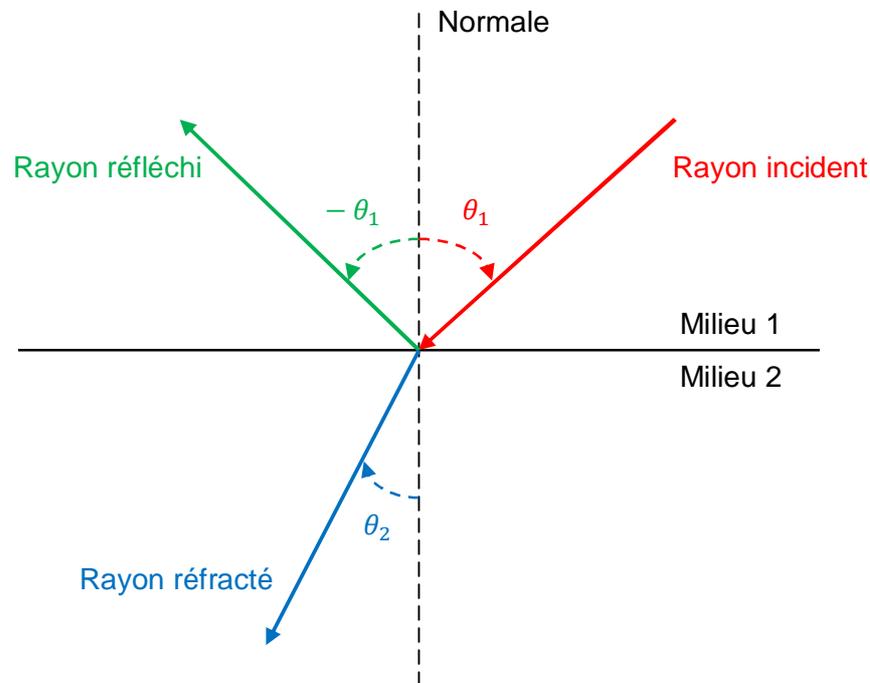


Figure I.9. Schéma de principe de réflexion et réfraction d'un faisceau lumineux entre milieu 1 et milieu 2.

- La puissance réfléchi à une interface est définie par la multiplication de la puissance incidente par le coefficient de réflexion R . Ce dernier est fonction des indices des réfractations des deux milieux. Pour une incidence normale (perpendiculaire à l'interface) le coefficient de réflexion est donné par la relation suivante [30] :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (I.8)$$

La puissance transmise du milieu 1 vers le milieu 2 d'une interface est égale au produit de la puissance incidente sur l'interface par le coefficient de transmission T .

$$T = 1 - R = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (I.9)$$

A.2. Effet d'ombre

Les contacts métalliques nécessaires pour la collecte des porteurs de charge, couvrent partiellement la surface de l'émetteur et entraînent une réduction de la puissance incidente par leur réflexion. On définit le taux de recouvrement τ_0 (ou taux d'ombre) par le rapport entre la surface métallique et la surface totale de la cellule [31].

$$\tau_0 = \frac{S_m}{S_t} \quad (I.10)$$

où S_m Surface de la grille métallique et S_t Surface totale de la cellule photovoltaïque.

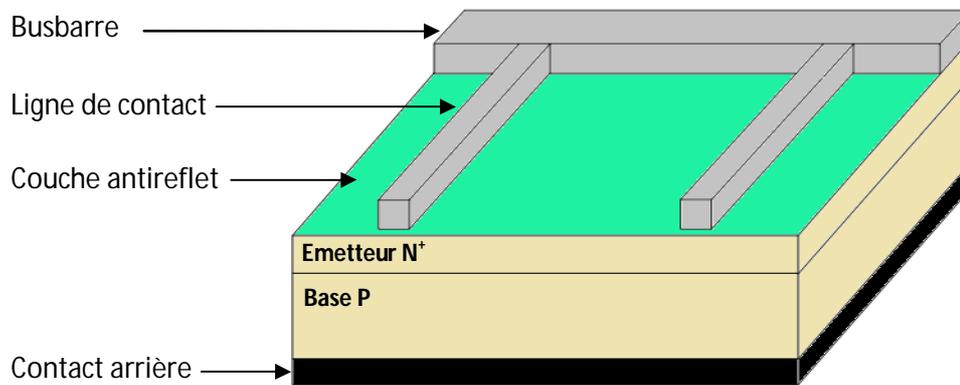


Figure I.10. Représentation schématique d'une grille forme de peigne déposé sur une cellule photovoltaïque.

Dans le cas d'une grille en forme de peigne (figure I.10) le taux de recouvrement est calculé de la manière suivante :

$$\tau_0 = \tau_{bus} + \tau_{ligne} = \frac{p.w_{bus}}{L} + \frac{p.w_{ligne}\left(\frac{L}{p} - w_{bus}\right)}{d.L} = \frac{1}{d} \left(w_{ligne} + \frac{p.w_{bus}}{L} (d - w_{ligne}) \right) \quad (I.11)$$

avec

τ_{bus} : Taux de recouvrement des busbarres de la grille.

τ_{ligne} : Taux de recouvrement des lignes de la grille.

d : Espace entre deux lignes (en cm).

w_{ligne} et w_{bus} : Largeur d'une ligne et Largeur d'un busbarre (en cm).

L : coté de la cellule photovoltaïque (en cm).

p : Nombre de busbarres de la grille.

B. Les pertes de recombinaison

Les porteurs de charge créés par l'absorption des photons incidents doivent se déplacer vers la zone de charge d'espace ou vers les collecteurs afin d'être utilisés par la charge extérieure. En chemin, certains porteurs vont être perdus par recombinaison avant qu'ils ne soient collectés. Le temps d'apparition et la longueur parcourue par ces porteurs de charge sont caractérisés par la durée de vie τ et la longueur de diffusion L_d .

B.1. Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est le processus inverse à la photogénération. Un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence avec l'émission d'un photon d'énergie égale à celle du gap de matériau. La durée de vie τ_r dépend de la densité des porteurs en excès Δn et le taux de recombinaison U_r [32].

$$\tau_r = \frac{\Delta n}{U_r} \quad (I.12)$$

B.2. Recombinaison Auger

Le mécanisme de recombinaison Auger nécessite trois phases : L'énergie libérée par une recombinaison bande à bande va être transférée à un électron dans la bande de conduction ou à un trou de la bande de valence puis elle va être perdue par thermalisation. Cette recombinaison est plus probable dans des semiconducteurs fortement dopés. La durée de vie des porteurs dans ce type de recombinaison peut être calculée par la relation suivante [33] :

$$\tau_A = \frac{1}{CN^2} \quad (I.13)$$

Avec

N : Concentration de porteurs de charge (en cm^{-3}).

C : Coefficient de recombinaison Auger (en $\text{cm}^{-6}\text{s}^{-1}$).

B.3. Recombinaison en volume assisté par un défaut

Les recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH), sont dues aux impuretés et défauts présents dans le réseau cristallin du matériau qui créent des pièges (niveaux discrets) dans la bande interdite du semiconducteur. Ces niveaux tiennent les électrons et facilitent leurs recombinaison en deux étapes : un électron de la bande de conduction va relaxer vers un niveau discret puis, à nouveau vers la bande de valence pour qu'il soit recombinaison avec un trou.

Dans le cas d'un semiconducteur dopé P, avec une densité des niveaux discrets N_T très inférieure au dopage N_A , la durée de vie des porteurs τ_{SRH} est régie par la relation suivante [34] :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(N_A + p_1 + \Delta n)}{N_A + \Delta n} \quad (I.14)$$

Ou n_1 et p_1 sont définis respectivement comme les densités des électrons et des trous dans la bande de conduction (E_c) et la bande de valence (E_v) lorsque le niveau de fermi E_F coïncide avec le niveau des pièges E_T données par :

$$n_1 = N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_T}{kT}\right)} \quad (I.15)$$

$$p_1 = N_v e^{-\left(\frac{E_T - E_v}{kT}\right)} \quad (I.16)$$

avec respectivement N_c et N_v densités effectives d'états dans la bande de conduction et la bande de valence.

Les paramètres τ_{n0} et τ_{p0} sont donnés par :

$$\tau_{n0} = (\sigma_n N_T v_{th})^{-1} \quad (I.17)$$

$$\tau_{p0} = (\sigma_p N_T v_{th})^{-1} \quad (I.18)$$

avec

σ_n : Section efficace de capture des électrons.

σ_p : Section efficace de capture des trous.

v_{th} : Vitesse thermique.

B.4. Recombinaison en surface assistée par un défaut

Dans le volume, les atomes réalisent des liaisons covalentes entre eux et assurent la continuité du réseau cristallographique. Cependant, la surface du semiconducteur représente une rupture brutale de la périodicité cristalline, les atomes de surface n'établissent des liaisons covalentes que dans un demi plan (coté semiconducteur), et ils restent dans une configuration électronique instable. Ceci entraîne la présence de liaisons non saturées appelées liaisons pendantes. Ces défauts d'interface, introduisent des niveaux pièges dans le gap du semiconducteur qui vont favoriser les phénomènes de recombinaison. La densité de ces niveaux d'interface (ou densité d'états d'interface) est symbolisée par D_s ($\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$). Le mécanisme de recombinaison dans ce cas de figure est de type SRH [35].

C. Les pertes résistives

Les pertes induites par les résistances série R_s et parallèle R_p (équation I. 2), diminuent le rendement de conversion par la limitation de facteur de forme FF (figure I.12). En général la résistance parallèle R_p est causée par des fuites aux bords de la cellule ou par un court-circuit dans l'émetteur et, pour réduire leur effet on doit maximiser sa valeur. La résistance série R_s , représente les différentes résistances existantes dans la cellule photovoltaïque (résistance de la grille métallique, résistance du matériau et résistance due au contact métal/semiconducteur etc....) [36]. Cette résistance induit des pertes par effet joule et, pour réduire ces effets on doit minimiser sa valeur.

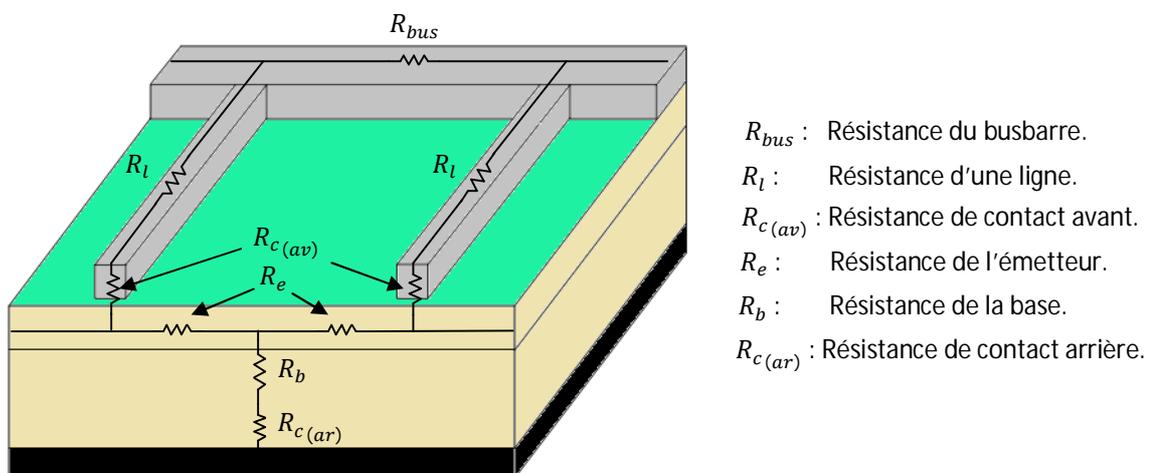


Figure I.11. Différentes composantes de la résistance série dans une cellule photovoltaïque à jonction PN

La figure I.12, illustre l'effet de la résistance série et parallèle sur la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque. Le point maximal de fonctionnement est affaibli avec l'augmentation des valeurs des résistances série et parallèle. De l'affaiblissement de la puissance maximale, il résulte des valeurs relativement faibles de V_m et I_m et une réduction de facteur de forme de la cellule photovoltaïque (équation I.4). Des valeurs élevées de R_s entraînent une chute du courant de court-circuit (figure I.12 (a)), alors qu'une diminution de la tension de circuit-ouvert est provoquée par des valeurs relativement faibles de R_p (figure I.12 (b)).

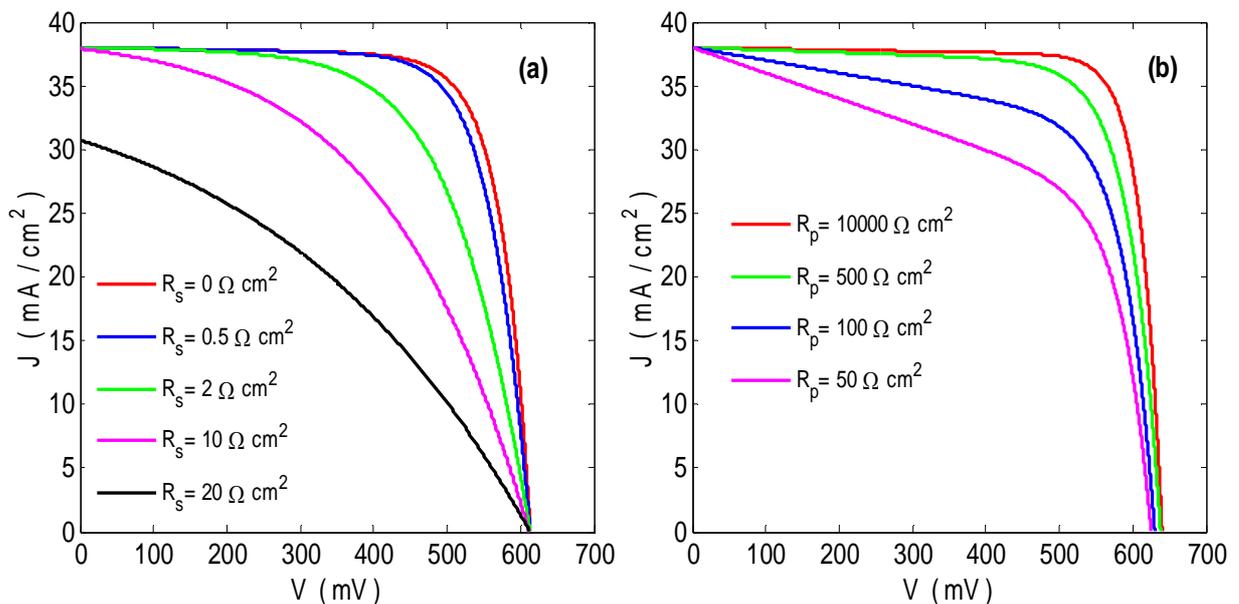


Figure I.12. Effet des résistances série R_s (a) et parallèle R_p (b) sur la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque [37].

I.5. Les différentes filières photovoltaïques

I.5.1. Les filières à base de silicium

Les cellules photovoltaïques à base de silicium sous toutes ses formes dominent le marché solaire terrestre depuis toujours. On peut distinguer deux filières basées sur le silicium ; filière silicium cristallin et filière silicium en couche mince.

a. Filière silicium cristallin

La filière de silicium cristallin est divisée en deux catégories distinctes : une, basée sur le silicium monocristallin (mc-Si) et l'autre, à partir de silicium polycristallin (pc-Si).

Le silicium monocristallin a l'avantage de représenter les meilleurs rendements de conversion avec un record de 25.6% en 2014 par l'entreprise Panasonic [38], comparativement au silicium polycristallin qui fournit un rendement record de 21.25% rapporté par l'entreprise TrinaSolar [39]. Cependant, les méthodes pour obtenir un monocristallin de qualité électronique, nécessitent une dépense d'énergie considérable, contrairement au polycristallin qui utilise moins d'énergie pour leur fabrication. Cela rend le silicium polycristallin plus répandu dans le marché photovoltaïque grâce à son rapport coût de fabrication/rendement de conversion. Les panneaux photovoltaïques (PV) commercialisés à base de silicium monocristallin peuvent aller jusqu'à 22.9% [40,41] et pour le silicium polycristallin le rendement des panneaux est à 18.5% [41].

Les étapes du processus de fabrication des PV de cette filière, ne cessent de se développer dans le but de réduire le coût de PV et d'approcher la valeur du rendement théorique obtenu par simulation. La fabrication de PV est divisée en trois étapes : fabrication de lingot de silicium, découpage des lingots en lamelles (wafers) et finalement l'assemblage des wafers.

- La fabrication des lingots de silicium est divisée en deux phases : une fusion du silicium pur dans des fours à haute température puis la cristallisation du silicium par un abaissement contrôlé de la température. On peut produire du silicium monocristallin par la méthode de Czochralski [42] qui consiste à introduire un grain monocristallin dans le silicium en fusion. Le silicium se solidifie sur ce grain épousant la même organisation cristallographique. Le polycristallin se cristallise seulement avec la réduction de la température.
- Les lingots sont découpés en wafers par un fil de diamant. Cette opération engendre des pertes importantes du matériau sous forme de grains de silicium façonnés par le diamètre du fil de sciage. L'industrie vise à réduire l'épaisseur des wafers afin de diminuer les pertes dues au sciage et d'augmenter la puissance du module par l'élargissement de leur surface. Actuellement, il existe dans le marché des wafers de taille 210 mm^2 pour une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ [43,44]. Une nouvelle technologie consiste à faire passer un substrat dans un bain de silicium en fusion afin d'avoir une couche déposée sur le substrat. Cette technique permet la réduction de l'épaisseur des wafers à $150 \mu\text{m}$ [45], mais elle est freinée par la lenteur de dépôt du silicium.

- La jonction PN est réalisée en dopant les wafers par diffusion. Le processus de fabrication de ce type de cellules se termine par l'ajout d'une couche antireflet avant la mise des collecteurs. Finalement, les cellules sont assemblées entre elles en série ou en parallèle et encapsulées pour devenir un panneau photovoltaïque qui peut fonctionner plus de 20 ans.

b. Filière silicium en couche mince

La filière silicium en couche mince dite cellules de la deuxième génération vise de réduire le coût de fabrication des cellules solaires par l'utilisation d'une faible quantité de matériau, contrairement aux cellules à base de silicium cristallin de première génération qui utilisent une quantité considérable de silicium. Aussi, le processus de fabrication à basse température peut générer des grandes surfaces unitaires permettant ainsi une réduction significative des coûts de production. Cette filière silicium en couche mince possède les rendements les plus faibles de la filière silicium [40,46].

Le silicium amorphe (a-Si) peut être déposé sur un substrat de verre ou céramique par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à basse température. Les étapes de processus de la fabrication de cette filière de deuxième génération comprend quatre étapes de dépôt : On dépose une couche fine TCO (Transparent Conductive Oxide) qui réduit la réflexion à la surface du semiconducteur et permet la collection des porteurs de charges. On dépose par la suite plusieurs autres couches sur cette couche de TCO qui sont : une couche de (a-Si) dopé N (émetteur) puis une couche a-Si semi isolante (zone intrinsèque) et enfin une couche de (a-Si) type P (base). Pour l'assemblage, une couche métallique (en argent) assure la collection et la connectique des cellules. L'épaisseur totale de ce type de cellules varie entre 1 et 2 μm [47].

1.5.2. Filière couche mince en CIGS et CdTe

Cette filière est dominée par le CIGS (Cuivre-Indium/Gallium-Sélénium) qui est choisi par la recherche actuelle, vu sa bonne adaptation à une utilisation en couche mince, son bon rendement de conversion et son coût qui concurrence celui des cellules à base de silicium polycristallin.

Les propriétés électriques et optiques de $C(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (gap directe, un coefficient d'absorption important, conductivité etc....) qui varient avec les concentrations de In et Ga permettent une augmentation du rendement de conversion de la cellule solaire [48-50]. La cellule à base de CIGS est fabriquée par plusieurs équipes à travers le monde qui utilisent comme cellule de base la jonction $C(\text{In,Ga})\text{Se}/\text{CdS}$ sur une couche métallique déposée sur un substrat de verre [51,52].

La fabrication d'une cellule à base de CIGS consiste à empiler plusieurs couches : Une couche métallique de $0.5 \mu\text{m}$ déposée sur un substrat de verre dans le but de réduire le coût, un dépôt CIGS de $2\mu\text{m}$ dopé P et la jonction réalisée par une technique de dépôt par bain chimique (CBD) d'une couche CdS ou ZnS d'environ 50nm . Finalement, une couche TCO ZnO dopé N d'environ $1\mu\text{m}$ de forte résistance permet de réduire les réflexions [53]. Le rendement record est de 20% [54]. Le but de la recherche dans cette filière de CIGS est d'atténuer le coût de fabrication par la réduction de la quantité du matériau utilisé et d'essayer de remplacer le InGa (Indium Gallium) par l'Aluminium.

Le CdTe (Tellure de Cadmium), vu ses propriétés optiques et physico-chimiques représentées par un gap direct de 1.606 eV , une grande absorption [55] et une bonne stabilité mécanique [56] font de ce dernier un bon candidat pour la filière couche mince. Aussi le dépôt de CdTe sur un substrat de verre est très facile ce qui permet une production des panneaux photovoltaïques à grand échelle. Les cellules à base d'hétérojonction CdS/CdTe offrent un rendement de conversion qui dépasse les 15% [57]. Malgré son rendement à faible coût, l'utilisation de ce matériau est contrariée par la nature toxique reconnue du cadmium.

La fabrication des cellules à base de CdTe, consiste à déposer une couche de CdS de type N sur le verre puis une couche de CdTe type P d'environ $2\mu\text{m}$ afin de réaliser la jonction PN. Finalement une couche conductrice assure la connexion entre les cellules. Le rendement de cette cellule dépend fortement de la température de dépôt des couches actives [58].

1.5.3. Cellules multijonctions à haut rendement

La plupart des cellules photovoltaïques sont constituées d'une seule jonction PN. La gamme d'absorption du spectre solaire dans cette jonction est limitée par le gap du

matériau. En d'autres termes, seuls les photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du matériau sont capables de générer un courant par la création des paires électron/trou. Les photons d'énergie plus faibles traversent le matériau sans être absorbés. La cellule photovoltaïque à multijonctions basée sur l'empilement de plusieurs couches avec des gaps décroissants (gamme d'absorption différente pour chaque couche), est capable de convertir la quasi-totalité du spectre solaire avec des rendements très importants.

Les cellules multijonctions présentent les rendements les plus élevés par l'association de plusieurs matériaux III-V. Des rendements dépassant les 40% sont obtenus par des cellules à trois et quatre jonctions accordées en mailles [59,60] voire plus avec des cellules à six jonctions [61]. Malgré le rendement important, ce type de cellule n'est pas connu du grand public à cause du coût de fabrication qui est le plus élevé actuellement. Par ailleurs, cette filière a été développée surtout pour les applications spatiales, vu son rendement élevé et sa résistance aux radiations. Dans les applications spatiales, le critère principal se base sur le nombre de watts crêtes par kilogramme (W_c/kg) et non pas sur le prix de watt crête ($\$/W_c$) comme dans les applications terrestres. Vu le coût très élevé de lancement d'un satellite qui est estimé par rapport au poids et l'altitude de mise en orbite, il est impératif d'utiliser les techniques photovoltaïques les plus performantes afin de réduire le poids et d'assurer une autonomie électrique le plus longtemps possible. Certaines applications (sur les bateaux de luxe et les véhicules de course par exemple), faisant fi de l'impact financier, utilisent les cellules à multijonction de haut rendement afin de s'assurer une plus grande autonomie, ce qui n'est pas le cas pour le grand public.

L'utilisation des concentrateurs permet d'augmenter le rendement de ce type de cellules. On note que, pour une cellule à triple jonctions (InGaP/InGaAs/Ge) le rendement est de 23.11% [62] sans concentrateur et de 34.1% [63] avec concentrateur, ce qui permet de réduire la surface de la cellule donc le prix de W/m^2 . Mais cette technique a ses défauts : un panneau photovoltaïque à base de cellules à concentrateur (lentille) doit être équipé d'un système de poursuite du soleil (tracking) [64]. En effet, un mauvais angle de pénétration du rayonnement pourrait priver les cellules de la lumière car ces lentilles ne peuvent concentrer que le rayonnement direct. Aussi la chaleur engendrée par la concentration de la lumière sur la cellule, nécessite un dispositif de dissipation thermique [65]. Le système de tracking et le

dissipateur thermique représentent une part importante de l'investissement et rendent ce système encore trop coûteux pour des applications domestiques.

1.5.4. Nouvelles technologies photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques émergentes sont représentées par les cellules organiques, les cellules à base de colorant et les cellules à nanostructure.

a. Les cellules organiques

Les matériaux organiques (molécules, polymères) sont moins coûteux par rapport aux matériaux inorganiques et leur préparation est très facile à des températures proches de la température ambiante. Comme les semiconducteurs, les matériaux organiques possèdent des niveaux d'énergies appelés HOMO (Highest occupied molecular orbital) et LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) qui peuvent générer des paires électron/trou avec l'intermédiaire d'un photon. Par ailleurs, la difficulté de dissociation des charges dans ces types de matériaux reste encore un point bloquant [66]. Pour cela, les cellules organiques sont constituées par deux matériaux à des niveaux énergétiques différents, l'un est appelé donneur pour sa capacité de libérer un ou plusieurs électrons et l'autre appelé accepteur pour sa capacité de recevoir un ou plusieurs électrons [67]. Les porteurs générés proches de l'interface de contact des deux matériaux peuvent atteindre le site de dissociation facilement ; par contre ceux qui sont créés loin de l'interface vont être recombinés et leur énergie transformée en photons ou en chaleur. En d'autres termes, la longueur de diffusion des porteurs dans un matériau organique est beaucoup plus faible que dans le matériau inorganique 5 nm à 30nm [68]. A cet effet, il est nécessaire de choisir des épaisseurs compatibles avec les longueurs de diffusion dans chaque matériau constituant la cellule.

Le rendement de conversion de ce type de cellule est en expansion depuis le 21^{ème} siècle avec un rendement record de 8.4% obtenu pour une cellule organique tandem [69].

b. Cellules à base de colorant ou cellules Graätzel

Inspiré par le processus bioénergétique de la photosynthèse utilisée par les plantes (Le colorant absorbe les photons et la chlorophylle « colorant » transforme l'énergie

en matière organique, plusieurs réactions chimiques permettent par la suite la génération de la chlorophylle), Mickael Graätzel a inventé au début des années 90 [70] ce type de cellule à base de colorant. Ces cellules sont constituées d'un colorant qui sert à absorber le rayonnement solaire ; la régénération des électrons est assurée par l'intermédiaire d'un électrolyte liquide et le transport de charges par le moyen d'une couche dioxyde de titane nano-poreux (TiO_2) [70, 71]. Ces cellules ont les mêmes avantages que les cellules organiques ; faible cout, facilité de fabrication, flexibilité etc.... Cependant, à cause de l'instabilité et les fuites de l'électrolyte par évaporation, ce dernier été remplacé par un électrolyte solide mais le rendement a chuté d'environ 4% (10.4% avec un électrolyte liquide contre 6.7% avec un électrolyte solide) [66].

c. Cellule à nanostructures

L'élargissement des bases théoriques et le développement des technologies, notamment les différentes méthodes de dépôt des couches minces et les gravures par colonnes ioniques, permettent une amélioration de la connaissance du matériau semiconducteur et une miniaturisation ininterrompue des composants électroniques permettant le passage de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique.

L'utilisation de cette nanotechnologie dans le domaine photovoltaïque consiste à optimiser l'absorption pour augmenter le rendement de conversion des cellules par l'utilisation ou l'insertion des nanostructures dans une cellule à une ou plusieurs jonctions PN [72, 73]. L'intérêt de ces nanostructures est de modifier les propriétés du matériau en changeant la taille des objets. En d'autres termes, le gap du matériau diminue lorsque la taille des nano-objets s'accroît. Ce phénomène est dû à la quantification des niveaux d'énergie ; aussi ces petits objets présentent peu de défauts ce qui permet d'obtenir une bonne qualité cristalline [74].

Les nanostructures sont généralement classées en fonction du potentiel de confinement des porteurs de charge. On distingue trois catégories : boîte quantique (0D), fil quantique (1D) et finalement puits quantique (2D). [75]

c.1. Cellule photovoltaïque à boîtes quantiques

L'insertion des boîtes quantiques (0D) dans des cellules photovoltaïques intéresse plusieurs groupes de recherche [76- 78]. En effet l'introduction des boîtes quantiques

(BQ's) dans une jonction PN introduit des états discrets (bande intermédiaire BI) dans le gap du semiconducteur ; cela permet à ce dernier d'absorber des photons d'énergie inférieure à sa bande interdite initiale et donc d'augmenter le courant photogénéré par la jonction PN. Dans le cas d'une multijonction, l'ajout des boîtes permet de réduire la contrainte entre les jonctions constituant la cellule. Par ailleurs, une chute de tension de circuit-ouvert due à l'insertion des bandes intermédiaires, limite le rendement de conversion de cellule à simple jonction. Dans les travaux T. Sugaya et al, une réduction de rendement a été remarquée avec l'empilement de couches de boîtes de InGaAs dans une jonction PN à base de GaAs ; 9.2%, 8% et 7% pour respectivement 10, 20 et 30 couches de boîtes [79].

c.2. Cellule photovoltaïque à nanofils

On peut distinguer principalement deux techniques de fabrication de nanofils (1D) ; par croissance sur un substrat quelconque (appelée down-up) ou par gravure directe sur un substrat (appelée approche top-down) ; cette dernière sera détaillée dans le chapitre 4.

Dans les cellules photovoltaïques, le dopage des semiconducteurs est indispensable afin de créer un champ au sein de la jonction PN qui sert à la séparation des paires électron/trou. Il est possible de doper les nanofils down-up au cours de leur croissance par CVD (Chimical Vapor Deposition) ; en plus du gaz précurseur du matériau à croître, on injecte dans la chambre de croissance des gaz précurseurs de dopants comme le BH_3 (borane) pour le dopage P et PH_3 (phosphine) pour le dopage N [80]. La maîtrise des techniques de croissance et de dopage permet de trouver plusieurs designs de cellules à base de nanofils développés en laboratoire ; cellule à nanofil unique à jonction radiale (figure I.13.a) [81], cellule à nanofil unique à jonction axial (figure I.13.b) [82] et cellule à réseau de nanofils verticaux (figure I.13.c) [83].

Théoriquement, les cellules orientées horizontalement (figure 1.13.a et b) peuvent fournir un rendement de conversion de 15 à 25% [84], mais en pratique leur rendement ne dépasse par le 3% [81, 82]. Par ailleurs, le rendement des cellules à base de réseau de nanofils orienté verticalement présente des rendements d'environ 10% [85].

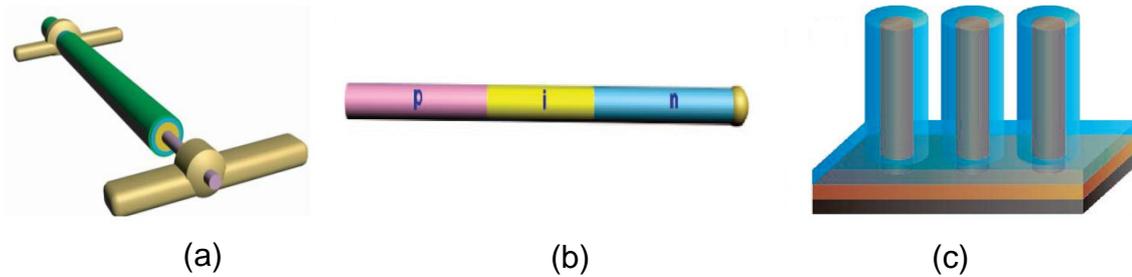


Figure I.13. Différents designs de cellules photovoltaïques: (a) à nanofil unique à jonction radiale, (b) à nanofil unique à jonction axial et (c) réseau de nanofils.

c.3. Cellule photovoltaïque à puits quantiques

Des travaux de recherche tentent d'améliorer le rendement de conversion des cellules à jonction p-i-n par l'introduction d'un réseau de puits quantiques (MQW) dans la région intrinsèque [86-88]. En effet, l'insertion des puits quantiques comme les boîtes quantiques va créer des bandes intermédiaires dans le gap de matériau semiconducteur et va lui permettre d'absorber des photons de faible énergie. Mais en revanche, il y a toujours une chute de tension du circuit-ouvert [89]. Les meilleurs rendements obtenus pour ce type d'architecture sous concentrateurs est d'environ 27% [90].

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque à multijonctions, l'introduction des puits entre les sous cellules entraîne une chute minime de la tension totale du circuit ouvert et permet la réduction de la contrainte entre les différentes couches, ce qui offre un grand choix de matériaux semiconducteurs pour la réalisation de la cellule.

I.5.5. Rendement de conversion record des différentes filières

La figure I.14 présente l'évolution des rendements de conversion obtenus en laboratoire des différentes filières photovoltaïques.

Les rendements les plus élevés sont obtenus par la filière multijonction avec et sans concentrateurs ; on note des rendements de 46 et 44.4 % pour des cellules tandem sous concentrateurs avec respectivement 4 et 3 jonctions. Ces cellules ont des rendements de 38.8 et 37.9% sans concentrateurs. Pour la filière silicium, la cellule à base monocristallin présente un rendement de conversion de 27.6% sous concentrateurs et 25% sans concentrateurs ; le multi-cristallin et couche mince donnent respectivement des rendements de 20.8 et 21.2%. La filière CIGS et CdTe

présentent aussi des rendements importants : 21.7% pour le CIGS qui peut atteindre 23.3% avec concentrateurs et 21.5% pour le CdTe. Le rendement maximal des différentes structures des cellules organiques est de 11.5% alors que pour les cellules à boîtes quantiques, il est de 11.3%.

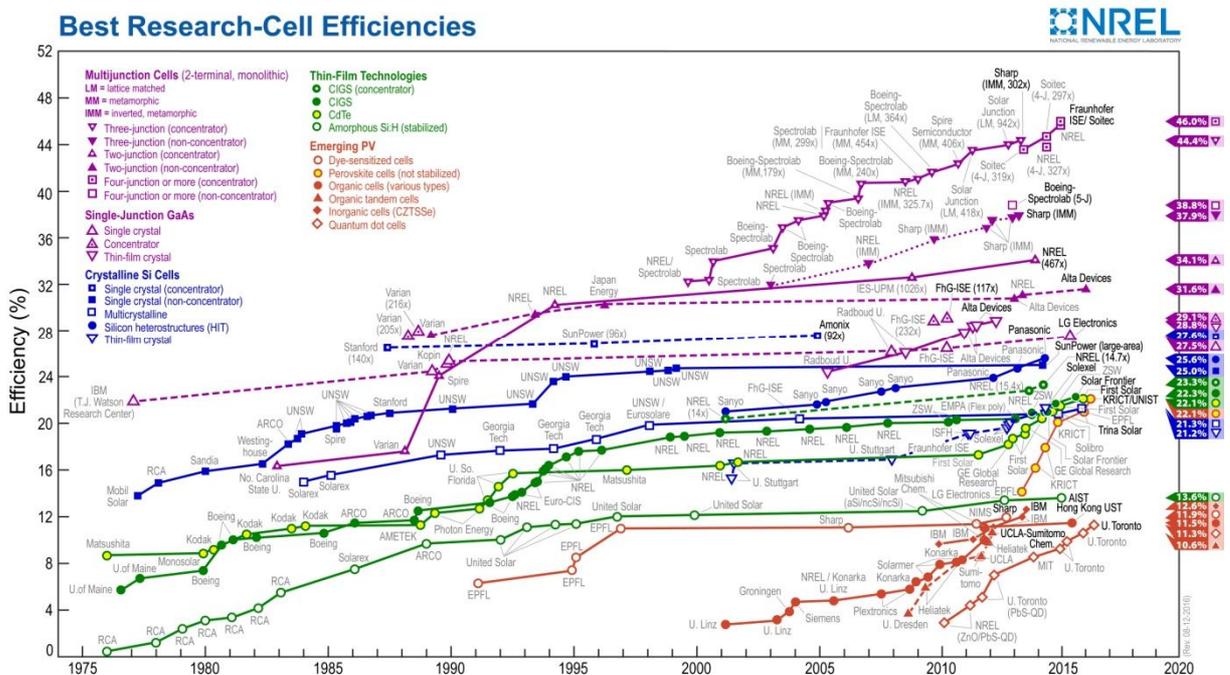


Figure I.14. Rendement de conversion record obtenu en laboratoire pour les différentes filières photovoltaïques [91].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à une description générale sur le rayonnement solaire et la conversion photovoltaïque et défini les éléments de base nécessaires pour la compréhension du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, la détermination des différents paramètres physiques à partir de sa caractéristique courant-tension ainsi que les différentes pertes. En effet, les pertes au sein d'une cellule solaire sont classées en fonction de leur nature : pertes physiques dues aux matériaux utilisés comme base du dispositif et pertes technologiques causées par la procédure adoptée pour la fabrication de cellules. Les différentes filières photovoltaïques ont été présentées dans ce chapitre et notamment

la filière multijonctions à base des semiconducteurs III-V représentant les rendements de conversion les plus élevés avec et sans concentrateurs.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les propriétés fondamentales des semiconducteurs III-V et leurs alliages ternaires et quaternaires dans le but d'étudier la variation du rendement de conversion d'une cellule solaire à base de puits quantiques en fonction du nombre de puits insérés dans la région intrinsèque.

CHAPITRE 2 :

Cellules photovoltaïques à puits quantiques

II.1. Introduction

Les progrès des techniques de croissance comme MBE (Molecular Beam Epitaxy) et le PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) ont permis de réaliser des structures à base de semiconducteurs à dimensionnalité réduite tels que les boîtes quantiques, les nanofils et les puits quantiques qui ouvrent un volet très intéressant pour l'étude des phénomènes physiques à l'échelle quantique et qui offrent de nombreuses applications dans le domaine optoélectronique notamment : les lasers, les photo-détecteurs et les cellules photovoltaïques à puits quantiques.

Ce chapitre est consacré à l'étude d'une cellule solaire à base de puits quantiques InGaAsN/GaAs. Dans une première phase, on va décrire les différents modèles mathématiques servant à la détermination des effets de la contrainte sur les propriétés optiques et électriques de la cellule afin d'optimiser les concentrations de l'azote et l'indium dans l'alliage InGaAsN. La deuxième phase consiste à varier le nombre de puits quantiques avec différentes concentrations d'In et N pour avoir les meilleurs rendements de conversion.

II.2. Matériaux semiconducteurs III-V

II.2.1. Structure cristalline et zone de Brillouin

Les semiconducteurs III-V sont composés principalement par les éléments des colonnes III et V du tableau de classification périodique. Ils sont obtenus par croissance épitaxiale de couches minces et cristallisent dans la structure zinc blende ou würtzite. La structure zinc blende représentée par la figure II.1 est caractérisée par deux sous-réseaux à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre, le long de la diagonale du cube d'un vecteur $(a/4, a/4, a/4)$ (figure II.1.b). L'arête de cube notée « a » dans la figure II.1.a, est le paramètre de maille (constante du réseau) du matériau et il dépend de la nature chimique des éléments mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments constituants est grand [92]. Quelques valeurs de paramètre de maille des semiconducteurs III-V sont affichées dans le tableau II.1.

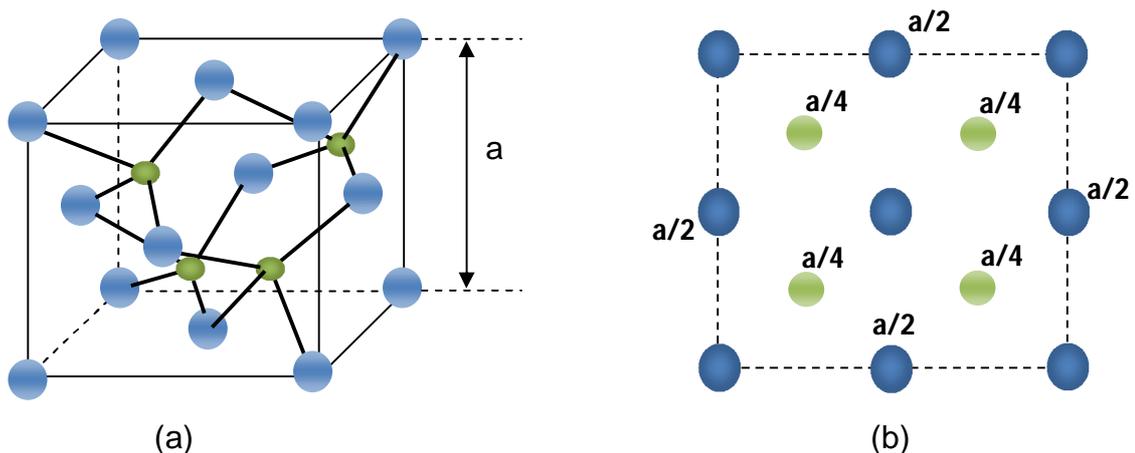


Figure II.1. Structure zinc blende (a) Maille élémentaire (b) Vue de dessus

| composés | GaAs | GaN | InP | GaP | InAs | GaSb | InSb | InN |
|----------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| a (Å) | 5.6533 | 4.5 | 5.8687 | 5.4505 | 6.0583 | 6.0960 | 6.4790 | 4.98 |

Tableau II.1. Paramètre de maille à 300 K [93]

La première zone de Brillouin du réseau réciproque représentée sur la figure II.2, est un octaèdre à faces tronquées dont les points de haut symétrie sont notés Γ (centre de zone), X (bord de zone suivant la direction (100) et équivalents) et L (bord de zone dans la direction (111) et équivalents).

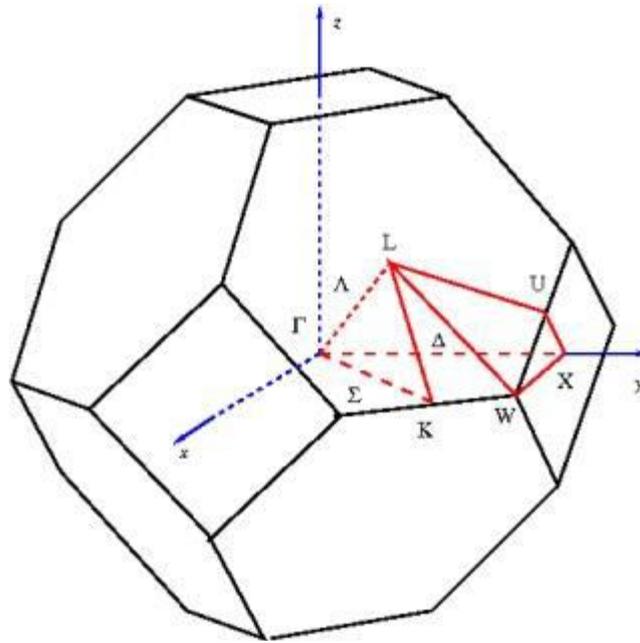


Figure II.2. Première Zone de Brillouin du réseau GaAs [94]

Le tableau suivant, résume quelques caractéristiques de la première zone de Brillouin d'un cristal zinc blende

| | Point | A |
|----------|---|---------------------|
| Γ | Centre de la zone (0, 0,0) | |
| X | bord de zone suivant la direction (1, 0,0) et les directions équivalents $(2\pi/a, 0,0)$ | $\Delta, < 1,0,0 >$ |
| L | bord de zone dans la direction (1, 1,1) et les directions équivalentes $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ | $\Lambda, < 111 >$ |
| K | Bord de la zone dans la direction (1, 1,0) et les directions équivalentes $(3\pi/2a, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ | $\Sigma, < 1,1,0 >$ |

Tableau II.2. Points et directions de la première zone de Brillouin du réseau GaAs [94].

II.2.2. Structure de bande

Les semiconducteurs III-V présentent souvent une structure de bande à gap direct comme celui de GaAs (figure II.3) où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de la zone de Brillouin. Les transitions des électrons dans ce type de structure sont radiatives, ce qui implique une émission et une absorption de la lumière importantes. Cette

propriété rend ces matériaux très utilisés dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes lasers, les photodiodes et les cellules photovoltaïques.

Chaque cellule élémentaire du réseau cristallin de GaAs dispose de six orbitales p (trois liantes et trois antiliantes), deux orbitales s (une liante et une antiliante) ainsi que huit électrons de valence. Le remplissage des états se présente comme suit : deux électrons remplissent les états liants s et les six autres occupent les états liants p alors que les états antiliants restent vides à basse température [95]. Les trois orbitales p liantes donnent naissance à trois bandes de valence dégénérées au centre de la zone de Brillouin ($\vec{k} = \vec{0}$). Cette dégénérescence disparaît partiellement en présence du couplage spin-orbite et conduit à un quadruplet de symétrie Γ_8 correspondant à un moment cinétique total $J = 3/2$ et un doublet symétrie Γ_7 ($J = 1/2$). En s'éloignant du centre de la zone de Brillouin ($\vec{k} \neq \vec{0}$), le quadruplet Γ_8 donne lieu à deux doublets : Γ_{8h} associé aux trous lourds ($J_z = \pm 3/2$) et Γ_{8l} relatif aux trous légers ($J_z = \pm 1/2$). La bande issue des états s antiliants est appelée bande de conduction [96].

Du fait du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_0 (éclatement spin-orbite). L'écart d'énergie E_g (Bande interdite) entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est un paramètre déterminant pour les propriétés électroniques et optiques du matériau.

II.2.3. Les alliages

Un alliage est dit ternaire ou quaternaire après mélange et solidification de deux ou trois semiconducteurs III-V. Cependant, la structure de cet alliage change à cause de la distribution aléatoire des atomes sur chaque site de la structure zinc blende. Cette distribution interdit en particulier les propriétés d'invariance par translation. A cet effet, plusieurs approches ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques des alliages [97-99] ; parmi elles, l'approximation du cristal virtuel reste la méthode idoine pour le traitement du désordre chimique des semiconducteurs III-V à cause de sa simplicité.

L'approximation du cristal virtuel (VCA) suppose que l'alliage semiconducteur est uniforme (réseau périodique monoatomique avec un potentiel atomique moyen) ;

cependant, les effets de fluctuation dus à la composition x sont inévitables. Généralement on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche VCA [100].

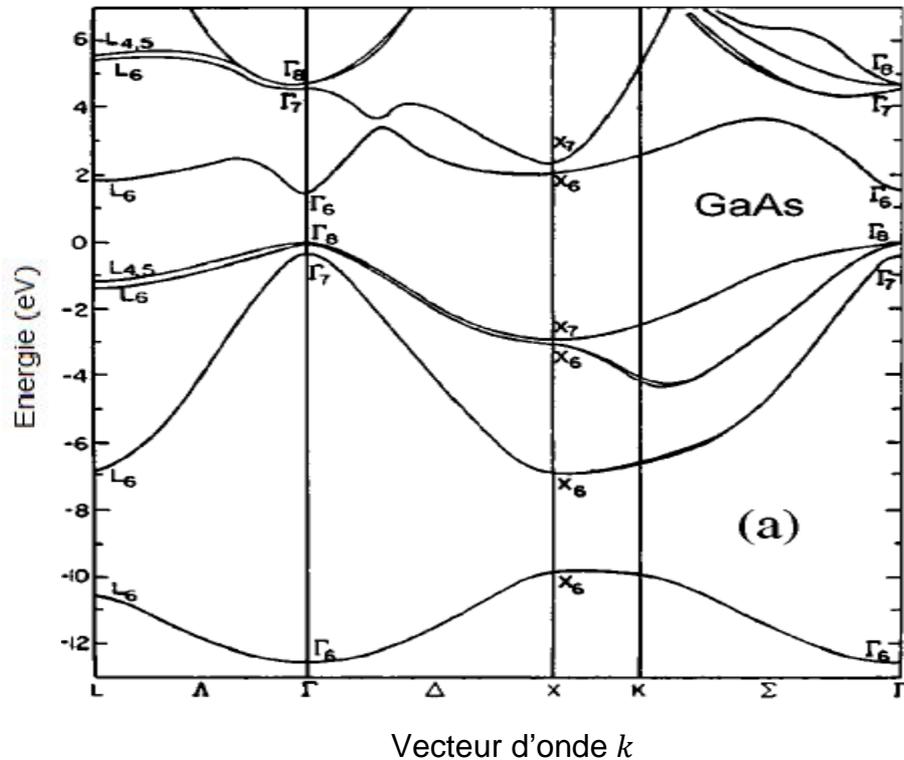


Figure II.3. Structure de bande électronique de GaAs [97]

II.2.3.1. Cas d'un alliage ternaire

Un ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé de binaire AC et BC avec les concentrations respectives x et $(1-x)$; le calcul de leurs paramètres physiques $T(x)$ est donné comme suit [101].

$$T(x) = xP_{AC} + (1-x)P_{BC} - x(1-x)C_{ABC} \quad (II.1)$$

avec

P_{AC} : Paramètre physique du binaire AC.

P_{BC} : Paramètre physique du binaire BC.

C_{ABC} : représente la déviation par rapport à une interpolation linéaire entre les deux binaires P_{AC} et P_{BC} (paramètre de Bowing).

Le tableau suivant résume le calcul de la bande interdite de quelques alliages ternaires.

| Alliage | Composés | | C (eV) | Eg(x) (eV) |
|------------------|----------|----------|--------|--|
| | InAs | GaAs | | |
| $In_xGa_{1-x}As$ | InAs | GaAs | 0.477 | $0.417x + 1.420(1-x) - 0.477x \cdot (1-x)$ |
| | 0.417 eV | 1.420 eV | | |
| $In_xGa_{1-x}P$ | InP | GaP | 0.65 | $1.330x + 2.886(1-x) - 0.650x \cdot (1-x)$ |
| | 1.33 eV | 2.886 eV | | |
| $GaAs_{1-x}Sb_x$ | GaSb | GaAs | 1.43 | $0.726x + 1.420(1-x) - 1.43x \cdot (1-x)$ |
| | 0.726 eV | 1.420 eV | | |
| $In_xGa_{1-x}Sb$ | InSb | InAs | 0.415 | $0.235x + 0.417(1-x) - 0.415x \cdot (1-x)$ |
| | 0.235 eV | 0.417 eV | | |
| $Al_xIn_{1-x}Sb$ | AlSb | InSb | 0.43 | $2.386x + 0.235(1-x) - 0.430x \cdot (1-x)$ |
| | 2.386 eV | 0.235 eV | | |
| $In_xGa_{1-x}N$ | InN | GaN | 3.0 | $1.94x + 3.299(1-x) - 3x \cdot (1-x)$ |
| | 1.94 eV | 3.299 eV | | |

Tableau II.3 : Energie de la bande interdite en fonction de la concentration x de quelques alliages ternaires [102].

II.2.3.2. Cas d'un alliage quaternaire

Un alliage quaternaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ ou $A_xB_yC_{1-x-y}D$ est composé respectivement de quatre ou trois binaires. Une fois les paramètres physiques $T(x)$ des ternaires constituants sont déterminés, on calcule le paramètre physique $Q(x, y)$ du quaternaire comme suit [97,101] :

Pour la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

$$Q(x, y) = \frac{x(1-x)[yT_{ABC}(x) + (1-y)T_{ABD}(y)] + y(1-y)[xT_{ACD}(y) + (1-x)T_{BCD}(y)]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (II.2)$$

Pour la forme $A_xB_yC_{1-x-y}D$

$$Q(x, y) = \frac{xyT_{ABD}(u) + y(1-x-y)T_{BCD}(v) + x(1-x-y)T_{ACD}(w)}{xy + y(1-x-y) + x(1-x-y)} \quad (II.3)$$

avec

$$u = (1 - x - y)/2$$

$$v = (2 - x - 2y)/2$$

$$w = (2 - 2x - y)/2$$

II.3. Puits quantiques

Une hétérojonction à puits quantique est constituée d'un matériau A pris en sandwich entre deux barrières d'un matériau B. La bande interdite des deux semiconducteurs A et B est différente, ce qui induit une discontinuité de potentiel électronique à l'interface de contact. Les porteurs piégés par une différence de potentiel trop importante ne peuvent se déplacer librement. Selon le confinement des porteurs de charge, il existe différents types de puits quantiques, les deux principales configurations sont représentées sur la figure II.4.

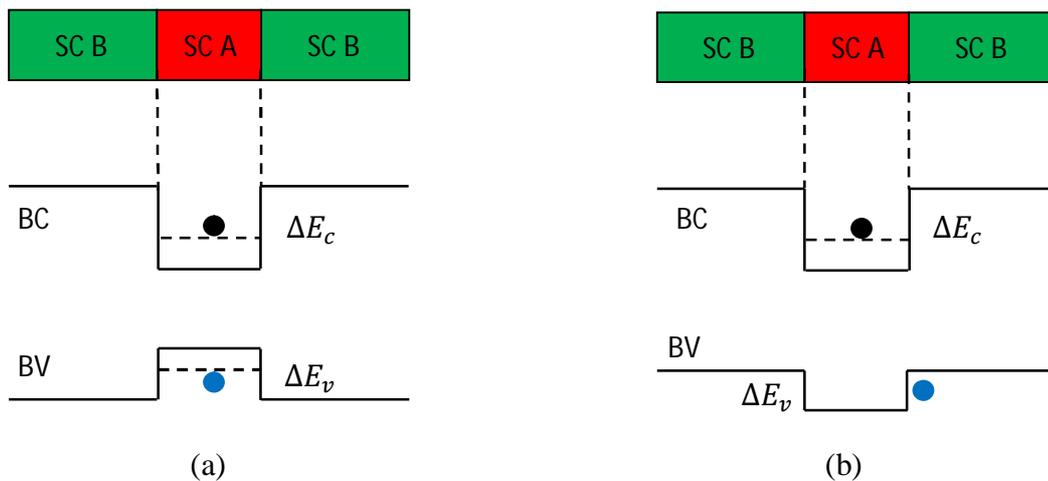


Figure II.4. Représentation des principaux types des puits quantiques

(a) type I et (b) type II.

Dans le puits type I, les électrons et les trous sont confinés dans le puits quantique représenté par le semiconducteur A, alors qu'ils sont séparés spatialement dans le puits de type II. Le mouvement des porteurs est libre dans le plan de la couche A mais n'est pas possible dans la direction de croissance (deux degrés de liberté). Lorsque le confinement se fait suivant deux directions, les porteurs gardent un seul degré de liberté, on parle dans ce cas de fil quantique. Dans le cas où le confinement

se fait suivant les trois directions, les porteurs n'ont aucun degré de liberté donc on parle de boîte quantique.

II.4. Niveaux électroniques dans un puits quantique

II.4.1. Fonctions de Bloch

Le théorème de Bloch donne la solution de l'équation de Schrödinger indépendante de temps pour un potentiel périodique. Supposons un cristal périodique, de périodicité a et de potentiel $V(r)$ tel que [103] :

$$V(r + a) = V(r) \quad (II.4)$$

L'hamiltonien d'un électron soumis à un tel potentiel est de la forme suivante [103,104]:

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(r) \quad (II.5)$$

avec m_0 masse d'électron libre et $P = -i\hbar\nabla$ opérateur quantité de mouvement de l'électron.

Sous un potentiel nul ($V(r) = 0$), la fonction d'onde de l'électron a la forme d'une fonction d'onde plane e^{ikr} . Mais dans le réseau cristallin l'électron est soumis au potentiel périodique ($V(r) \neq 0$) ; de ce fait on doit prendre en compte le potentiel et la fonction d'onde de l'électron. La plus simple solution aux valeurs propres de l'équation II.5 est la fonction de Bloch de la forme:

$$\psi_{nk}^B(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} u_{nk}(r) \quad (II.6)$$

où V est le volume cristallin, \vec{k} vecteur d'onde ; on distingue dans cette équation deux contributions importantes, la partie d'onde plane e^{ikr} et la partie atomique $u_{nk}(r)$; cette dernière possède la périodicité du réseau cristal :

$$u_{nk}(r + a) = u_{nk}(r) \quad (II.7)$$

Physiquement, la fonction de Bloch (II.6) peut s'interpréter comme la fonction d'onde d'électron libre modulée par un potentiel périodique du réseau cristallin, variant beaucoup plus rapidement à l'échelle de la maille [105].

La fonction d'onde (II.7) vérifie le théorème de Bloch

$$\psi_{nk}^B(r+a) = e^{ika} u_{nk}(r) \quad (II.8)$$

et la condition de normalisation :

$$\langle \psi_{nk}^B(r) | \psi_{n'k'}^B(r) \rangle = \int_V d^3r \psi_{nk}^{B*}(r) \psi_{n'k'}^B(r) = \delta_{nn'} \delta_{kk'} \quad (II.9)$$

L'équation de Schrödinger aux valeurs propres d'un électron dans le cristal périodique s'écrit donc :

$$\left[\frac{P^2}{2m_e} + V(r) \right] \psi_{nk}^B(r) = E_{nk} \psi_{nk}^B(r) \quad (II.10)$$

où n représente l'indice de la bande et E_{nk} l'énergie propre associée à la fonction d'onde $\psi_{nk}^B(r)$.

On note que pour $\vec{k} \rightarrow 0$, les u_{n0} sont fonctions propres du hamiltonien (II.5) et forment une base sur laquelle on peut développer toute fonction d'onde [106] :

$$u_{nk}(r) = \sum_m C_{mk} u_{m0}(r) \quad (II.11)$$

Les coefficients C_{mk} sont donc solutions du système suivant :

$$\sum_m \left[\left(E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - E_{nk} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_0} k \cdot P_{nm} \right] C_{nm}(\vec{r}) = 0 \quad (II.12)$$

où $k \cdot P_{nm}$ représente le terme d'interaction entre les bandes n et m ($\langle u_{n0} | P_{nm} | u_{m0} \rangle$).

II.4.2. Méthode k.p

La théorie k.p développée par Kane [105,107] consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer la structure de bande à partir du centre de Brillouin. On peut déterminer la dispersion locale des bandes de conduction et de valence pour des valeurs de vecteur d'onde voisins de $\vec{k} = 0$.

L'Hamiltonien d'un électron dans un cristal est donné par [108] :

$$H_c = \frac{P^2}{2m_0} + V(r) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V \wedge P) \sigma \quad (II.13)$$

avec σ est le spin de l'électron représenté par la matrice de Pauli. L'énergie propre E_{nk} associée aux fonctions Bloch (eq.II.6) sont solutions de l'équation de Schrödinger (II.10) qui en développant, devient :

$$H_c e^{ikr} u_{nk}(r) = E_{nk} e^{ikr} u_{nk}(r) \quad (II.14)$$

on a :

$$P e^{ikr} u_{nk}(r) = (P + \hbar k) e^{ikr} u_{nk}(r)$$

$$P^2 e^{ikr} u_{nk}(r) = (\hbar^2 k^2 + 2\hbar k \cdot P + P^2) e^{ikr} u_{nk}(r)$$

En négligeant les termes de couplage spin-orbite, on peut écrire l'équation (II.13) sous la forme suivante :

$$[H_c (k = 0) + W(k)] u_{nk}(r) = E_{nk} u_{nk}(r) \quad (II.15)$$

où

$$H_c (0) = \frac{P^2}{2m_0} + V(r) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V \wedge P) \sigma \text{ et } W(k) = \frac{\hbar}{m_0} k \cdot P + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

avec :

$$\begin{cases} H_c (0) = \frac{P^2}{2m_0} + V(r) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V \wedge P) \sigma \\ W(k) = \frac{\hbar}{m_0} k \cdot P + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{cases} \quad (II.16)$$

Lorsque $k \rightarrow 0$, $W(k)$ est considéré comme un terme de perturbation. Les solutions de l'équation de Schrödinger pour $k = 0$ sont données dans le tableau II.4.

Dans la base $u_{n,0}$ ($n = 1$ à 8) , la matrice de Kane se décompose en deux matrices ; la première : avec l'intermédiaire des termes P_{nm} , elle traite l'interaction entre les bandes Γ_6, Γ_7 et Γ_8 . La deuxième matrice est associée aux contributions des bandes plus éloignées via le terme de perturbation P_{nl} .

| $u_{n\Gamma}$ | $ J, m_J\rangle$ | ψ_{J, m_J} | $E(k=0)$ |
|---------------|-------------------------------------|---|-----------------|
| $u_{1\Gamma}$ | $ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | $i s \uparrow\rangle$ | 0 |
| $u_{3\Gamma}$ | $ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | $-\sqrt{\frac{2}{3}} z \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} (x+iy) \downarrow\rangle$ | $-E_g$ |
| $u_{5\Gamma}$ | $ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} (x+iy) \uparrow\rangle$ | $-E_g$ |
| $u_{7\Gamma}$ | $ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} (x+iy) \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} z \uparrow\rangle$ | $-E_g - \Delta$ |
| $u_{2\Gamma}$ | $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | $i s \uparrow\rangle$ | 0 |
| $u_{4\Gamma}$ | $ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | $-\frac{1}{\sqrt{6}} (x+iy) \uparrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} z \downarrow\rangle$ | $-E_g$ |
| $u_{6\Gamma}$ | $ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} (x+iy) \downarrow\rangle$ | $-E_g$ |
| $u_{8\Gamma}$ | $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | $-\frac{1}{\sqrt{3}} (x+iy) \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} z \downarrow\rangle$ | $-E_g - \Delta$ |

Tableau II.4. Parties périodiques des fonctions Bloch au centre de la zone de Brillouin [109].

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & P\hbar k_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_- & \sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_- \\ P\hbar k_- & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & 0 & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_- & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & 0 & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \Delta & \sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_- & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_+ & \sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_+ & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & P\hbar k_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z \\ 0 & 0 & 0 & 0 & P\hbar k_- & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_+ & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_z & 0 & -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k_+ & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k_z & 0 & 0 & -E_g - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{pmatrix}$$

Tableau II.5. Matrice de Kane dans la base des fonctions de Bloch [109].

L'origine des énergies est prise $E=0$ au bas de la bande de conduction Γ_6 . En plus, nous avons :

$$k_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(k_x \pm ik_y)$$

$$P = -\frac{i}{m_0} \langle s | P_{\alpha} | \beta \rangle \text{ avec } \alpha = x, y \text{ ou } z \text{ et } \beta = X, Y \text{ ou } Z$$

En prenant l'axe z comme axe de quantification du moment cinétique, on obtient donc ($k_x = k_y = 0$); la matrice de Kane devient diagonale par bloc et il est possible d'obtenir les relations de dispersion suivantes, en posant $E^* = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$

$$\begin{cases} E^* = -E_g \\ E^*(E^* + E_g)(E^* + E_g + \Delta) = \hbar^2 k^2 P^2 \left(E^* + E_g + \frac{2}{3} \Delta \right) \end{cases} \quad (II.17)$$

II.4.3. Fonction enveloppe

Dans un puits quantique qui confine les porteurs de charge dans une seule direction, les fonctions de Bloch (équation II.6) définies précédemment ne sont plus fonctions propre du système. Nous devons alors écrire les fonctions d'onde sous la forme [109, 110].

$$\psi_{\alpha k}(r) = \chi(r) u_{\alpha k}(r) \quad (II.18)$$

où la fonction enveloppe $\chi(r)$, variant lentement par rapport à la période du réseau cristallin, est fonction propre du hamiltonien masse effective, et obéit à l'équation :

$$\left[\frac{P^2}{2m^*} + V_{conf}(r) \right] \chi(r) = \epsilon \chi(r) \quad (II.19)$$

où m^* est la masse effective de l'électron et V_{conf} est le potentiel de confinement. Dans le cas d'un matériau massif on a :

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{jkr} \quad (II.20)$$

Si on considère que le puits quantique confine les porteurs de charge suivant la direction z , nous pouvons séparer le mouvement libre de l'électron dans le plan (x, y)

de son mouvement limité spatialement selon z . Sa fonction enveloppe peut prendre la forme suivante:

$$\chi(r) = g(x, y)f(z) \quad (II.21)$$

Aussi, il est possible de résoudre séparément l'équation de Schrödinger pour ces deux fonctions. L'état du système est alors décrit au moyen de deux paramètres : le vecteur $k_{//}$ du mouvement libre de l'électron dans le plan (x, y) et le nombre quantique n_z qui indique le niveau d'énergie dans la direction z . On considère le cas d'un électron de conduction en prenant l'origine des énergies au bas de la bande de conduction et en négligeant les interactions avec les électrons de la bande de valence ; l'énergie totale est alors obtenue en additionnant l'énergie dans la direction de quantification et l'énergie libre comme suit :

$$\mathcal{E}(n_z, k_{//}) = E_{n_z} + E(k_{//}) \quad (II.22)$$

Comme le mouvement de l'électron est libre dans le plan (x, y) , sa fonction enveloppe est décrite par une onde plane de la forme:

$$g(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} e^{i(k_x x + k_y y)} \quad (II.23)$$

correspondant dans l'approximation de la masse effective, à une énergie :

$$E(k_{//}) = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m_0^*} \quad (II.24)$$

En effet il est facile de montrer que les fonctions :

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} e^{i(k_x x + k_y y)} f(z) \quad (II.25)$$

sont des fonctions propres du hamiltonien masse effective (II.19), où L_x et L_y sont les dimensions de puits quantique dans les directions x et y , et $f(z)$ est une fonction de z .

Dans le cas d'un puits quantique infini, de largeur $L_z \ll L_x, L_y$ nous avons les conditions aux limites suivantes :

$$f(z = L_z/2) = f(z = -L_z/2) = 0 \quad (II.26)$$

L'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0^*} \frac{d^2 f_{n_z}(z)}{dz^2} = E(n_z) f_{n_z}(z) \quad (II.27)$$

a donc pour solutions :

$$\begin{cases} f_{n_z}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin(k_{n_z} z + \frac{n_z \pi}{2}) \\ E(n_z) = \frac{\hbar^2 k_{n_z}^2}{2m_0^*} = \frac{\hbar^2}{2m_0^*} \left(\frac{\pi n_z}{L_z} \right)^2 \end{cases} \quad (II.28)$$

II.5. Hétérostructure contrainte et épaisseur critique :

II.5.1. Contrainte :

Les techniques de croissance sont en progression et l'épitaxie des matériaux semiconducteurs désaccordés est maintenant bien maîtrisée. En effet, l'utilisation des hétérostructures contraintes permet d'ajuster le gap du matériau par la modification des positions en énergie des bandes de valence et conduction.

Lorsque les paramètres de maille sont différents, le matériau constituant la couche la plus épaisse dans l'hétérojonction impose sa maille à l'autre ; ceci entraîne l'existence d'une contrainte biaxiale dans le matériau de faible épaisseur [111]. La figure II.5 schématise deux semiconducteurs A et B ayant des paramètres de maille différents avant et après épitaxie. Dans le cas où la maille de substrat a_s est supérieure à celle de la couche épitaxie a_e , la contrainte est en tension et dans le cas contraire, elle est en compression.

Après le dépôt, la couche épitaxie se déforme pour rattraper le désaccord de maille,

soit $\vec{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ s \end{pmatrix}$, la position d'un atome dans le semiconducteur A avant épitaxie ; sa

nouvelle position est $\vec{X}' = \bar{\epsilon} \vec{X}$ où $\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$ tenseur de déformation de

crystal dans le cas d'une déformation biaxiale.

$$\varepsilon = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_s - a_e}{a_e} \quad (II.29)$$

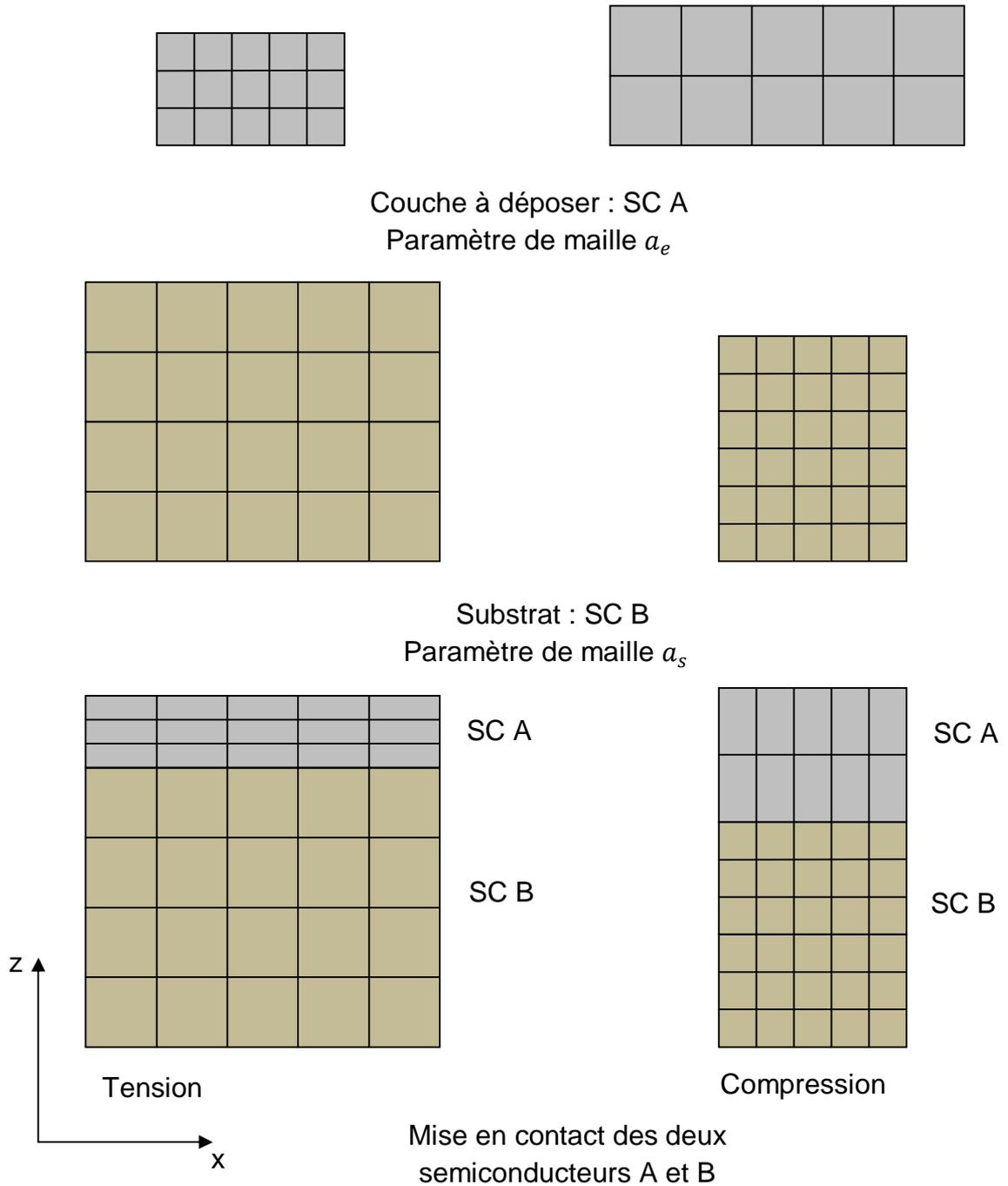


Figure II.5. Semiconducteurs A et B avant et après épitaxie.

De plus, la théorie de l'élasticité permet d'écrire la relation entre le tenseur d'élasticité $\bar{\bar{C}}$, le tenseur de déformation $\bar{\bar{\varepsilon}}$ et le tenseur de la contrainte $\bar{\bar{\sigma}}$ [112]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{m,n} C_{ij,mn} \varepsilon_{mn} \quad (II.30)$$

Et dans le cas d'un matériau linéairement isotopique :

$$\sigma_{zz} = C_{zz,xx}\varepsilon_{xx} + C_{zz,yy}\varepsilon_{yy} + C_{zz,zz}\varepsilon_{zz} \quad (II.31)$$

avec $C_{zz,xx} = C_{zz,yy}$ notés C_{12} et $C_{zz,zz}$ noté C_{11} car dans ce cas $C_{zz,zz} = C_{xx,xx}$.

on aura :

$$\sigma_{zz} = 2C_{12}\varepsilon_{xx} + C_{11}\varepsilon_{zz} \quad (II.32)$$

Dans le cas où le matériau ne subissant aucune contrainte autre que la pression atmosphérique qui peut être négligée suivant l'axe z ($\sigma_{zz} = 0$), ε_{zz} est donnée par :

$$\varepsilon_{zz} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \quad (II.33)$$

II.5.2. Epaisseur critique

Pour obtenir un puits quantique performant, il est indispensable que la couche active soit d'excellente qualité cristalline. Cette couche doit être totalement contrainte et ne doit pas présenter des dislocations qui constituent des centres de recombinaison efficace. La croissance parfaite d'une hétéro-épitaxie n'est possible que si l'épaisseur de la couche épitaxie ne dépasse pas une certaine épaisseur limite appelé épaisseur critique h_c [113,114]. Au-delà de cette épaisseur la contrainte devient trop importante et le matériau épitaxie rattrape ce désaccord de maille par le biais de dislocations. K. Koksai et B. Gonul [115] propose un modèle qui permet le calcul de l'épaisseur critique en fonction des concentrations de l'alliage :

$$h_c = \frac{a_s}{k \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \varepsilon} \times \frac{1 - (0.25 \cdot \gamma)}{(1 + \gamma)} \times \ln\left(\frac{h_c \cdot \sqrt{2}}{a_s} + 1\right) \quad (II.34)$$

ε : Désaccord paramétrique.

k : Coefficient égal à 1 dans le cas d'un super-réseau ; à 2 pour un puits quantique ; 4 dans le cas d'une couche unique.

γ : Coefficient de poisson

$$\gamma = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (II.35)$$

II.6. Bande Interdite

II.6.1. Effet de la contrainte sur les bandes d'énergie

En absence de contrainte, les bandes de trous lourds et trous légers sont isotropes et dégénérées au centre de la zone de Brillouin, la bande des spin-splittée étant située à une énergie Δ_0 en dessous des ces deux bande (figure II.6.a). Le centre de gravité de la bande de valence d'énergie moyenne $E_{v,moy}$ se trouve par conséquent à $\Delta_0/3$ au dessous du haut de la bande de valence en $k = 0$ [116].

$$E_{v,moy} = \frac{E_{hh} + E_{lh} + \Delta_0}{3} \quad (II. 36)$$

E_{hh} : L'énergie de la bande des trous lourds.

E_{lh} : L'énergie de la bande des trous légers.

Δ_0 : L'énergie de décalage des bandes des trous spin-splittée.

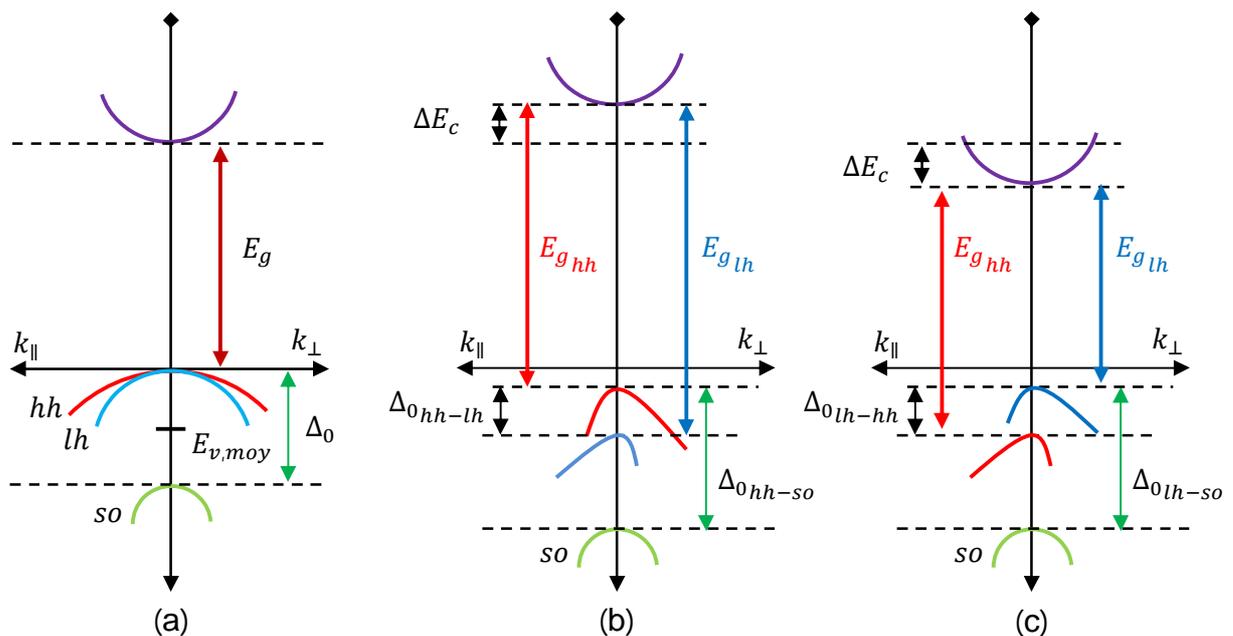


Figure II.6. Structure de bande d'un semiconducteur à gap direct dans les trois cas (a) Non contraint (b) contraint en compression (c) contraint en tension.

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

- La composante hydrostatique liée à la déformation selon l'axe de croissance oz , provoque un décalage du centre de gravité de la bande de valence ainsi que le centre de gravité de la bande de conduction.
- La composante de cisaillement liée à la déformation selon les axes ox et oy , provoque la dégénérescence des états énergétiques des trous lourds et trous légers.

Pour une couche soumise à une contrainte biaxiale de compression (figure II.6.b), la composante hydrostatique augmente l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction ; la contrainte de cisaillement rend les bandes de valence fortement anisotropes ; la bande de plus haute énergie devient lourde selon k_{\perp} et légère selon k_{\parallel} (bande de trous lourds). La bande d'énergie inférieure devient légère selon k_{\perp} et lourde selon k_{\parallel} (bande de trous légers).

Dans le cas d'une couche soumise à une contrainte biaxiale de tension (figure II.6.c), le gap moyen diminue et les bandes de valence sont inversées par rapport à celles d'une couche soumise à une contrainte en compression. La bande de plus haute énergie (bande LH) reste légère selon k_{\perp} et lourde selon k_{\parallel} .

Les décalages énergétiques des centres de gravité des bandes de valence et de conduction en $k = 0$ induits par la contrainte hydrostatique varient proportionnellement à la contrainte [117] :

$$\Delta E_{v,moy}^{hyd} = a_v(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad (II.37)$$

$$\Delta E_c^{hyd} = a_c(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad (II.38)$$

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

Dans le cas d'une croissance sur un substrat (100), les décalages énergétiques induits par la contrainte de cisaillement dans chacune des bandes constituant la bande de valence sont les suivants :

$$\Delta E_{hh}^{cisa} = -\frac{\delta E^{cisa}}{2} \quad (II.39)$$

$$\Delta E_{lh}^{cisa} = -\frac{\Delta_0}{2} + \frac{\delta E^{cisa}}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{cisa} + \frac{9}{4} (\delta E^{cisa})^2} \quad (II.40)$$

$$\Delta E_{so}^{cisa} = -\frac{\Delta_0}{2} + \frac{\delta E^{cisa}}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{cisa} + \frac{9}{4} (\delta E^{cisa})^2} \quad (II.41)$$

avec

$$\delta E^{cisa,100} = 2b(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad (II.42)$$

où b est le potentiel de déformation tétragonale.

En prenant comme référence énergétique $E_{v_{moy}}$, et compte tenu des équations (2.39) et (2.40), on peut définir l'énergie du haut de la bande de valence E_v ainsi que l'énergie du bas de la bande conduction E_c comme suit :

$$E_v = E_{v_{moy}} + \frac{\Delta_0}{3} + \Delta E_{v,moy}^{cisa} + \max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) \quad (II.43)$$

$$E_c = E_{v_{moy}} + \frac{\Delta_0}{3} + E_g + \Delta E_c^{hyd} \quad (II.44)$$

Dans ces expressions $E_{v_{moy}}$, l'éclatement spin-orbite Δ_0 et l'énergie de gap E_g sont relatifs au matériau non contraint. À partir de ces équations (II.43) et (II.44), on peut déterminer l'équation du gap contraint E_g^c :

$$E_g^c = E_c - E_v = E_g + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{cisa} - \max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) \quad (II.45)$$

Dans le cas d'une couche épitaxie soumise à une contrainte en compression, la bande des trous lourds est au dessus de la bande des trous légers (figure II.6.b) et on aura:

$$\max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) = \Delta E_{hh}^{cisa}$$

et dans le cas où la couche épitaxie est soumise à une contrainte en tension, la bande des trous lourds devient au dessous de la bande des trous légers (figure II.6.c) et on aura :

$$\max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) = \Delta E_{lh}^{cisa}$$

Donc l'équation (II.45) devient pour une contrainte en compression :

$$E_{g_{hh}} = E_g + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{cisa} - \Delta E_{hh}^{cisa} \quad (II.46)$$

Et pour une contrainte en tension :

$$E_{g_{lh}} = E_g + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{cisa} - \Delta E_{lh}^{cisa} \quad (II.47)$$

II.6.2. Effet de la température sur la bande interdite

L'évolution de la bande interdite d'un matériau semiconducteur en fonction de la température peut généralement être décrite par l'expression de Varshni [118] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (II.48)$$

$E_g(0)$: Bande interdite du matériau semiconducteur à 0 K.

T : Température.

α : Constante empirique.

β : Constante associée à la température de Debye.

Dans le cas d'un alliage quaternaire, l'équation II.48 s'écrit :

$$E_g(x, y, T) = E_g(x, y, 0) - \frac{\alpha(x, y) T^2}{\beta(x, y) + T} \quad (II.49)$$

$E_g(x, y, 0)$: Variation de la bande interdite en fonction des concentrations x, y à 0 K.

$\alpha(x, y)$: Variation de la constante empirique en fonction des concentrations x, y .

$\beta(x, y)$: Variation de la constante associée à la température de Debye en fonction des concentrations x, y .

II.7. Coefficient d'absorption :

Le processus d'absorption dans un semiconducteur dépend fortement de la forme de sa surface et de la densité des états électroniques. Le spectre d'absorption est fonction de paramètres intrinsèques (comme le gap et la présence d'excitants) et de paramètres extrinsèques (comme la densité des défauts et la profondeur du matériau). En employant la fonction enveloppe, l'approximation du dipôle [119] et en négligeant les transitions inter-sous-bande, l'expression du coefficient d'absorption pour un puits quantique d'épaisseur Λ est donnée par [120] :

$$\alpha^*(E) = \alpha_W(E) \cdot \Lambda \quad (II.50)$$

$$\alpha_W(E) = \sum_{n,m} \alpha_{e_n-hh_m} + \sum_{n,m} \alpha_{e_n-lh_m} \quad (II.51)$$

$\sum_{n,m} \alpha_{e_n-hh_m}$ et $\sum_{n,m} \alpha_{e_n-lh_m}$ respectivement sont les sommes des coefficients d'absorption dues aux transitions entre les sous bandes de valence trous lourds vers les sous bandes de conduction et entre les sous bandes de valence trous légers vers les sous bandes de conduction, α_W étant le coefficient d'absorption total.

Dans le puits quantique, le coefficient d'absorption dû aux transitions entre les sous bandes de la bande de valence trous lourds vers les sous bandes de conduction est déterminé à partir des largeurs Γ_{hh} et Γ_e [121] comme suit:

$$\alpha_{e-hh} = A \cdot |\langle f|a.p|i\rangle|^2 m_{r,hh} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left[\frac{E - E_{tr\,hh-e} - \frac{\Gamma_{hh} + \Gamma_e}{2}}{\frac{\Gamma_{hh} + \Gamma_e}{2}} \right] \right\} \quad (II.52)$$

$$A = \frac{q^2}{cm_0^2 \varepsilon_0 n_r d_{SL} \hbar^2 \omega} \quad (II.53)$$

avec c vitesse de la lumière en espace libre, ε_0 constante diélectrique du vide q charge d'électron, n_r indice de réfraction de la couche active, ω pulsation de transition. d_{SL} signifie la période du super réseau dans le cas d'une architecture à multipuits quantiques.

$|\langle f|a.p|i\rangle|$ est la matrice élémentaire des transitions des états initiaux vers l'état final, a vecteur unitaire de la direction de propagation, p opérateur différentiel, $m_{r,hh}$ masse réduite des trous lourds calculée en fonction des masses effectives de trous lourds m_{hh} et d'électrons m_0 comme suit [122, 123]:

$$m_{r,hh} = \frac{m_0 + m_{hh}}{m_0 m_{hh}} \quad (II.54)$$

$$E_{tr\,hh-e} = E_{g_w} + E_e + E_{hh} \quad (II.55)$$

E_{g_w} : Énergie de la bande interdite de puits quantique.

E_e : Niveau d'électron dans la bande de conduction.

E_{hh} : Niveau de trou lourd dans la bande de valence.

On peut calculer le coefficient d'absorption α_{e-lh} dû aux transitions de sous bandes de valence trous légers vers sous bande de conduction en fonction de leur largeur, Γ_{lh} et Γ_e comme suit :

$$\alpha_{e-lh} = A. |\langle f|a.p|i\rangle|^2 m_{r,lh} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left[\frac{E - E_{tr\,lh-e} - \frac{\Gamma_{lh} + \Gamma_e}{2}}{\frac{\Gamma_{lh} + \Gamma_e}{2}} \right] \right\} \quad (II.56)$$

$$m_{r,lh} = \frac{m_0 + m_{lh}}{m_0 m_{lh}} \quad (II.57)$$

$$E_{tr\,lh-e} = E_{g_w} + E_e + E_{lh} \quad (II.58)$$

m_{lh} est la masse effective de trou léger.

II.8. Caractéristique courant tension

Le calcul de la caractéristique courant-tension d'une cellule à puits quantiques est donné par la relation suivante [119,120] :

$$J(V) = J_{ph} - J_0(1 + r_R \beta) \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - (\alpha r_{NR} + J_s) \left[e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right] \quad (II.59)$$

avec

V : Tension de polarisation.

kT : Terme énergétique.

$\beta = qWB_B n_{iB}^2 / J_0$ et $\alpha = qWA_B n_{iB}$ sont des paramètres définis par Anderson [124] :

W : Largeur de la région intrinsèque.

J_0 : Densité de courant de saturation en inverse.

n_{iB} : Concentration de porteurs intrinsèques dans la barrière.

B_B : Coefficient de recombinaison barrière.

$A_B = 1/\tau_B$: Coefficient non radiative avec τ_B durée de vie non radiative.

J_s : Densité de courant de recombinaison.

r_R, r_{NR} représentent respectivement l'augmentation fractionnaire des recombinaisons radiatives et non radiatives dans la région intrinsèque [125].

J_{ph} : Densité de courant photogénéré déterminée à partir de l'efficacité quantique de la cellule photovoltaïque comme suit :

$$J_{ph} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) QE(\lambda) d\lambda \quad (II.60)$$

où λ_1 et λ_2 sont les limites du spectre absorbé, $F(\lambda)$ spectre solaire AMG1.5G et $QE(\lambda)$ l'efficacité quantique qui peut être calculée comme suit :

$$QE(\lambda) = [1 - R(\lambda)] e^{-\sum \alpha_i z_i} (1 - e^{-\alpha_B W_B - N \alpha^*}) \quad (II.61)$$

$R(\lambda)$ réflexion en surface de la couche antireflet, le premier exponentiel représente les atténuations de la lumière dans les couches supérieures, α_i et z_i sont les coefficients d'absorption et les largeurs des couches supérieures, α_B et W_B sont le coefficient d'absorption et la largeur de la barrière. N est le nombre de puits.

II.9. Simulation de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs

Dans cette partie, on va présenter et interpréter les différents résultats de simulation de la cellule à multipuits quantiques InGaAsN/GaAs. Le diagramme des bandes d'énergie est représenté sur la figure II.7 : cette structure est composée d'un émetteur de $0.45 \mu\text{m}$ dopé N ($1.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$), d'une base de $0.15 \mu\text{m}$ dopée P ($1.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) et une zone intrinsèque de $0.50 \mu\text{m}$ où les puits quantiques d'InGaAsN/GaAs vont être insérés.

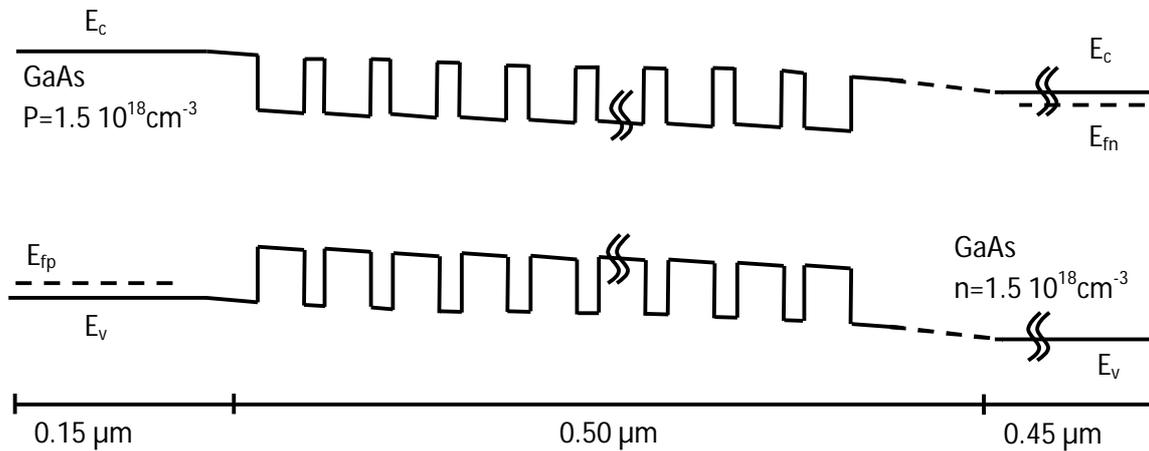


Figure II.7. Diagramme de bande de la cellule solaire à multipuits quantiques insérés dans la région intrinsèque.

La figure II.8.a représente la variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ en fonction des concentrations de l'indium (x) et de l'azote (y) à 300 K. Le paramètre de maille augmente avec l'incorporation de l'indium et diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de l'azote : à $(x, y)=(0,0)$ le

paramètre de maille est celui de GaAs ; si on varie x de 0 à 60% le paramètre de maille augmente de 0.243 angström et si on augmente y jusqu'à 4% on aura une réduction de 0.046 angström. Cette variation du paramètre de maille provoque l'apparition d'une contrainte à l'interface de la jonction InGaAsN/GaAs.

L'évolution de la contrainte créée entre l'alliage quaternaire $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ et le substrat GaAs en fonction des concentrations de In et N à 300 K est illustrée sur la figure II.8.b. D'après cette simulation, on a deux zones de contrainte : une contrainte en tension pour $\varepsilon > 0$, une contrainte en compression lorsque $\varepsilon < 0$ et un accord de maille pour $x = 47y/3(y + 27/5)$. Si on fixe y à 2% et on fait varier x , la contrainte augmente pour atteindre 2% à $x = 35\%$ alors que pour $y = 3.5\%$ la contrainte vaut 1.17% pour la même concentration d'indium. Au-delà de 35% d'indium, la contrainte est toujours supérieure à 2% quelle que soit la concentration de l'azote dans InGaAsN.

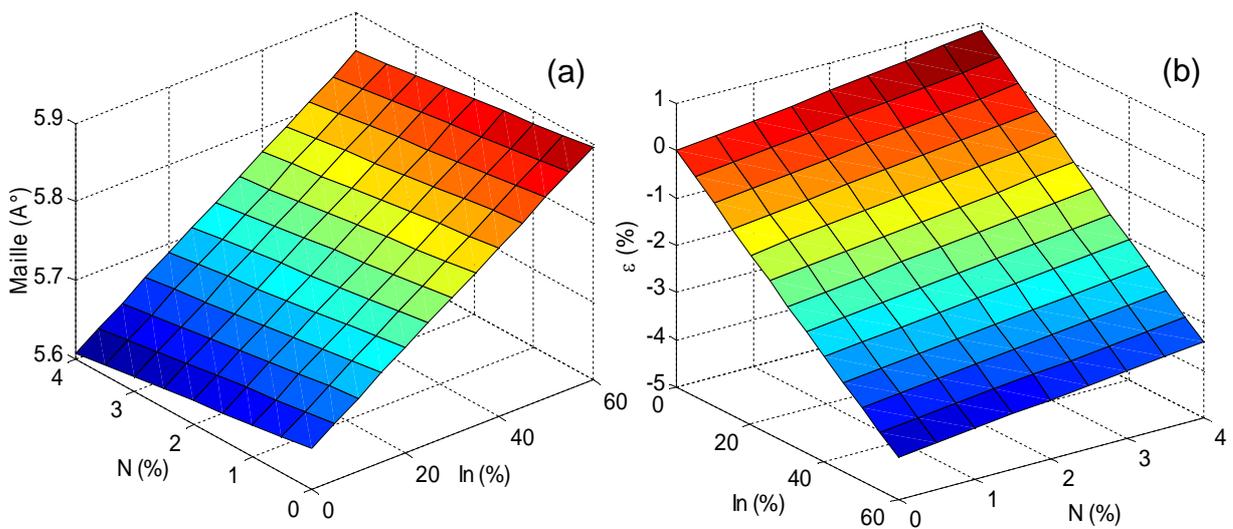


Figure II.8. Variation (a) paramètre de maille (b) contrainte de l'alliage quaternaire $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ en fonction des concentrations d'Indium et de l'azote.

Les courbes de la figure II.9 représentent la variation de l'épaisseur critique de la couche épitaxiale $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ en fonction de la concentration x en indium pour plusieurs concentrations y à 300 K. Dans l'intervalle où la contrainte est en tension, l'épaisseur critique augmente avec la variation de la concentration d'indium jusqu'à l'infini où la contrainte est nulle (accord de maille) ; ensuite elle diminue progressivement dans la partie où la contrainte compressive devient importante.

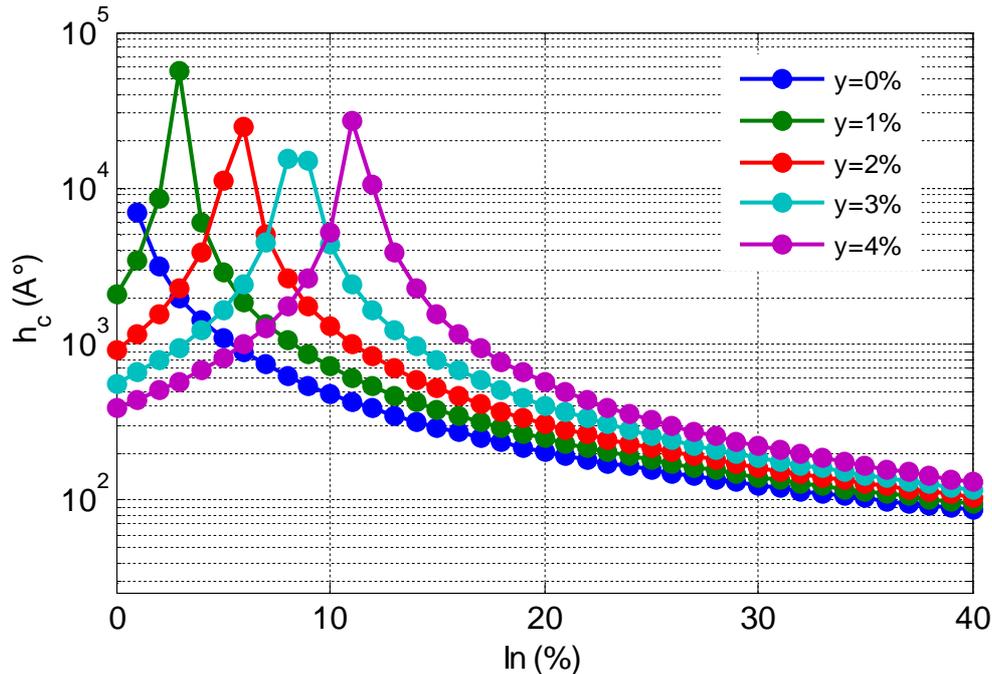


Figure II.9. Variation de l'épaisseur critique du quaternaire $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ en fonction de la concentration d'indium pour plusieurs valeurs de y .

L'augmentation de la concentration de l'azote accroît l'épaisseur critique et l'accord de maille est obtenu pour des valeurs de x plus importantes : pour $y = 1\%$ l'accord de maille est obtenu à $x = 3\%$ alors que pour $y=4\%$ l'accord est à $x=11\%$. Pour le couple $(x, y) = (0.35, 0.03)$ l'épaisseur de la couche InGaAsN ne doit pas dépasser les 14.5 nm afin d'avoir une bonne structure cristalline de l'alliage InGaAsN et de réduire les états permis à l'interface de croissance.

La contrainte ainsi créée entre l'alliage InGaAsN et le substrat GaAs lève la dégénérescence des états énergétiques des trous lourds et trous légers du matériau quaternaire et donne naissance à deux bandes interdites : gap des trous lourds noté $E_{g_{hh}}$ et gap des trous légers $E_{g_{lh}}$. La figure II.10.a, représente la variation des gaps trous lourds et trous légers en fonction des concentrations d'indium et de l'azote dans l'alliage $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$. L'augmentation des concentrations x, y réduit le gap du matériau ; pour $x < 47y/3(y + 27/5)$, la contrainte est en tension et le gap des trous légers est inférieur à celui des trous lourds. Dans le cas où $x > 47y/3(y + 27/5)$, la contrainte devient compressive et on remarque un retournement de masse avec un gap de trous légers supérieur à celui de trous lourds.

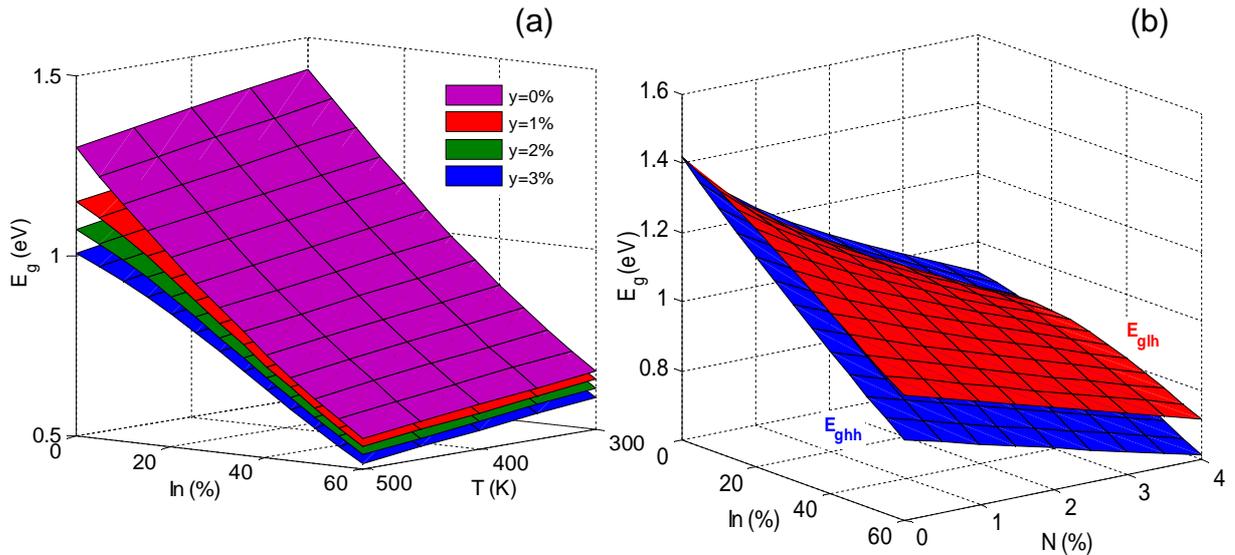


Figure II.10. Variation du gap de l'alliage $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$ (a) trous lourds et trous légers en fonction des concentrations de In et N (b) concentration de In et la température.

L'effet de la température sur le gap de l'alliage InGaAsN pour plusieurs concentrations de l'azote est illustré sur la figure II.10.b. L'incorporation de l'azote réduit le gap par l'éclatement de la bande de conduction de InGaAsN en deux sous bandes : plus la concentration de l'azote est élevée, plus l'élargissement entre les deux sous bandes devient important et provoque une réduction du gap de matériau quaternaire. La variation de la température entraîne une légère diminution de la bande interdite : pour T variant entre 300 et 450 K, on a une réduction $\Delta E = 79$ meV. Cette simulation montre que le gap de cet alliage quaternaire reste presque invariable malgré l'augmentation de la température.

De la réduction de la bande interdite du semiconducteur InGaAsN et de l'anisotropie des sous bandes de valence créées par la contrainte, résultent des barrières de potentiel dans la bande de conduction et les bandes de valence trous lourds et trous légers à l'interface de contact $\text{InGaAsN}/\text{GaAs}$. La figure II.11, illustre la variation des barrières de potentiel ΔE_c , $\Delta E_{v_{hh}}$ et $\Delta E_{v_{lh}}$ respectivement dans la bande de conduction, dans la bande de valence trous lourds et celle des trous légers en fonction des concentrations de l'indium et l'azote à 300 K. Pour la bande de valence, la barrière de potentiel des trous lourds est supérieure à celle des trous légers dans la partie où la contrainte est en tension ($a_e < a_s$) ; l'augmentation de la concentration d'indium agrandit le paramètre de maille de la couche épitaxie et provoque une

contrainte en compression qui génère un retournement de masse et rend la bande des trous lourds supérieure à celle des trous légers. Cette nouvelle configuration des sous bandes de valence rend la barrière de potentiel des trous lourds supérieure à celle des trous légers (figure II.11.a). A $(x, y) = (0.35, 0.035)$, les valeurs des barrières $\Delta E_{v_{hh}}$ et $\Delta E_{v_{lh}}$ sont respectivement 0.59 et 0.61 eV ; ces valeurs peuvent être augmentées en variant les concentrations x et y mais la contrainte dépassera les 2% pour $x > 0.35$. Sur la figure II.11.b, la barrière de potentiel ΔE_c augmente avec la variation de l'indium et l'azote pour atteindre 0.54 eV à $(x, y) = (0.35, 0.035)$.

Dans les trois simulations les barrières de potentiel ΔE_c , $\Delta E_{v_{hh}}$ et $\Delta E_{v_{lh}}$ sont toujours positives, ce qui donne un confinement dans le matériau InGaAsN car le puits quantique est de type I quelles que soient les concentrations x et y dans InGaAsN. Les niveaux énergétiques des électrons et des trous dans ce puits quantique ont été déterminés par l'équation II.28 ; leur évolution en fonction de la largeur de puits L du puits $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{0.965}\text{N}_{0.035}/\text{GaAs}$ à 300 K est illustrée sur la figure II.12, le nombre de ces niveaux de confinement est proportionnel aux valeurs des barrières de potentiel ΔE_c , $\Delta E_{v_{hh}}$ et $\Delta E_{v_{lh}}$: plus la barrière est importante plus le nombre des niveaux est important.

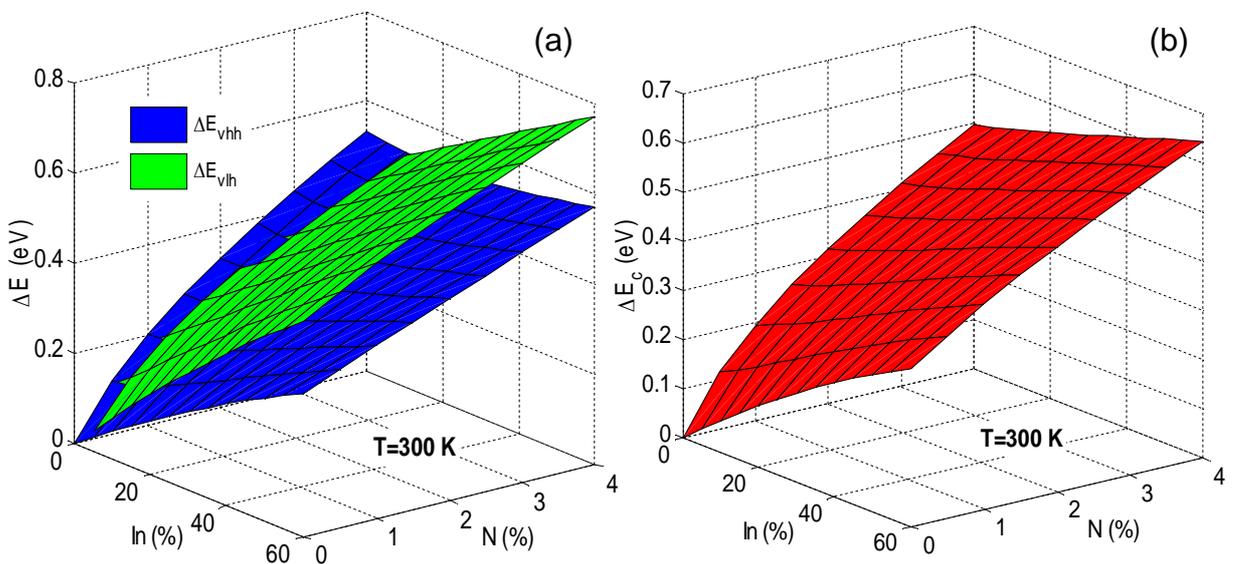


Figure II.11. Variation des barrières de potentiel en fonction de concentrations de x et y à 300 K (a) bande de valence trous lourds et trous légers (b) bande de conduction.

Le nombre des niveaux d'énergie de confinement augmente avec l'élargissement de puits alors que l'espacement entre eux diminue ; pour les électrons nous avons 6

niveaux d'énergie pour une épaisseur de 20 nm, le nombre de niveaux d'énergie des trous lourds et trous légers est respectivement : 5 et 6 niveaux pour la même largeur de puits (20 nm) ; les niveaux énergétiques des trous lourds sont légèrement supérieurs à ceux des trous légers : pour le deuxième niveau et avec une largeur de puits égale 10 nm, le niveau des trous lourds est de 0.18 eV alors que celui des trous légers est de 0.172 eV soit une différence de 8 meV.

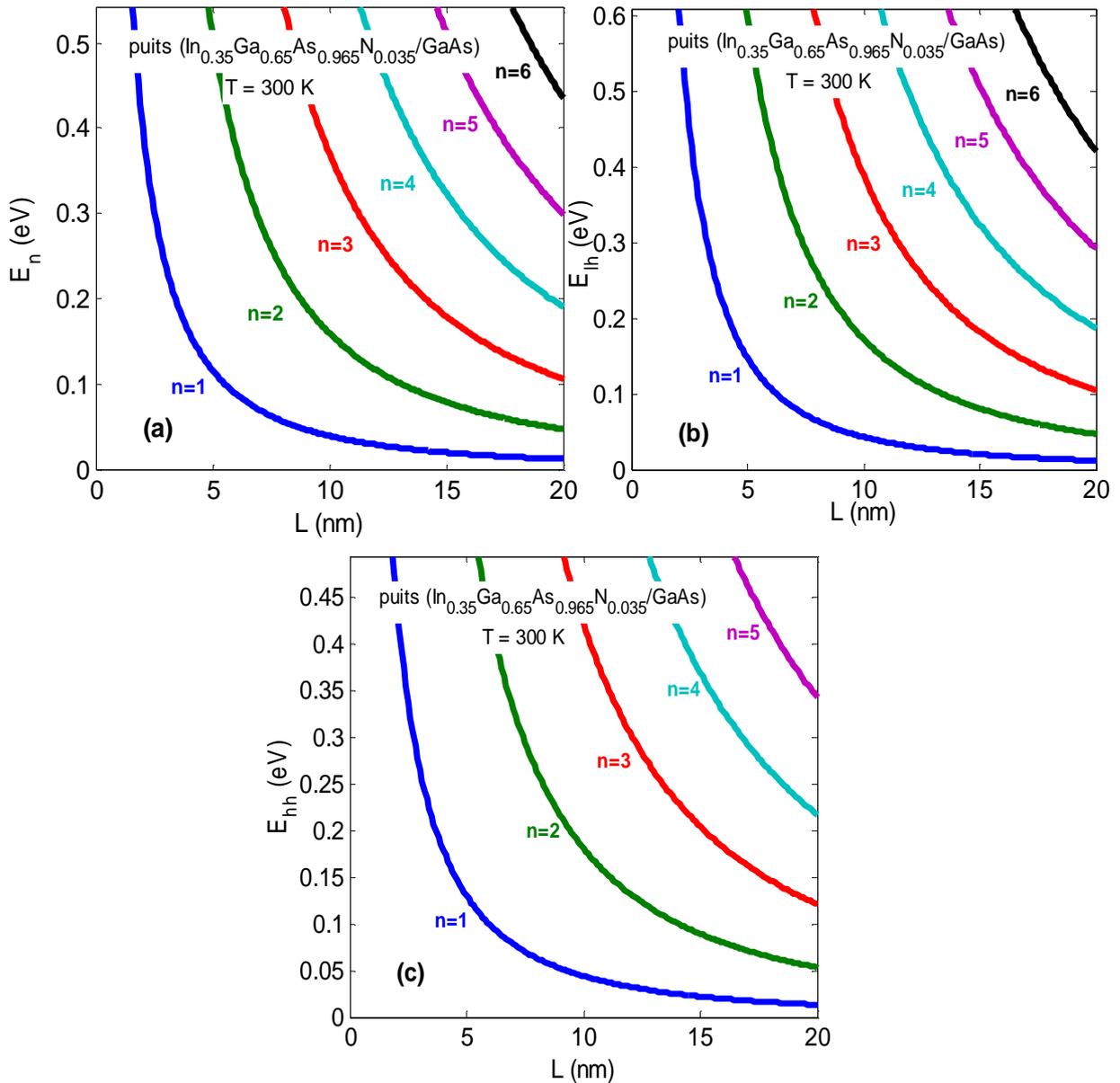


Figure II.12. Niveau d'énergie dans le puits quantique à $T=300\text{ K}$ pour $(x, y) = (0.35, 0.035)$ (a) électrons (b) trous légers (c) trous lourds.

La figure II.13 représente la variation du coefficient d'absorption de la cellule à puits quantiques en fonction des concentrations x et y respectivement en Indium et Azote

pour une puissance de flux incident $E=1.05$ eV à 300 K. La surface rouge définit le coefficient d'absorption dû aux transitions sous bandes de valence trous légers vers les sous bandes de conduction ; la surface bleue détermine la variation du coefficient d'absorption due aux transitions sous bandes de valence trous lourds vers les sous bandes de conduction. De la somme de ces deux coefficients, résulte le coefficient d'absorption total représenté par la surface verte sur la même figure. Les concentrations x et y ont un impact direct sur les valeurs du coefficient d'absorption par la réduction du gap de l'alliage InGaAsN. Pour le couple $(x=0.10, y=0.02)$, le coefficient d'absorption total égal $2.28 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Si on augmente la concentration d'indium jusqu'à 0.35, la valeur du coefficient d'absorption devient $1.51 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ soit un gain d'une dizaine de cm^{-1} . Si on fixe x à 0.35 et on varie y jusqu'à 0.035, le coefficient d'absorption s'améliore pour atteindre les $2.07 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

Avec l'augmentation de la température, on remarque une légère amélioration du coefficient d'absorption : si on varie T de 300 à 400 K, le coefficient d'absorption total augmente de $\Delta\alpha = 0.092 \text{ cm}^{-1}$ pour atteindre les $1.086 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ avec le couple $(x,y)=(0.35,0.03)$. On peut augmenter le coefficient d'absorption de cette structure par la variation des concentrations de l'indium et l'azote qui permet de réduire le gap du semiconducteur InGaAsN afin d'augmenter le nombre de photons absorbés. Pour des concentrations d'indium supérieures à 35%, la contrainte est toujours supérieure à 2%, ce qui réduit l'épaisseur critique donc l'épaisseur de la couche InGaAsN.

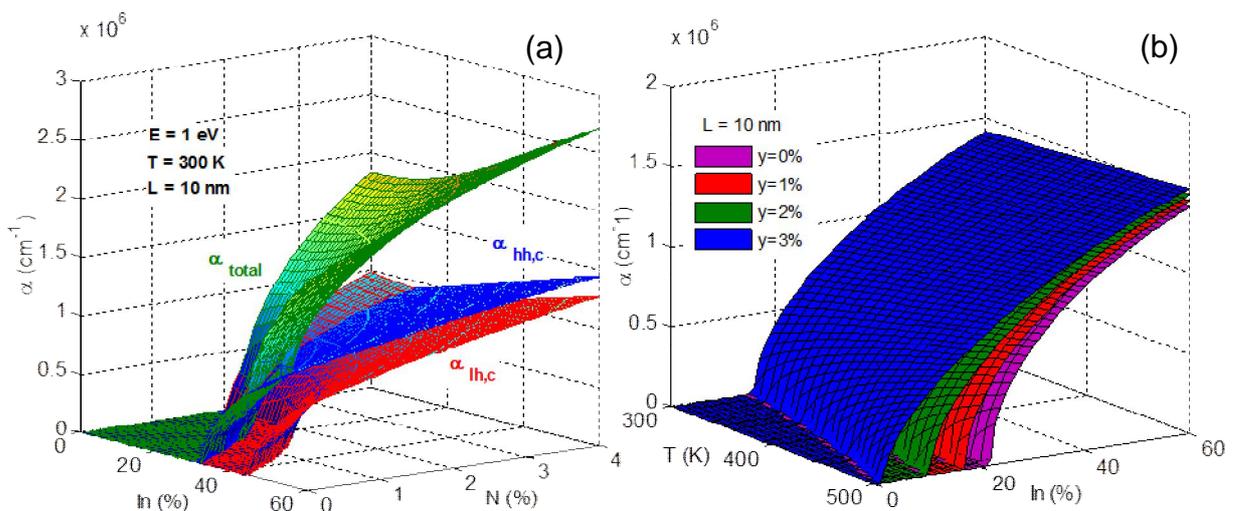


Figure II.13. Variation du coefficient d'absorption en fonction (a) des concentrations de l'indium et l'azote (b) concentration de l'indium et la température.

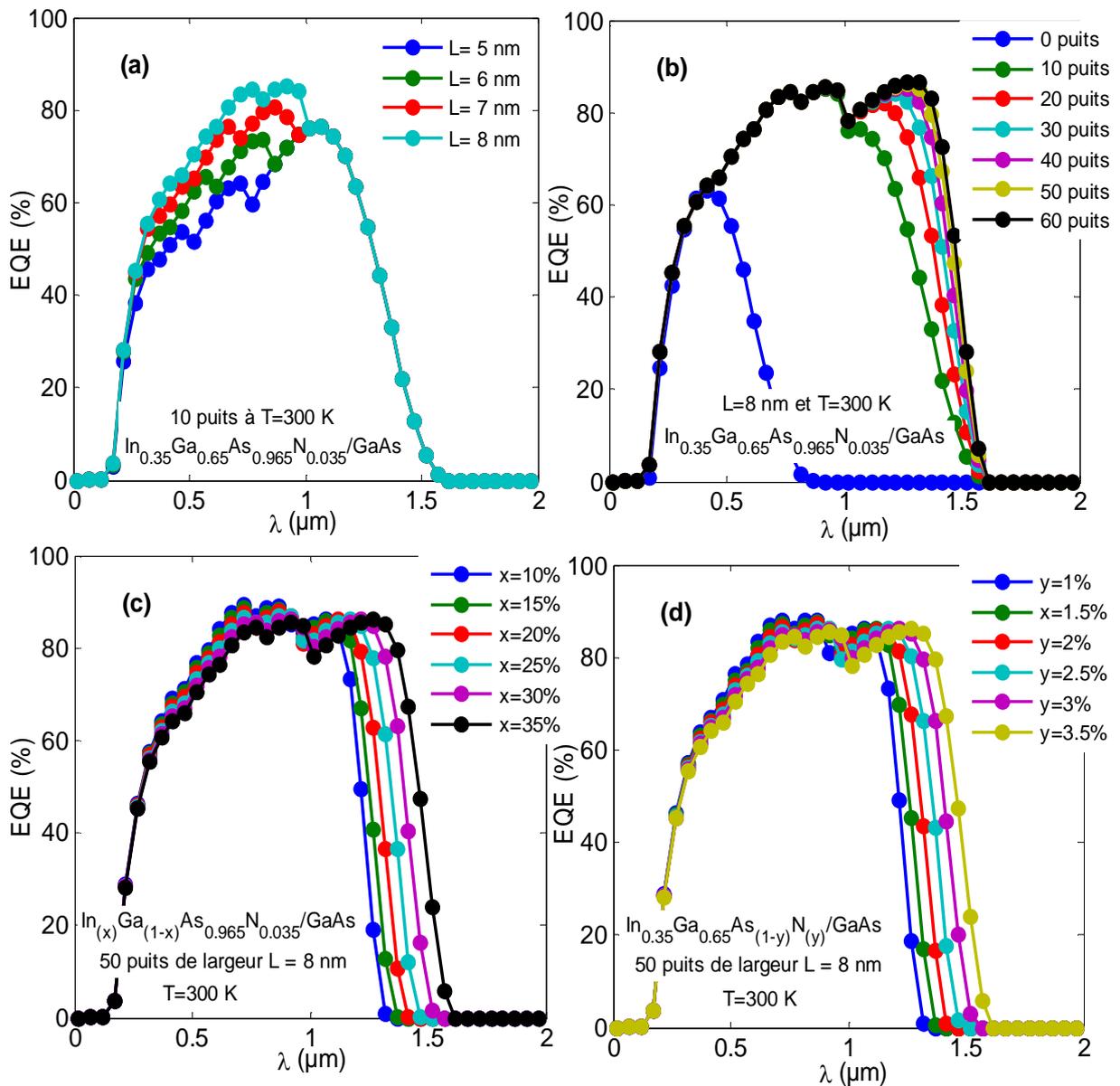


Figure II.14. Variation de l'efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde et
 (a) largeur de puits (b) nombre de puits (c) concentration d'indium avec 50 puits
 (d) concentration de l'azote avec 50 puits.

La figure II.14 montre la variation de l'efficacité quantique externe de la cellule solaire à puits quantique InGaAsN/GaAs en fonction de la longueur d'onde à 300 K. La variation de la largeur du puits augmente l'efficacité quantique pour qu'elle atteigne un maximum égal à 85.11% pour $L = 8\text{ nm}$ à $\lambda = 0.92\text{ }\mu\text{m}$ (figure II.14.a). Un élargissement de la gamme d'absorption est obtenu avec l'insertion de puits qui ont un gap nettement inférieur à celui de la barrière GaAs : la valeur de l'efficacité quantique augmente dans la région où les longueurs d'onde ne sont pas absorbées

par le GaAs pour atteindre la saturation (86.20%) à 1.28 μm avec 50 puits de 8 nm de largeur (figure II.14.b). L'augmentation des concentrations de l'indium et l'azote dans le puits quantique élargit significativement la gamme d'absorption par la réduction du gap de l'alliage quaternaire InGaAsN. Si on fixe y à 3.5% et on varie x de 10 à 35% (figure II.14.c), on a un élargissement de $\Delta\lambda = 0.28 \mu\text{m}$. Pour $x=35\%$ et avec la variation de y (figure II.14.d), la gamme d'absorption augmente pour atteindre 1.62 μm pour $y=3.5\%$.

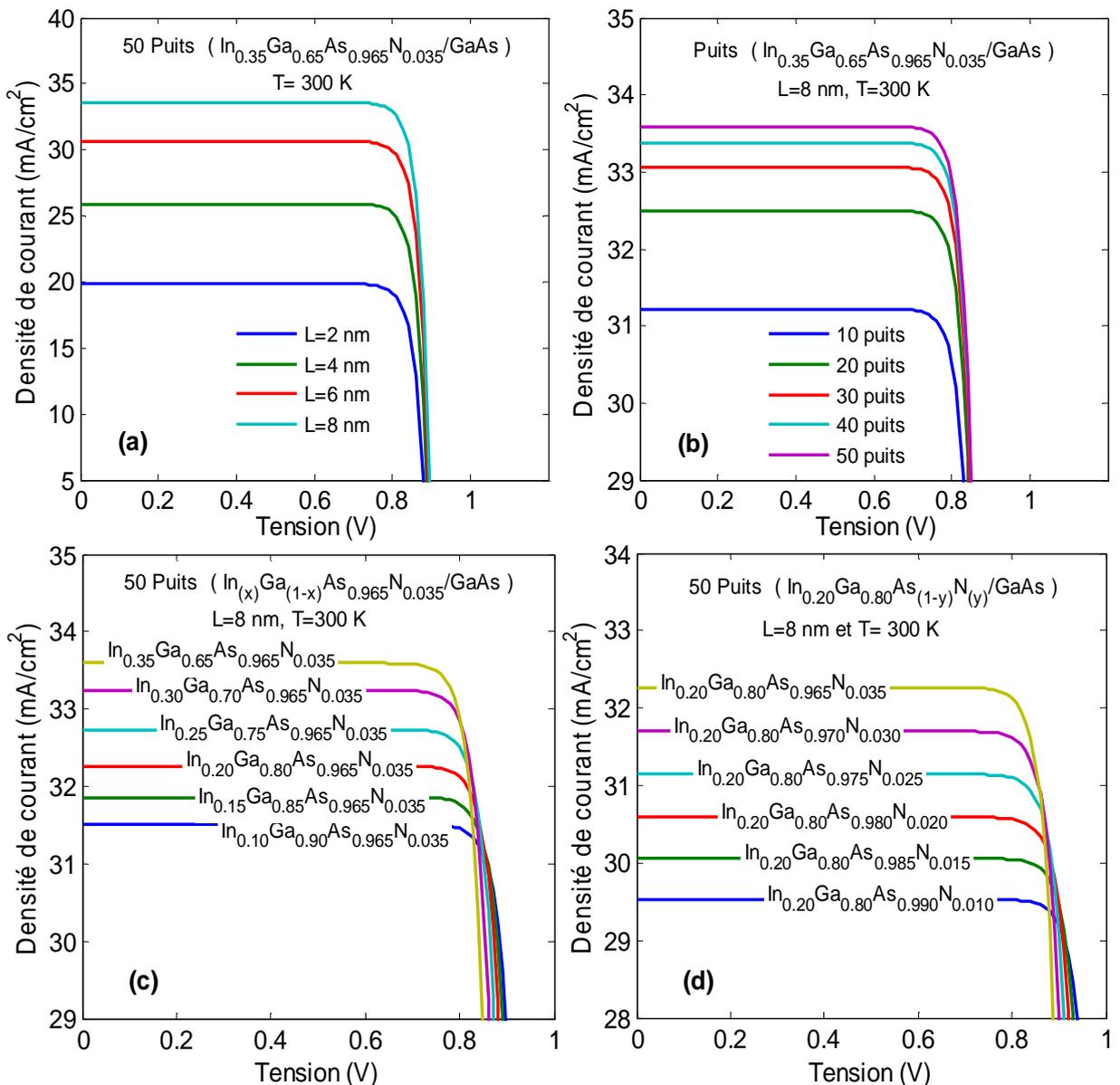


Figure II.15. Caractéristique courant-tension de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs en fonction (a) diamètre des puits (b) nombre de puits (c) concentration d'indium (d) concentration de l'azote.

L'élargissement de la gamme d'absorption induit par la variation des concentrations de x , y et le nombre de puits augmente la densité de courant photogénéré J_{ph} par l'augmentation du nombre de photons absorbés par la structure à multipuits quantiques.

La figure II.15 illustre la caractéristique courant-tension de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs avec la variation de plusieurs paramètres de la structure :

- la largeur des puits quantiques.
- le nombre de puits insérés dans la zone intrinsèque.
- la variation des concentrations de l'azote et de l'indium dans l'alliage quaternaire InGaAsN.

Avec $(x, y) = (0.35, 0.035)$, l'amplitude de la densité de courant délivrée par la cellule accroît avec l'élargissement des puits quantiques pour atteindre la saturation à 33.59 mA/cm^2 pour $L = 8 \text{ nm}$ (figure II.15.a).

L'augmentation du nombre de puits insérés dans la zone intrinsèque augmente aussi la densité de courant ; on note une augmentation de 2.37 mA/cm^2 entre 10 et 50 puits (figure II.15.b). Dans l'alliage $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$, si on fixe y à 3.5% et on varie x de 10 à 35%, on aura une augmentation de 2.07 mA/cm^2 (figure II.15.c) et si on fixe x à 20% et on varie y jusqu'à 3.5% le courant augmente de 2.92 mA/cm^2 (figure II.15.d); Pour le couple $(0.35, 0.035)$ et avec 50 puits de 8 nm de largeur, la densité de courant atteint 33.59 mA/cm^2 avec une contrainte égale 1.17%.

La figure II.16 montre la variation de la puissance délivrée par la cellule solaire à puits quantique InGaAsN/GaAs en fonction des différents paramètres.

Pour le couple $(x, y) = (0.35, 0.035)$, la puissance délivrée par la cellule augmente avec l'élargissement de puits quantique pour atteindre la saturation à $L=8 \text{ nm}$; on note une augmentation de 11.12 mW/cm^2 entre 2 et 8 nm de largeur.

La puissance augmente aussi avec l'accroissement du nombre de puits insérés dans la région intrinsèque et atteindre la saturation entre 40 et 50 puits; on note une augmentation d'environ 3 mW/cm^2 entre 10 et 50 puits insérés (figure II.16.b).

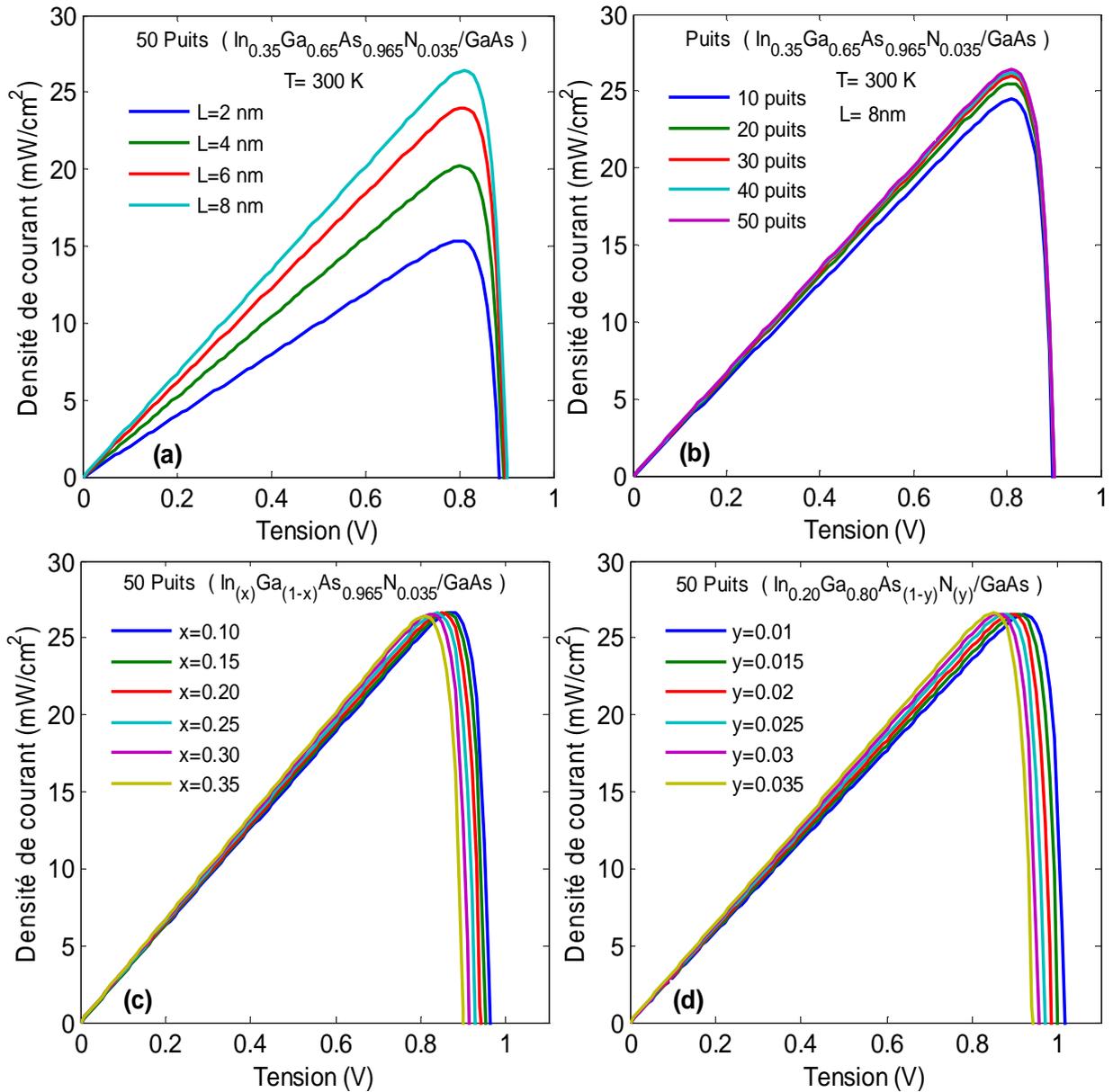


Figure II.16. Puissance délivrée par la cellule solaire à puits quantiques $\text{InGaAsN}/\text{GaAs}$ en fonction (a) diamètre des puits (b) nombre de puits (c) concentration d'indium (d) concentration de l'azote.

La variation des concentration de l'indium et l'azote dans l'alliage $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_{(1-y)}\text{N}_{(y)}$, varie légèrement la densité de puissance, si on fixe y à 3.5% et on varie x de 10 à 35%, on aura une augmentation de $0.27 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (figure II.15.c) et si on fixe x à 20% et on varie y jusqu'à 3.5% la densité de puissance augmente de $0.11 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (figure II.15.d); Pour le couple (0.35, 0.035) et avec 50 puits de 8 nm de largeur, la densité de courant atteint $26.39 \text{ mW}/\text{cm}^2$ avec une contrainte $<2\%$.

Pour déterminer le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque, il est nécessaire de calculer le courant de court circuit et la tension de circuit ouvert. Dans le cas d'une cellule à puits quantiques, ces paramètres sont déterminés par les équations suivantes [124, 126] :

$$J_{ccW} = -q\phi_A \quad (2.62)$$

$$V_{coW} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{J_{ccW} + J_0(1 + r_R\beta)}{J_0(1 + r_R\beta)} \right) \quad (2.63)$$

avec ϕ_A intensité de flux lumineux absorbé dans le puits quantique.

L'évolution de la densité de courant de court circuit de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs est représentée sur la figure II.17. Le J_{cc} accroît avec la variation des concentrations de l'indium et de l'azote : pour un puits de 5 nm de largeur et avec $y=0.035$, J_{cc} augmente pour atteindre un maximum égal à 28.56 mA/cm² pour $x=0.35$; puis il diminue avec l'augmentation de la concentration d'indium pour arriver à 25.9 mA/cm² avec $x=0.6$.

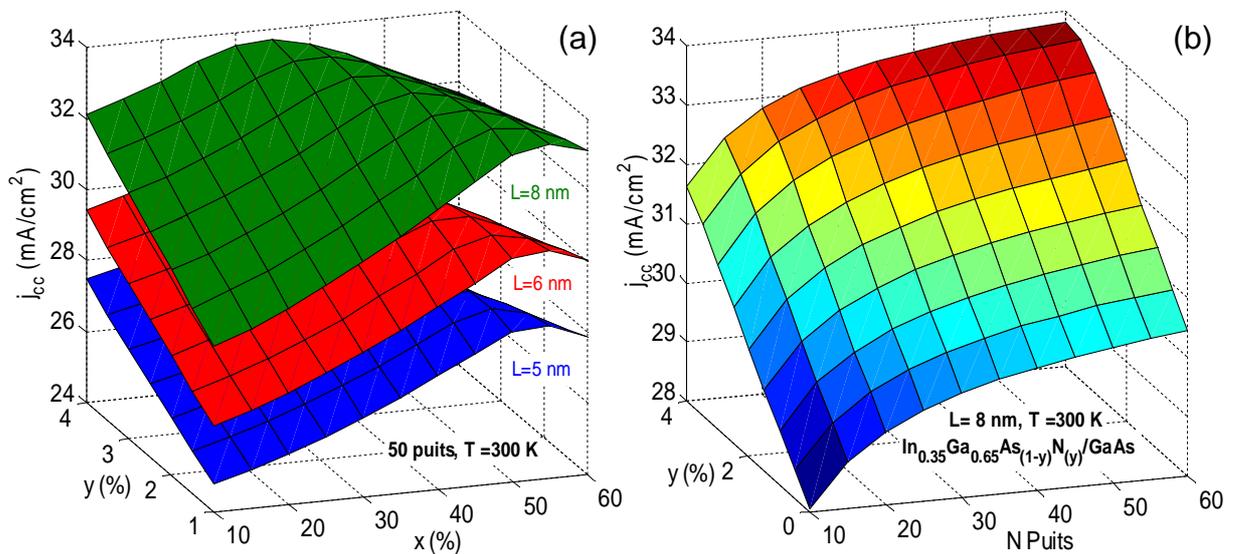


Figure II.17. Variation du courant de court circuit de la cellule solaire en fonction (a) concentration de l'azote et de l'indium pour 50 puits (b) concentration de l'azote et le nombre de puits avec $x=35\%$ et $L=8$ nm.

L'élargissement du puits quantique augmente aussi la densité de courant J_{cc} (figure II.17.a) : pour une largeur de puits $L= 6$ nm, la densité de courant est égale à 30.65 mA/cm^2 pour le couple $(x, y)= (0.35, 0.035)$; avec les mêmes valeurs de x et y , le J_{cc} atteint 33.59 mA/cm^2 pour une largeur $L= 8$ nm, soit une augmentation d'environ 2.94 mA/cm^2 pour $\Delta L = 2$ nm .

La variation de la densité de courant de court circuit de la cellule solaire en fonction du nombre de puits quantiques est représentée sur la figure II.17.b. La valeur de J_{cc} accroît avec l'insertion de puits dans la région intrinsèque et aussi avec l'incorporation de l'azote dans l'alliage InGaAsN : pour le couple $(x, y)= (0.35, 0.035)$ et avec 10 puits on a $J_{cc}=31.22 \text{ mA/cm}^2$; si on garde le nombre de puits à 10 et on fait varier la concentration de l'azote de 0 à 4%, la densité de courant augmente de 3.57 mA/cm^2 et si on augmente le nombre de puits dans la région intrinsèque, le J_{cc} augmente pour atteindre la saturation entre 40 à 50 puits.

La figure II.18. illustre la variation de la tension de circuit ouvert en fonction des concentrations x , y et le nombre de puits. L'augmentation de concentration d'indium et de l'azote diminue le gap de l'alliage InGaAsN ce qui engendre une diminution de la tension de circuit ouvert de la cellule : si on varie x de 0 à 0.6, la tension V_{co} diminue de 0.2 V et si on augmente y de 0 à 0.04, une chute de tension de 0.08 V est observée (figure II.18.a). L'insertion de puits quantiques dans la zone intrinsèque, produit une légère réduction de la tension de circuit ouvert de la cellule à puits quantique InGaAsN/GaAs (figure II.18.b).

L'évolution du rendement de conversion de la cellule solaire à multipuits quantiques InGaAsN/GaAs est illustrée sur la figure II.19. Le rendement augmente avec l'incorporation de l'indium et de l'azote ainsi qu'avec l'élargissement des puits quantiques (figure II.19.a) : pour $L= 6$ nm un rendement maximal égal 30.61% est obtenu pour le couple $(x, y)= (0.4, 0.03)$ avec une contrainte $> 2\%$. La courbe de rendement diminue pour des valeurs de $x > 0.4$; cette réduction est due à la chute de la tension V_{co} et l'atténuation du courant de court circuit J_{cc} . Pour le même couple $(0.4, 0.03)$ et avec une largeur de puits égale 8 nm le rendement de conversion vaut 33.57 % soit un gain de 2.96% pour $\Delta L = 2$ nm. Avec l'augmentation de la température, on note une légère augmentation du rendement de conversion (figure II.18.b) : si on fixe $(x, y)= (0.25, 0.035)$, $L = 8$ nm et on varie T de 300 à 500 K,

le rendement de conversion augmente de 0.75%, cette légère augmentation est due à l'invariance du gap de InGaAsN malgré la variation de la température.

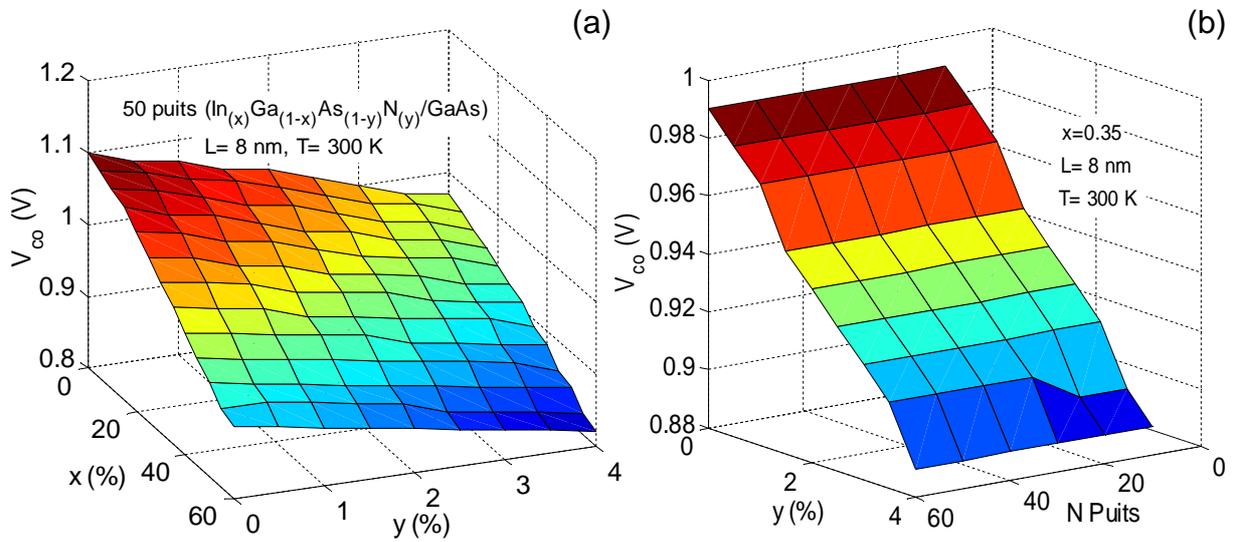


Figure II.18. Variation de la tension de circuit ouvert de la cellule solaire à puits quantiques InGaAsN/GaAs en fonction (a) concentrations x et y (b) nombre de puits.

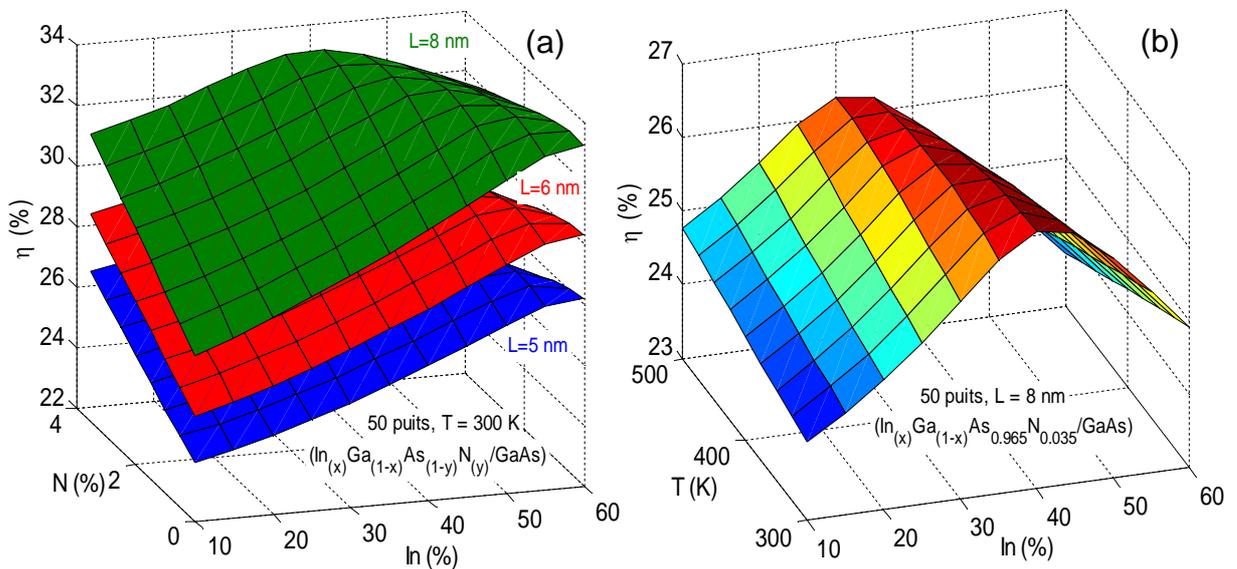


Figure II.19. Variation du rendement de conversion de la cellule à multipuits quantique InGaAsN/GaAs en fonction (a) concentration x , y et largeur de puits (b) concentration x et température.

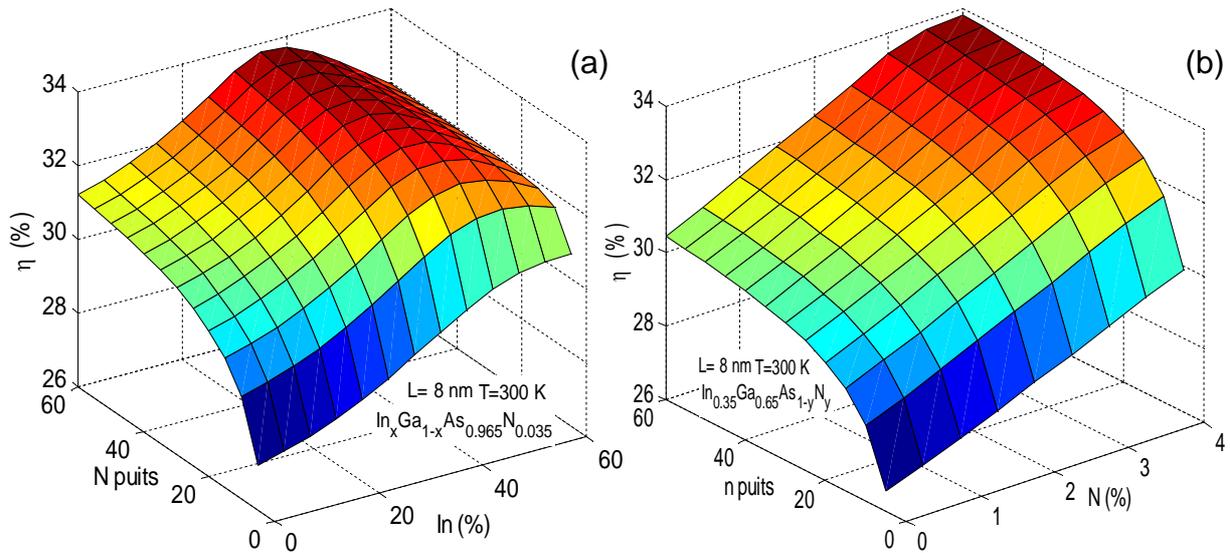


Figure II.20. Variation du rendement de conversion en fonction du nombre de puits et (a) concentration de l'indium (b) concentration de l'azote.

La figure II.20, représente la variation du rendement de conversion en fonction de nombre de puits insérés dans la région intrinsèque. Pour $(x, y) = (0.35, 0.035)$ et avec $L = 8$ nm (figure II.20.a), le rendement augmente progressivement avec le nombre de puits pour atteindre la saturation à 33.60% entre 40 et 50 puits. Pour $x > 0.4$, le rendement diminue quelle que soit la densité des puits dans la région intrinsèque. Un maximum de rendement de conversion égal à 33.61 % est obtenu pour $(x, y) = (0.40, 0.035)$ avec 50 puits (figure II.20.b), mais avec ces concentrations la contrainte est supérieure à 2%.

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la contrainte et le nombre de puits quantiques sur les paramètres optiques et électriques de la cellule solaire à base de puits quantiques InGaAsN/GaAs. Le but de cette étude vise à optimiser les concentrations d'indium et de l'azote ainsi que le nombre de puits afin d'obtenir un rendement de conversion maximal.

Dans une première partie, nous avons présenté quelques éléments essentiels décrivant la structure de bande des semiconducteurs III-V ; la méthode de calcul des différents paramètres des alliages III-V ; la formalisation k.p associée à la méthode

des fonctions enveloppe a été détaillée en vue de son utilisation pour déterminer les niveaux de confinement dans le puits quantique.

La deuxième partie a été consacrée à la simulation et l'interprétation des résultats obtenus. En effet, la variation des concentrations d'indium et d'azote entraîne une augmentation de la contrainte entre InGaAsN et GaAs. Cette dernière décale les centres des bandes de conduction et de valence et provoque la dégénérescence des bandes trous lourds et trous légers, ce qui découle des transitions entre les sous bandes trous lourds et trous légers vers les sous bandes de conduction ; ces transitions donnent deux coefficients d'absorption et le coefficient total est égal à la somme des deux.

L'insertion de puits dans la région intrinsèque entraîne un élargissement de l'efficacité quantique de la cellule et une augmentation du courant de court circuit ainsi qu'une légère réduction de la tension de circuit ouvert.

Le rendement de conversion augmente avec les concentrations In, N et avec l'insertion de puits pour atteindre la saturation à $(x, y) = (0.35, 0.035)$ avec 50 puits ; une optimale égale 33.60% est ainsi obtenue.

Dans le chapitre suivant, on va étudier la variation du rendement de conversion d'une cellule multijonction à haut rendement en fonction des bandes gap des sous cellules avec utilisation du quaternaire InGaAsN comme sous cellule de base.

CHAPITRE 3 :

Cellule photovoltaïque quadra jonction à base de InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge

III.1. Introduction

Dans une cellule monojonction, seuls les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à la bande interdite E_g du matériau sont capables de créer des paires électron/trou ; les photons ayant une énergie inférieure à celle de la bande interdite traversent le matériau sans être absorbés et ils sont donc perdus. De plus, lorsque l'énergie apportée par un photon est supérieure au gap du matériau, elle crée une paire électron/trou et l'excès d'énergie est dissipé sous forme de chaleur. Pour limiter ces pertes, une solution consiste à utiliser des cellules à multijonctions composées de plusieurs jonctions réalisées avec des matériaux déposés en couche minces et possédant un gap décroissant afin d'assurer une meilleure exploitation du spectre solaire et des rendements de conversion plus importants.

Dans ce chapitre, nous décrivons le principe de base et les différents concepts des cellules à multijonction. Parmi ces concepts, on a focalisé notre effort à l'étude d'une cellule monolithique à base des matériaux III-V qui se distingue par des faibles pertes technologiques par rapport aux autres architectures. Le but est de déterminer les valeurs optimales des concentrations de l'indium et l'azote dans les sous cellules afin d'avoir une meilleure répartition du gap sur le spectre solaire ainsi qu'un maximum de rendement de conversion.

III.2. Principe de base d'une cellule à multijonction

Les cellules photovoltaïques à haut rendement utilisent une série de matériaux avec différentes bandes interdites dans le but de couvrir tout le spectre solaire. Elles comprennent des sous-cellules à simple jonction superposées les unes sur les autres dans l'ordre décroissant de leurs bandes interdites. Les sous cellules supérieures à grand gap convertissent la partie du spectre correspondant à leur band interdite et transmettent l'excès de photons aux sous cellules inférieures qui ont un gap plus petit. Ces dernières vont absorber les photons de plus faible énergie. Cette méthode permet de réduire les pertes par thermalisation due aux photons de grande énergie ainsi que les pertes par transmission due au photon de faible énergie. La figure III.1, montre les intervalles d'énergie du spectre solaire AM 1.5, qui peuvent être théoriquement absorbés et les différentes pertes présentes dans une cellule monojonction à base de silicium et dans une triple jonction InGaP/InGaAs/Ge [127].

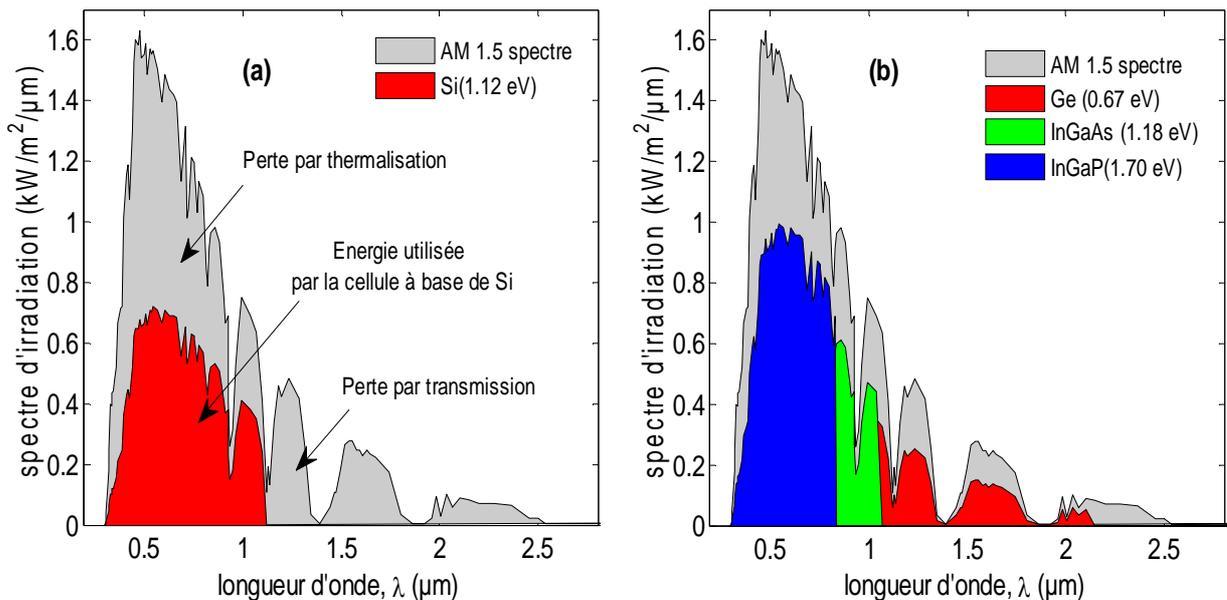


Figure III.1. Spectre solaire AM 1.5 avec les différentes pertes par thermalisation et par transmission localisées dans une cellule solaire (a) monojonction à base de Si et (b) multijonction à base de InGaP/InGaAs/Ge.

III.3. Concepts des cellules à multijonction

Une cellule multijonction est capable d'augmenter le rendement de conversion par l'introduction de matériaux semiconducteurs capables de réduire les pertes par thermalisation ou par transmission. Dans cette approche trois configurations

existent : les cellules solaires mécaniquement empilées (Mechanically stacked), le système multispectral et les cellules solaires monolithiques. Dans notre travail on s'intéresse à cette dernière.

III.3.1. Système multispectral

Cette approche est basée sur la décomposition du spectre solaire en deux ou plusieurs intervalles via des miroirs dichroïques ou des filtres installés à 45° de la direction de propagation de la lumière (figure III.2). La partie violette du spectre est réfléchi par le premier miroir pour être envoyée sur la cellule correspondante, le reste du spectre traverse le premier miroir et est réfléchi par partie sur des cellules de gap différent [128]. Les cellules sont optimisées pour avoir un maximum du rendement de conversion sur chaque intervalle. Les pertes localisées principalement au niveau des miroirs par la réflexion et dans les cellules par thermalisation [128-130] ainsi que le câblage individuel de chaque cellule, rend cette approche indésirable.

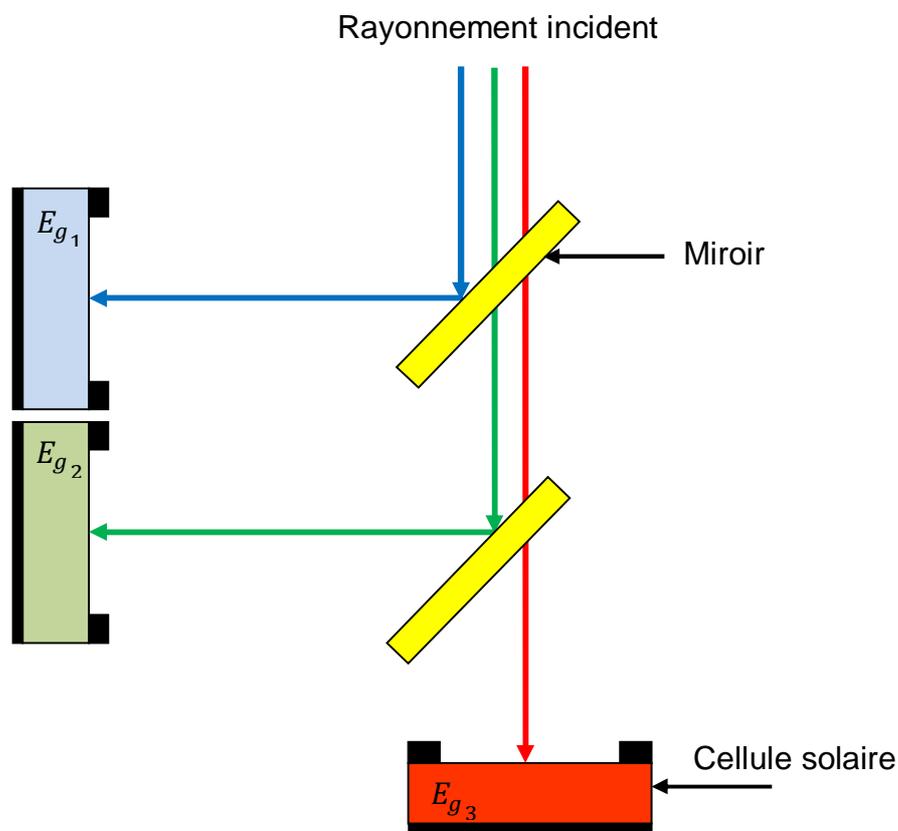


Figure III.2. Schéma de principe d'un système multispectral utilisant deux miroirs de filtrage et trois cellules solaires.

III.3.2. Cellules solaires mécaniquement empilées

Les cellules solaires sont mises sur la même trajectoire du signal lumineux ; elles sont séparées les unes des autres par une matière adhésive qui assure à la fois une transparence optique et une bonne séparation électrique entre les cellules (figure III.3). Ce type de cellules ne crée aucune contrainte entre les sous cellules puisqu'elles sont séparés spatialement [131] mais l'interconnexion et l'emboîtement des cellules impose une étape supplémentaire dans les procédures de fabrication causant ainsi des pertes par effet d'ombre d'où diminution du rendement de conversion [132,133].

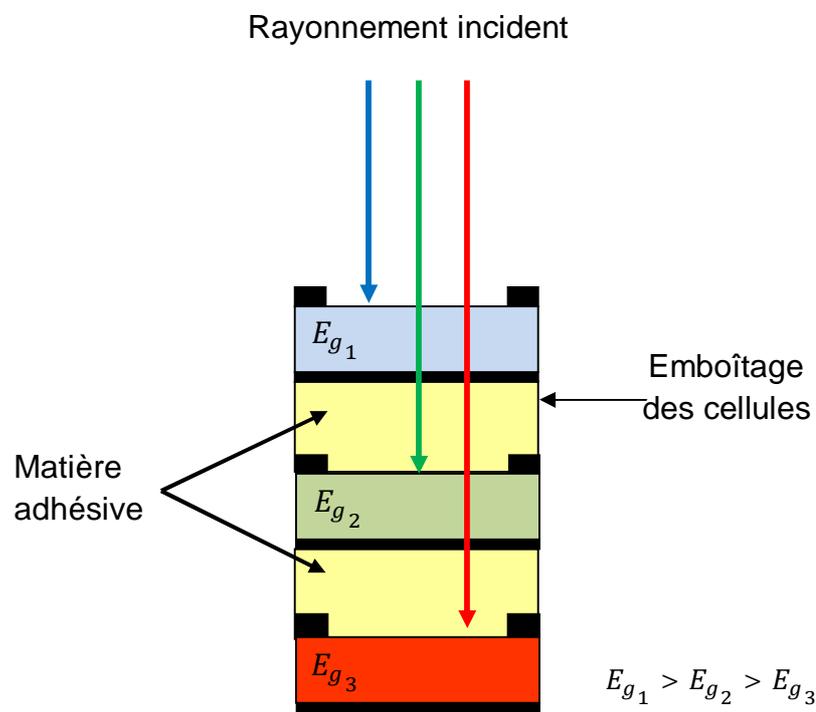


Figure III.3. Schéma synoptique de l'empilement mécanique des cellules solaires

III.3.3. Cellules monolithiques

Le concept des cellules monolithiques dites cellules tandem est basé sur l'empilement de plusieurs cellule PN avec un gap décroissant afin d'assurer une meilleure exploitation du spectre solaire. On peut schématiser ce type de cellules par des diodes montées en série où l'émetteur de la première est connecté à la base de la seconde via une diode tunnel (figure III.4). Le choix des matériaux dans ce concept est basé sur les critères suivants : la bande interdite qui doit être en décroissance du haut au bas, les paramètres de maille des différentes sous cellules

(croissance par épitaxie) qui doivent être très proches de celui du substrat afin d'éviter la génération de pièges à l'interface de contact et la réalisation d'une jonction tunnel de haute qualité pour assurer une bonne connexion entre les cellules. En effet, la cellule monolithique doit être parcourue par le même courant car les performances de toutes les sous cellules sont limitées par celle qui débite le moins de courant d'où le choix des gaps. L'épaisseur et le coefficient d'absorption des sous cellules devront être ajustés pour avoir un maximum de rendement de conversion [134].

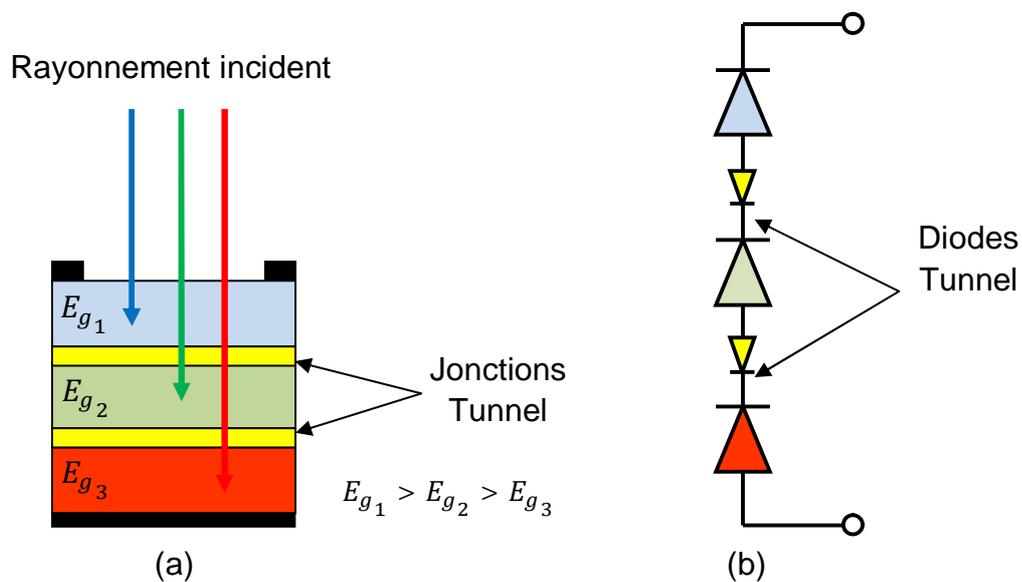


Figure III.4. Schéma synoptique d'une cellule monolithique (a) et circuit équivalent avec interconnexion des sous cellules par des diodes tunnel (b).

III.4. Choix du substrat et des matériaux pour cellule monolithique

Le choix du substrat et des matériaux constituant la cellule monolithique se base sur deux conditions majeures : le désaccord paramétrique entre le substrat et le matériau doit être le plus faible possible et le gap de matériau qui joue un rôle très important dans la détermination des performances de la cellule doit être décroissant [135].

III.4.1. Valeurs optimales de gap

L'absorption d'une grande partie du spectre solaire est nécessaire afin d'obtenir un meilleur rendement de conversion ; cette absorption est liée directement à la valeur

du gap de semiconducteur utilisé dans la conception des cellules solaires. Shockley et Queisser montrent que la limite théorique maximale du rendement de conversion pour les cellules monojonction sous illumination AM1.5G, est obtenue avec des bandes interdites variant de 1.10 à 1.50 eV [136,137]. Cette intervalle englobe le silicium (Si 1.12 eV), l'arsenic de gallium (GaAs 1.42 eV), le Tellure de Cadmium (CdTe 1.45 eV) et l'alliage Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium (CIGS 1-1.7 eV) qui sont actuellement les matériaux les plus utilisés dans les cellules monojonction [138]. Pour les cellules multijonctions à haut rendement, les valeurs des gaps varient en fonction du nombre de couches qui les composent. Pour une cellule à triple jonction, un rendement théorique de 41.4% est obtenu sous AM 1.5G avec la combinaison AllnGaP (1.9 eV) / GaAs (1.4 eV) / Ge (0.66 eV) et avec une cellule à quatre jonctions ; le rendement est à 47.7% pour AllnGaP (1.9 eV) / GaAs (1.4 eV) / 1.0 eV / Ge (0.66 eV) [139]. Actuellement, les semiconducteurs qui assurent les meilleurs rendements de conversion pour les cellules à multijonction sont les matériaux III-V. Ces semiconducteurs permettent d'avoir un grand choix de gap et la plupart ont une bande interdite directe qui offre un coefficient d'absorption important.

III.4.2. Désaccord paramétrique

Le désaccord paramétrique entre le substrat et le semiconducteur est reconnu comme la source principale de la dégradation de la qualité cristalline des sous cellules. Lors de la croissance, le substrat impose le paramètre de maille et la couche épitaxie se comprime ou se dilate pour rattraper ce désaccord (chapitre II, II.5.1). Si le désaccord de maille est très important et que la couche épitaxie devienne de plus en plus épaisse, la déformation de la maille ne suffit plus à équilibrer l'énergie mécanique engendrée par la croissance. Le désaccord est alors rattrapé par la création des dislocations à l'interface de croissance. Ces dislocations se propagent du substrat vers le semiconducteur pour créer des centres de diffusion, des états permis dans le gap, des centres de recombinaison diminuant la durée de vie des porteurs minoritaires [140-142], ce qui entraîne une réduction de la tension de circuit ouvert des sous cellules ainsi que le courant de court circuit de la cellule multijonction [143]. Pour assurer une bonne croissance épitaxie, le désaccord paramétrique doit être le plus faible possible et l'épaisseur critique de la couche épitaxie doit être aussi respectée. Ces conditions limitent l'intervalle de choix des matériaux désignés pour la fabrication des cellules multijonction. Pour cette raison,

une stratégie de choix (figure III.5) permettra de faire les bonnes sélections de matériaux ainsi que les meilleures combinaisons tout en respectant les exigences de la croissance (faible désaccord) et la dégradation de la bande interdite dans une cellule monolithique.

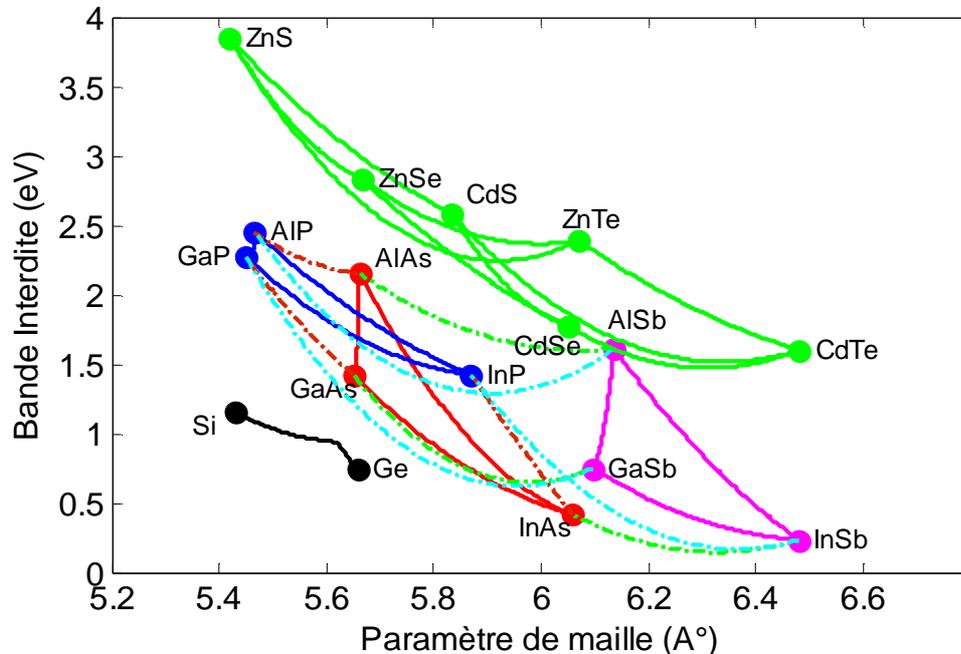


Figure III.5. Relations entre la bande interdite et les paramètres de maille des alliages III-V (multicolore), II-VI (couleur verte) et SiGe (en noire).

II.5. Constituants de base d'une cellule monolithique

Dans une cellule monolithique et suivant l'assemblage des sous cellules, on distingue deux types de structure : la première nommée Lattice Matched LM (en accord de maille) où les matériaux sont épitaxiaux avec une divergence de maille relativement faible de telle sorte qu'aucune dislocation ne se crée dans les couches actives ; dans la deuxième structure appelée Métamorphique MM (Lattice Mismatched), les matériaux des sous cellules utilisés sont en désaccord de maille avec le substrat et, pour réduire ce désaccord des couches tampons sont alors successivement rajoutées avec des paramètres de maille variant graduellement évitant ainsi la création des dislocations. Dans la première structure, la répartition du gap sur le spectre solaire suit le choix des matériaux qui doivent être faiblement désaccordés alors que dans la deuxième structure la valeur de gap est indépendante de cette condition ce qui offre une grande flexibilité dans le choix de la valeur du gap et des semiconducteurs constituant la cellule. La figure III.6, montre les deux

structures LM et MM avec des différentes couches rajoutées comme les couches d'encapsulation (fenêtre et BSF « Back Surface Field »), les jonctions tunnel, les couche tampons (Buffer) et la couche antireflet.

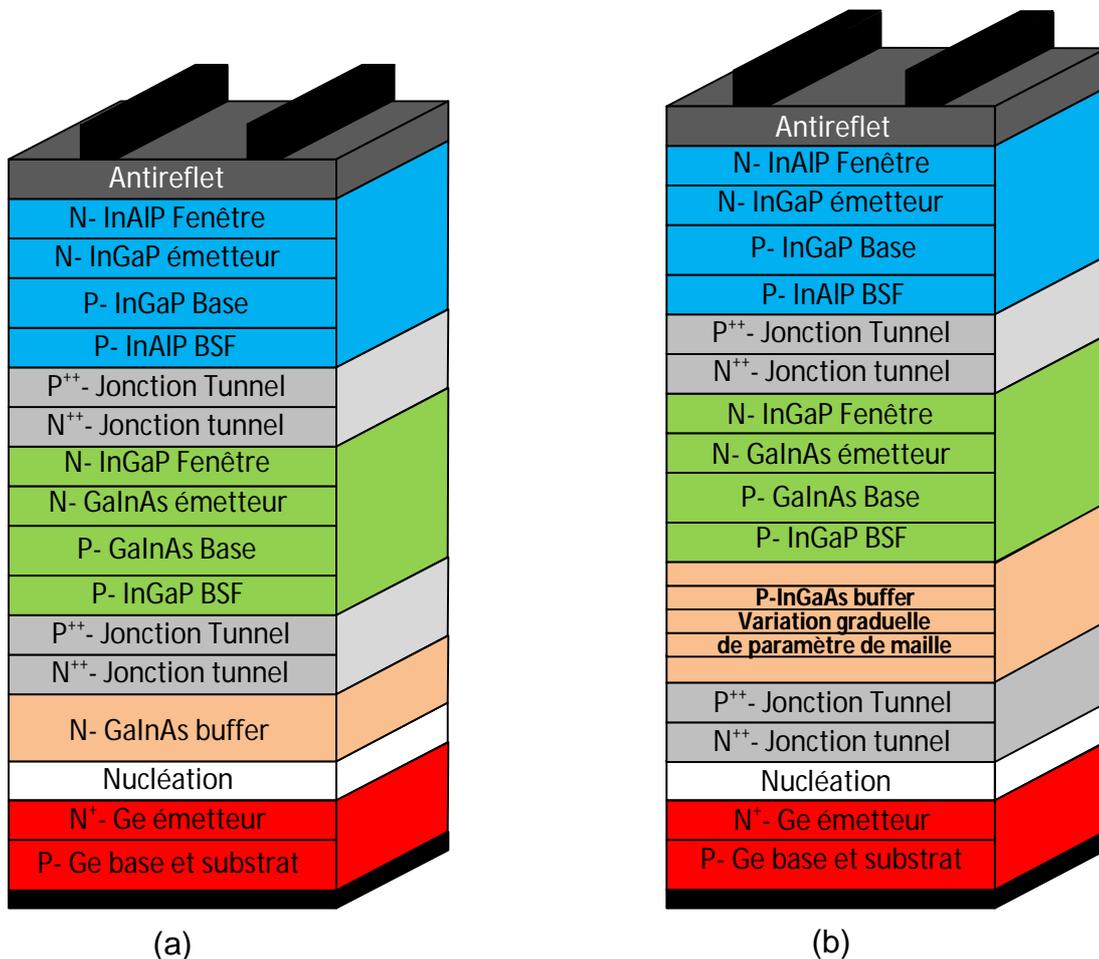


Figure III.6. Structures cellule solaire (a) avec accord de paramètres maille (LM) (b) avec désaccord de paramètre de maille (MM).

III.5.1. Couche antireflet (CAR)

La surface de la cellule solaire est le siège d'une forte quantité de perte par réflexion 30 à 40% de la quantité de la lumière incidente sur la surface de la sous cellule supérieure [144]. Pour minimiser ces pertes, une ou plusieurs couches antireflet (CAR : Anti-Reflective-Coatings) sont déposées à l'interface air/semiconducteur afin de diminuer le coefficient de réflexion sur le spectre de longueurs d'onde exploités par la cellule [145-147]. Le principe de ce revêtement antireflet est basé sur les interférences destructives entre les ondes réfléchies aux deux interfaces (AIR/CAR puis CAR/SC). Pour annuler la réflexion, il faut que l'onde réfléchi à partir de

l'interface CAR/SC soit de même amplitude et de phase opposée par rapport à celle réfléchiée à partir de l'interface AIR/CAR. Pour satisfaire cette dernière condition

- il faut que l'épaisseur de la couche de revêtement soit égale au quart de la longueur d'onde de la lumière incidente ($\lambda/4$) puisque la couche CAR est traversée deux fois par la seconde onde.
- La réflexion des deux interfaces AIR/CAR et CAR/SC, dépend de la différence des indices de réfraction des deux milieux R_1 et R_2 respectivement, dans le cas d'une incidence normale et pour avoir une amplitude identique il faut que [148]:

$$R_1 = R_2 \Leftrightarrow \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

n_0 : Indice de réfraction de l'air (égale à 1).

n_1 : Indice de réfraction de la couche antireflet.

n_2 : Indice de réfraction du semiconducteur.

L'indice de réfraction de la couche antireflet doit donc être égale à $n_1 = \sqrt{n_2}$

L'inconvénient de ce traitement monocouche réside dans le fait qu'une atténuation maximale de la réflexion n'est possible que pour une seule longueur d'onde. Pour élargir le spectre de réflexion, un empilement de plusieurs couches antireflets est nécessaire ; cette méthode est appelée traitement multicouches.

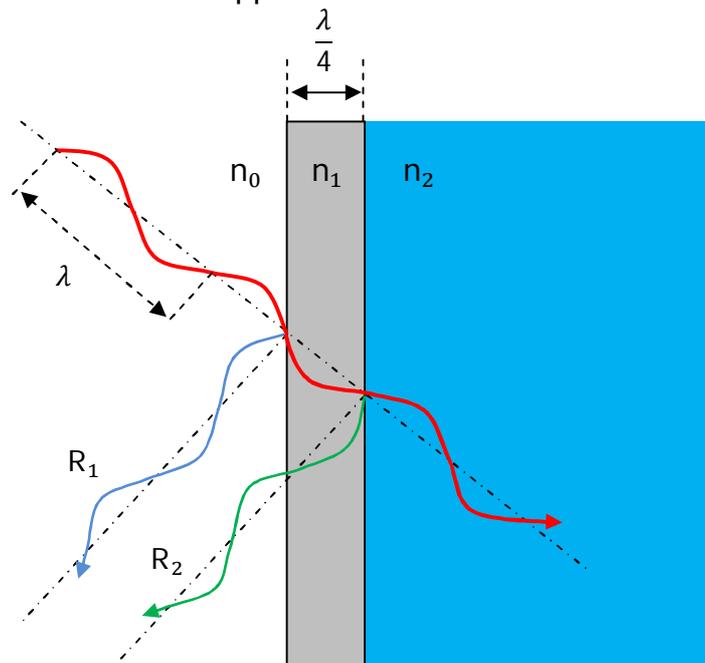


Figure III.7. Schéma de principe d'un traitement antireflet monocouche.

III.5.2. Passivation de la face avant et arrière

La surface des semiconducteurs porte plusieurs défauts et notamment les liaisons pendantes et les impuretés qui causent des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface [149]. La passivation consiste à neutraliser ces défauts électriquement actifs par un dépôt de couches (semiconducteurs III-V) fortement dopées en face avant et arrière afin d'améliorer la qualité électronique en surface et en volume [150]. Les couches semiconducteurs déposées doivent avoir un paramètre de maille proche de celui de la sous cellule pour combler les liaisons pendantes ainsi qu'un gap plus grand afin d'avoir une transparence au rayonnement exploité par cette dernière. Coté émetteur, la couche déposée appelée fenêtre (Window), dopée N et son semiconducteur choisi de tel sorte de constituer une forte barrière de potentiel dans la bande de valence pour les trous minoritaires et d'assurer une continuité de bande de conduction favorisant le passage des électrons à travers cette couche vers les collecteurs (figure III.8). Du coté base, une couche fortement dopée P appelé BSF (Base Surface Field) joue le rôle inverse de la précédente ; une barrière de potentiel est créée dans la bande de conduction pour repousser les électrons vers la zone de charge avant leur recombinaison [151]. Ces passivations améliorent la tension du circuit ouvert de la cellule par la minimisation des recombinaisons en surface et donc une réduction du courant d'obscurité.

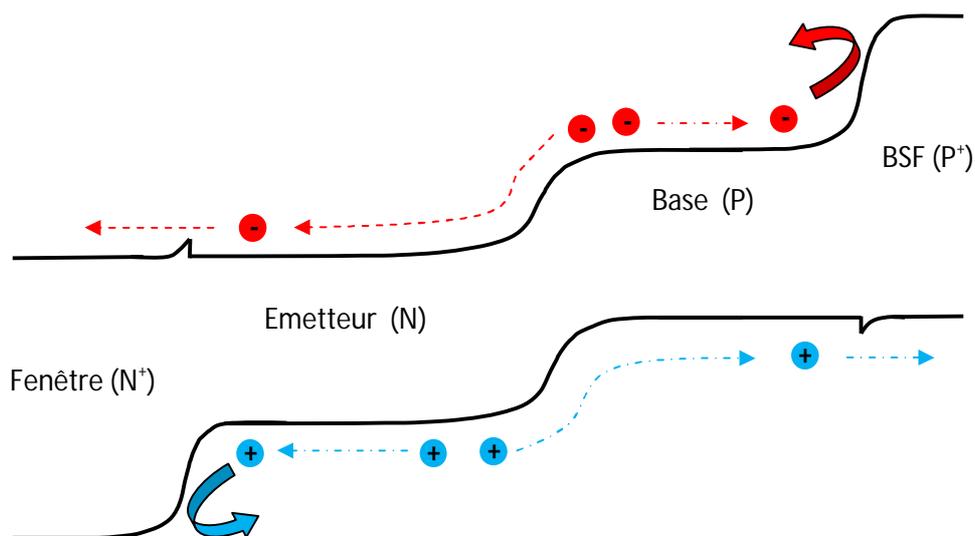


Figure III.8. Diagramme de bande d'une sous cellule encapsulée par une couche fenêtre et une couche BSF.

III.5.3. Jonction tunnel

La cellule à multijonction résulte d'un empilement de plusieurs jonctions PN dont le défi est de faire passer le courant entre les sous cellules ; ceci a été résolu par l'introduction d'une jonction tunnel entre l'émetteur (dopé N) et la base (dopée P) des sous cellules adjacentes. La jonction tunnel a été découverte la première fois en 1957 par le scientifique japonais Leo Esaki [152] qui a démontré que l'augmentation de la concentration du dopage (P et $N > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) dans la diode permet d'avoir une résistance différentielle négative sous polarisation directe et conducteur sous polarisation inverse. Au niveau des bandes d'énergie, la zone de déplétion se rétrécit et le niveau de fermi se trouve dans la bande de conduction coté N et dans la bande de valence coté P ; cela va permettre aux électrons de traverser (tunneling) la barrière sans changer leur énergie [153,154]. Pour assurer un bon couplage électrique et optique entre sous-cellules, le matériau de la diode tunnel doit avoir un paramètre de maille proche de celui des sous cellules adjacentes et un gap supérieur ou égal au gap des sous-cellules supérieures pour permettre aux photons incidents de pénétrer dans la cellule inférieure. La valeur maximale de la densité de courant J_p qui circule dans cette jonction tunnel appelé courant de crête [155] doit être supérieure à la densité de courant de court circuit J_{cc} de la cellule et peut être calculée par l'équation suivante [156] :

$$J_p \propto \exp \frac{-E_g^3}{\sqrt{N_{eff}}} \quad (\text{III. 2})$$

avec E_g est l'énergie de la bande interdite du semiconducteur utilisé dans la jonction tunnel et N_{eff} est la densité effective du dopage donnée par :

$$N_{eff} = \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \quad (\text{III. 3})$$

III.5.4. Couche tampon (Buffer)

La couche tampon ou Buffer a pour rôle de limiter la propagation des dislocations dans la direction de croissance [157]. En effet, la relaxation de la contrainte de deux matériaux de paramètres de mailles différents se fait par la création des dislocations à l'interface de croissance ; avec l'introduction d'une couche tampon entre eux, les

dislocations vont être stoppées dans cette couche [158,159]. Une étude comparative montre que le désaccord entre un substrat de Si et une couche épitaxiale de GaN est plus adapté via une couche tampon (AlGaIn) de paramètre de maille graduel qu'avec une couche de paramètre de maille constant [160].

III.6. Modélisation de la cellule solaire base d'InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge

Dans cette partie, on va présenter les modèles mathématiques qui permettent la simulation du rendement de conversion de la structure InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge (figure III.9) en fonction des gaps des sous cellules dans le but de déterminer les concentrations optimales d'Indium et de l'azote qui offrent les meilleurs rendements.



Figure III.9. Cellule solaire InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge.

Dans un premier temps, on va déterminer les paramètres physiques de chaque sous cellule notamment le désaccord paramétrique entre les couches, l'épaisseur critique, le gap et le coefficient d'absorption afin de limiter les intervalles de variation des concentrations d'In et N. Dans un deuxième temps, on réalise des simulations des propriétés électriques qui permettent le calcul de la caractéristique $I(V)$, de la tension de circuit ouvert, du courant de court circuit ainsi que le rendement de conversion.

III.6.1. Contrainte et épaisseur critique

L'empilement de deux semiconducteurs III-V fortement désaccordés en maille entraîne des défauts à l'interface de contact ; lorsque l'épaisseur de la couche épitaxie (sous cellule) dépasse l'épaisseur critique, la déformation de la maille ne suffit pas à équilibrer l'énergie mécanique engendrée par la croissance (II.5.2) et le désaccord sera rattrapé par la création de liaisons pendantes qui jouent le rôle de centre de recombinaison efficace. De ce fait, la détermination de ces deux paramètres est nécessaire afin d'éviter l'apparition de pièges à la surface et dans les sous cellules. La figure III.10.a représente la variation de la contrainte entre les différentes sous cellules InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge en fonction de la concentration d'Indium et la Figure III.10.b illustre la variation de l'épaisseur critique de chaque couche en fonction de la concentration d'indium. Pour les deux simulations la concentration de l'azote dans l'alliage quaternaire InGaAsN à été fixée à 3%.

Pour la jonction InGaP/InGaAs (figure III.10.a), nous avons deux contraintes tension et compression ; si $x=49\%$ on a un accord de maille, si $x>49\%$ la contrainte est en compression et pour $x<49\%$ la contrainte est en tension avec un maximum égal à 3,60%. Pour la couche InGaAsN, nous avons un accord de maille à $x=9\%$, une partie compressive pour $x<9\%$ et une extensive pour $x>9\%$ avec un maximum égal à 6,10% pour $x=100\%$. Finalement, pour la jonction InGaAs/InGaAsN la contrainte est toujours en tension quelle que soit la concentration de l'Indium dans l'alliage ternaire InGaAs avec un maximum de déformation égal à 6.60%.

Pour la couche InGaP l'accord de maille est à $x=49\%$ et l'épaisseur tend vers l'infini (figure III.10.b) ; hors de cette valeur, l'épaisseur critique commence à décroître pour atteindre 63,79 Å à $x=100\%$. Si on fixe x à 20%, les épaisseurs des couches InGaAs et InGaAsN sont respectivement à 219 Å et 448 Å et pour la même valeur de x l'épaisseur de la couche InGaP est à 110 Å.

A partir de ces simulations, on peut déterminer les épaisseurs optimales de chaque couche et avoir des intervalles de concentrations d'indium qui permettent un faible désaccord de maille afin d'éviter l'apparition des dislocations à l'interface de contact et dans le volume des sous cellules.

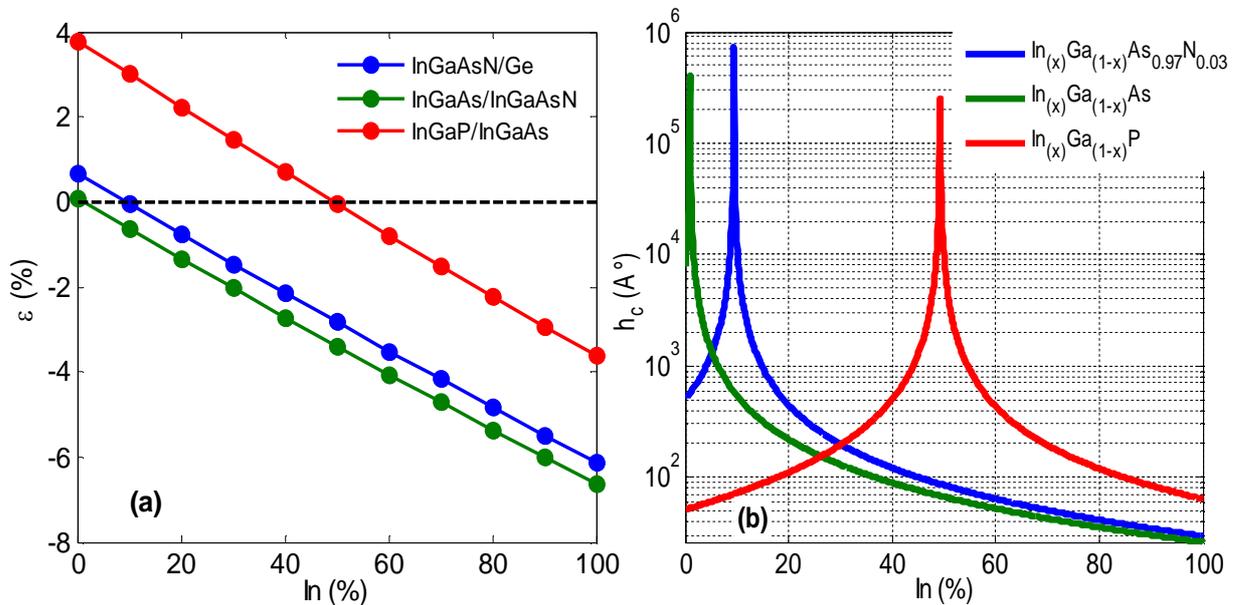


Figure III.10. (a) Variation de la contrainte des différentes couches en fonction de la concentration d'Indium avec 3 % d'azote dans l'alliage quaternaire $InGaAsN$ et (b) Variation de l'épaisseur critique H_c de chaque couche en fonction de la concentration d'Indium dans les alliages constituant la cellule.

III.6.2. Bandes Interdites

Dans une cellule à multijonctions, le choix des matériaux des couches avec un gap d'ordre décroissant du haut vers le bas de la cellule est nécessaire pour convertir le maximum de flux incident, mais cela est limité par la contrainte créée entre les sous cellules ; plus la contrainte est grande plus la densité d'états d'interface est importante [161]. Pour réduire la densité de ces défauts, on détermine les concentrations d'indium et d'azote qui donnent un gap décroissant avec un faible désaccord de maille entre les différentes sous cellules.

L'effet de l'incorporation de l'azote sur la structure de bande d' $InGaAsN$ a été expliqué par l'approche des bandes anticroisement (BAC) [162] ; il a été montré que l'interaction des états localisés des atomes de l'azote avec les états de $GaAs$ et de $InGaAs$ induit l'éclatement de la bande de conduction en deux sous bandes ; le calcul des énergies des sous bandes est déterminé par la loi suivante :

$$E_{\pm} = \frac{(E_N + E_M \pm \sqrt{(E_N - E_M)^2 + 4V_{MN}^2})}{2} \quad (\text{III. 4})$$

avec $E_N = 1.52 - 3.9y$ et E_M sont respectivement les niveaux des états localisés de N et les états du minimum de la bande de conduction. V_{MN} décrit l'interaction entre ces deux niveaux ($V_{MN} = C_{MN}\sqrt{y}$) avec y indiquant la concentration de l'azote dans l'alliage GaInAsN et $C_{MN} = 2.7$ [163, 164]. La figure III.11.a, illustre l'éclatement de la bande de conduction de GaAs avec plusieurs concentrations de l'azote ; plus la concentration d'azote est importante plus l'élargissement entre les deux sous bandes est grand ce qui induit une réduction de la bande interdite de GaAs.

Pour avoir une bonne répartition des bandes d'énergie sur le spectre solaire, on calcule l'évolution des gaps en fonction de l'indium afin de fixer leur concentration dans chaque alliage. L'introduction de l'indium (Figure III. 11.b) décroît le gap dans les trois alliages. Pour $x= 20\%$ $E_{g_{\text{InGaAsN}}} = 0.85 \text{ eV}$, $E_{g_{\text{InGaAs}}} = 1.1 \text{ eV}$ et $E_{g_{\text{InGaP}}} = 2.32 \text{ eV}$ avec une contrainte d'environ 2% pour le InGaAsN et $< 2\%$ pour InGaAs et InGaP. On peut réduire ces valeurs de gap mais la contrainte va augmenter. Si on prend $x=40\%$, le gap devient $E_{g_{\text{InGaAsN}}} = 0.66 \text{ eV}$, $E_{g_{\text{InGaAs}}} = 0.82 \text{ eV}$ et $E_{g_{\text{InGaP}}} = 2 \text{ eV}$ mais la contrainte au sein des couches InGaAsN et InGaAs dépasse les 2%.

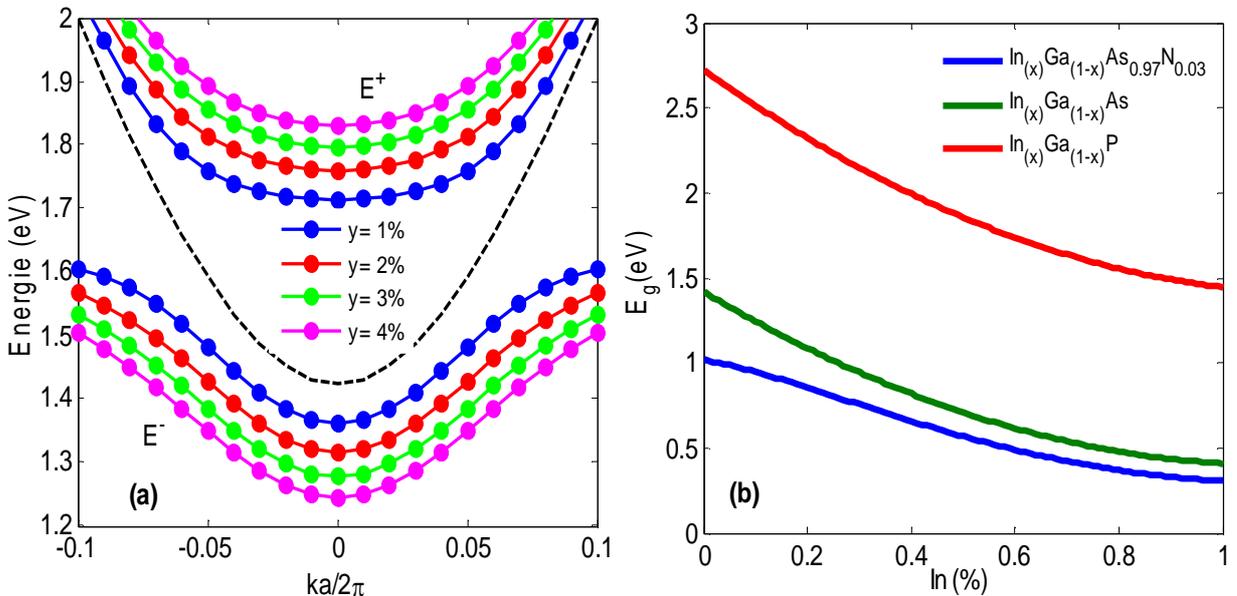


Figure III.11. Evolution (a) l'éclatement de la bande de conduction de GaAs en fonction de la concentration de l'azote (b) des bandes interdites des sous cellules en fonction de la concentration d'indium avec $y= 3\%$.

III.6.3. Coefficient d'absorption

Pour les cellules photovoltaïques, le coefficient d'absorption est un paramètre très important ; il détermine le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur de matériau semiconducteur en fonction de la longueur d'onde. L'absorption au sein d'un semiconducteur de longueur L est donnée par la relation suivante [165] :

$$I_{trn} = I_{inc} e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (III. 5)$$

I_{trn} : Intensité de la lumière transmise.

I_{inc} : Intensité de la lumière incidente.

$\alpha(\lambda)$: Coefficient d'absorption.

λ : Longueur d'onde.

Pour le calcul du coefficient d'absorption de chaque sous cellule on a adopté le modèle proposé par Wu et al [166-168]

$$\alpha(E) = \alpha_0 \frac{\sqrt{E - E_g^{cont}}}{E} \quad (III. 6)$$

α_0 : Le paramètre d'ajustement dépend du matériau semiconducteur.

E : Énergie de photon incident.

E_g^{cont} : Gap contraint des sous cellules.

La figure III.12.a, illustre la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et la concentration d'indium pour les différentes couches de la structure InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge. On note que chaque matériau absorbe une partie du spectre solaire et l'augmentation de la concentration d'indium entraîne un élargissement des intervalles d'absorption des alliages. Dans la figure III.12.b, on a tracé l'évolution du coefficient d'absorption total de la cellule qui est égal à la somme des coefficients $\alpha_{Total} = \alpha_{InGaP} + \alpha_{InGaAs} + \alpha_{InGaAsN} + \alpha_{Ge}$ en fonction de la longueur d'onde et la concentration d'indium. Si on fixe In à 10% et λ à 0.6 μm le coefficient d'absorption résultant est égal à $1.38 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ et si on varie la concentration d'indium de 10 à 40% on aura $\Delta\alpha_{total} = 0.71 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ soit un gain de 35.67% mais avec une contrainte d'environ 2.5% dans les sous cellules InGaAs et InGaAsN. Cette

simulation nous permet d'avoir une répartition optimale du coefficient d'absorption de chaque couche sur le spectre solaire par la variation de concentration dans ces alliages.

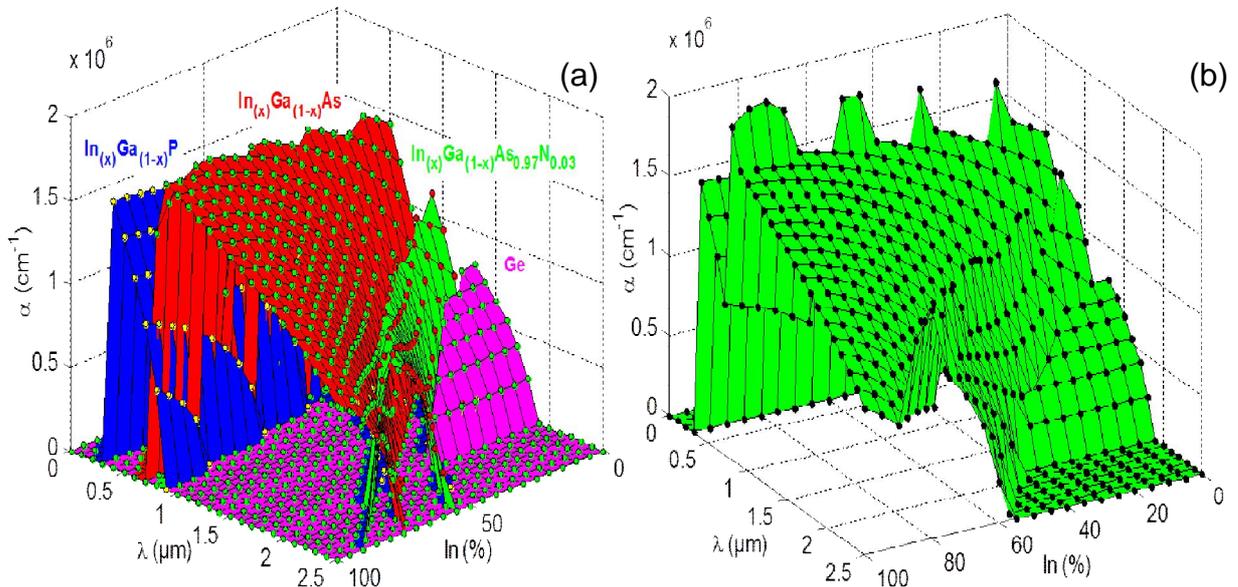


Figure III.12. Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde et la concentration de l'indium avec $y = 3\%$ (a) des différentes couches (b) coefficient d'absorption total de la cellule.

III.6.4. Caractéristique courant tension des jonctions tunnel

L'objectif de la jonction tunnel est d'équilibrer le courant qui circule entre les sous cellules. Pour cela, la diode tunnel doit être transparente aux longueurs d'onde exploitée par la cellule inférieure, le paramètre de maille doit être proche de celui des deux sous cellules adjacentes avec une faible résistance électrique [169]. La figure III.13, illustre la courbe de la caractéristique courant-tension d'une jonction tunnel idéale. A partir de cette courbe (verte) et suivant la valeur de la tension, on peut distinguer trois régions, région 1 est pour $0 < V < V_p$, région 2 est pour $V_p < V < V_v$ et région 3 est pour $V > V_v$. Dans la région 1, la résistance différentielle est positive d'où la densité de courant augmente avec la tension ; la résistance différentielle devient négative dans la deuxième région accompagnée d'une densité de courant diminuant avec l'augmentation de la tension de polarisation et dans la région 3, la résistance différentielle redevient positive et le courant augmente avec la tension.

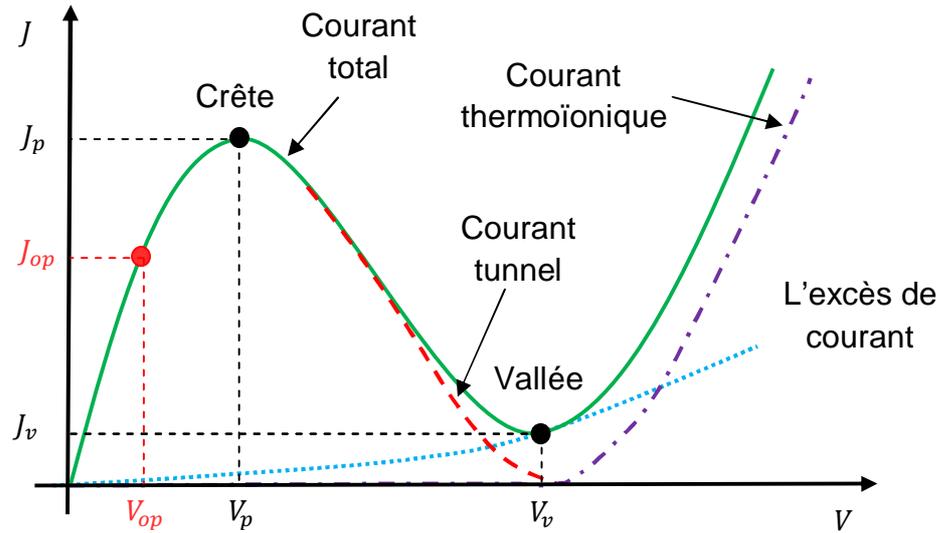


Figure III.13. Différentes composantes de Caractéristique courant-tension d'une diode tunnel Idéale.

On peut aussi décomposer la densité de courant total délivré par une jonction tunnel en trois parties (figure III.13) courant tunnel J_t , l'excès de courant J_x et le courant thermoïonique J_{th} . Le mécanisme de conduction par effet tunnel devient dominant pour une tension de polarisation variant entre 0 et V_v au delà de cet intervalle, la caractéristique de la diode tunnel est dominée par le courant d'excès et le courant thermoïonique [170]. Les trois composantes de la caractéristique courant-tension de la jonction tunnel sont données par les équations suivantes [170-172] :

$$J_t(V) = J_p e^{1 - \frac{V}{V_p}} \quad (III.7)$$

$$J_x(V) = J_v e^{C_2(V - V_v)} \quad (III.8)$$

$$J_{th}(V) = J_s \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (III.9)$$

d'où V la tension de polarisation, J_p Densité de courant de crête calculée par l'équation III.2, J_v densité de courant minimale délivrée par la jonction tunnel appelée courant de vallée, V_p et V_v sont respectivement les tensions de crête et de vallée correspondant aux courants de crête et de vallée et, le paramètre C_2 représente le préfacteur d'excès de courant.

| Homojonction | J_p (A/cm ²) | V_p (mV) | J_p/J_v | N_d (cm ⁻³) | N_a (cm ⁻³) | E_g (eV) |
|--|----------------------------|------------|-----------|---------------------------|---------------------------|------------|
| GaAs | 30 | 195 | 12/1 | $8 \cdot 10^{-18}$ | 10^{-19} | 1.42 |
| In _{0.1} Ga _{0.9} As | 25 | 110 | 14/1 | $8 \cdot 10^{-18}$ | 10^{-19} | 1.24 |
| In _{0.4} Ga _{0.6} P | 40 | 140 | 9/7 | $8 \cdot 10^{-18}$ | 10^{-19} | 1.99 |

Tableau III.1. Paramètres utilisés dans la simulation des différentes jonctions tunnel.

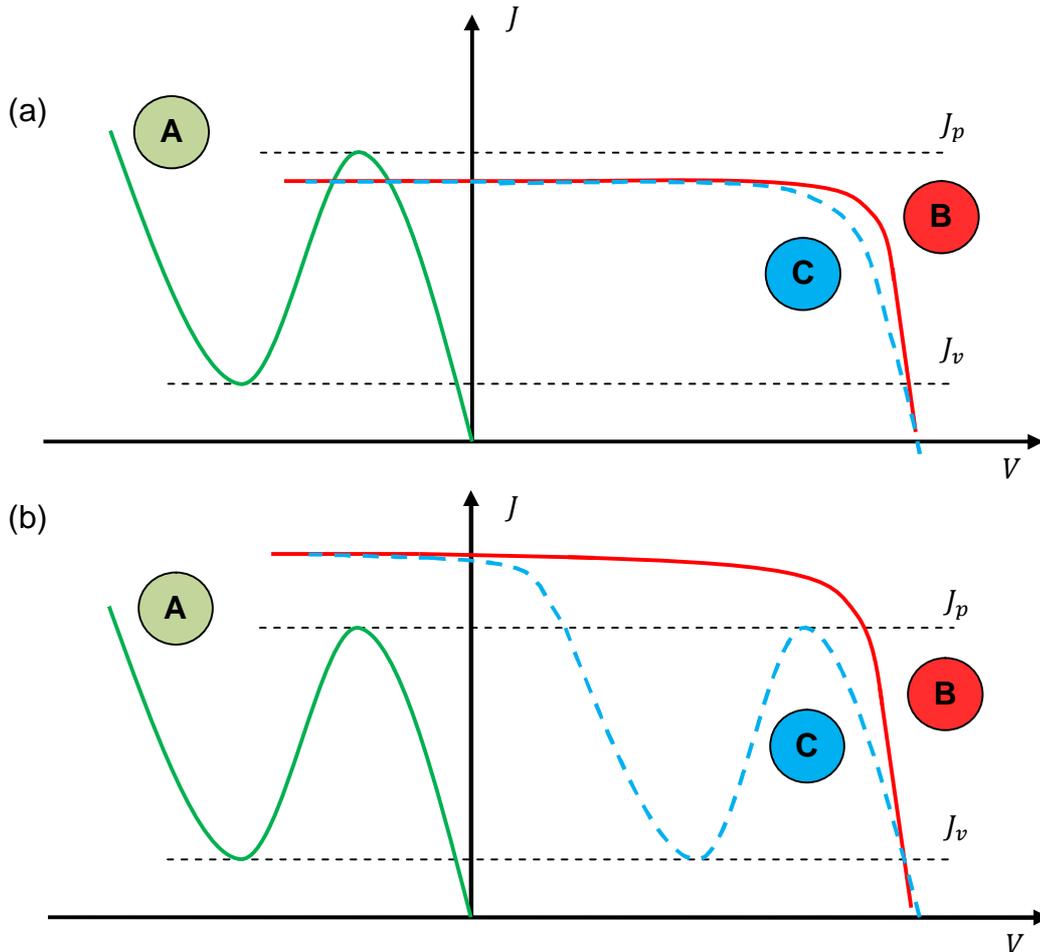


Figure III.14. Effet de la jonction tunnel sur la caractéristique I-V de la cellule à multijonction (a) cas $J_{cc} < J_p$, (b) cas $J_{cc} > J_p$.

Dans une jonction tunnel, la grande différence entre la densité de courant et la tension de polarisation entraîne un effet néfaste lorsqu'elle est connectée en série dans une cellule à multijonctions [173]. La figure III.14, représente l'effet de la jonction tunnel sur la caractéristique courant-tension d'une cellule à multijonction dans ces deux cas (courbe C). Si la densité de courant de court-circuit J_{cc} de la cellule à multijonction (représenté par la courbe B) est inférieure à la densité de

courant de crête J_p de la jonction tunnel (courbe A), le mécanisme de conduction par effet tunnel devient dominant et la résistance ohmique de la jonction tunnel dans ce point de fonctionnement est très faible ce qui peut induire une légère chute de courant dans la caractéristique I-V de la cellule. Dans le cas contraire où la densité de courant J_{cc} dépasse la densité de courant J_p , la caractéristique I-V de la jonction tunnel est dominée par les trois mécanismes de conduction (Tunnel, courant d'excès et courant de diffusion) et une chute de courant considérable apparaît dans la caractéristique de la cellule à multijonction.

La figure III.15, illustre la variation de la caractéristique courant-tension des jonctions tunnel InGaP/InGaP et InGaAs/InGaAs employées dans notre structure ainsi que celle de GaAs. Les paramètres utilisés dans la simulation à savoir : le dopage des différentes jonctions, l'énergie de la bande interdite, les courants et les tensions crêtes figurent dans le tableau III.1.

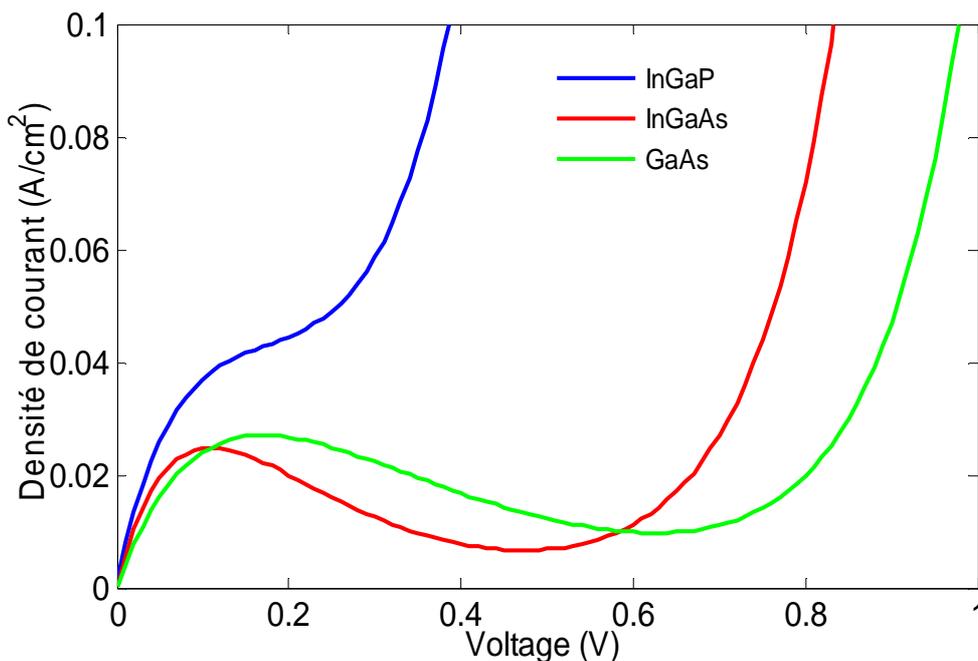


Figure III.15. Caractéristique des jonctions tunnel InGaP/InGaP, InGaAs/InGaAs et GaAs.

III.6.5. Caractéristique courant tension de la cellule

Sous illumination, les photons incidents sont absorbés par le matériau pour créer des paires électron/trou dans les différentes régions des jonctions PN de la cellule. Dans la zone de charge d'espace générée par la jonction PN, les paires électron/trou créées par les photons incidents, sont dissociées et propulsées par le champ

électrique comme suit : les électrons dans la région N (émetteur) et les trous dans la région P (base). Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération. Dans l'émetteur et la base, les photoporteurs minoritaires diffusent ; ceux qui atteignent la zone de charge d'espace avant qu'ils ne soient recombinés vont être injectés par le champ électrique dans les régions où ils deviendront majoritaires. Ces porteurs initialement minoritaires contribuent à la création d'un photocourant de diffusion.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant I_{ph} proportionnel à l'intensité de la lumière. Le courant délivré par la cellule photovoltaïque sous illumination est décrit par [174] :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (III. 10)$$

I_{obs} : Courant d'obscurité.

I_{ph} : Courant photogénéré donné par la relation suivante :

$$I_{ph} = Aq \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} F(\lambda) \cdot EQE(\lambda) d\lambda \quad (III. 11)$$

d'où A surface de la cellule, q Charge élémentaire, $F(\lambda)$ spectre solaire et $EQE(\lambda)$ efficacité quantique externe donnée par [175] :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{emetter}(\lambda) + J_{base}(\lambda) + J_{ZCE}(\lambda)}{qF(\lambda)} \quad (III. 12)$$

$J_{emetter}(\lambda)$: Photocourant généré par l'émetteur.

$J_{base}(\lambda)$: Photocourant généré par la base.

$J_{ZCE}(\lambda)$: Photocourant généré par la zone de charge d'espace.

Ces trois photocourants sont donnés par les relations suivantes [175-177] :

$$J_{emetteur}(\lambda) = \left(\frac{qF(\lambda)(1 - R(\lambda))\alpha(\lambda)L_p}{(\alpha(\lambda)L_p)^2 - 1} \right) \times \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha(\lambda)L_p \right) - e^{\alpha(\lambda)X_j} \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\left(\frac{X_j}{L_p}\right) + \sinh\left(\frac{X_j}{L_p}\right) \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\left(\frac{X_j}{L_p}\right) + \sinh\left(\frac{X_j}{L_p}\right)} - \alpha(\lambda)L_p e^{-\alpha(\lambda)X_j} \right] \quad (III. 13)$$

$$J_{base}(\lambda) = \left[\alpha(\lambda)L_n \times \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \left(\cosh\left(\frac{H^*}{L_n}\right) - e^{-\alpha(\lambda)H^*} \right) + \sinh\left(\frac{H^*}{L_n}\right) + \alpha(\lambda)L_n e^{-\alpha(\lambda)H^*}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{H^*}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{H^*}{L_n}\right)} \right] \times \left(\frac{qF(\lambda)(1 - R(\lambda))\alpha(\lambda)L_n}{(\alpha(\lambda)L_n)^2 - 1} \right) \times e^{-\alpha(\lambda)(X_j - w_{dep})} \quad (III. 14)$$

$$J_{ZCE}(\lambda) = qF(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)X_j}(1 - e^{-\alpha(\lambda)w_{dep}}) \quad (III. 15)$$

$R(\lambda)$: Coefficient de réflexion.

$\alpha(\lambda)$: Coefficient d'absorption de la sous cellule.

L_n : Longueur de diffusion d'électrons.

L_p : Longueur de diffusion des trous.

D_n : Constante de diffusion d'électrons.

D_p : Constante de diffusion des trous.

S_n : Vitesse de recombinaison en surface des électrons.

S_p : Vitesse de recombinaison en surface des trous.

X_j : Largeur de l'émetteur.

w_{dep} : Largeur de la zone de déplétion.

H^* : Largeur de la base.

La figure III.16, représente la variation de l'efficacité quantique externe de la structure InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge en fonction de la variation de la longueur d'onde. Chaque sous cellule absorbe et convertit une partie du spectre solaire ; la somme de conversion des différentes couches couvre un intervalle du spectre solaire de 0.330 à 1.86 μm avec des amplitudes de 90% pour le InGaP et 76% pour le Ge.

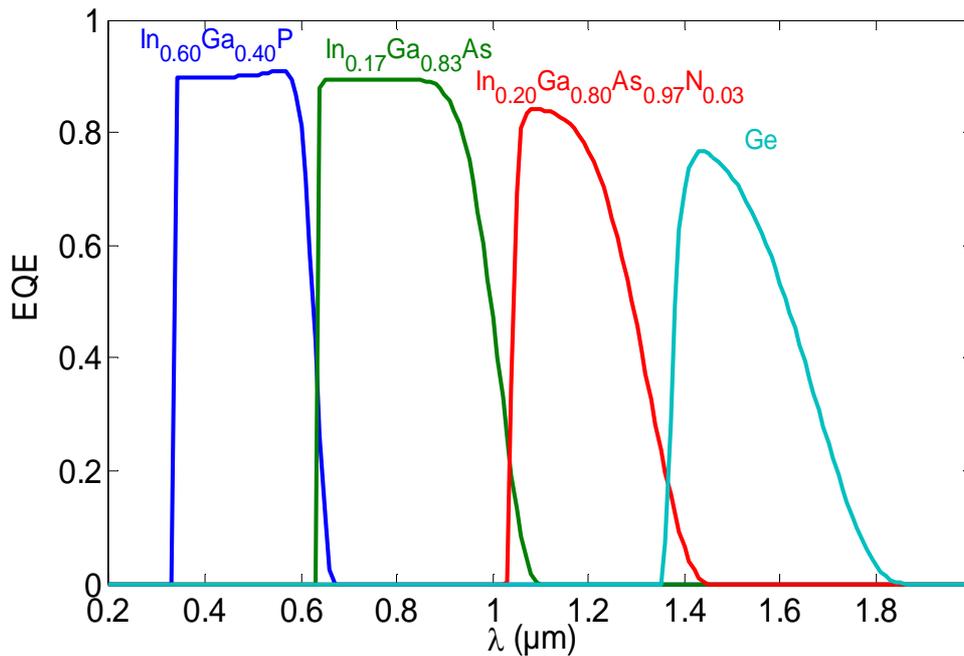


Figure III.16. Évolution de l'efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde pour chaque sous cellule.

On a étudié la caractéristique courant-tension de chaque couche de la cellule à multijonction $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.97}\text{N}_{0.03}/\text{Ge}$ afin de déterminer la caractéristique I-V totale de la cellule. La figure III.17.a, illustre la variation des densités de courant des sous cellules en fonction de la tension de polarisation. La densité de courant minimale J_{cc} obtenue par cette structure est égale à 14.84 mA/cm^2 , ce qui est inférieur aux densités de courant de crête des différentes jonctions tunnel employées dans cette structure (figure III.15). La tension totale du circuit ouvert est déterminée par la somme des tensions V_{co} des sous cellules [178] ; $V_{co} = V_{co\text{InGaP}} + V_{co\text{InGaAs}} + V_{co\text{InGaAsN}} + V_{co\text{Ge}}$ soit : 3.65 Volts. Aussi, on a comparé notre structure avec les résultats obtenus par d'autres auteurs qui ont travaillé sur des structures à double jonctions InGaP/GaAs [179] et triple jonctions InGaP/InGaAs/Ge [180]. On remarque que les densités du courant de court-circuit J_{cc} des trois structures sont très proches ; la densité de courant de la structure à double jonctions InGaP/GaAs est égale à 12 mA/cm^2 , celle de la structure à triple jonctions est égale à 16.6 mA/cm^2 et pour notre structure $J_{cc}=14.84 \text{ mA/cm}^2$; donc des faibles différences de $+2.84 \text{ mA/cm}^2$ par rapport à la structure InGaP/GaAs et -1.58 mA/cm^2 par rapport à la triple jonction InGaP/InGaAs/Ge. Il est à noter que la

tension de circuit ouvert V_{co-3} de notre structure est nettement supérieure aux tensions V_{co-1} et V_{co-2} des autres structures. Pour la double jonctions $V_{co-1} = 2.5$ Volts, V_{co-2} de la structure à triple jonctions est égale à 3.051 Volts et pour notre cellule $V_{co-3} = 3.65$ Volts. On peut noter que $V_{co-3} = 1.46 V_{co-1}$ et $V_{co-3} = 1.196 V_{co-2}$.

La figure III.17.b, illustre l'évolution de la densité de puissance des sous cellules et la cellule totale en fonction de la tension de polarisation. La densité de puissance maximale délivrée par la cellule à multijonctions est égale à 52 mW/cm^2 pour une tension de polarisation $V = 3.53$ Volts ; on peut augmenter la valeur maximale de cette puissance délivrée par la cellule en variant les concentrations de l'indium et l'azote dans les alliages des sous cellules. Les densités de puissance délivrées par les deux structures à double jonctions et à triple jonctions sont égales respectivement à 26.56 et 42.43 mW/cm^2 . Si on compare ces puissances avec la densité de puissance maximale délivrée par notre structure, on peut noter que $P_{max-3} = 1.22 P_{max-2}$ et $P_{max-3} = 1.96 P_{max-1}$ avec P_{max-1} , P_{max-2} et P_{max-3} sont respectivement les densités de puissance maximales délivrées par les structures double jonctions, triple jonctions et notre structure.

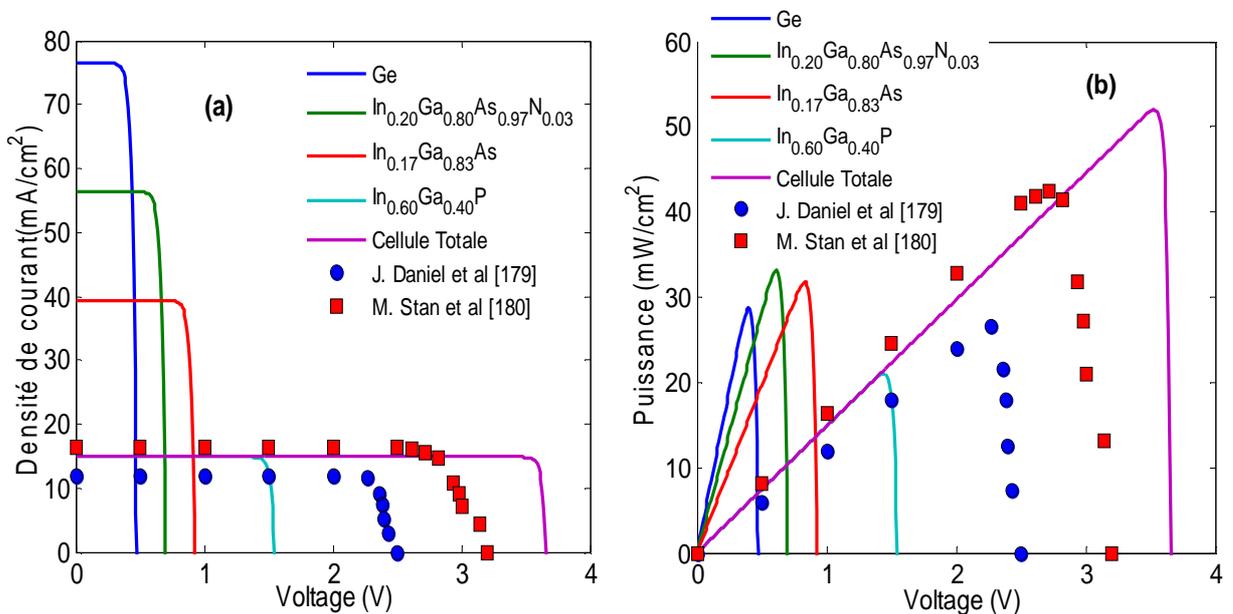


Figure III.17. (a) Caractéristiques I-V (b) densité de puissance des sous cellules et la cellule totale $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.97}\text{N}_{0.03}/\text{Ge}$.

III.6.6. Rendement de conversion

Dans cette partie, on a tracé l'évolution du rendement de conversion de la structure InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge en fonction des gaps des deux cellules supérieures. La figure III. 18 représente l'évolution du rendement de conversion de la cellule à multijonction en fonction des bandes interdites d'InGaP et InGaAs. Dans cette simulation la concentration de l'indium et de l'azote dans l'alliage InGaAsN ont été fixées respectivement à 30 et 3% ce qui donne un gap égal à 0.80 eV. Avec la variation des gaps d'InGaP et d'InGaAs, le rendement de conversion dépasse les 40%. Pour la structure $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.97}\text{N}_{0.03}/\text{Ge}$ le rendement de conversion est égal à 39.48 % ; pour maximiser le rendement de cette cellule à multijonction, il suffit de varier les concentrations In et N dans les différents alliages. Pour $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{P}/\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.30}\text{As}_{0.90}\text{N}_{0.03}/\text{Ge}$ le rendement dépasse les 45% mais avec une contrainte supérieure à 2%.

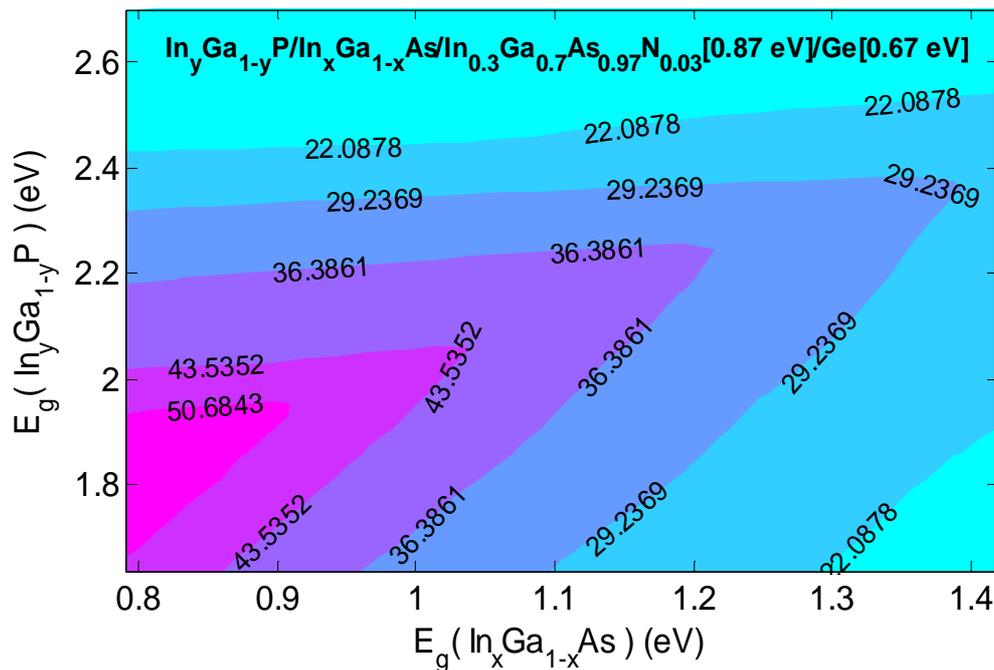


Figure III.18. Variation du rendement de conversion en fonction des gaps des deux sous cellules supérieures avec (In, N)=(30,3)% dans l'alliage InGaAsN.

II.7. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les différents concepts des cellules multijonction à base des semiconducteurs III-V, en portant notre choix sur la cellule monolithique qui se distingue par des faibles pertes technologiques contrairement aux autres concepts. Puis nous avons défini les constituants de base d'une cellule monolithique et opté pour une méthode de choix des matériaux de substrat et de sous cellules afin d'aboutir à un gap décroissant avec une faible contrainte.

Dans la deuxième partie, on a adopté des modèles mathématiques pour simuler les propriétés optiques et électriques de la cellule InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge en fonction des concentrations d'indium et de l'azote dans les différents alliages et ce, afin d'optimiser le rendement de conversion.

Les résultats de simulation de l'épaisseur critique et de la contrainte créée entre les différentes sous cellules, a permis de limiter les intervalles de variation d'In et N, pour chaque couche ; de 22 à 77% pour le $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{P}$, de 0 à 30% pour le $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ et de 0 à 38% pour l'indium et 0 à 3.5% pour l'azote dans l'alliage InGaAsN. L'efficacité quantique montre que la cellule couvre une large gamme du spectre solaire ; la structure $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As} / \text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.97}\text{N}_{0.03} / \text{Ge}$ convertit les photons incidents entre 0.35 et 1.8 μm soit une gamme d'absorption égale à 1.45 μm .

La caractéristique courant tension obtenue a été comparée avec les travaux des structures à double jonctions InGaP/GaAs et triple jonctions InGaP/InGaAs/Ge. Dans les trois cellules, les densités de court circuit sont très proches ; la tension de circuit ouvert de la cellule étudiée est supérieure aux autres tensions (double et triple jonctions) à cause du nombre élevé des sous cellules ce qui donne une puissance plus importante. Des différentes jonctions tunnel employées dans la structure étudiée, il en résulte des densités de courant-crête nettement supérieures aux différentes densités délivrées par les sous cellules.

Le rendement maximal obtenu par la structure $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{P}/\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.30}\text{As}_{0.90}\text{N}_{0.03}/\text{Ge}$, objet de notre étude est égal à 45%. Il peut être augmenté par l'ajout de sous cellules et l'utilisation des concentrateurs.

L'utilisation des concentrateurs augmente la densité de courant délivrée par la cellule mais cette augmentation de courant nécessite des jonctions tunnel de haute densité de courant-crête. Elle augmente, en revanche, la température de la cellule ce qui impose l'intégration d'un dispositif de refroidissement.

Dans le chapitre suivant, on va présenter les différentes approches qui permettent la fabrication des nanofils ainsi que le procédé et les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation des paquets de nanofils de différents diamètres sur un substrat SOI qui seront caractérisés par la suite.

CHAPITRE 4:

Technologies et méthodes de réalisation et caractérisation des nanofils

IV.1. Introduction

Les nanotechnologies et la nanoscience constituent certainement le domaine de recherche ayant connu le plus grand essor au cours des dix dernières années [181]. Parmi les nanostructures existantes, les nanofils offrent des perspectives très prometteuses dans la conception des nouveaux composants électroniques comme les transistors à effet de champ, les cellules mémoires et les cellules solaires.

La fabrication des nanofils repose sur deux approches Bottom-Top et Top- Down ; dans la première, les nanofils sont cultivés par croissance catalysée par un métal alors que dans la deuxième, ils sont fabriqués par gravure directe sur un substrat.

Nous débuterons ce chapitre par la présentation des différentes techniques existantes dans ces deux approches et on va montrer l'intérêt des nanofils pour la conversion photovoltaïque.

Dans un deuxième temps, nous décrirons les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans la fabrication et la caractérisation ainsi que le procédé adopté pour la réalisation de nos paquets de nanofils. Un modèle mathématique nous a permis de simuler la caractéristique courant-tension afin de comparer les résultats théoriques et pratiques.

IV.2. Différentes méthodes de réalisation des nanofils

On peut distinguer deux approches pour la fabrication des nanofils. L'approche top-down consiste à prendre un substrat et le tailler pour avoir des nano-objets : c'est la voie descendante. L'approche Bottom-up admet l'auto-assemblage des atomes par une synthèse chimique afin d'obtenir des objets à l'échelle nanométrique : c'est la voie ascendante.

IV.2.1. Bottom-top

Dans cette approche, les nanofils sont directement créés sur un substrat par croissance catalysée par un métal. Le dépôt chimique en phase vapeur VCD par mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) est le plus utilisé dans la fabrication des nanofils, il permet la synthèse de nanofils de semiconducteurs de qualité remarquable [182]. Cette technique comprend trois étapes :

- Le dépôt d'un catalyseur métallique sur un substrat.
- Des éléments constitutifs du semiconducteur sous forme gazeuse sont envoyés dans un réacteur chauffé et sous l'action de la température, le gaz se décompose au niveau de la goutte pour former un alliage semiconducteur-métal.
- L'apport continu des éléments du semiconducteur induit une saturation de la goutte et conduit à la nucléation du matériau semiconducteur sous forme solide à l'interface liquide/substrat (goutte/substrat). La formation du nanofil continu avec l'injection du gaz réactif et la goutte reste au-dessus du nanofil.

La figure IV.1 schématise le mécanisme de croissance de nanofils en silicium par CVD avec un mode VLS ; le catalyseur est une particule d'or et le gaz réactif utilisé est le silane (SiH_4). Le diamètre des nanofils est fixé par la taille du catalyseur et leur longueur dépendra du temps de la réaction [183].

Une deuxième méthode de synthèse de nanofils consiste à apporter le semiconducteur de façon atomique lors de l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) [184]. Dans cette technique, les atomes projetés sur l'ensemble de substrat et leur diffusion sur la surface de l'échantillon jusqu'au catalyseur permet la saturation. Cette technique EJM reste coûteuse car elle nécessite une technologie ultravide [185].

Le catalyseur métallique est une couche déposée sur le substrat puis recuite pour former des gouttelettes. Cela délivre une grande densité de nanofils verticaux de diamètres différents ; la technique qui permet d'avoir des nanofils identiques et organisés consiste à effectuer des trous de même taille par gravure de substrat, à déposer la couche métallique et à recuire cette dernière pour obtenir des gouttelettes de même taille. Cette technique permet un meilleur contrôle des diamètres et de la répartition des nanofils sur le substrat [186].

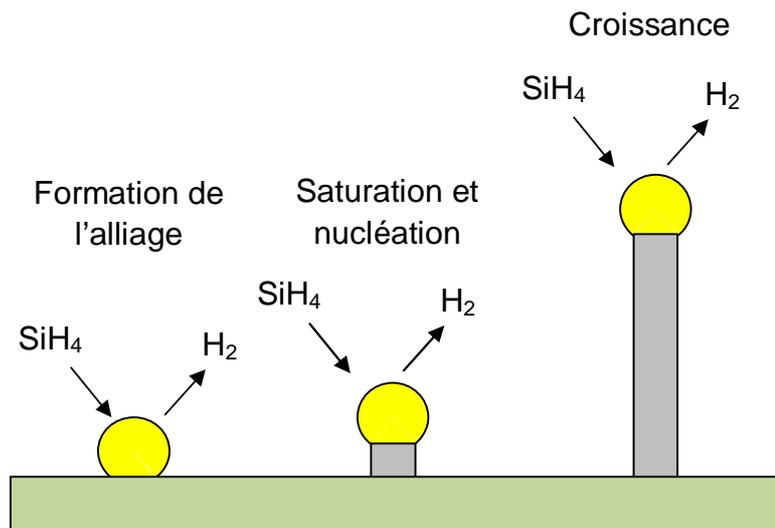


Figure IV.1. Schéma du mécanisme de croissance de nanofils de silicium par CVD avec un mode VLS.

La technique VLS nous permet aussi de réaliser des hétérostructures par le changement de gaz réactif au cours de la synthèse de nanofils. Des hétérojonctions radiales peuvent être obtenues si la dissociation des gaz réactifs est favorisée sur la surface du nanofil (figure IV.2 (a)) et avec répétition de processus (gaz réactif 1 puis gaz réactif 2 etc....) on peut obtenir des multicouches radiales (figure IV.2 (b)). Il est également possible de concevoir des hétérojonctions axiales si le gaz réactif est incorporé préférentiellement au niveau du catalyseur (figure IV.2 (c, d)). Dans cette dernière, les différents gaz réactifs réagissent avec le même catalyseur et garantissent la continuité de la croissance des nanofils. Donc, il faut trouver un métal (catalyseur) adapté pour assurer la croissance des différents semiconducteurs sous les mêmes conditions (température, pression, etc....). Des travaux de recherche ont montré que des particules d'or comme catalyseur réagissent parfaitement avec la majorité des semiconducteurs des groupes III-V et IV-IV [187- 189].

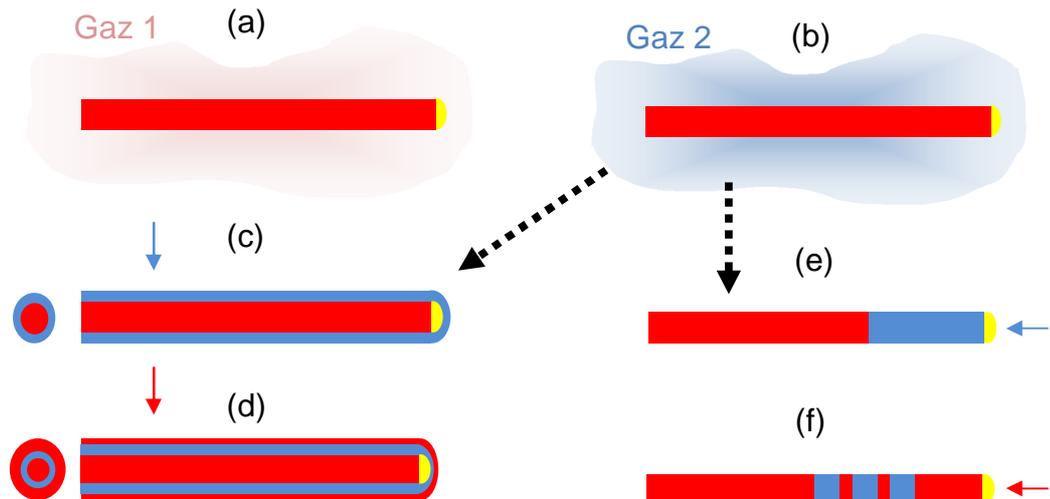


Figure IV.2. Synthèse d'hétérostructure au sein d'un nanofil, (a) croissance 1D du nanofil, (b) changement de gaz qui permet soit une hétérojonction radiale (c, d) si la dissociation de gaz réactif est favorisée sur la surface du nanofil, soit une hétérojonction axiale (e, f) si le gaz réactif est incorporé préférentiellement au niveau du catalyseur.

IV.2.2. Top-down

Dans l'approche top-down, la fabrication des nanofils se fait par lithographie puis gravure ou métallisation. Cependant, la lithographie optique est limitée par le critère de Rayleigh qui explique le fait qu'il n'est pas possible de fabriquer des objets plus petits que la longueur d'onde utilisée dans la lithographie [190]. A cet effet, d'autres outils ont été mis en œuvre pour la fabrication des nanofils notamment la lithographie électronique, la lithographie par microscope à champ proche, la nanoimprint...etc.

a- Lithographie optique

Le principe de réalisation des nanofils par la lithographie optique ou la photolithographie repose sur l'utilisation d'une résine photosensible déposée sur le substrat. Une première étape consiste à exposer la résine à la lumière à travers un masque sur lequel sont dessinés les nanofils. Il existe deux types de résine : positive et négative. Dans le cas d'une résine positive, les zones exposées aux rayons deviennent solubles dans un solvant de révélation. Par contre, dans le cas d'une résine négative, le rayonnement attribue une teneur particulière au solvant. Une deuxième étape de gravure plasma ou chimique permet de creuser le

semiconducteur qui n'est plus protégé par la résine et de transférer les motifs obtenus sur la résine aux échantillons (figure IV .3).

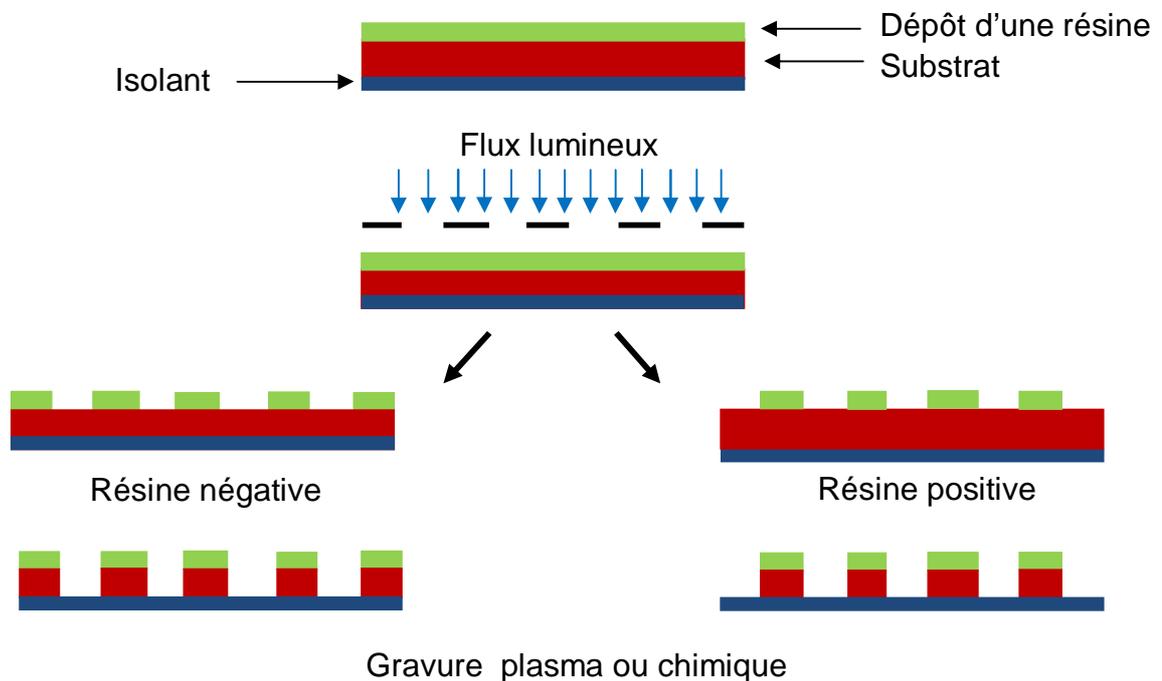


Figure IV.3. Schéma de principe de réalisation des nanofils par lithographie optique.

b- Lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique de lithographie sans masque qui fonctionne avec un faisceau d'électrons. Les motifs sont directement dessinés à l'aide de ce faisceau qui balaie le film de résine déposé sur le substrat [191]. Pour une résine positive, la région insolée par le faisceau d'électrons sera polymérisée, ce qui aura pour effet de rendre cette région plus dense [189,190]. De ce fait, lors de l'étape suivante qui consiste à révéler la résine en plongeant l'échantillon dans un développeur, les régions insolées étant plus denses vont rester sur le substrat alors que les autres régions vont être dissoutes par le développeur. Une étape de gravure plasma ou chimique permet de creuser le semiconducteur qui n'est plus protégé par la résine et de transférer les motifs obtenus sur la résine aux échantillons (figure IV.4). Dans ce type de lithographie, l'insolation de la résine par le faisceau d'électrons rend cette technique lente à rendement faible et coûteuse car elle nécessite un travail sous ultraviolet. Par ailleurs, elle nous permet d'obtenir des motifs de très grande résolution égaux au diamètre du faisceau électronique (quelques nanomètres) et une très grande flexibilité par rapport à la géométrie des objets.

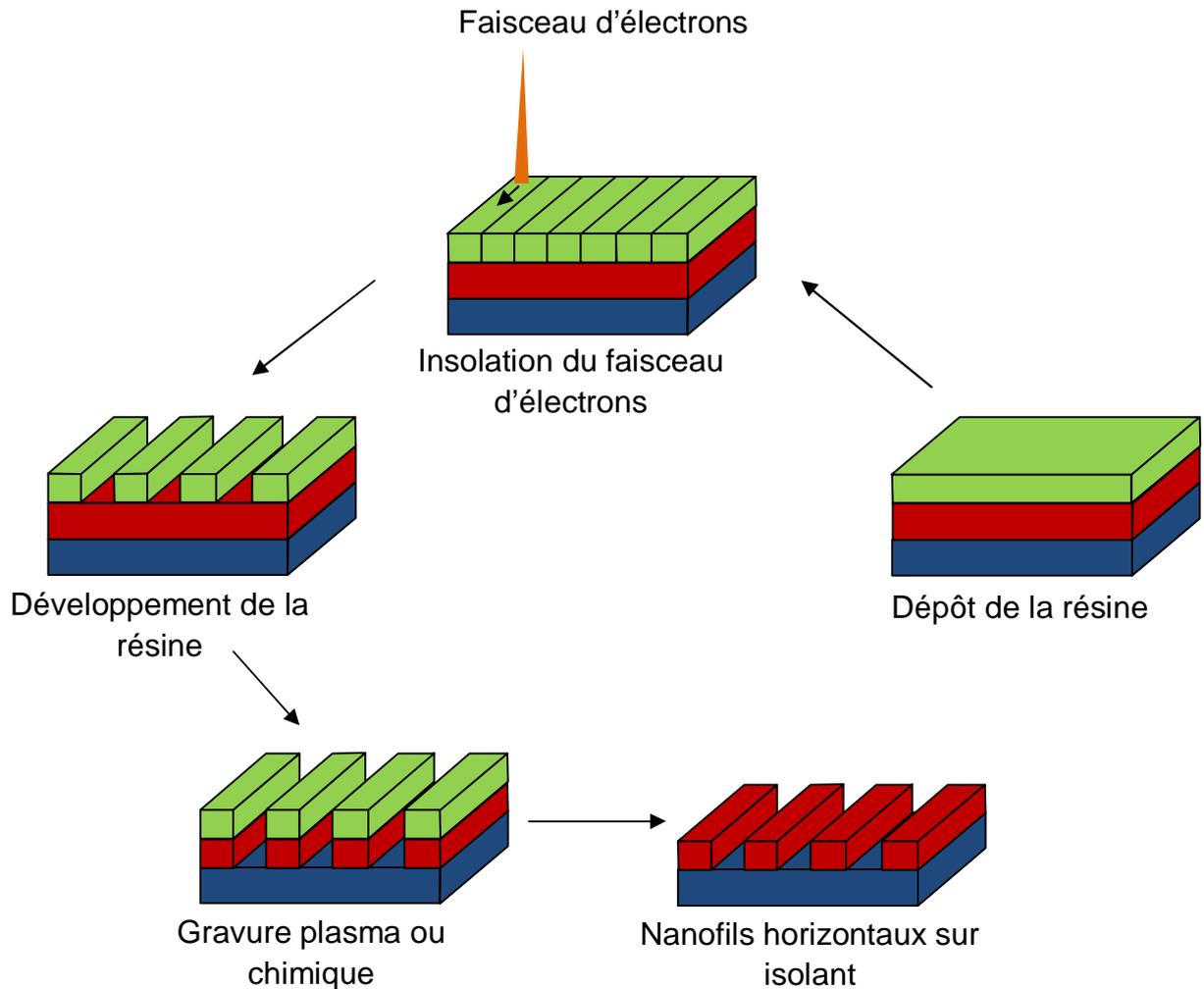


Figure IV.4. Les différentes étapes de fabrication des nanofils par lithographie électronique.

c- Lithographie par microscopie à champ proche

L'apparition de la microscopie à champ proche avec le microscope à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscope, STM) en 1982 [190,192] et avec le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope, AFM, (section IV.4.3)) en 1986 [190,193] a permis l'observation de la surface d'échantillon à l'échelle atomique ainsi que la fabrication des nano-objets [194,195]. Le STM est constitué d'une pointe métallique fixée sur un tripode piézo-électrique permettant le déplacement de celle-ci dans les trois axes (x , y , z) d'une façon précise. Une boucle de contre-réaction permet de garder un courant constant entre la pointe et la surface de l'échantillon, ce qui donne une image de la topographie de la surface. Le principe de fonctionnement de l'AFM est expliqué en détail dans la section IV.4.3 ; Ainsi, ces microscopes permettent la

manipulation des nano-objets et induisent un changement des propriétés des matériaux balayés par la pointe.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel importante entre la pointe et la surface de silicium, les molécules d'eau présentes en surface vont s'ioniser en ions O^- et OH^- et vont diffuser à l'intérieur du silicium pour former l'oxyde de silicium SiO_2 (figure IV.5) [196] et le balayage de la surface de l'échantillon engendre la formation des fils de largeur de l'ordre de quelques nanomètres. Une gravure sélective transfère les motifs au substrat et une fois les fils gravés, un amincissement de ces derniers peut être obtenu par des cycles d'oxydation-désoxydation. La réalisation des nanofils par cette méthode est moins coûteuse que celle de la lithographie électronique car elle n'exige pas un travail sous ultravide, mais par ailleurs le balayage de la surface par pointe rend cette technique lente et à rendement faible.

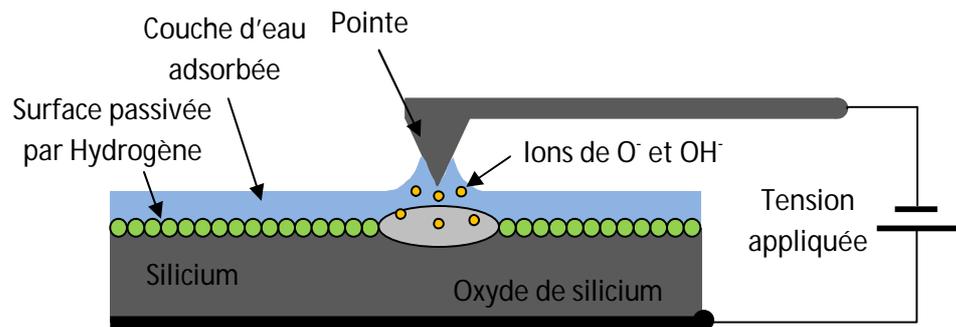


Figure IV.5. Schéma de principe du mécanisme d'oxydation de silicium

d- nanoimprint

Les procédés de fabrication de nanofils par lithographie électrique et par champ proche n'ont pas encore été adoptés par l'industrie à cause de leur coût élevé par rapport à la lithographie optique et leur faible rendement dû au temps d'écriture important [197]. Le nanoimprint consiste à fabriquer des nanostructures de façon plus rapide. Cette technique se résume à comprimer une résine déposée sur la surface de l'échantillon par un tampon où le négatif de nanofils est déjà dessiné. Ce tampon est fabriqué par des techniques de nano-fabrications conventionnelles comme la lithographie électrique, lithographie à champs proche et la gravure par faisceau d'ions focalisé (Focused Ion Beam, FIB) (IV.4.1). Une fois la résine est chauffée au-delà de son point de transition vitreuse, le tampon est pressé sur celle-ci puis il est retiré. Après refroidissement de l'ensemble, le dessin du tampon se

retrouve ainsi sur la résine. Une étape de gravure RIE (reactive ion etching) ou par évaporation métallique permet de creuser et de transférer les motifs obtenus sur la résine aux échantillons (figure IV.6).

Comme avantage, cette technique est extrêmement rapide. En revanche, des défauts peuvent être introduits au démoulage du fait du contact entre le tampon et la résine. Ainsi, il y a des zones où le tampon ne peut pas atteindre l'interface semiconducteur-résine, laissant une couche résiduelle de résine [198] dont l'épaisseur dépend des conditions de pressage, de la quantité de résine déposée et des reliefs du tampon et substrat...etc., empêchant le transfert des motifs obtenus de la résine au substrat. L'élimination de cette couche résiduelle s'effectue par gravure RIE [199].

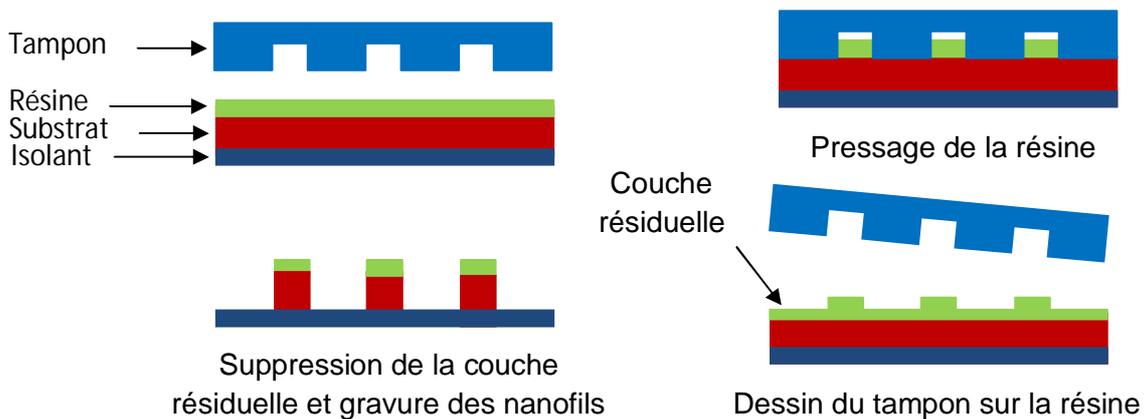


Figure IV.6. Schéma de principe du mécanisme de fabrication de nanofils par nanoimprint.

IV.3. Intérêt des nanofils pour le photovoltaïque

IV.3.1. Augmenter l'absorption optique

Dans un réseau de nanofils, lorsque les diamètres des nanofils ou la distance entre eux devient comparable (même échelle de mesure) à la longueur d'onde de la lumière incidente, les phénomènes comme la réfraction, la diffusion multiple, la diffraction et la réflexion multiple apparaissent et augmentent l'absorption optique.

Les réflexions multiples sur la surface des nanofils augmentent le chemin optique parcouru par la lumière, ce qui augmente la probabilité d'être absorbée par un nanofil. Aussi, la lumière qui passe entre les nanofils peut être diffusée par des

éléments diffusants introduits de façon intentionnelle dans le réseau de nanofils. Une absorption d'un réseau de micro-nanofils proche de 100%, par l'ajout de particules diffusantes positionnées entre les micro-fils a été démontrée [200].

Des résultats de simulation montrent que le rendement optique d'un réseau de nanofils est supérieur à celui d'une couche mince de même épaisseur [201, 202] ; une quantité de semiconducteurs utilisée nettement inférieure à celle d'une couche mince permet de réduire le coût de fabrication de telles structures.

IV.3.2. Augmenter la collecte des porteurs de charge

Dans une jonction plane, seuls les porteurs de charge générés à une distance inférieure à la longueur de diffusion de charge L_n de la jonction vont être collectés. Dans le cas de nanofil radial, les porteurs de charge sont générés sur toute la longueur du nanofil et doivent diffuser jusqu'à la jonction située sur les côtés du nanofil soit une distance d'environ égale au rayon du nanofil (figure IV.7).

Dans le cas où L_n est inférieure au rayon du nanofil, tous les porteurs ne seront pas collectés ce qui résulte un courant de court-circuit faible. Dans le cas contraire, tous les porteurs de charge sont collectés. Cependant, plus le rayon du nanofil diminue, plus la surface de la jonction augmente, et donc le courant de saturation I_s augmente, ce qui induit un abaissement de la tension du circuit-ouvert V_{CO} (équation I.3). On peut réécrire l'équation I.3 par :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{S_{ec} J_{ec}}{S_{jonc} J_s} \right) \quad (IV.1)$$

avec S_{ec} surface éclairé, J_{ec} la densité de courant photogénéré, S_{jonc} la surface de la jonction et J_s densité de courant de saturation.

Ainsi, plus la surface de la jonction augmente, plus la tension V_{CO} diminue. Donc un compromis entre le rayon du nanofil et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires doit être retenu ; pour une longueur de diffusion des porteurs donnés, on choisira le rayon du nanofil de même ordre de grandeur pour maximiser la collecte des porteurs tout en réduisant l'effet du courant de saturation. Des simulations prédisent que L_n doit être supérieure au rayon du nanofils pour que V_{CO} ne soit pas trop bas [203] ; une autre étude a démontré que la seule valeur de L_n n'est pas

suffisante pour prédire les performances d'une cellule photovoltaïque à base de nanofils [204] car L_n est proportionnelle à la durée de vie τ_n des porteurs et leur mobilité μ_n ; les résultats de simulation ont montré que pour une même valeur de L_n , une durée de vie des porteurs τ_n élevée permet d'augmenter la valeur de V_{CO} .

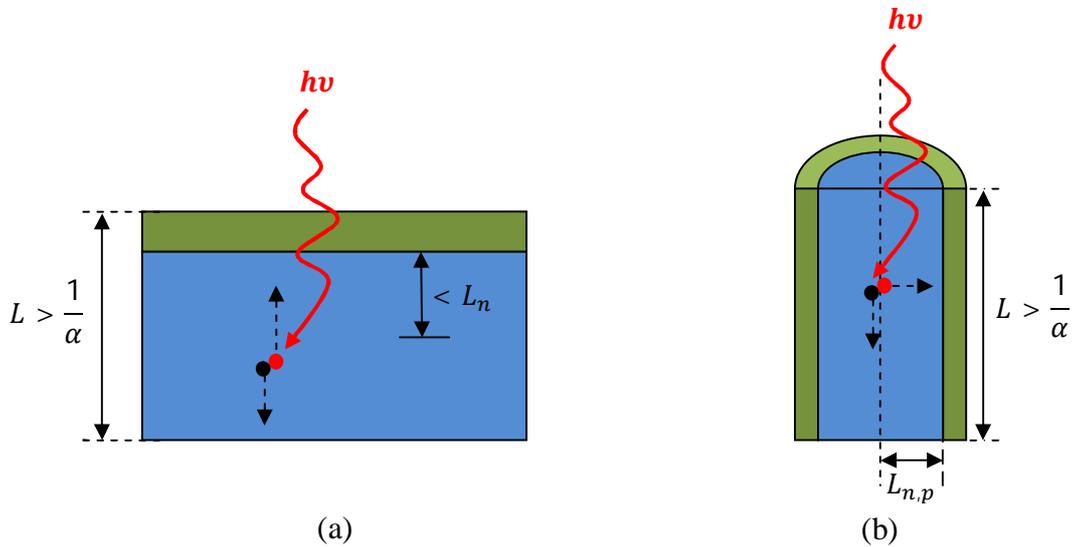


Figure IV.7. Schéma de principe (a) d'une jonction axiale et (b) d'une jonction radiale L_n représente la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le cœur du nanofil, α représente le coefficient d'absorption du matériau, L indique la profondeur de pénétration de la lumière, la base est en bleu et l'émetteur est en vert.

L'optimisation des paramètres de la cellule photovoltaïque est donc un compromis entre l'optimisation de l'absorption optique et l'optimisation de la collecte des porteurs de charge.

IV.4. Techniques expérimentales

IV.4.1. Faisceau d'ions focalisé FIB

Le FIB (Focused Ion Beam) a différentes applications comme l'imagerie, la gravure et l'implantation. L'imagerie et la gravure d'une surface d'un échantillon dépend des interactions entre le faisceau des ions et la matière [205,206]. Les bâtis FIB sont généralement composés de trois parties : un canon à ions qui sert à émettre des ions à partir d'une source liquide métal ion source (LMIS), une colonne ionique qui focalise le faisceau d'ions sur l'échantillon via une série de lentilles et diaphragmes, et une chambre d'introduction d'échantillon qui contient des détecteurs.

Dans le canon à ions, deux tensions sont appliquées, $V_{\text{extraction}}$ pour extraire les ions de la source LMIS et V_{source} pour les accélérer dans la colonne ionique. Une différence de tension entre V_{source} et $V_{\text{extraction}}$ permettant l'émission des ions à partir de la LMIS est appelée tension seuil. Le canon peut fonctionner en mode basse énergie (de 1 à 5 kV) et en mode haute énergie (de 10 à 30 kV) [207]. Une fois la tension seuil d'extraction atteinte, la source émet les ions et le courant augmente avec la tension jusqu'à une valeur de saturation. Dans la colonne ionique, le faisceau d'ions traverse une série de lentilles et de diaphragmes avant d'atteindre l'échantillon dans la chambre d'introduction. Une première lentille de condensateurs met en forme le faisceau d'ions puis un jeu de diaphragmes de sonde fixe le courant de sonde ; une deuxième lentille (ou objectif) focalise le faisceau sur l'échantillon pour avoir des gravures sur la surface de ce dernier. Des bobines installées devant l'objectif assurent le balayage du faisceau sur la surface de l'échantillon (plan x, y).

Lorsque les ions à haute énergie bombardent l'échantillon, ils vont éjecter des atomes de la surface qui vont se redéposer en surface créant ainsi une couche amorphe et en profondeur une grande densité de défauts cristallins (figure IV.8). Par conséquent, la FIB est utilisée pour l'usinage microscopique et dans une moindre mesure pour l'imagerie afin d'éviter la destruction de l'échantillon [208]. Pour cela, des stations appelées dual beam combinent la colonne ionique avec le microscope électronique à balayage (MEB) dans le but de réaliser avec la colonne ionique des gravures qui sont visualisées par la colonne électronique pour sauvegarder la surface de l'échantillon [209].

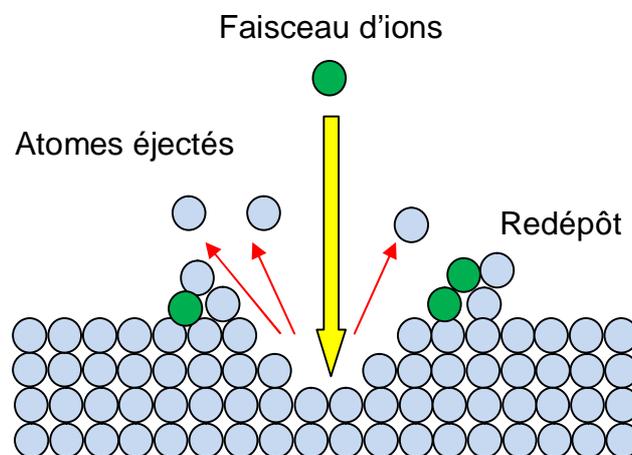


Figure IV.8. Schéma synoptique d'une gravure FIB.

Une FIB équipée d'un système d'injection de gaz (GIS : Gaz Injection System), permet le dépôt des matériaux avec une grande précision via l'interaction du faisceau ionique avec un gaz. Les précurseurs chimiques sous forme de vapeur sont obtenus par échauffement d'une source solide ou liquide ou bien par l'utilisation directe d'une source gazeuse. L'injection de gaz sur la surface de l'échantillon est assurée par un capillaire. La quantité du matériau déposée sur la surface dépend du flux de gaz et de la distance du capillaire par rapport à la surface du substrat [207,210]. Le substrat absorbe le gaz et en balayant la surface ciblée avec le faisceau ionique, le gaz se décompose en éléments volatiles et non-volatiles, la composante volatile se vaporise alors que la composante non-volatile reste déposée en surface (figure IV.9).

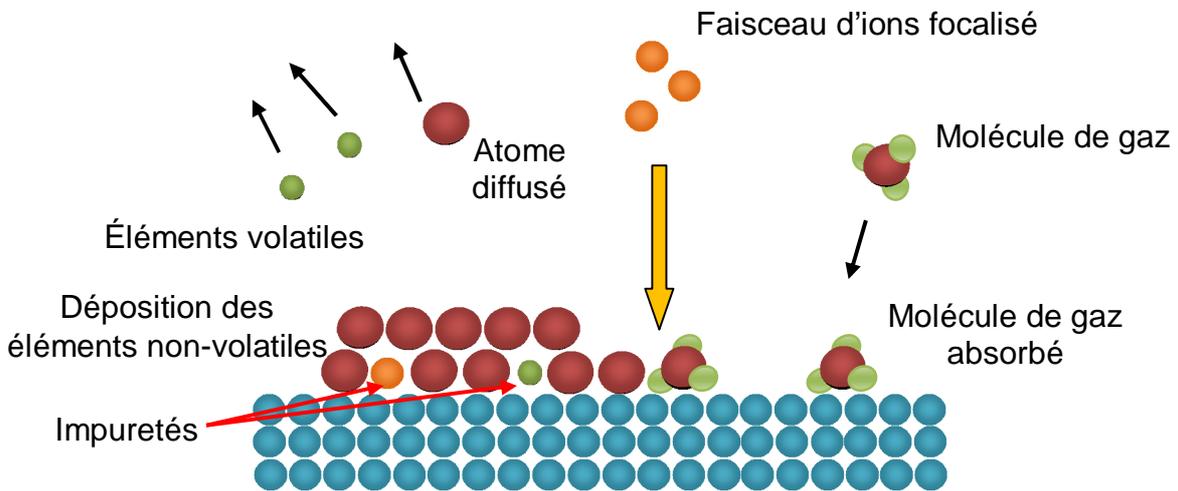


Figure IV.9. Schéma de mécanisme de dépôt dans une FIB équipée d'un système d'injection de gaz.

IV.4.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour déposer des couches minces à basse température sur un substrat à partir d'un état gazeux et éviter le passage à haute température qui peut excéder les tolérances du substrat [211]. Après introduction des gaz réactifs dans le réacteur, une décharge électrique radiofréquence est appliquée pour entraîner la formation d'un plasma par la décomposition des molécules de gaz, contrairement au CVD (Chemical Vapor Deposition) qui assure la décomposition par des températures élevées [212]. A

l'interface de contact plasma/surface d'échantillon, des réactions chimiques se déroulent pour donner des dépôts d'une couche mince (figure IV.10).

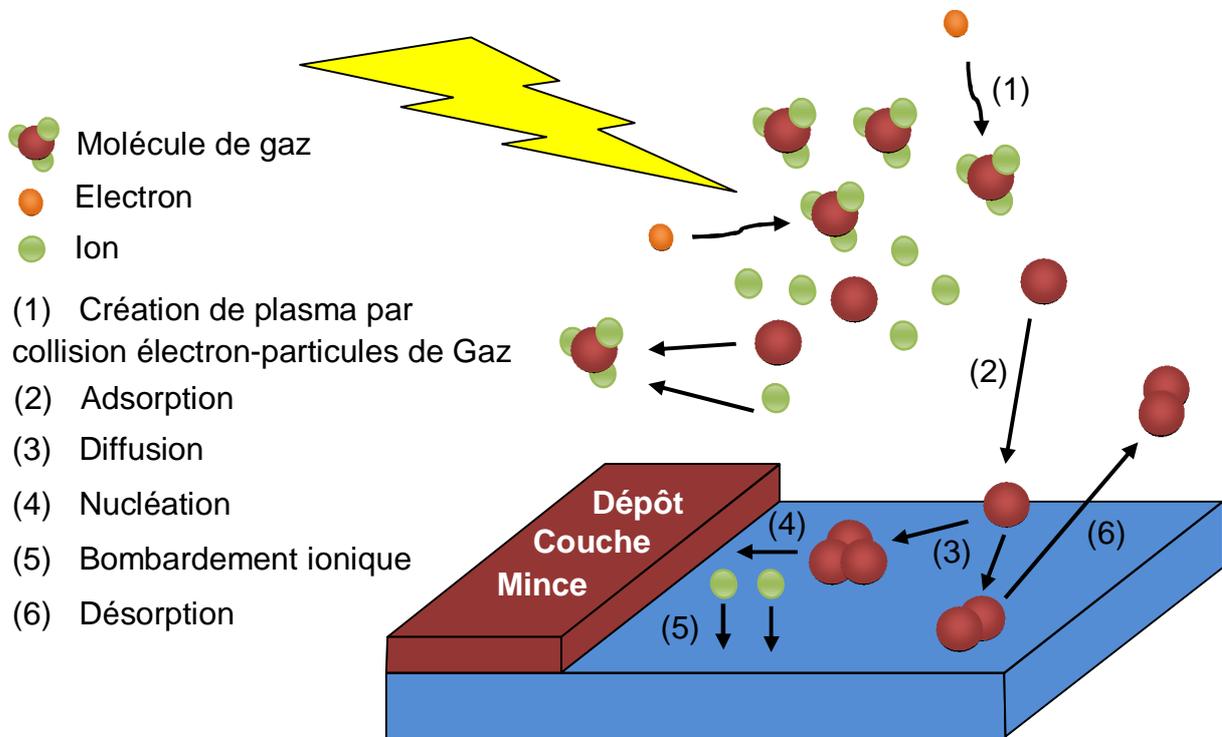


Figure IV.10. Schéma du principe de dépôt PECVD.

IV.4.3 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) permet de scanner la surface d'un échantillon à l'aide d'une fine pointe de dizaine de nanomètres de diamètre fixée sur l'extrémité libre d'un levier flexible. Un tube piézoélectrique assure le déplacement du levier donc de la pointe dans toutes les directions de l'espace. Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur l'interaction de Van der Waals [213] entre les atomes de la surface de l'échantillon et les atomes du sommet de la pointe. Lorsque la pointe est placée très proche de la surface de l'échantillon, la force de répulsion courbe le levier flexible de la pointe. Ces flexions de levier sont contrôlées par un laser qui se réfléchit sur le levier de la pointe pour aller taper sur un photodétecteur constituée de quatre quadrants ; les données résultant de ces déplacements sont traitées par un ordinateur qui affiche la topographie de l'échantillon [214]. La figure IV.11 représente le schéma synoptique d'un microscope à force atomique.

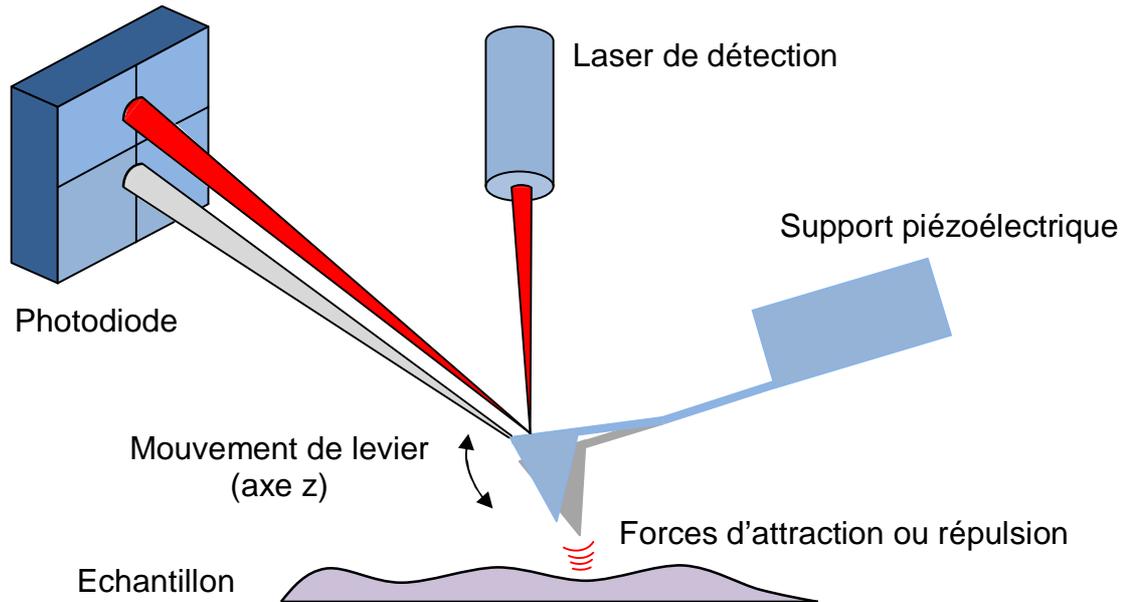


Figure IV.11. Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Au balayage de l'échantillon, il y a trois façons d'utilisation de la pointe ; mode contact, mode contact intermittent et mode non contact.

a- Mode contact

En mode contact, la pointe s'appuie sur la surface de l'échantillon ; une force répulsive se crée entre la pointe et le substrat entraînant une flexion de levier et déplacement du faisceau réfléchi sur la diode. Ce déplacement du faisceau fait varier la différence de tension mesurée entre les quatre quadrants ; le signal résultant est comparé dans une unité de contrôle avec un signal de référence dans le but d'ajuster le levier de la pointe pour annuler cette différence. Une boucle de contre-réaction adapte en continuité la position verticale du levier dont elle maintient la flexion et par conséquent la force d'interaction pointe-échantillon. Les déplacements horizontaux et verticaux de la pointe sont enregistrés et traités par un ordinateur qui affiche une image tridimensionnelle de la topographie de l'échantillon.

Ce mode assure un balayage rapide mais avec des inconvénients : usage rapide de la pointe et dégradation de la surface fragile des échantillons.

b- Mode contact intermittent (Tapping)

Le mode contact tapping ou vibrant est un mode dans lequel la pointe vient frôler la surface de l'échantillon par intermittence. Le levier de la pointe est mis en résonance par un signal dont la fréquence doit être égale à sa propre fréquence. La distance entre le sommet de la pointe et le substrat est réglée de telle sorte que la pointe vibre à proximité de la surface de l'échantillon. Au cours du balayage horizontal, l'interaction entre la pointe et la surface change la fréquence de résonance et donc l'amplitude de vibration de levier. Suivant le mode de détection, on mesure soit l'amplitude de résonance à une fréquence donnée (technique de modulation d'amplitude), soit le déplacement de la fréquence de résonance (technique de modulation de fréquence). Cette variation d'amplitude (ou de fréquence de résonance) est utilisée dans une boucle d'asservissement pour maintenir la vibration de la pointe. Les déplacements horizontaux et verticaux sont enregistrés et traités par un ordinateur qui affiche une image tridimensionnelle de la topographie de l'échantillon.

Ce mode permet une haute résolution de l'image de surface sans endommager l'échantillon mais avec un inconvénient : vitesse de balayage lente.

c- Mode non contact

Le mode non-contact, consiste à faire vibrer la pointe avec un signal de fréquence égale à la fréquence de résonance du levier comme dans le mode tapping mais à des hauteurs importantes. La hauteur de levier est ajustée de telle sorte que la pointe n'a aucun contact avec la surface de l'échantillon. A cette hauteur, les forces attractives sont très faibles et une présence d'humidité ou une agitation thermique peut fausser les résultats de balayage ; pour cela, ce mode impose un travail à une température ambiante et sous ultra vide. L'image topographique est obtenue comme dans les cas précédents.

Dans ce mode, la surface de l'échantillon reste intacte et la pointe dure plus long temps mais en contrepartie l'image de la topographie a une résolution faible et une contamination de la surface de l'échantillon peut fausser les résultats de balayage.

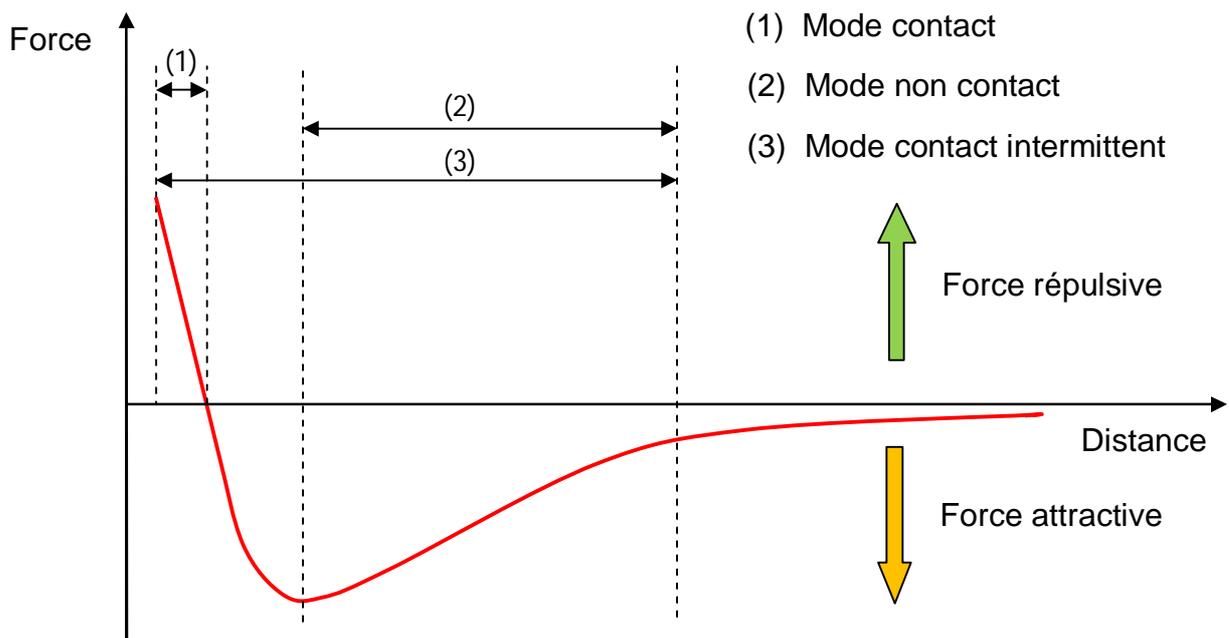


Figure IV.12. Force d'interaction en fonction de la distance pointe/surface pour les différents modes.

IV.4.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est composé de trois parties essentielles : un canon à électrons, une colonne électronique et une chambre d'échantillon. Le canon électronique sert à extraire les électrons du matériau par l'effet thermoïonique et les accélérer sous forme d'un faisceau vers la colonne. Dans cette dernière, le faisceau passe par une série de bobines condensateurs avant d'atteindre l'échantillon situé dans la chambre d'échantillon. Une première bobine condensateur permet l'alignement du faisceau d'électrons primaires dans l'axe optique z du microscope puis une deuxième focalise le faisceau sur un diaphragme, obtenant ainsi un spot très fin. A la sortie du diaphragme, une deuxième lentille objectif refocalise le spot résultant sur l'échantillon ; un déflecteur comportant des bobines électromagnétiques assure le balayage par le déplacement du spot d'électrons selon les axes x, y. Dans la chambre de l'échantillon, des détecteurs ont le rôle de capter les irradiations créées par le contact des électrons du faisceau avec la surface de l'échantillon fournissant ainsi des informations sur le point excité par le faisceau d'électrons. Le balayage (x,y) est synchronisé et les signaux obtenus aux bornes des détecteurs, permettent de reconstituer l'image de la surface sur l'écran de visualisation point par

point sur une ligne horizontale et ligne par ligne sur un plan vertical (x, y). La figure IV.13 représente le schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.

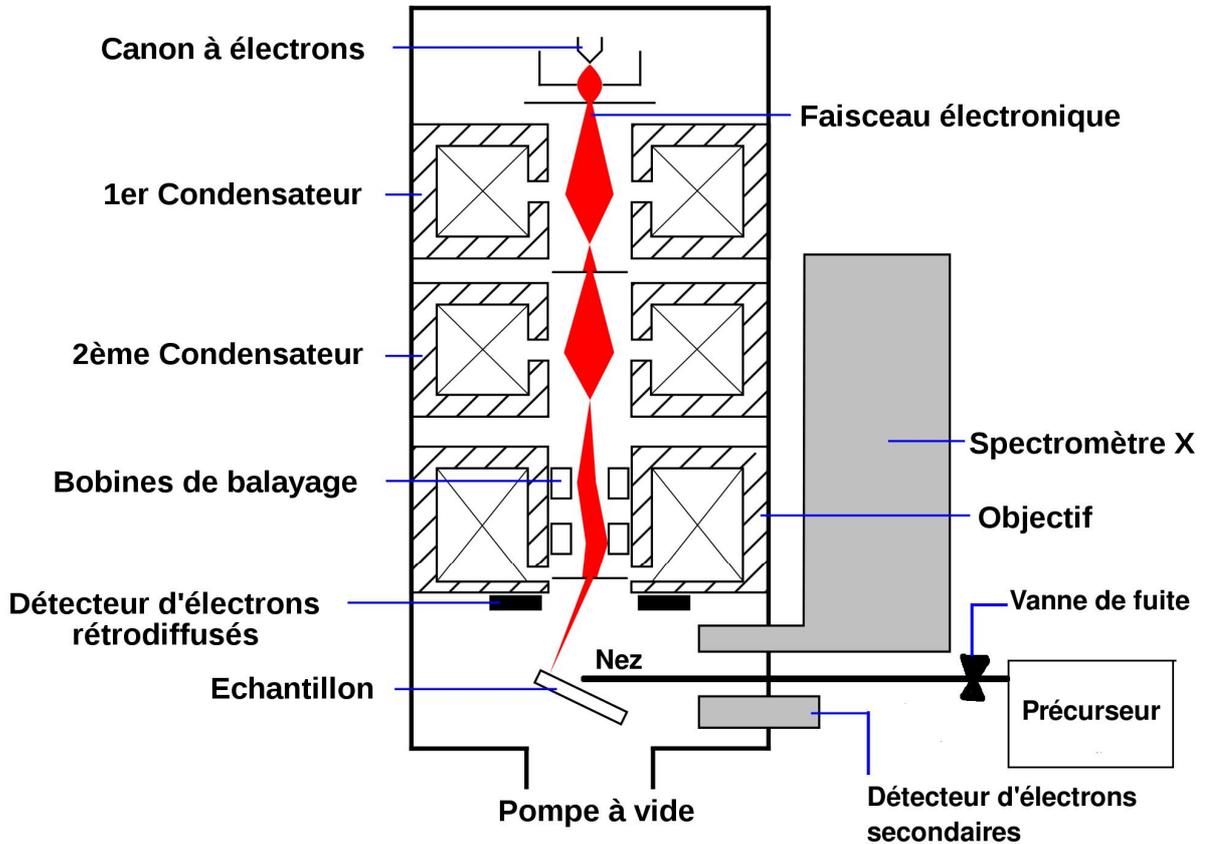


Figure IV.13. Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [215].

Les électrons pénètrent profondément dans l'échantillon et vont perdre leur énergie à cause des collisions multiples avec le matériau générant de nombreux phénomènes (figure IV.14)

- Absorption d'électrons.
- Elévation de la température locale.
- Réémission d'électrons et photons.
- Vibration du réseau.

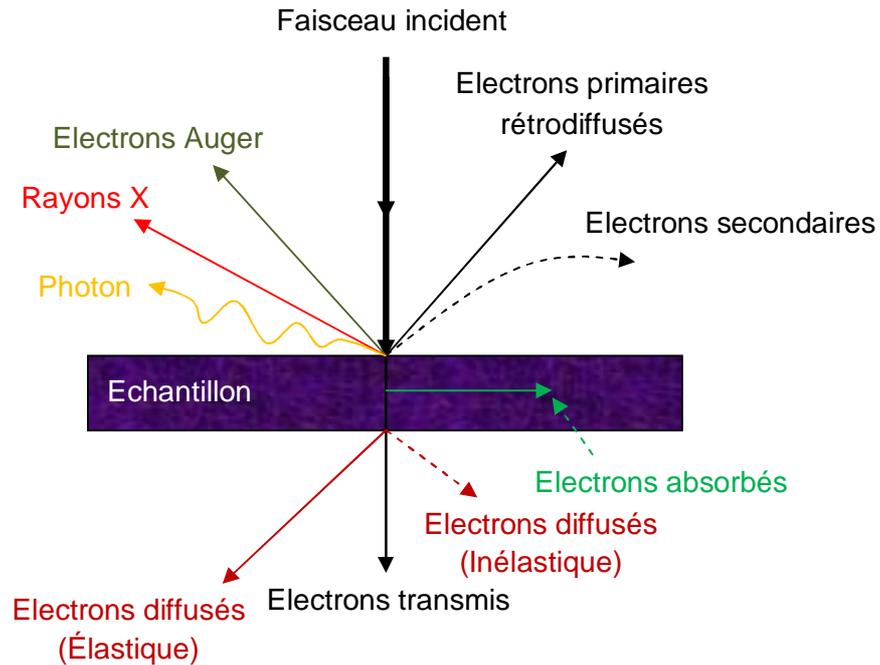


Figure IV.14. Les irradiations peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

En générale le MEB contient trois capteurs : un pour les électrons secondaires, un pour les rayons X et un pour les électrons rétrodiffusés. Les émissions non détectées vont être dissipées dans les parois de la chambre d'échantillon où elles sont mises à la terre.

Les électrons secondaires ont une faible énergie (<50 eV) [216]. Ils sont créés par le passage d'électrons incidents près d'un atome, transmettent une partie de leur énergie à un ou plusieurs électrons de la bande de conduction provoquant une ionisation par éjection de ces derniers. Seuls, les électrons créés proches de la surface (quelque nm³) peuvent sortir de l'échantillon pour être captés par le détecteur [216,217]. La densité des électrons secondaires collectés varie en fonction de la topographie d'échantillon dont elle donne des informations sur la surface.

Une partie d'électrons du faisceau incident va être rejetée de façon élastique après collision avec les noyaux d'atomes de l'échantillon ; ces électrons de rétrodiffusion se propagent dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie et leur densité est étroitement liée au numéro atomique des atomes constituant la cible [218]. Ce

type d'irradiation peut fournir des informations sur une large profondeur contrairement aux électrons secondaires qui sont créés à la surface.

Lorsqu'un électron d'une couche profonde d'un atome est éjecté par le faisceau d'électrons incidents, un électron d'une couche supérieure comble le vide causé par cette éjection. Ces transitions des électrons provoquent l'émission des rayons X qui vont être captés et classés suivant la longueur d'onde pour donner des informations sur la composition de l'échantillon [219].

IV.5. Procédés de fabrication des échantillons

IV.5.1 Choix du substrat

Pour réaliser nos paquets de nanofils, il est nécessaire d'isoler les différents nanofils entre eux et également par rapport au substrat. Et pour cela on a utilisé un substrat de Silicium sur Isolant SOI (Silicon On Insulator) ; c'est une structure composée d'une couche de silicium monocristallin déposée sur une couche d'isolant électrique. Ce type de substrat est utilisé principalement dans les transistors à effet de champ. En effet, le transport électronique dans un transistor à effet de champ ne s'effectue que dans les premiers micromètres de l'épaisseur du silicium et le reste du substrat génère des effets parasites. L'utilisation d'une couche isolante entre la couche active et le substrat élimine ces parasites et permet d'améliorer la vitesse de fonctionnement du composant, de réduire les courants de fuite et d'augmenter la densité d'intégration car les deux couches semiconducteurs sont isolées entre elles [220, 221].

En 1963 a démarré le procédé par silicium sur Saphir SOS (Silicon On Sapphire) [222]. Dans ce procédé, la couche de Silicium est déposée par épitaxie ce qui induit une concentration importante de défauts et de contraintes dans la couche supérieure de silicium entraînant une dégradation de la qualité de transport électronique dans la couche active.

En 1977, un autre procédé SIMOX (Separation by Implantation of Oxygen) consiste à isoler la couche active par l'implantation d'oxygène suivie par un recuit à haute température pour la synthèse de l'oxyde de silicium [223]. Par cette méthode, il en

résulte des dislocations importantes dans la couche supérieure et conduisant à une dégradation de la qualité électronique du silicium.

Le procédé Smart Cut développé par M. Burel en 1995 forge des substrats SOI d'excellente qualité électronique qui sont largement utilisés dans le secteur de la micro électronique [224,225]. La réalisation du substrat SOI par ce procédé comprend les étapes suivantes :

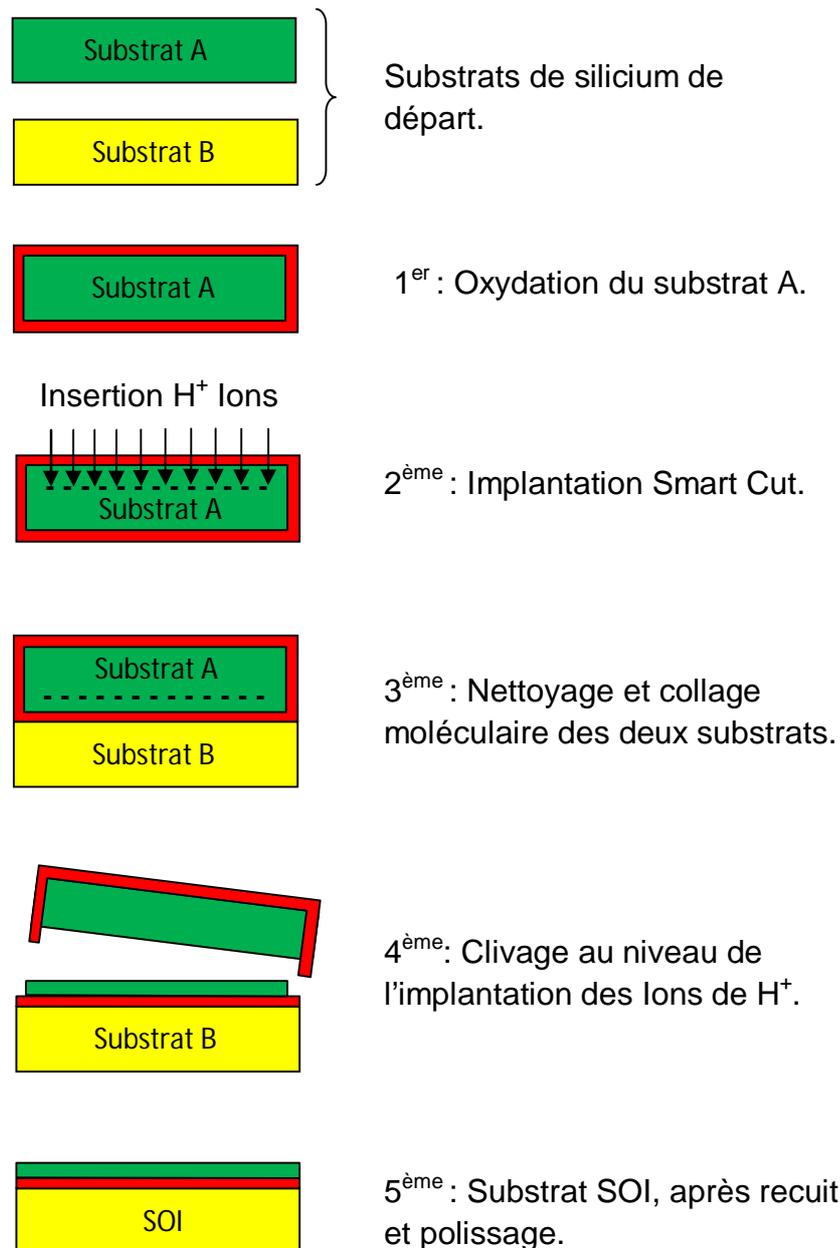


Figure IV.15. Synoptique de fabrication du substrat SOI par le procédé Smart Cut.

Au départ, les deux substrats de silicium monocristallin subissent un traitement en vue de garantir une parfaite qualité de surface.

- Une première étape consiste à oxyder thermiquement le substrat A pour l'encapsuler par une couche d'oxyde de silicium de haute qualité en veillant à un contrôle précis de l'épaisseur finale de l'oxyde.
- Ensuite, une implantation des ions H^+ (protons) dans le substrat A est effectuée à travers la fine couche d'oxyde ; dans cette deuxième phase, l'implantation entraîne une couche de fissurations à une profondeur qui varie suivant l'énergie des protons injectés.
- Une fois le substrat A encapsulé, la face implantée est mis en contact avec le substrat B après les préparations de surface adéquates et par chauffage à $1100^{\circ}C$, les deux substrats A et B sont simplement collés par adhérence moléculaire grâce à leur haute qualité de surface ; ce collage moléculaire est initialement induit sous l'action des forces attractives (forces de Van der Waals) entre les atomes des deux surfaces.
- Ensuite, lorsque la température du chauffage diminue, le substrat implanté vient se scinder au niveau de la zone d'implantation laissant ainsi un fin film de silicium monocristallin.
- Le substrat SOI obtenu est ensuite traité pour réduire la rugosité du film de silicium par recuit et polissage mécano-chimique CMP (Chemical Mechanical Polishing) ; ce procédé aboutit à une surface de haute qualité [226].

De cette méthode, résultent des substrats de SOI avec des épaisseurs variables. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium est déterminée par l'oxydation thermique effectuée lors de la première étape et l'énergie d'implantation des ions de H^+ ainsi que le polissage permettent d'avoir des épaisseurs du film de silicium de 100 nm jusqu'à 10 nm [227].

Pour nos travaux, le substrat SOI utilisé est issu du procédé Smart Cut, avec une couche de Silicium monocristallin orientée $\langle 001 \rangle$, dopée N, d'épaisseur 12 nm et une couche de SiO_2 (BOX) d'épaisseur 25 nm et un substrat de Silicium de 300 μm .

IV.5.2. Nettoyage du substrat

Avant la fabrication des paquets de nanofils, une opération de nettoyage classique du substrat avec des solvants est nécessaire pour enlever les différentes contaminations notamment la poussière déposée en surface. Celle-ci est décomposée en trois phases :

- Bain d'acétone avec une agitation ultrasonore de 5 à 10 minutes.
- Bain d'éthanol avec une agitation ultrasonore de 5 à 10 minutes.
- Séchage avec l'azote.

Cette opération sert à dégraisser le substrat et d'enlever les plus grosses particules déposées en surface.

IV.5.3. Étapes du procédé de fabrication

Après le choix et le nettoyage du substrat, un procédé de fabrication de paquets de nanofils a été envisagé. Ce procédé consiste à graver des nanofils sur le fin film de silicium par faisceau d'ions focalisé jusqu'à la couche de SiO_2 pour isoler les nanofils entre eux. Un dépôt d'une couche isolante sur la totalité de la surface sert à éviter un court-circuit lors de la connexion des fils (figure IV.16) ; à la fin de ce procédé on va obtenir des nanofils de forme cœur/coquille (silicium monocristallin/ oxyde de silicium).

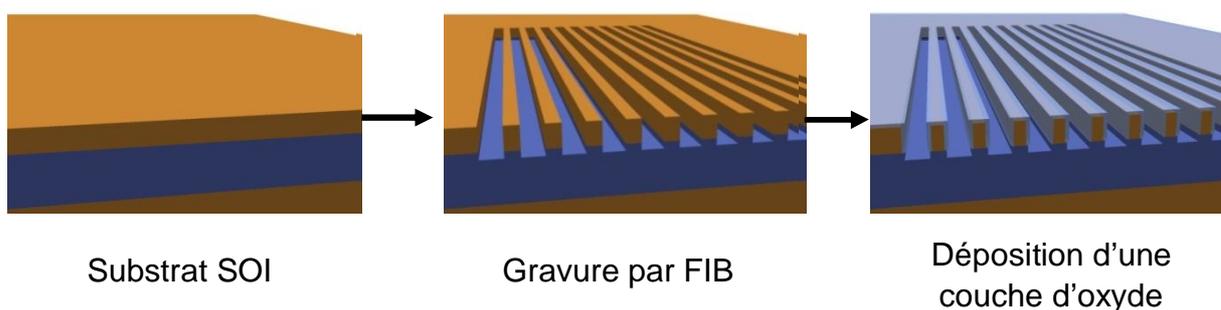


Figure IV.16. Étapes du procédé de réalisation des échantillons.

IV.6. Réalisation des paquets de nanofils par FIB :

L'instrument utilisé pour la réalisation de nos nanopaquets de fils est une station TESCAN Dual Beam (Figure IV.17 (a)), qui donne la possibilité de réaliser des

gravures avec la colonne ionique (Orsay Physics) et les observer avec la colonne électronique (TESCAN) sans dégrader la surface de l'échantillon. La colonne ionique est équipée d'une source de gallium qui présente une très haute résolution et donc permet de réduire très fortement la taille des motifs. Les deux colonnes formant un angle de 55° offrent la possibilité de focaliser les deux faisceaux (ionique et électronique) en un même point (figure IV.17 (b)).

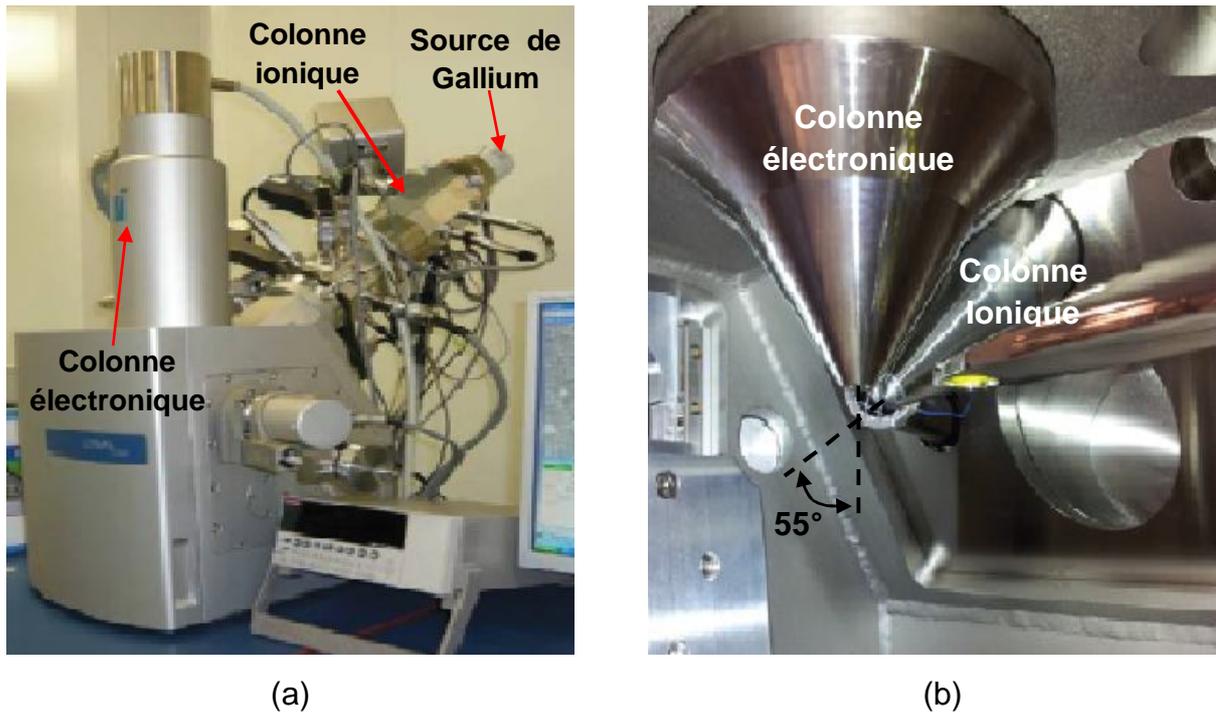


Figure IV.17. Images (a) Station Tescan dual beam (b) Vue intérieure de chambre d'introduction.

Le but de cette partie, est de graver des paquets de nanofils de diamètres différents sur un substrat SOI (chaque paquet contient 40 fil). La profondeur des gravures doit dépasser le 12 nm (épaisseur de la couche de silicium) afin de s'assurer que tous les nanofils sont bien isolés ; cette profondeur h_d été prise à 16 nm soit 4 nm dans l'oxyde de silicium. Une optimisation de la focalisation du faisceau et de l'angle d'incidence du faisceau ionique par rapport à la surface de l'échantillon est nécessaire afin d'obtenir la profondeur et la taille souhaitables des gravures :

- Angle de gravure :

Lorsque le faisceau d'ions se trouve en incidence normale par rapport à la surface de substrat, il peut difficilement abraser la surface car le rapport implantation/ pulvérisation est élevé, ce qui induit un temps de gravure important. Du fait d'utiliser un angle plus rasant qui réduit le rapport implantation/ pulvérisation, on peut graver plus rapidement les motifs.

Sur le logiciel de pilotage TESCAN, le temps de bombardement affiché par motif (t_{DT}) varie proportionnellement avec la profondeur demandée (h_d). Le fait d'incliner l'échantillon par rapport à l'axe de la colonne ionique, permet de graver rapidement et de réduire le temps t_{DT} .

- Focalisation du faisceau d'ions :

Le contrôle du diamètre et de la profondeur des nanogravures est assuré par la focalisation du faisceau. Pour optimiser ce paramètre, on a varié la tension appliquée à la lentille objectif pour régler le faisceau par la netteté de l'image (F_0) ; puis nous avons gravé des motifs sur- et sous-focalisation. On a remarqué que les motifs de faible diamètre et grande profondeur ont été obtenus pour une focalisation maximale (lorsque l'image est très nette). Lorsqu'on s'éloigne de cette valeur de netteté de l'image, le diamètre augmente et la profondeur diminue jusqu'à disparition des motifs.

Après plusieurs ajustements de la focalisation et inclinaison de l'échantillon avec lecture de la durée de réalisation de motif (t_{DT}), nous avons fixé les conditions de gravure comme suit :

- Angle de gravure : 8°.
- Courant de sonde (courant de faisceau) : 80 pA.
- Profondeur de gravure : 16 nm.

Sous ces conditions, nous avons gravé des rectangles parallèles de 1,20 μm de largeur et 200 μm de longueur avec un pas de 150 pour l'échantillon 1 et 200 nm pour l'échantillon 2 et les avons visualisés avec la colonne électronique (figures IV.18.a et IV.18.b). La durée moyenne pour la réalisation de chaque paquet été de 2 heures et 45 minutes.

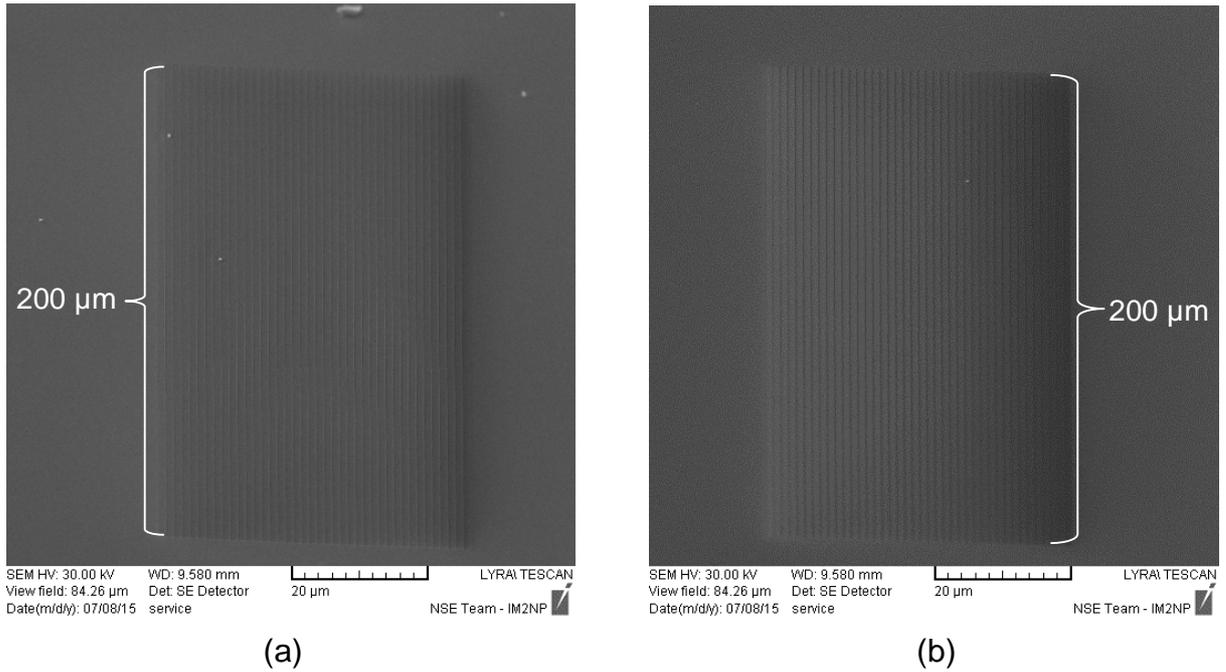


Figure IV.18.a. Images des paquets de nanofils de 200 μm de longueur avec une échelle de 20 μm (a) diamètre 150 nm (échantillon 1) (b) diamètre 200 nm (échantillon 2).

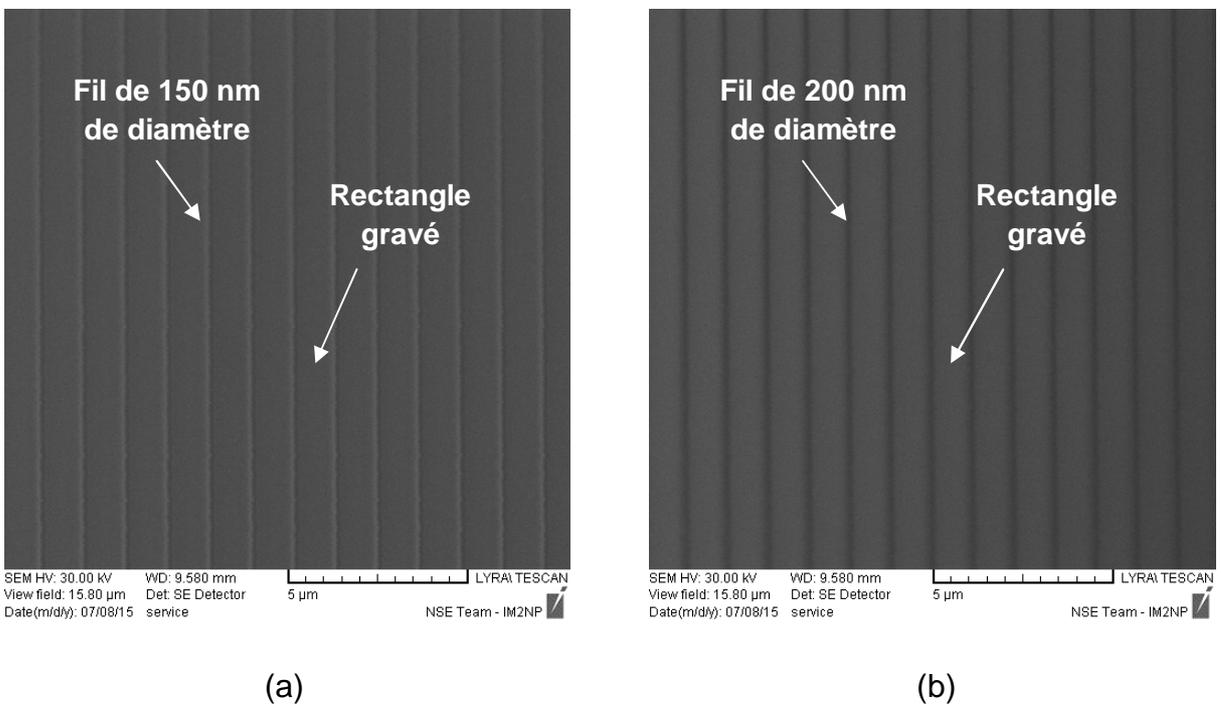


Figure IV.18.b. Images des gravures avec une échelle de 5 μm (a) diamètre 150 nm (échantillon 1) (b) diamètre 200 nm (échantillon 2).

IV.7. Analyse de la surface des échantillons par AFM :

Les images MEB ne donnent pas des informations détaillées sur la forme des nanofils et la profondeur des gravures. Pour cela, nous avons réalisé des images topographiques de la surface de nos échantillons 1 et 2 via la station AFM XE-100 (figure IV.19) afin d'avoir plus de détails et de tracer le profil de la surface scannée. Nous avons configuré le scan en mode contact intermittent (Tapping) pour préserver la pointe et la surface de nos échantillons et pour avoir des images de haute résolution. La taille de la surface à scanner été prise à $8 \mu\text{m}^2$. Les figures IV.20.a et IV.20.b montrent les images AFM en 2D et 3D des surfaces scannées de l'échantillon 1 (largeur des fils 150 nm) et l'échantillon 2 (largeur des fils 200 nm).



Figure IV.19 : Station AFM XE-100 utilisé pour la caractérisation des nanofils.

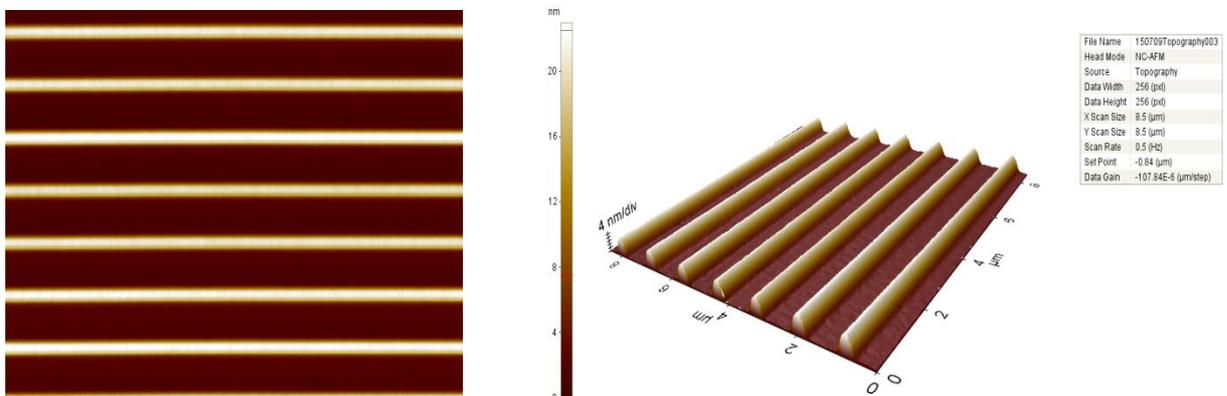


Figure IV.20.a. Image AFM de l'échantillon 1 (150 nm de largeur), (a) vue 2D et (b) vue 3D.

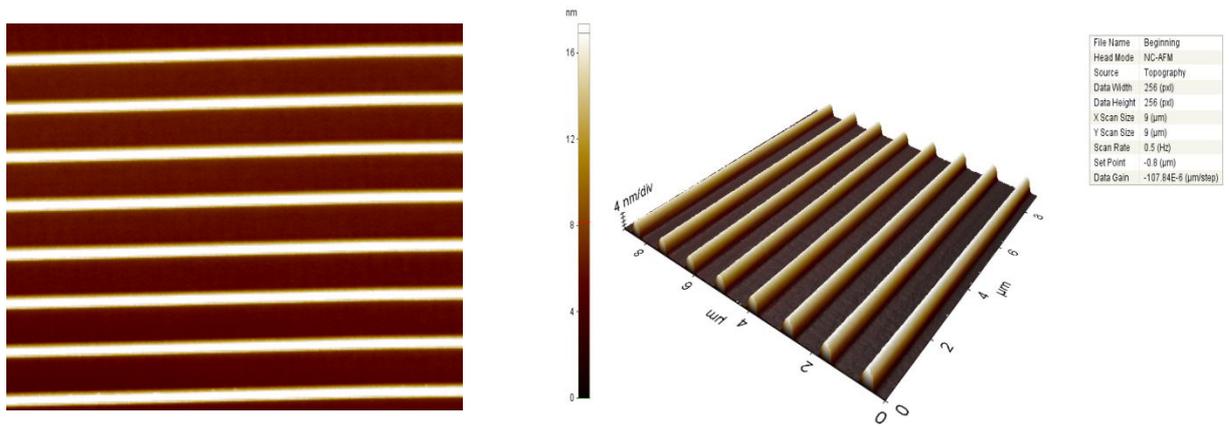


Figure IV.20.b. Image AFM de l'échantillon 2 (200 nm de largeur), (a) vue 2D et (b) vue 3D.

À partir de ces images AFM, on a pu tracer grâce au logiciel WSxM 5.0 Develop les profils des surfaces scannées pour chaque échantillon afin de déduire la forme des nanofils et la profondeur moyenne des gravures.

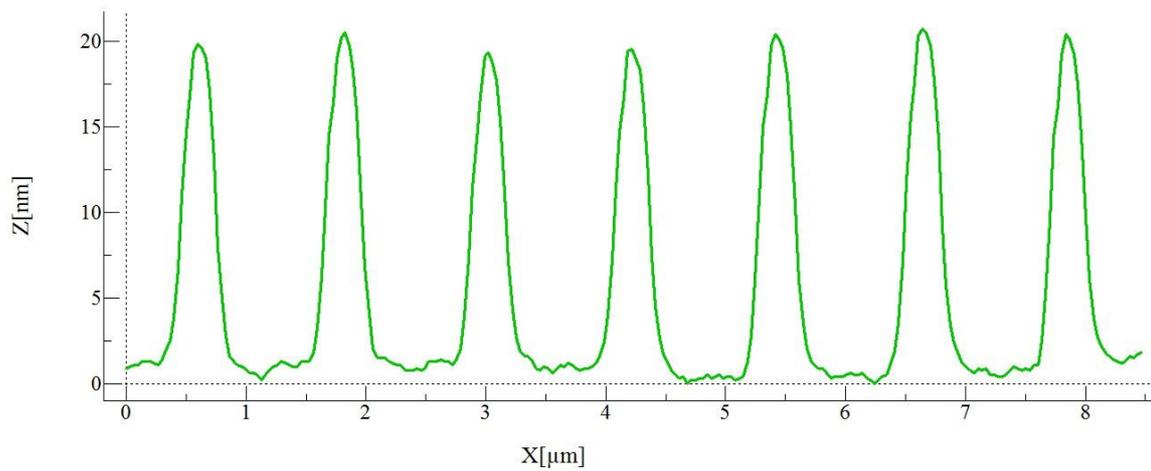


Figure IV.21.a. Profil des nanofils de l'échantillon 1 (150nm).

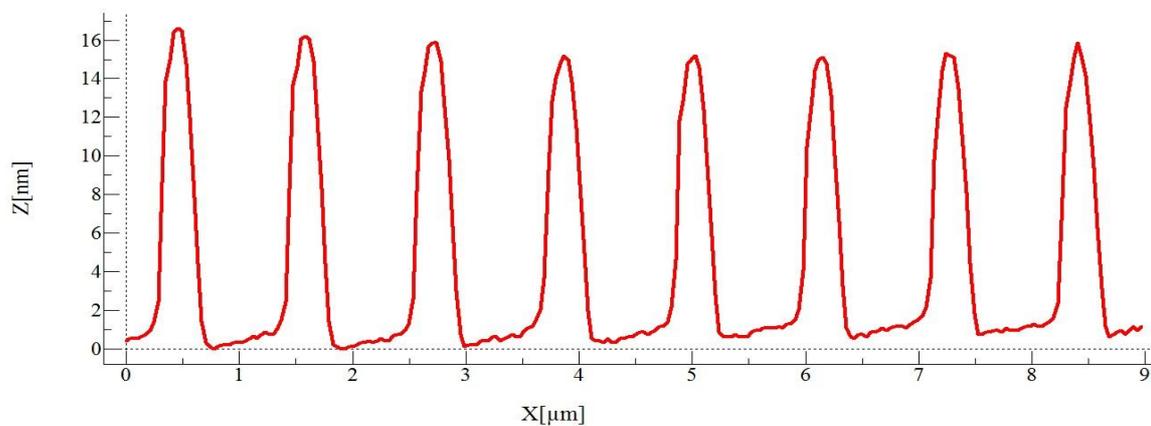


Figure IV.21.b. Profil des nanofils de l'échantillon 2 (200nm).

Les profils affichés sur les figures IV.21.a et IV.21.b, permettent le calcul de la distance moyenne entre les fils, largeur moyenne des fils et les profondeurs des gravures pour les deux échantillons 1 et 2. Ce dernier paramètre (profondeur) doit être supérieur ou égal à l'épaisseur du film de silicium pour atteindre l'oxyde de silicium et s'assurer de l'isolement des nanofils entre eux.

- Echantillon 1 (200(μm) X150(nm)) :

Largeur et hauteur des fils :

| Valeurs (μm) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Moyenne |
|-----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Δx bas | 0,525 | 0,505 | 0,528 | 0,528 | 0,535 | 0,535 | 0,528 | 0,526 |
| Δx demi- hauteur | 0,290 | 0,275 | 0,245 | 0,253 | 0,267 | 0,260 | 0,245 | 0,265 |
| Delta z (nm) | 16,32 | 15,739 | 15,281 | 14,301 | 16,988 | 14,984 | 15,928 | 15,602 |

Tableau IV.1. Dimensions moyennes des nanofils de l'échantillon 1.

La profondeur moyenne des gravures est de 15,6 nm soit 3,6 nm dans la couche d'oxyde de silicium, donc le fin film de silicium est complètement enlevé dans les régions gravées et les fils sont bien isolés entre eux. La distance moyenne entre les fils égale à 1,21 μm et la surface moyenne des fils est de 4,13 μm².

- Echantillon 2 (200(μm) X200(nm)) :

Largeur et hauteur des fils :

| Valeurs (μm) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Moyenne |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Δx bas | 0,507 | 0,515 | 0,539 | 0,515 | 0,499 | 0,499 | 0,507 | 0,523 | 0,511 |
| Δx demi- hauteur | 0,285 | 0,293 | 0,301 | 0,301 | 0,277 | 0,285 | 0,293 | 0,293 | 0,290 |
| Δz (nm) | 16,37 | 17,471 | 15,929 | 14,536 | 14,997 | 14,614 | 14,578 | 15,095 | 15,499 |

Tableau IV.2. Dimensions moyennes des nanofils de l'échantillon 2.

Dans le tableau IV.2, la profondeur moyenne des gravures est de 15,49 nm soit 3,49 nm dans la couche d'oxyde de silicium, donc les fils sont bien isolés entre eux. La distance moyenne entre les fils est égale à 1,21 μm et la surface moyenne des fils est de 4,5 μm^2 .

IV.8. Dépôt d'une couche isolante de SiO_2 par PECVD:

Via la station PlasmaPro 80 d'OXFORD INSTRUMENTS (Figure IV.22). Nous avons déposé par PECVD une couche de SiO_2 d'épaisseur 10 nm sur les échantillons, pour obtenir des nanofils de forme cœur/coquille (Si/SiO_2), cette forme permet d'isoler les nanofils et le reste de la fine couche de Silicium afin d'éviter un court circuit lors de la mise des contacts métalliques.



Figure IV.22. Station PECVD PlasmaPro d'OXFORD instruments [228]

IV.9. Mise des contacts métalliques :

Après le dépôt de la couche isolante, nous avons procédé à la connexion et la mise des contacts métalliques afin de pouvoir placer les pointeurs lors de la caractérisation électrique de nos paquets de nanofils. Pour cela, on a utilisé une FIB

dual Beam équipée d'un système d'injection de gaz qui permet la connexion des fils et le dépôt des pistes en platine pour faciliter la mise des gouttes d'argent sous microscope qui serviront à la connexion de l'échantillon à un circuit externe.

Dans une première étape, on a gravé des carrés de différentes profondeurs avec un pas de 5 nm pour contrôler l'épaisseur de la couche SiO_2 déposée par PECVD. Sur l'image MEB de la figure IV.23, la couleur grise représente l'oxyde de silicium et la couleur noire représente le silicium. On remarque un changement de couleur entre les gravures 2 et 3 c.à.d. entre 10 et 15 nm de profondeur, ce changement montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium déposée antérieurement est d'environ 10 nm. Un deuxième passage de noir vers le gris entre les gravures 5 et 6 (25 à 30 nm) dévoile la couche d'oxyde de silicium (BOX) du substrat SOI. Un troisième changement découvre le silicium du bas de substrat SOI après 50 nm de profondeur. Après ce dernier changement, la couleur reste noire quelle que soit la profondeur de gravure.

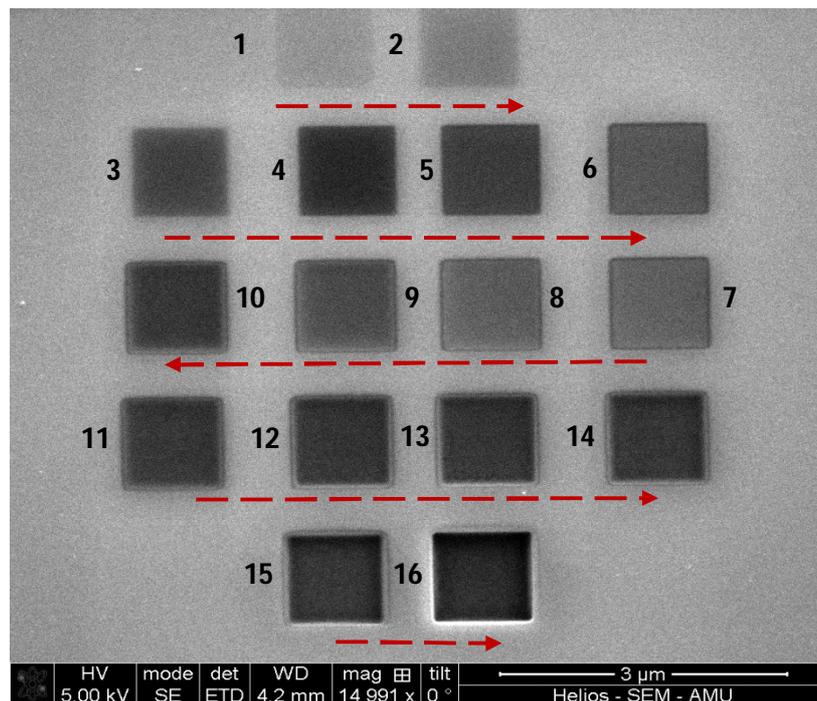


Figure IV.23. Gravures de carrés de différentes profondeurs.

La deuxième étape consiste à isoler les nanofils du reste de substrat ; pour cela nous avons gravé des rectangles de $0.4 \mu\text{m}$ de largeur et 30 nm de profondeur aux extrémités des fils afin d'atteindre la couche de SiO_2 (BOX) pour éviter un court circuit. Les images MEB de cette étape sont affichées sur la figure IV.24.

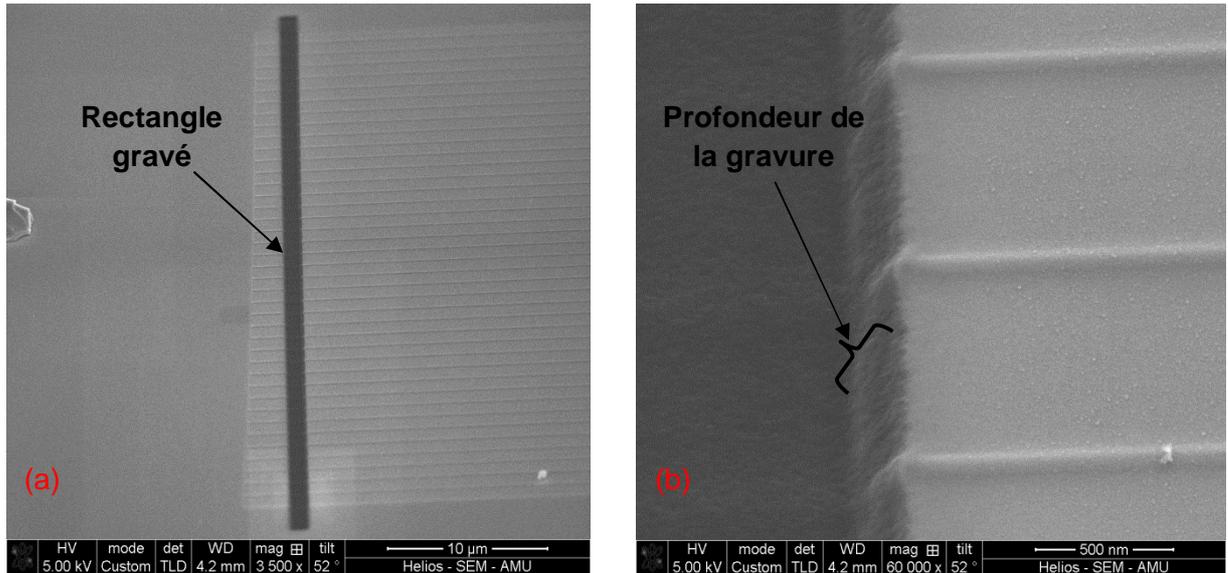


Figure IV.24. Images MEB de l'isolation des paquets de nanofil (a) échelle 10μm (b) échelle 0.5 μm.

Dans la troisième étape, on a gravé des rectangles de 11 nm de profondeur aux extrémités des fils pour dégarnir toute la couche isolante déposée par PECVD puis on a mis à sa place du platine qui assure la connexion des fils (figure IV.25) . Après cette phase de connexion, on a procédé au prolongement des connections par un dépôt direct des pistes en platine sur la couche isolante terminée par des gros repères afin de faciliter l'identification des paquets de nanofil lors de l'étape de mise des gouttes d'argent sous microscope optique (figure IV.26).

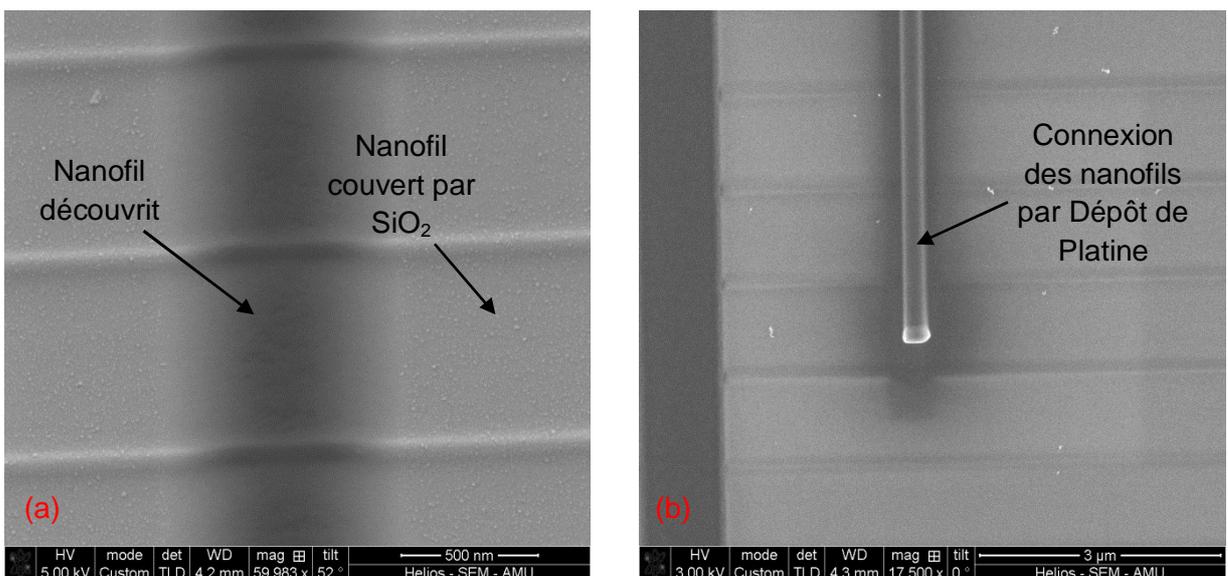


Figure IV.25. Connexion des fils (a) gravure local (b) dépôt de platine.

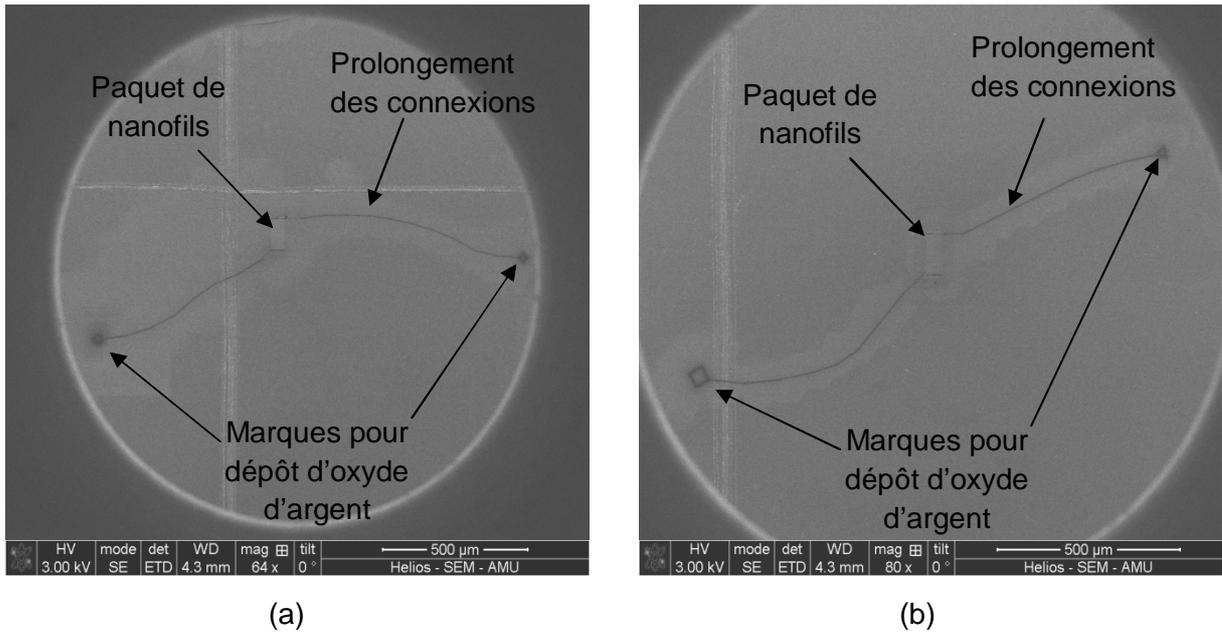


Figure IV.26. Images MEB la connexion et le dépôt des pistes en platine
(a) paquet 150 nm (b) paquet 200nm.

Dans la dernière étape, nous avons repéré sous microscope optique les différents repères marqués dans l'étape précédente ensuite on y a déposé des gouttes d'argent. Après assèchement des gouttes des images MEB ont été réalisées et les résultats ont été concluants (Figure IV.27).

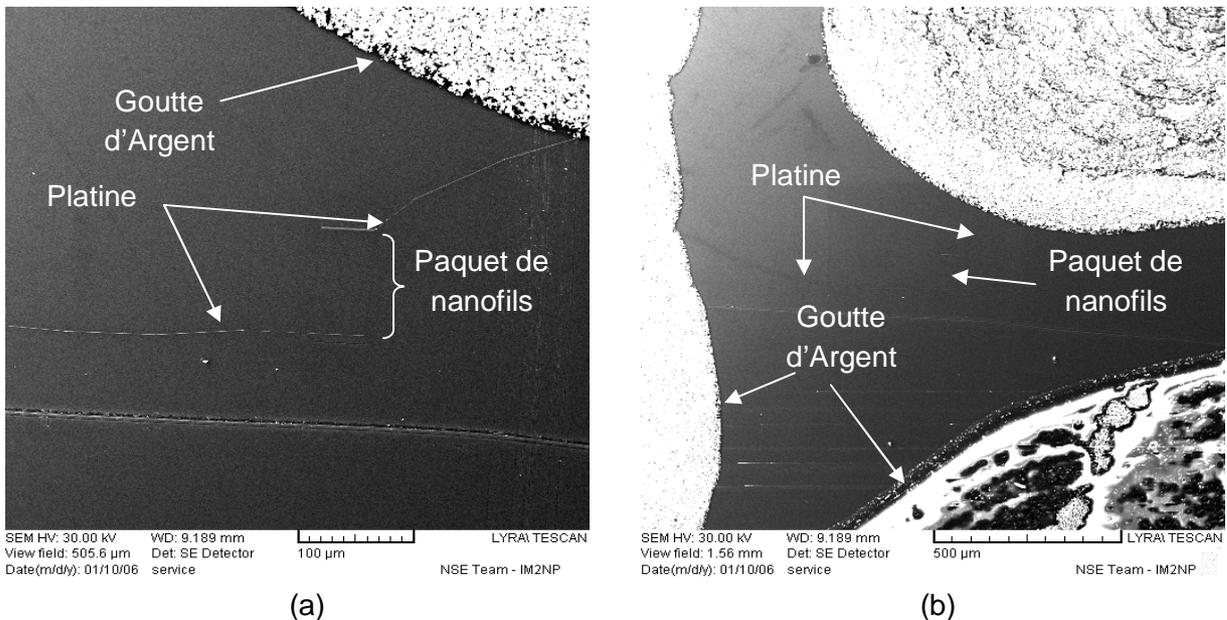


Figure IV.27. Image MEB après la mise des gouttes d'argent
(a) paquet 150 nm (b) paquet 200nm.

IV.10. Caractéristique courant-tension :

Le but de cette partie est de déterminer les caractéristiques courant-tension de nos paquets de nanofils et les comparer avec les résultats obtenus par simulation. Pour cela, on a développé un code source (par Matlab) qui trace le courant en fonction de la tension pour plusieurs diamètres de nanofils.

IV.10.1. Approche théorique :

La composante principale d'un dispositif à base de nanofils est la structure M-S-M (Métal-Semiconducteur-Métal) [229] ; après la mise des électrodes (contacts métalliques) deux barrières de potentiel (barrière de Schottky) vont être établies au niveau des interfaces de contact Métal/Semiconducteur ; donc on peut schématiser cette structure par deux diodes de Schottky connectées tête à tête avec un nanofil de résistance R_{NF} monté en série entre eux (figure IV.28).

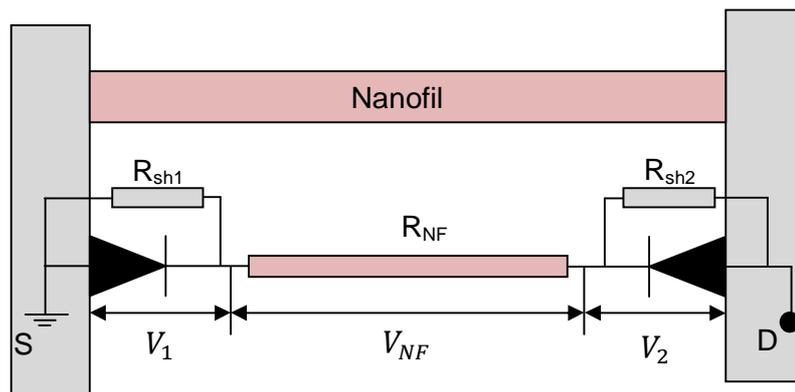


Figure IV.28. Schéma synoptique du circuit électrique équivalent à la structure MSM.

Sous polarisation, le potentiel V se divise respectivement sur les deux barrières de Schottky et au long du nanofil en V_1 , V_2 et V_{NF}

$$V = V_1 + V_{NF} + V_2 \quad (IV.2)$$

Quand la diode 1 est polarisé en inverse la diode 2 se polarise en directe. Les caractéristiques courant/tension des différents composants de ce montage sont données par :

$$I_1 = S_1 J_r(V_1) + V_1 / R_{sh1} \quad (IV.3)$$

$$I_2 = S_2 J_f(V_2) + V_2 / R_{sh2} \quad (IV.4)$$

$$I_{NF} = V_{NF} / R_{NF} \quad (IV.5)$$

avec R_{sh1} et R_{sh2} sont les shunts résistances associées aux deux barrières de Schottky, S_1 et S_2 sont les surfaces de contact des deux jonctions métal/semiconducteur, $J_r(V_1)$ est la densité de courant qui traverse la première barrière de Schottky polarisée en inverse, $J_f(V_2)$ est la densité de courant qui traverse la deuxième barrière polarisée en directe. Pour une tension de polarisation $V > 3kT/q$ et à température ambiante les densités de courant sont données par [230] :

$$J_r(V_1) = \frac{A^* T \sqrt{\pi E_{00}}}{k} \sqrt{q(V_1 - \xi) + \frac{q\phi_1}{\cosh^2(E_{00}/kT)} \exp\left(-\frac{q\phi_1}{E_0}\right) \exp\left[qV_1 \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{E_0}\right)\right]} \quad (IV.6)$$

et

$$J_f(V_2) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_2}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV_2}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV_2}{kT}\right)\right] \quad (IV.7)$$

avec ϕ_1 et ϕ_2 les hauteurs des deux barrières de Schottky, n facteur d'idéalité de barrière de Schottky, T température en kelvin, ξ est la différence entre le niveau de fermi et le bas de la bande de conduction dans le cas d'un semiconducteur de type N ou entre le niveau de fermi et le haut de la bande de valence dans le cas d'un semiconducteur de type P. $A^* = 4\pi m^* q k^2 / h^3$ est la constante de Richardson du semiconducteur, m^* la masse effective des porteurs majoritaires, q charge d'électron et k constante de Boltzmann. Les constantes E_0 et E_{00} sont données par [230,231] :

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (IV.8)$$

et

$$E_{00} = \frac{\hbar q}{2} \sqrt{\frac{N_d}{m^* \epsilon_s \epsilon_0}} \quad (IV.9)$$

avec N_d concentration de dopage, $\hbar = h/2\pi$ avec h constante de Planck, ε_s permittivité relative du semiconducteur, ε_0 permittivité du vide.

Le courant qui circule dans les différentes parties de la structure M-S-M est le même donc on peut écrire :

$$I_1 = I_{NF} = I_2 \quad (IV.10)$$

À partir des équations (IV.3), (IV.4) et (IV.5) on peut écrire un système à deux équations

$$\begin{cases} S_1 J_r(V_1) + V_1/R_{sh1} = (V - V_1 - V_2)/R_{NF} \\ S_2 J_f(V_2) + V_2/R_{sh2} = (V - V_1 - V_2)/R_{NF} \end{cases} \quad (VI.11)$$

La résolution de ce système d'équations pour différentes valeurs de V (tension de polarisation) permet d'avoir la distribution de la tension sur toute la structure MSM (V_1 , V_2 et V_{NF}) ainsi que la densité de courant qui circule dans cette structure.

On peut réécrire le système d'équation sous forme matriciel comme :

$$F(V_1, V_2) = 0 \quad (IV.12)$$

avec

$$F(V_1, V_2) = \begin{bmatrix} F_1(V_1, V_2) \\ F_2(V_1, V_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_1 J_r(V_1) + V_1/R_{sh1} - (V - V_1 - V_2)/R_{NF} \\ S_2 J_f(V_2) + V_2/R_{sh2} - (V - V_1 - V_2)/R_{NF} \end{bmatrix} \quad (IV.13)$$

On peut déterminer les solutions de cette fonction (IV.13) en utilisant la méthode de Newton, commençant de V_0 on a :

$$F(V) = F(V_0) + J(V_0)\delta V$$

avec $\delta V = V - V_0$ et $J(V)$ est la matrice jacobienne définie par :

$$J(V) = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1(V)}{\partial V_1} & \frac{\partial F_1(V)}{\partial V_2} \\ \frac{\partial F_2(V)}{\partial V_1} & \frac{\partial F_2(V)}{\partial V_2} \end{bmatrix} \quad (IV.14)$$

La condition $F(V) = 0$ implique

$$V = V_0 - [J(V)]^{-1}F(V_0) \quad (IV.15)$$

Par itération on peut résoudre numériquement l'équation (IV.15), pour le $k^{\text{ième}}$ vecteur on peut déduire le $(k+1)^{\text{ième}}$ vecteur :

$$V_{k+1} = V_k - [J(V_k)]^{-1}F(V_k) \quad (IV.16)$$

Les solutions de l'équation $F(V) = 0$ quand le vecteur V_n converge vers V_{n+1} c.à.d. $V_n \approx V_{n+1}$.

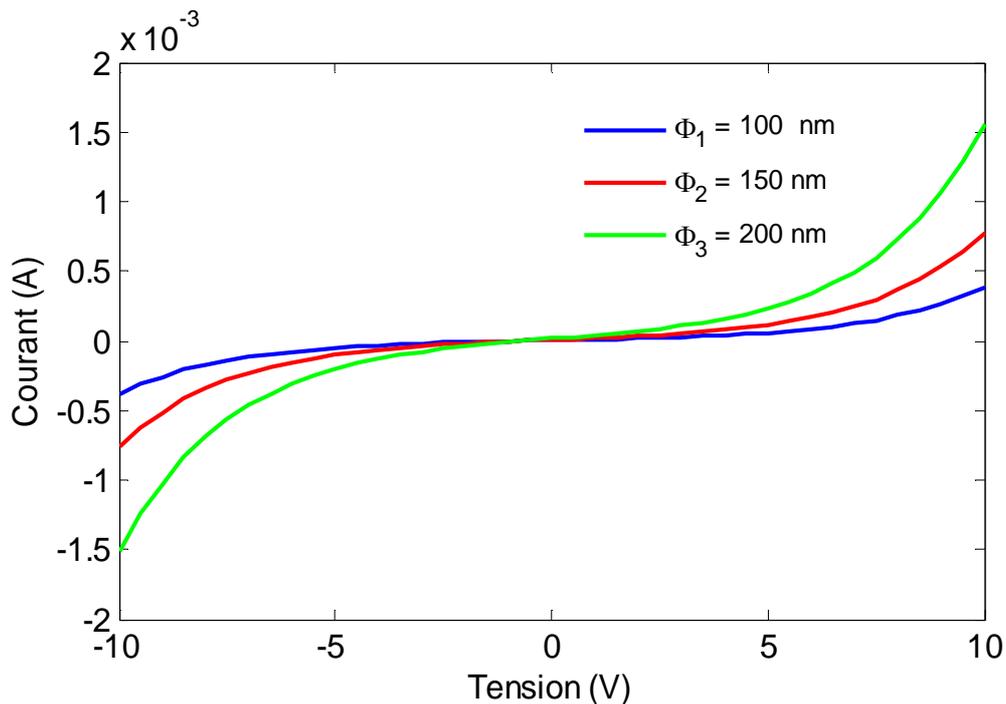


Figure IV.29. Caractéristique courant tension des différents paquets de nanofils obtenus par simulation.

La figure IV.29 représente la caractéristique courant-tension pour différents diamètres de nanofils : l'amplitude de courant croît avec l'augmentation des diamètres. Cet accroissement de courant est expliqué par l'élargissement de la surface de contact métal/semiconducteur ; le courant augmente proportionnellement

avec la surface de contact. Pour $V = 8$ Volts, le courant délivré par les fils est $I_{\Phi_1} = 180,7 \mu A$, $I_{\Phi_2} = 361,3 \mu A$ et $I_{\Phi_3} = 722,7 \mu A$, soit $I_{\Phi_2} = 2 I_{\Phi_1}$, $I_{\Phi_3} = 2 I_{\Phi_2}$ et $I_{\Phi_3} = 4 I_{\Phi_1}$ donc pour $\Delta\Phi = 50 \text{ nm}$ on a un gain d'environ 100%.

IV.10.2. Mesure de la caractéristique courant tension :

La plateforme de caractérisation utilisée dans la mesure électrique (figure IV.30) de nos paquets de nanofils est composée d'un analyseur (de marque HP AGILENT 4156A Precision Semiconductor Parametre Analyzer) permettant de polariser l'échantillon avec une tension variable, de mesurer et d'afficher la caractéristique courant tension. Les voies de l'analyseur sont connectées aux pointeurs via des supports qui assurent un réglage précis dans les trois directions x, y, z sous un microscope optique.

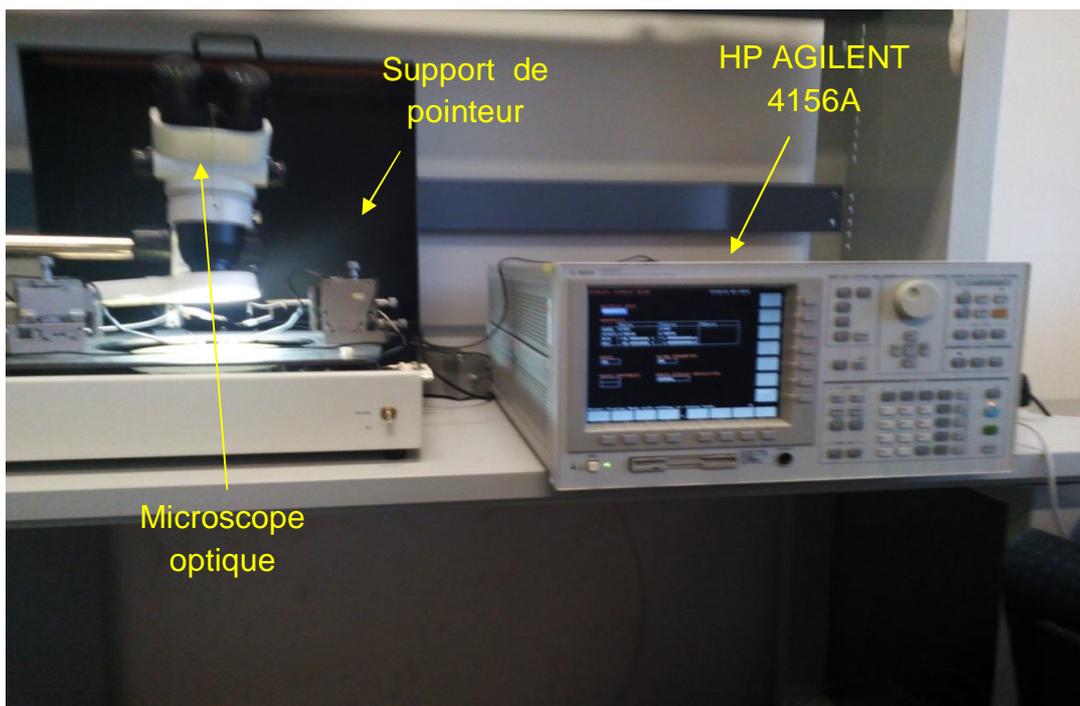


Figure IV.30. Image de la Platform de caractérisation I (V) utilisée

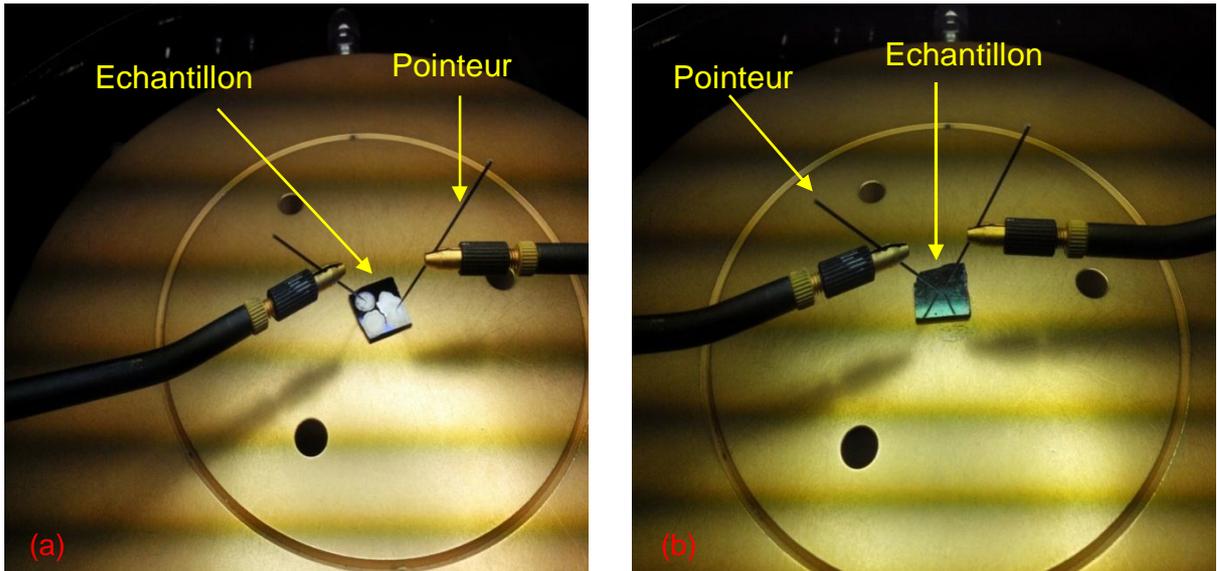


Figure IV.31. Mise des pointeurs (a) échantillon 150 et 200 nm (b) échantillon 100 nm.

Après la mise des pointeurs sur l'échantillon (figure IV.31) sous microscope optique et la déclaration de minimum et de maximum (-10 à 10 volts) de la rampe de tension ainsi que le pas (de 0.05 Volts) sur l'analyseur, on a lancé la mesure de la caractéristique courant tension. Les résultats obtenus pour les différents paquets de nanofils (100, 150, 200 nm) sont affichés sur la figure IV.32.

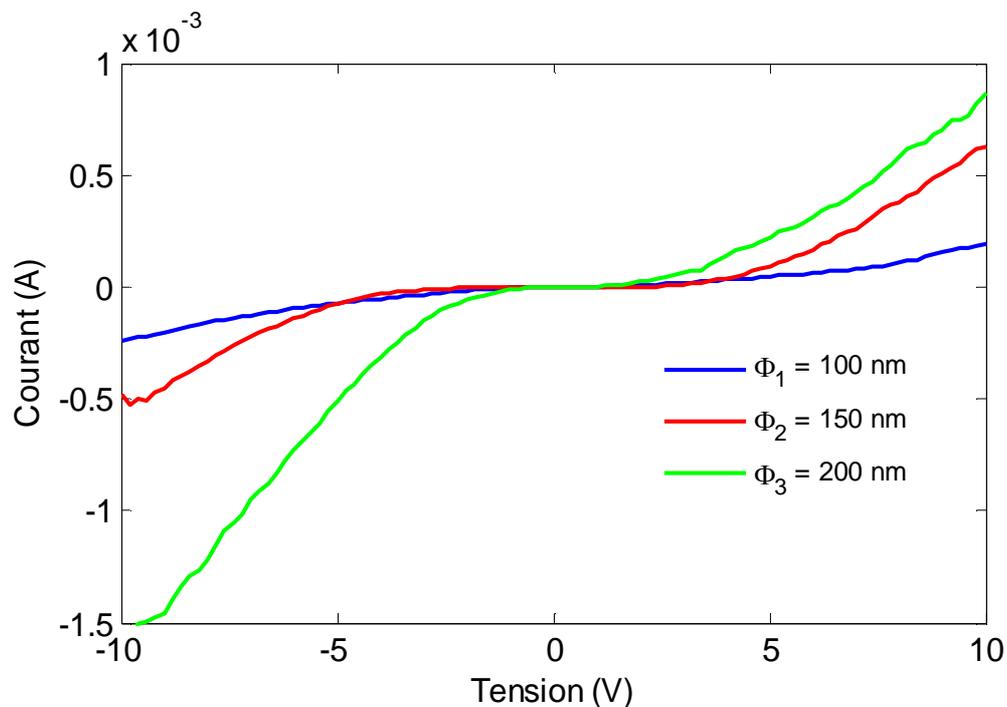


Figure IV.32. Caractéristique courant tension des différents paquets de nanofils obtenus par mesure.

D'après ces résultats expérimentaux, on remarque que l'amplitude de courant augmente avec l'élargissement de la surface de contact métal/semiconducteur : pour $V = 8$ Volts, les valeurs des courants sont approximativement les mêmes obtenus par simulation $I'_{\Phi_1} = 109.8 \mu A$, $I'_{\Phi_2} = 346,1 \mu A$ et $I'_{\Phi_3} = 578,6 \mu A$, soit $I_{\Phi_1} - I'_{\Phi_1} = 70.9 \mu A$, $I_{\Phi_2} - I'_{\Phi_2} = 15.2 \mu A$ et $I_{\Phi_3} - I'_{\Phi_3} = 114.2 \mu A$. Ces fuites de courant sont présentes au niveau des contacts métalliques et le long des pistes réalisées pour la mise des gouttes d'argent. L'asymétrie de la courbe $I(V)$ a été expliquée par différents auteurs [232,233] qui considèrent que cette asymétrie est due à la différence des hauteurs des barrières de potentiel.

IV.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les deux principales approches rapportées dans la documentation scientifique pour la fabrication des nanofils. La réalisation de nos paquets de nanofils a été faite suivant un procédé basé sur la voie descendante. Après le choix et le nettoyage de substrat SOI, un calibrage de l'instrument FIB a été engagé pour graver la fine couche de silicium jusqu'à l'oxyde isolant afin de s'assurer que les fils sont bien isolés entre eux ; Les performances des gravures ont été évaluées par la technique AFM et les profils de la topologie de la surface obtenus montrent une profondeur moyenne de 15 nm ce qui est concluant (> 12 nm). Une deuxième isolation a été effectuée par le dépôt d'une couche de SiO_2 d'environ 10 nm sur toute la surface du substrat ; après contrôle de ce dernier via une dual beam, l'épaisseur résultante se situe entre 10 et 15 nm.

La connexion des différents paquets de nanofils est réalisée par une FIB équipée d'un système d'injection de Gaz ; les contacts métalliques ont été effectués sous microscope optique par l'ajout de gouttes d'argent afin de faciliter la mise des pointeurs lors de la caractérisation électrique.

La confrontation entre les résultats théoriques et pratiques dénote :

- Une même conclusion pour ce qui concerne l'amplitude de courant qui augmente avec le diamètre des nanofils ; cependant, les valeurs expérimentales obtenus sont inférieures à celles calculées théoriquement ; cet

écart s'explique par les fuites de courant au niveau des contacts métalliques et le long des pistes de Platiniun. Les résultats de simulation montrent qu'un gain d'environ 100% est obtenu avec une augmentation de 50 nm de diamètre.

- L'asymétrie des caractéristiques $I(V)$ enregistrée dans la pratique est due à la différence des hauteurs des barrières de potentiel ainsi créées au niveau des contacts métal/semiconducteur ; cette asymétrie n'apparaît pas dans la théorie car les valeurs des barrières sont identiques.

Les performances des paquets de nanofils peuvent être améliorées en remplaçant le silicium par un semiconducteur III-V comme (GaAs, InAs, InBi ... etc.) et/ou en augmentant les diamètres des fils et/ou en optant pour l'approche ascendante.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons effectué des simulations sur les cellules photovoltaïques à puits quantiques et à multijonction ainsi que la réalisation des nanofils à base de silicium. Pour cela, nous avons adopté plusieurs modèles mathématiques qui permettent la détermination des caractéristiques optiques et électriques de ces structures.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, la détermination de ses paramètres physiques à partir de la caractérisation I-V ainsi que les différentes pertes avec impact sur le rendement de conversion qui sont classées en fonction de leur nature : pertes physiques dues aux matériaux utilisés et pertes technologiques comme les pertes optiques, les pertes de recombinaison et les pertes résistives.

Les filières à base de silicium dominent le marché photovoltaïque par le monocristallin avec un rendement record de 25.6% obtenu par l'entreprise Panasonic et le polycristallin qui est à 21.25% ; leur limite de rendement (<30%) et leur coût élevé a fait émerger la filière couche mince à base de CIGS et de CdTe qui est en plein essor. Le rendement record obtenu par le CIGS est de 20% mais avec un coût nettement inférieur ; CdTe offre un rendement supérieur à 15% mais malgré le bon rapport coût/rendement son utilisation est freinée par la nature toxique du cadmium. La filière multijonction à base des semiconducteurs III-V offre des rendements dépassant les 40% mais avec un coût élevé qui limite les applications grand public. Les cellules organiques, les cellules à base de colorant et les cellules à nanostructures constituent une nouvelle génération de cellules solaires boostée par une tendance de réduction de la quantité du matériau utilisé donc de coût. Il est à signaler un rendement en croissance exponentielle notamment pour les cellules à base de nanostructures avec 27% obtenus par une structure à puits quantiques sous concentrateurs.

Dans le deuxième chapitre nous avons procédé à l'optimisation des paramètres optiques et électriques de la cellule à puits quantiques InGaAsN/GaAs. Des modèles mathématiques déterminent les effets dus à la variation des concentrations de

l'indium et de l'azote dans l'alliage InGaAsN et à la variation du nombre de puits quantiques insérés dans la région intrinsèque sur le rendement de conversion. Le coefficient d'absorption du puits quantique augmente avec la variation d'In et N jusqu'à atteindre les $2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ pour le couple $(x, y) = (0.15, 0.035)$. Un élargissement de la gamme d'absorption et une augmentation de l'amplitude de l'efficacité de la cellule est obtenu par l'insertion de puits ; ces améliorations entraînent un accroissement de la densité du courant de court-circuit ; pour 30 puits on a pu avoir une densité égale à 31 mA/cm^2 avec $(x,y) = (0.35,0.035)$. Le rendement de conversion augmente avec la variation des concentrations d'In et N ainsi qu'avec le nombre de puits. Un rendement maximal égal à 31.53 % est obtenue pour $(x,y) = (0.4,0.035)$ avec 45 puits de 80 nm de diamètre.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la structure à multijonction InGaP/InGaAs/InGaAsN/Ge dans le but d'optimiser les concentrations de l'Indium et l'Azote dans les différentes couches pour avoir le maximum du rendement de conversion. Les résultats de simulation de l'épaisseur critique et de la contrainte créée entre les différentes sous cellules a permis d'avoir des intervalles de variation d'In et N, pour chaque couche : de 22 à 77% pour le $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{P}$, de 0 à 30% pour le $\text{In}_{(x)}\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ et de 0 à 38% pour l'indium, 0 à 3.5% pour l'azote dans l'alliage InGaAsN. Une gamme d'absorption de $1.45 \mu\text{m}$ est obtenue avec $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{P} / \text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As} / \text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.97}\text{N}_{0.03} / \text{Ge}$. La caractéristique courant-tension de cette structure a été comparée avec celle des structures à double jonctions InGaP/GaAs et triple jonctions InGaP/InGaAs/Ge ; dans les trois cas, la densité de court circuit est d'environ 15 mA/cm^2 ; la tension de circuit ouvert de la cellule étudiée est supérieure aux autres tensions car le nombre des sous cellules est plus élevé, ce qui donne une puissance plus importante. Les différentes jonctions tunnels employées dans cette structure résultent des densités de courant-crête supérieures aux différentes densités délivrées par les sous cellules. Un rendement maximal de 45% a été obtenu pour les concentrations $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{P} / \text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As} / \text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.30}\text{As}_{0.90}\text{N}_{0.03} / \text{Ge}$.

Enfin, dans le dernier chapitre nous avons gravé des paquets de nanofils de différents diamètres ; les performances des gravures ont été concluantes avec une profondeur de 15 nm soit supérieure à la couche fine de silicium ($> 12 \text{ nm}$). Le dépôt de la couche isolante SiO_2 donne une épaisseur qui varie entre 10 et 15 nm. De la caractérisation électrique résulte un accroissement du courant délivré par les nanofils

en fonction de leur diamètre ; un gain d'environ 100 % est obtenu par l'ajout de 50 nm de diamètre. L'inégalité des barrières de potentiel provoque une forte asymétrie de la caractéristique $I(V)$; ainsi les pertes présentes le long des pistes de platine et les contacts métal/semiconducteur induit une chute courant avec une réduction d'intensité moyenne de 10 μA par rapport aux résultats des simulations.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses :

- Le rendement de conversion de la cellule à puits quantiques peut être amélioré en changeant la barrière et/ou le InGaAsN par d'autres composés ternaires ou quaternaires.
- La cellule à multijonction atteint dans la présente étude des rendements de conversion supérieurs à 45% mais avec des contraintes importantes ; pour réduire ces contraintes, on peut utiliser les avantages des structures à puits quantiques pour adapter le désaccord entre les sous cellules avec une légère chute de tension V_{co} ; aussi ce rendement peut être amélioré par l'ajout de sous cellules et/ou par l'utilisation de concentrateurs mais cette dernière option nécessite une révision des courants crêtes des jonctions tunnel et recommande une technique de refroidissement de la cellule.
- Les nanofils à base de silicium fournissent des faibles courants qui peuvent être augmentés par l'utilisation d'autres matériaux tels que les semiconducteurs à base de nitrure (GaN, InGaN, InN, ... etc.) et/ou les composés ternaires et quaternaires.

Les avantages du réseau de nanofils reconnus à savoir :

- réduction de la réflexion à la surface des cellules par l'augmentation du chemin optique
- refroidissement produit par le passage de l'air entre les nanofils

nous incitent à utiliser ce réseau en haut de la cellule à multijonction pour réduire la réflexion d'une part et abaisser la chaleur induite par les concentrateurs d'autre part mais à condition d'augmenter le courant produit par ces nanofils pour préserver celui délivré par la multijonction.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Aurélien DUCHATELET., Synthèse des couches minces Cu(In,Ga)Se pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium. Thèse de doctorat, Science de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement, 2012, Université de Lille 1, France.
2. Pierre PAPET., Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïque à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin. Thèse de doctorat, Dispositifs de l'électronique intégrée, 2007, Institut national des sciences de appliquées de Layon. France.
3. Maïlys Grau., réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïque à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres. Thèse de doctorat, Electronique, Electrotechnique, Automatique, Institut national des sciences de appliquées de Layon. France.
4. Vincent FROGER., Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques. Thèse de doctorat, Génie électrique, 2012, l'école nationale supérieure d'art et métiers, paris, France.
5. Jin WANG., Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque. Thèse de doctorat, chimie, 2014, Université paris sud, France.
6. Samuel De Sousa., Ingénierie, Synthèse et étude de chromophores organique et organométallique pour cellules solaires à colorant. Thèse de doctorat, Chimie organique, 2013, Université de Bordeaux 1, France.
7. Edouard LEONARD., Cellules solaires à base de couche mince Cu(In,Ga)Se₂ submicrométrique : optimisation des performances par ingénierie optique et électrique, Thèse de doctorat, Science des Matériaux, 2013, Université de Nantes, France.
8. Prashant V. Kamat., Quantum Dot solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. J. Phys. Chem, 2008, Vol 112 : p 18737–18753.
9. A. J. Nozik, M.C. Beard et al., Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multi Exciton Generation to Third-Generation

photovoltaic solar cells. Chem. Rev, American Chemical Society, 2010, Vol 110: p 6873–6890.

10. M. Yamaguchi, T. Takamoto., Multi-junction III-V solar cells: current status and future potential., Solar Energy, Elsevier, 2005, Vol 79 : p 78-85.

11. D.J. Friedman., Progress and challenges for next-generation high-efficiency multijunction solar cells. Current Opinion in Solid State and Materials Science, Elsevier, 2010, Vol 14: p 131-138.

12. Jérôme Fatet., les recherches d'Edmond Becquerel sur la nature de la lumière entre 1839 et 1843, histoire d'une interaction réussie entre science et photographie. Thèse de doctorat, Histoire et philosophie des sciences, 2005, université Claude Bernard Layon 1, France.

13. A. Einstein., Ist die trägheit eines körpers von sienem Energieinhalt abhängig ?. annal der physik, 1905, Vol 323 : p 639-641.

14. Thomas Mambrini., Caractérisation des panneaux photovoltaïque en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies. Thèse de doctorat, Physique, 2014, Université paris sud, France.

15. Théodulf Rousseau., Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs. Thèse de doctorat, Physique, 2011, Université de Angès, France.

16. Djicknoum, D., Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structures interdigitée en face arrière. Thèse de Doctorat, Physique, 2010, Université de Paris-sud 11

17. Assia, B., Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe_2 par Electrodeposition. Thèse Doctorat, physique énergétique, 2009, Université Mentouri-Constantine

18. Riordan, C. Hulstron, R., What is an air mass 1.5 Spectrum? [Solar Cell performance calculation]. Photovoltaic Specialists Conference, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE, 21-25 may 1990, Pages: 1085 – 1088.

19. M. PETIBON Stéphane., Nouvelles Architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour applications photovoltaïques. Thèse de Doctorat, Génie électrique, 2009, Université de Toulouse

20. KOHEN. David., Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque. Thèse de doctorat, Nanoélectronique et nanotechnologie, 2006, Université de Grenoble

21. S. Nacer, A. Aissat., Simulation and optimization of current matching multi-junction InGaN solar cells. Springer journal of Opt Quant Electron, 2015 23(8): DOI 10.1007/s11082-015-0254-7
22. H. Shivagannaik et al., Modeling and analysis of multijunction solar cells. Proceeding IEEE, 2011, p: 174-179
23. M I Hossain., A Bousselham and F H Alharbi., Optical concentration effects on conversion efficiency of a split-spectrum solar cell system. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. 47 (2014) 075101 (7pp)
24. Frank Dimroth., and Sarah Kurtz., High- Efficiency Multijunction Solar Cells. Materials Research Society, 2007. Volume 32: p. 230-235
25. Nichiporuk Oleksiy., Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïque à contacts arrières interdigités. Thèse de doctorat, Génie électrique, 2005, Université de Lyon
26. Fatima ABDO., Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïque. Thèse de doctorat, Matière Condensée, Surface et Interface, 2007, université de Lyon
27. Jozef Szlufcik., Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. IEEE proceedings, 1997. Vol. 85, NO. 5 : p. 711-730
28. Karl W. Boer., Handbook of the physics of Thin-Film Solar Cells. Springer, 2013, Springer Heidelberg New York Dordrecht London
29. Mourad EL BESSEGHI., Contribution à l'optimisation des photodiodes PIN et MSM: Application à la Photodétection et la Photocommunication. Thèse de Doctorat, génie électrique, 2014, Université de BLIDA1
30. Giovanni GHIONE., Semiconductors Devices for High-Speed Optoelectronics. 2009, Cambridge University Press
31. A. Cheknane et al., Optimisation et Conception d'une grille collectrice appliquée aux photopiles fonctionnement sous haute concentration solaire. Rev. Energ. Ren, 2004, Vol. 7 : p 95-108
32. Green Martin A., Solar cells operating principles, technology, and system applications. Prentice-Hall, 1982, USA
33. R. K. Ahrenkiel et al., Recombination lifetime of In_{0.35}Ga_{0.47}As as a function of doping density. Applied Physics Letters.1998, 72(26): p 3470-3472

34. Thibaut DESRUES., Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonction silicium et contacts en face arrière. Thèse de Doctorat, Science des Matériaux, 2009, Université de Lyon
35. Mark John Kerr., Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells. These de doctorat, 2002, Université nationale australienne
36. Tom Markvart and Luis Canstner., Solar cells Materials, Manufactures and Operations, Second Edition. Elsevier, 2013, USA
37. Ansgar Mette., New Concepts for Front Side Metallization of Industrial Silicon Solar Cells. Thèse de doctorat, 2007, institute de l'énergie solaire systemes, Fraunhofer
38. Panasonic Press Release, 10 April 2014. Panasonic HIT[®] Solar Cell Achieves World's Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6% at Research Level, <http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>
39. Trina Solar New Info, 11 September 2015. New Efficiency Record of 21.25% Efficiency for Multi-crystalline Silicon Solar Cell, http://www.trinasolar.com/us/about-us/newinfo_978.html
40. Martin A. Green et al., Solar Cell Efficiency (Version 37). Prog. Photovolt : Res. Appl, 2011, 19 : p 84-92
41. Martin A. Green et al., Solar Cell Efficiency (Version 44). Prog. Photovolt : Res. Appl, 2014, 22 : p 701-710
42. Chenlei Wang et al., Solidification interface shape control in a continuous Czochralski silicon growth system. Journal of Crystal Growth, 2006, 287: p 252 – 257
43. D. Kray., M. Schumann., Solar Wafer Slicing with Loose and Fixed Grains. Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference, Volume 1: p 948-951
44. Graham Fisher et al., Silicon Crystal Growth and Wafer Technologies. Proceeding of the IEEE, 2012, Vol 100: p 1454-1474
45. W.Schmidt et al., Manufacturing Technology for Ribbon Silicon (EFG) Wafers and Solar Cells. Prog. Photovolt: Res.Appl, 2002, 10: p 129-140
46. Martin A. Green et al., Solar Cell Efficiency (Version 36). Prog. Photovolt : Res. Appl, 2010, 18 : p 346-352

47. A. Shah et al., Photovoltaic technology: the Case for Thin-Film Solar Cells. Science, 1999, VOL 285: p 692-698
48. M. Gloeckler., J.R. Site., Band-gap in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66: p 1891–1894
49. T. Dullweber et al., A new approach to high-efficiency solar cell by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001,67: p 145-150
50. Takashi Minemoto et al., Control of conduction band offset in wide-gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 75: p 121–126
51. S Theodoropoulou et al., Band-gap energies and strain effects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ based solar cells. Semicond. Sci. Technol,(2007), 22 : p 933-940
52. Subba Ramaiah Kodigada., Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ BASED THIN FILM SOLAR CELLS. Elsevier 2010, Oxford, UK
53. Antonio Luque and Steven Hegedus., Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Wiley, 2011, United Kingdom
54. P. Jackson et al., New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film Solar cells beyond 20%., Prog. Photovolt: Res.Appl, 2011, 19: p 894-897.
55. Yannick VIALE., étude des boites quantique de CdZnTe : processus de relaxation d'énergie et de phase. Thèse de doctorat, 2004, Matière Condensée, Université de Strasbourg I
56. David VERSTRAETEN., Les II-VI photorefractifs dans la bande 0.6-1.5 µm pour l'enregistrement holographique dynamique. Thèse de doctorat, 2002, Sciences physiques, thèse cotutelle, université de liège et de bordeaux
57. Arturo Morales-Acevedo., Thin film CdTe/CdS solar cells: Research perspectives, Elsevier, Solar Energy, 2006, 80: p 675-681
58. N. Romeo, et al., A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cells. Elsevier, Solar energy Materials & Solar cells, 1999, 58: p 209-218
59. J. F. Geisz et al., 40.8% efficiency inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions. Applied physics letters, 2008, 93 (123505): p 1-3
60. Frank Dimroth et al., Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. Prog. Photovolt: Res. Appl, 2014, 22: p 277-282

61. Allen Bennett., 50% efficiency solar cell architecture and designs. Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference, 2006, Vol 2: p 2560-2564, Waikoloa, HI
62. Cing-Hsaang Hsu, et al., Gold-Free Cu-Metallized InGaP/InGaAs/Ge Triple-Junction solar cells. IEEE electron device letters, 2014, Vol 32: p 1265-1277
63. Zilong Wang, et al., Characteristics of the InGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cells with concentration photovoltaic system. Applied Mechanics and Materials, 2012, Vols 148-149: p 773-777
64. Antonio Luque., and Steven Hegedus., Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Wiley, 2003, England
65. Loïc MABILLE., Vers la compréhension des mécanismes de dégradation et de vieillissement d'assemblage photovoltaïque pour des applications sous haute concentration. Thèse de doctorat, 2014, Physique des matériaux, Université Paris-sud
66. NEMMAR BELHOCINE., étude et réalisation des cellules solaires photovoltaïque à base de matériaux organiques. Thèse de doctorat, 2011, électronique, Université de TIZI-OUZOU
67. Olivier HAAS., étude des défauts électriquement actifs dans les cellules solaires organiques. Thèse de doctorat, 2012, Science de matériaux, université de Nantes
68. Salima Alem-Boudjemline., réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques. Thèse de doctorat, 2006, physique, Université de Angers
69. Kjell Cnops et al., 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer. Nature communications, 2014, 5:3406, DOI: 10.1038
70. Brian O'Regan, Michael Graätzel., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature, 1991, Vol 353: p 737-740
71. Laurent SCHLUR., élaboration des cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré. Thèse de doctorat, 2012, physique et chimie-physique des matériaux, université de Strasbourg
72. Jihene Zribi., Croissance et caractérisation des boîtes quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaïques. Thèse de Doctorat, 2014, Science, Université Sherbrooke, Québec, Canada.

73. Jamil ELIAS., Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique Application aux cellules solaires nanostructurées. Thèse de Doctorat, 2008, Chimie est science des matériaux, université de paris XII- VAL DE MARNE, France.
74. Vanessa GORGE., caractérisation des matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V. Thèse de doctorat, 2012, physique, université paris-sud 11
75. Jean-Pierre Colinge, Cynthia A. Colinge., Physics of semiconductor devices. Kluwer Academic Publishers, 2002, USA
76. A. Marti et al., Element of the design and analysis of quantum-dots intermediate band solar cells. Thin Solid Films, 2008, 516: p 6716-6722
77. Voicu Popescu et al., theoretical and experimental examination of the intermediate-band concept for strain-balanced (In,Ga)As/Ga(As,P) quantum dots solar cells. Physical review B, 2008, 78, 205321: p 1-17
78. Ryuji Oshima et al., Fabrication of multi-layer self-assembled InAs quantum dots for high efficiency solar cells. IEEE, 2006, Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference, 2006, Waikoloa
79. T. Sugaya et al., Multi-Stacked quantum dot solar cells fabricated by intermittent deposition of InGaAs. Solar energy materials & solar cells, 2011, 95: p 163-166
80. Naoki Fukata et al., Doping and Raman Characterization of Boron and Phosphorus Atoms in Germanium Nanowires. ACS NANO, 2010, 4 : p 3807-3816
81. Bozhi Tian et al., Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. Nature, 2007, Vol 449: p 885-890
82. Thomas J. Kemp et al., Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices. NANO LETTERS, 2008, Vol 8, No. 10: p 3456-3460
83. Erik C. Garnett and Peidong Yang., Silicon Nanowire Radial p-n junction solar cells. Journal of American Chemical Society, 2008, 130 (29): pp 9224-9225
84. Joseph D. Christeen et al., Design principal for Photovoltaic Devices on Si Nanowires with axial or radial p-n junctions. ACS publication, Journal of American Chemical Society, 2012, 12: p 6024-6029
85. Jinkyong Yoo et al., epitaxial growing of radial Si p-i-n junction for photovoltaic applications. Applied Physical Letters, 2013, 102, 093113: p 1-5

86. James P. Connolly et al., Simulation multiple quantum well solar cells. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, 2000, p: 1304-1307, Anchorage, AK
87. Paul Sterian et al., a study of the optical properties of quantum well solar cells aimed optimizing their configuration. U.P.B. Sci. Bull, 2010, Series A, Vol 72: p 9- 20
88. Gapi Vijaya and Alex Freundlich., Modeling of single junction Anisotype dilute nitride multi quantum well solar cells for improvement in efficiency. IEEE, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013, p: 1089- 1091, Tampa FL
89. J. Prazmowska, R. Korbutowicz., Optimization of multi quantum well solar cell. Optoica Applicata, 2005, Vol XXXV, No.3: P 619-626
90. N. J. Ekins-Daukes et al., quantum wells in concentrator solar cells. SPIE: solar and alternative energy, 2008, 1399: p 1-2
91. Evolution des records de rendements pour différentes filières des cellules Photovoltaïque de laboratoire. Source NREL.
92. Chihiro Hamaguchi., Basic Semiconductor Physics, Second Edition. Springer 2010, Springer Heidelberg Dordrecht London New York
93. SADAO ADACHI., PHYSICAL PROPERTIES OF III-V SEMICONDUCTOR COMPOUNDS InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP. 1992, A Wiley-Interscience publication.
94. Laiadi Widad., Simulation numérique d'effet de la couche fenêtre $Al_xGa_{1-x}As$ sur la résistance des irradiations spatiales d'une cellule solaire en arsenic de gallium (GaAs). Thèse de Doctorat, 2015, Physique des matériaux, Université Mohamed Khider Biskra
95. Abderrachid Bachiri., effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V. Thèse de doctorat, 2006, physique du solide, Université de mentouri Constantine
96. Tarik Bouragba., propriétés optique de puits quantique GaInAsN/GaAs, Thèse de doctorat, 2006, Matériaux et Composants pour l'Electronique, Université Blaise Pascal
97. I. Vurgaftman, J. R. Meyer et al., Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys, Journal of Applied Physics, 2001, Vol 89: p 5815-5875
98. Baaziz Hakim., Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$. Thèse de doctorat, 2006, physique des matériaux, Université de Batna, Algérie.

99. Giuseppe Grosso, Giuseppe Pastori Parravicini., Solid State Physics Second Edition. Second edition 2014, Academic Press is an imprint of Elsevier.
100. W. Porod and D. K. Ferry., Modification of the virtual-crystal approximation for ternary III-V compounds. PHYSICAL REVIEW B,1983, Vol 27: p 2587-2589.
101. Sadao Adachi., Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Edition first published 2009, Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications
102. Sadao adachi., Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. 2005, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic.
103. Marius Grundmann., The Physics of semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics. 2006, Springer Berlin Heidelberg New York
104. Jenő Sólyom., Fundamentals of Physics of Solids Volume I Structure and Dynamics. 2007, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
105. Catherine Tonin., Manipulation cohérente de l'émission résonnante d'une boîte quantique unique. Thèse de Doctorat, 2013, physique et chimie des matériaux, Université Pierre et Marie Curie Paris VI
106. Hadrien Lepage., Modélisation de solides à nanocristaux de silicium. Thèse de doctorat, 2012, Électronique, Électrotechnique, Automatique, Université de Lyon, France.
107. EVAN O. Kane., Band Structure of Indium Antimonide, J Phys Chem Solids,1957, Vol 1,P: 246-26.
108. Gay Fishman., Semi-conducteur: la base de la méthode k.p, Edition de l'Ecole Polytechnique, 2010, 91128 Palaiseau Cedex, Paris
109. GERARD BASTARD., wave mechanics applied to semiconductors hétérostructures, les éditions de physique, 1990, 18 rue saint Denis Paris
110. Hartmut Haug, Stephan W. Koch., quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors. British Library Cataloguing-in-Publication Data,2004, Singapore.
111. A. Aissat, F. Kerkar, S. Nacer et al., Gain optique d'un laser a puits quantique contraint à base de $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$. IEEE 4th International Conference: Sciences of Electronic, Technologies of Information and Telecommunications March 25-29, 2007, TUNISIA.

112. Luc BÉAUR., Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O. thèse de doctorat, 2011, Information, Systèmes et Structures, Université de Montpellier 2, France.
113. Julien Bouvier., Etude des épitaxies sélectives des alliages SiGe(C) pour électrode de base des transistors bipolaires performants. Thèse de Doctorat, 2010, Matériaux, L'institut National des sciences appliquées, Lyon.
114. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee., DEFECTS IN EPITAXIAL MULTILAYERS I. MISFIT DISLOCATIONS. Journal of Crystal Growth, 1975, Vol 27: P: 118-129.
115. K. Koksai, B. Gonul et al., Critical layer thickness of GaIn(N)As(Sb) QWs on GaAs and InP substrates for (001) and (111) orientations. The European Physical Journal B, 2009, Vol 69: p 211-218.
116. A. Aissat, M. El Bey et al., Modeling and Simulation of $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}/\text{InP}$ quaternary structure for photovoltaic. International journal of Hydrogen Energy, 2014, Vol 39: p 15287-15291.
117. C. I. Cabrera, J. C. Rimada et al., Modelling of GaAsP/InGaAs/GaAs strain-balanced multiple-quantum well solar cells, Journal of Applied Physics, 2013, Vol 113: p 024512-1 to 024512-7.
118. Cheng Cheng, Haizhen Yan., Bandgap of the core-shell CdSe/ZnS nanocrystal within the temperature range 300-373 K. Physic E, Elsevier, 2009, Vol 41: p 828-832.
119. Jasprit Singh., Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures. Cambridge University Press, 2003, the Edinburgh Building Cambridge CB2 2RU, United Kingdom.
120. Maykel Courel, Julio C. Rimada et al., AlGaAs/GaAs Superlattice solar cells. PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: research and applications, 2011, Vol 21: p 276-282.
121. Maykel Courel, Julio C. Rimada et al., GaAs/GaInNAs quantum well and Superlattice Solar Cell. Applied physical letter, 2012, Lett. Vol 100, 073508: p 1-4.
122. Kyu-Seok Lee and El-Hang Lee., Optical Determination of the Heavy-hole Effective Mass of (In, Ga)As/GaAs Quantum Wells. ETRI Journal, 1996, Vol 17: p 13-24.

123. Ronald L. Greene , Krishan K. Bajaj et al., Energy levels of Wannier excitons in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum-well structures. Physical review B, 1984, Vol 29: p 1807-1812.
124. Neal G. Anderson., Ideal theory of quantum well solar cell, Journal of Applied Letter, 1995, Vol 78: p 1850-1861.
125. Luis M. Hernandez, Armando Contreras-Solorio et al., Towards 50% efficiency in Solar cell. Solar cells-New Approches and Reviews, 2015, Chapter 5:p151- 180.
126. Sherajul Islam, Shahid Iqbal et al., High Efficiency In_xGa_{1-x}N-Based Quantum Well Solar Cell. International Conference on Electrical and computer Engineering, IEEE, 2010, Pages 738 – 741. Dhaka,Bangladesh.
127. Frank Dimroth, Sarah Kurtz., High Efficiency Multijunction Solar Cells. MRS Bulltin, Vol 32: p 230-235.
128. A.V. Sachenko, M.R. Kulish et al., Lateral multijunction photovoltaic cells. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013, Vol 16 : p 1-17.
129. Kanglin Xiong, Shulong Lu et al., Light-splitting photovoltaic system utilizing two dual-junction solar cells. Solar Energy, elsevier, 2010, Vol 84 : p 1975-1978.
130. Alaeddine Mokri, Mahieddine Emziane., Beam-splitting versus tandem cell approaches for converting the solar spectrum into electricity: A comparative study. International Renewable Energy Congress, November 5-7, 2010 – Sousse, Tunisia.
131. Hideki Matsubara, Tatsuya Tanabe et al., Over 27% efficiency GaAs/InGaAs mechanically stacked solar cell. Solar Energy and Solar Cells, Elsevier, 1998, Vol 50: p 177-184.
132. A.W. Bett, F. Dimroth et al., III-V Compounds for solar cell application. Applied Physics A, Springer, 1999, Vol 69: p 119-129.
133. Anna Tauke-Pedretti, Jeffrey Cederberg et al., Resistance Considerations for Stacked Small Multi-junction Photovoltaic Cells. 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, 2013, P: 2131- 2135, Tampa, Floride, United States.
134. Antonio Luque, Viacheslav Andreev., concentrator photovoltaics. Springer series in optical sciences, 2007, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
135. R. R. King, A. Boca et al., band-gap-engineering architecture for high-efficiency multijunction concentrator solar cells. European photovoltaic solar energy conference and exhibition, 2009, Hamburg, Germany.

136. Sven Ruhle., Tabulated values of Shockley-Queisser limit for single junction solar cell. *Solar Energy*, Springer, 2016, Vol 130: p 139-147.
137. William Shockley, Hans J. Queisser., Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 1961, Vol 32: p 510- 519.
138. A. Niv, Z.R. Abrams et al., Overcoming the bandgap limitation on solar cell materials. *Applied physics letter*, 2012, Vol 100 (083901): p 1- 4.
139. Katsuaki Tanabe., A Review of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductors Compound Solar cells: Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion and Plasmonic Nanometallic Structures. *Review Energies journal*, 2009, Vol 2: p 504-530.
140. Tarek M. Hatem and Mohamed T. Elewa., MODELING of dislocation evolution in Multi-junction based Photovoltaic devices. *International Conference on Power Systems, Energy, Environment, Interlaken, Switzerland* , 2014, Springer: p 157-159.
141. Ibne Sabid, Md. Soyaeb Hasan et al., Effect of Dislocation Density on the Performance of InGaN-Based MJ Solar Cell: Analytical Approach. *Proceedings of International Conference on Electrical Information and Communication Technology, IEEE*, 2015: p 451-455. DOI: 10.1109/EICT.2015.7391995
142. Emily. C. Warmann, Marina S. Leite et al., PHOTOVOLTAIC EFFICIENCIES IN LATTICE-MATCHED III-X MULTIJUNCTION SOLAR CELLS WITH UNCONVENTIONAL LATTICE PARAMETERS. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011 37th IEEE, p 570-574. DOI: 10.1109/PVSC.2011.6186019
143. R. R. King, D. C. Law et al., METAMORPHIC AND LATTICE-MATCHED SOLAR CELLS UNDER CONCENTRATION. *4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, May 7-12, 2006, Waikoloa, Hawaii,
144. Daniel Derkacs, Rebecca Jones-Albertus et al., Lattice-matched multijunction solar cells employing a 1 eV GaInNAsSb bottom cell. *Journal of Photonics for Energy*, 2012, Vol 2: p 021805-1 to 021805-8.
145. R.W. Miles, K.M. Hynes et al., Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Elsevier Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2005, Vol 51: p 1-42.
146. LEWIS Frras, LARRY Partain., *Solar Cells and theirs Applications*. 2010, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
147. Luis Castaner, Santiago Silvestre., *Modelling Photovoltaic Systems using PSpice*. 2002, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex PO19 8SQ, England.

148. Jérémie Sauget., Contribution à l'étude des films minces SiO_xN_y nanostructure destinés à des empilements antireflet. Thèse de doctorat, 2014, Science de l'ingénieur et microtechnique. Université de Franche-Comté.
149. Saioa Tardon., Quantitative Photoluminescence Studies in a-Si:H/c-Si Solar Cells. Thèse de doctorat, 2005, Nanostructures, université de der von Ossietzky, Espagne.
150. Tetsuo Soga., Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. 2006, Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK.
151. Tom Markvart and Luis Canstner, Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. First Edition, Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK.
152. LEO Esaki., Discovery of the Tunnel Diode. IEEE transactions on electron devices, 1976, Vol ED-23: p 644-647.
153. Matthew J. Filmer., InAs/GaSb Tunnel Diode. Theses Master of Science, 2015, Microelectronic Engineering, Rochester Institute of Technology, RIT Scholar Works.
154. Evan O. Kane., Theory of Tunneling. Journal of Applied Physics, 1961, Vol 32: p 83- 91.
155. ABDERREZEK Mahoud., Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement. Thèse de doctorat, 2015, Université Stif 1.
156. Jeffrey F. Wheeldon, Christopher E. Valdivia et al., Performance comparison of AlGaAs, GaAs and InGaP tunnel junctions for concentrated multijunction solar cells. Progress in photovoltaics: research and applications, 2011, Vol 10: p 442-452.
157. Xavier BLOT., Réalisation et caractérisation et modélisation de collages des matériaux III-V pour cellules photovoltaïque à concentration. Thèse de doctorat, 2015, Nano Electronique et Nano Technologies, Université de Grenoble Alpes.
158. Adreas W. Bett, Frank Dimroth et al., Highest Efficiency Multijunction Solar Cell for Terrestrial and Space Applications. European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany: DOI: 10.4229/24thEUPVSEC2009-1AP.1.1
159. J. Simon, S. Tomasulo et al., Metamorphic GaAsP buffers for growth of wide-bandgap InGaP solar cells. Journal of Applied Physics, 2011, Vol 19: p 013708-1 to 013708-6.

160. M Haeberlen, D Zhu et al., Dislocation reduction in MOVPE grown GaN layers on (111)Si using SiN_x and AlGa_N layers. *Journal of Physics: conference series* 209, 2010, Vol 012017: p 1-4.
161. Simon P. Philipps and Andreas W. Bett., III-V Multi-junction solar cells and concentrating photovoltaic (CPV) systems. *Advanced Optical and Technology*, 2014, Vol 3: p 469-478.
162. C A Broderick, M Usman et al., Band engineering in dilute nitride and bismide semiconductor lasers. *Semiconductors Science and Technology*, 2011, Vol 27: (094011) 1-14.
163. B Gonul, E Bakir and K Koksall., Analysis of the band alignment of highly strained indium-rich GaInNAs QWs on InP substrates. *Semiconductors Science and Technology*, 2006, Vol 21: p 876-880.
164. A. Aissat, R. Bestam et al., Modeling of the absorption properties of Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}Ny/GaAs quantum well structures for photodetection applications. *Elsevier Superlattices and Microstructures*, 2015, Vol 82: p 623-629.
165. Ian Mathews, Donagh O'Mahony et al., Theoretical performance of multi-junction solar cells combining III-V and Si materials. *OPTICS EXPRESS* , 2012, Vol 20 : p A754-764.
166. Hayet Arbouz, Abdelkader Aissat et al., Modeling and optimization of CdS/CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Structure for Solar Cells applications. *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 2015 3rd International: **DOI** : 10.1109/IRSEC.2015.7455132
167. Shih-Wei Feng, Chih-Ming Lai et al., Theoretical simulations of the effects of the indium content, thickness, and defect density of the i-layer on the performance of p-i-n InGa_N single homojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2010, Vol 108: p 093118-1 to 093118-7.
168. Abdelkader Aissat, Rachid Bestam et al., Efficiency Improvement of the Structure InGa_N/Ga_N for Solar Cells Applications. *IEEE Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 2015 3rd International: **DOI** : 10.1109/IRSEC.2015.7455000
169. Wolfgang Guter and Andreas W. Bett., IV-Characterization of devices consisting of solar cells and tunnel diodes. *IEEE*, 2006, Vol 6: p 749-752.

170. Nikhil M. Kriplani, Stephen Bowyer et al., Modelling of an Esaki Tunnel Diode in a Circuit Simulator. *Active and Passive Electronic Components* (Hindawi Publishing Corporation), 2011, Vol 2011 (830182): p 1-8.
171. Muhammad Babar, Arslan A. Rizvi et al., Analytical Model of Multi-junction Solar Cell, *Arab Journal Science Engineer* (Springer), 2014, Vol 39: p 547-555.
172. MUHAMMAD BABAR, SYED Q. ALI et al., Modeling of Tunnel Junction of Multi-junction Solar Cell. *Recent Researches in Energy, Environment and Sustainable Development journal*, 2014, Vol 105: p 20-24.
173. MUHAMMAD BABAR, ESSAM A. AL-AMMAR et al., Numerical Simulation Model of Multijunction Solar Cell. *Journal of Energy Technologies and Policy*, 2012, Vol 2: p 44-53.
174. Abdelkader Aissat, A. Moumene Benahmed et al., Optimizing the Performance of a Solar Cell Based on New Materials. *IEEE Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* , 17-19 Oct 2014, P 181 – 184. DOI : 10.1109/IRSEC.2014.7059748
175. R. Bestam, A. Aissat, J.P. Vilcot., High efficiency quadruple junction solar cells. *Elsevier Superlattices and Microstructures*, 2016, Vol 31: p 22-30.
176. S. Nacer, A. Aissat., Simulation and Optimization of current and lattice matching double-junction GaNAsP/Si solar cells. *Superlattice and Microstructure*, 2015, Vol 89 , p 242-251.
177. Carrie L. Andre., III-V Semiconductors on SiGe substrates for multi-junction photovoltaics. *Doctorate Theses*, 2004, Philosophy in the Graduate School of The Ohio State University,
178. A. Aissat, R. Bestam et al., Enhanced efficiency by the effect of strain on the structure of a solar cell., *Elsevier Energy Procedia*, 2014, Vol 50: p 817- 823.
179. Daniel J. Friedman, John F. Geisz et al., Analysis of Multijunction Solar Cell Current–Voltage Characteristics in the Presence of Luminescent Coupling. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, Vol 3: p 1429- 1436.
180. M. Stan, D.Aiken et al., Very high efficiency triple junction solar cells grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth* (Elsevier), 2008, Vol 301: p 5204–5208.
181. Pascale LAUNOIS, Henri Benisty et al., *NANOSCIENCES ET NANOTECHNOLOGIES. Rapport de Conjonction 2014, CNRS*, Vol 2 : p 23-45.

182. Mamadou Marcel Diarra., Etude théorique de nanofils semiconducteurs. Thèse de doctorat, 2009, Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunication. Université des sciences et technologies de Lille
183. Y. Wu et al., Controlled Growth and Structures of Molecular- Scale Silicon Nanowires. America Chemical Society, 2004, 4(3): p 433-436 .
184. Jan Bauer et al., Electrical properties of nominally undoped silicon nanowires grown by molecular- beam epitaxy. Applied physics letters, 2007, 90(012105): p 1-3 .
185. Olivier DEMICHEL., propriétés électroniques de nanofils de silicium obtenu par croissance catalysée. Thèse de doctorat, 2010, physique, Université de Grenoble 1
186. Hong Jin Fan et al., Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth. Nano Small Micro, 2006, Wiley
187. Xiangfeng Duan et al., General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires. Advanced Material,2000, 12(4): p 298 – 302.
188. Licoln J. Lauhon et al., Epitaxial core-shell core-multshell nanowires heterostructure., Nature, 2001, Vol 420 : p 57-61.
189. J. L. LAUHON et al., Semiconductors Nanowires Heterostructures. Royal Society A, 2004, 362 : p 1247-1260.
190. François Vaurette., Fabrication Top-Down, caractérisation et application de nanofils silicium. Thèse de doctorat, 2008, Sciences de matériaux, Université de Lille
191. Pauline Voisin., Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de doctorat, 2007, Micro et Nano Electronique. Université de Grenoble.
192. G. Binnig, H. Rohrer et al., Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. Physical Review Letter, 1982, 49 (57), p 57-61.
193. G, Binnig and C. F. Quate., Atomic Force Microscopy. Physical Review Letter, 1986, 56 (9), p: 930- 933.
194. Laure Fabié., Manipulation de liquide par microscope à force atomique : méthodes, applications et mécanismes de dépôt. Thèse de doctorat, 2011, Nanophysique, Université Toulouse III Paul Sabatier.
195. Cyril Herrier., Fonctionnalisation et structuration par microscopie à force atomique (AFM) de surface de silicium hydrogéné. Thèse de doctorat, 2011, Chimie, Université de Rennes1.

196. Didier Stiévenard et Bernard Legrand., Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy. *Progress in surface Sciences*, 2006, 81 : p112-140
197. Marc GUILMAIN., Fabrication de mémoire nanoélectronique non volatile par une approche de nanogrille flottante. Thèse de doctorat, 2013, génie électrique, Université de Sherbrooke.
198. Hyunsso Park and Xing Cheng., Thermoplastic polymer patterning without residual layer by advanced by nanoimprinting schemes. *IOP Publishing, Nanotechnology* 20, 2009, 245308: p 1-7.
199. Stephen Y.Ghou, Peter R. Krauss et al., Nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2006, (B) 14(6): p 4129-4133
200. Michael D. Kelzenberg, Shannon W. Boettcher et al., Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials*, 2010, Vol 9: p 239-244.
201. Lu Hu and Gang Chen., Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications. *Nano Letters*, 2007, Vol.7, No.11: p 3249- 3252.
202. Junshuai Li, Hong Yu Yu et al., Design guidelines of periodic Si nanowire arrays for solar cell application. *Applied Physics Letters*, 2009, 95 (24), 243113,3.
203. S.M. Wong, H. Y. Yu et al., Si Nanopillar Array Surface-Textured Thin-Film Solar Cell With Radial p-n junction. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, Vol.32, No. 2: p176- 178.
204. Justin M. Foley, Michelle J. Price et al., Analysis of Operation of thin nanowire photoelectrodes for solar energy conversion. *Energy Environmental Science*, 2012, 5, p: 5203-5220.
205. Nelson Lou., Couches supportées et membranes ultramine à base de silicium : Fabrication et Spectrométrie Raman-Brillouin. Thèse de doctorat, 2009, Nanophysique, Université de Toulouse.
206. Steve Reyntjens and Robert Puers., A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING*, 2001, 11: p 287-300.
207. Elise Ruiz., Nanostructuration par FIB filtrée pour l'élaboration des nanostructures Semiconductrices organisées. Thèse de doctorat, 2012, sciences des matériaux, Université de Aix-Marseille.

208. Lucille A. Giannuzzi et Fred a. Stevie. Introduction to Focused Ion Beam: Instrumentation, theory, techniques and Practice. Springer, 2005, Springer Science Boston
209. Xianying Meng-Burany., ANALYSIS OF ELECTROPLATED FILMS USING GUAL-BEAM FIB/SEM AND TEM TECHNIQUES. Modern Electroplating, cinquième édition, 2010, chapitre 29: p 637- 663, John Wiley & Sonc, Inc
210. Jon Orloff, Mark Utlaut and Lynwood Swanson., High resolution ion beam: FIB and its applications. Springer, 2003, Springer Science New York
211. Germain L. Fenger., Development of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Gate Dielectrics for TFT Applications. Thèse de doctorat, 2010, Microelectronic Engineering, Université de Rochester NEW YORK
212. Raphael Cozzolino., Etude des couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de Zirconium Tert Butoxide : application aux traitements antireflet. Thèse de doctorat, 2012, Matériaux et Procédés Plasma, Université de Toulouse
213. CAREL. J.van oss et al., Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in Macroscopic Systems. Chemical reviewer, 1988, 88(6), p 927-941.
214. V. L. Mironov., Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. NT-MDT, 2004, Russia
215. Pierre Paufert., développement d'un procédé d'élaboration associant lithographie électronique est l'auto-assemblage pour la fonctionnalisation des surfaces à l'échelle nanométrique, Thèse de doctorat, 2013, Chimie-Physique, Université de Bourgogne
216. 36 R.F. Egerton., Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. Springer, 2011, Springer Science London
217. 37 Julie Mateau., caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et thermo-chimique de traitement de surface. Thèse de doctorat, 2013, Mécanique avancée. Université de Technologie Compiègne
218. 38 Julien VENUAT., Etude statique et dynamique du renversement d'aimantation de petits objets d'anisotropie perpendiculaire. Thèse de doctorat, 2006, Physique, Université Louis Pasteur Strasbourg
219. 39 Abdelhalim ZOUKEL., Etude des phénomènes d'interaction faisceau d'électrons-gaz-matière dans un MEB à pression variable : Applications aux

matériaux composites (polymère, céramique et métaux). Thèse de doctorat, 2013, Molécules et Matière Condensée, Université Lille 1.

220. Renaud DAVIOT., Etude en Radiofréquences de transistors à effet de champ MOS partiellement désertés en technologie avancée Silicium-Sur-Isolant sub-0.13 μ m. Thèse de Doctorat, 2006, Dispositifs de l'électronique intégrée, Université Lyon, France.

221. Birahim Diagne., Etude et modélisation compacte d'un transistor MOS SOI double-grille dédié à la conception. Thèse de doctorat, 2007, Université de Louis Pasteur, France.

222. A. G. W. CULLEN., THE PREPARATION AND PROPERTIES OF CHEMICALLY VAPOR DEPOSITED SILICON ON SAPPHIRE AND SPINEL. Journal of Crystal Growth, 1971, Vol 9: p 107-125.

223. S. Sundar Kumar Iyer, Xiang Lu et al., Separation by Plasma Implantation of Oxygen (SPIMOX) Operational Phase Space. IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 1977, Vol 25: p 1128-1135.

224. Michel Briel, Bernard Aspar et al., Smart Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding. IOP Sciences Journal Applied Physics, 1997, Vol 36: p 1636-1641.

225. Gerard BARBOTTIN, André VAPAILLE., INSTABILITIES IN SILICON DEVICES New Insulators, Devices and Radiation Effects. Volume 3, 1999, ELSEVIER SCIENCE B, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands.

226. Pierre BERNARD., Etude du polissage mécano-chimique du cuivre et modélisation du processus d'enlèvement de matière. Thèse de doctorat, 2006, Matériaux, Lyon, France.

227. V.P. Popov, I.V. Antonova et al., Properties of extremely thin silicon layer in silicon-on-insulator structure formed by smart-cut technology. Materials Science and Engineering, 2000, Vol B73: p 82-86.

228. Oxford instruments the business of science., www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/tools/plasmapro-0/plasma-etch-deposition-system-plasmapro-80-icpetch

229. Fei Xue, Limin Zhang et al., Influence of external electric field on piezotronic effect in ZnO nanowires. Springer Nano Research, 2015, Vol 8 :p 2390-2399.

230. Y. Liu, Z.Y.Zhang et al., quantitative Fitting of Nonlinear Current-Voltage Curves and Parameter Retrieval of Semiconducting Nanowire, Nanotube and

Nanoribbon Devices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, Vol. 8, p 1-7.

231. NOOSHIN TAJIK., SULFUR PASSIVATION OF III-V SEMICONDUCTOR NANOWIRES. Thèse de Doctorat, 2013, Philosophy, McMaster University, Hamilton, Ontario. Canada.

232. Oliver Harnack, Claudia Pacholski et al., Rectifying Behavior of Electrically Aligned ZnO Nanorods. *Nano letters*, 2003, Vol 3: p 1097- 1101.

233. Chang Shi Lao, Jin Liu et al., ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes. *Nano letters*, 2006, Vol 6: p 263-266.

PUBLICATIONS ET CONFERENCES

1. A. Aissat, R. Bestam et B. Alshehri, J.P. Vilcot., Modeling of the absorption properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{N}_y/\text{GaAs}$ quantum well structures for photodetection applications. Elsevier Superlattices and Microstructures, 2015, Vol 82: p 623-629.
2. A. Aissat, R. Bestam, M.El. Bey, J.P. Vilcot., Enhanced efficiency by the effect of strain on the structure of a solar cell. Elsevier Energy Procedia, 2014, Vol 50: p 817- 823.
3. Abdelkader Aissat, A. Moumene Benahmed, Rachid Bestam, Jean Pierre Vilcot., Optimizing the Performance of a Solar Cell Based on New Materials. IEEE Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) , 17-19 Oct 2014, P 181 – 184. DOI : 10.1109/IRSEC.2014.7059748
4. Abdelkader Aissat, Rachid Bestam, Hayet Arbouz, Jean Pierre Vilcot., Efficiency Improvement of the Structure InGaN/GaN for Solar Cells Applications. IEEE Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2015 3rd International: DOI : 10.1109/IRSEC.2015.7455000
5. Hayet Arbouz, Abdelkader Aissat, Rachid Bestam, Jean Pierre Vilcot., Modeling and optimization of $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Structure for Solar Cells applications. Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2015 3rd International: DOI : 10.1109/IRSEC.2015.7455132
6. R. Bestam, A. Aissat, J.P. Vilcot., High efficiency quadruple junction solar cells. Elsevier Superlattices and Microstructures, 2016, Vol 31: p 22-30.
7. A. Aissat, M. El Bey, R. Bestam, J.P. Vilcot., Modeling and Simulation of $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}/\text{InP}$ quaternary structure for photovoltaic. International journal of Hydrogen Energy, 2014, Vol 39: p 15287-15291.
8. A. Aissat, R. Bestam, J.P. Vilcot., Improved Efficiency by the Effect of Strain on the Structure of a Solar Cell Based on GaInP/GaAs . International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering, 2014, Vol 3, p: 7038- 7046.
9. Abdelkader Aissat, Rachid Bestam, Said Nacer, Jean Pierre Vilcot., Modeling of Quinary Structures $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_z$ based on Strained Quantum Well. International Journal of Microwaves Applications, 2013, Vol 2: p 104-107.