



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



UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCE DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIERE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT ES SCIENCES

SPECIALITE : PHYSIQUE ENERGETIQUE

THEME :

## Etude modélisation et optimisation des couches antireflets pour applications photovoltaïques

Présenté Par :

**Mouafki Achoura Mouna**

Soutenue le : 17/ 12 / 2023

Devant le jury :

<b>Rahmani Ahmed</b>	<b>Pr</b>	<b>Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi</b>	<b>Président</b>
<b>Gueddim Ahmed</b>	<b>Pr</b>	<b>Univ Ziane Achour Djelfa</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Bouaïcha Faiza</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi</b>	<b>Co-Directrice de thèse</b>
<b>Khemissi Saadeddine</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ Abbes Laghrour kenchela</b>	<b>Examineur</b>
<b>Naas Abdelkrim</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ Ziane Achour Djelfa</b>	<b>Examineur</b>
<b>Meglali Omar</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ Mohamed Boudiaf M'Sila</b>	<b>Examineur</b>

---

## **Remerciement**

*Je tiens énormément à remercier mon directeur de thèse, le professeur **Gueddim Ahmed** m'avoir confié ce sujet, ses précieux conseils, ses orientations et sa disponibilité entière durant les six années de thèse en n'épargnant aucun effort pour me faire profiter de son expérience scientifique.*

*Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse, le professeur **Bouaïcha Faiza**, de me faire bénéficier de ses compétences scientifiques et de sa constante disponibilité. Elle a toujours été prête à me prodiguer de précieux conseils.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury avec ma profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.*

---

✚ *Je dédie ce travail à mon cher père*

✚ *Je dédie ce travail à l'âme de mon cher frère Adel. Que Dieu l'admette au*

*Paradis, Amen.*

## Liste des symboles

Symbole		Unité
$\sigma$	Conductivité électrique	$(\Omega.cm)^{-1}$
$E_{INC}$	Énergie incidente	J ou eV
$E_{res}$	Énergie restante	J ou eV
$d$	Épaisseur	cm
$\alpha (\lambda )$	Coefficient d'absorption spectrale	$cm^{-1}$
$\lambda$	Longueur d'onde	nm
$h$	Constante de Planck ( $6.62606957.10^{-34}$ )	Js
$I_s$	Courant de saturation	A
$q$	Charge de l'électron ( $1.602. 10^{-19}$ )	C
$K$	Constante de Boltzmann ( $1.38. 10^{-23}$ )	J/K
$T$	Température	K
$I_{ph}$	Photo courant	A
$R_{sh}$	Résistance shunt (parallèle)	$\Omega$
$R_s$	Résistance série	$\Omega$
$R_p$	Résistance parallèle (ou résistance de fuite)	$\Omega$
$I_{cc}$	Courant de court – circuit	A
$V_{co}$	Tension à circuit – ouvert	V
$I_m$	Courant maximale	A
$V_m$	Tension maximale	V
$P_m$	Puissance maximale	$W/m^2$
FF	Facteur de forme	%
$\eta$	Rendement de conversion	%
$E_g$	Energie de gap	eV
$\phi$	Irradiance	$W/m^2$
$\phi_{ref}$	Irradiance de référence	$W/m^2$
$T_{ref}$	Température de référence	K
$P_m$	Puissance maximal	W
$P_{inc}$	Puissance incidence	W
$I$	Courant externe	A

$N$	Concentration intrinsèque de porteurs	$\text{cm}^{-3}$
$N_A$	Densité de dopants de type accepteurs	$\text{cm}^{-3}$
$N_D$	Densité de dopants de type donneurs	$\text{cm}^{-3}$
$N_C$	Densité équivalente d'états dans la bande de conduction	$\text{cm}^{-3}$
$N_V$	Densité équivalente d'états dans la bande de valence	$\text{cm}^{-3}$
$n_i$	Concentration intrinsèque de porteurs	$\text{cm}^{-3}$
$J_p$	Densité de courant des trous	$\text{mA/cm}^2$
$G_p$	Taux de génération des trous	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
$\tau_p$	Durée de vie du trou	s
$p_n$	Densité des porteurs minoritaires	$\text{cm}^{-3}$
$p_{n0}$	Densité des porteurs minoritaires à l'équilibre dans l'obscurité	$\text{cm}^{-3}$
$J_n$	Densité de courant	$\text{mA/cm}^2$
$G_n$	Taux de génération	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
$\tau_n$	Durée de vie des électrons	s
$n_p$	Densité des porteurs minoritaires	$\text{cm}^{-3}$
$n_{p0}$	Densité des porteurs minoritaires à l'équilibre dans l'obscurité	$\text{cm}^{-3}$
$\Phi(\lambda)$	Irradiante spectrale de la lumière solaire	$\text{W/m}^2$
$\Phi_i$	Flux incident	$\text{W/m}^2$
$\Phi_R$	Flux réfléchi	$\text{W/m}^2$
$\Phi_T$	Flux transmis	$\text{W/m}^2$
$\Phi_A$	Flux absorbé	$\text{W/m}^2$
$J_{SC}$	Densité de courant	$\text{A/m}^2$
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	$\text{A.s/V.m}$
$P_g(\lambda)$	Éclairement monochromatique global	$\text{W/m}^2$
$R_S(\lambda)$	Réponse spectrale	
$R_{Sint}(\lambda)$	Réponse spectrale interne	
$C$	Vitesse de propagation de la lumière dans le vide	$\text{m.s}^{-1}$
$E$	Energie du photon	eV
$H_p$	Epaisseur de la couche poreuse	$\mu\text{m}$
$I_s$	Courant de saturation en inverse de la diode	A
$I_{obs}$	Courant d'obscurité	A
$I_m$	Courant maximum	A

$V_m$	Tension maximum	V
$P_{inc}$	Puissance incidente	$W.m^{-2}$
R	Coefficient de réflexion	%
T	Coefficient de transmission	%
A	Coefficient d'absorption	%
P	Porosité	%
$\vec{E}$	Champ électrique	V/A
$\vec{J}_{libre}$	Densité de courant des charges libres	$mA/cm^2$
$\mu_0$	Perméabilité magnétique du vide	$Tm.A^{-1}$
$\vec{B}$	Champ appelé induction magnétique	T
$\vec{H}$	Champ magnétique	T
$\vec{M}$	Aimantation magnétique	$Am^{-1}$
$\vec{D}$	Induction électrique	$Asm^{-2}$
$\epsilon_0$	Permittivité électrique du vide	$Fm^{-1}$
$\epsilon_r$	Permittivité relative électrique du milieu	sU
$\rho_{libre}$	Densité volumique de charges libres	$cm^{-3}$
$\omega$	Pulsation	$s^{-1}$
$t$	Temps	s
$\vec{r}$	Vecteur position dans l'espace	m
$\vec{k}$	Vecteur d'onde	nm

---

## Listes des figures

<b>Figure I.1.</b> Rayonnement direct, diffuse, réfléchi et global .....	07
<b>Figure I.2.</b> Définition de masse d'air .....	08
<b>Figure I.3.</b> Les différentes zones du spectre lumineux.....	09
<b>Figure I.4.</b> Répartition spectrale du rayonnement solaire .....	09
<b>Figure I.5.</b> Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas (a) correspond à un semi-conducteur a gap direct, le cas (b) a un gap indirect.....	10
<b>Figure I.6.</b> Réflexion, transmission et absorption .....	11
<b>Figure I.7.</b> Semi-conducteur (Si) type N : (a) impureté d'as en substitution dans un semi- conducteur de Si ; (b) niveau donneur $E_d$ . (1) électron de conduction provenant du niveau donneur ; (2) électron de conduction provenant de la BV (intrinsèque) .....	14
<b>Figure I.8.</b> Semi-conducteur (Si) type P: (a) impureté de b en substitution dans un semi- conducteur de Si. (b) niveau accepteur $E_a$ . (1) trou provenant du niveau accepteur. (2)trou créé par l'excitation d'un électron vers la BC (intrinsèque) .....	14
<b>Figure I.9.</b> Schéma d'une jonction PN .....	15
<b>Figure I.10.</b> Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque .....	17
<b>Figure I.11.</b> Caractéristique courant-tension d'une diode dans l'obscurité et sous illumination .....	21
<b>Figure I.12.</b> Schéma équivalente d'une cellule solaire.....	22
<b>Figure I.13.</b> Puissance maximale sur une caractéristique courant-tension .....	22
<b>Figure I.14.</b> Absorption de différents photons par un matériau semi-conducteur .....	24
<b>Figure I.15.</b> Principe des recombinaisons volumiques de porteurs dans un semi-conducteur .....	26
<b>Figure I.16.</b> Éléments d'une cellule photovoltaïque .....	27
<b>Figure I.17.</b> Schéma de principe d'interférences destructives produites par une CAR.....	29
<b>Figure I.18.</b> Méthode de Czochralski.....	34
<b>Figure I.19.</b> Photos de cellule monocristalline.....	35
<b>Figure I.20.</b> Photos de cellule multicristalline .....	36
<b>Figure I.21.</b> Représentation schématique d'un réseau de silicium amorphe hydrogène.....	37
<b>Figures I.22.</b> Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe .....	38
<b>Figure I.23.</b> Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe (NREL).....	40
<b>Figure I.24.</b> Structure d'une cellule photovoltaïque au CIGS (NREL).....	42
<b>Figure II.1.</b> Schéma de la cellule d'anodisation simple bain.....	50

<b>Figure II.2.</b> Schéma de la cellule d'anodisation a doublé bain .....	51
<b>Figure II.3.</b> Mécanisme de formation du silicium poreux propose par Lehmann et Gösele..	51
<b>Figure II.4.</b> Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : (a) amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, (b) propagation du pore .....	52
<b>Figure II.5.</b> Variation de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation (courant continu, silicium monocristallin (100), dope P+, électrolyte (1:1) : hf (48%): éthanol) .....	52
<b>Figure II.6.</b> Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation : a) faible densité de courant : gravure localisée au fond des pores, b) moyenne densité de courant élargissement des pores, c) forte densité de courant régime d'électro polissage.....	53
<b>Figure II.7.</b> Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constante : a) avec une forte [hf] : gravure anisotrope au fond des pores, b) avec une faible [HF] : gravure isotrope des pores.....	54
<b>Figure II.8.</b> Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type P+ .....	55
<b>Figure II.9.</b> Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en acide fluor hydrique sur un substrat de type p+.....	55
<b>Figure II.10.</b> Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1µmet 10µm) de la couche. Concentration d'Hf = 30%. Substrat de type P.....	56
<b>Figure II.11.</b> Variation de la sur face spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51%(•) et 65%(o) .....	57
<b>Figure II.12.</b> Montage électrochimique (l'oxydation anodique du silicium) .....	57
<b>Figure II.13.</b> Image d'une couche de silicium macroporeux obtenue par anodisation dans Hf 15% aqueux et triton® x 100 à 3.5 v pendant 80 min d'un substrat type P de résistivité.....	59
<b>Figure II.14.</b> Cliche meb d'une couche de silicium me soporeux obtenu par anodisation dans Hf : ch3cooh : h2o (4,63:2,14:1.43) a 43,6 ma/cm <sup>2</sup> pendant20 min d'un substrat type n de résistivité10-15mω.cm .....	59
<b>Figure II.15.</b> Vue en coupe transversale de couche poreuse : (Cliche met de silicium micro poreux dans un substrat de résistivité1ω.cm .....	59
<b>Figure II.16.</b> Premiers spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type P (10-15 Ωcm) de porosité initiale de 70%, qui a séjourné dans une solution aqueuse de Hf (40%) durant 1, 2 ou 6 heures .....	60
<b>Figure II.17.</b> Coefficient de transmission en fonction de l'énergie à température ambiante. Le spectre relatif au silicium massif est comparé à celui de deux échantillons de silicium poreux	

ayant deux porosités P différentes et 40µm d'épaisseur.....	61
<b>Figure II.18.</b> Coefficient de transmission de deux échantillons de silicium poreux ayant tous deux 40 µm d'épaisseur et 72% de porosité, obtenus avec des substrats de type P <sup>-</sup> (1Ω·cm) et P <sup>+</sup> .....	62
<b>Figure II.19.</b> Evolution de l'intensité d'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse de type P .....	63
<b>Figure II. 20.</b> Spectres d'électroluminescences d'une couche poreuse de type n de 0.1 µm d'épaisseur, obtenus pour différentes tensions appliquées de -0.9v/ecs a -1.6 v/ecs .....	63
<b>Figure II.21.</b> Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour un substrat de silicium dopé .....	64
<b>Figure II. 22.</b> Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction du silicium poreux dans l'intervalle de longueur d'onde de (350 -1100nm) .....	65
<b>Figure II.23.</b> Les constantes diélectriques réelle (a) et imaginaire (b) du silicium cristallin (trait), silicium amorphe (tirets points), l'oxyde de silicium (SiO) et le silicium poreux de type ; p+,31%(ronds pleins) et 57%(carre) de porosité et de type p, 54% (ronds) et 65% de porosité. Ces mesures ont été obtenues par ellipsométrie entre 0,3 et 0,7 µm .....	66
<b>Figure II.24.</b> Spectres d'absorption d'échantillons de silicium poreux de porosités voisines réalisées à partir de substrats de types P et P +, compares celui du silicium massif (en trait plein).....	67
<b>Figure II.25.</b> Organigramme de la procédure de calcul par L'EPM.....	75
<b>Figure III.1.</b> Réflexion d'une onde sur une surface .....	85
<b>Figure III.2.</b> Polarisation S (TE) .....	86
<b>Figure III.3.</b> Polarisation P (TM) .....	87
<b>Figure III.4.</b> Empilement d'en couches utilisées comme revêtement anti réfléchissant.....	90
<b>Figure III.5.</b> Réflexions dans le système Air-CAR/CAR-Silicium.....	94
<b>Figure III.6.</b> Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k du silicium .....	95
<b>FigureIII.7.</b> Rayonnements incidents, réfléchis et transmis entre trois milieux différents..	96
<b>Figure IV.1.</b> Schéma de la cellule à homo-jonction au silicium.....	102
<b>Figure IV.2.</b> Effet de la vitesse de recombinaison superficielle sur le rendement de collecteur	104
<b>Figure IV.3.</b> Effet de l'épaisseur de l'émetteur sur le rendement de collecteur .....	105
<b>Figure IV.4.</b> Effet de dopage de la base sur le rendement de collecteur .....	105
<b>Figure IV.5.</b> Structure des bandes d'énergie du silicium poreux pour des taux de porosité de 0,60 et 65% .....	108
<b>Figure IV.6.</b> Variation du gap d'énergie avec la porosité .....	109

---

<b>Figure IV. 7.</b> Variation de l'indice de réfraction avec la porosité .....	110
<b>Figure IV.8.</b> Variation de la constante diélectrique de haute fréquence avec la porosité .....	110
<b>Figure IV.9.</b> Variation des constantes élastiques avec la porosité .....	112
<b>Figure IV.10.</b> Variation du module de compression $B$ avec la porosité.....	113
<b>Figure IV.11.</b> Variation du module d'Young $Y$ avec la porosité.....	114
<b>Figure IV.12.</b> Variation du module de cisaillement avec la porosité .....	114
<b>Figure IV.13.</b> Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour une seule couche anti reflet en silicium poreux pour différentes valeurs de porosité.....	115
<b>Figure IV.14.</b> Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour un empilement de revêtements anti reflet en silicium poreux pour différentes valeurs de porosité .....	116
<b>Figure IV.15.</b> Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour un seul revêtement antireflet en silicium poreux avec une porosité de 60 % .....	117
<b>Figure IV.16.</b> Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour une seule couche antireflet en silicium poreux avec une porosité de 60 % pour différents angles d'incidence .....	117
<b>Figure IV.17.</b> Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour un empilement de couches anti reflet en silicium poreux de porosité 65% / 55%.....	118
<b>Figure IV.18.</b> Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour un empilement de couches anti reflet en silicium poreux avec une porosité de 65 % / 55 % pour différents angles d'incidence....	119

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Coefficient d'absorption optique de quelques matériaux photovoltaïques (à la longueur d'onde $\lambda = 0.59 \mu m$ ) .....	12
<b>Tableau IV.1.</b> Facteurs de forme ( $R_y$ ) du silicium poreux pour différents taux de porosité entre 0 et 88% .....	105
<b>Tableau VI.2.</b> Gap d'énergie, indice de réfraction et constante diélectrique de haute fréquence du silicium poreux pour différentes valeurs du taux de porosité.....	109
<b>Tableau IV.3.</b> Constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{44}$ ( $10^{11} \text{dyn/cm}^2$ ) du silicium poreux pour différentes valeurs du taux de porosité.....	110
<b>Tableau IV.4.</b> Modules élastiques $B$ , $Y$ et $G$ (GPa) du silicium poreux pour différentes valeurs du taux de porosité.....	112

---

## Table Des Matières

Liste des symboles.....	i
Listes des figures .....	iv
Liste des tableaux .....	viii
Table des matières .....	ix
Introduction générales .....	02
<b>Chapitre I : Généralités Sur Les Cellules Photovoltaïques</b>	
I.1. Introduction .....	06
I.2. Rayonnement Solaire .....	06
I.2.1. Soleil .....	06
I.2.2. Rayonnement direct, diffuse, réfléchi et global .....	06
I.2.3. Masse d'air .....	07
I.2.4. Spectre solaire .....	08
I.3. Les notions sur les semi-conducteurs.....	09
I.3.1. Les bases .....	09
I.3.2. Cas du silicium.....	10
I.4. La conversion photovoltaïque .....	10
I.4.1. L'absorption de la lumière .....	11
I.4.2. Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques.....	12
I.4.3. La collecte des charges.....	13
I.4.3.1. Notion du dopage .....	13
I.4.3.2. Jonction PN .....	15
I.5. Physiques d'une cellule photovoltaïque.....	16
I.5.1. Homojonction.....	16
I.5.1.1. Courant de conduction .....	17
I.5.1.2. Courant de diffusion.....	18
I.5.1.3. Semiconducteur hors équilibre.....	18
I.5.2. Structure NP .....	18
I.5.2.1. Courant d'éclairement .....	18
I.5.2.2. Courant dans la région quasi-neutre n.....	19
I.5.2.3. Courant dans la région de charge d'espace .....	19
I.5.2.4. Courant d'éclairement total.....	20
I.5.3. Structure PN .....	20
I.5.3.1. Courant de la région d'émetteur P .....	20

---

I.5.3.2. Courant de région de base N .....	20
I.5.3.3. Courant de la région de déplétion .....	20
I.5.3.4. Courant d'éclairement total .....	20
I.5.4. Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque .....	20
I.5.4.1. Caractéristiques courant-tension .....	20
I.5.4.2. Puissance et rendement .....	22
I.5.4.3. La réponse spectrale .....	23
I.5.4.4. La réflectivité .....	23
I.6. Facteurs limitant de rendement .....	24
I.6.1. Les pertes énergétiques .....	24
I.6.2. Pertes par recombinaisons de porteurs de charges .....	24
I.6.3. Les pertes liées à la cellule et au procédé de fabrication .....	26
I.6.4. Les pertes optiques .....	27
I.7. Améliorations des performances des cellules photovoltaïques .....	27
I.7.1. Texturation de surface .....	27
I.7.2. Passivation des faces avant et arrière .....	28
I.7.3. Champ électrique BSF .....	28
I.7.4. Couche antireflet .....	28
I.7.4.1. Principe d'action des couches antireflet .....	28
I.7.4.2. Critères de conception des revêtements antireflet .....	29
I.7.4.3. Facteurs influençant la réflexion .....	29
I.7.4.4. Techniques de dépôt des couches antireflet .....	30
I.8. Technologies des cellules photovoltaïques .....	32
I.8.1. Cellules au silicium cristallin .....	32
I.8.1.1. Elaboration de silicium métallurgique .....	32
I.8.1.2. Cellules monocristallines .....	33
I.8.1.3. Cellule multicristalline .....	35
I.8.1.4. Silicium en ruban .....	36
I.8.2. Cellule au silicium amorphe et ses dérivés .....	37
I.8.2.1. Simple jonction au silicium amorphe .....	37
I.8.2.2. Multi jonction .....	39
I.8.2.3. Silicium microcristallin, micro morphe et polymorphe .....	39
I.8.3. Autres technologies .....	40
I.8.3.1. Le tellure de cadmium (CdTe) .....	40

---

I.8.3.2. Le di séléniure de cuivre et indium/ gallium(CiS ou CIGS).....	41
I.9. Conclusion .....	42
Références bibliographiques.....	43
<b>Chapitre II : Revêtements Antireflets En Silicium Poreux</b>	
II.1. Introduction.....	49
II.2. Historique.....	49
II.3. Formation du silicium poreux.....	50
II.3.1. L’anodisation électrochimique.....	50
II.3.2. Paramètres d’anodisation.....	52
II.3.2.1. Densité de courant .....	52
II.3.2.2. Composition de l’électrolyte.....	53
II.3.3. Couches minces de silicium poreux.....	54
II.3.3.1. L’épaisseur.....	54
II.3.3.2. La Porosité .....	55
II.3.3.3. Surface spécifique.....	56
II.3.3.4. L’oxydation après formation.....	57
II.3.3.5. La morphologies.....	58
II.4. Propriétés optoélectronique du silicium poreux.....	59
II.4.1. Propriétés luminescences.....	59
II.4.1.1. La photoluminescence .....	60
II.4.1.2. La Transmission.....	61
II.4.1.3. L’électroluminescence .....	62
II.4.2. Modulation de l’indice de réfraction.....	64
II.4.2.1. Indice optique du silicium poreux selon Bruggeman.....	64
II.4.2.2. Indice optique du silicium poreux selon Moss.....	65
II.4.2.3. Indice optique du silicium poreux selon Ravindra.....	65
II.4.2.4. Indice optique du silicium poreux selon Herve-Vandamme.....	65
II.4.3. Constante Diélectrique.....	65
II.4.4. Le coefficient d’absorption du silicium poreux.....	67
II.5. Etude théorique de la structure du bande électronique du silicium poreux.....	67
II.5.1. Introduction.....	67
II.5.2. L’équation de Schrödinger.....	68
II.5.3. L’hamiltonien du cristal.....	68
II.5.4. Les approximations de base.....	68

II.5.4.1. L'approximation adiabatique.....	68
II.5.5. Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques.....	69
II.5.5.1. La méthode du pseudo potentiel .....	69
II.5.5.2. Le formalisme mathématique du pseudo potentiel .....	71
II.5.5.3. Les propriétés des pseudo potentiels.....	71
II.5.5.4. Le calcul des éléments de la matrice des pseudos potentiels.....	72
II.5.5.5. Les modelés des pseudos potentiels.....	72
II.5.5.5.1. Le modèle local.....	72
II.5.5.5.2. Le modèle non local.....	73
II.5.5.6. La méthode empirique du pseudo potentiel (EPM).....	73
II.5.5.7. La méthode empirique du pseudo potentiel locale.....	74
II.6. Conclusion .....	75
Références Bibliographiques .....	76

### **Chapitre III : Approche Modélisatrice Des Couches Antireflets**

III.1. Introduction .....	83
III.2. Propagation dans les milieux matériels homogènes.....	83
III.2.1. Equation d'onde.....	84
III.2.2. Onde plane progressive.....	84
III.3. Coefficients et facteurs de réflexion.....	85
III.3.1. Coefficients de réflexion à l'interface entre deux milieux diélectrique.....	85
III.3.2. Facteurs de réflexion.....	88
III.3.3. Expression de la moyenne pondérée du facteur de réflexion.....	89
III.4. Système multicouches.....	89
III.4.1. La méthode des matrices caractéristiques.....	89
III.4.2. Description du modèle propose.....	89
III.4.3. Calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés .....	91
III.5. Approximation des milieux effectifs de Bruggeman .....	93
III.6. Application à la couche antireflet.....	94
III.6.1. Paramètres de la couche antireflet.....	96
III.6.1.1. Coefficients de réflexion et de transmission .....	96
III.6.1.2. Le Champ réfléchi .....	97
III.6.1.3. Le Champ transmis .....	97
III.6.1.4. Intensités réfléchies et transmises.....	97
III.6.2. Cas d'incidence normale .....	97

---

III.7. Conclusion .....	98
Références bibliographiques.....	99
<b>Chapitre IV : Résultats Et Discussions</b>	
IV.1. Introduction .....	102
IV.2. Première partie .....	102
IV.2.1. Effet de la vitesse de recombinaison superficielle .....	103
IV.2.2. Effet de l'épaisseur de l'émetteur .....	104
IV.2.3. Effet de dopage de la base.....	105
IV.3. Deuxième partie.....	106
IV.3.1. Structure des bandes d'énergie.....	107
IV.3.2. Gap d'énergie .....	109
IV.3.3. Indice de réfraction.....	109
IV.3.4. Constante diélectrique de haute fréquence.....	110
IV.3.5. Constants élastiques .....	111
IV.3.6. Modules d'élasticité .....	113
IV.4. Troisième partie .....	115
IV.4.1. Couche antireflet unique .....	115
IV.4.2. Effet du nombre de couches dans l'empilement.....	115
IV.4.3. Effet de l'angle d'incidence pour une seule CAR .....	116
IV.4.4. Effet de l'angle d'incidence pour un empilement de couches antireflet.....	117
IV.5. Conclusion.....	119
Références bibliographiques ...	120
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>123</b>
<b>Résumé, Abstract, ملخص</b>	

---

# *Introduction Générale*

---

### Introduction générale

La production d'énergie électrique est un défi de grande importance pour les années à venir. En effet, les besoins énergétiques des sociétés ne cessent d'augmenter puisque nous sommes de plus en plus nombreux et nous consommons de plus en plus [1]. La source principale de l'énergie électrique est produite par des ressources non renouvelables telles que la combustion du carbone, pétrole, gaz, et le nucléaire. Cependant les réserves de ces derniers sont limitées et seront épuisées dans quelques décennies. En plus l'utilisation de ce type de production d'énergie est très toxique et il est responsable du réchauffement de la planète et l'émission des gaz à effet de serre [1]. Les énergies renouvelables sont les énergies alternatives et non polluantes telles que l'éolienne, géothermie et l'énergie solaire. Cette dernière, est la source d'énergie la plus prometteuse parmi les énergies renouvelables [2]. L'électricité photovoltaïque est l'une des formes d'énergies non polluantes de l'environnement, consiste de transformer directement de l'énergie du rayonnement solaire en électricité, elle est se produit au moyen d'un dispositif de conversion appelée : Cellule Solaire ou cellule photovoltaïque basé sur un effet dit « Effet Photovoltaïque » [3].

Un des principaux obstacles pour que le panneau photovoltaïque devient plus utilisé populaire est le coût par watt d'électricité produite par ce dernier qui est dans la plupart des cas non concurrentiel à celui produit par les méthodes conventionnelles [4].

Les cellules photovoltaïques font actuellement l'objet de multiples recherches dans le but de réaliser le meilleur rapport entre le rendement énergétique et le prix de revient. Dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium, la réduction des pertes par réflexion doit impérativement être prise en compte ; Ces pertes s'évaluent à 35% sur la surface du silicium [5]. Des améliorations appréciables des performances de la cellule photovoltaïque peuvent être atteintes par réduction de ces pertes. La qualité des revêtements antireflets est donc un paramètre essentiel pour obtenir des cellules solaires à rendement élevé ; Plusieurs matériaux déposés par différentes techniques font office de couches antireflets :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6] ; Ces dernières années plusieurs recherches se sont focalisées sur le silicium poreux (PS) [7]. Ce matériau est obtenu par plusieurs techniques simples. Le silicium poreux gravé à la surface du silicium présente plusieurs avantages : il permet de réduire considérablement les pertes par réflexion, il joue le rôle d'émetteur sélectif, et élargit la sensibilité spectrale de la cellule. La méthode électrochimique est facile à mettre en œuvre, assure une bonne homogénéité en surface et permet une bonne maîtrise des paramètres de fabrication [8].

L'objectif de ce travail est d'améliorer les couches antireflets à base de silicium poreux, et d'étudier l'effet de l'angle d'inclinaison sur les performances de la cellule solaire. Cette étude comporte trois chapitres :

Le premier chapitre, nous introduisons les concepts de base sur le rayonnement solaire, le principe de la conversion photoélectrique, les paramètres de sortie qui caractérisent la cellule solaire dans les deux cas PN et NP. Ce chapitre décrit également le rôle des revêtements anti réfléchissants dans la réduction des pertes produites par réflexion à la surface avant de la cellule.

Le second chapitre nous présentons le silicium poreux comme matériau de base dans la technologie de revêtement photovoltaïque et l'étude les propriétés structurales et optoélectroniques du silicium poreux.

Le troisième chapitre constitue un rappel des lois qui gouvernent la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques. Par la suite est décrite la théorie optique des milieux stratifiés. Cette théorie est utilisée pour le calcul des propriétés optiques des revêtements à gradient d'indice étudiés. Ce calcul est possible seulement si la loi de dispersion du matériau constituant le RAR est connue. Nous décrivons alors, l'approximation du milieu effectif de Bruggeman employé pour le calcul de l'indice de réfraction des matériaux utilisés.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'essentiel de nos résultats de simulation et de calcul concernant les propriétés de la cellule photovoltaïque au silicium elle-même, du matériau proposé pour la fabrication des revêtements antireflets (RARs).

### Références bibliographiques

- [1] Boubrik Nacer, "Comparaison des effets antireflets du SnO<sub>2</sub> et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction", Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [2] M. Megherbi, MS. Belkaid, "Comparaison des effets antireflets du SnO", 2013
- [3] Ali Hamroun, and Ziani Samir, "Utilisation de dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> de Zinc ZnO comme couche antireflet pour une cellule solaire à base silicium ", Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2015.
- [4] Amiri Imad Eddine, Medjaldi Amar. "Conception d'un système de régulation de la température des panneaux photovoltaïques à base d'un système à microprocesseur ", 2020.
- [5] Remache Louardi, and A. H. Mahdjoub. "Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium", 2011.
- [6] Gouas Sabbrina, and Louardi Remache. "Etude des propriétés optiques du réflecteur arrière à base de silicium poreux gravé en monocouche et multicouche sur la face arrière des cellules solaires en silicium ", 2013.
- [7] Abdi Hadjer, "Caractérisation de couches minces par ellipsométrie", Doctoral dissertation, 2021.
- [8] Armel Duvalier, et al, "Formation de l'émetteur d'une photopile au silicium à partir de sources de diffusion obtenues par dipcoating", Afrique Science 11. 5 (2015) : 19-26.

## *Chapitre I*

---

# Généralités Sur Les Cellules Photovoltaïques

## I.1. Introduction

Ce chapitre présente les notions principales sur les cellules photovoltaïques. Nous commencerons d'abord par les notions préliminaires sur la source d'énergie nécessaire dans le domaine photovoltaïque : le rayonnement solaire. Ensuite, nous décrirons le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques électriques, quelques facteurs limitant leur rendement ainsi que les méthodes d'amélioration des performances des cellules. Cette amélioration est faite via la réduction des pertes dues à la réflexion par l'utilisation des couches antireflets. Enfin, aborderons brièvement les différentes technologies des cellules photovoltaïques.

## I.2. Rayonnement solaire

### I.2.1. Soleil

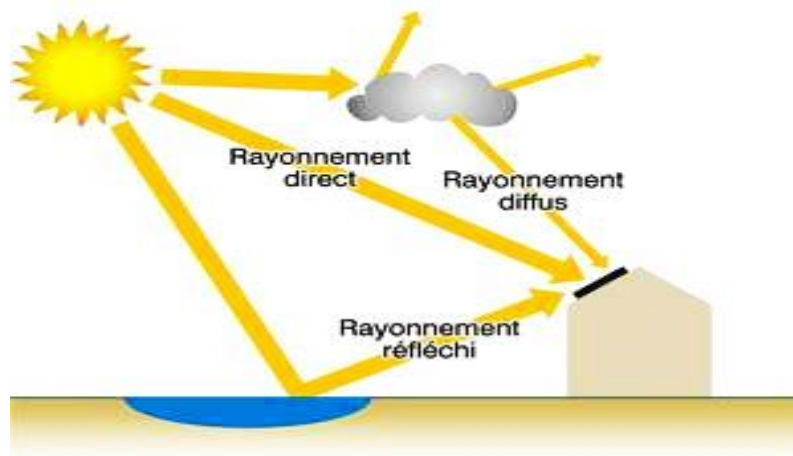
Le Soleil est une étoile de forme pseudo-sphérique dont le diamètre atteint 1 391 000 km. Il est situé à une distance moyenne de 149 598 000 km de la terre. Composé de matière gazeuse, essentiellement de l'hydrogène et de l'hélium, il est le siège de réactions de fusion nucléaire permanentes et sa température de cœur atteint  $10^7$  K. L'énergie du Soleil est produite par les réactions de fusion thermonucléaire : les noyaux d'hydrogène (proton) s'assemblent en noyaux d'hélium (2 protons +2 neutrons). Cette énergie est émise dans l'espace par la surface du soleil notamment sous forme d'ondes électromagnétique (lumière) [1].

### I.2.2. Rayonnement direct, diffuse, réfléchi et global

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire est absorbé et diffusé, au sol, on distingue trois composantes comme l'indiquée la Figure I.1 [2] :

- Le rayonnement solaire direct est reçu directement du Soleil, sans diffusion par l'atmosphère. Ses rayons sont parallèles entre eux et peuvent être concentrés par des miroirs ;
- Le rayonnement solaire diffusé est constitué par la lumière diffusée par l'atmosphère (couche d'ozone, nuages, oxygène, gaz, poussières, vapeur d'eau, ...). La diffusion est le phénomène qui répartit un faisceau parallèle en une multitude de faisceaux partant dans toutes les directions. Dans le ciel, ce sont les gouttelettes d'eau (nuages), les molécules d'air, et les poussières qui produisent cet éclatement des rayons du soleil ;
- Le rayonnement solaire réfléchi (l'albédo) est la partie réfléchi par le sol. Il dépend de l'environnement du site : la neige renvoie beaucoup de rayons lumineux alors qu'un asphalte n'en renvoie pratiquement aucun. il faudra en tenir compte pour évaluer le rayonnement sur le plan incliné ;

- Le rayonnement solaire global est la somme de ces divers rayonnements. Il atteint la valeur de  $1000 \text{ W/m}^2$  par temps clair et sans nuage.



**Figure I.1.** Rayonnement direct, diffuse, réfléchi et global [2].

### I.2.3. Masse d'air

On appelle masse d'air, le rapport entre l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement direct pour atteindre le sol traversé à la verticale du lieu. La masse d'air dépend beaucoup de la hauteur angulaire "l'angle entre la direction du Soleil et le plan horizontal du lieu", à l'aide des points  $O$ ,  $A$  et  $M$  et cet angle  $h$  représentés à la Figure 1.2, on écrit la longueur du trajet du Soleil à travers l'atmosphère [3] :

$$OM = \frac{OA}{\sin h} \quad (\text{I.1})$$

Donc masse d'air :

$$\frac{OM}{OA} = \frac{1}{\sin h} \quad (\text{I.2})$$

Dans l'expression  $AMx$ ,  $x$  désigne ce rapport  $\frac{OM}{OA}$ .

Exemple :

- Soleil au zénith (au niveau de la mer) :  $AM1$  ;
- Soleil à  $30^\circ$  :  $AM2$  ;
- Soleil à  $41.8$  :  $AM1.5G$ .

Et par convention,  $AM0$  désigne le rayonnement solaire hors atmosphère.

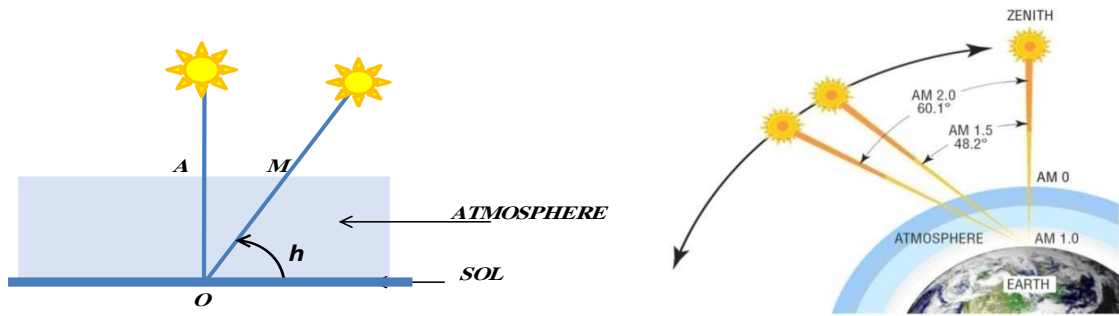


Figure I.2. Définition de masse d'air.

#### I.2.4. Spectre solaire

Le spectre du soleil c'est sa décomposition en longueur d'onde. La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique sont porteurs d'une énergie qui est liée à leur longueur d'onde par la relation [4] :

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (I.3)$$

Où :

$h$  : Est constante de Planck ;

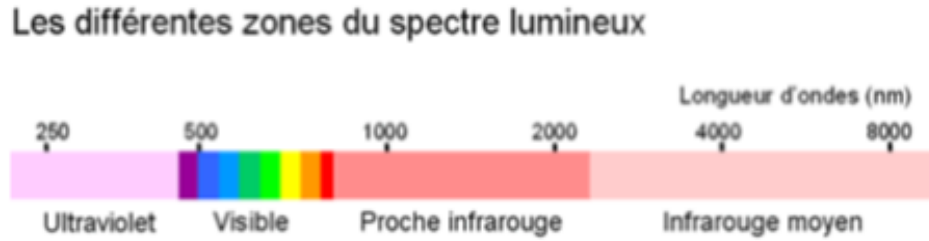
$\nu$  : La fréquence ;

$c$  : La vitesse de la lumière et

$\lambda$  : La longueur d'onde.

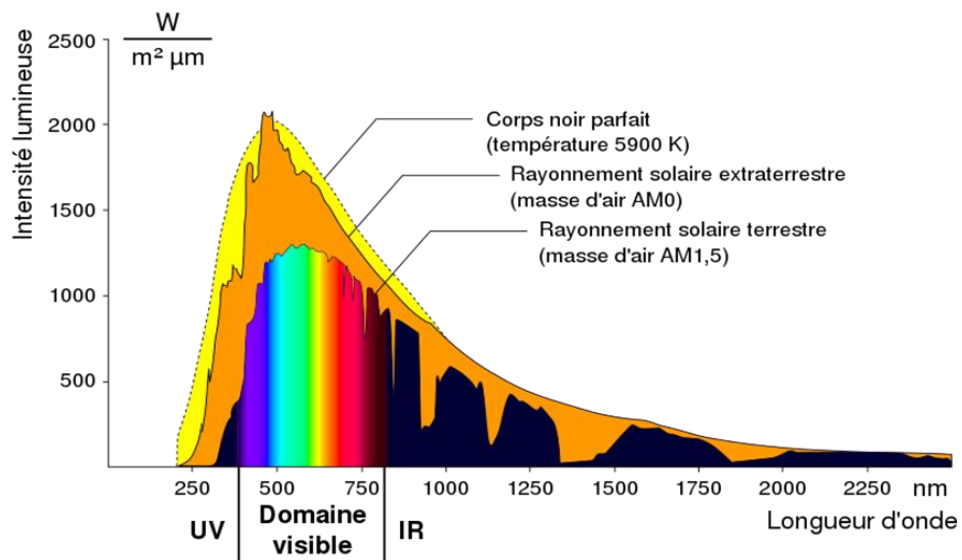
C'est cette relation mise à jour par Louis de Broglie en 1924 qui a confirmé la nature à la fois corpusculaire et ondulatoire de la lumière : présence de corpuscules (les photons) et propagation d'ondes avec une fréquence de vibration et une longueur d'onde. Une courbe standard de la répartition spectrale du rayonnement extraterrestre, compilée selon les données recueillies par les satellites, est désignée sous le nom d'AM0. Sa distribution en énergie est montrée sur la Figure I.3, et répartie comme suit [5] :

Ultraviolet UV	$0.2 < \lambda < 0.38 \mu m$	6.4% ;
Visible	$0.38 < \lambda < 0.78 \mu m$	48.0% ;
Infrarouge	$0.78 < \lambda < 10 \mu m$	45.6%.



**Figure I.3.** Les différentes zones du spectre lumineux.

La Figure I.4 montre que l'atténuation observée après le passage à travers une épaisseur d'atmosphère correspondant à une masse d'air AM1.5, soit l'équivalent d'une hauteur de soleil de  $41.8^\circ$  au niveau de mer. L'irradiant spectral est le flux solaire pour une longueur d'onde donnée. Ce spectre de ciel clair, noté AM1.5, sert de référence pour l'étude des cellules photovoltaïques [6].



**Figure I.4.** Répartition spectrale du rayonnement solaire [6].

### I.3. Les notions sur les semiconducteurs

La conversion du rayonnement solaire en courant électrique, appelée conversion photovoltaïque, est basée sur la notion de la jonction. Une maîtrise de celle-ci nécessite une connaissance adéquate de la physique des semiconducteurs.

#### I.3.1. Les bases

Dans une première approche (électrique), le semiconducteur est considéré comme un matériau solide avec une conductivité  $10^{-8} < \sigma < 10^4 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$ . Dans un semiconducteur, la conductivité électrique est menée grâce à deux types de porteurs : les électrons « libres » et les

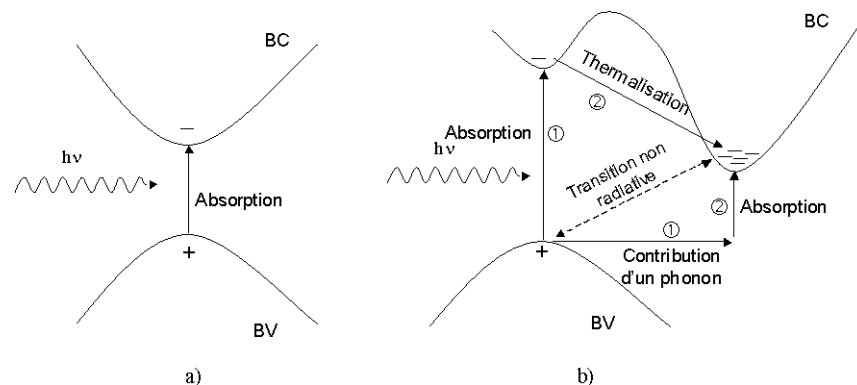
trous. La conductivité d'un matériau dépend de l'état de la dernière bande d'énergie occupée par les électrons. Ainsi, pour une température de 0 K, un matériau conducteur a sa dernière bande partiellement remplie alors que dans le cas d'un semiconducteur ou d'un isolant, la dernière bande occupée est complètement remplie (bande de valence) et la bande suivante est vide (bande de conduction). Entre les deux, il y a une bande interdite d'une largeur qui est fonction du matériau appelé communément gap. La valeur du gap différencie les matériaux semiconducteurs des autres matériaux [7].

### I.3.2. Cas du silicium

L'industrie photovoltaïque utilise aujourd'hui à près de 90% le silicium comme matériau de base pour les cellules photovoltaïques. Celui-ci présente l'avantage d'être abondant sur Terre et de s'extraire facilement de la silice (généralement sous forme de quartz).

Le silicium est un semiconducteur ayant une structure de bandes à gap indirect d'une valeur de 1.12 eV à température ambiante ce qui signifie qu'un photon d'une longueur d'onde inférieure à 1107 nm pourra générer une paire électron-trou. On parle de photo génération (Figure I.5.b).

Le silicium possède également un gap direct à 3.4 eV qui donnera lieu à des transitions radiatives pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm (Figure I.5.a) [7].



**Figure I.5.** Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur. Le cas (a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, le cas (b) à un gap indirect.

### I.4. La conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est l'opération que subissent certains matériaux quand ils sont soumis au rayonnement solaire pour produire de l'électricité. Elle met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés et simultanés [1] :

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

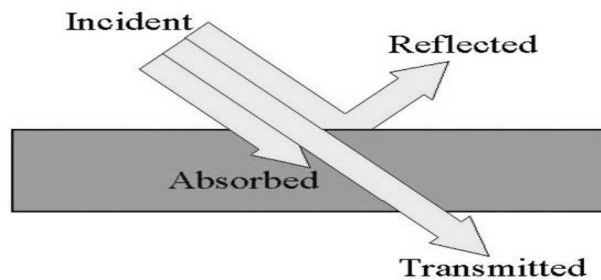
Il est donc clair qu'un matériau doit avoir des propriétés optiques et électriques spécifiques pour permettre la conversion photovoltaïque.

### I.4.1. L'absorption de la lumière

La lumière se compose de photon, « grains de lumière », chacun d'une énergie dépendant de sa longueur d'onde. Ces photons peuvent pénétrer dans certaines matières, et même passer au travers : les objets transparents pour notre œil laissent passer la lumière visible [8].

Plus généralement, un rayon lumineux qui arrive sur un solide peut subir trois événements optiques (Figure I.6) [8] :

- L'absorption : la lumière pénètre dans l'objet et n'en ressort pas, l'énergie est restituée sous une autre forme ;
- La réflexion : la lumière est renvoyée par surface de l'objet ;
- La transmission : la lumière traverse l'objet.



**Figure I.6.** Réflexion, transmission et absorption.

Dans un matériau photovoltaïque :

- La partie du flux lumineux absorbé sera restituée sous forme d'énergie électrique. Il faut donc au départ que le matériau ait la capacité d'absorber la lumière visible, puisque c'est ce que l'on cherche à convertir : lumière du Soleil. On prendra soin également de minimiser les pertes purement optiques par réflexion ou par transmission.

Quand un matériau absorbe de la lumière, l'énergie subit une loi exponentielle décroissante, car la part qui reste à absorber diminue au fur et à mesure que l'on pénètre dans la matière. Si  $E_{INC}$  est l'énergie incidente, l'énergie restante à la profondeur  $d$  s'écrit [9] :

$$E_{res} = E_{INC} e^{-\alpha d} \quad (I.4)$$

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

$$E_{abs} = E_{INC} - E_{INC} e^{-\alpha d} = E_{INC}(1 - e^{-\alpha d}) \quad (I.5)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  dépend du matériau et de la longueur d'onde de l'énergie incidence. Il s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ , avec l'épaisseur  $d$  exprimée en cm. Le Tableau I.1 donne la valeur de ce coefficient d'absorption pour quelques semiconducteurs couramment d'usage dans le domaine du photovoltaïque.

**Tableau I.1.** Coefficient d'absorption optique de quelques matériaux photovoltaïques (pour  $\lambda = 0.59\mu\text{m}$ ) [9].

Matériau	$\alpha [\text{cm}^{-1}]$
Silicium cristallin	$4.5 \times 10^3$
Silicium amorphe	$2.4 \times 10^4$
Arséniure de gallium	$5.4 \times 10^4$

- La partie réfléchiée dépend de l'indice de réfraction ( $n$ ) des matériaux traversés. Cet indice dépend lui-même de la longueur d'onde du rayonnement mais aussi des caractéristiques du milieu.
- Et la partie transmise correspond aux photons qui traversent le matériau sans interaction, leur énergie étant trop faible, le matériau est transparent pour ces photons.

#### I.4.2. Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques

Les charges élémentaires qui vont produire le courant électrique sous illumination sont des électrons, charges négatives élémentaires, contenus dans la matière semiconductrice et les trous. Tout solide est en effet constitué d'atomes qui comprennent chacun un noyau (constitué de protons et de neutrons) et un ensemble d'électrons gravitant autour [1]. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il passe leur énergie par collision à un électron périphérique (les plus éloignés du noyau) en l'arrachant littéralement de son noyau. Ce dernier étant précédemment à un niveau d'énergie inférieur où il était dans un état stable passe alors vers un niveau d'énergie supérieur, créant un déséquilibre électrique dans la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique [10]. Cette paire électron-trou est susceptible de produire un courant si l'on l'attire ensuite vers l'extérieure. Si non elle revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique [11].

Si un photon a une énergie supérieure ou égale au gap ( $E_g$ ), c'est qu'il a une longueur d'onde  $\lambda$  inférieur à une certaine valeur, puisque ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles [12] :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g \quad (I.6)$$

Où :  $h$  constante de Planck,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

La longueur d'onde maximale susceptible de contribuer à la création de porteurs s'obtient avec l'équation [11] :

$$\lambda(\mu m) \leq \frac{1.24}{E_g(eV)} \quad (I.7)$$

Ce seuil dépend du matériau, c'est tout simplement parce que la structure électronique est différente pour chaque type d'atomes et donc les énergies mises en jeu le sont également [12].

### I.4.3. La collecte des charges

Pour que les charges libérées par l'illumination soient génératrices d'énergie, il faut qu'elles circulent. Il faut donc les attirer hors du matériau semiconducteur dans un circuit électrique. Sinon, elles se recombinent : l'électron, chargé négativement, neutralise le trou, chargé positivement [13]. Autrement dit, les électrons libérés retrouveraient leur état initial à la périphérie de leur atome : cela libérerait de l'énergie thermique (chaleur) mais aucune énergie électrique.

Cette extraction des charges est réalisée au sein d'une jonction créée volontairement dans le semiconducteur. Le but est d'engendrer un champ électrique à l'intérieur du matériau, qui va entraîner les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté. Les porteurs générés doivent être collectés et envoyés dans le circuit extérieur [1].

Le matériau utilisé doit donc à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur. De nombreux matériaux et procédés peuvent potentiellement satisfaire ces conditions pour donner une conversion photovoltaïque. En pratique, les matériaux semiconducteurs, et plus particulièrement le silicium, sont les plus utilisés [6].

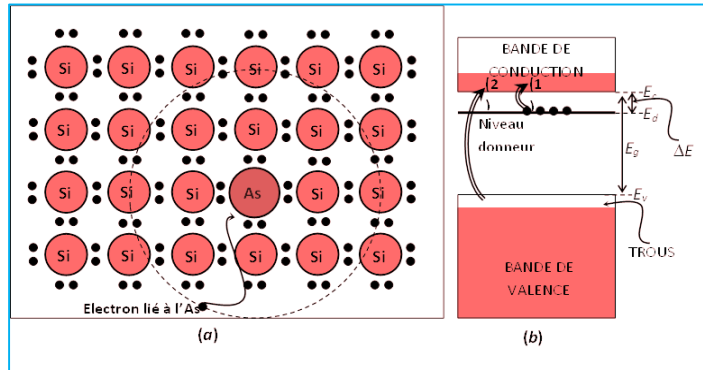
#### I.4.3.1. Notion du dopage

Le dopage est une opération qui permet d'introduire des atomes étrangers dans le matériau semiconducteur afin d'en améliorer la conductivité en créant un champ électrique au sein du matériau. Deux types de dopage existent. Le dopage de type n et celui de type p [14].

- **Dopage type N**

Un semiconducteur dont la conductivité est assurée en grande partie par des électrons est dit semiconducteur type N. Pour obtenir ce type de semiconducteurs à partir des semiconducteurs de la colonne IV comme de Silicium ou le Germanium, qui possèdent quatre électrons de valence qu'ils partagent avec quatre plus proches voisins pour former une liaison covalente tétraédrique, on y introduit des atomes possédants cinq électrons de valence (atomes pentavalents de la colonne V du tableau périodique) comme le Phosphore

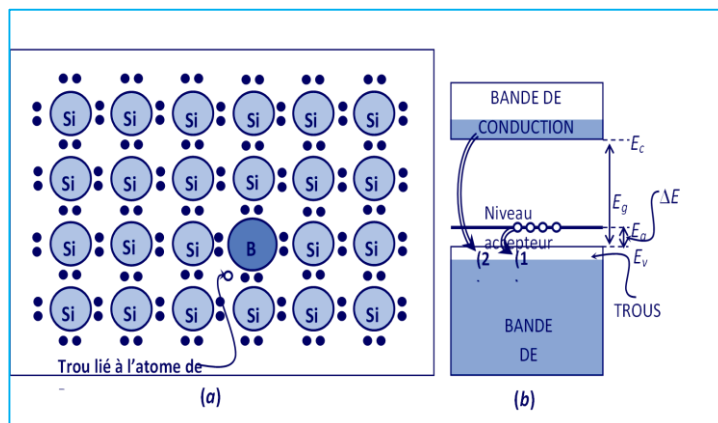
(P), l'Arsenic (As), l'Antimoine (Sb) ou le Bismuth (Bi). La concentration caractéristique des impuretés  $N_d$  est de l'ordre de  $10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup> (un atome d'impureté pour environ  $10^6$  atomes de semi-conducteur) et les techniques de dopage utilisées sont en générale l'implantation ou la diffusion thermique (Figure I.7).



**Figure I.7.** Semiconducteur (Si) Type N : (a) Impureté d'As en substitution dans un semiconducteur de Si. (b) niveau donneur  $E_d$ . (1) électron de conduction provenant du niveau donneur. (2) électron de conduction provenant de la BV (intrinsèque) [6].

- **Dopage type P**

Un semiconducteur dont la conductivité est assurée en grande partie par des trous est dit semiconducteur type P. Pour obtenir ce type de semiconducteurs à partir des semi-conducteurs de la colonne IV comme de Silicium ou le Germanium, on y introduit des atomes possédants trois électrons de valence (atomes trivalents de la colonne III du tableau périodique) comme le Bore (B), l'Aluminium (Al), le Gallium (Ga) ou l'Indium (In). La concentration caractéristique des impuretés  $N_a$  est de l'ordre de  $10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup> (un atome d'impureté pour environ  $10^6$  atomes de semiconducteur) et les techniques de dopage utilisées sont les mêmes que pour le dopage de type N (Figure I.8).



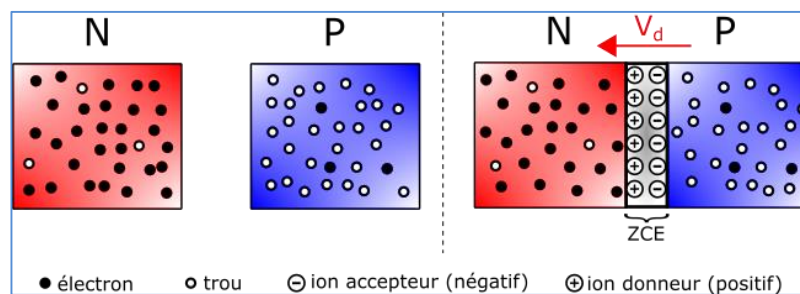
**Figure I.8.** Semi-conducteur (Si) Type P : (a) Impureté de B en substitution dans un semiconducteur de Si. (b) niveau accepteur  $E_a$ . (1) trou provenant du niveau accepteur. (2) trou crée par l'excitation d'un électron vers la BC (intrinsèque) [6].

### 1.4.3.2. Jonction PN

La mise en contact de deux semiconducteurs de dopages différents (N et P) conduit à une jonction dite PN. Cette mise en contact a pour effet direct le déplacement de charges des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Ces déplacements créés laissent des atomes ionisés fixes, qui génèrent un champ électrique interne. Ce champ électrique va augmenter jusqu'à atteindre une valeur qui va stopper le déplacement des charges du fait d'une barrière de potentiel trop élevée. Ce champ électrique s'oppose à la diffusion des charges correspond à un potentiel de diffusion  $V_d$  qui est caractérisé par la courbure de bande de chaque côté de la jonction (à l'interface entre les deux semi-conducteurs). La zone où les atomes ont été ionisés par le départ des charges s'appelle la zone de charge d'espace ZCE et sa largeur dépend de la concentration du dopage dans le semi-conducteur, elle diminue lorsque la concentration en dopant augmente [15].

À l'équilibre, cette zone désertée de porteurs libres est présente essentiellement dans la région la moins dopée. On distingue alors dans la diode PN, deux types de zones : les zones neutres (émetteur et base) où il n'y a aucun champ électrique, et la ZCE où le champ électrique intrinsèque accélère les porteurs minoritaires vers la zone où ils sont majoritaires. Lorsque la base et l'émetteur de la diode sont réalisés dans un seul et même matériau, on parle d'une structure à homo jonction.

Les structures à hétérojonction consistent quant à elles à mettre en contact deux matériaux différents pour réaliser la jonction (Figure I.9) [16].



**Figure I.9.** Schéma d'une jonction PN

La valeur de la tension de diffusion  $V_d$  peut s'exprimer en fonction des densités de dopants dans l'émetteur et la base du matériau par la relation suivante [15] :

$$V_d = \frac{K_B T}{q} \ln \left( \frac{N_a \cdot N_d}{n_i^2} \right) = \frac{E_g}{q} + \ln \left( \frac{N_a \cdot N_d}{N_C \cdot N_V} \right) \quad (\text{I.8})$$

Dans un même temps, la diffusion des porteurs photo générés vers les zones dopées N et P crée un photo courant de diffusion  $I_{ph}$ . Les contributions des électrons et des trous s'ajoutent, c'est un courant de minoritaires, opposé au courant de diode appelé courant d'obscurité  $I_{obs}$ .

D'après théorème de superposition le courant résultant  $I$  s'exprime comme :

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

Avec :

$$I_{obs} = I_s \cdot \left( e^{\frac{qV}{nK_B T}} - 1 \right) \quad (\text{I.10})$$

## I.5. Physiques d'une cellule photovoltaïque

Une cellule solaire à semiconducteur est un dispositif permettant de débiter un courant électrique dans une charge externe lorsque celui-ci est exposé à la lumière.

### I.5.1. Homojonction

Dans un semiconducteur monocristallin constitué de deux régions, l'une étant de type N, l'autre de type P, la zone qui sépare ces deux régions forme une jonction PN. Cette notion de jonction s'applique aussi à une jonction métal-semiconducteur. Quand les matériaux semiconducteurs diffèrent de part et d'autre, il s'agit d'une hétérojonction. On réalise les piles solaires suivant ces trois configurations de jonction. La structure la plus courante est la jonction PN ou homojonction.

Si un semiconducteur comprend deux régions N et P, sous l'effet du gradient de concentration en impuretés, les électrons, porteurs majoritaires de la région N, vont diffuser vers la région P où ils sont minoritaires. Il en va de même pour les trous qui diffusent de la région P vers la région N. Ces porteurs laissent des atomes ionisés. Ces charges fixes créent, de part et d'autre de la jonction, une zone de charge d'espace, encore appelée zone de déplétion car elle est pratiquement dépourvue de porteurs libres. Cette région est le siège d'un champ électrique entraînant les porteurs minoritaires qui franchissent la jonction. L'équilibre est atteint quand les composantes du courant de conduction liées au champ électrique compensent exactement les composantes du courant de diffusion. Hors de la zone de charge d'espace, le champ électrique est nul ; ces régions se nomment zones quasi-neutres.

En vertu des lois de l'électricité on peut écrire :

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$$\vec{D} = \vec{E} \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (\text{I.12})$$

Le champ électrique dérive d'un potentiel :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \psi \quad (\text{I.13})$$

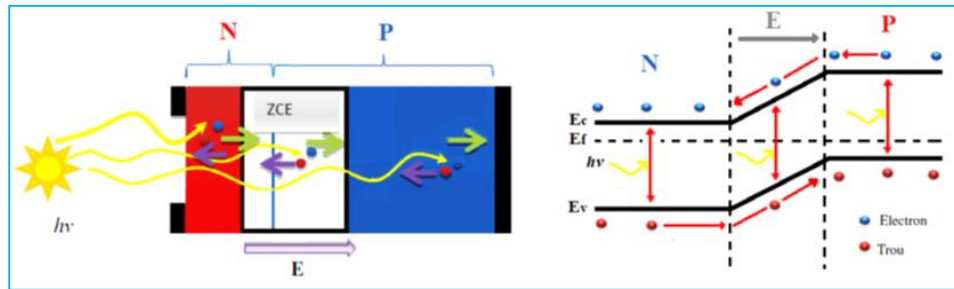
Dans la région de charge d'espace, on pourra calculer la distribution du potentiel à partir de l'équation de poisson de forme :

$$\Delta \psi = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{I.14})$$

En modèle unidimensionnel et dans le cas plus général où les quatre types de charges interviennent :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} [p - n + N_D - N_A] \quad (I.15)$$

Dans une homojonction à l'équilibre thermodynamique, le courant résultant étant nul, les niveaux de Fermi sont alignés malgré la différence en dopage, les bandes d'énergie du diagramme représenté sur la Figure I.10 s'incurvent à la jonction ou le type d'impureté change.



**Figure I.10.** Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque.

L'affinité électrique  $\chi$  est l'énergie nécessaire à l'électron pour atteindre le niveau du vide, à partir du bas de la bande de conduction.

L'affinité électrique  $\chi$  reste la même dans tout le semiconducteur et l'énergie électronique  $q\psi$  varie d'une valeur  $qV_d$  entre les deux zones. Il se crée de la sorte une barrière de potentiel, la hauteur de cette barrière appelée tension de diffusion est égale à :

$$V_d = \frac{K_B T}{q} \ln \left( \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (I.16)$$

Dans le cas d'une jonction abrupte, la transition NP s'opère sur une distance inférieure au libre parcours moyen des porteurs majoritaires. On démontre à l'aide de l'équation de Poisson que l'épaisseur de la zone de charge d'espace s'exprime par :

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(N_A+N_D)V_d}{qN_A N_D}} \quad (I.17)$$

Les photopiles sont dans la majorité des cas, à jonction dissymétrique pour une structure N<sup>+</sup>P, la relation précédente devient :

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r V_d}{qN_A}} \quad (I.18)$$

La zone de charge d'espace se trouve pratiquement localisée dans la région la plus faiblement dopée.

### 1.5.1.1. Courant de conduction

La densité du courant du champ électrique est :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (I.19)$$

Avec :

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.20})$$

$$\text{Cas de type N : } n \gg p \quad \vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E} \cong qN_D\mu_n\vec{E} \quad (\text{I.21})$$

$$\text{Cas de type P : } p \gg n \quad \vec{J}_p = qp\mu_p\vec{E} \cong qN_A\mu_p\vec{E} \quad (\text{I.22})$$

### I.5.1.2. Courant de diffusion

Le courant de diffusion est proportionnel au gradient de concentration et à la constante dite de diffusion. On écrit

$$\vec{J}_n = -qD_n\overrightarrow{\text{grad}n} \quad (\text{I.23})$$

$$\vec{J}_p = -qD_p\overrightarrow{\text{grad}p} \quad (\text{I.24})$$

La relation d'Einstein relie entre les mobilités et les coefficients de diffusion :

$$\frac{D_{n,p}}{\mu_{n,p}} = \frac{K_B T}{q} = U_T \quad (\text{I.25})$$

### I.5.1.3. Semiconducteur hors équilibre

Le retour en régime d'équilibre est proportionnel à l'écart de concentration en porteurs, par rapport à l'équilibre thermique

$$G_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (\text{I.26})$$

Et

$$G_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (\text{I.27})$$

$\tau_{n,p}$  : est la durée de vie de porteurs excédentaires. Elles s'apparentent à une constante de temps de recombinaison des porteurs minoritaires.

Dans ce qui suit nous allons exposer les expressions des différents courants pour les deux structures NP et PN :

## I.5.2. Structure NP

### I.5.2.1. Courant d'éclairement

Le photocourant que produisent les porteur crée, lorsqu'une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est incidente sur la surface d'un semiconducteur, de taux de génération de paires électron-trou  $G(x, \lambda)$  donnée par :

$$G(x, \lambda) = \alpha(\lambda)F(\lambda)[1 - R(\lambda)]e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (\text{I.28})$$

Peut être déterminés pour des conditions de faible injection en utilisant les équations de continuité des porteurs minoritaires :

Pour les trous dans le matériau de type N

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} - G_p + \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad (\text{I.29})$$

Pour les électrons dans le matériau de type P

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} = 0 \quad (\text{I.30})$$

Les densités de courants des trous et des électrons sont obtenues à partir des équations de transport, et sont respectivement :

$$J_p = q\mu_p p_n E - qD_p \left( \frac{dp_n}{dx} \right) \quad (\text{I.31})$$

$$J_n = q\mu_n n_p E - qD_n \left( \frac{dn_p}{dx} \right) \quad (\text{I.32})$$

### 1.5.2.2. Courant dans la région quasi-neutre n

La densité de courant des porteurs minoritaires, les trous, provient uniquement du courant de diffusion puisque le champ électrique est nul dans cette zone :

$$J_p(x) = -qD_p \frac{d\Delta\rho}{dx} \quad (\text{I.33})$$

Avec :  $\Delta\rho = \rho_n - \rho_{n0}$

Reportons cette expression dans l'équation (I.28), supposons, en outre, que le processus de recombinaison puisse se mettre sous la forme simplifiée :

$$G = \frac{\Delta\rho}{\tau_p} \quad (\text{I.34})$$

En régime permanent  $\frac{d\rho}{dt} = 0$ , ces conditions donnent :

$$D_p \frac{d^2(\rho_n - \rho_{n0})}{dx^2} + \alpha F(1-R)e^{-\alpha x} - \frac{\rho_n - \rho_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad (\text{I.35})$$

Les deux conditions aux limites se présentent sous la forme  $x = 0$  à la surface, la recombinaison superficielle provenant des défauts se matérialise par une vitesse de recombinaison en surface. On écrit :

$$D_p \frac{d^2(\rho_n - \rho_{n0})}{dx^2} = S_p(\rho_n - \rho_{n0}), \quad (x = 0) \quad (\text{I.36})$$

$x = x_N$  à la limite de la zone de charge d'espace : on admet que tous les porteurs minoritaires en excès sont recombinés donc que  $\Delta\rho$

La densité de photocourant généré dans la zone avant de la jonction, pour  $x = x_N$

$$J_p(\lambda) = \frac{q(\alpha L_p)^2 F(1-R)}{1 - (\alpha L_p)^2} \left[ e^{-\alpha x_n} + \frac{1}{\alpha L_n} \frac{\left[ 1 - \frac{D_n \alpha}{S_n} \right] e^{-\alpha W} - \left[ \cosh \frac{W - x_p}{L_n} + \sinh \frac{W - x_p}{L_n} \frac{D_n}{S_n L_n} \right] e^{-\alpha x_p}}{\sinh \frac{W - x_p}{L_n} + \frac{D_n}{S_n L_n} \cosh \frac{W - x_p}{L_n}} \right] \quad (\text{I.37})$$

### 1.5.2.3. Courant dans la région de charge d'espace

Le nombre de photons est de forme :

$$F(\lambda) = F(\lambda - R)e^{-\alpha x_N} - F(1 - R)e^{-\alpha x_p} \quad (I.38)$$

En admettant que chaque photon absorbé crée une paire électron-trou, on peut montrer que la densité de photocourant dépend alors uniquement du nombre de photons absorbés second :

$$J_d = qF(1 - R)e^{-\alpha x_n} - [1 - e^{-\alpha x_p}] \quad (I.39)$$

#### I.5.2.4. Courant d'éclairement total

La densité totale de courant d'éclairement en court-circuit par longueur d'onde de radiation est la somme des composants des trois régions :

$$J(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_d(\lambda) \quad (I.40)$$

### I.5.3. Structure PN

#### I.5.3.1. Courant de la région d'émetteur P

$$J_n(\lambda) = \frac{q(\alpha L_n)^2 F(1-R)}{1-\alpha L_n} \left[ e^{-\alpha x_p} - \frac{1}{\alpha L_n} \frac{1 - \frac{\alpha D_n}{S_n} e^{-\alpha x_p} \cosh \frac{x_p}{L_n} + \frac{D_n}{S_n L_n} \sinh \frac{x_p}{L_n}}{\frac{D_n}{S_n L_n} \cosh \frac{x_p}{L_n}} \right] \quad (I.41)$$

#### I.5.3.2. Courant de région de base N

$$J_n(\lambda) = \frac{q(\alpha L_p)^2 F(1-R)}{(\alpha L_p)^2 - 1} \left[ e^{-\alpha x_n} + \frac{1}{\alpha L_p} \frac{e^{-\alpha W_n} \cosh \frac{W-x_n}{L_p}}{\sinh \frac{W-x_n}{L_p}} \right] \quad (I.41)$$

#### I.5.3.3. Courant de la région de déplétion

$$J_d = qF(1 - R)e^{-\alpha x_p} [1 - e^{-\alpha x_n}] \quad (I.42)$$

#### I.5.3.4. Courant d'éclairement total :

$$J(\lambda) = J_n(\lambda) + J_p(\lambda) + J_d(\lambda) \quad (I.43)$$

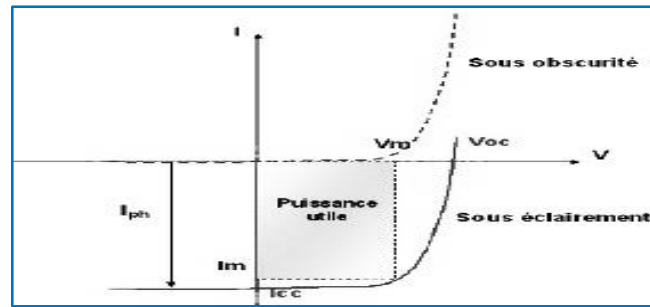
### I.5.4. Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque

On a vu que la jonction servant de base à la photopile est une diode. Lorsqu'elle est illuminée, il apparait dans cette diode un photocourant qui dépend de la quantité de lumière incidence.

#### I.5.4.1. Caractéristiques courant-tension

On a représenté sur la Figure I.11 les deux caractéristiques courant-tension de la photodiode : dans l'obscurité en pointillés, et sous illumination en trait plein [1].

On remarque que la courbe sous illumination est simplement décalée par rapport à la première d'une valeur  $I_{CC}$ , qui traduit la génération constante du courant par la lumière. Cette valeur est appelée courant de court-circuit, puisque c'est le courant que génère la photopile sous lumière à la tension nulle (en court-circuit). La valeur  $V_{CO}$  à l'inverse, est la tension de circuit ouvert, tension de la photopile sous lumière à courant nul.



**Figure I.11.** Caractéristique courant-tension d'une diode dans l'obscurité et sous illumination [1].

Pour déterminer la caractéristique de cette cellule photovoltaïque, on part de la caractéristique connue d'une diode idéale (jonction PN dans l'obscurité (voir p I.4.3.2)), qui s'écrit [17] :

$$I_{obs} = I_s \cdot \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (I.44)$$

A l'aide de cette équation, on peut quantifier les paramètres suivants :

Le courant de court-circuit,  $I_{CC}$ , valeur du courant lorsque la tension  $V = 0$ .

Il vient :

$$I_{CC} = I_P \quad (I.45)$$

Et la tension de circuit ouvert,  $V_{CO}$ , lorsque le courant est nul :

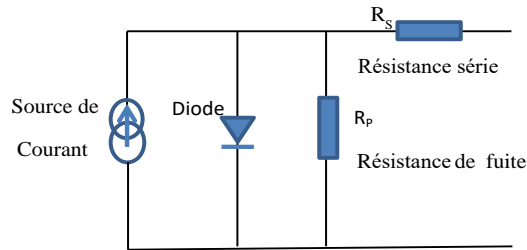
$$V_{CO} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( 1 + \frac{I_P}{I_s} \right) \quad (I.46)$$

Ou, pour  $I_{CC} \gg I_s$  :

$$V_{CO} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{I_P}{I_s} \right) \quad (I.47)$$

Il est important de remarquer que cette tension augmente avec le logarithme de  $I_p$ , donc avec le log de l'illumination. En revanche, elle décroît avec la température, malgré le terme  $\frac{k_B T}{q}$ . En effet, le courant de saturation, dépend de la surface de la cellule et des caractéristiques de la jonction. Il varie exponentiellement avec la température et sa dépendance en température compense largement le terme  $\frac{k_B T}{q}$ . Donc la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  baisse avec la température, ce qui est important dans le dimensionnement des systèmes.

On peut compléter le schéma équivalent de la cellule photovoltaïque (Figure I.12) en ajoutant deux résistances pour tenir compte des pertes internes : la résistance série  $R_s$  qui tient compte des métallisations et des pertes ohmiques du matériau et des contacts métal / semiconducteur, et la résistance parallèle  $R_p$  (ou résistance de fuite) provenant de courants parasites entre le dessus et le dessous de la cellule, par le bord en particulier par des irrégularités ou impuretés.



**Figure I.12.** Schéma équivalente d'une cellule solaire.

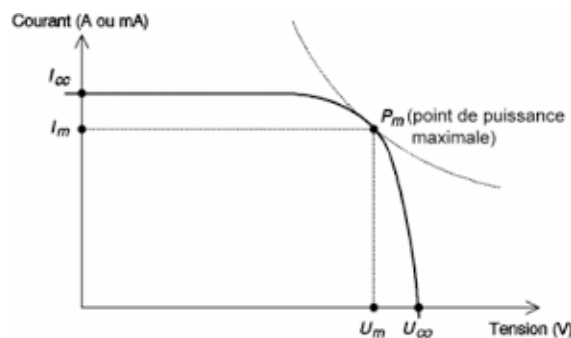
L'équation de la caractérisation que courant-tension devient alors :

$$I = I_p - I_s \cdot \left( e^{\frac{q(V+I.R_S)}{K_B T}} - 1 \right) - \frac{V+I.R_S}{R_p} \quad (\text{I.48})$$

L'on remarque que le courant de court-circuit  $I_{CC}$ , lorsque  $V=0$ , n'est plus strictement égal à  $I_p$ .

#### I.5.4.2. Puissance et rendement

La caractéristique sous lumière d'une cellule photovoltaïque ainsi que la courbe théorique de puissance constante, sont représentées sur la Figure I.13.



**Figure I.13.** Puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.

Au point  $P_m$  situé au code de la caractéristique, la puissance de la cellule photovoltaïque est maximale pour l'éclairement considéré. Ce point dit de puissance maximale, est associé à une tension dite de tension maximale  $V_m$  et de courant maximal  $I_m$ . On voit bien que plus la courbe est carrée, plus la puissance maximale est élevée. On mesure cette propriété par le facteur de forme  $FF$  (exprimé en %) défini comme suit [8] :

$$FF = \frac{P_m}{V_{CO} I_{CC}} = \frac{I_m V_m}{V_{CO} I_{CC}} \quad (\text{I.49})$$

Le rendement énergétique  $\eta$  est défini quant à lui comme le rapport entre cette puissance maximale produite et la puissance des rayonnements solaires qui arrive sur la cellule photovoltaïque (puissance incidente  $P_{inc}$ ). Le rendement énergétique (exprimé en %) s'écrit :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{J_m V_m}{P_{inc}} \quad (I.50)$$

Ce rendement est souvent mesuré dans les conditions de standards, c'est-à-dire sous l'ensoleillement de 1 000 W/m<sup>2</sup>, à la température de (25 ± 2)°C et sous un spectre AM1,5. Ces conditions normalisées sont dites STC pour Standard Test Conditions.

#### I.5.4.3. La réponse spectrale

Une autre propriété fondamentale de caractérisation est la réponse spectrale. Elle permet d'apporter des informations sur la capacité de la cellule à produire un photo-courant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Donc la réponse spectrale  $R_S(\lambda)$  (exprimée en A/W) est la valeur du courant de court-circuit de la cellule par unité de flux monochromatique incident [18] :

$$R_S(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{P_g(\lambda)} \quad (I.51)$$

Où :  $P_g(\lambda)$  est l'éclairement monochromatique global, exprimé en W/m<sup>2</sup> et  $J_{SC}(\lambda)$  désigne la densité de courant de court-circuit, exprimé en A/cm<sup>2</sup>.

La réponse spectrale interne  $R_{Sint}(\lambda)$  est la valeur du courant de court-circuit de la cellule, par unité de flux monochromatique traversant la surface de la cellule :

$$R_{Sint}(\lambda) = \frac{J_{SC}(\lambda)}{P_g(\lambda)(1-R(\lambda))} \quad (I.52)$$

Le photocourant collecté à chaque longueur d'onde relative au nombre de photons incidents sur la surface à cette même longueur d'onde détermine la réponse spectrale du dispositif.

#### I.5.4.4. La réflectivité

Dans une cellule solaire, on cherche à capter le maximum de photons utiles du spectre solaire qui seront absorbés et transformés en charges électriques libres.

Les flux incident ( $\Phi_i$ ), réfléchi ( $\Phi_R$ ), transmis ( $\Phi_T$ ) et absorbé ( $\Phi_A$ ) sont liés par la relation [19] :

$$\Phi_i = \Phi_R + \Phi_T + \Phi_A \quad (I.53)$$

Le facteur de réflexion ou réflectance R, le facteur de transmission ou transmittance T et le facteur d'absorption ou absorptance A sont définis par [19] :

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_i} \quad (I.54)$$

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_i} \quad (I.55)$$

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_i} \quad (I.56)$$

$$\text{Ces grandeurs sont reliées par : } A + T + R = 1 \Rightarrow R = 1 - (A + T) \quad (I.57)$$

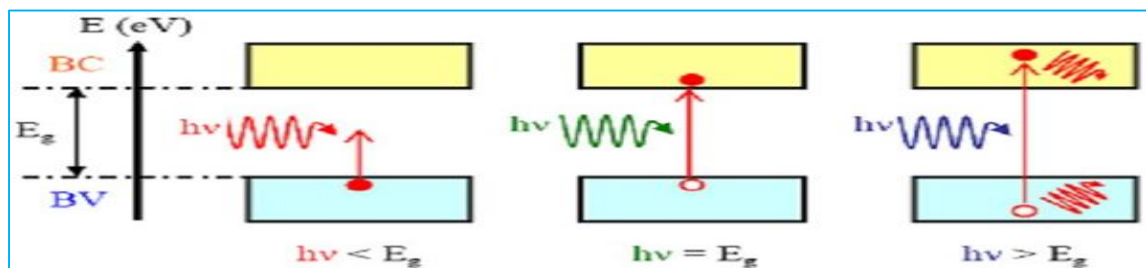
Ces trois facteurs sont des quantités sans dimension (rapport de flux) qui dépendent non seulement de la longueur d'onde  $\lambda$  (variations spectrales) du rayon lumineux incident, mais aussi des angles d'éclairement  $\theta_i$  et de visée  $\theta_r$  (variations directionnelles).

## I.6. Facteurs limitant de rendement

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Ces pertes sont évoquées ci-après :

### I.6.1. Les pertes énergétiques

La première limitation correspond aux photons utiles dans la conversion. Les photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau ne peuvent générer de paires électron-trou, et ne sont donc pas absorbés par la cellule photovoltaïque : dans le cas du silicium tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à  $1.25 \mu\text{m}$  sont perdus. Un modèle plus détaillé du phénomène permet toutefois de considérer les mécanismes d'absorption assistée par phonons. Ceci repousse la limite de l'énergie du gap du silicium de  $1.124 \text{ eV}$  à  $1.052 \text{ eV}$  dans le cas d'une absorption assistée par un phonon [20]. Les photons dont l'énergie est supérieure à  $E_g$  sont absorbés par le matériau, mais l'excès d'énergie ( $\Delta E = (h\nu - E_g)$ ) est dissipé sous forme de chaleur par les phonons du réseau (thermalisation). Sous un éclairement de AM1.5, cette perte est évaluée à 33 % dans le cas du silicium [21]. Enfin, les photons les plus énergétiques sont absorbés dans les premiers micromètres sous la surface éclairée de la cellule.



**Figure I.14.** Absorption de différents photons par un matériau semiconducteur [21].

### I.6.2. Pertes par recombinaisons de porteurs de charges

Sous excitation, un excédent de porteurs de charge libres apparaît au sein d'un semiconducteur. Ces charges peuvent se recombiner et perdre leur énergie pour revenir à l'équilibre. Afin de circuler dans la charge extérieure sous forme d'un courant utilisable, les porteurs de charge doivent réussir à atteindre les collecteurs en surface avant leur recombinaison. La durée de vie effective de ces porteurs de charge ( $\tau_{\text{eff}}$ ) correspond alors à la durée moyenne écoulée entre la

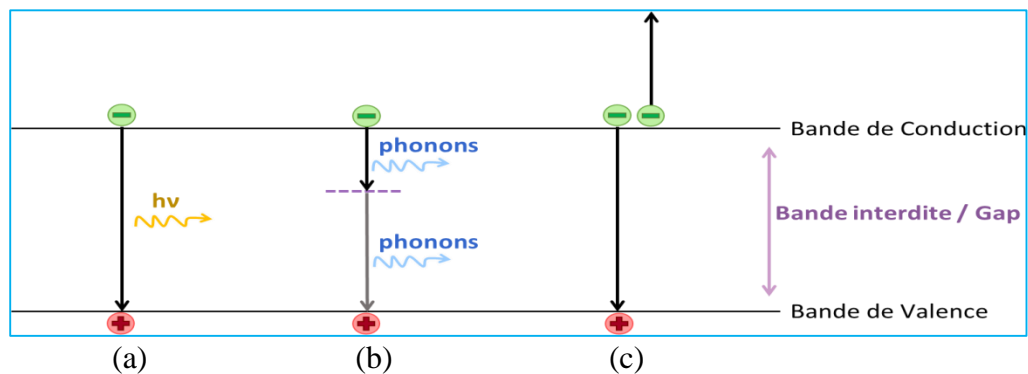
génération d'un porteur et sa recombinaison. Ainsi, cette dernière doit être suffisamment élevée pour maximiser le courant au sein du matériau [22].

Si l'on considère un substrat de silicium monocristallin (c-Si) différents types de recombinaisons sont à considérer : les recombinaisons volumiques (radiatives, Auger ou Shockley-Read-Hall (SRH)) et les recombinaisons surfaciques [23,24]. Ainsi au sein d'une cellule solaire en c-Si l'ensemble des recombinaisons se traduit par :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volumique}} + \frac{1}{\tau_{surfaique}} = \left( \frac{1}{\tau_{radiative}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \right) + \frac{1}{\tau_{surfaique}} \quad (I.58)$$

- Les recombinaisons radiatives, aussi appelées recombinaison bande à bande, se produisent au sein du volume du substrat semiconducteur. Elles interviennent lorsqu'un électron de la bande de conduction retourne, par recombinaison avec un trou, dans la bande de valence, cédant alors une énergie proche mais supérieure à celle du gap du semiconducteur sous la forme d'un photon (voir Figure I. 15 (a)). Ce phénomène est ainsi intrinsèque aux matériaux semiconducteurs. Étant proche de l'énergie de gap du matériau, il existe une probabilité faible de réabsorption de ce photon et ainsi de création d'une nouvelle paire (électron/trou) [24]. Dans un semiconducteur à gap direct, les recombinaisons radiatives sont plus probables que dans les semiconducteurs à gap indirect (cas du silicium). En effet, une recombinaison radiative dans un semiconducteur à gap indirect (c-Si par exemple) implique la participation d'un phonon dans le processus ;
- Les recombinaisons Shockley-Read-Hall, aussi appelées recombinaisons assistées par défaut ou SRH, ne sont pas intrinsèques au matériau mais issues des défauts présents dans le volume du semiconducteur considéré. En effet, ces défauts créent des niveaux d'énergie supplémentaires au sein de la bande interdite facilitant la recombinaison des porteurs [25,26] (voir Figure I.15 (b)). Plus le niveau d'énergie est éloigné des bandes de valence ou de conduction, plus il est dit profond et plus la probabilité de recombinaison d'un porteur piégé dans ces niveaux profonds sera grande. Dans l'industrie photovoltaïque, le coût du substrat de silicium a une grande importance pour la viabilité du dispositif final : ainsi des tirages Czochralski (Cz) sont préférés au Floating Zone (FZ) pour la fabrication de silicium monocristallin [27]. Ce type de tirage de lingot introduit plus d'impuretés métalliques [28] ou d'oxygène interstitiel [29] que dans les lingots FZ. Néanmoins, les récents progrès en matière de production de lingots Cz permettent d'obtenir des matériaux très purs pour lesquels le mécanisme SRH n'est plus limitant ;
- Les recombinaisons Auger impliquent trois porteurs de charges. En effet, lors du processus de recombinaison d'une paire (électron-trou) au sein du matériau, plutôt que d'émettre

l'énergie sous forme de photons ou de phonons, cette énergie est cédée à un troisième porteur de charges dans la bande de conduction ou de valence. Par la suite, ce porteur libre perd cet excédent d'énergie par thermalisation (voir Figure I.15 (c)). À un fort taux d'injection, le mécanisme Auger devient majoritaire et limite alors la durée de vie des porteurs de charges [30]. La durée de vie effective totale associée aux recombinaisons volumiques pour les matériaux c-Si de type n peut actuellement atteindre 20 ms [31].



**Figure I.15.** Principe des recombinaisons volumiques de porteurs dans un semiconducteur [30].

- Les recombinaisons surfaciques sont liées aux interfaces entre différentes couches de matériaux créant une rupture dans le réseau de c-Si. Ces ruptures de symétrie provoquent l'apparition de liaisons pendantes au niveau de l'interface. Des lors, de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent alors au cœur de la bande interdite, augmentant ainsi les probabilités de recombinaisons des porteurs au niveau de la surface. Une diminution de ces liaisons pendantes peut être obtenue par le dépôt d'un matériau en surface capable de créer des liaisons chimiques permettant de minimiser le nombre de défauts d'interface. Cette réduction des liaisons pendantes participe, avec l'effet de champs, au phénomène de passivation de surface [23].

### I.6.3. Les pertes liées à la cellule et au procédé de fabrication

En effet, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut dépasser 0.89 [29], puisque les équations courant-tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle  $\exp(qV/kT)$ . Il ne pourra donc pas exister de courbe courant/tension rectangulaire. Ce paramètre dépend de la conception de la cellule, de la qualité de la jonction p-n et du matériau, de la résistivité des contacts métalliques, etc. A cette première limitation, peuvent s'ajouter également l'influence des résistances série et parallèle qui vont consommer une partie du courant photo généré et donc affecter le facteur de forme. De plus, dans le cas d'une cellule classique, on observe un autre type de perte lié à la surface occupée par les contacts sur la face avant éclairée, on parle alors de taux d'ombrage. Cependant, il existe certaines structures de

cellules où le taux d'ombrage est égal à zéro (par exemple pour les cellules photovoltaïques à contacts arrière) [23].

#### I.6.4. Les pertes optiques

Les pertes optiques peuvent intervenir de différentes manières. D'une part, la présence d'une grille métallique permettant la collecte de charges sur la face éclairée provoque un phénomène d'ombrage. Ce dernier n'est pas négligeable vis à vis du rayonnement incident et réduit alors le flux de photon interagissant avec le substrat. D'autre part, la réflectivité du silicium joue un rôle très important dans les pertes optiques. En effet, un substrat c-Si dont la surface est plane (polie) affiche une réflectivité de l'ordre de 32% de la lumière incidente. Finalement, les matériaux déposés sur le substrat de silicium peuvent impacter, positivement ou négativement, la transmission des rayonnements jusqu'au semiconducteur. Ainsi tout matériau déposé sur le substrat de silicium devra permettre une réflexion et une absorption minimales du rayonnement afin d'en transmettre un maximum jusqu'au substrat de silicium [23].

#### I.7. Amélioration des performances des cellules photovoltaïques

Plusieurs technologies avancées sont nécessaires pour réduire les pertes dans ce type de cellules et augmenter le rendement tel que :

- Texturation de surface ;
- Passivation des faces avant et arrière ;
- Champ électrique BSF (Back Surface Field) ;
- Couche antireflet (CAR).

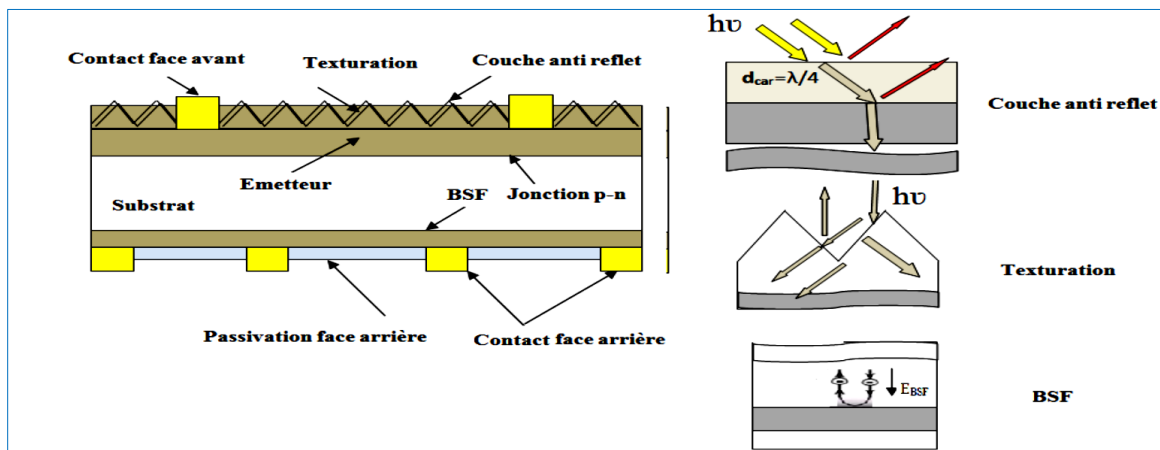


Figure I.16. Eléments d'une cellule photovoltaïque.

##### I.7.1. Texturation de surface

La réflexion des rayons lumineux à la surface du dispositif photovoltaïque est à l'origine de pertes importantes conduisant à une dégradation significative du rendement de conversion. Afin

de minimiser ces pertes, une technique de texturation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule (voir Figure I.16). Les techniques industrielles de texturation se font le plus souvent par voie chimique alcaline (KOH, NaOH, TMAH). Cependant, les voies acides et sèches font l'objet d'un intérêt croissant en particulier pour les matériaux multicristallins. Cette texturation peut se faire au niveau du substrat, dans ce cas toutes les couches déposées ensuite présentent la même texturation, ou bien seulement sur la dernière couche déposée [32].

### **I.7.2. Passivation des faces avant et arrière**

La surface des semiconducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer la qualité électronique de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de Silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le Nitrure de Silicium Hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) [33].

### **I.7.3. Champ électrique BSF**

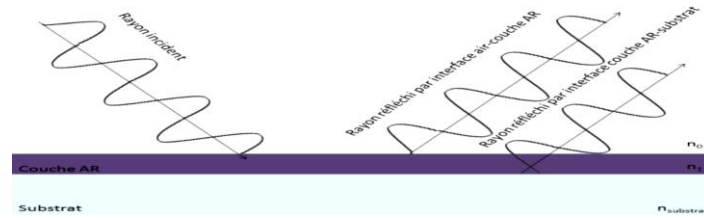
Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction  $p^+p$ ) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base (voir la figure I.16). Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée [34].

### **I.7.4. Couche antireflet**

Il est connu que les pertes de réflexion à la surface d'un matériau peuvent être réduites de manière significative en appliquant une fine couche diélectrique transparente (appelée couche antireflet) avec un certain indice de réfraction et une épaisseur appropriée. La première observation expérimentale de l'effet antireflet remonte à 1887 [35], et l'application de revêtements antireflets sur les cellules solaires est relativement nouvelle. Cela a commencé avec l'utilisation de l'énergie photovoltaïque par l'industrie spatiale dans les années 1960 [36]. Dans ce qui suit, nous détaillerons comment les propriétés optiques de la couche antireflet peuvent être exploitées pour réduire la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque.

#### ***I.7.4.1. Principe d'action des couches antireflet***

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces (Figure I. 17).



**Figure I.17.** Schéma de principe d'interférences destructives produites par une couche antireflet [35].

Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet (avec deux diélectriques différents) est utilisée [37]. Différentes couches antireflets sont utilisées en photovoltaïque, elles peuvent être isolantes comme le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{SiN}_x$  ou conductrice comme le  $\text{ZnO}$  ou l'ITO. [38]

#### 1.7.4.2. Critères de conception des revêtements antireflet

Bien que la minimisation de la réflectivité soit hautement souhaitable, ce n'est pas le meilleur critère pour optimiser un CAR. L'aspect spectral de la lumière solaire incidente et la réponse spectrale interne doivent être pris en compte. La réflectance moyenne pondérée  $R_W$  entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  est définie comme [39] :

$$R_W = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) \Phi(\lambda) R_{Sint}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) R_{Sint}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{I.59})$$

Où :

$\Phi(\lambda)$  est l'irradiance spectrale de la lumière solaire ;

$R_{Sint}(\lambda)$  est la réponse spectrale interne de la cellule solaire.

#### 1.7.4.3. Facteurs influençant la réflexion

Plusieurs facteurs influents sur la réflexion à la surface d'une cellule, parmi ceux-ci on peut citer l'indice de réfraction, la surface du substrat et l'angle d'incidence.

- *Indice de réfraction*

L'indice de réfraction est fonction de la fréquence de la radiation et par suite de sa longueur d'onde  $n=f(\lambda)$  [40]. Donc une valeur élevée de l'indice de réfraction implique une réflexion élevée du rayonnement, donc le choix d'une CAR à indice de réfraction adéquat est nécessaire.

- *Surface du substrat*

Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière de se réfléchir sur le matériau. Par exemple, pour une surface avec une micro-texture pyramidale, un rayon arrivant en incidence normale par rapport au plan de la cellule est réfléchi sur la face d'une « pyramide » adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion. De plus, le rayon transmis dans la cellule l'est avec un angle de réfraction

différent de  $0^\circ$ , augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane. La probabilité d'absorption des photons s'en trouve donc améliorée [41].

- *Angle d'incidence*

Il est bien connu que les paramètres électriques des piles photovoltaïques dépendent de l'angle d'incidence [42]. Le coefficient de réflexion dépend de l'angle d'incidence, particulièrement lorsque l'angle d'incidence est supérieure à  $30^\circ$ . Au fur et à mesure que l'angle d'incidence augmente la réflexion de la lumière incidente augmente. Dans ces conditions, l'effet antireflet de la couche n'est pas assuré de manière efficace et les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche pour une incidence normale ne sont plus optimales [43].

#### ***1.7.4.4. Techniques de dépôt des couches antireflet***

Il existe de nombreuses techniques pour réaliser les couches antireflets que nous pouvons passer en revue ci-dessous.

##### ***a- Evaporation sous vide***

Le dépôt des couches antireflet par évaporation est réalisé dans une enceinte sous vide en quartz ou en acier inoxydable. A l'intérieur de l'enceinte on distingue le creuset métallique contenant l'alliage à évaporer et le support porte-substrat. La substance rayonne dans toutes les directions et se dépose uniformément sur toutes les parois rencontrées et de ce fait, sur le substrat [44]. Le matériau à évaporer est parcouru soit par un courant élevé (évaporation thermique) soit par bombardement électronique (canon à électrons).

Les matériaux utilisés dans le dépôt des couches antireflet par évaporation sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}$  et  $\text{SiO}_2$ . Ils sont à l'état solide et présentent une haute pureté (99.99%). Les alliages ayant une température de fusion élevée sont déposés par canon à électrons ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), tandis que ceux dont la température est relativement basse, sont évaporés thermiquement ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiO}$ ) [41].

##### ***b- Pulvérisation cathodique***

La pulvérisation se déroule dans une enceinte sous vide. L'ensemble de pulvérisation est constitué de la cathode (matériau à pulvériser) et de l'anode (substrat et son support) [29]. On distingue essentiellement deux méthodes de dépôt par pulvérisation. Dans la première, une décharge électrique est produite entre deux électrodes dans DC ou RF (radio-fréquence). Cette décharge est produite dans un gaz à basse pression ((0,02 -0,2), 133, 32 Pa), en général l'argon. Sous l'action de la décharge, l'argon s'ionise et les ions viennent heurter la cathode. Sous l'action des ions Ar, les atomes du matériau passent en phase vapeur et viennent de déposer sur un substrat chauffé. Dans la seconde méthode, des ions  $\text{Ar}^+$  produits par une source hautement énergétique,

bombardent la cathode éjectant des atomes du matériau qui se condensent sur un substrat chauffé. Pour la réalisation de structure multicouche, les pulvérisateurs sont équipés de plusieurs cathodes et utilisent une source radio-fréquence. Les paramètres technologiques qui influent sur les propriétés optiques et géométriques des couches antireflets sont le taux de dépôt, le temps de pulvérisation et la pression partielle de l'oxygène et de l'argon.

#### ***c- Spin-on***

Cette technique consiste à étaler une émulsion contenant la substance qui constitue la couche antireflet, par la rotation du substrat. Pour obtenir l'étalement on utilise une tournette avec une tête dont la vitesse de rotation et l'accélération sont réglables. Le substrat est maintenu par aspiration du vide et le liquide est versé goutte à goutte au centre du substrat.

Les paramètres technologiques qui influent sur l'indice et l'épaisseur des couches antireflet déposées sont [45] :

- La composition et la viscosité de la source ;
- La vitesse et le temps de rotation du spinner ;
- La température, le temps et milieu du séchage et de recuit.

#### ***d- Dépôt des couches antireflet par atomisation***

Cette technique permet de déposer des couches antireflets par atomisation d'une solution liquide qui constitue la source du matériau. Actuellement, elle est utilisée surtout pour le dépôt de couches de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [46]. La source liquide est vaporisée puis projetée sur le substrat. Un séchage suivi d'un recuit permet l'obtention de couche d'épaisseur adéquate. Il est difficile avec cette technique d'obtenir des films homogènes d'épaisseur suffisamment uniforme.

#### ***e- Sérigraphie***

La sérigraphie est largement utilisée dans l'industrie photovoltaïque pour la production des cellules solaires. Parmi les avantages de cette technique [47], on peut citer sa simplicité, le faible coût des matériaux et l'adaptabilité à l'automatisation. Le principe de dépôt des couches antireflet par cette technique consiste en l'impression d'une pâte visqueuse à travers un tamis, à l'aide d'une raclette, la vitesse et la pression sont fixées au préalable, ensuite, cette opération est suivie par un séchage (100 à 150°C) puis d'un recuit thermique à haute température (600°C à 800°C) [38,39].

Les paramètres qui influent sur l'indice et l'épaisseur sont :

- La concentration de la poudre dans la pâte ;
- La viscosité et la température de recuit.

#### ***f- Dépôt chimique en phase vapeur***

La technologie de dépôt chimique en phase vapeur est de plus en plus utilisée dans la réalisation des CAR et des structures multicouches à indice de réfraction variable ou continu

( $Ta_2O_5$ ,  $SiO_x$ ,  $Si_xN_y$ ,  $SiO_2$ , etc.) [48]. Ce procédé permet de recouvrir un substrat par un revêtement solide produit à partir de réactifs gazeux. La réaction chimique est une réaction de surface qui a lieu d'abord sur le substrat puis sur le matériau déposé. En général, la réaction est activée thermiquement mais elle peut l'être aussi par une décharge électrique dans un gaz (dépôt plasma) ou par un faisceau de photons. Les couches antireflets déposées par CVD sont d'excellente qualité [49].

## I.8. Technologies des cellules photovoltaïques

On peut distinguer deux grandes familles de matériaux photovoltaïques [1] :

- Les matériaux solides cristallisés ;
- Les couches minces.

Ces couches minces sont également solides, mais d'épaisseur nettement plus faible (de l'ordre du micron et en deçà) et déposées sur un support, alors que les cellules photovoltaïques cristallines sont massives et épaisses de 150-200  $\mu m$ .

Le matériau le plus répandu dans la cellule photovoltaïque est le silicium. Le silicium solaire est soit cristallin, soit amorphe. Mais on utilise également des composés III-V comme l'arséniure de gallium et des couches minces comme le CdTe (tellure de cadmium) et le CIS (le déséliniure de cuivre et d'indium).

### I.8.1. Cellules au silicium cristallin

Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin sont les plus répandues. Elles se présentent sous forme de plaquettes rondes, carrées ou pseudo-carrées. Si l'on parle de matériau cristallin, c'est parce que le silicium qui les constitue est un cristal, avec un arrangement parfait des atomes, selon une structure atomique ordonnée de type tétraédrique.

Si la cellule photovoltaïque est constituée d'un seul cristal, on parle de silicium monocristallin et elle a un aspect uniforme et gris bleuté, parfois noir. Si par contre la photopile est faite de silicium multicristallin (ou dite plus couramment polycristallin), elle est composée de plusieurs cristaux assemblés, et présente l'aspect d'une mosaïque compacte de fragments cristallins bleuté de quelques millimètres à quelques centimètres, appelés grain [9].

#### I.8.1.1. *Elaboration de silicium métallurgique*

Le silicium existe en grande quantité dans la nature sous forme oxydée puisqu'il est le constituant de base du sable, sous forme de silice (deuxième élément en proportion sur la terre après l'oxygène). Pour fabriquer le silicium pur, on va donc employer du sable sous forme de quartz cristallisé. Le procédé de raffinage est une réduction dans un four à arc électrique par carbone. La réaction suit l'équation [50,51] :



On fabrique selon ce procédé plus d'un million de tonnes de ce silicium par an, dit métallurgique. Sa pureté est de l'ordre de 98% à 99%. Les impuretés les plus importantes étant l'aluminium et le fer. Sa principale utilisation est comme composant de l'aluminium et de l'acier. Une petite proportion de cette production, quelques dizaines de tonnes, sera purifiée pour l'industrie électronique. Pour obtenir un matériau suffisamment pur pour fabriquer des composants électroniques, on utilise le procédé Siemens qui transforme le silicium trichlorosilane à l'aide d'acide chlorhydrique :



Cette réaction étant réversible, elle servira également à récupérer le silicium après la purification, qui est réalisée par distillation fractionnée du trichlorosillane. Le silicium obtenu par réduction à l'hydrogène se déposera finalement sur une baguette de silicium chauffée sous forme de petits grains polycristallin. Ce silicium polycristallin, pur à environ 99.999%, est onéreux car cette dernière étape à un mauvais rendement de matière (environ 37%) et nécessite beaucoup d'énergie.

#### 1.8.1.2. Cellules monocristallines

En effet, le silicium précédemment obtenu était polycristallin, il y a nécessité de le transformer en monocristallin pour les composants électroniques. Cette opération est réalisée dans un four à partir du bain fondu selon deux méthodes :

- Procédure de Czochralski ;
- La méthode de la Zone Flottante (FZ, *floating zone*).

Les cristaux fabriqués par la méthode FZ sont relativement purs grâce à l'absence de contact entre la phase fondue et le creuset. Ils conviennent particulièrement bien à la fabrication de dispositifs à semiconducteur de puissance. Par contre, leurs résistances mécaniques ainsi qu'aux contraintes thermiques est relativement faible.

Pour produire du silicium monocristallin, la méthode Czochralski (comme le montre la Figure I.13) est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante. Elle consiste à étirer des barreaux cylindriques à partir de silicium fondu et de scier ensuite ces barreaux en wafers. Le polycristal est fondu dans un creuset avec un peu de dopant, par exemple du bore pour obtenir un matériau de base de type P. Au sommet de ce bain, on place

une bouture de silicium monocristallin dans l'orientation précise que l'on veut obtenir et l'on fait croître le cristal sous la bouture en tirant, tournant et contrôlant très précisément la température. On fait croître ainsi dans la même orientation que la bouture des cristaux de 1 à 2 m de long et jusqu'à 30 cm de diamètre. Pour obtenir des tranches de silicium (wafer) d'environ 200 à 400  $\mu\text{m}$ , épaisseur utilisable, il faut ensuite couper le matériau avec une scie à fil. Un fil d'acier d'environ 0.2 mm de diamètre transporte un abrasif, par exemple du carbure de silicium, et passe à grande vitesse sur le silicium. Le procédé permet de scier en une fois un lingot complet de silicium, le fil tournant autour du lingot en formant une trame. Le procédé total a un rendement en matière plutôt faible (15 à 20%) et il est assez gourmand en énergie [52-54].

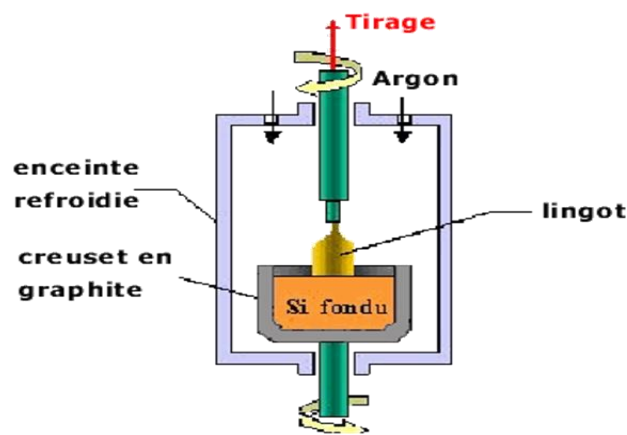
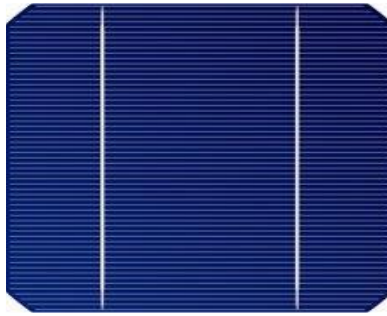


Figure I.18. Méthode de Czochralski [52].

Une fois les wafers de silicium constitués, le plus souvent de type P, il reste les étapes suivantes pour fabriquer la cellule solaire [1] :

- Le décapage de la surface pour éliminer les défauts de sciage, puis une gravure sélective pour obtenir une surface texturée en petites pyramides, ce qui améliore la collecte de la lumière dans toutes les directions,
- Une diffusion de phosphore pour réaliser la jonction pour obtenir une couche  $\text{N}^+$  et surface de N à la jonction,
- Un dopage de l'arrière avec aluminium (sérigraphie et cuisson), ce qui crée une diffusion  $\text{P}^+$  et une surface améliorant la collecte des charges,
- Le dépôt d'une couche antireflet sur l'avant,
- Le dépôt d'une grille de métallisation sur l'avant (électrode (-)) ;
- Le dépôt d'un métal soudable sur l'arrière (électrode (+)) ;
- Le test et tri de toutes les cellules fabriquées.
- La figure I.19 montre une photo d'une cellule au silicium monocristallin.



**Figure I.19.** Photos d'une cellule monocristalline [1].

Pour économiser l'énergie et réduire les coûts de fabrication, la tendance actuelle des industriels est de réaliser des chaînes de fabrication à procédés si possible secs et d'éviter au maximum les manipulations de wafer. Les différents traitements thermiques, et même parfois la diffusion, se font dans des fours et le procédé peut être continu sans stock intermédiaire, ce qui facilite son automatisation. Une autre tendance est de scier toujours plus fin, 100 $\mu\text{m}$  étant suffisant pour capter tout le spectre reçu sur terre, certains constructeurs essaient de traiter des wafers de 130 à 180  $\mu\text{m}$ , mais cette épaisseur est actuellement un minimum pour limiter la casse lors de manipulation et de chocs thermiques éventuels.

La cellule au silicium monocristallin couramment disponible sur le marché atteint actuellement les rendements les plus élevés ; certaines constructions multiplient les procédés sophistiqués : diffusion très proche de la surface avant pour améliorer la collecte des photons de petite longueur d'onde, métallisation avant extrêmement fine déposée au fond d'une gorge gravée au laser, deux couches antireflets, etc. Ces procédés assez onéreux, ainsi que l'utilisation d'un matériau de grande pureté et d'une grande quantité d'énergie pour sa fabrication, font de la cellule monocristalline la plus chère du marché.

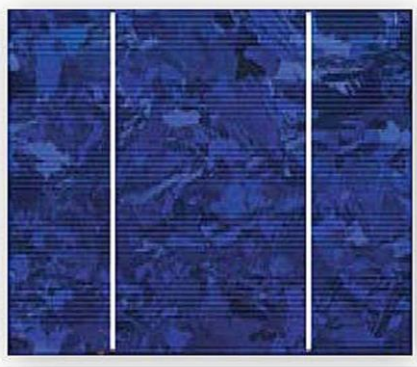
### ***1.8.1.3. Cellule multicristalline***

Dès le milieu des années 1970, on a déterminé quels éléments étaient nocifs au bon rendement des cellules solaires et par quel moyen on pourrait fabriquer un cristal de silicium bon marché de qualité dite « solaire ». Ainsi est né le silicium poly cristallin ou plutôt multi cristallin de qualité solaire qui apparait comme la juxtaposition de petits cristaux monocristallins d'orientations différentes et de dimensions du millimètre au centimètre.

Pour fabriquer ce matériau, on refond tous les déchets provenant du tirage de monocristaux, dans une cuve le plus souvent carrée, à température et atmosphère contrôlées. Divers procédés thermiques et chimiques sont employés à ce stade pour repousser les principales impuretés à la périphérie du creuset, ce qui forme une croûte que l'on élimine après durcissement. Le bloc ainsi

obtenu sera ensuite taillé en barreaux de section carrée (10×10 ou 15×15 cm) qui seront eux-mêmes sciés en wafers.

Le procédé économise de la surface : puisque les wafers sont carrés, le rendement en matière est bon, et le remplissage du module photovoltaïque est plus dense. La recristallisation a également un effet bénéfique sur la pureté locale du matériau, les impuretés restantes étant concentrées aux frontières entre cristaux, appelés joints de grain. Cette technologie est aujourd'hui la plus répandue car bien maîtrisée sur le plan industriel et offrant un bon rapport qualité/prix. La figure I.15 montre une photo d'une cellule au silicium multicristalline.



**Figure I.20.** Photos d'une cellule multicristalline [1].

#### ***1.8.1.4. Silicium en ruban***

Les deux techniques précédentes présentent l'inconvénient d'un assez faible rendement en matériau silicium, en particulier à cause de l'étape de sciage. Depuis la fin des années 1980, des méthodes ont été expérimentées pour produire des plaquettes directement à partir du silicium fondu, procédés connus sous le terme silicium en ruban. Le silicium fondu est étiré directement sous forme d'un ruban, plan ou tubulaire. Les difficultés résident dans la définition du bon support pour soutenir le ruban au cours de l'étirement, et la gestion des calories à évacuer [55].

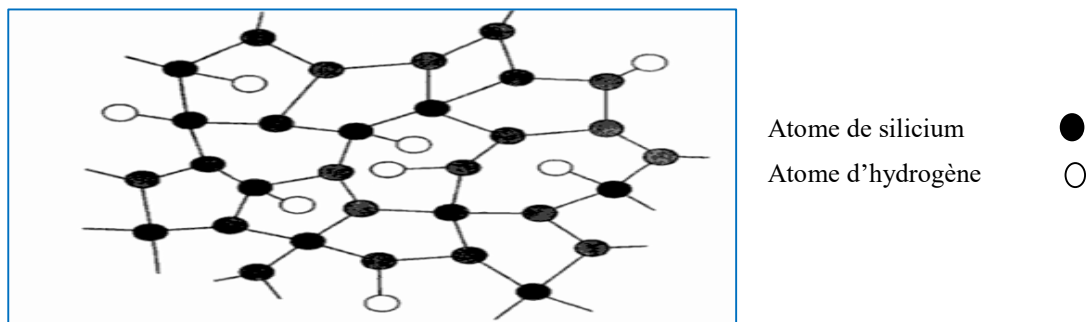
Actuellement, d'autres procédés ont vu le jour. La technologie ruban EFG (Edge- defined Film-fed Growth) consiste à étirer d'un bain de silicium fondu un tube de section octogonale, jusqu'à 6 m de long, dont les faces sont ensuite recoupées par laser pour former des wafers typiquement de 10×15 cm. La tenue mécanique des wafers obtenus est un paramètre critique de cette méthode car le procédé et la découpe fragilisent les bords des cellules. Le degré de cristallisation dépend de la vitesse de tirage, et une faible vitesse peut conduire à du silicium en ruban quasi monocristallin à 15% de rendement [55].

Le procédé string ribbon a été développé aux Etats-Unis : il s'agit de tirer du bain de silicium un seul ruban, maintenu de part et d'autre par des fils haute température (ou strings). Il semble que cette technique, plus simple, permettrait d'atteindre une meilleure productivité, surtout du fait de la vitesse de tirage qui peut être plus élevée, et de l'épaisseur plus faible. Les promoteurs de cette technique annoncent que le rendement en matière est doublé par rapport à un procédé de sciage traditionnel [8].

## I.8.2. Cellule au silicium amorphe et ses dérivés

### I.8.2.1. Simple jonction au silicium amorphe

Le silicium est aussi utilisé en couche mince dite « amorphe ». L'organisation des atomes n'est plus régulière comme dans un cristal, elle est déformée, et l'ordre cristallin n'est maintenu qu'à courte distance (2 à 3 liaisons atomiques). Le matériau comporte alors des déformations, des petites cavités, et lorsque les atomes ne sont liés qu'à trois autres atomes au lieu de quatre, cela crée des liaisons non satisfaites ou liaisons pendantes. Le silicium amorphe pur est donc un mauvais semiconducteur, plein de défauts, et on ne peut pas le doper [56]. Cependant, lorsque le silicium amorphe est fabriqué à partir du gaz de silane ( $\text{SiH}_4$ ) ce qui est le cas général, il contient une proportion importante d'hydrogène (5 à 10%) qui va se lier à ces liaisons pendantes, ce qui réduit la densité de défauts et permet la collecte des charges et le dopage du matériau. La figure I.21 montre l'arrangement schématique d'atomes de silicium amorphe avec de l'hydrogène.



**Figure I.21.** Représentation schématique d'un réseau de silicium amorphe hydrogéné [1].

Ce matériau est donc un alliage amorphe de silicium et d'hydrogène que l'on écrit a-Si : H (silicium amorphe hydrogéné). Cet alliage présente un gap plus élevé que le silicium cristallin et absorbe la lumière beaucoup plus fortement :

- une couche de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur suffit à capter le rayonnement reçu sur terre. En pratique l'épaisseur des jonctions peut descendre jusqu'à  $0.2\mu\text{m}$  [57].

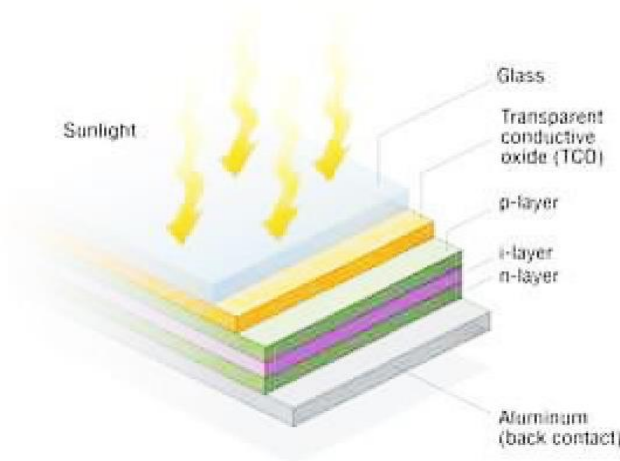
La technique la plus courante pour fabriquer les cellules au silicium amorphe est le dépôt par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les couches sont déposées directement à partir du gaz de silane ( $\text{SiH}_4$ ) dans une enceinte sous vide secondaire. Les

supports de verre sont introduits dans la machine, puis chauffés à 150-200°C. Le silane introduit dans l'enceinte est décomposé par une décharge radiofréquence. Dans le plasma ainsi formé, le silicium et hydrogène libérés reforment un matériau solide, mais désordonné sur les plaques supports [1].

Le principal avantage de cette technique est que l'on peut empiler toutes sortes de couches différentes, juste en modifiant la composition gazeuse, et même bien souvent sans arrêter le plasma. Ainsi, le dopage est effectué lors du dépôt en ajoutant les éléments sous forme d'hydrures gazeux : du diborane ( $B_2H_6$ ) pour le bore (dopage P) et de la phosphine ( $PH_3$ ) pour le phosphore (dopage N) [1].

Pour que la cellule soit complète, il faut deux électrodes de part et d'autre du silicium. Quand la cellule est déposée sur verre, ce qui est encore le plus fréquent, l'électrode (+) est une couche transparente et conductrice déposée sur le verre avant le silicium. C'est un oxyde métallique tel que le  $SnO_2$  (oxyde d'étain dopé au fluor), ou l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). La qualité de cette électrode avant est importante et elle contribue souvent à créer de la diffusion dans le dispositif pour une meilleure absorption de la lumière. A l'arrière, l'électrode (-) est le plus souvent constituée d'aluminium, également en couche mince, puis de nickel ou d'un autre matériau soudable. L'aluminium est un bon réflecteur de la lumière. Ainsi, les photons qui traversent la jonction ont une deuxième chance d'absorption.

La figure I.22 récapitule la structure complète d'une cellule au silicium amorphe (simple jonction)



**Figures I.22.** Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe [64].

### ***1.8.2.2. Multi jonction***

Un autre intérêt de cette technologie silicium en couche mince est qu'elle permet de réaliser des structures multi jonctions à gaps différents, chaque jonction étant spécialisée dans la conversion d'une bande du spectre de lumière [4].

Or, le gap optique du silicium amorphe est de 1.77 eV, et il n'absorbe pas la partie rouge du spectre visible ( $\lambda > 0,7\mu m$ ). Le germanium ; également tétravalent (avec 4 liaisons), a un gap beaucoup plus faible et un bon alliage silicium-germanium absorbera cette partie rouge. Il est donc intéressant de placer derrière la jonction silicium une jonction au silicium-germanium. Des cellules à double jonction (cellule tandem), ou même triple jonction, ont donc un rendement plus élevé qu'une simple jonction silicium amorphe : sous un rayonnement solaire de  $1000W/m^2$ , on atteint des rendements en production de 7 à 9 % stabilisés, contre 6% pour une simple jonction en silicium amorphe [5].

### ***1.8.2.3. Silicium microcristallin, micro morphe et polymorphe***

En introduisant une forte proportion d'hydrogène gazeux dans le plasma de silane destiné à produire du silicium amorphe, on peut créer dans le matériau en croissance une certaine proportion de micro-grains cristallisés. Le matériau obtenu, dit silicium microcristallin, est donc plus photoconducteur et présente un gap optique inférieur, ce qui le rend plus favorable à la conversion du spectre solaire que le silicium amorphe (en particulier dans le rouge). Malheureusement, sa vitesse de dépôt est généralement très faible. Il est souvent utilisé en couche très mince comme interface dans certaines structures à multi jonctions [58].

La technique VHF-GD (Very High Frequency Glow Discharge : décharge de type PECD, mais à plus haute fréquence, 70 MHz), développée à Neuchâtel, permet des dépôts plus rapides, ce qui peut donner en laboratoire des cellules microcristallines de quelques microns d'épaisseur. En associant une telle cellule avec une ou même deux cellules fines au silicium amorphe, ce même laboratoire a mis au point des cellules tandem ou triples dites micro morphes. Ce procédé existe également au Japon, où il est exploité par société Kaneka avec des rendements annoncés de 10% [59,60].

Le silicium polymorphe est un matériau que l'on pourrait qualifier de nanocristallin puisqu'il comporte des cristaux de taille inférieure à ceux du microcristallin incorporé dans une matrice amorphe. Son intérêt réside dans le fait qu'il pourrait allier vitesse de dépôt et propriétés de photoconductivité proche du microcristallin, y compris à des températures modérées compatibles avec le dépôt sur plastique [62].

### I.8.3 Autres technologies

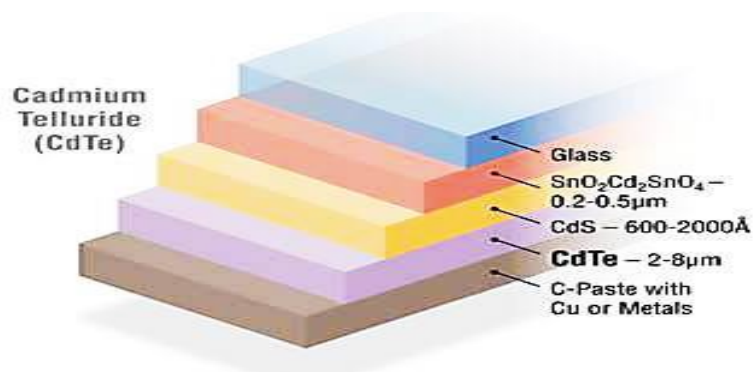
#### I.8.3.1. Le tellure de cadmium (CdTe)

Les cellules sont faites d'hétérojonctions à base de tellure de cadmium et sulfure de cadmium. Le tellure de cadmium est employé en tant que semiconducteur dopé P. Un autre matériau est donc requis pour réaliser la jonction p-n, à savoir du sulfure de cadmium de type N (CdS). Ces composés polycristallins sont déposés sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Mais le problème de toxicité posé par le cadmium a pesé lourdement sur son développement. L'autre problème est que le tellure est un élément rare. Il pourrait venir à manquer ou ne plus être disponible en quantité suffisante pour assurer la pérennité des filières qui l'utilisent [63]. Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) présentent les avantages liés à la technologie des couches minces : elles sont légères, robustes. Elles ont pris un véritable essor ces dernières années, notamment grâce à leur commercialisation par l'entreprise américaine First Solar.

L'emploi du tellure de cadmium procure plusieurs avantages aux cellules. Seuls 1 à 8  $\mu\text{m}$  de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière, y compris lorsqu'elle vient à manquer, comme à l'aube, au crépuscule ou par temps couvert. Les panneaux solaires rigides se comportent également mieux que les autres lorsque leur température monte, ce qui survient aux plus chaudes heures de la journée. Ils ne perdent que 3% de leur puissance par tranche de 10°C supplémentaires [64]. Le problème de ces cellules est la stabilité des contacts.

Un rendement record de 18.7% a été atteint le 26 février 2013 par une cellule expérimentale de First Solar, rendement confirmé par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). Les panneaux commercialisés ont quant à eux des performances moindres, d'environ 12.5%.

Le coût de fabrication d'une cellule au tellure de cadmium serait deux à trois fois moins important que celui d'une structure cristalline, notamment grâce à l'optimisation du procédé de fabrication, à la faible main-d'œuvre requise et aux économies d'échelle.



**Figure I.23.** Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe (NREL) [64].

Concrètement, une cellule au CdTe ( Figure I.23) se compose, de haut en bas [64] :

- D'une vitre protectrice ;
- D'une couche conductrice transparente (d'oxyde d'indium-étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO)). Elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0.2 à 0.5  $\mu\text{m}$  ;
- De sulfure de cadmium CdS de type n (épaisseur de 0,06 à 0,2  $\mu\text{m}$ ) ;
- De tellurure de cadmium de type p (épaisseurs de 2 à 8  $\mu\text{m}$ ) ;
- De la couche conductrice inférieure métallique. Elle est parfois fabriquée à partir d'une pâte de carbone enrichie en cuivre ;
- Du substrat, dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide).

Les cellules au CdTe sont produites de différentes manières. First Solar utilise par exemple la méthode de transport en phase vapeur, car elle permet de déposer de faibles épaisseurs de matériaux sur des substrats mobiles. Concrètement, du tellure et du cadmium sont chauffés indépendamment dans une chambre, puis un gaz inerte est utilisé pour transporter la vapeur générée. Elle sort par des orifices situés à environ 1 cm des supports. La matière se dépose alors sur le substrat, qui est maintenu à une température inférieure à la température d'évaporation [63].

### ***1.8.3.2. Le diséléniure de cuivre et indium/gallium (CIS ou CIGS)***

Les cellules CIGS (Figure I.24) utilisent aussi le principe de la jonction PN. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur étant de type P, elle doit être recouverte d'un matériau de type N. Puisqu'il y a deux semiconducteurs différents, les cellules CIGS sont elles aussi des hétérojonctions. De plus, leur rendement est le plus élevé à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces. Le rendement record de 22.3% a été atteint le 8 décembre 2015 par une cellule solaire d'environ 0.5  $\text{cm}^2$  de Solar Frontier-Japon [63].

Les cellules en CIGS résistent mieux à l'échauffement que les cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elles captent un peu mieux la lumière en début et en fin de journée (quelques pour cent), comme toutes les couches minces [64,65]. Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de silicates alcaliques de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques [66].

Elles se composent souvent [64] :

- D'un verre de protection ;
- D'une couche conductrice transparente, en ZnO intrinsèque dopée à l'aluminium, de 450 nm d'épaisseur ;
- D'une couche d'environ 70 nm de sulfure de cadmium (CdS), ou d'un composé

mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes [Zn(S,O,OH)] ;

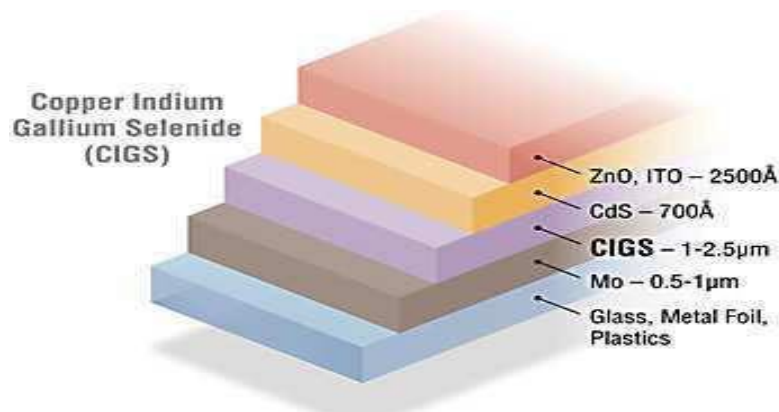
- De la couche de CIGS (d'épaisseur  $\approx 2 \mu\text{m}$ ) ;
- Du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène.

Une cellule CIGS présente les avantages suivants :

- Permet d'obtenir de meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince ;
- Permet de s'affranchir du silicium ;
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

Ses inconvénients sont :

- Une cellule en couche mince nécessite une surface plus importante pour atteindre le même rendement qu'une cellule épaisse ;
- La rareté de l'indium et du gallium.



**Figure I.24.** Structure d'une cellule photovoltaïque au CIGS. (NREL) [64].

## I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases indispensables à la compréhension du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, l'effet photovoltaïque et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire. Nous avons ensuite expliqué les caractéristiques principales de ces cellules et les méthodes d'améliorations de leurs performances. Un intérêt particulier a été accordé à la technologie des couches antireflets au cœur même de notre travail dans cette thèse. Les différentes technologies de cellules solaires ont été également présentées.

Le chapitre suivant sera consacré à la présentation du silicium poreux que nous utiliserons comme couche antireflet. A travers une étude bibliographique, nous décrirons certaines des caractéristiques morphologiques et des propriétés physiques de ce matériau.

**Références bibliographiques**

- [1] A.Labouret, M.Villoz, "Energie solaire photovoltaïque", Vol. 3. Malakoff, France : Dunod, 2006.
- [2] P. Brichambaut Vauge, "Le gisement solaire-Evaluation de la ressource énergétique", Ciel et Terre 99, 1983.
- [3] C .Vauge et M.Bellanger, "L'aube des énergies solaires", Hachette, 1984.
- [4] A. Ricaud, "Photopiles solaires de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés", Cahiers de chimie, Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, 1997.
- [5] A. Labouret et al, "Cellules solaires : les bases de l'énergie photovoltaïque", collection ETSF, Dunod , 4<sup>ème</sup> édition, 2005.
- [6] H.Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques.", 1987
- [7] B.Equer, "Energie solaire photovoltaïque", physique et technologie de la conversion photovoltaïque, volume 1, 2007.
- [8] A.Labouret, P.Cumunel, J-P.Braun, B.Faraggi, "Cellule solaires : les bases de l'énergie photovoltaïque", 3<sup>ème</sup> édition, 2001.
- [9] R. Bettignies, "Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués", Diss. Angers, 2003.
- [10] A.Labouret, and M. Villoz, "Energie solaire photovoltaïque : le manuel du professionnel", Dunod, 2003.
- [11] N.William, Shafarman, S. Siebentritt, and L.Stolt, "Cu (InGa) Se<sub>2</sub> Solar Cells", Handbook of Photovoltaic Science and Engineeringg : 546 - 599 (2010).
- [12] C.Honsberg, et S. Bowden, "Photovoltaics : Devices, systems and applications [CDROM]", Sydney, Australia: University of new south wales, 1998
- [13] H. Benyagoub, Cours physique des semi-conducteurs, 2008, PED Université de Djelfa.
- [14] R.Champory, "Cellules solaires silicium ultra-minces nanostructures : conception électro-optique et développement technologique". Diss. Lyon, 2016.
- [15] W. Kim, W. Choi, "A novel parameter extraction method for the one-diode solar cell model", Solar Energy, 84: 1008 - 1019(2010).
- [16] A.Ricaud, "Photopiles solaires", Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes, p. 332,1997.
- [17] N. Benaouda, R.Aiouaz, M.Abersi, "Réponses spectrales et des caractéristiques I-V des cellules solaires au silicium", Revue des Energies Renouvelables, ICRES-07, Tlemcen ,2007
- [18] S. Jacquemoud, J-B. Féret, L.Susan, Ustin, "Compréhension et modélisation de la couleur des feuilles", Ecole thématique interdisciplinaire du CNRS, 2009.

- [19] M.A. Green, "Sydney: Center for photovoltaic devices and systems", Sydney, Australia, UNSW 1995.
- [20] A.Ricaud, "Photopiles Solaires, Presses Polytechniques et Universitaires romandes", Lausanne, Suisse, 1997.
- [21] E.Bruhat, "Développement de cellules photovoltaïques silicium à homo jonction industrialisables à contacts passivés", Diss. Université de Lyon, 2019.
- [22] S.Rein, "Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications", Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2005.
- [23] M.Z.Rahman, "Modeling Minority Carrier's Recombination Lifetime of p-Si Solar Cell", International Journal of Renewable Energy Research, vol. 2, no. 1, pp. 117–122, 2012.
- [24] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons", Phys.Rev., vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952.
- [25] R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," Phys. Rev., vol. 87, no. 2, pp. 387–387, Jul. 1952.
- [26] B. Haave, "N-type Czochralski silicon ingots-Oxygen-related defects in the last solid fraction," Master's Thesis, NTNU, 2016.
- [27] G. Coletti, "Impurities in silicon and their impact on solar cell performances," Utrecht, 2011.
- [28] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, "Oxygen precipitation in silicon," J. Appl. Phys., vol. 77, no. 9, pp. 4169–4244, May, 1995.
- [29] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas, "Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon," Phys. Rev. B, vol. 86, no. 16, p. 165202, Oct, 2012.
- [30] Y. Miyamura, H. Harada, S. Nakano, S. Nishizawa, and K. Kakimoto, "Relationship between carbon concentration and carrier lifetime in CZ-Si crystals," J. Cryst. Growth, vol. 486, pp. 56–59, Mar, 2018.
- [31] B. Bouanani, "Simulation et optimisation des cellules solaires monolithiques a doublé hetero jonctions, à base de cigs utilisant le logiciel atlas-silvaco", Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes Sidi-Bel-Abbès, Algérie, 2020.
- [32] B.Marie, "Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>", Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2011.
- [33] P.Papet, "Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2007.
- [34] L. Rayleigh proc. Roy. soc, A 41, 275(1887).

- [35] DL.Reynold, A.Andrew. Appel .opt (1966).
- [36] N.Oleksiy, "Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités", Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2005.
- [37] W.Dib, "Modélisation des structures photovoltaïques : Aspects fondamentaux et appliqués", Diss. Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, Algérie, 2010.
- [38] A.Mahdjoub, L. Zighed, "New designs for graded refractive index antireflection coatings", Thin solid films, 478.1-2: 299-304 (2005).
- [39] B.Balland, "Optique géométrique : Imagerie et instruments", PUR Presses Polytechniques, 2007.
- [40] F.Nait,Kaci, "Etude et réalisation de couches d'oxynitruure du silicium sur un substrat du silicium monocristallin ou multicristallin", Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie, 2010.
- [41] J. L. Balenzategui F. Chenlo. Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 86, Issue 1.2005
- [42] C. Beneking, S. Dauwe, M. Zippel, L. Mittelstädt, Presented at the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 7-11. Paper No.2, V.2.26 .June, 2004.
- [43] H.K.Pulker, "Mechanical properties of optical films", Thin solid films 89, 2, 1982.
- [44] M.Lipinski and T .Zdanowicz, "Solar energy materials and solar cells", 26, 1992.
- [45] W.Kern and E.Tracy, RCA.Review, vol.41, June, 1980.
- [46] R.J Van Overstraeten, R.P Mertens,.Physics,Technnology and use of photovoltaïque, Adam Hilger Ltd,(1986).
- [47] Mouhoub, Ahmed. "Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin." Journal of Renewable Energies 4, 11-22, (2001).
- [48] Sovar Maria-Magdalena. Du tri-isopropoxy de aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. Thèse de doctorat, 2006.
- [49] C.Moulin. "Elaboration de monocristaux de carbure de silicium pour l'électronique de puissance." Réduction de la densité de défauts, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [50] C.Trassy, "La métallurgie du silicium solaire", Reflets de la physique 5 ; 13-15 (2007).
- [51] P.H. Haumesser, "Elaboration par croissance Czochralski, Caractérisation Spectroscopique et Propriétés Laser de Monocristaux dopés par l'Ytterbium", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2000.

- [52] G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.QA.E,Vaughan, "Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czochralski Crystal Growth of Semiconductors", Journal of Crystal Growth, vol. 1, p.132, 1993.
- [53] <http://www.lei.ucl.ac.be/~matagne/SOLAIRE/SEM13/S13P11.HTM>.
- [54] F.B.Santara, "Cristallisation du silicium photovoltaïque sous induction électromagnétique : étude d'une vanne de rétention et de la ségrégation sous brassage", Diss. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2010.
- [55] G.Gomard, "Cristaux photoniques pour le contrôle de l'absorption dans les cellules solaires photovoltaïques siliciums ultramines", Diss. Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2012.
- [56] J.E.Bourée, and Pere Roca iCabarrocas. "Cellules solaires en couches minces à base de silicium." Reflets de la physique 6: 12-15, (2007)
- [57] A.Labouret, M. Viloz, "Installations photovoltaïques",-5<sup>ème</sup> éd: Conception et dimensionnement d'installations raccordées au réseau, Dunod, 2012.
- [58] F.Fingera, et al, "Influence of Doping on the Structural Properties of Micro-Crystalline Silicon Prepared with the VHF-GD Technique at Low Deposition Temperatures", MRS Online Proceedings Library (OPL) 219, 1991.
- [59] R.Flückiger, et al, "Preparation of undoped and doped microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) by VHF-GD for pin solar cells", Conference Record of the 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 1993.
- [60] O.Saadane, "Etude du silicium polymorphe hydrogéné en couches minces pour applications photovoltaïques", Diss. Paris 11, 2003.
- [61] M.A.Fontcubertai, "Croissance, propriétés structurales et optiques du silicium polymorphe". Diss. Palaiseau, Ecole polytechnique, 2001.
- [62] Z. El Jouad, "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques". Diss. Université d'Angers, 2016.
- [63] D.A. Cusano", "CdTe solar cells and photovoltaic hetero junctions in II–VI compounds", Solid-State Electronics, 6. 3, 217-232, 1963.
- [64] M.O.Moreno, "Étude de l'effet de l'introduction de l'acide silicotungstique sur les dépôts de CdS et CdTe déposés par voie chimique et électrochimique et de leurs propriétés physico-chimiques", Université de Sherbrooke, 2006.
- [65] S.Petibon. Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques. Diss. Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.

- [66] L. Ribeaucourt, "Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu (IN, Ga) Se<sub>2</sub> pour cellules solaires", Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
- [67] O.Volobujeva, et al, "Cu-In and Cu-Zn-Sn Films as Precursors for Production of CuInSe<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin Films", MRS Online Proceedings Library (OPL) 1165,2009.

## *Chapitre II*

---

# Revêtements Antireflets En Silicium Poreux

## II.1. Introduction

L'étude des revêtements antireflets est d'un intérêt primordial pour les chercheurs dans le domaine photovoltaïque, car le choix d'une couche antireflet permet de réduire considérablement les pertes dues à la réflexion et par suite améliorer le rendement de conversion. La grande plage de variation de l'indice de réfraction du silicium poreux, lui confère la propriété de diminuer la réflexion de la lumière à sa surface. Dans ce chapitre, avant d'aborder l'étude optique de ce matériau, nous avons introduit une étude détaillée : Après une rapide historique du silicium poreux, une première partie traitera les méthodes de fabrication du silicium poreux, nous développons dans cette partie différents aspects de la formation électrochimique du matériau ainsi que ses paramètres d'anodisation électrochimique. Les parties suivantes seront consacrées à couches minces de silicium poreux et ces propriétés morphologiques et optiques

## II.2. Historique

En 1956, à la suite d'une expérience d'électro-polissage du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique, A. Ulhir rapporte l'observation d'une couche brunâtre résultant de l'anodisation de l'échantillon [1]. En 1956, cette même constatation est effectuée par Fuller et Ditzemberg [2], à la suite d'un nettoyage, dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). La structure poreuse n'est alors pas encore clairement identifiée. C'est D.R. Turner en 1958 qui, en se penchant plus avant sur les propriétés des matériaux produit par l'anodisation du silicium dans l'acide fluorhydrique, met en lumière certaines caractéristiques pouvant résulter d'une structure poreuse [3]. Dans les décennies suivant sa découverte, le silicium poreux ne suscita que très peu d'intérêt, seulement 10 à 20 études par an traitaient du silicium poreux, en mettant principalement en évidence les caractéristiques morphologiques et les applications d'isolation électronique du matériau [4]. C'est ainsi qu'en 1979, K. Imai [5] a pour la première fois fait état de l'application du silicium poreux en tant qu'isolant électrique.

C'est en 1990 que l'intérêt de la communauté scientifique pour le silicium poreux s'est accru avec la découverte de ses propriétés de photoluminescence (PL) par L.T. Canham [6]. V. Lehmann en 1991, sur la base de la même observation, met en évidence un effet de confinement quantique, le "*Quantum Wire Effect*" (QWE) expliquant la désertion en trous dans les parois de l'ordre du nanomètre. Ce type de passivation permet d'expliquer la morphologie nanostructurée du silicium microporeux [7].

L'engouement suscité par ces découvertes est tel qu'à partir de 1991, et jusqu'en 1997, 95% des publications sur le silicium poreux traitent de morphologie, d'électroluminescence ou de

photoluminescence [4]. Depuis 1997, faute d'avancées majeures dans les applications, le nombre de travaux sur la luminescence se voit réduit au profit de domaines plus applicatifs tels que le domaine photovoltaïque pour la réalisation des couches antireflets [8, 9], les détecteurs de gaz [10], les cristaux photoniques [11], ou encore les piles à combustible [12,13].

### II.3. Formation du silicium poreux

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées [14-17] :

- La dissolution chimique ;
- La structuration de surface par gravure plasma ;
- L'anodisation électrochimique.

Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres. La principale méthode est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies.

#### II.3.1. L'anodisation électrochimique

Le silicium poreux est réalisé par gravure électrochimique du silicium dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF).

Deux types de cellules d'anodisation simple bain et double bain, ont été réalisés pour la fabrication du silicium poreux [17] :

- La cellule simple bain (Figure II.1) : une face de la plaquette de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte dans lequel plonge une électrode de platine ou d'or (cathode) ;

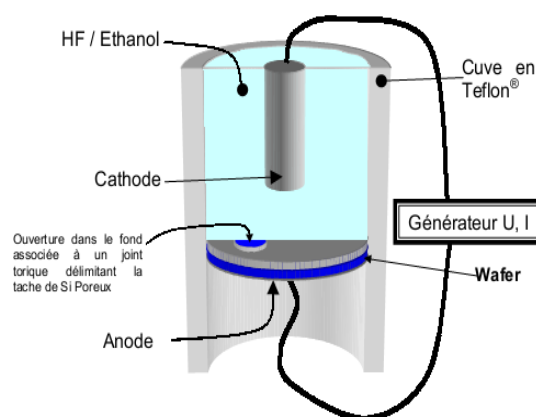


Figure II.1. Schéma de la cellule d'anodisation simple bain [17].

- La cellule double bain (Figure II.2) : les deux faces sont en contact avec des électrolytes dans lesquelles plongent deux électrodes. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation.

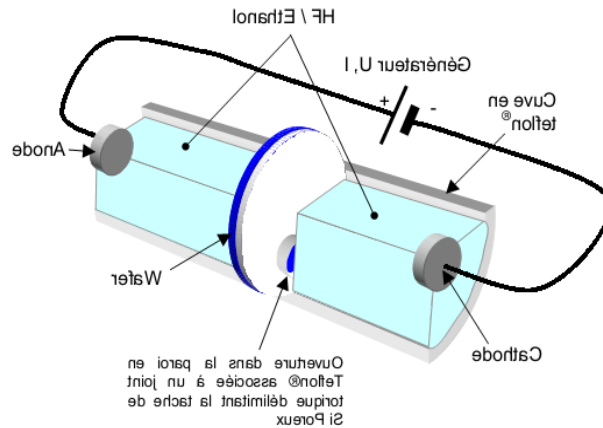


Figure II.2. Schéma de la cellule d’anodisation à double bain [17].

L’électrochimie de la dissolution du silicium reste sujette à interprétations et plusieurs théories ont été avancées [16]. Lehmann et Gösele proposent le mécanisme détaillé sur la figure II.3 : la réaction électrochimique de dissolution du silicium monocristallin est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant celle de la liaison Si-F. La dissolution est initiée par la polarisation qui induit l’arrivée d’une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d’un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d’une liaison Si-F (A). La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d’un atome d’hydrogène par un ion fluor avec la production d’une molécule de dihydrogène et l’injection d’un électron dans l’électrode (B/C). Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l’acide fluorhydrique ou l’eau entraînant la libération d’une molécule de SiF<sub>4</sub> et la passivation de la surface par des atomes d’hydrogène (D/E). La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H. La surface est donc alternativement recouverte d’atomes d’hydrogène et de fluor [17].

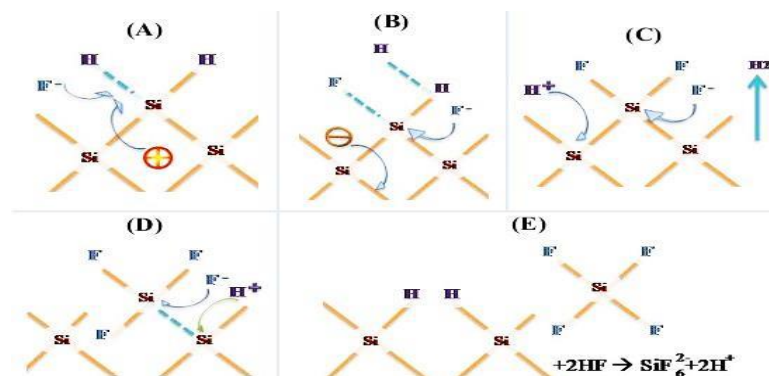
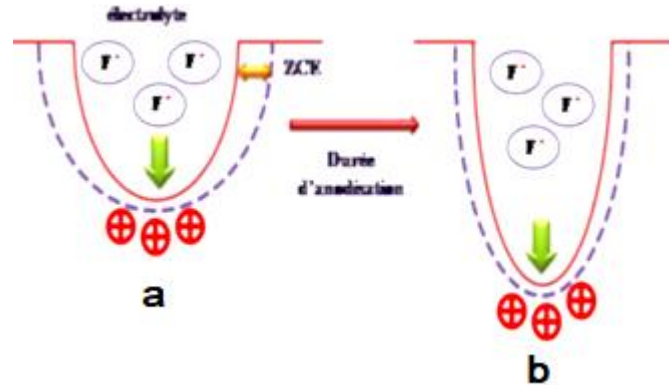


Figure II.3. Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele [14].

Ce mécanisme entraîne la production de la molécule SiF<sub>4</sub> laissant à la surface une lacune de la taille d’un atome de silicium. La nouvelle topographie de la surface influence la répartition du champ électrique local. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisée à ces zones (Figure II.4).

Les flans des pores sont passivés par des liaisons Si-H qui sont faiblement polarisées et donc insensibles à l'attaque des ions fluores. Une zone de charge d'espace (ZCE) se crée à l'interface silicium/électrolyte, sur les flans des pores passivés. L'épaisseur de cette zone de déplétion dépend du dopage du silicium.

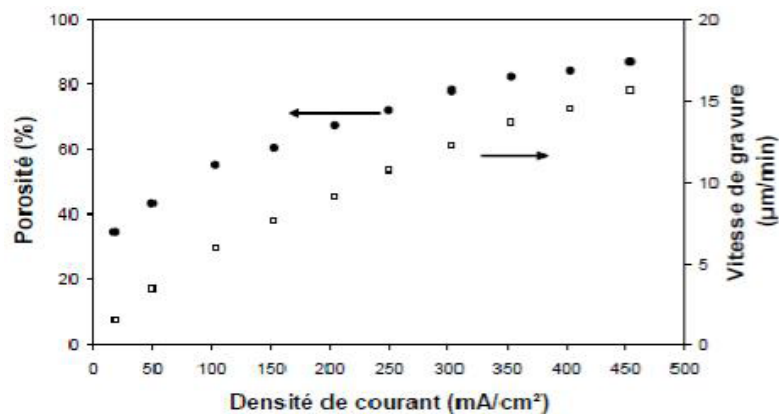


**Figure II.4.** Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : (a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, (b) Propagation du pore[14].

### II.3.2. Paramètres d'anodisation

#### II.3.2.1. Densité de courant

La densité de courant d'anodisation du silicium est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux. Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant comme le montre la Figure II.5 [18].



**Figure II.5.** Variation de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation (courant continu, silicium monocristallin (100), dopé p+, électrolyte (1:1) : HF (48%): éthanol)[18].

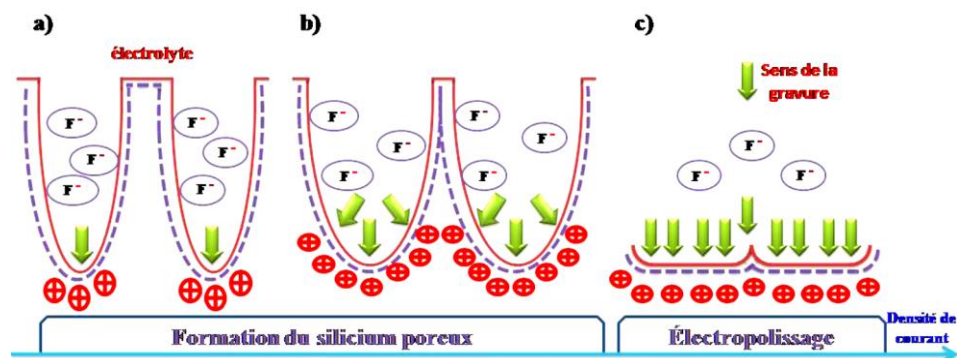
L'interface (silicium/électrolyte) peut être représentée comme un contact Schottky en série avec la résistance de l'interface. Comme nous l'avons vu dans le modèle de Lehmann et Gösele,

une zone de charge d'espace dont l'épaisseur dépend du dopage du substrat est présente tout le long de l'interface et son épaisseur est fonction du dopage du substrat.

Il existe deux principaux régimes de courant d'anodisation qui sont fonction de la valeur de la densité de courant [19]:

- Le régime de nano-structuration : Pour une faible densité de courant, le nombre d'ions fluor à la surface est supérieur à celui des trous. Les trous peu nombreux s'accumulent préférentiellement au fond des pores sous l'action du champ électrique local plus élevé. La gravure est alors prépondérante au fond des pores (voir Figure II.6 a). Pour une densité de courant plus élevée, la résistance de l'interface diminue et une plus large surface des pores est polarisée en direct favorisant une gravure latérale plus importante et par conséquent un accroissement de la porosité (voir Figure II.6 b) ;

Le régime d'électropolissage : Au-delà d'un certain seuil de courant, la dissolution anodique est contrôlée par la densité de charges fournies par le substrat et non plus par la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte. Les trous migrent sur toute la surface du silicium et la dissolution est alors tétravalente et non plus divalente comme dans le régime de nano-structuration. Les ions fluors sont attirés préférentiellement au niveau des défauts de la surface sous l'action d'effets de pointe du champ électrique, tendant à graver ces aspérités et ainsi à lisser la surface du substrat (Figure II.6 c).

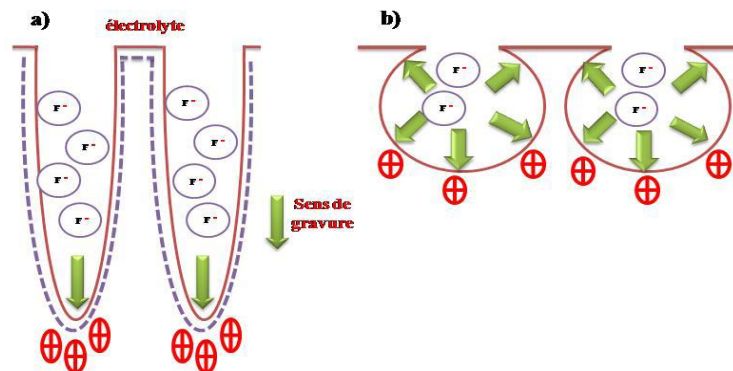


**Figure II.6.** Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation : a) Faible densité de courant : gravure localisée au fond des pores, b) Moyenne densité de courant : élargissement des pores, c) Forte densité de courant : régime d'électropolissage [14].

### II.3.2.2. Composition de l'électrolyte

L'acide fluorhydrique composant l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 48% maximum. Le silicium étant un matériau hydrophobe, le HF « pur » ne pénètre pas dans les pores initiés. Ainsi l'adjonction d'un agent mouillant est indispensable pour favoriser la pénétration de l'électrolyte dans le réseau de pores. L'éthanol est le plus couramment utilisé car il mouille parfaitement la surface du silicium. Pour une même densité de courant, la porosité

décroit lorsque la proportion de HF augmente dans l'électrolyte. Pour une faible concentration en HF, la quantité d'ions fluor participant à la gravure est limitée et induit ainsi une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement (Figure II.7 a). Tandis que pour une concentration en HF forte, la gravure est rapide, ce qui favorise une croissance anisotrope des pores par une gravure au fond des pores. En terme de porosité, la couche constituée de pores filiformes est moins poreuse que celle ayant des pores arrondis (Figure II.7 b)[19].



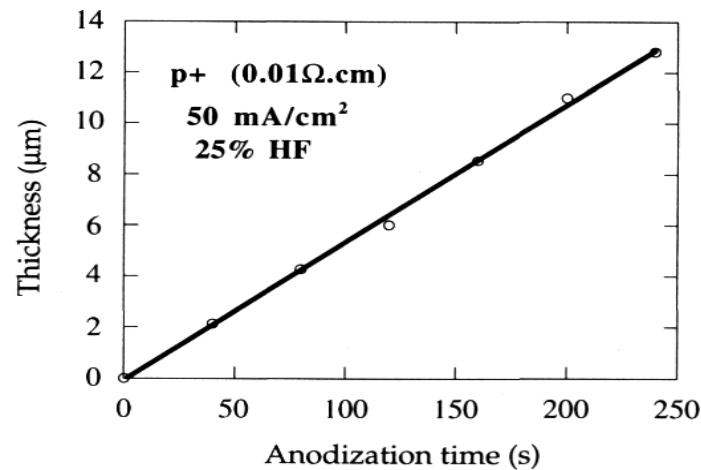
**Figure II.7.** Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constante :a) avec une forte concentration [HF] : gravure anisotrope au fond des pores,b) avec une concentration faible [HF] : gravure isotrope des pores[14].

### II.3.3. Couches minces de silicium poreux

Une description complète de la couche de silicium poreux requiert la connaissance de certaines caractéristiques telles que l'épaisseur la porosité et les propriétés morphologiques. Ces dernières sont principalement liées à plusieurs paramètres : La nature et le niveau du dopage du silicium, le temps d'anodisation, la température, la densité du courant appliquée et la concentration en acide fluorhydrique

#### II.3.3.1. L'épaisseur

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. On observe une linéarité remarquable entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés. Ceci est illustré sur la Figure II.8. Le nombre d'atomes de silicium dissouts est donc directement proportionnel à la quantité de charge échangée ( $Q = j \times$  le temps de dissolution) montrant que la valence de dissolution est invariante en temps. Dans la limite du régime de formation du silicium poreux on observe des comportements similaires quels que soient le courant d'anodisation et la concentration en acide fluorhydrique [20].



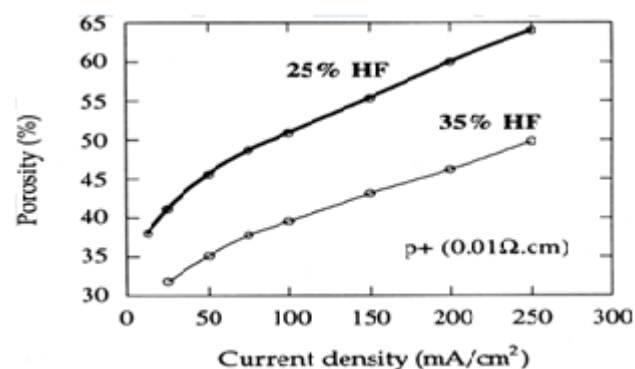
**Figure II.8.** Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type P<sup>+</sup> [20].

### II.3.3.2. La porosité

La couche de silicium poreux se caractérise premièrement par sa porosité P, qui représente le pourcentage du vide. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie. La relation (II.1) permet d'obtenir la porosité connaissant la masse de l'échantillon avant et après anodisation ( $m_1$  et  $m_2$ ) ainsi que la masse après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude ( $m_3$ ) [20]:

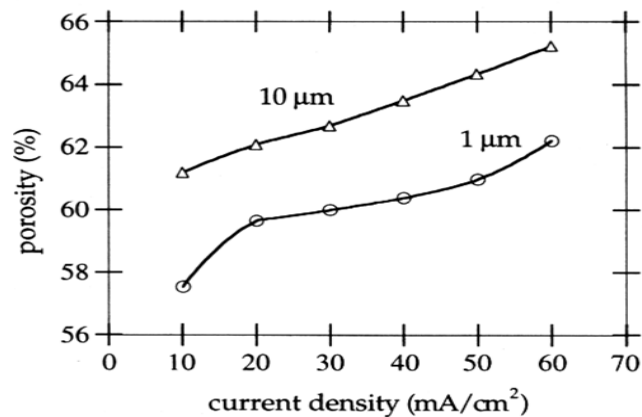
$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (\text{II.1})$$

Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues. On contrôle la porosité du matériau via les paramètres de formation telle que la densité de courant d'anodisation ou la concentration en HF. Comme le montre la Figure II.9, à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée. On observe notamment que la porosité augmente en fonction de la densité de courant.



**Figure II.9.** Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en acide fluorhydrique sur un substrat de type P<sup>+</sup> [20].

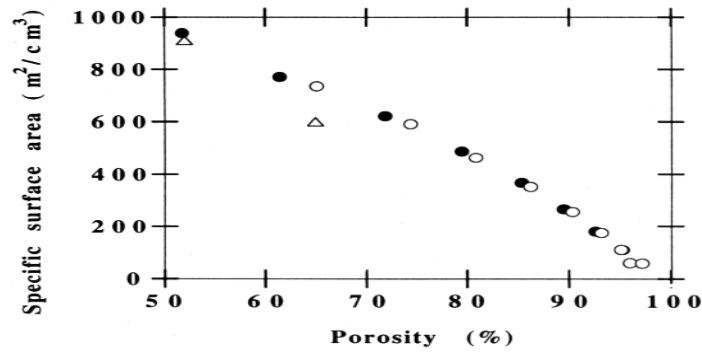
Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF), la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la Figure II.10 : la couche plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine. La porosité ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons : deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes [21].



**Figure II.10.** Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 µm et 10 µm) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type P [21].

### III.3.3.3. Surface spécifique

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. La surface spécifique est définie comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. La figure II.11 montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité. Les différentes valeurs de porosité sont obtenues par dissolution chimique à intervalles réguliers d'un même échantillon après sa formation. En effet la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique. On constate que le matériau présente une surface interne très importante  $\approx 500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 75%. Ceci est dû à la taille nanométrique des pores.

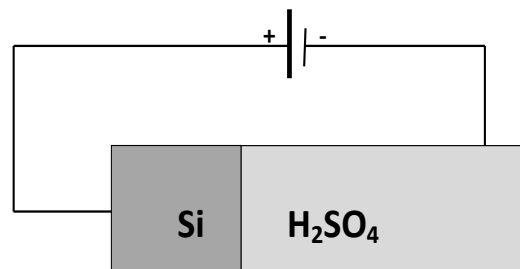


**Figure II.11.** Surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités : (●) 51% et (○) 65% [20].

### I.3.3.4 L'oxydation après formation

L'oxydation est le passivant habituel du silicium en micro-électronique. Elle a donc été tout naturellement proposée pour passiver la surface interne du silicium poreux. Il a été montré que ce matériau réagit avec l'air ambiant pour former sur sa surface interne une couche partielle et imparfaite d'oxyde. En fait, grâce à la structure poreuse du matériau l'oxydation se produit en volume, un effet sur les propriétés diélectriques est donc attendu et notamment celui de rendre la couche plus transparente dans le visible. Trois types d'oxydation du silicium poreux existent : anodique, thermique et thermique rapide.

L'oxydation anodique se fait à l'aide du montage électrochimique (Figure II.12), la solution aqueuse de  $H_2SO_4$  assurant la conductivité [22]. L'oxydation est contrôlée par la quantité de charge échangée  $Q$ . Concernant des échantillons de type P, une rupture des contacts électriques entre la couche poreuse et le silicium massif est observée pour une charge échangée  $Q_0$ . Une caractéristique principale de ce processus est de conserver en partie la passivation initiale en hydrogène. L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence de liaisons O-Si-H [23,24].



**Figure II.12.** Montage électrochimique (oxydation anodique du silicium)[22].

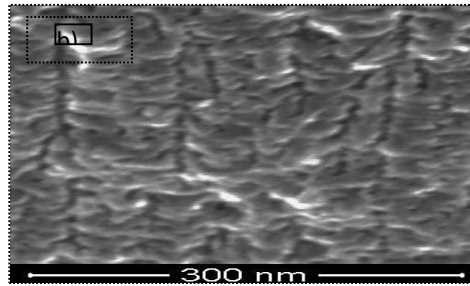
L'oxydation thermique se fait à des températures voisines de  $450^\circ C$  sous atmosphère contrôlée [25]. Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité et que les pores coalescent. Il a alors été proposé de procéder à une pré-oxydation à une température de  $300^\circ C$  permettant de stabiliser la structure de la couche.

La dernière technique est l'oxydation thermique rapide (RTO). Elle consiste à faire passer l'échantillon de la température ambiante à 700°C en quelques secondes. L'oxyde formé est de très bonne qualité [26]. Au cours de cette phase d'oxydation la structure poreuse du matériau est conservée. Pour des oxydations à des températures supérieures à 1000°C, l'échantillon devient totalement transparent. D'une manière générale la stabilité chimique de la couche poreuse oxydée est accrue dans le temps quelle que soit la technique utilisée.

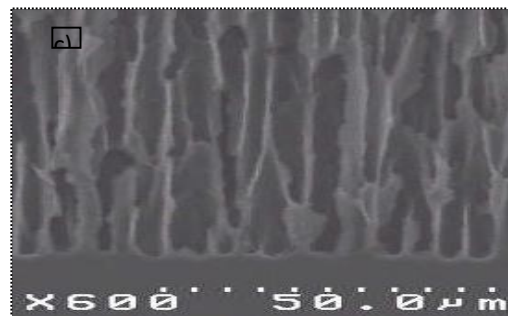
### II.3.3.5. La morphologie

La formation du silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu. Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse. Par morphologie nous entendons principalement deux types de caractéristiques que sont la taille et la forme des pores. Le silicium poreux se divise en trois familles dépendant du diamètre moyen  $d$  des trous :

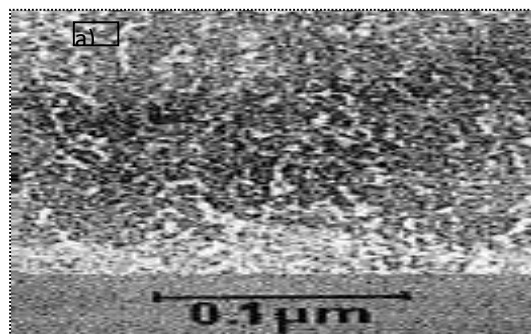
- Le silicium macroporeux ( $d > 50 \text{ nm}$ ) : les macropores se forment aisément et préférentiellement dans du silicium de type N faiblement dopé, dans l'obscurité [27] ou en présence de lumière [28,29], ainsi que dans le silicium de type P faiblement dopé [30,31]. La composition de la solution électrolytique joue également un rôle important sur le dimensionnement des pores. Ainsi, il est possible d'obtenir des macropores dans du silicium de type P fortement dopé, dans certaines conditions électrolytiques (Figure II.13) ;
- Le silicium mesoporeux ( $2 < d < 50 \text{ nm}$ ) : est obtenu à partir de silicium de type P ou N fortement dopé. La dépendance du silicium mésoporeux avec le niveau de dopage et la densité de courant dans des solutions d'acide fluorhydrique aqueuses et organiques a été étudiée par V. Lehmann [32] qui rapporte que le point commun à toutes les couches de silicium mésoporeux formées sur les substrats fortement dopés, est la présence d'une interface que l'on peut distinguer entre la couche mésoporeuse et le silicium non transformé. La présence de cette interface non-transformée en silicium poreux est une indication de la désertion du silicium par les trous à son niveau ce qui favoriserait la dissolution dans les parois des pores (Figure II.14) [33] ;
- Le silicium microporeux ( $d < 2 \text{ nm}$ ) : est obtenu préférentiellement à partir de silicium de type P faiblement dopé [27,34] et de silicium type N faiblement dopé sous éclaircissement [35]. Les couches microporeuses ne nous permettent pas de distinguer les pores en microscopie électronique à balayage comme c'est le cas pour le silicium macroporeux. Expérimentalement, le silicium microporeux est facilement dissous dans une solution de KOH ou de TMAH [23] (Figure II.15).



**Figure II.13.** Image MEB d'une couche de silicium macroporeux obtenue par anodisation dans HF 15% aqueux et Triton® X 100 à 3.5 V pendant 80 min d'un substrat type P de résistivité 30-50  $\Omega$ .cm [31].



**Figure II.14.** Image MEB d'une couche de silicium mesoporeux obtenu par anodisation dans HF : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O (4,63:2,14:1.43) à 43,6 mA/cm<sup>2</sup> pendant 20 min d'un substrat type N de résistivité 10-15 m $\Omega$ .cm[33].



**Figure II.15.** Vue en coupe transversale de couche poreuse : (Image MET de silicium microporeux dans un substrat de résistivité 1  $\Omega$ .cm d'après [23]).

## II.4. Propriétés optoélectroniques du silicium poreux

Les propriétés optiques du silicium poreux se distinguent de celles du silicium massif, principalement à cause de sa morphologie différente. Plusieurs propriétés sont observées dans le silicium poreux, qui n'est pas présentes dans le silicium massif.

### II.4.1. Propriétés luminescentes

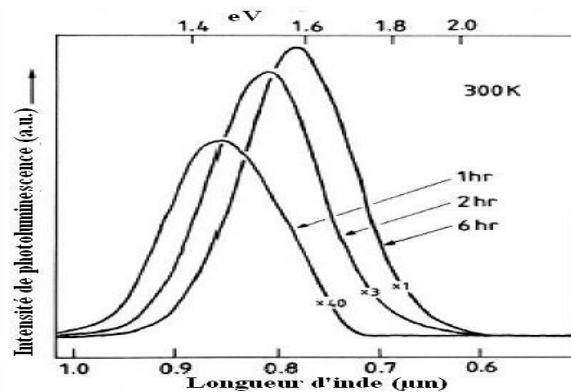
Le silicium cristallin est un semiconducteur à gap indirect ; à température ambiante il a une faible efficacité optique (0.001%) par rapport à des semiconducteurs à gap direct comme le GaAs (efficacité 1-10%). On comprend donc l'intérêt qu'a suscité la découverte par Canham en 1990 de

la forte luminescence (efficacité 1-5%) du silicium poreux à température ambiante. Les propriétés principales sont : la photoluminescence, la transmission et l'électroluminescence [37].

#### II.4.1.1. La photoluminescence

La photoluminescence du silicium poreux a lieu dans le proche infrarouge et dans le visible. Elle change de position en fonction de la porosité du matériau, depuis la photoluminescence du silicium massif dans l'infrarouge jusqu'au bleu pour les matériaux les plus poreux. Lorsqu'elle est dans le visible cette photoluminescence est très intense puisque, sous illumination UV, elle est facilement visible à l'œil nu. Si l'origine exacte de cette photoluminescence est encore soumise à débat, il est clair que les dimensions nanométriques et, comme on le verra par la suite, le caractère cristallin de ce matériau, sont fondamentaux pour expliquer la photoluminescence.

La Figure II.16 montre les premiers spectres de luminescence observés sur du silicium poreux. Cette émission, observable à l'œil nu et à température ambiante, présente une largeur spectrale importante de 0.3 eV centrée dans le rouge. La structure poreuse luminescente a été obtenue par dissolution électrochimique d'un substrat de type P faiblement dopé suivie d'une dissolution chimique en milieu HF fortement concentré (40%) pendant 1, 2 et 6 heures, dans le noir.



**Figure II.16.** Premiers spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type P de porosité initiale de 70 %, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [37].

Sachant que le silicium cristallin présente une largeur de bande interdite de 1.1 eV et de surcroît de nature indirecte ce résultat a de quoi surprendre. Canham [38] invoque un effet de confinement des porteurs dans les colonnes nanométriques constituant la structure poreuse. En effet, plus le temps de dissolution n'augmente et plus la porosité augmente. Le rétrécissement de la taille des cristallites peut expliquer le déplacement vers le bleu observé [39]. Précisons que la luminescence pour des porosités élevées de l'ordre de 85 % est également observée directement après la formation de la couche poreuse [40]. Depuis, la luminescence du silicium poreux a donné lieu à de nombreuses études et polémiques sur son origine.

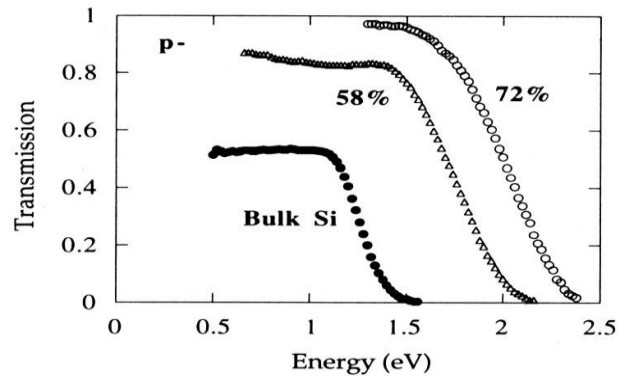
### II.4.1.2. La transmission

L'effet de la taille des cristallites, supposée être à l'origine de la photoluminescence du silicium poreux, peut être mis en évidence sur les spectres de transmission optique de couches décollées du substrat de silicium. La Figure II. 17 illustre l'évolution des coefficients de transmission en fonction de l'énergie pour deux couches de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et deux porosités (58% et 72%) réalisées sur du silicium de type P [41]. Le coefficient de transmission du silicium massif est indiqué à titre de comparaison. On peut voir que les spectres de transmission du silicium poreux sont déplacés vers les plus grandes énergies par rapport à celui du silicium cristallin. Le coefficient de transmission est donné par [42] :

$$T = T_0 e^{-\alpha d(1-P)} \quad (\text{II.2})$$

Où :  $T_0$  est la valeur du plateau dans la région des basses énergies,  $\alpha$  le coefficient d'absorption,  $d$  l'épaisseur de la couche poreuse et  $P$  la porosité de cette couche.

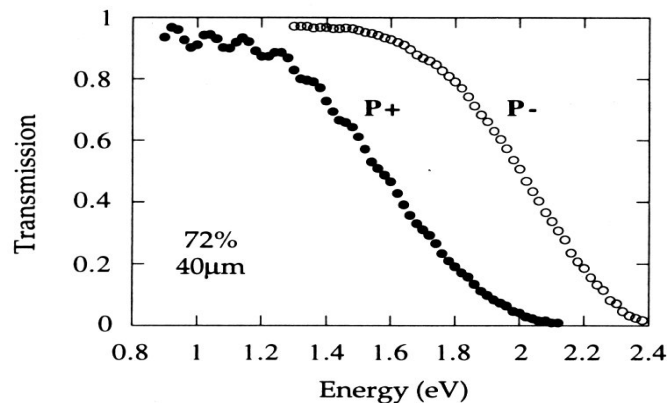
Après avoir tenu compte de la quantité de matière dans les couches, proportionnelle à  $(1-P)$ , on constate que les spectres de transmission du silicium poreux restent déplacés vers les plus grandes énergies par rapport au spectre du silicium cristallin, et ce d'autant plus que la porosité est grande [42].



**Figure II.17.** Coefficient de transmission en fonction de l'énergie à température ambiante. Le spectre relatif au silicium massif est comparé à celui de deux échantillons de silicium poreux ayant deux porosités  $P$  différentes et 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [41].

Cette explication est confirmée en comparant les coefficients de transmission de deux couches de silicium poreux ayant la même épaisseur et la même porosité, mais qui ont été réalisées sur deux substrats différents de type P : l'un faiblement dopé et l'autre fortement dopé. La différence entre les deux couches, confirmée par microscopie, réside dans la dimension des cristallites de silicium qui constituent la couche de silicium poreux (taille moyenne des cristallites de 10 nm pour le  $P^+$  et de 3 nm environ pour le type P). La Figure II.18 montre que le coefficient de transmission de la couche de type  $P^-$  est déplacé vers les plus grandes énergies en accord avec

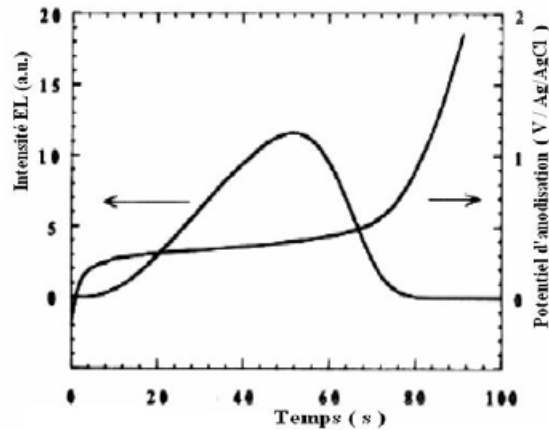
un modèle de confinement quantique. Le déplacement observé de l'absorption est quantitativement en accord avec l'effet de taille [40,41].



**Figure II.18.** Coefficient de transmission de deux échantillons de silicium poreux ayant tous deux  $40\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et 72% de porosité, obtenus avec des substrats de type  $\text{P}^-$  ( $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ ) et  $\text{P}^+$  [41].

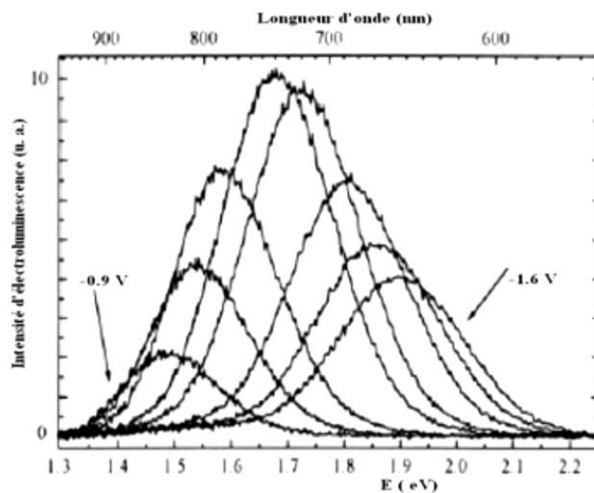
#### II.4.1.3. L'électroluminescence

L'électroluminescence présente des caractéristiques spectrales similaires à celles de la photoluminescence : elle est observable à l'œil nu et à température ambiante. Il apparaît donc, comme pour la photoluminescence, que l'origine de l'émission soit la recombinaison des porteurs dans des cristallites de silicium de taille quantique [43]. Cependant, à la différence de la photoluminescence, les porteurs ne sont pas directement générés dans la structure poreuse. Comme le montre la Figure II.19, à mesure que la couche poreuse s'oxyde, le courant étant fixé, le potentiel augmente. Cette augmentation a pour effet de permettre aux trous de pénétrer dans la structure poreuse et ainsi de se recombiner radiativement. Plus le potentiel est élevé et plus le nombre de cristallites de silicium excitées est important. Une oxydation complète aboutit à une rupture du contact électrique entre la cristallite et le silicium cristallin, l'injection de porteurs dans la structure poreuse n'est alors plus possible, entraînant la disparition de l'électroluminescence [42].



**Figure II.19.** Evolution de l'intensité d'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse de type P [43].

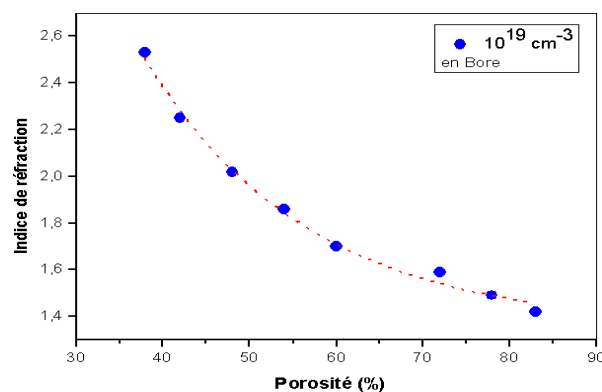
Ce procédé présente l'inconvénient d'être irréversible, puisque la couche est oxydée de façon permanente, et il est limité dans le temps à cause de la rupture du contact électrique. L'électroluminescence en polarisation cathodique en présence d'un injecteur de trous [44] peut remédier à cet inconvénient ; elle est réversible et non destructive. Dans ce cas, on remarque une forte sélectivité de l'émission en fonction du potentiel appliqué entre le silicium et l'électrolyte, (Figure II.20). Dans le cas d'une couche poreuse de type N, la diminution de la tension employée se traduit par un déplacement spectral de l'électroluminescence vers les plus petites longueurs d'ondes [43,44]. Si l'injection des trous se fait via le silicium cristallin, celle des électrons depuis l'interface avec le liquide ne peut se faire que par réaction électrochimique et plus précisément par l'oxydation même du matériau (liaisons Si-Si à la surface de la cristallite) [45].



**Figure II.20.** Spectres d'électroluminescence d'une couche poreuse de type N de 0.1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, obtenue pour différentes tensions appliquées de -0.9V/ECS à -1.6 V/ECS [44].

### II.4.2. Modulation de l'indice de réfraction

Le silicium poreux peut être décrit comme un milieu hétérogène (air-silicium) [46] dont l'indice varie sur une grande gamme entre celui du silicium et celui de l'air. L'indice de réfraction du silicium varie avec la porosité. Il diminue lorsque la porosité augmente [47], comme l'illustre la figure II.21. Toutefois, il est difficile de calculer avec précision l'indice d'une couche poreuse connaissant sa porosité. Pour cela, plusieurs modèles ont été utilisés (Bruggeman, Moss, Ravindra, Herve-Vandamme, etc.) pour décrire ce matériau [48]. Après oxydation, le silicium poreux subit une diminution de son indice de réfraction qui dépend des conditions d'oxydation et de la porosité initiale [49].



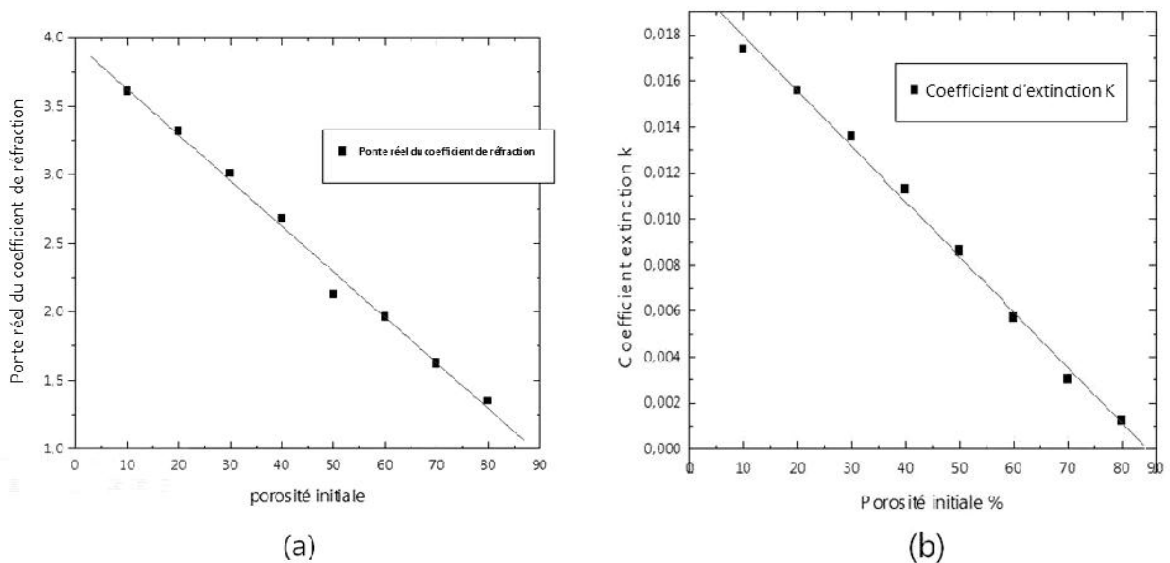
**Figure II.21.** Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour un substrat de silicium dopé [47].

#### II.4.2.1. Indice optique du silicium poreux selon Bruggeman

L'indice de réfraction calculé par l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA), varie de 1.5 à 3, correspondant à une porosité allant de 30% à 70%. Cependant, l'obtention de cette gamme de variation est fonction du dopage du substrat et des solutions utilisées. Pour le silicium fortement dopé de résistivité de 0.01 à 0.05  $\Omega$ .cm, expérimentalement on peut atteindre cette gamme d'indice (1.5-3). Cependant, pour le silicium faiblement dopé de résistivité de 1 à 10  $\Omega$ .cm, gravé dans une solution constituée d'HF et d'éthanol, la porosité obtenue ne peut pas descendre en dessous de la valeur 55%, et cela quel que soit les concentrations et les densités de courant utilisées. De plus, pour les densités de courant plus élevées et qui ne dépassent pas les limites de prosification du silicium, la porosité dépasse 70% ce qui conduit à une fragilisation du silicium poreux [50].

Les courbes tracées sur les Figure II.22 (a et b) montrent respectivement le domaine de variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction du silicium poreux dans l'intervalle de longueur d'onde de (350 -1100nm), cette gamme de variation de l'indice de réfraction du silicium poreux reste quand même importante, pouvant minimiser de manière importante les pertes

par réflexion. Ce qui constitue un facteur non négligeable pour l'exploitation du silicium poreux en tant que revêtement antireflet dans l'industrie photovoltaïque [51].



**Figure II.22.** Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction du silicium poreux dans l'intervalle de longueur d'onde de (350 -1100nm) [51].

**II.4.2.2. Indice optique du silicium poreux selon Moss**

Le modèle de Moss est basé sur l'expression suivante :

$$n^4 E_g = k \tag{II.3}$$

Où :  $k = 108 \text{ eV}$  ;

$E_g$ : Est l'énergie du gap.

**II.4.2.3. Indice optique du silicium poreux selon Ravindra**

Ravindra présenta la dépendance de  $n$  en fonction de l' $E_g$  comme une forme linéaire :

$$n = \alpha E_g + \beta \tag{II.4}$$

Avec  $\alpha = 4.048$  et  $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

**II.4.2.4. Indice optique du silicium poreux selon Herve-Vandamme**

Une fonction empirique de  $n$  a été proposée par Hervé et Vandamme comme suite :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \tag{II.5}$$

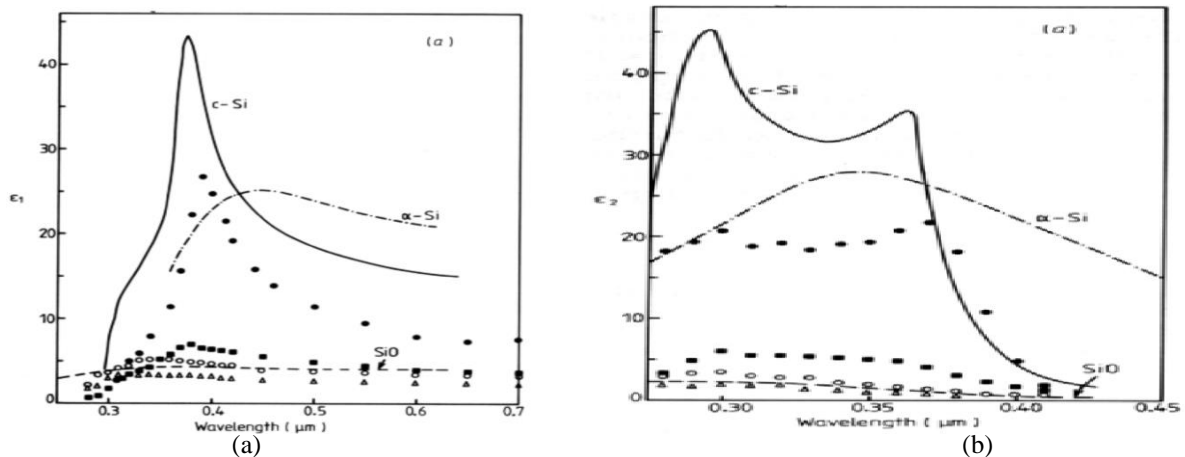
Avec : A et B des constantes ;  $A = 13.6 \text{ eV}$ ,  $B = 3.4 \text{ eV}$ .

**II.4.3. Constante diélectrique**

Les premières mesures de la constante diélectrique du silicium poreux ont été effectuées en 1984, avant la découverte de la luminescence par Pickering [52]. Elles ont permis de mettre en évidence comme le montre la Figure II.23, d'une part une diminution importante du constant

diélectrique résultant de la perte de matière et d'autre part un comportement très différent en fonction du dopage du substrat initial. Dans le cas du silicium de type P<sup>+</sup> on observe, et ce d'autant plus que la porosité est faible, une réminiscence des résonances optiques du silicium massif attestant de la cristallinité du matériau. Dans le cas du type P ces transitions demeurent mais sont très atténuées. Cet effet a été attribué à une oxydation partielle à l'air des couches qui serait beaucoup plus importante pour le type P que le type P<sup>+</sup>. En effet, on observe une corrélation nette entre les dépendances spectrales de la partie imaginaire des constantes diélectriques dans le cas de l'échantillon de type P 65% et d'une couche d'oxyde. Le caractère cristallin du silicium poreux de type P a été confirmé plus tard par une étude optique de la réflectivité à très haute énergie (1-20) eV à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron [53].

Les mesures de Pickering ont également permis de mettre en évidence que, quel que soit le dopage, les propriétés optiques du silicium nano poreux qui est à l'échelle microscopique un matériau hétérogène, pouvait être décrit à l'échelle macroscopique par une constante diélectrique dite effective  $\epsilon_{eff}$  [54].

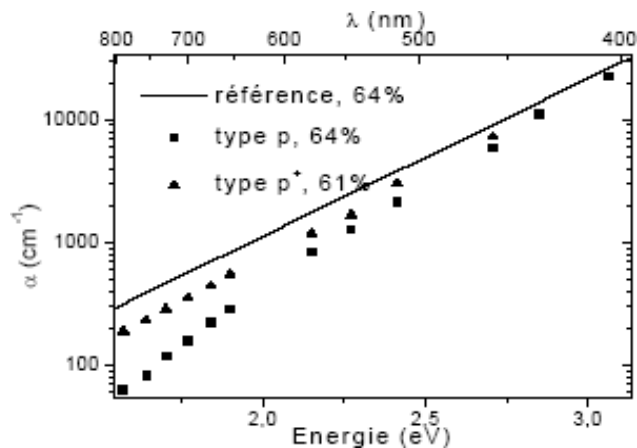


**Figure II.23.** Les constantes diélectriques réelle (a) et imaginaire (b) du silicium cristallin (trait), silicium amorphe (tirets-points), l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) et le silicium poreux de type; p<sup>+</sup>, 31% (ronds pleins) et 57% (carré) de porosité et de type p, 54% (ronds) et 65% de porosité. Ces mesures ont été obtenues par ellipsométrie entre 0.3 et 0.7  $\mu\text{m}$  [52].

Il existe une variété importante de modèles dans le cadre de la théorie du milieu effectif permettant de relier  $\epsilon_{eff}$  aux constantes diélectriques des différents éléments constituant le matériau (air, silicium, oxyde, etc.). Précisons que ces modèles sont généralement utilisés pour décrire des milieux hétérogènes isotropes dont la taille caractéristique des inhomogénéités (ici la taille des pores) est nettement inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Les trois modèles les plus couramment utilisés, Lorentz-Lorentz, Maxwell Garnet et Bruggeman [55].

#### II.4.4. Le coefficient d'absorption du silicium poreux

L'analyse des spectres d'absorption du silicium poreux permet d'expliquer l'origine physique de la luminescence du silicium poreux dans le visible. Généralement, le confinement quantique est considéré comme responsable de la luminescence. Différentes études du coefficient d'absorption [56] ont été menées par des mesures de transmission ou de photoconductivité. Sur la Figure II.24 [57], nous constatons une forte diminution du coefficient d'absorption des échantillons réalisés sur des substrats de type P dans le domaine des basses énergies. Cette diminution est attribuée à un effet de confinement quantique remarquable sur les échantillons de type P qui sont constitués de cristallites de silicium de faibles dimensions. Cette interprétation est en accord avec le modèle qui décrit l'absorption de l'ensemble des cristallites dont la densité d'états électroniques est modifiée par le confinement quantique [57]. Comme les échantillons de type P ont une luminescence beaucoup plus importante que les échantillons de type P<sup>+</sup>, l'ensemble des résultats confirme le rôle du confinement quantique dans la luminescence du silicium poreux. Après oxydation, le coefficient d'absorption diminue fortement dans le visible et est même négligeable dans l'Infrarouge [58].



**Figure II.24.** Spectres d'absorption d'échantillons de silicium poreux de porosités voisines réalisés à partir de substrats de types P et P<sup>+</sup>, comparés à celui du silicium massif (en trait plein) [57].

## II.5. Etude théorique de la structure de la bande électronique du silicium poreux

### II.5.1. Introduction

La description d'un matériau sous-entend connaître ses propriétés électroniques, structurales, optiques, etc. qui reflètent les interactions entre les particules qui le constituent (électrons et noyaux). La mécanique classique a échoué pour répondre alors la mécanique quantique prend la relève. Celle-ci est basée essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui décrit fidèlement l'état stationnaire des électrons et des noyaux atomiques du matériau. La résolution de cette équation s'avère difficile par manque d'une expression analytique

du potentiel du cristal, ceci complique énormément le calcul de la structure de bandes. On se trouve forcé de faire des approximations pour la recherche des solutions, en utilisant bien sur ces dernières années la puissance remarquable de l'outil informatique.

### II.5.2. L'équation de Schrödinger

Les formulations abstraites de Dirac ont donné un cadre précis à la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Le problème se résume dans la description du mouvement de particules dans l'espace dont la base est l'ensemble des états de position qui dépend d'une fonction scalaire que Schrödinger appelé fonction d'onde. Schrödinger s'est aperçu qu'il était possible de passer du formalisme particulaire au formalisme ondulatoire en remplaçant les coordonnées hamiltoniennes du premier formalisme par des opérateurs différentiels. Ce qui aboutit à sa célèbre équation [59].

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (\text{II.6})$$

### II.5.3. L'hamiltonien du cristal

Un cristal est constitué de particules, ions et électrons interagissant entre eux par des forces électrostatiques attractives ou répulsives donnant naissance à ce qu'on appelle l'Hamiltonien du cristal s'écrivant comme suit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons ;

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux ;

$V_{ee}$  : l'énergie de répulsion électron – électron ;

$V_{en}$  : l'énergie d'attraction électron – noyau ;

$V_{nn}$  : l'énergie de répulsion noyau – noyau.

La résolution de l'équation (II.1) avec ce hamiltonien total du cristal ne se fait qu'avec certaines approximations.

### II.5.4. Les approximations de base

#### II.5.4.1. L'approximation adiabatique

L'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [60] est la première à être utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation consiste en la séparation des mouvements des électrons et des noyaux, du point de vue masse. L'Hamiltonien se décompose ainsi en une partie électronique et une partie nucléaire due aux noyaux considérés fixes par rapport aux électrons. La solution recherchée de  $\psi(R, r)$  est aussi découpé et s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R)\psi_e(R, r) \quad (\text{II.8})$$

Ceci ramène l'équation de Schrödinger à un système à deux équations indépendantes comme suit :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}]\psi_e(R, r) = E_e(R)\psi_e(R, r) \quad (\text{II.9})$$

$$[T_n + V_{nn} + E_e(R)]\psi_n(R, r) = E\psi_n(R, r) \quad (\text{II.10})$$

Cette équation traduit l'évolution d'un système à  $N$  corps et reste encore difficile à résoudre, on a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

Pour résoudre le système d'équations obtenues par les approximations, plusieurs méthodes de résolution peuvent être appliquées pour obtenir les états électroniques du cristal.

#### **II.5.5. Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques**

Il y a maintenant plus d'un demi-siècle que la physique numérique permet la modélisation de plusieurs techniques de calculs performantes dans toute recherche théorique et expérimentale dans le domaine des sciences des matériaux ; d'une part de mener des tests sur les modèles théoriques, et la prévision des propriétés des matériaux, d'autre part l'examen de certains phénomènes inaccessibles à l'expérience.

On peut classer les méthodes de calculs qui sont la base de ces techniques à trois catégories.

- Les méthodes empiriques ;
- Les méthodes semi-empiriques ;
- Les méthodes *ab-initio*.

Ces méthodes permettent de faire le calcul de la structure des bandes d'énergie, et de déterminer les propriétés électroniques, optiques, etc.

##### **II.5.5.1. La méthode du pseudopotentiel**

La méthode du pseudopotentiel [63] a été utile dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [64,65], elle a fait ses preuves en donnant des résultats efficaces ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [66,67]. Ce succès est surtout attribué à l'introduction des potentiels à normes conservées (Hamann et al., Bachlet et al.) [68-70] qui possèdent la propriété transférabilité. En effet, il est possible d'obtenir des résultats qui s'accordent avec l'expérience en utilisant les approximations adéquates pour l'échange et la corrélation.

Le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la conjuration électronique voisine.

Cette hypothèse reste correcte dans plusieurs cas dans l'état physique du solide. Le pseudo potentiel est construit à partir du potentiel atomique. Ainsi l'état propre du pseudo potentiel doit correspondre à l'état de valence du potentiel atomique. Il est possible d'utiliser un développement

d'ondes planes dans les calculs des structures électroniques à cause de la présence d'un potentiel lisse dans la région du cœur. Le remplacement du potentiel ionique par un faible potentiel permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un certain nombre d'ondes planes.

*a- Méthodes de base de calcul*

L'approximation de pseudo potentiel [66, 71, 72], permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un nombre réduit des états d'ondes planes.

Ainsi, l'efficacité du pseudo potentiel a évolué considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Ceci a été possible grâce aux conditions suivantes :

- le pseudo potentiel utilisé doit être aussi lisse que possible, car il doit permettre l'expansion des pseudos fonctions d'ondes de valence en utilisant le plus faible nombre d'ondes planes possible ;
- il doit être aussi transférable que possible pour assurer la fiabilité des résultats dans les applications de l'état solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel atomique ;
- La pseudo densité de charge construite en utilisant les pseudo-fonctions d'ondes doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

*b- Construction des pseudos potentiels*

La conservation de l'effet des électrons de cœur sur les électrons de valence se fait en construisant des pseudos potentiels, définissant des pseudos atomes [73-76]. La construction d'un pseudo potentiel peut se résumer de la façon suivante :

1. Construction de la fonction d'onde tout électron à partir des calculs atomiques ;
2. Pasteurisation de la fonction d'onde : le pseudo fonction d'onde n'a pas de nœuds, elle est identique à la fonction d'onde vraie au-delà d'un rayon de coupure ( $r_c$ ) ;
3. Passage de pseudo fonction d'onde au pseudo potentiel écranté : le pseudo potentiel écranté contient toute la contribution des électrons de valence ;
4. Dés écrantage du pseudo potentiel : enlever la contribution des électrons de valence (ne traite qu'une partie des électrons de cœur) ;
5. Choix du rayon de coupure ( $r_c$ ) : un pseudo potentiel est dit doux lorsque peu d'ondes planes sont nécessaires pour le décrire. Il est à noter que si le rayon de coupure augmente, alors la douceur du pseudo potentiel augmente et sa transférabilité diminue. Par transférabilité d'un pseudo potentiel, il faut entendre sa capacité à décrire correctement un atome dans différents environnements chimiques.

**II.5.5.2. Le formalisme mathématique du pseudo potentiel**

Dans la méthode des ondes planes orthogonalités la fonction  $\Psi$  est donnée par la somme des ondes planes  $\varphi_i^V$  et des états atomiques occupés du cœur  $\varphi_i^C$  et s'écrit comme suit [77] :

$$\Psi_K = \varphi_i^V + \sum_C b_c \varphi_i^C \quad (\text{II.11})$$

Sachant que,  $\Psi_K$  est orthogonale aux états du cœur  $\varphi_c$  alors :

$$\langle \varphi_i^C | \Psi_K \rangle = 0 \quad (\text{II.12})$$

Donc on peut réécrire :

$$\Psi_K = \varphi_K^V - \sum_C \langle \varphi_K^C | \varphi_K^V \rangle \varphi_K^C \quad (\text{II.13})$$

En plus  $\Psi_K$  vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H_K \Psi_K(r) = E_K \Psi_K(r) \quad (\text{II.14})$$

Alors on peut écrire :

$$H \varphi_K^V - H \sum_C \langle \varphi_K^C | \varphi_K^V \rangle \varphi_K^C = E_K \Psi_K \quad (\text{II.15})$$

Sachant, en plus, que  $\varphi_K^C$  vérifie aussi l'équation de Schrödinger.

$$H \varphi_K^C = E_K^C \varphi_K^C \quad (\text{II.16})$$

Alors l'équation (II.15) devient comme suit :

$$H \varphi_K^V - E_K^C \sum_C \langle \varphi_K^C | \varphi_K^V \rangle \varphi_K^C = E_K \Psi_K = E_K [\varphi_K^V + \sum_C -\langle \varphi_K^C | \varphi_K^V \rangle \varphi_K^C] \quad (\text{II.17})$$

D'où l'on peut déduire la formule suivante :

$$H \varphi_K^V - \sum_C (E_C - E_K^C) \sum_C \langle \varphi_K^C | \varphi_K^V \rangle \varphi_K^C = E_K \varphi_K^V \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$$\sum_C (E_C - E_K^C) \sum_C \langle \varphi_K^C | \varphi_K^V \rangle \varphi_K^C = V_R \varphi_K^V \quad (\text{II.19})$$

Alors l'équation (II.19) s'écrit comme suit :

$$H \varphi_K^V + V_R \varphi_K^V = E_K \varphi_K^V \quad (\text{II.20})$$

$$(H + V_R) \varphi_K^V = E_K \varphi_K^V \quad (\text{II.21})$$

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V_C + V_R \right) \varphi_K^V = E_K \varphi_K^V \quad (\text{II.22})$$

Avec :  $V_P = V_C + V_R$  qui est le pseudopotentiel considéré comme faible.

Où :  $V_C$  représentant le potentiel attractif du cœur (-)  $V_R$  représentant le potentiel répulsif (+).

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudo potentiel comme une perturbation.

**II.5.5.3. Les propriétés des pseudos potentiels**

Sachant que les énergies  $E_K^V$  sont légèrement supérieures à  $E_K^C$ , alors le potentiel  $V_R$  est toujours positif donc le potentiel  $V_P$  est faible en valeur, c'est pour cela qu'il est approximé dans

la résolution à une perturbation. Aussi, l'emploi de la notion des électrons presque libres est justifié alors. Selon qu'on néglige ou non l'effet du cœur, le pseudo potentiel est soit local ou non local. Quand il est pris pour local, il va dépendre de la position  $r$  et il s'écrit comme suit :

$$V_R = V(r, r') = \sum_c (E_K - E_K^c) < \varphi_K^c | \varphi_K^V > \varphi_K^c \quad (\text{II.23})$$

#### II.5.5.4. Le calcul des éléments de la matrice des pseudos potentiels

Le pseudo potentiel  $V_P$  est pris en compte par ses éléments de la matrice, pour le caractériser, il faut l'écrire dans une base de fonctions quelconque. L'ensemble des ondes planes est considéré comme une base complète et elle est le plus souvent utilisée :

$$|K \rangle = \frac{1}{\Omega} e^{iKr} \quad (\text{II.24})$$

Avec :  $\Omega$  étant le volume,  $K$  est le vecteur de l'espace réciproque non restreint à la zone de Brillouin (base complète).

Par définition, le pseudopotential  $V_P$  s'écrit comme suit :

$$V_P = V_C + \sum_c (E_K - E_K^c) |\varphi_K^c \rangle \langle \varphi_K^c| \quad (\text{II.25})$$

L'élément de matrice du pseudopotential, entre deux ondes planes de vecteurs d'ondes  $k$  et  $k+q$ , est noté comme suit :

$$\langle K + q | V_P | K \rangle \quad (\text{II.26})$$

En remplaçant  $V_P$  par sa valeur dans l'équation (II.26), on obtient :

$$\langle K + q | V_P | K \rangle = \langle K + q | V_C | K \rangle + \sum_c (E_K - E_K^c) \langle K + q | \varphi_K^c \rangle \langle \varphi_K^c | K \rangle \quad (\text{II.27})$$

#### II.5.5.5. Les modèles des pseudos potentiels

##### II.5.5.5.1. Le modèle local

L'Hamiltonien d'un électron dans un cristal est pris comme la somme de son énergie cinétique et son potentiel dépendant de sa position comme suit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II.28})$$

Dans le cas du modèle local, le potentiel est pris comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ -\frac{Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Où :

$Z$  : La valence atomique ;  $r_c$  étant le rayon du cœur utilisé pour ajuster les données atomiques.

##### a- Le modèle de heine-abarenkov

Heine et Abarenkov ont considéré que le potentiel du cœur vaut une constante  $A$  pour avoir plus de flexibilité dans le paramétrage des données et  $V(r)$  sera comme suit :

$$V(r) \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

b- *Le modèle d'Aschcroft*

Ashcroft a supposé que le cœur est inoccupé, et alors son potentiel sera nul, le potentiel complet de l'électron devient alors comme ceci :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

#### II.5.5.2. Le modèle non local

Étant donné que le potentiel du cœur peut être non local, cette non localité est corrigable par la dépendance de ce potentiel en fonction de l'énergie sous forme de constantes différentes pour chaque état quantique et peut s'écrire comme suit :

$$V_P = V_{NL}(r, E) = \sum_i A_i(r, E) f_i(r) P_i \quad (\text{II.32})$$

Où :

$A_i(r, E)$  : est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur ;

$P_i$  : est l'opérateur de projection de la  $i^{\text{ème}}$  composante des moments angulaires ;

$f_i(r)$  : est la fonction représentant l'effet de l'état du cœur possédant plusieurs formes telle que la fonction de Heine Abarenkov, la forme gaussienne...

c- *La fonction de Heine-Abarenkov*

La fonction est une fenêtre d'amplitude unitaire et de durée  $r_c$  et peut être modélisée comme suit [78] :

$$f_i(r) = \begin{cases} 1 & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Cette fonction toute simple exprime l'effet du cœur avec une certaine pondération unitaire.

Avec :  $r_c$  le rayon du cœur ionique.

d- *Le modèle de Gauss*

Dans ce cas, l'effet du cœur est pris en compte sous forme gaussienne, comme suit [79] :

$$f_i(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{r_c^2}\right) \quad (\text{II.34})$$

Avec :  $r_c$  le rayon du cœur ionique.

#### II.5.5.6. La méthode empirique du pseudo potentiel (EPM)

Cette méthode est utilisée spécifiquement pour les semiconducteurs à structure diamant ou zinc-blende bien qu'elle peut l'être pour d'autres structures.

L'EPM présente deux approximations importantes :

- L'approximation empirique locale ;
- L'approximation empirique non locale.

### II.5.5.7. La méthode empirique du pseudopotentiel locale

Les facteurs de forme  $V(G)$  du pseudopotentiel  $V_p(r)$  sont ajustés par l'EPM comme suit [80] :

$$V_p(r) = \sum_{R,r} V_a(r - R - \tau) \quad (\text{II.35})$$

Avec :  $R$  : est un vecteur du réseau direct ;

$\tau$  : est le vecteur de base de translation du réseau direct.

En étendant le potentiel dans le réseau réciproque, il aura la forme suivante :

$$V_p(r) = \sum_G S(G) V_a(G) \exp(iG \cdot r) \quad (\text{II.36})$$

Avec :  $V_a(G)$  est le facteur de forme ;

$S(G)$  : est le facteur de la structure donné par comme suit :

$$S(G) = \frac{1}{N_a} \sum_r \exp(-G \cdot r) \quad (\text{II.37})$$

Où :  $N_a$  le nombre d'atomes de base.

Cette approximation est basée sur l'interpolation des facteurs de forme à partir de données expérimentales. Étant donné que le potentiel  $V_p(r)$  est faible, on peut se contenter de trois facteurs de forme symétriques  $V^S(r)$  et trois autres antisymétriques  $V^A(G)$  avec  $G^2$  qui prend les valeurs 3,4 et 11 [80]. Pour le cas de la structure diamant les facteurs antisymétriques  $V^A(G)$  sont nuls. Une fois le potentiel  $V_p(r)$  est déterminé, on peut écrire l'équation de Schrödinger donnant les pseudofonctions et les spectres d'énergie comme suit :

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V_p(r) \right] \psi_{n,k}(r) = E_n(k) \psi_{n,k}(k) \quad (\text{II.38})$$

Avec :  $n$  indice de la bande ;

$V_p(r)$  : Le pseudopotentiel ;

$\psi_{n,k}(k)$  : les fonctions de Bloch pouvant être développées en série d'ondes planes.

Les facteurs de forme donnés comme suit [66] :

$$V(G) = V^S(G) \cos(G\tau) + iV^A(G) \sin(G\tau) \quad (\text{II.39})$$

Avec :

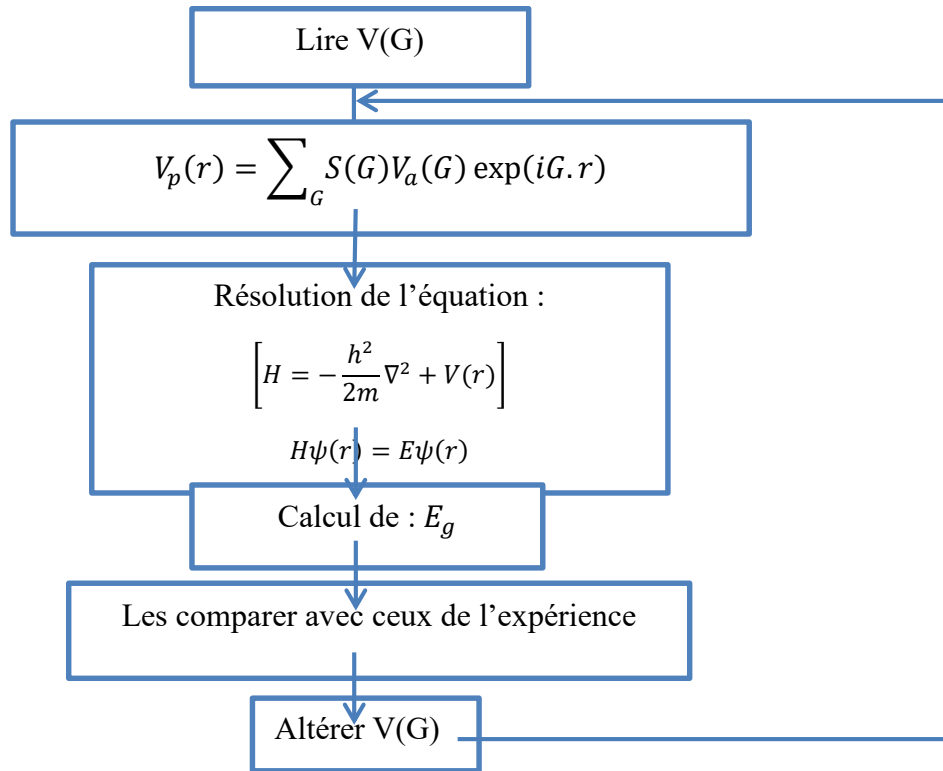
$$V^S(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) + V_B(G)] \quad (\text{II.40})$$

$$V^A(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) - V_B(G)] \quad (\text{II.41})$$

$$\tau = \pm \frac{1}{8} (1,1,1)a \quad (\text{II.42})$$

Où :  $a$  est le paramètre du réseau

Le procédé de calcul de l'EPM est basé sur le choix des facteurs de forme  $V(G)$  de la structure dont on doit connaître le paramètre du réseau. La résolution de l'équation de Schrödinger donne les valeurs propres  $E(k)$  de l'énergie et les pseudo fonctions d'ondes  $\psi_{n,k}$ . Les résultats ( $E(k)$ ) sont comparés avec ceux de l'expérience. Le processus se répète, généralement, un nombre fini d'itérations jusqu'à l'obtention d'un bon accord. Avec les  $E(k)$  et les  $\psi_{n,k}$ , on peut déduire les gaps, les densités de charge etc. qui seront comparés à l'expérience, en cas de désaccord, les facteurs de forme sont modifiés et le processus se répète jusqu'à la convergence.



**Figure II. 25.** Organigramme de la procédure de calcul par L'EPM.

## II.6. Conclusion

Le silicium poreux apporte de nouvelles perspectives pour son utilisation dans le domaine photovoltaïque. Ses propriétés morphologiques et optiques sont le moteur de l'apparition de nouvelles améliorations du rendement des cellules solaires. Ces propriétés sont liées aux trois principaux paramètres qui caractérisent le silicium poreux : la taille des pores, la porosité et la surface spécifique. Dites plutôt ce que vous avez présenté dans ce chapitre.

**Références bibliographiques**

- [1] Ulhir, "Electronic shaping of germanium and silicon," *Bell System Technical Journal*, vol. 35, pp. 333, 1956.
- [2] C. Fuller and J. Ditzenberger, "Diffusion of donor and acceptor elements in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 27, pp. 544, 1956.
- [3] D. Turner, "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 105, pp. 402, 1958.
- [4] V. Parkhutik, "Analysis of publications on porous silicon: from photoluminescence to biology," *Journal of Porous Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 363–366, 2000.
- [5] K. Imai and Y. Yoriome, "Application of IPOS technique to MOS ICs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18S1, no. Supplement 18-1, pp. 281–285, 1979.
- [6] L. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, pp. 1046, 1990.
- [7] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation : A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 856, 1991.
- [8] A. Prasad, S. Balakrishnan, S. Jain, and G. Jain, "Porous Silicon Oxide Anti- Reflection Coating for Solar Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 596, 1982.
- [9] S. Strehlke, S. Bastide, J. Guillet, and C. Levy-Clement, "Design of porous silicon antireflection coatings for silicon solar cells," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 81–86, 2000.
- [10] S. Lewis, J. DeBoer, J. Gole, and P. Hesketh, "Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, no. 1, pp. 54–65, 2005.
- [11] L. Parsons and G. Andrews, "Observation of hypersonic phononic crystal effects in porous silicon superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 241909, 2009.
- [12] H. Presting, J. Konle, V. Starkov, A. Vyatkin, and U. König, "Porous silicon for micro-sized fuel cell reformer units", *Materials Science and Engineering B*, vol. 108, no. 1-2, pp. 162–165, 2004.
- [13] S. Desplobain, G. Gautier, L. Ventura, and P. Bouillon, "Macroporous silicon hydrogen diffusion layers for micro-fuel cells," *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 6, pp. 1282–1285, 2009.
- [14] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, Preparation of thin porous silicon layers by stain etching, *Thin Solid Films*, 297, pp. 9-12. 1997.
- [15] R.E. Hummel, A. Morrone, M. Ludwig, S-S. Chang, On the origin of photoluminescence in

- the spark-eroded silicon. *J. Appl. Phys.*, 63, pp. 2771-2773.1993.
- [16] R.L. Smith , S.D. Collins, Porous silicon formation mechanisms. *J.A.P.*, vol 71, no 8, pp. R1-R7. 1992.
- [17] V.Lehmann, U.Gosele . Porous silicon formation : a quantum wireeffect. *Appl. Phys. Lett.* 58, 856-858., 1991.
- [18] V.Lehman and U. Gösele .Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl. Phys. Lett* 58, 856-858, 1991.
- [19] R.L.Smith , S.D .Collins, Porous silicon formation mechanisms. *J.A.P.*, vol 71, no 8, pp. R1-R7, 1992,
- [20] A.Halimaoui, Poroussilicon material processing properties and applications, dans *Poroussilicon science and technology* edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 33 (1994).
- [21] A.Halimaoui ,*Poroussilicon science and technology*, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, 1994
- [22] Bsiesy, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller and J. C. Oberlin, Anodic oxydation of porous silicon layers formed on lightly p doped substrates, *J. Electrochemm. Soc.* 138 (11), 3450 (1992).
- [23] W. Theiss, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Hérino and M. Ligeon, Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy, *Appl. Surf. Sc.* 63, 240 (1993).
- [24] M. A. Hory, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, F. Gaspard, I. Mihalcescu and J.
- [25] G. Bomchil, R. Hérino and K. Barla, Formation and oxydation of porous silicon on insulator technologies, *MRS-Europe* 1985, 463 (1985).
- [26] V. Petrova-Koch, T. Munschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann, Rapid-thermal-oxidized porous Si - The superior photoluminescent Si, *Appl. Phys. Lett.* 61 (8), 943 (1992).
- [27] P. Roussel, Micro capteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Novembre 1999.
- [28] V.Lehmann. and H. Föll. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochimie. Soc.*, Vol.137, N°2, p.653-659
- [29] 1990.
- [30] V.Lehmann, "The physics of macropore formation in low doped n-type silicon.", *Journal of the Electrochemical Society* 140.10 ,1993.

- [31] J. Semai, G.Gautier and L.Ventura, Study of Thick Microporous Silicon on Highly Resistive Silicon. *J. of Nanosci. and Nanotechn.*, 2008, Vol.8, p. 1-5 *Electrochem. Soc.*, 1993, Vol. 140, p. 2836-2843
- [32] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, and F. Ozanam, *J. Electrochem. Soc.*, 1998.
- [33] V.Lehmann . *Electrochemistry of Silicon*, Verlag GmbH : Wiley-VCH, 2002.
- [34] L. Coudron. Etude des procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion. *Diss. Tours*, 2011.
- [35] M. Christophersen .*Untersuchungen zur Makroporenbildung in Silizium und deren technologischen Nutzung*. Thèse de doctorat, Kiel, 2002.
- [36] M.Thönissen , M. Berger M.G.R. Arens-Fischer , O.Glück ,M. Krüger ,H. Lüth . *Illumination-assisted formation of porous silicon*. *Thinsolid Films*, 1996.
- [37] M. Beale, N. Chew, M. Uren, A. Cullis, and J. Benjamin, "Microstructure and formation mechanism of porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 46, p. 86, 1985.
- [38] Z. Fekih, et al. "Caractérisation optique du silicium poreux." *Revue des énergies renouvelables* ,2007.
- [39] L.T. Canham, 'Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers', *Appl. Phys. Lett.* Vol. 57, N°10, p. 1046, 1990.
- [40] G. Lerondel, "Propagation de la Lumière dans le Silicium Poreux : Application à la Photonique", Thèse de Doctorat, Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier Grenoble I – CNRS (UMR 5588), 1997.
- [41] J. C.Vial, et al, "Bright visible light emission from electro-oxidized porous silicon : a quantum confinement effect." *Physica B: Condensed Matter* 185.1-4 ,1993.
- [42] S. Setzu. Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux. *Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I*, 1999.
- [43] G.Bomchil.andHalimaoui 'Photoluminescence of High Porosity and of Electrochemically Oxidized Porous Silicon Layers', *Surf. Sci.* 254, 195, 1991.
- [44] S. Setzu, 'Réalisation et Etude de Structures à Modulation d'Indice Optique en Silicium Poreux', Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 1999.
- [45] S. Billat, 'Electrochemical of Heavily Doped p-Type Porous Silicon under Electrochemical Oxidation in Galvanostatic Regime', *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, N°3, 1055, 1996.
- [46] A.Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller and R. Romestain, 'Light Emission from Porous Silicon under Photoand Electroexcitation', *J.*

- Electrochem. Soc. Vol. 141, N°11, 3071, 1994.
- [47] A. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef. Thin Solid Films, vol. 125, page 157, 1985
- [48] M.G. Berger. PhD Thesis, Forschungs zentrum Jülich , 1996.
- [49] D. E. Aspnes. "Optical properties of thin films". Thin Solid Films, vol. 89 : page 249, 1982.
- [50] W. Theiss. in "Structural and optical properties of porous silicon nanostructures". Eds G. Amato, C. Delerue, H. J. Von Bardeleben - Gordon Breach, 1997.
- [51] L. Remmache. "Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants." Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [52] N. Ghellai, et al. "Caractéristiques morphologiques et optiques du silicium nanoporeux préparé par anodisation électrochimique." Synthèse : Revue des Sciences et de la Technologie 17 , 2008 .
- [53] Pickering, M. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon, J. Phys. C: Solid State Phys. 17, 6535, 1984.
- [54] F. Koch, V. Petrova-Koch and T. Muschik, The luminescence of porous Si: the case for surface state mechanism, in light emission from silicon, edited by J. C. Vial, L. T. Canham, W. Lang, 43, 271 e-mrs Strasbourg, 1993.
- [55] G. Lérondel. Propagation de la lumière dans le silicium poreux: application à la photonique. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 1997.
- [56] E. Aspnes, J. B. Theeten and F. Hottier, Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry, Phys. Rev. B 20, 3292 ,1979.
- [57] P. A. Badoz, D. Bensahel, G. Bomchil, F. Ferrier, A. Halimaoui, P. Perret, J. L. Regolini, I. Sagnes, and G. Vinceny. "Characterisation of porous silicon : structural, optical and electrical properties". Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 283 :page 97, ,1993.
- [58] H. Diesenger, A. Bsiesy, R. Hérino, and B. Gelloz. "Effect of the quantum confinement on the optical absorption of porous silicon investigated by a new in-situ method", E-MRS Strasbourg, pages I-31, 1999.
- [59] M. Guendouz, M. Ben Salah, B. Le Jeune, S. Rivet, G. Le Brun, and M. Gaillet. "Porous silica composite material for nonlinear optical properties :characterisation by spectroscopic ellipsometry and second harmonic generation. Phys. stat ,2005.
- [60] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique ", 4 Ed.

- Masson ,1998.
- [61] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 ,1927.
- [62] P.S. Dutta, and A. G. Ostrogorsky. "Strong band gap narrowing in quasi-binary (GaSb) $_{1-x}$ (InAs) $_x$  crystals grown from melt." *Journal of crystal growth*, 1999.
- [63] K. Nakajima, et al. "The pseudoquaternary phase diagram of the Ga-In-As-Sb system." *Journal of Crystal Growth* 41,1, (1977).
- [64] P. Blaha, et al, "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions." *Physical Review B* 46.3 (1992) : 1321.
- [65] P. Hohenberg, and W. J. P. R. Kohn, "Density functional theory (DFT)." *Phys. Rev* 136 ,1964
- [66] Lu J. Sham, and Michael Schlüter, "Density-functional theory of the energy gap." *Physical reviewletters* 51.20 ,1983.
- [67] M.T. Yin, and Marvin L. Cohen, "Ground-state properties of diamond." *Physical Review B* 24.10 ,1981.
- [68] O. H. Nielsen, and Richard M. Martin, "First-principles calculation of stress." *Physical Review Letters* 50.9 ,1983.
- [69] Bachelet, Giovanni , Don R. Hamann, and M. Schlüter, "Pseudopotentials that work: From H to Pu." *Physical Review B* 26.8 ,1982.
- [70] D.R . Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. "Norm-conserving pseudopotentials." *Physical Review Letters* 43.20 ,1979.
- [71] G.B. Bachelet, et al. "Structural-energy calculations based on norm-conserving pseudopotentials and localized Gaussian orbitals." *Physical Review B* 24.8 ,1981.
- [72] Phillips, James. "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential." *Physical Review* 112.3,1958.
- [73] L. Cohen, Marvin , and Volker Heine. "The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application." *Solid state physics. Vol. 24. Academic Press, 1970.*
- [74] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos : Iterative minimization technique for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64, No. 4, 1992
- [75] G. Jomard, *Approche Ab initio de processus d'oxydation du Zircaloy-4*, Thèse, Grenoble,2000
- [76] Vanderbilt, *European Winter School : state of the art simulations in electronic structure and total energy for surface*, 2001
- [77] Finocchi, *Pseudopotentiels - Ondes Planes*, Ecole SEMAT, 2000.

- [78] Lee, SeongJae, et al. "Band structure of ternary compound semiconductors beyond the virtual crystal approximation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 2.14 ,1990.
- [79] R. Chelikowsky James and L. Marvin . Cohen. "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors." *Physical Review B* 14.2 , 1976.
- [80] N. Hisashi, and TeijiKobayasi. "Nonlocal Pseudopotentials of Si and Ge." *Journal of the Physical Society of Japan* 41.4 , 1976.
- [81] R. Chelikowsky, James, and L. Marvin Cohen. "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors." *Physical Review B* 14.2 ,1976

## *Chapitre III*

---

# Approche Modélisatrice Des Couches Antireflets

### III.1. Introduction

Les méthodes traditionnelles d'obtention de fonctions optiques spécifiques consistent à empiler des couches d'indices de réfraction différents avec des épaisseurs appropriées. Ceci peut également être réalisé en utilisant des films inhomogènes avec un indice de réfraction variable en fonction de l'épaisseur [1,2].

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les principes de base régissant la propagation des ondes électromagnétiques dans les matériaux. Nous décrivons également un modèle qui, d'une part, permet de calculer les propriétés optiques des milieux stratifiés.

### III.2. Propagation dans les milieux matériels homogènes

La lumière est une onde électromagnétique, comme tout phénomène électromagnétique en général, les ondes lumineuses sont gouvernées par les quatre équations de Maxwell [3].

$$\left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \vec{j}_{\text{libre}} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \\ \text{div} \vec{B} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.1})$$

Où :

$\vec{E}$  : Champ électrique

$\vec{j}_{\text{libre}}$  : Densité de courant des charges libres

$\mu_0$  : Perméabilité magnétique du vide

$\vec{B}$  : Champ d'induction magnétique défini par :  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$

$\vec{H}$  : Champ magnétique

$\vec{M}$  : Aimantation magnétique

$\vec{D}$  : Champ d'induction électrique défini par :  $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$

$\varepsilon_0$  : Permittivité électrique du vide

$\varepsilon_r$  : Permittivité relative électrique du milieu

$\rho_{\text{libre}}$  : Densité volumique de charges libres

Quand le milieu ne comporte pas de charges libres ni de courant, les équations de Maxwell s'écrivent, pour un milieu diélectrique, isotrope et non magnétique :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{D} = 0 \\ \text{div} \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Nous nous bornerons à exprimer les relations à venir en fonction du champ électrique.

### III.2.1. Equation d'onde

A partir des équations de Maxwell dans le matériau diélectrique, isotrope et non magnétique, on établit [4] :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = \overrightarrow{\text{rot}} \left( -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{III.3})$$

On a également :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = \text{rot} \text{div} \vec{E} \quad (\text{III.4})$$

Car :  $\text{div} \vec{E} = 0$ , On en déduit que le champ électrique  $E(r, t)$  obéit à l'équation d'onde (Ou équation de d'Alembert)

$$\nabla^2 E - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III.5})$$

L'équation d'onde admet de très nombreuses solutions dont les expressions analytiques peuvent être différentes. La forme de telle ou telle solution correspondant à un problème donné dépend essentiellement de la symétrie du problème et des conditions aux limites qu'il impose.

### III.2.2. Onde plane progressive

On dit qu'une onde est plane si, à chaque instant, la fonction  $E$  a la même valeur en tout point d'un plan perpendiculaire à une direction fixe définie par un vecteur unitaire  $\vec{u}$ .

Dans ce cas (onde plane), l'équation d'onde admet une solution de la forme [5] :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{III.6})$$

Où :

$\omega$  : Pulsation ;

$t$  : Temps ;

$\vec{r}$  : Vecteur position dans l'espace ;

$\vec{k}$  : Vecteur d'onde dirigé suivant la direction de propagation est défini de telle sorte que  $(E, H, k)$  soit un trièdre direct.

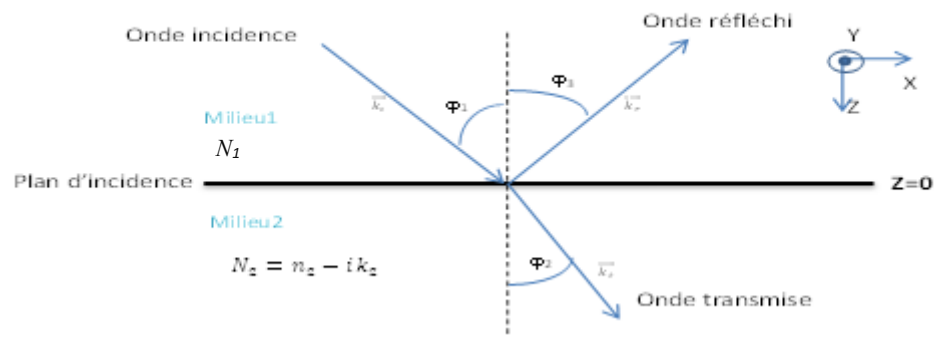
$k$  est lié à  $\omega$  par la relation :

$$k = n \frac{\omega}{c} \quad (\text{III.7})$$

Avec :  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  (indice de réfraction) et  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$  (vitesse de lumière dans le vide)

Les ondes planes sont particulièrement importantes car elles fournissent une base pratique sur laquelle toute onde électromagnétique peut être développée. De plus, les équations régissant leur comportement à l'interface de deux milieux sont simples et peuvent être résolues rigoureusement [4].

On considère l'interface entre deux milieux semi-infinis : un milieu diélectrique non-absorbant d'indice de réfraction  $\tilde{N}_0 = n_0$  réel, et un milieu diélectrique absorbant caractérisé par un indice optique complexe  $\tilde{N}_1 = n_1 - ik_1$  ; d'où la partie réelle  $n_1$  et la partie imaginaire  $k_1$ , appelées respectivement indice de réfraction et coefficient d'extinction. Ce dernier traduit l'absorption du rayonnement par le matériau (Figure III.1).



**Figure III.1.** Réflexion d'une onde sur une surface.

Où :

$\theta_0$  : Angle d'incidence ;

$\theta_1$  : Angle de réfraction ;

$\theta_2$  : Angle de réflexion.

Ces angles sont repérés par rapport à la normale à la surface.

Le plan d'incidence est défini par l'axe de propagation de l'onde incidente et la normale à la surface du matériau. Les indices  $i$ ,  $r$ ,  $t$  désignent respectivement l'incidence, la réflexion et la transmission.

### III.3. Coefficients et facteurs de réflexion

#### III.3.1. Coefficients de réflexion à l'interface entre deux milieux diélectriques

Les lois générales de l'électromagnétisme imposent des contraintes sur les variations des champs d'un point à un autre de l'espace. En particulier, à l'interface entre deux milieux diélectriques non magnétique, on peut établir les règles de la continuité des champs électrique  $\vec{E}$

et magnétique  $\vec{H}$ . Ces conditions de continuité permettent, à elles seules, de déterminer complètement les propriétés de réflexion d'une onde plane à l'interface entre deux milieux.

On définit le coefficient de réflexion et le coefficient de transmission par [3] :

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad (III.8)$$

$$t = \frac{E_t}{E_i} \quad (III.9)$$

Les composantes des vecteurs champs électriques et magnétiques sont définies par rapport au plan d'incidence. Les deux cas possibles pour la polarisation de l'onde incidente sont :

- *Polarisation (S)* ; ou propagation transverse électrique TE : où  $\vec{E}$  est perpendiculaire au plan d'incidence, et dirigé dans le plan de l'interface. (Figure III.2).

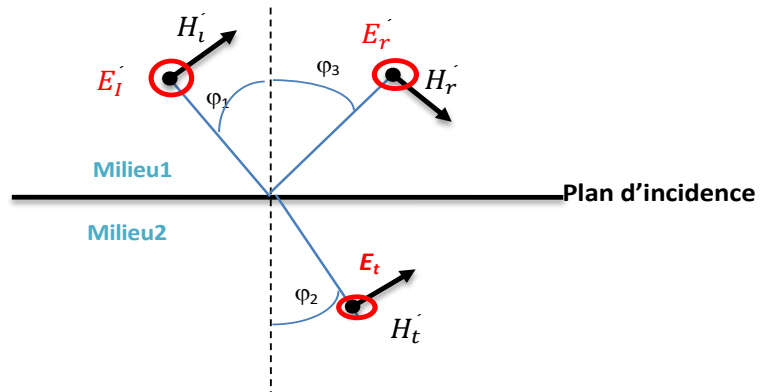


Figure III.2. Polarisation S (TE).

Les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{E}_r = r \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{E}_t = t \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{cases} \quad (III.10)$$

Et en utilisant la relation  $\omega \vec{H} = \vec{k} \times \vec{E}$

$$\begin{cases} \omega \vec{H}_i = \vec{k}_i \times \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \omega \vec{H}_r = r \vec{k}_r \times \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \omega \vec{H}_t = t \vec{k}_t \times \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{cases} \quad (III.11)$$

D'après les conditions de la continuité des champs :

$$\begin{cases} \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} + r \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)} = t \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{k}_i \times \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} + r \vec{k}_r \times \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)} = t \vec{k}_t \times \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{cases} \quad (III.12)$$

On a sur l'interface :  $\vec{k}_i \cdot \vec{r} = \vec{k}_r \cdot \vec{r} = \vec{k}_t \cdot \vec{r}$ . Cette condition s'écrit aussi :  $k_i^{\parallel} = k_r^{\parallel} = k_t^{\parallel}$ , Ce qui se traduit par :  $\tilde{N}_0 \sin \theta_0 = \tilde{N}_0 \sin(\theta_2) = \tilde{N}_1 \sin \theta_1$

Cela conduit aux deux relations :

$$\tilde{N}_0 \sin \theta_0 = \tilde{N}_1 \sin \theta_1 \text{ et } \theta_0 = \theta_2 \text{ (lois de Descartes)}$$

Les lois de Descartes découlent seulement de la continuité de  $\vec{k}^{\parallel}$ , c'est -à -dire de la continuité de la vitesse de l'onde le long de l'interface. Leur domaine d'application dépasse largement le domaine de l'optique. En reportant l'égalité  $\vec{k}^{\parallel}$  dans (III.12), on trouve :

$$\begin{cases} 1 + r = t \\ \vec{k}_i \times \vec{E}_0 + r \vec{k}_r \times \vec{E}_0 = t \vec{k}_t \times \vec{E}_0 \end{cases} \quad \text{(III.13)}$$

La seconde égalité se décompose en :

$$\begin{cases} \tilde{N}_0 \cos \theta_0 + \tilde{N}_0 r \cos(\theta_0) = \tilde{N}_1 t \cos \theta_1 \\ \tilde{N}_0 \sin \theta_0 + \tilde{N}_0 r \sin(\theta_0) = \tilde{N}_1 t \sin \theta_1 \end{cases} \quad \text{(III.14)}$$

La première se réécrit en utilisant  $t = 1 + r$  :

$$\tilde{N}_0 \cos \theta_0 + \tilde{N}_0 r \cos(\theta_0) = \tilde{N}_1 (1 + r) \cos \theta_1 \quad \text{(III.15)}$$

Finalement, en isolant  $r$ , puis en utilisant de nouveau  $t = 1 + r$  :

$$r = r_s = \frac{\tilde{N}_0 \cos \theta_0 - \tilde{N}_1 \cos \theta_1}{\tilde{N}_0 \cos \theta_0 + \tilde{N}_1 \cos \theta_1} \quad \text{(III.16)}$$

$$t = t_s = \frac{2 \tilde{N}_0 \cos \theta_0}{\tilde{N}_0 \cos \theta_0 + \tilde{N}_1 \cos \theta_1} \quad \text{(III.17)}$$

- *Polarisation (P)* ; ou propagation transverse magnétique TM : où  $\vec{E}$  est contenu dans le plan d'incidence.

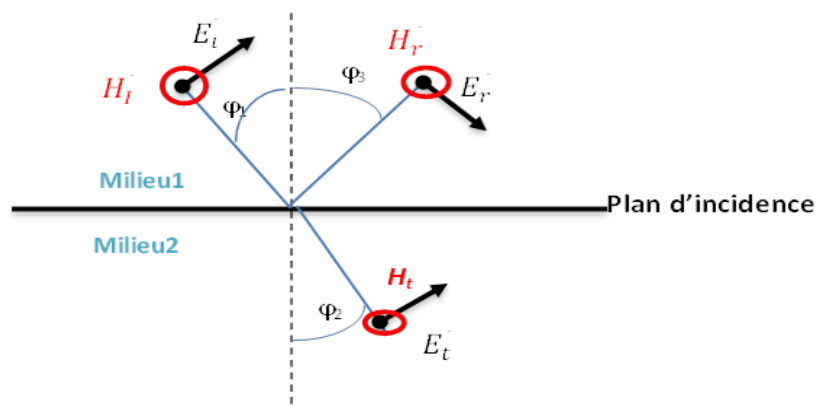


Figure III.3. Polarisation P(TM).

Le champ  $\vec{E}$  possède une composante perpendiculaire à l'interface et vérifie des conditions de passage différentes. la composante perpendiculaire doit préserver la continuité de  $n^2 E_{\perp}$  alors que la composante parallèle  $E_{\parallel}$  elle même continue.

Cela se traduit par les deux conditions :

$$\begin{cases} \tilde{N}_0^2 E_i \sin \theta_0 - \tilde{N}_0^2 r E_i \sin(\theta_0) = \tilde{N}_1^2 t E_i \sin \theta_1 \\ E_i \cos \theta_0 + r E_i \cos(\theta_0) = t E_i \cos \theta_1 \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

En utilisant la loi de Descartes, la première relation devient :

$$\tilde{N}_0(1 - r) = \tilde{N}_1 t \quad (\text{III.19})$$

Et la seconde permet alors de calculer de  $r$  et  $t$ , on trouve :

$$r = r_p = \frac{\tilde{N}_0 \cos \theta_1 - \tilde{N}_1 \cos \theta_0}{\tilde{N}_0 \cos \theta_1 + \tilde{N}_1 \cos \theta_0} \quad (\text{III.20})$$

$$t = t_p = \frac{2\tilde{N}_0 \cos \theta_0}{\tilde{N}_0 \cos \theta_1 + \tilde{N}_1 \cos \theta_0} \quad (\text{III.21})$$

Le coefficient de réflexion est donc différent selon la direction du champ électrique dans l'onde incidente.

- *Cas particulière : Incidence normale*

En incidence normale les angles  $\theta_0$  et  $\theta_1$  deviennent nuls ce qui conduit aux expressions simplifiées des coefficients de réflexions :

$$r_s = r_p = \frac{\tilde{N}_0 - \tilde{N}_1}{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_1} \quad (\text{III.22})$$

### III.3.2. Facteurs de réflexion

Les facteurs de réflexion s'écrivent alors pour les deux types de polarisation [5] :

$$R_s = r_s \cdot r_s^* \quad \text{et} \quad R_p = r_p \cdot r_p^*$$

D'où :

$$R_s = \frac{\sin^2(\theta_0 - \theta_1)}{\sin^2(\theta_0 + \theta_1)} \quad (\text{III.23})$$

$$R_p = \frac{\tan^2(\theta_0 - \theta_1)}{\tan^2(\theta_0 + \theta_1)} \quad (\text{III.24})$$

Si la lumière dans le cas du flux solaire n'est pas polarisée, la réflectivité totale est définie comme la valeur moyenne des deux composantes :

$$R(\lambda) = \frac{R_s(\lambda) + R_p(\lambda)}{2} \quad (\text{III.25})$$

Dans le cas où l'angle d'incidence est normal, les expressions précédentes se simplifient et l'on obtient :

$$R = R_s = R_p = \left( \frac{\tilde{N}_0 - \tilde{N}_1}{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_1} \right)^2 \quad (\text{III.26})$$

Dans le cas particulier d'un dioptre air/silicium,  $\tilde{N}_0 = n_0 = 1$ ,  $\tilde{N}_1 = n_1 + ik_1 = n_{Si} + ik_{Si}$  le coefficient de réflexion devient :

$$R = \frac{(1 - n_{Si})^2 + k_{Si}^2}{(1 + n_{Si})^2 + k_{Si}^2} \quad (\text{III.27})$$

### III.3.3. Expression de la moyenne pondérée du facteur de réflexion

L'expression du coefficient de réflexion présentée ci-dessus a été introduite pour une longueur d'onde fixée. Pour déterminer l'expression de la moyenne pondérée du facteur de réflexion, il est nécessaire d'intégrer le coefficient de réflectivité de chaque longueur d'onde de la gamme pondérée par l'irradiance du spectre considéré. On obtient ainsi la réflectivité effective par rapport à l'irradiance  $\Phi_0$  du spectre étudié [6]:

$$R_{eff} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) \Phi_0 d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_0 d\lambda} \quad (\text{III.28})$$

Où :  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les limites inférieure et supérieure du domaine spectral étudié. Dans le cas du silicium photovoltaïque, ces valeurs sont prises en général entre 350 et 1100nm.

## III.4. Système multicouches

Le principe de fonctionnement du système multicouche est basé sur les interférences multiples subies par les ondes lorsqu'elles sont réfléchies par différentes interfaces [7]. Cela permet à ces systèmes de présenter des propriétés optiques très différentes selon le type d'empilement [8].

Dans ce qui suit, nous décrirons les formes qui permettent le calcul des propriétés optiques d'une structure donnée. Plus précisément, nous nous intéressons à la détermination de la réflectivité des cellules photovoltaïques dans la gamme des longueurs d'onde utile sous incidence normale et oblique. Ces calculs sont basés sur la résolution des équations de Maxwell dans le cadre de la forme matricielle [9].

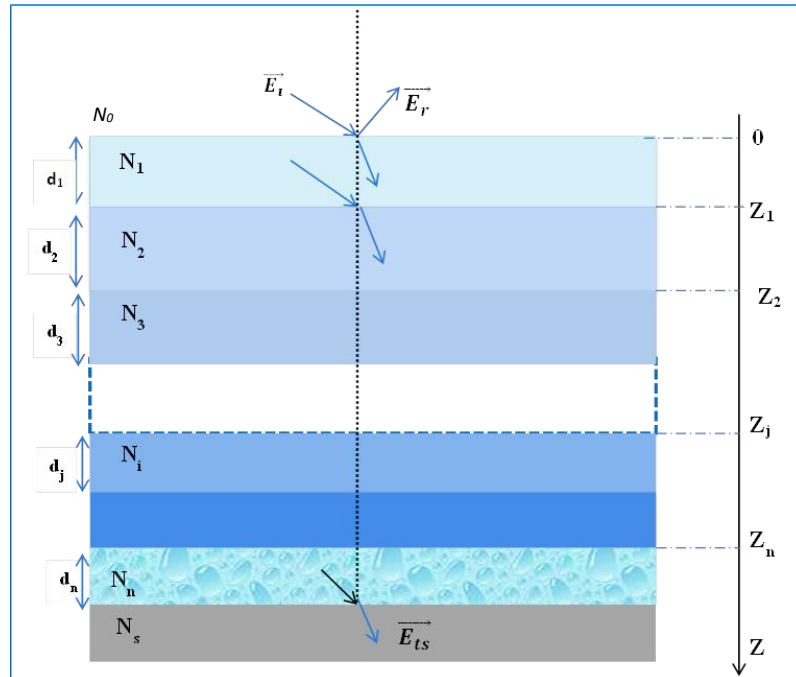
### III.4.1. La méthode des matrices caractéristiques

Elle considère l'évolution des champs électromagnétiques  $E$  et  $H$  en fonction de leurs positions dans la structure. La propagation est appréhendée globalement dans la couche ; elle est représentée par une seule matrice appelée matrice caractéristique. Le champ réfléchi est ensuite calculé à partir du champ global [10]. Dans nos calculs, nous avons utilisé cette dernière méthode. La raison principale justifiant le choix de la méthode des matrices caractéristiques est la simplicité des formules qu'elle propose dans le cas des structures périodiques [9-12].

### III.4.2. Description du modèle proposé

La théorie optique des milieux stratifiés suppose que la structure étudiée est composée d'un empilement de couches homogènes, isotropes à face planes et parallèles comme le montre la Figure III.4 ; on indiquera par  $j$ , la  $j^{\text{ième}}$  couche à partir de la surface. Le substrat est considéré comme un milieu semi-infini dont l'indice est connu et noté  $N_s$ . L'axe de propagation est défini

par l'axe z. L'origine des coordonnées,  $z=0$ , est à la surface supérieure de la structure. Chaque interface entre la couche j et j+1 est repérée par l'abscisse  $z_j$ .



**Figure III.4.** Empilement de N couches utilisées comme revêtement anti réfléchissant

Dans ces conditions, deux paramètres sont suffisants pour définir les propriétés optiques d'une couche : son indice complexe de réfraction  $\tilde{N}_j$  ( $\tilde{N}_j = n_j + ik_j$ ) et son épaisseur  $d_j$ .

Quand les matériaux sont dispersifs et absorbants  $N_j$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette dépendance devra être prise en compte dans le calcul des propriétés optiques de la structure multicouche. De tels systèmes sont caractérisés par leur facteur de réflexion  $R(\lambda)$ , leur facteur de transmission  $T(\lambda)$  et leur facteur d'absorption  $A(\lambda)$ . Ces facteurs font intervenir des rapports d'énergie et vont dépendre de la longueur d'onde de la lumière incidente sur la structure. La lumière incidente est représentée par une onde plane électromagnétique caractérisée par le champ électrique de l'équation (III.6) ; Où le champ physique est constitué par sa partie réelle, soit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \tag{III.29}$$

Avec :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{N}_0 \vec{e}_z \tag{III.30}$$

Où:

$\vec{E}_0$ : L'amplitude de  $\vec{E}$  est un vecteur perpendiculaire à la direction de propagation.

$\omega$  : La pulsation de l'onde.

$\vec{k}$  : Le vecteur d'onde dans le milieu ambiant.

$\lambda$  : La longueur d'onde dans le vide.

$\vec{e}_z$  : Le vecteur unitaire dans la direction de propagation.

$\tilde{N}_0$  : L'indice du milieu ambiant.

### III.4.3. Calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés

A la surface d'une structure stratifiée, la lumière réfléchie est le résultat de l'interférence entre toutes les ondes réfléchies à chaque interface de la structure.

La méthode de calcul est fondée sur la théorie de la propagation dans les milieux stratifiés [12]. Elle exprime le champ électrique  $E$  et le champ magnétique  $H$  à la surface de la structure  $z = 0$  en fonction des champs  $E$  et  $H$  à l'interface structure/substrat  $z = z_N$ .

Dans le cas d'une onde se propageant dans un milieu diélectrique d'indice  $N_l$ , la résolution des équations de Maxwell montre que les relations entre les champs à la cote  $z = 0$  et les champs à la cote  $z_l$  peut être représentée sous forme matriciel par :

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ Z_0 H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \gamma & -ip^{-1} \sin \gamma \\ ip \sin \gamma & \cos \gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(Z) \\ Z_0 H(Z) \end{bmatrix} \quad (\text{III.31})$$

Où :

$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$  : est l'impédance du vide.

$\gamma$  : est le déphasage de l'onde dû à la traversée de la couche, avec :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{N}_1 z_1 \cos \varphi \quad (\text{III.32})$$

$p$  : est l'admittance optique donnée par :

- Si la polarisation TE :

$$p = N \cos \varphi \quad (\text{III.33})$$

- Si la polarisation TM :

$$p = \frac{N}{\cos \varphi} \quad (\text{III.34})$$

La matrice (2x2) de l'équation III.28 est appelée matrice caractéristique du milieu,  $M(z)$  :

$$M(z) = \begin{bmatrix} \cos \gamma & -ip^{-1} \sin \gamma \\ ip \sin \gamma & \cos \gamma \end{bmatrix} \quad (\text{III.35})$$

Dans le cas de deux milieux diélectriques adjacents s'étendant respectivement de  $z = 0$  à  $z = z_1$ , et de  $z = z_1$  à  $z = z_2$ , d'indice  $N_1$  et  $N_2$ , les relations entre les champs sont données par :

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} = M(z_1) \begin{bmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{bmatrix} \quad (\text{III.36})$$

$$\begin{bmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{bmatrix} = M(z_2 - z_1) \begin{bmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{bmatrix} \quad (\text{III.37})$$

Les champs  $E$  et  $H$  sont tangents aux interfaces, et donc continus lors de la traversée des interfaces. Il est alors possible d'écrire la relation entre les champs sous la forme :

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} = M(z_1) M(z_2 - z_1) \begin{bmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{bmatrix} \quad (\text{III.38})$$

En ce qui concerne, la structure définie par la Figure III.4, chaque couche peut être représentée par une matrice  $M_j(e_j)$  et la relation entre les champs à la surface de la structure ( $z = 0$ ) et à l'interface structure/substrat est la suivante :

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ Z_0 H_0 \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^N \begin{bmatrix} \cos \gamma_j & -ip_j^{-1} \sin \gamma_j \\ ip_j \sin \gamma_j & \cos \gamma_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(Z_N) \\ Z_0 H(Z_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III.39})$$

Avec :

$$\gamma_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{N}_j e_j \cos \varphi_j \quad (\text{III.40})$$

Où :  $\varphi_j$  et  $\varphi_j$  sont liés par la loi de Descartes :

$$N_0 \sin \varphi_0 = N_j \sin \varphi_j$$

Et

$$P_j = \begin{cases} \tilde{N}_j \cos \varphi_j & \text{En polarisation TE} \\ \frac{\tilde{N}_j}{\cos \varphi_j} & \text{En polarisation TM} \end{cases} \quad (\text{III.41})$$

L'équation (III.6) permet de calculer le facteur de réflexion de l'empilement. Le calcul fait intervenir le rapport des amplitudes du champ incident et du champ réfléchi. Chaque champ  $E(z_j)$  et  $H(z_j)$  peut être interprété comme la superposition dans le  $j^{\text{ième}}$  milieu d'un champ incident noté  $\vec{E}_{ij}$  et d'un champ réfléchi noté  $\vec{E}_{rj}$ . En rappelant que, d'après les équations de Maxwell [18] :

$$\vec{H} = \frac{P}{Z_0} \vec{e}_z \times \vec{E} \quad (\text{III.42})$$

et en appliquant les conditions de continuités des champs tangents aux interfaces, on obtient

:

$$\begin{cases} E_{ij} + E_{rj} = E(z_j) \\ E_{ij} - E_{rj} = \frac{Z_0}{P_j} H(z_j) \end{cases} \quad (\text{III.43})$$

En peut écrire l'équation (III.43) sous forme matricielle comme suite :

$$\begin{bmatrix} E_{ij} \\ E_{rj} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{P_j} \\ 1 & \frac{1}{P_j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_j) \\ Z_0 H(z_j) \end{bmatrix} \quad (\text{III.44})$$

A la surface :  $z = 0$ , le champ incident et le champ réfléchi vérifient la relation (équation III.44) :

$$\begin{bmatrix} E_{io} \\ E_{r0} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{P_0} \\ 1 & \frac{1}{P_0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} \quad (\text{III.45})$$

Le coefficient de réflexion en amplitude est égal au rapport du champ réfléchi au champ incident (voir équation III.8). Ce champ peut être calculé en combinant les équations III.41 et III.45

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{P_0} \\ 1 & \frac{1}{P_0} \end{bmatrix} \prod_{j=1}^N \begin{bmatrix} \cos \gamma_j & -ip_j^{-1} \sin \gamma_j \\ ip_j \sin \gamma_j & \cos \gamma_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_N) \\ Z_0 H(z_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III.46})$$

Or, d'après l'équation (III.43),  $H$  est relié à  $E$  dans le substrat ( $z = z_N$ ) par :

$$Z_0 H(z_N) = P_S E(z_N) \quad (\text{III.47})$$

L'équation (III.46) devient alors :

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ Z_0 H_0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{bmatrix} \prod_{j=1}^N \begin{bmatrix} \cos \gamma_j & -ip_j^{-1} \sin \gamma_j \\ ip_j \sin \gamma_j & \cos \gamma_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_N) \\ p_S E(z_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III.48})$$

Le rapport des champs  $E_{io}$  et  $E_{r0}$  de l'équation (III.48) permet de calculer aisément  $r$  le coefficient de réflexion en amplitude. Le facteur de réflexion polarisé se calcule directement par la relation :

$$R = r \cdot r^* \quad (\text{III.49})$$

$R$  : est différent pour la polarisation TE et TM, respectivement, sous incidence oblique.

Dans le cas d'une lumière non polarisée, le facteur de réflexion total  $R$  est donc à moitié dû à la polarisation TE et à moitié dû à la polarisation TM [19, 20].

### III.5. Approximation des milieux effectifs de Bruggeman

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) est utilisée pour extraire les paramètres physiques tels que les indices optiques des films inhomogènes. L'EMA de Bruggeman considère que le milieu est un mélange physique de plusieurs matériaux. On suppose qu'il est isotrope à une échelle inférieure à la longueur d'onde et que chaque matériau du mélange conserve la fonction diélectrique qui lui est propre. Pour un mélange de  $L$  matériaux de fonctions diélectriques propres  $\varepsilon_n$ , l'approximation du milieu effectif s'écrit [9] :

$$\begin{cases} \sum_{n=1}^L f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon}{\varepsilon_n + 2\varepsilon} = 0 \\ \sum_{n=1}^L f_n = 1 \end{cases} \quad (\text{III.50})$$

Où :

$\varepsilon$  : est la fonction diélectrique du milieu,

$f_n$  : est la fraction volumique du  $n^{\text{ième}}$  milieu.

$\varepsilon_n$  : est la fonction diélectrique du  $n^{\text{ième}}$  matériau.

Dans le cas de deux composants, l'indice de réfraction du mélange  $\tilde{N}_j$  (les fonctions de dispersion  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ ) ; peut-être exprimé par :

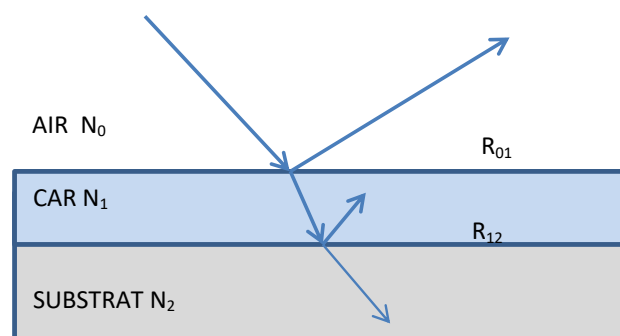
$$\begin{cases} f_1 \frac{\tilde{N}_1^2 - \tilde{N}_j^2}{\tilde{N}_1^2 + 2\tilde{N}_j^2} + f_2 \frac{\tilde{N}_2^2 - \tilde{N}_j^2}{\tilde{N}_2^2 + 2\tilde{N}_j^2} = 0 \\ f_1 + f_2 = 1 \end{cases} \quad (\text{III.51})$$

Où :

$f_1$  et  $f_2$  : Sont les fractions volumiques des composants 1 et 2 respectivement,  $\tilde{N}_1$  et  $\tilde{N}_2$  sont leurs indices de réfraction. Le modèle de Bruggeman est généralement considéré comme plus exact pour le silicium poreux.

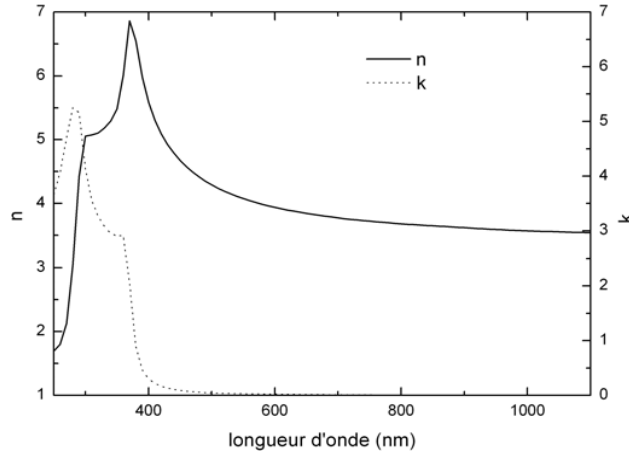
### III.6. Application a la couche antireflet

Le rôle de la couche antireflet (CAR) est d'adapter les indices optiques entre l'air (ou le verre) et le semiconducteur (SC) dont est faite la cellule afin de minimiser la réflexion. Pour annuler le coefficient de réflexion à une longueur d'onde donnée, il faut que le déphasage entre l'onde incidente réfléchiée à l'interface Air-CAR et l'onde incidente réfléchiée à l'interface CAR-SC soit en opposition de phase (interférences destructives). Il faut également que l'épaisseur de la CAR soit faible (ce qui est le cas) pour que les deux ondes puissent interférer et que la résultante soit nulle. Dans ce cas, l'onde incidente est intégralement transmise ou absorbée (Figure III.5) [19].



**Figure III.5.** Réflexions dans le système Air-CAR/CAR-Silicium.

Considérant maintenant le cas où une couche antireflet d'indice de réfraction  $\tilde{N}_1$  est insérée entre le milieu environnant d'indice  $\tilde{N}_0$  et le substrat (Silicium) d'indice  $\tilde{N}_2$ . Dans le cas du silicium, le coefficient d'extinction  $k_{Si}$  devient négligeable pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm (Figure III.6).



**Figure III.6.** Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k du silicium [19].

Les amplitudes des coefficients de réflexion aux interfaces extérieur/couche et couche/Si, sont :

$$R_{01} = \frac{(n_0 - n_1)^2}{(n_0 + n_1)^2} = |r_{01}|^2 \quad (III.52)$$

$$R_{12} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} = |r_{12}|^2 \quad (III.53)$$

Avec  $r$  l'amplitude du coefficient de réflexion R. Si on raisonne sur les amplitudes des coefficients de réflexions des deux interfaces :

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (III.54)$$

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (III.55)$$

On en déduit l'amplitude du coefficient complexe de réflexion totale :

$$r_{01} = \frac{r_{01} + r_{12} \cdot e^{-i\phi}}{1 + r_{01} \cdot r_{12} \cdot e^{-i\phi}} \quad (III.56)$$

Où :  $\phi$  est le déphasage de l'onde entre les deux ondes réfléchies, donné par :

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad (III.57)$$

Tel que  $\delta$  est la différence de marche ( $\delta = 2n_1 \cdot d_1 \cdot \cos\theta_1$ ).

En considérant que les angles d'incidence (et donc de réfraction  $\theta_1$ ) sont faibles, le déphasage devient :

$$\phi = 4\pi \frac{n_1 \cdot d_1}{\lambda} \quad (III.58)$$

Le but de la couche antireflet est d'obtenir des interférences destructives entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, entraînant l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée. Cela se traduit par :  $n_{01} = -n_{12} \cdot e^{-i\phi}$ , d'où les deux conditions suivantes :

- Il faut que les rayons aient des amplitudes identiques pour obtenir une intensité résultante nulle, ce qui équivaut à  $n_{01} = n_{12}$ . On obtient donc l'indice de réfraction optimal  $n_1$  :

$$n_1 = \sqrt{n_0 \cdot n_2} \tag{III.59}$$

- D'autre part, il faut  $\phi = (2m + 1)\pi$ , avec  $m$  entier. Ainsi, les épaisseurs possibles  $d_1$  de la couche antireflet sont :

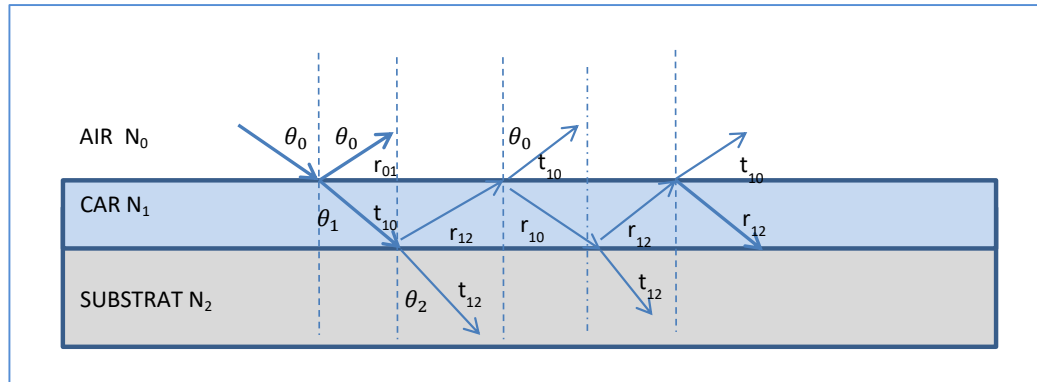
$$d_1 = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_1} \tag{III.60}$$

La couche antireflet peut donc être vue comme une lame quarte d'onde qui va permettre d'éliminer la réflexion pour une longueur d'onde donnée. Pour les applications photovoltaïques, l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche antireflet sont choisis de manière à minimiser la réflexion à la longueur d'onde de 600 nm. Celle-ci est, en effet, proche du maximum d'émission du soleil et autorise une pénétration acceptable des photons au sein du silicium [20].

### III.6.1. Paramètres de la couche antireflet

#### III.6.1.1. Coefficients de réflexion et de transmission

Considérons l'empilement ci-dessous (Figure III.7) :



**Figure III.7.** Rayonnements incidents, réfléchis et transmis entre trois milieux différents.

Les coefficients de réflexion et de transmission entre les différents milieux s'exprimeront selon l'équation suivante :

$$r_{01} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \tag{III.61}$$

$$r_{10} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_1 + n_0 \cos \theta_0} = -r_{01} \tag{III.62}$$

$$r_{12} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \tag{III.63}$$

$$t_{01} = \frac{2 n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (\text{III.64})$$

$$t_{10} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_0 \cos \theta_0} \quad (\text{III.64})$$

$$t_{12} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (\text{III.65})$$

### III.6.1.2. Le champ réfléchi

$$E_r = E_i [r_{01} + t_{01} r_{12} t_{10} e^{i\delta} (1 + r_{10} r_{12} e^{i\delta} + (r_{10} r_{12})^2 e^{i2\delta} + (r_{10} r_{12})^3 e^{i3\delta} + \dots)] \quad (\text{III.66})$$

Il y a dans le second terme une progression géométrique de premier terme 1 et de raison  $r_{10} r_{12} e^{i\delta}$  de module  $< 1$ , d'où la convergence de la progression vers 0. On en déduit :

$$E_r = E_i [r_{01} + \frac{t_{01} r_{12} t_{10} e^{i\delta}}{1 - r_{10} r_{12} e^{i\delta}}] \quad (\text{III.67})$$

### III.6.1.3. Le champ transmis

$$E_t = E_i t_{01} t_{12} e^{i\delta} (1 + r_{10} r_{12} e^{i\delta} + (r_{10} r_{12})^2 e^{i2\delta} + (r_{10} r_{12})^3 e^{i3\delta} + \dots) \quad (\text{III.68})$$

Soit :

$$E_t = \frac{E_i t_{01} t_{12} e^{i\delta}}{1 - r_{10} r_{12} e^{i\delta}} \quad (\text{III.69})$$

### III.6.1.4. Intensités réfléchies et transmises

Les intensités réfléchie et transmise sont données par :  $I_r = E_r \cdot E_r^*$  et  $I_t = E_t \cdot E_t^*$

$$I_r = I_i [r_{01}^2 + \frac{(t_{01} r_{12} t_{10})^2 + 2 r_{01} r_{12} t_{01} t_{10} (\cos \delta - r_{01} r_{12})}{(1 - r_{10} r_{12})^2 + 4 r_{10} r_{12} \sin^2(\frac{\delta}{2})}] \quad (\text{III.70})$$

$$I_t = I_i \frac{(t_{01} t_{12})^2}{(1 - r_{10} r_{12})^2 + 4 r_{10} r_{12} \sin^2(\frac{\delta}{2})} \quad (\text{III.71})$$

### III.6.2. Cas d'incidence normale

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (\text{III.72})$$

$$r_{10} = \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} = -r_{01} \quad (\text{III.73})$$

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{III.74})$$

$$t_{01} = \frac{2 n_0}{n_0 + n_1} \quad (\text{III.75})$$

$$t_{10} = \frac{2 n_1}{n_1 + n_0} \quad (\text{III.76})$$

$$t_{12} = \frac{2 n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{III.77})$$

Pour annuler les réflexions, la condition d'interférences destructives c'est-à-dire,  $r_{ij} = -r_{ji}$  doit être assurée, c'est le principe des couches antireflets [16]. Dans le cas où le déphase  $\phi = \pm \pi$ , l'expression de l'épaisseur de la couche sera :

$$d = \frac{\lambda}{4n_1} \quad (\text{III.78})$$

Dans ce cas,  $E_r = 0$  entraîne :

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (\text{III.79})$$

### III.7. Conclusion

Dans ce chapitre a été introduite le modèle mathématique de calcul de la réflectivité basé essentiellement sur l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) qui jouit d'une simplicité remarquable tant sur le plan théorique que lors de sa mise en application pour la détermination de la réflectivité des couches antireflets considérés dans notre travail. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

**Références bibliographiques**

- [1] P. Fauchet. Porous Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells: Final Report, 24 May 1999-24 May 2002. No. NREL/SR-520-34824. National Renewable Energy Lab, University of Rochester, New York Golden, CO.(US), 2003.
- [2] J. Rivory. "Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry." *Thin solid films* 313, 1998.
- [3] T. Richard. *Optique physique : Propagation de la lumière*. De Boeck Supérieur, 2006.
- [4] C. Rémi, F. Cheryl. *Ondes électromagnétiques. Notes De Cours*, 2018.
- [5] M. Orgeret, *les piles solaires : le composant et ses applications*, édition masson, 1985.
- [6] L. Remache, et al. "Design of porous silicon/PECVD SiO<sub>x</sub> antireflection coatings for silicon solar cells." *Materials Science and Engineering : B* 176.1 , 2011.
- [7] S. Setzu, «Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble1, France, 1999.
- [8] E. Pelletier, «La réalisation des systèmes optiques de surface », *Systèmes optiques*, Ecole d'été, Institut d'études scientifiques de Cargèse, France, Vol. I, 1991.
- [9] A-S Callard. *Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique*. Diss. Ecully, Ecole centrale de Lyon, France, 1996.
- [10] M. BORN et E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1970.
- [11] D.E. ASPNES, «Recent progress in the non-destructive analysis of surfaces, thin films, and interfaces by spectro ellipsometry », *Application of Surface Science*, vol. 22/23, pp. 792-803, North-Holland Amsterdam, 1985.
- [12] J. *Handbook of Optical constants of Solids*, éd. E.D. PALIK, Academic Press Handbook Series, Orlando, 1985.
- [13] K.Chopra, «Solar selective coatings », 3 rd work shop on thin films physics and technology proceeding, New Delhi – Inde, 1999.
- [14] P. G. Snyder, Y. Xiong, A. Woollam, G. A. Al-Jumaily and F. J. Gagliardi, « Greded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.10, N° 4, pp. 1462-1466, 1992.
- [15] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Techn.*, N° 180-181, pp. 616-620, 2004.
- [16] A.Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, *Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitrid thin films*, *J.Vac.Sci.Technol.* vol. A15, pp. 2088-2094, 1997.

- [17] M. Orgeret, Les piles solaires : le composant et ses applications, édition masson, 1985.
- [18] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 7th ed. Cambridge,UK: Cambridge University Press, 1999.
- [19] Honsberg, C., and S. Bowden. "Photovoltaics: Devices, systems and applications [CDROM]." Sydney, Australia : University of new southwales (1998).
- [20] Lelièvre, Jean-François. "Elaboration de SiNx: H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques." Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007).

## *Chapitre VI*

---

### Résultats & Discussions

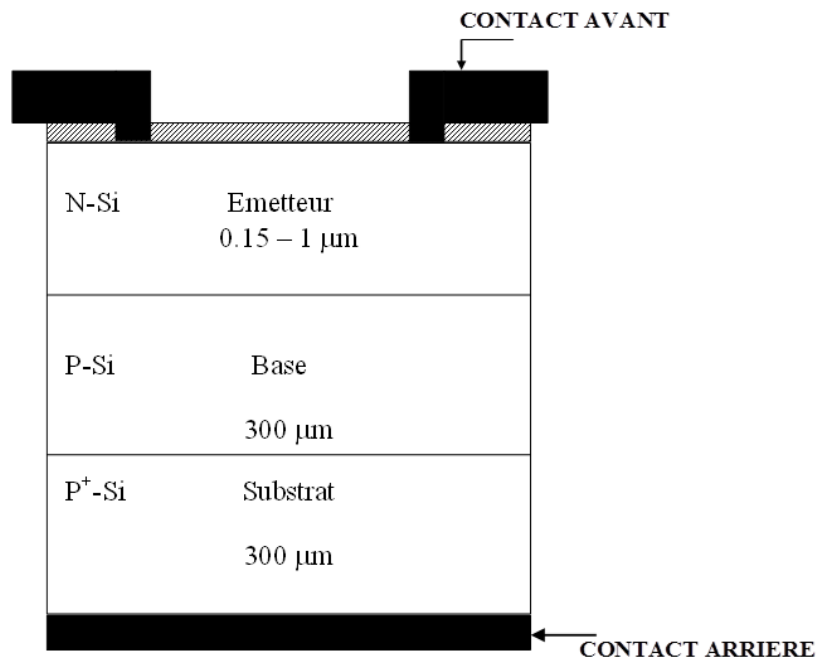
### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus dans cette étude. Dans la première partie, nous présentons nos résultats de simulation de la cellule solaire à homojonction NP au silicium pour laquelle nous avons examiné l'effet de la vitesse de recombinaison superficielle, de l'épaisseur de la couche frontale de l'émetteur et du dopage de la base sur le rendement de collecte de cette cellule. La deuxième partie sera consacrée aux propriétés optoélectroniques et élastiques de silicium poreux pour différents taux de porosité allant de 0 à 88%. Enfin dans la troisième partie, nous présenterons nos résultats de simulation des revêtements anti-reflets à base de silicium poreux utilisés pour des cellules photovoltaïques à homojonction au silicium.

### IV.2. Première Partie

Dans la première partie nous allons étudier une cellule solaire au silicium à homo-jonction NP. Nous examinons l'effet de la vitesse de recombinaison superficielle, celui de l'épaisseur de l'émetteur ainsi que celui du dopage de la base sur le rendement de collecte externe pour notre photopile NP à base de silicium. Tous les résultats présentés ici ont été obtenus par simulation sous MATLAB. Le choix de ce logiciel est justifié entre autres par sa grande efficacité dans le calcul matriciel qui est à la base de notre modèle.

La Figure IV.1 représente la structure de cette cellule.



**Figure IV.1.** Schéma de la cellule à homo-jonction au silicium

Les conditions de travail adoptées pour le composant sont :

- Le régime de faible injection ;
- Le spectre solaire utilisé est le spectre standard AM1.5G de puissance  $1000\text{W/m}^2$  ;
- L'incidence de la lumière est supposée normale afin de ne pas introduire l'angle d'incidence comme paramètre supplémentaire dans le programme de calcul ;
- Les réflexions du rayonnement sur la face illuminée et sur la face arrière ne sont pas prises en compte. Les couches antireflets actuellement utilisées étant supposées très efficaces ;
- La zone désertée entre les deux régions N et P est supposée complètement déserte,
- L'effet de recombinaison dans la région de la jonction est négligé et la vitesse de recombinaison sur la face arrière est supposée infinie. Ce dernier point est justifié par la réalisation de bons contacts ohmiques.

Pour cette cellule inférieure, nous avons montré l'effet de la vitesse de recombinaison en surface, de l'épaisseur de l'émetteur et du dopage de la base sur :

- Le rendement de collecte des porteurs ;
- Les courants de court-circuit et maximal ;
- Les tensions de circuit ouvert et maximale ;
- Le facteur de forme ;
- Et le rendement de conversion énergétique.

#### IV.2.1. Effet de la vitesse de recombinaison superficielle

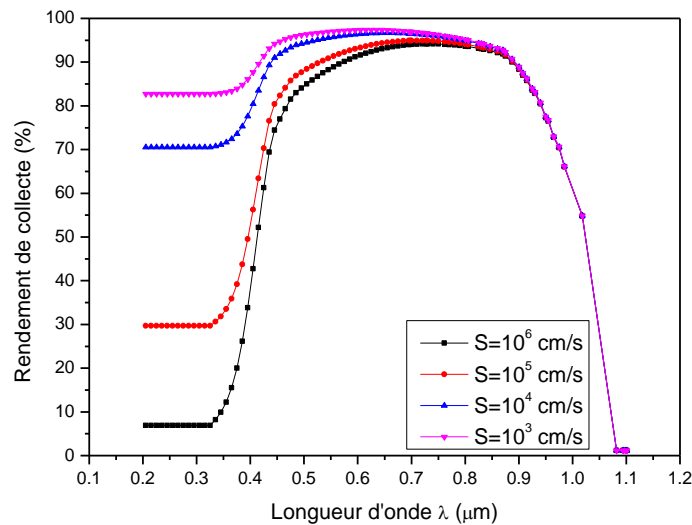
Pour cette cellule inférieure, nous nous sommes d'abord intéressés à l'effet de la vitesse de recombinaison à la surface,  $S$ , sur les différents paramètres photovoltaïques. Nous avons fait varier  $S$  dans l'intervalle  $[10^3-10^6] \text{ cm.s}^{-1}$ . Les autres paramètres sont :

$N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_i = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $D_n = 26 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $L_n = 150 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $D_p = 1.3 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $L_p = 0.5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $e_1 = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$  ( $e_1$  : épaisseur de l'émetteur) [1].

##### a. Sur le rendement de collecte

En augmentant l'épaisseur  $e_1$  de la couche frontale de  $0.15$  à  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , on remarque que le rendement de collecte de notre cellule est beaucoup plus affecté par la vitesse de recombinaison superficielle pour les longueurs d'onde en deçà de  $\cong 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ . Au-delà de  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ , l'effet de la vitesse de recombinaison superficielle sur le rendement de collecte s'atténue à mesure que la longueur d'onde augmente. La diminution du rendement de collecte peut être expliquée par le fait que les porteurs créés par les courtes longueurs d'onde se recombinent avant d'atteindre la jonction

[1,3]. Cette diminution est d'autant plus marquée que la vitesse de recombinaison superficielle est élevée comme le montre la Figure IV.2.



**Figure IV.2.** Effet de la vitesse de recombinaison superficielle sur le rendement de collecteur.

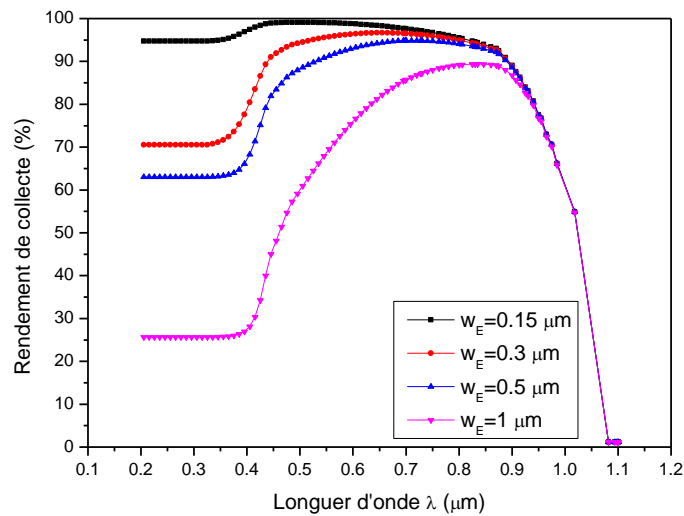
#### IV.2.2. Effet de l'épaisseur de l'émetteur

La profondeur de la jonction, liée à l'épaisseur de l'émetteur, est un facteur déterminant de l'efficacité d'une cellule solaire. Aussi nous sommes-nous intéressés à déterminer l'épaisseur optimale de l'émetteur pour la seule cellule à homo-jonction au silicium. Ici, nous fixons la vitesse de recombinaison à la surface  $S = 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$  et nous faisons varier l'épaisseur de l'émetteur de  $0.15 \mu\text{m}$  à  $1 \mu\text{m}$ .

Les autres paramètres sont :

$N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_i = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $D_n = 26 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $L_n = 150 \mu\text{m}$ ,  $D_p = 1.3 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $L_p = 0.5 \mu\text{m}$  [2].

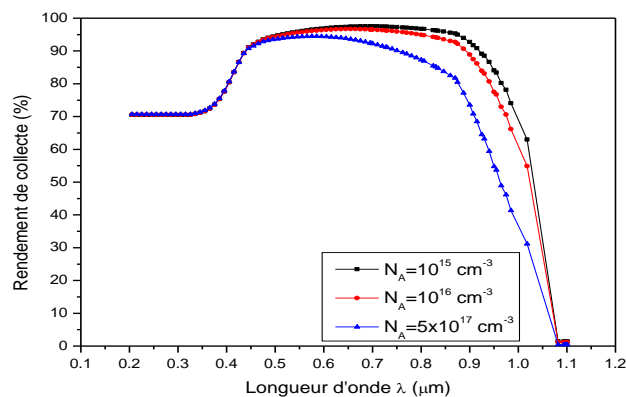
L'effet de l'épaisseur de la couche avant de la cellule inférieure est montré sur la Figure IV.3. Une augmentation de cette épaisseur provoque une diminution du rendement de collecte des porteurs. Cet effet est d'autant plus accentué que la longueur est faible. La diminution du rendement de collecte lorsque l'épaisseur de l'émetteur augmente est dû au fait que les photos porteuses générés ont à parcourir une plus grande distance à mesure que l'épaisseur de l'émetteur augmente. Ceci fait que la probabilité de leur recombinaison avant d'atteindre la jonction augmente aussi, réduisant par là même le rendement de collecte.



**Figure IV.3.** Effet de l'épaisseur de l'émetteur sur le rendement de collecteur.

#### IV.2.3. Effet de dopage de la base

Dans ce cas, nous fixons la vitesse de recombinaison superficielle  $S = 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$  et nous varions le dopage entre  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Les autres paramètres conservent leurs précédentes valeurs. L'augmentation du dopage de la base reporte une partie de la région de déplétion dans la couche d'émetteur ce qui réduirait artificiellement cette couche. Cela est souhaitable pour les photons de grande énergie mais la collecte des photons de faible énergie correspondant s'en trouve affectée. Ce résultat est montré sur la Figure IV.4 qui représente les variations du rendement de collecte en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs du dopage de la base.



**Figure IV.4.** Effet de dopage du baes sur le rendement de collecteur.

### IV.3. Deuxième partie

Dans cette partie le but est l'investigation théorique des propriétés optoélectroniques et élastiques du silicium poreux pour différents taux de porosité allant de 0 à 88%, nous avons opté pour l'utilisation de la méthode empirique des pseudo potentiels).

On définit les paramètres du pseudo potentiel empirique d'un semiconducteur comme une superposition de potentiels pseudo atomiques que l'on écrit sous la forme [1gdm]:

$$V_p(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (\text{IV.1})$$

Où :  $V_L$  et  $V_{NL}$  sont respectivement les parties locale et non locale du pseudo potentiel.

Dans nos calculs, nous avons omis la partie non locale ; notre potentiel s'écrit donc [2gdm] :

$$V_p(r) = V_L(r) = \sum_G V(G) \exp(i.G.r) \quad (\text{IV.2})$$

Où :  $V(G)$  représentent les facteurs de forme et  $G$  un vecteur du réseau réciproque.

Le procédé de calcul de l'EPM a été exposé dans le chapitre 2. On utilise les facteurs de forme  $V(G)$  comme point de départ. On détermine le potentiel et on résout l'équation de Schrödinger pour les valeurs propres  $E(k)$  de l'énergie et les pseudofonctions d'onde  $\Psi_{n,k}(r)$ . Il est alors possible de calculer les fonctions de réponse (reponse functions) comme les différents gaps ou la densité de charges. Ces fonctions seront comparées avec l'expérience et les facteurs de formes sont modifiés si le désaccord est important. Le processus est répété jusqu'à ce que la convergence entre les valeurs expérimentales et celles calculées soit obtenue. Pour nos calculs, la procédure d'ajustement des facteurs de forme est basée sur la méthode non linéaire des moindres carrés. Cette méthode suppose que la déviation (rms root-main-square déviation) des énergies calculées par rapport aux énergies observées soit minimale [3] :

$$\delta = \left[ \sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

Où :  $\Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij}$

$E_{\text{exp}}^{ij}$  et  $E_{\text{cal}}^{ij}$  sont respectivement les énergies mesurée et calculée.

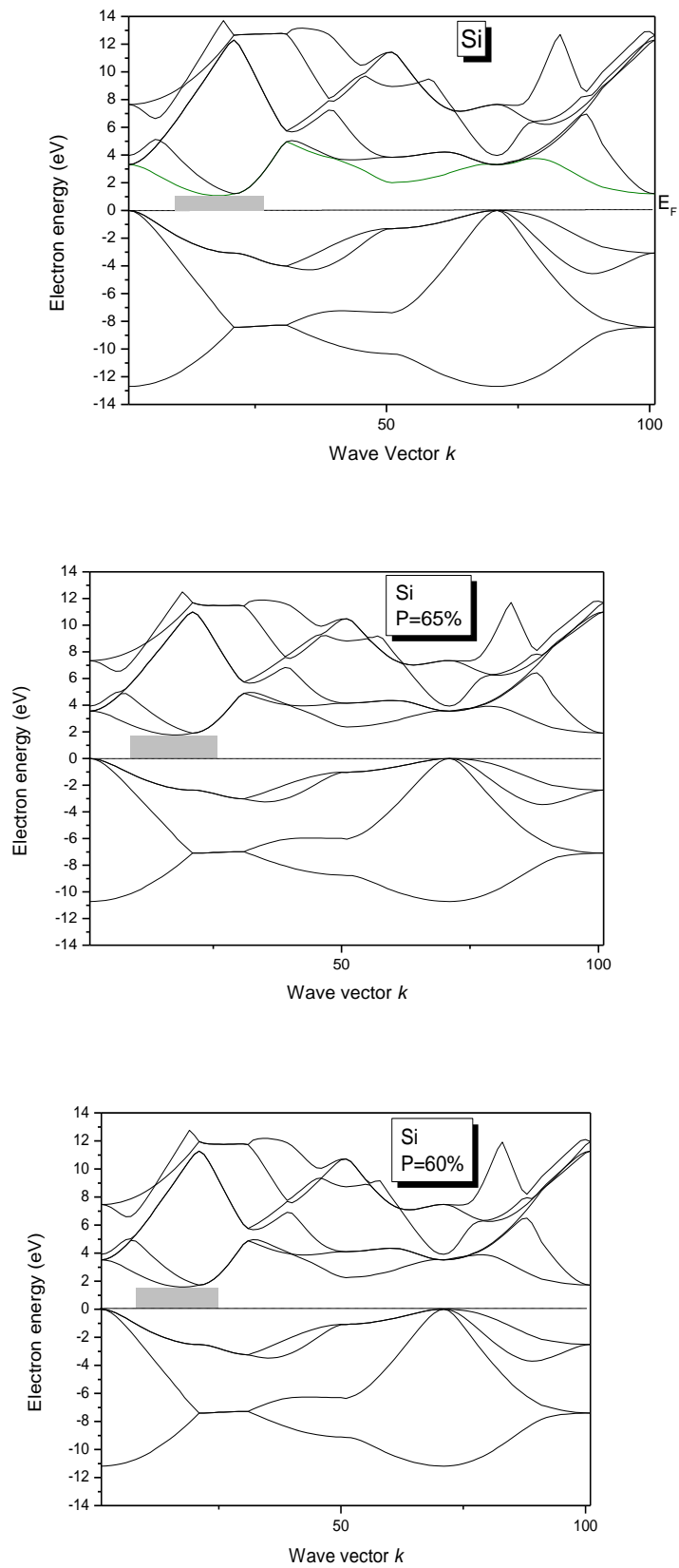
### IV.3.1. Structure des bandes d'énergie

La structure des bandes d'énergie du silicium poreux est une structure diamant a été calculée pour différents taux de porosité allant de 0 à 88%, en utilisant la méthode empirique du pseudopotnetiel. Les facteurs de forme ajustés des matériaux sous investigation sont illustrés dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Facteurs de forme (Ry) du silicium poreux pour différents taux de porosité entre 0 et 88%.

Porosité (%)	Facteurs de forme (Ry)					
	V <sub>S</sub> (3)	V <sub>S</sub> (8)	V <sub>S</sub> (11)	V <sub>A</sub> (3)	V <sub>A</sub> (4)	V <sub>A</sub> (11)
0	-0.239833	0.04	0.08	0.0	0.0	0.0
27	-0.347240	0.046944	0.073340	0.0	0.0	0.0
33	-0.283678	0.046944	0.073340	0.0	0.0	0.0
43	-0.223677	0.046944	0.073340	0.0	0.0	0.0
58	-0.223676	0.046944	0.073341	0.0	0.0	0.0
65	-0.223675	0.046943	0.073341	0.0	0.0	0.0
73	-0.223672	0.046942	0.073342	0.0	0.0	0.0
75	-0.223668	0.046941	0.073343	0.0	0.0	0.0
88	-0.223661	0.046938	0.073345	0.0	0.0	0.0

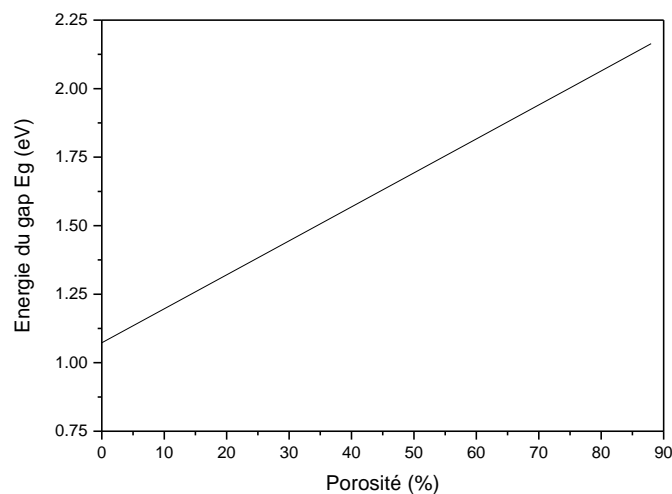
Le spectre d'énergie obtenu est représenté sur la Figure IV.5. Le sommet de la première bande de valence pour chaque taux de porosité est pris comme origine des énergies. On note que l'augmentation du taux de porosité dans le silicium, décale vers le sens des énergies positives les bandes de conduction et de valence mais avec des taux différents. Les bandes de conduction sont les plus affectées. Les bandes de valence ne le sont que légèrement. Ceci résulte en une augmentation de *gap* à mesure que le taux de porosité augmente.



**Figure IV.5.** Structure des bandes d'énergie du silicium poreux pour des taux de porosité de 0, 60 et 65%.

### IV.3.2. Gap d'énergie

La Figure IV.6 représente la variation du gap d'énergie du matériau sous investigation. Ce gap augmente linéairement de 1.11 à 2.12 eV lorsque la porosité croît de 0 à 88%. Ceci peut être relié à l'arrangement des atomes, au comportement mécanique et au confinement quantique des porteurs dans les micro/nanocristallites de notre matériau. Tout ceci conduit à l'augmentation du gap d'énergie. Notons que pour une porosité nulle, notre gap d'énergie est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 1.1 eV rapporté dans la littérature [1].



**Figure IV.6.** Variation du gap d'énergie avec la porosité.

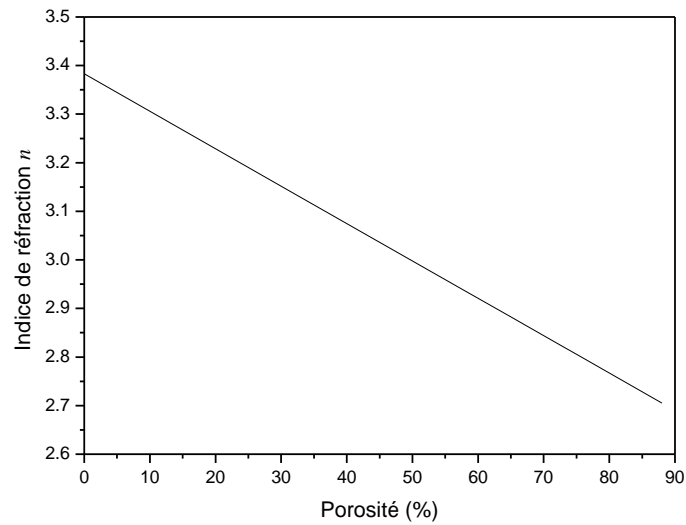
### IV.3.3. Indice de réfraction

Pour le calcul de cet indice de réfraction nous avons utilisé le modèle de Ravindra et al [48 Réf chapitre III] :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{IV.4})$$

Avec :  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes ;  $\alpha = 4.048$  et  $\beta = - 0.62 \text{ eV}^{-1}$ .

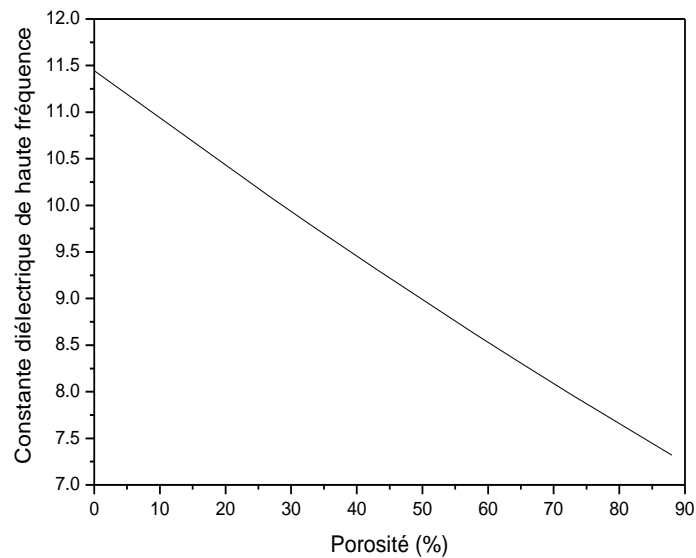
Sur la Figure IV.7 est représentée la variation de l'indice de réfraction en fonction du taux de porosité de notre matériau. Plus le taux de porosité augmente, plus le gap d'énergie augmente, plus l'indice de réfraction tend à se décaler vers le bleu-vert. Pour du silicium non-poreux, notre valeur calculée de l'indice de réfraction est en excellent accord avec la valeur expérimentale donnée dans la Réf [4].



**Figure IV.7.** Variation de l'indice de réfraction avec la porosité.

#### IV.3.4. Constante diélectrique de haute fréquence

La constante diélectrique de haute fréquence définie comme le carré de l'indice de réfraction a été aussi calculée et représentée sur la Figure IV.8. Cette constante diélectrique de haute fréquence diminue quasi-linéairement lorsque le taux de porosité augmente de 0 à 88 %.



**Figure IV.8.** Variation de la constante diélectrique de haute fréquence avec la porosité.

Dans le Tableau IV.2, nous donnons un résumé de nos résultats calculés.

**Tableau IV.2.** Gap d'énergie, indice de réfraction et constante diélectrique de haute fréquence du silicium poreux pour différentes valeurs du taux de porosité.

Porosité %	$E_g(eV)$	$N$	$\epsilon_r$
0	1.11	3.17	10.08
20	1.33	3.04	9.32
30	1.45	2.97	9.01
40	1.56	2.91	8.73
50	1.67	2.84	8.49
60	1.78	2.77	8.29
70	1.89	2.71	8.13
80	2.01	2.64	8.02
88	2.12	2.57	7.94

#### IV.3.5. Constants élastiques

Dans ce qui suit, on va présenter les propriétés élastiques du silicium poreux avec différents taux de porosité compris entre 0 et 88%, et ce en utilisant la méthode empirique du pseudopotentiel combinée avec le modèle du champ de forces de valence (*VFF : Valence-Force-Field*) généralisé par Martin [11] ainsi que l'approche améliorée de Baranowski [12].

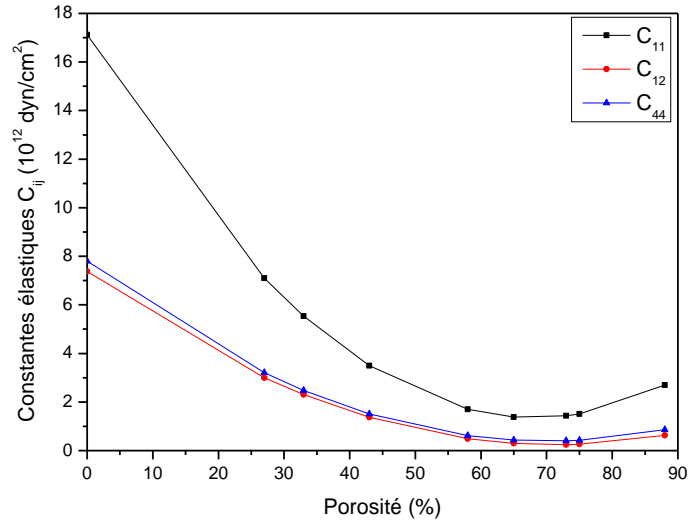
Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de notre matériau ont été déterminées pour divers taux de porosité  $P$  dans la plage 0-88 % et listées dans le Tableau IV.3 avec les données expérimentales disponibles pour le silicium pour comparaison. L'accord entre nos résultats et ceux expérimentaux est généralement satisfaisant. Vu la non disponibilité, à notre connaissance, de données pour le silicium poreux nos résultats peuvent servir de référence. La dépendance des constantes élastiques du taux de porosité est montrée sur les Figures IV.9. Toutes les constantes élastiques diminuent non-linéairement lorsque le taux de porosité augmente. La tendance est qualitativement la même pour toutes les quantités étudiées. Les constantes élastiques montrent de grands changements lorsque le taux de porosité augmente. Analytiquement, nos constantes élastiques ont été frittées par :

$$C_{11}(10^{11} \text{dyn/cm}^2) = 0.0034P^2 - 0.4631P + 17.1194 \quad (\text{IV.5})$$

$$C_{12}(10^{11} \text{dyn/cm}^2) = 0.0014P^2 - 0.1998P + 7.3709 \quad (\text{IV.6})$$

$$C_{44}(10^{11} \text{dyn/cm}^2) = 0.0015P^2 - 0.2109P + 7.8045 \quad (\text{IV.7})$$

Les paramètres quadratiques dans les expressions précédentes sont les paramètres de courbure des constantes élastiques.



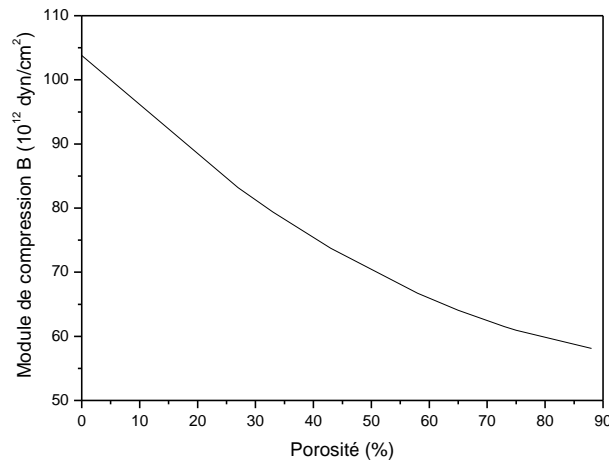
**Figure IV. 9.** Variation des constantes élastiques avec la porosité

**Tableau IV.3.** Constantes élastiques C11, C12et C44 (10<sup>11</sup>dyn/cm<sup>2</sup>) du silicium poreux pour différentes valeurs du taux de porosité.

Porosité%	Por	C11	C12	C44
0		17.1194	7.3709	7.8045
20		7.0943	2.9969	3.2037
30		5.5397	2.3021	2.4783
40		3.4927	1.3681	1.5093
50		1.6972	0.4921	0.6183
60		1.3829	0.2989	0.4335
70		1.4317	0.2461	0.4023
80		1.5119	0.2609	0.4245
88		2.6962	0.6301	0.8613

### IV.3.6. Modules d'élasticité

Le module de compression  $B$  a été calculé et représenté sur la Figure IV.9. Nos résultats obtenus sont donnés dans le Tableau IV.4 avec les valeurs expérimentales/théoriques disponibles dans la littérature. Pour le silicium notre résultat est en bon accord avec l'expérience [13]. La variation de  $B$  en fonction du taux de porosité est illustrée dans la Figure IV.10. L'on note que le module de compression diminue non-linéairement lorsque le taux de porosité augmente de 0 à 88%. Ceci suggère que le silicium poreux devient plus compressible lors que le taux de porosité croit.



**Figure.IV.10.** Variation du module de compression  $B$  avec la porosité.

**Tableau IV.4.** Modules élastiques  $B$ ,  $Y$  et  $G$  (GPa) du silicium poreux pour différentes valeurs du taux de porosité.

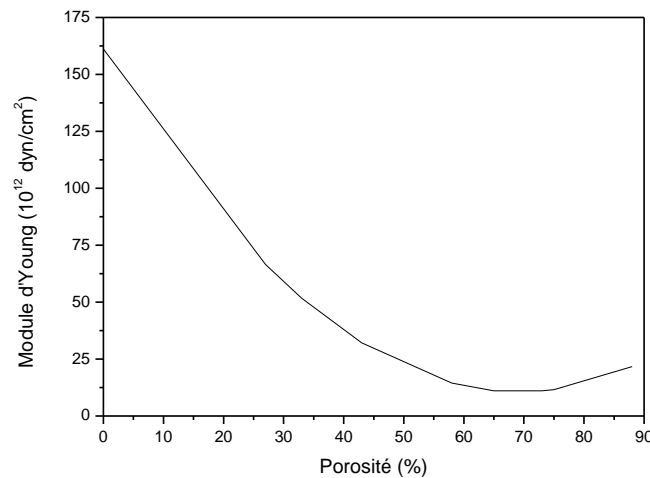
Porosité%	$B$	$Y$	$G$
0	103.796	161.17	64.6223
20	83.1873	66.5075	26.663
30	79.3995	51.7085	20.7224
40	73.7265	32.0835	12.8374
50	66.717	14.4585	5.7349
60	64.0619	11.0845	4.3608
70	61.5075	11.0085	4.3024
80	60.9489	11.6195	4.5398
88	58.098	21.7335	8.5399

Étudiées  $Y$  et  $G$  décroissent suivant une loi non-linéaire avec l'augmentation du taux de porosité. Ceci indique que l'incorporation davantage de pore dans du silicium conduit à de faibles rigidité et stabilité de notre cristal. Notons enfin que  $B$ ,  $Y$  et  $G$  sont tous affectés par l'augmentation du taux de porosité. Un fit quadratique des modules d'élasticité  $B$ ,  $Y$  et  $G$  en fonction de la porosité  $P$  donne :

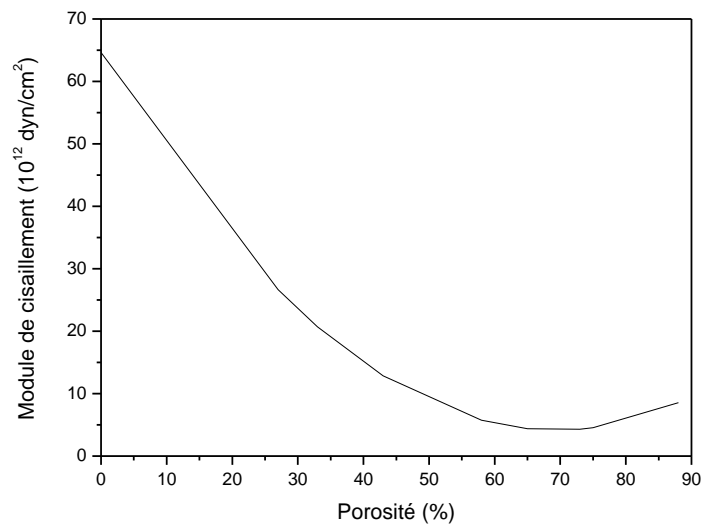
$$(GPa)=0.004P^2-0.8713P+103.796 \quad (IV.8)$$

$$(GPa)=0.0315P^2-4.3565P+161.1695 \quad (IV.9)$$

$$(GPa)=0.0126P^2-1.7461P+64.6223 \quad (IV.10)$$



**Figure IV.11.** Variation du module d'Young  $Y$  avec la porosité.



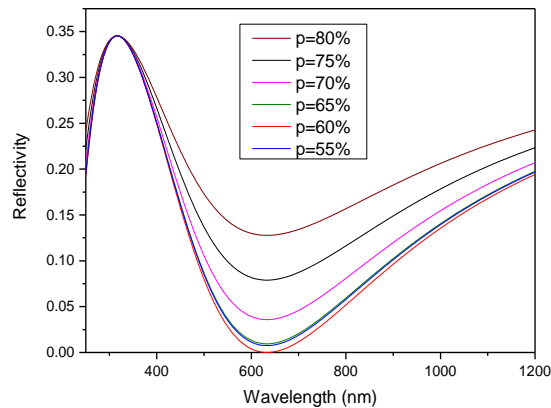
**Figure IV.12.** Variation du module de cisaillement avec la porosité.

#### IV.4. Troisième partie

Dans cette partie, nous nous proposons d'utiliser le silicium poreux avec différents taux de porosité comme revêtement antireflet pour réduire la réflexion de la lumière et améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires au silicium. Deux cas différents ont été considérés : une couche antireflet unique et un revêtement antireflet multicouche. L'effet de l'angle d'incidence a été examiné avec la détermination de la réflectivité dans chaque cas.

##### IV.4.1. Couche antireflet unique

La Figure IV.13 représente la réflectivité en fonction de la longueur d'onde incidente pour une couche antireflet unique en silicium poreux avec différentes valeurs de porosité comprises entre 55 et 80 %. Comme on peut le constater, la réflectivité augmente d'abord, atteignant une valeur maximale pour les longueurs d'onde inférieures à 400nm puis diminue jusqu'à ce que les longueurs d'onde approchent de 630nm. Au-delà de 630nm, la réflectivité augmente à nouveau. De plus, la réflectivité la plus faible est obtenue au voisinage de 630 nm et correspond à des valeurs de porosité de 55, 60 et 65%. Le résultat retenu correspond à une porosité de 60% et donc à un indice de réfraction de 2.77 (Voir le Tableau IV.2). Ceci est en accord avec les résultats rapportés dans [3]. Cependant, la réflectivité au voisinage de 630 nm dans cette étude est meilleure que celle obtenue dans [3]. En général, un bon accord est enregistré pour les autres longueurs d'onde.

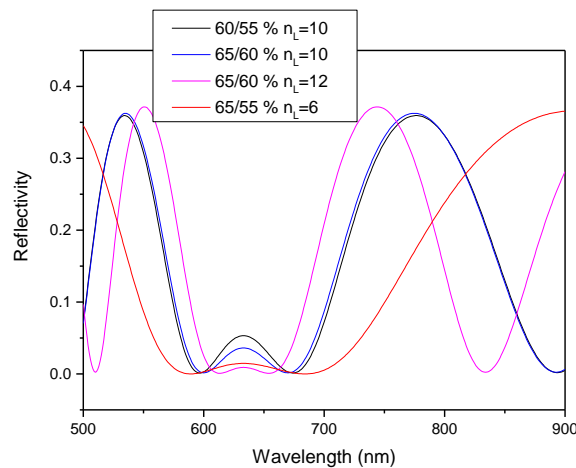


**Figure IV.13.** Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour une seule couche antireflet en silicium poreux pour différentes valeurs de porosité.

##### IV.4.2. Effet du nombre de couches dans l'empilement

Le revêtement antireflet est obtenu par empilement d'un certain nombre de périodes constituées chacune de deux couches de silicium poreux de porosités différentes. L'effet du nombre de couches de l'empilement sur la réflectivité est illustré sur la Figure IV.14. Comme on peut le

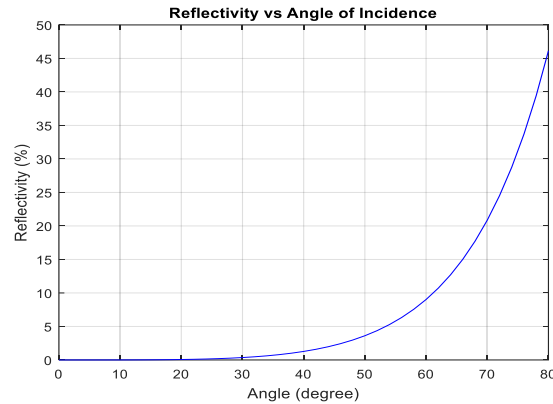
constater, l'empilement de couches à réflectivité minimale est constitué d'une alternance de couches de porosités respectives 65/60% avec  $n_L=6$  périodes. Cependant, la gamme de longueurs d'onde correspondante est relativement étroite. La pile à 6 couches de porosités respectives de 65/55% est préférable car elle se caractérise par une gamme plus large de longueurs d'onde s'étendant de 580 à 690nm. La réflectivité minimale correspondante est aussi faible que 1.46 %. Cela peut être attribué à l'effet du phénomène de confinement quantique. Plus de détails sur ce phénomène peuvent être trouvés dans [4-8]. Ces résultats sont qualitativement similaires en tendance aux exigences rapportées dans [9-15].



**Figure IV.14.** Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour un empilement de revêtements antireflet en silicium poreux pour différentes valeurs de porosité.

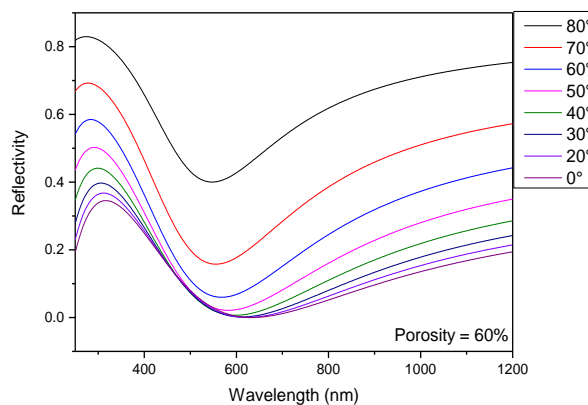
#### IV.4.3. Effet de l'angle d'incidence pour une seule CAR

L'influence de l'angle d'incidence sur la réflectivité d'une simple couche antireflet de silicium poreux de 60% de porosité avec un indice de réfraction de 1.96 est représentée sur la Figure IV.15. Comme on peut le constater, la réflectivité est quasi-nulle pour des angles d'incidence inférieurs à  $30^\circ$ . Cette réflectivité augmente jusqu'à 0.05 pour des angles compris entre  $30^\circ$  et  $53^\circ$ , puis elle augmente plus pour des valeurs plus élevées de l'angle d'incidence. Par conséquent, on peut conclure que l'angle d'incidence n'affecte que légèrement la réflectivité jusqu'à ce que l'angle d'incidence dépasse  $55^\circ$ . Un comportement qualitativement similaire a été rapporté dans la référence [16].



**Figure IV.15.** Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour un seul revêtement antireflet en silicium poreux avec une porosité de 60 %.

Ce résultat est confirmé sur la figure IV.15 qui représente la dépendance à la longueur d'onde de la réflectivité d'une seule couche de silicium poreux utilisée comme revêtement antireflet sur une cellule photovoltaïque à base de silicium, pour différents angles d'incidence allant de 0 à 80°. On note que la réflectivité la plus faible est enregistrée pour une incidence normale, et l'augmentation des angles à plus de 30° détériore la réflectivité.

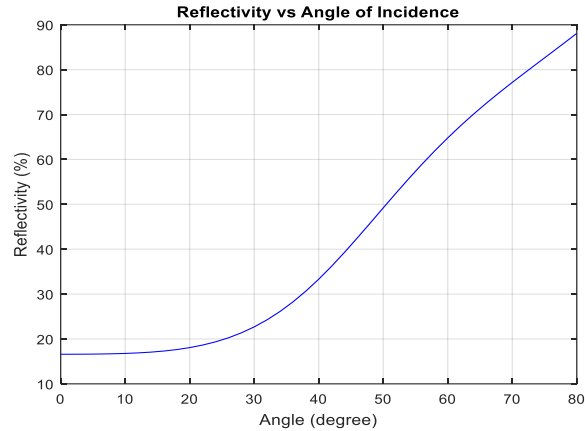


**Figure IV.16.** Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour une seule couche antireflet en silicium poreux avec une porosité de 60 % pour différents angles d'incidence.

#### IV4.4. Effet de l'angle d'incidence pour un empilement de couches antireflet

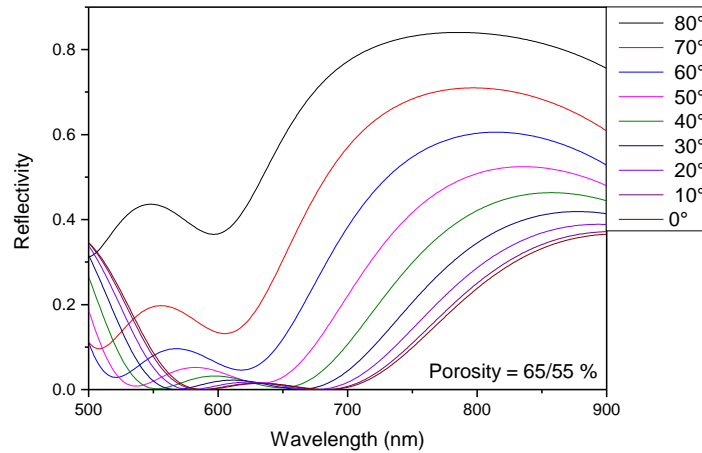
L'empilement de couches choisi était l'empilement optimal consistant en un empilement de porosité 65/55 % avec des indices de réfraction de 1.78/2.14 et  $n_L = 6$  ( $n_L$  étant le nombre de couches

dans la pile). La réflectivité correspondante est tracée en fonction de l'angle d'incidence sur la Figure IV.16. Comme on peut le constater, la réflectivité est comprise entre 16% et 18 % pour les angles d'incidence inférieurs à  $20^\circ$ , et entre 18 et 22.7% pour les angles compris entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$ , et augmente rapidement pour les angles supérieurs à  $30^\circ$ . Ceci confirme que la réflectivité la plus faible correspond à l'incidence normale, tandis que la réflectivité de la pile augmente lorsqu'on s'éloigne de l'incidence normale.



**Figure IV.17.** Réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour un empilement de couches antireflet en silicium poreux de porosité 65%/55%.

La Figure IV.18. Montre la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour des angles d'incidence allant de  $0$  à  $80^\circ$ , pour un empilement de couches antireflet en silicium poreux de porosité 65%/55%. On peut noter que la réflectivité la plus faible est enregistrée pour le cas d'incidence normale. De plus, lorsque l'angle d'incidence dépasse  $20^\circ$ , la réflectivité augmente et se décale vers les longueurs d'onde les plus basses.



**Figure IV.18.** Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour un empilement de couches antireflet en silicium poreux avec une porosité de 65 %/55 % pour différents angles d'incidence.

#### IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, ont été présentés les résultats de simulation de la cellule photovoltaïque à homo-jonction NP au silicium. Pour cette cellule, ont étudié l'effet de la vitesse de recombinaison superficielle, de l'épaisseur de l'émetteur et du dopage de la basée sur le rendement de conversion. Puis nous avons étalé les propriétés optoélectroniques élastiques du silicium poreux en fonction du taux de porosité allant de 0 à 88%. Aussi ont été traitées les couches anti-reflets à base de silicium poreux pour les deux configurations monocouche et multicouche. L'effet de l'incidence de la lumière et du nombre de couches dans l'empilement multicouche a été également exploré. Les résultats obtenus seront présentés dans la conclusion générale de notre travail.

**Références bibliographiques**

- [1] P. Fauchet. Porous Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells: Final Report, 24 May 1999--24 May 2002. No. NREL/SR-520-34824. National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2003.
- [2] J. Rivory. "Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry." *Thin solid films* 313 , 1998.
- [3] T. Richard. *Optique physique: Propagation de la lumière*. De Boeck Supérieur, 2006.
- [4] C. Rémi, F. Cheryl. *Ondes électromagnétiques. Notes De Cours*, 2018.
- [5] M. Orgeret, *les piles solaires : le composant et ses applications*, édition masson, 1985.
- [6] L. Remache, et al. "Design of porous silicon/PECVD SiO<sub>x</sub> antireflection coatings for silicon solar cells." *Materials Science and Engineering: B* 176.1 , 2011.
- [7] S. Setzu, «Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble1- France, 1999.
- [8] E. Pelletier, «La réalisation des systèmes optiques de surface », *Systèmes optiques*, Ecole d'été – Institut d'études scientifiques de Cargèse, France, Vol. I, 1991.
- [9] A-S Callard. *Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique*. Diss. Ecully, Ecole centrale de Lyon, 1996.
- [10] M. BORN et E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1970.
- [11] D.E. ASPNES, «Recent progress in the nondestructive analysis of surfaces, thin films, and interfaces by spectroellipsometry », *Application of Surface Science*, vol. 22/23, p. 792-803, North-Holland Amsterdam, 1985.
- [12] J. Handbook of Optical constants of Solids, éd. E.D. PALIK, *Academic Press Handbook Series*, Orlando, 1985.
- [13] K.Chopra, «Solar selective coatings », 3 rd work shop on thin films physics and technology proceeding, New Delhi – Inde, 1999.
- [14] P. G. Snyder, Y. Xiong, A. Woollam, G. A. Al-Jumaily and F. J. Gagliardi, « Greded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.10, N° 4, p. 1462-1466, 1992.
- [15] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Techn.*, N° 180-181, p. 616-620, 2004.
- A. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, *Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon*

- oxynitrid thin films, J.Vac.Sci.Technol. vol. A15, 1997, pp. 2088-2094.
- [16] M. Orgeret, Les piles solaires : le composant et ses applications, édition masson, 1985.
- [17] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 7th ed. Cambridge,UK: Cambridge University Press, 1999.
- [18] Honsberg, C., and S. Bowden. "Photovoltaics: Devices, systems and applications [CDROM], University of new southwales, Sydney, Australia, (1998).
- [19] Le lièvre, Jean-François. "Elaboration de SiNx : H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, " Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).

## *Conclusion Générale*

---

## **Conclusion générale**

Les objectifs que nous nous étions fixés dans le cadre de cette thèse ont été atteints de manière satisfaisante. Il s'agit d'étudier les revêtements antireflets à base silicium poreux dont le taux de porosité varie de 0 à 88% pour application dans une cellule solaire à homo-jonction NP au silicium. Pour cela, nous avons étudié cette cellule photovoltaïque. Nous nous sommes intéressés à déterminer l'effet de la vitesse de recombinaison superficielle, de l'épaisseur de la couche d'émetteur et du dopage de la base sur le rendement de collecte de cette cellule. Puis nous avons examiné les propriétés optoélectroniques du silicium poreux. Nous avons ainsi déterminé sa structure des bandes d'énergie, ainsi que ses caractéristiques optoélectroniques et élastiques en fonction du taux de sa porosité. Finalement, nous avons étudié les revêtements antireflets en monocouche et multicouche. Nous avons passé en revue l'effet de la porosité, du nombre de couches et de l'angle d'incidence. Les principaux résultats se résument comme suit :

### **a. Cellule solaire à homo-jonction au silicium**

- Le rendement de collecteur de notre cellule est beaucoup plus affecté par la vitesse de recombinaison superficielle pour les longueurs d'onde en deçà de  $\cong 0.5 \mu\text{m}$ . Au-delà de  $0.5 \mu\text{m}$ , l'effet de la vitesse de recombinaison superficielle sur le rendement de collecteur s'atténue à mesure que la longueur d'onde augmente. La diminution du rendement de collecteur peut être expliquée par le fait que les porteurs créés par les courtes longueurs d'onde se recombinent avant d'atteindre la jonction. Cette diminution est d'autant plus marquée que la vitesse de recombinaison superficielle est élevée ;
- Le rendement de collecteur diminue lorsque l'épaisseur de l'émetteur augmente. Ceci est dû au fait que les photos porteurs générés ont à parcourir une plus grande distance à mesure que l'épaisseur de l'émetteur augmente. Ceci fait que la probabilité de leur recombinaison avant d'atteindre la jonction augmente aussi, réduisant par là même le rendement de collecteur ;
- L'augmentation du dopage de la base reporte une partie de la région de déplétion dans la couche d'émetteur ce qui réduirait artificiellement cette couche. Cela est souhaitable pour les photons de grande énergie mais la collecte des photons de faible énergie correspondant s'en trouve affectée.

**b. Silicium poreux**

- Le gap d'énergie augmente linéairement de 1.11 à 2.12 eV, lorsque la porosité croit de 0 à 88%. Ceci peut être relié à l'arrangement des atomes, au comportement mécanique et au confinement quantique des porteurs dans les micro/nanocristallites ;
- Pour une porosité nulle, notre gap d'énergie est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 1.11 eV ;
- On note une décroissance monotone et quasi-linéaire de l'indice de réfraction. Plus le taux de porosité augmente, plus l'indice de réfraction tend à se décaler vers le bleu-vert ;
- Pour du silicium non poreux notre valeur calculée de l'indice de réfraction est en bon accord avec la valeur expérimentale ;
- Le constant diélectrique de haute fréquence diminue non linéairement lorsque le taux de porosité augmente de 0 à 88% ;
- Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  diminuent à mesure que le taux de porosité du silicium poreux augmente. Il en est de même pour les modules de compression  $B$ , d'Young  $Y$  et de cisaillement  $G$ .

**c. Revêtements antireflets :**

- La valeur de porosité optimale s'est avérée être de 60 % pour la couche antireflet unique et de 65/55 % pour l'empilement ;
- L'empilement optimal est constitué de 6 périodes de porosité 65/55 % ;
- L'augmentation de l'angle d'incidence détériore la réflectivité du revêtement antireflet ;
- L'effet de l'angle d'incidence est moins important pour la couche antireflet unique que pour l'empilement ;
- Le silicium poreux peut être utilisé efficacement comme revêtement antireflet et peut conduire à des améliorations de l'efficacité de conversion des cellules solaires photovoltaïques.

## ملخص

الغرض من هذا العمل هو دراسة الخلايا الشمسية ولقد تطرقنا الي عدة محاور في هذا الصدد، بداية بدراسة ومقارنة الخلايا الشمسية المتجانسة من السيليكون NP و PN وتحديد أي من بنيتي ذات الأداء الأفضل. حيث درسنا ، لكنتا الخليتين ، تأثير سرعة إعادة التركيب السطحي ، وسمك الباعث وتطعيم القاعدة على كفاءة التجميع الخارجي ، وهي مميزات أساسية تحدد قيمة الخلية الشمسية. و قمنا أيضاً بمقارنة سلوك كل خلية وفقاً للمعايير التي تمت دراستها حيث قمنا بدراسة مساهمة كل منطقة من مناطق الباعث والقاعدة والاستنفاد في كفاءة التجميع الإجمالية لكل من هياكل NP و PN. لقد وجدنا أن الخلية الشمسية NP لديها أفضل أداء وقد حددنا خصائصها المثلى. لدينا في هذا العمل دراسة نظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية للسيليكون المسامي مثل فجوة الطاقة ، معامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي. وفي الاخير يقدم هذا العمل أيضاً دراسة عددية لانعكاسية طبقة واحدة مضادة للانعكاس (SARL) ومجموعة من طبقات السيليكون المسامية المضادة للانعكاس. تتكون المكس من عدد من الفترات ، وتحتوي كل فترة على طبقتين من المسامية المختلفة. تم إجراء عمليات المحاكاة باستخدام الإطار المعروف لنظرية الوسط الطبقي (SMT) وتم التحقق من تأثير المسامية . تم تحديد القيمة المثلى عند 60٪ لشركة LLC و 55/65٪ للمكس المكون من 12 فترة و 6 طبقات. وجدنا أن زاوية السقوط لها تأثير أكبر على انعكاس المكس أكثر من انعكاس SARL تظهر نتائج هذا العمل أنه يمكن استخدام السيليكون المسامي كطلاء فعال مضاد للانعكاس لخلايا السيليكون الشمسية.

**الكلمات المفتاحية :** الخلايا الشمسية والسيليكون. سيليكون مسامي ، الانعكاسية

## Résumé

Le présent travail a pour objet d'étudier la cellule solaire à homojonction NP. Premièrement nous avons étudié l'effet de la vitesse de recombinaison en surface, de l'épaisseur de l'émetteur et du dopage de la base sur le rendement de conversion. Et puis nous avons présenté étude théorique des propriétés structure et optoélectroniques du silicium poreux comme le gap d'énergie, l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Dans cette étude présente aussi une étude numérique de la réflectivité d'une couche antireflet unique (SARL) et d'un empilement de couches antireflet en silicium poreux. L'empilement est constitué d'un certain nombre de périodes, et chaque période contient deux couches de porosité différente. Les simulations ont été menées à l'aide du cadre bien connu de la théorie du milieu stratifié (SMT) et l'effet de la porosité a été étudié. La valeur optimale a été déterminée à 60% pour la SARL et 65/55% pour la pile de 12 périodes et 6 couches. L'angle d'incidence s'est avéré avoir plus d'influence sur la réflexion de la pile que sur la réflexion SARL. Les résultats de cette enquête montrent que le silicium poreux peut être utilisé comme revêtement antireflet efficace pour les cellules solaires au silicium.

**Mots clés :** Cellule solaire, silicium ; silicium poreux, réflectivité

## ABSTRACT

The present work aims to study the NP homojunction solar cell. First, we studied the effect of surface recombination rate, emitter thickness and base doping on the conversion efficiency. Then, we presented theoretical study of the structure and optoelectronic properties of porous silicon such as the energy gap, the refractive index and the dielectric constant. This study presents a numerical investigation of the reflectivity of a Single Anti- Reflective Layer (SARL) and a stack of antireflective layers made of porous silicon. The stack consists of a certain number of periods, and each period contains two layers with different porosity. The simulations were conducted using the well-known Stratified Medium Theory (SMT) framework and the effect of porosity was studied. The optimal value was determined at 60% for the SARL and 65/55% for the stack of 12 periods and 6 layers. The angle of incidence was found to have more influence on the stack reflection than on the SARL reflection. The results of this investigation show that porous silicon can be used as an effective anti-reflective coating for silicon solar cells.

**Key words:** Solar cell, silicon; porous silicon, reflectivity