UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Année : 2018

N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : ENERGIE SOLAIRE, MATERIAUX ET SYSTEMES (SOLMATS)

Présentée par : AWA DIEYE KANE

Titre : Optimisation des propriétés optiques de revêtements antireflets sur des cellules solaires au silicium monocristallin pour des applications photovoltaïques

Soutenue le 28 Janvier 2019 devant le jury composé de :

Président	Cheikh	SENE	Professeur Titulaire	FST / UCAD
D	Babacar	MBOW	Professeur Titulaire	FST / UCAD
Rapporteurs	Boko	AKA	Professeur Titulaire	UNA/ Côte d'Ivoire
Fyaminatours	Moustapha	DIENG	Professeur Titulaire	FST / UCAD
Examinateurs	Oumar Absatou	NIASSE	Maitre de Conf.	FST / UCAD
Directeur de recherches	Bassirou	BA	Professeur Titulaire	FST / UCAD

DEDICACES

Nous ne pourrions terminer ce travail sans adresser nos sincères remerciements et notre reconnaissance à tous ceux qui, de par le concours de leurs efforts ont participé à notre réussite.

Ces remerciements sont particulièrement destinés à nos très chers parents qui nous ont soutenu et entouré de leur amour tout au long de notre parcours et qui n'ont jamais lésiné sur les moyens pour nous permettre de réussir, c'est ainsi que ce travail leur est dédié :

Nous dédierons notre travail à :

Feu mon père, EL HADJI MBAYE DIEYE

Ma Chère et brave mère COMBAYE SOGUE à qui je dois tout, toi et papa vous êtes des modèles familiaux et les plus beaux des parents malgré les épreuves que nous avons connues ensemble, tu es restée forte et réconfortante.

A mon très cher mari ABOU KANE qui m'a aidé et soutenu du début à la fin et a toute ma belle-famille de leurs disponibilités et leur soutient et surtout par rapport à mes enfants

Mention spéciale a rokhaya sogue et a maguette sogue d'avoir été des deuxièmes mères pour mes enfants

A mes enfants: Fatima, Khadjia et Mouhamadou Lamine Kane

Mes chèr(es) frères et sœurs : Fatou, Ibrahima, Rokhaya, Ndiogou, Naty, Ndeye Sata, Binta, Khady, Thiane, Colle, Ndeye Fatma, Coumba, Ndiawar, Adja.

Mes belles sœurs et cousine : Thiané Diop et Rokhaya Sogue

Mes Tantes : Naty Ndiaye Dieye et Awa Ka

A la Famille maternelle de Dielmbame et paternelle de Hydrobase et Gandiol

A cette liste aussi nous ne manquerons d'y ajouter mes chères et sympathiques neveux et nièces : Ndeye Cor et Makhtar Boye, Mouhamed, Baye Mbaye, Mame Sofy et Anta Dieye, Arame, Abdou, Papa, Mame Iba Diouf, Mouhamed, Babacar Sanou, Ndeye Fatma, Ndatta, Babacar, Aicha Massar Sarr...... qui ont développé en moi le sens de la famille !

A mon amie d'enfance : Maimouna Thiam et toute sa famille

A mes cousins et cousines Aida Ndiaye, Maguette Dieye, Khady Dieye, Ousseynou Dieye, Assane Dieye, Seynabou Dieye, mayoro dieye

A ma aimable famille d'accueille à Dakar : mon oncle Badara Sene ma tante Aissatou Beye et mes cousines Awa, Mamy khady, Aminata et Ndeye Yacine Sene

A mon ami DOCTEUR NACIRE MBENGUE qui m'a aidé depuis le début de ce travail.

A tous les Docteurs et Doctorants de la faculté des Sciences et Techniques du Département de Physique.

A mes promotionnaires et camardes : Aissatou Faye, Dr Moulaye Diagne, Ibrahima K. Diarra, Moustapha TALL, Daouda Sangharé, Sokhna Ben Thiam, Fatou Dia, Mme Hawa Ndiath, Khemesse Kital, Dr Faye, Samsdine Sow, Alassane Diaw, Dr Ibrahima Wade, Dr

Demba Diallo, Ousmane NGOM, Dr Diatta, Moustapha Thiam, Modou Pilor, Fofana, avec qui nous avons partagé des moments difficiles et des moments de bonheur.

A tous les enseignants du département de Physique de la FST

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté de faire ce présent travail. Durant les années de préparation de cette thèse, j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici, car leur aide m'a été précieuse.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences et Technique de Dakar, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Je tiens à remercier sincèrement le **Professeur Bassirou BA** qui, en tant que Directeur de recherches, s'est sont toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur Cheikh SENE, Directeur de l'Ecole Doctorale PCSTUI de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar d'avoir accepté la présidence de ce jury, je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur **Babacar MBOW**, Monsieur **Bassirou LO**, Professeurs Titulaires au Département de Physique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar d'avoir bien voulu évaluer mon travail, et pour leurs remarques pertinentes au cours de mes années académiques comme leurs étudiants et qui m'ont aidé tout au long de mon cursus universitaire.

Je tiens à remercier chaleureusement **Professeur AKA Boko** de l'Université Nangui ABROGOUA de Côte d'Ivoire, qui malgré ses multiples charges en tant que Directeur de l'Institut de Recherches sur les Energies Renouvelables (IREN) de Côte d'Ivoire, a bien voulu juger ce travail en tant que rapporteur et membre du jury de soutenance.

Je remercie le Professeur **Moustapha DIENG**, qui a accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur. J'ai toujours en lui, les qualités d'un enseignant et d'un chercheur tout au long des années que nous avons passés à la faculté des Sciences comme étudiante et doctorante.

Mes remerciements vont aussi à **Oumar Absatou NIASSE**, Maître de Conférences Titulaire qui a été co-directeur pour ce travail. Son aide, ses conseils ont été très précieux pour la finalisation de travail de recherches

A toutes celles et ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail, et qui m'ont apporté leurs soutien, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus vifs.

Enfin tous mes remerciements, ma reconnaissance et ma gratitude vont à mes très chers parents (maman, frères et sœurs) et à mon cher mari pour leurs soutiens indéfectibles.

Nomenclature

e (nm)	Epaisseur de la couche antireflet
Θ	Angles
Δφ	Différence de phase
δ (m)	Différence de marche
Ν	Indice de réfraction
$c, v (m.s^{-1})$	Vitesse de la lumière respectivement dans le vide et dans le matériau
R	Coefficient de réflexion en amplitude
Т	Coefficient de transmission en intensité
R	Coefficient de réflexion en intensité
RQE	Rendement quantique externe
$E_0 (V.m^{-1})$	Champ électrique de l'onde incidente
Er	Champ électrique de l'onde réfléchie
λ (um)	Longueur d'onde de la lumière incidente
G	Taux de génération
α (cm ⁻¹)	Coefficient d'absorption du matériau
F	Flux de photons incidents
a (coulomb)	Charge de l'électron
X (cm)	Profondeur de nénétration dans la cellule
$X_{\rm cm}$	Énaisseur de l'émetteur
W (cm)	Épaisseur de la zone de charge d'espace
Hh (cm)	Épaisseur de la base
H (cm)	Épaisseur de la cellule
$\Lambda (cm^2)$	Surface éclairée de la cellule
D D $(cm^2 s^{-1})$	Respectivement coefficient de diffusion des électrons dans la base et
D_n, D_p (CIII .5)	des trous dans l'émetteur
7 (c)	Respectivement durée de vie des électrons dans la base et des trous
$t_n(s)$	dans l'émetteur
I_{m} I_{m} (cm)	Respectivement longueur de diffusion des électrons dans la base et
En, Ep (em)	de trous dans l'émetteur
$S_n, S_n(cm,s^{-1})$	Respectivement vitesse de recombinaison en surface arrière et en
Sh, Sp (enns)	surface avant
$n_{\rm n}$ (cm ⁻³)	Densité des électrons dans la base
$p_{\rm p}({\rm cm}^{-3})$	Densité des trous dans l'émetteur
$I_{nh}(A)$	Photocourant
$J_{\rm ph}$ (mA/cm ²)	Densité de photocourant
$J_n, J_n, J_{7CF} (mA/cm^2)$	Respectivement densité de photocourant dans la base, dans
	l'émetteur et dans la zone de charge d'espace
$R_{s}(\Omega)$	Réponse spectrale du silicium nu
$RS_{P}, RS_{E}, RS_{ZCE}(\Omega)$	Respectivement réponse spectrale dans la base, dans l'émetteur et
$\operatorname{Ro}_{\mathrm{B}}, \operatorname{Ro}_{\mathrm{E}}, \operatorname{Ro}_{\mathrm{ZCE}}(\operatorname{H})$	dans la zone de charge d'espace
PV	Cellule photovoltaïque
STC	Condition Standard
J	Traversée des empilements sur les surfaces antireflets
AM	Air Masse
CAR/AR	Couche Anti Reflet/Anti reflet

TABLES DES MATIERES

ΤΑΙ	BLES DE	S MATIERES	<i>v</i>
Inti	roductio	on générale	1
Cho	pitre I.		5
I.	GENE	RALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ET LEURS APPLICATIO	NS5
I	.1 Intr	oduction	6
I	.2 Ler	ayonnement solaire	6
	1.2.1	L'Air masse	6
	1.2.2	Remarque sur la norme STC	9
I	.3 Len	natériau silicium	10
	1.3.1	Les différents types de silicium	
	1.3.2	Les propriétés électriques et optiques du silicium	13
	1 Dhá	nomènes de transport dans la jonction PN	15
	1 4 1 1 1 C	Description d'une cellule solaire au silicium à ionction PN	
	1.4.2	Structure de bande de la jonction PN sous excitation électrique et optique	
	1.4.3	Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale	
	1.4.4	Caractéristique courant – tension de la cellule solaire	
	5 lef	onctionnement de la cellule solaire sous éclairement monochromatique	20
•	151	Densité des porteurs minoritaires excédentaires	20
	1.5.1	.1 Dans la base	
	1.5.1	.2 Dans l'émetteur	
	1.5.2	Photocourant délivré par la cellule solaire	23
	1.5.2	Photocourant dans l'émetteur	23
	1.5.2	Photocourant dans la base	23
	1.5.2	Photocourant dans la zone de charge d'espace	23
	1.5.3	Rendement quantique externe	24
	1.5.3	B.1 Contribution de l'émetteur	24
	1.5.3	3.2 Dans la base	25
	1.5.3	8.3 Rendement quantique externe dans la zone de charge d'espace	26
I	.6 Fact	teurs limitant le rendement de la cellule solaire	27
	I.6.1	Les pertes énergétiques	27
	1.6.2	Les pertes optiques	
	1.6.3	Recombinaisons des porteurs photogénérés	28
	1.6.3	Les recombinaisons de surface	28
	1.6.3	Les recombinaisons en volume (Scholey-Reed-Hall)	29
	1.6.4	Les pertes liées à la cellule et au procédé de fabrication	29
I	.7 Pro	cédé de fabrication de la cellule solaire	29
	I.7.1	Préparation de la surface et texturisation	
	1.7.2	Formation de la jonction	
	1.7.3	Passivation de la surface et des joints de grains	31
	Mét	allisation et dépôt de la grille collectrice et du contact arrière	31

1.7.4	4	
Conclus	ion	
Chanitre	e II	33
	UCHES ANTIREFLETS ET PROPRIETES OPTIQUE	ES SUR LES CELLULES
ΡΗΟΙΟ	VOLTAIQUES AU SILICIUM	
II.1	Introduction	
II.2	Définitions de quelques propriétés optiques de	s matériaux :
11.2.	.1 L'absorption	35
11.2.	.2 La transmission	
11.2.	.3 La réflexion	
II.3	Etude théorique de la réflexion	
11.3.	.1 Condition de phase	
11.3.	.2 Conditions d'amplitude	
11.3.	.3 Facteurs influencant la réflexion	
I	II.3.3.1 Indice de réfraction	
1	II.3.3.2 Surface du substrat	
I	II.3.3.3 Angle d'incidence	
11.4	Théorie de la couche antireflet (CAR)	
11.4.	.1 Intérêt de la couche antireflet	40
11.4.	.2 Choix de l'indice de réfraction	41
11.5	Techniques de dénôt des couches antireflet	42
	1 Evanoration sous vide	42
11.5.	2 Pulvérisation cathodique	44
11.5.	 Dépôt chimique en phase vapeur «CVD» 	44
11.5	4 Dépôt des couches antireflet par atomisation (spr.	av) 44
11.5.	.5 Spin-on	
11.5.	.6 Sérigraphie	45
11.6	Les matériaux utilisés comme couches antirefle	ats 45
	1 Le fluorure de magnésium (MgE ₂)	46
11.0.	2 L'oxyde d'hafnium (IV) : HfO ₂	46
11.6	3 Le nitrure de silicium · Si _a N ₄	47
11.6.	.4 Nitrure de silicium hydrogéné : SiN ₂ :H	
11.6.	.5 Le dioxyde de silicium (SiO ₂)	47
II.6.	.6 L'oxynitrure de silicium (SiO _x N _y)	
11.7	Etude théorique sur les multicouches antireflet	-s
	.1 Rappel sur les empilements interférentiels	48
11.7.	.2 Le dioptre entre deux couches	
	II.7.2.1 Déphasage des ondes	
1	II.7.2.2 Amplitudes des faisceaux à la traversée d'ur	n dioptre50
I	II.7.2.3 Étude des amplitudes des rayonnements à la	a traversée d'une couche51
11.7.	.3 Progression des amplitudes du champ dans l'emp	ilement51
II.8	Texturisation	
11.9	Conclusion	55
CHAPIII	KE	

<i>III</i>		57
ETUDE EI PHOTOV	N SIMULATION DES MULTICOUCHES ANTIREFLETS POUR LES CELLULES OLTAÏQUES AU SILICIUM	57
III.1	Etude sur les différentes réflectivités des matériaux antireflets	58
III.2	Réflexion d'un simple revêtement des matériaux antireflets sur le silicium	60
111.2.1	L Influence de l'indice de réfraction de la couche antireflet	60
111.2.2	2 Impact de l'épaisseur de la couche antireflet sur la réflectivité des matériaux antireflets	.62
111.2.3	3 Impact de la texturisation des simples couches	64
III.3	Etude sur les revêtements à multiple couches antireflets	68
III.3.1	Recherche de la meilleure configuration pour les doubles couches	68
III.3.2	2 Coefficient de réflexion d'une double couche antireflet (SiO _x /HFO ₂) sur le silicium	68
III.3.3	Coefficient de réflexion d'une double couche antireflet SiO_xN_y/Si_3N_4 :H sur le silicium	69
III.3.4	Coefficient de réflexion de la double couche antireflet (MgF ₂ /SiN _x :H) sur le silicium	70
III.3.5	5 Coefficient de réflexion de la double couche antireflet (SiO _x /SiN _x :H) sur le silicium	71
III.3. 6	5 Coefficient de réflexion des doubles couches antireflets (SiO _x N _y /SiN _x : H) et sur le silicium	72
III.3.7	7 Coefficient de réflexion d'une double couche antireflet (HFO ₂ /SiN _x :H) sur le silicium	74
III.3.8	3 Variation de l'indice de réfraction de l'une des couches antireflets	75
III.3.9	Etude de la réflectivité d'une triple couche antireflet	76
111.4	Etude de la réponse spectrale d'une cellule solaire au silicium à divers revêtements	
antiref	lets	77
111.4.2	I Influence de l'indice des matériaux antireflets	.77
111.4.2	2 Influence de l'épaisseur de la CAR sur la réponse spectrale	79
111.4.3	Variation de l'indice de réfraction d'une des couches AR pour un revêtement à double couche.	80
111.4.4	Conclusion	81
CONCLUS	SION GENERALE	83

LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 : (a) Puissance cumulée installée dans le monde (connecté ou non au réseau : 1992 -
2005) [4]
Figure I.1 : Le soleil (document SOHO-EIT/ ESA-NASA) [7]7
Figure I.2 : Définition de l'Air Mass : $m = 1/sin(h)$ [10]
Figure I.3 : Phénomènes typiques d'absorption et de diffusion du rayonnement solaire à
travers l'atmosphère et (b) spectres AM0 et AM1.5 [15]
Figure I.4 : Répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque
Figure I.5 : Divers types de silicium 11
Figure I.6 : Structure de bandes E(k) du silicium
Figure I.7 : Evolution du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de
pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [24] 14
Figure I.8 : Photopile sous éclairement monochromatique
Figure I.9 : Structure (image gauche) et diagramme
Figure I.10 : Circuit électrique d'une jonction PN idéale sous illumination (a) connecté à une
résistance de charge et son circuit équivalent (b)17
Figure I.11 : (a) Caractéristique I(V) d'une cellule photovoltaïque ;
Figure I.12 : Rendement quantique externe de l'émetteur
Figure I.13 : Rendement quantique interne de la base
Figure I.14: Rendement quantique externe de la zone
Figure I.15 : Rendement quantique externe de la cellule solaire
Figure II.1: Les trois événements optiques d'un rayon lumineux [64]
Figure II.2 : Description schématique de la propagation d'un rayon incident et de la réflexion
d'un rayon lumineux
Figure II.3:Rayonnements incidents, réfléchis et transmis entre trois milieux d'indices de
réfractions
Figure II.4 : Coefficient de réflexion et de transmission du silicium (n= 3,783 ; λ =700 nm) en
fonction de la longueur d'onde
Figure II.5 : Revêtement d'une couche antireflet sur le silicium
Figure II.6 : Indice de réfraction du silicium en fonction de la longueur d'onde
Figure II.7 : Indice de réfractions des différents matériaux antireflets utilisés en fonction de la
longueur d'onde
Figure II.8 : Cellule solaire au Silicium monocristallin
Figure II.9 : Cellule solaire au silicium multicristallin
Figure II.10 : Empilement de couches antireflets
Figure II.11 : Les ondes réfléchies et transmises par un dioptre
Figure II.12 : Amplitudes des faisceaux à la traversé d'un dioptre
Figure II.13 : Progression des amplitudes E _i des ondes dans
Figure II.14 : Représentation schématique de la configuration générale
Figure II.15 : Réflexion sur une surface texturisée
Figure II.16 : Structure de la texturisation du silicium sous forme pyramidale
Figure II.17 : Surface plane et texturisée
Figure III.1 : Réflexion de structures à simples révetements antrireflets sur le silicium
(longueur d'onde référence 700 nm)
Figure III.2 : Impact de l'épaisseur sur la réflectivité du silicium revêtu d'une couche de HfO ₂

Figure III.3 : Impact de l'épaisseur sur la réflectivité du silicium revêtue d'une couche de SiO _x
Figure III.4 : Surface texturisée d'une cellule au silicium [70]
Figure III.5 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée
Figure III.6 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée
Figure III.7 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée
Figure III.8 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée
Figure III.9 : Réflectivité des structures DCAR SiO _x /HFO ₂ /Si et HFO ₂ /SiO _x /Si
Figure III.10 : Réflectivité des structures DCAR SiO _x N _y /Si ₃ N ₄ /Si et Si ₃ N ₄ /SiO _x N _y /Si
Figure III.11 : Réflectivité des structures MgF ₂ /SiN _x :H/Si et SiN _x :H/MgF ₂ /Si70
Figure III.12 : Réflectivité des structures MgF ₂ /SiN _x :H /Si et SiN _x :H/MgF ₂ /Si
Figure III.13 : Coefficient de réflexion de la DCAR1 SiO_x/SiN_x :H (n = 2)/Si et de la DCAR2
SiO_x/SiN_x :H (n = 2)/Si
Figure III.14 : Coefficient de réflexion du DCAR1 SiN_x :H (n = 2)/SiO _x / et de la DCAR2
SiN_x :H(n = 3)/SiO _x /Si72
Figure III.15 : Coefficient de réflexion du DCAR SiO_xN_y/SiN_x : $H(n = 2)/Si$ (a) et du DCAR
$SiO_xN_y/SiN_x : H(n = 2)/Si(b)$
Figure III.16 : Coefficient de réflexion du DCAR1 SiO_xN_y/SiN_x :H(n=2)/Si (bleu) et du
DCAR2 SiO _x N _y /SiN _x :H(n=3)/Si (rose)
Figure III.17 : Coefficient de réflexion du DCAR HFO_2/SiN_x : $H(n=2)/Si$ et du DCAR
$HFO_2/SiN_x : H(n=3)/Si74$
Figure III.18 : Coefficient de réflexion de la DCAR HFO_2/SiN_x : $H(n = 2)/Si$ et la DCAR
$HFO_2/SiN_x : H(n = 3)/Si$
Figure III.19 : Variation de l'indice de réfraction de l'une couche antireflet en fonction de la
longueur d'onde
Figure III.20 : Une structure a triple couche (SiOx ; SiOxNy ; SiNx:H) sur le silicium
Figure III.21 : Réflexion de la surface du silicium revêtue d'une multicouche antireflet //
Figure III.22 : Réponse spectrale de cellule solaire au silicium avec différents revêtements
antireflets. $/8$
Figure III.23 : Rendement quantique du SiO ₂ /Si et HfO ₂ /Si en fonction de la longueur d'onde
suivant differentes epaisseurs
Figure III.24 : Rendement quantique du SiO ₂ /Si et HiO ₂ /Si en fonction de la longueur d'onde miseure d'éférence (miseure) 70
Eigune III 25: Dénomes encotrols de la variation de l'indice de réfraction du ciliaire en
figure III.25: Reponse spectrale de la variation de l'indice de refraction du sinclum en
Figure III 26 : Influence de la longueur diffusion (I p) des porteurs sur la rénonce spectrale
cellule solaire en fonction de la longueur d'onde (multiplié par deux) croissant
Figure III 27 : Influence de la longueur diffusion (I n) des porteurs sur la rénonse spectrale
cellule solaire en fonction de la longueur d'onde (divisé par deux) décroissant
venure solarie en fonenon de la fongueur à onde (urvise par deux) decroissant

Listes des Tables

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La production d'énergie est une problématique centrale de nos sociétés, avec des retombées à tous les niveaux (économique, géopolitique, environnemental, social...). L'énergie est en effet consommée, sous ses différentes formes, par tous les secteurs d'activité [1].

A l'échelle mondiale, la production d'énergie repose à plus de 85% sur les énergies fossiles et fissiles [2]. Cependant, ces ressources sont limitées et pourront difficilement satisfaire les besoins mondiaux grandissants des prochaines décennies. En particulier, la raréfaction du pétrole, et donc l'augmentation de son prix, pousse les états à chercher de nouvelles voies de production et de consommation d'énergie afin de réduire leur dépendance vis-à-vis de ce combustible. D'autre part, les émissions des gaz à effet de serre qui découlent de l'utilisation massive des énergies fossiles nous confrontent au phénomène de réchauffement climatique, la problématique la plus importante jamais rencontrée par l'humanité. Il y a désormais un consensus autour de la nécessité de diviser par deux nos émissions actuelles au niveau planétaire d'ici à 2050 et donc de les diviser par un facteur 3 à 5 dans les pays développés. Parmi les différents secteurs d'activité, la production d'électricité tient la place la plus importante dans les émissions de CO_2 (1/3 des émissions mondiales). Elle repose en effet aux 2/3 sur les énergies fossiles et il apparaît donc urgent de mettre en place de nouvelles politiques à ce niveau.

Partant du constat qu'il y a une déperdition de la moitié de l'énergie consommée, la plupart des pays s'accordent à faire des efforts importants sur l'efficacité des modes de production et de consommation, couplés à une certaine sobriété au niveau des comportements. Sur la part restante, les énergies renouvelables doivent tenir une place de plus en plus importante car ce sont les seules qui permettent de répondre durablement à nos besoins en énergie sans épuiser les ressources de la planète. Dans plusieurs pays et de manière indépendante, différents groupes d'experts ont élaboré des propositions de politique énergétique pour les cinquante prochaines années, à partir des technologies actuelles disponibles et déjà éprouvées. Ces différentes études montrent qu'il est possible de diviser par quatre nos émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050 [2], sans pour autant réduire notre confort de vie. Le principe de base est qu'il n'existe pas de solution « miracle » mais une diversité de solutions. Pour les mettre en place, il est cependant nécessaire de réagir immédiatement avec des investissements importants.

Pour la production d'électricité, le secteur photovoltaïque a un potentiel très important et pourrait devenir l'une des principales sources d'énergie à long terme. En effet, l'énergie que nous envoie le soleil représente une source inépuisable, équivalente à plus de 5000 fois l'énergie consommée sur Terre. Par exemple, la surface de toitures exposée au sud en Europe permettrait de couvrir la totalité des besoins en électricité du continent. C'est bien sûr une image car l'approvisionnement continu en énergie se doit d'être multi-sources (hydraulique, éolien, biomasse, géothermie profonde, force marémotrice...). Néanmoins, le domaine photovoltaïque a de nombreux avantages : l'énergie solaire est relativement bien répartie à la surface du globe et la production d'électricité photovoltaïque coïncide avec les pics de consommation (journée). De plus, les systèmes exigent peu d'entretien, sont fiables, modulables, non polluants et silencieux. Enfin, le retour sur investissement « énergétique » est relativement court : il faut en moyenne 3 à 4 ans pour rembourser l'énergie consommée par la fabrication des panneaux (pour une durée de vie de 25 à 50 ans) [3].

Au niveau mondial, ce secteur connaît une progression très importante avec une croissance annuelle de plus de 40% : plus de 1 GW de panneaux photovoltaïques ont été installés en 2005 [4]. En conjugaison avec l'augmentation du prix des énergies fossiles, ce développement conduit à une compétitivité accrue de l'électricité solaire, si les prix baissent d'environ 5% par an. Le principal inconvénient de l'énergie photovoltaïque reste donc le coût de production. La recherche doit intervenir à ce niveau de manière à développer des procédés de fabrication moins onéreux tout en garantissant des rendements de conversion stables, voire meilleurs.



Figure 0.1 : (a) Puissance cumulée installée dans le monde (connecté ou non au réseau : 1992 - 2005) [4]. (b) Production mondiale de cellules par technologie (2001-2005) [5].

L'industrie photovoltaïque repose essentiellement sur l'utilisation du silicium comme matériau de base (~ 98% - Figure I.3. b) [5]. Ce semi-conducteur présente en effet différents avantages : il est abondant à la surface du globe, il n'est pas toxique et sa technologie est bien maîtrisée grâce au développement de la microélectronique. Ce matériau est utilisé sous différentes formes : monocristallin, multi cristallin, amorphe, ruban, microcristallin. Le silicium multicristallin est de moins bonne qualité que sa variante monocristalline mais permet d'atteindre des rendements de conversion relativement élevés pour des coûts de fabrication largement moindre. Ainsi, ce type de silicium occupe actuellement la part la plus importante de la production (52,3%).

Dans la fabrication des cellules photovoltaïques à base de silicium, le dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium hydrogéné SiN_x : H est une étape très importante. En effet, ce matériau fait office de couche antireflet (CAR), qui permet de réduire considérablement les pertes optiques. De plus, sa composition chimique et en particulier sa grande teneur en hydrogène, lui confèrent des propriétés remarquables pour neutraliser (passiver) les défauts situés à la surface et dans le volume du silicium, notamment pour un substrat multi cristallin. Grâce à cette seule étape, il résulte ainsi une nette amélioration du rendement de conversion des cellules photovoltaïques. Néanmoins, l'origine de ces propriétés intéressantes n'est pas complètement cernée et est sujet à discussion. Ce travail de thèse s'attache à apporter une contribution à la compréhension de ce matériau.

Dans le domaine du photovoltaïque, le nitrure de silicium est couramment élaboré par dépôt chimique en phase vapeur. Après avoir déterminé les paramètres optimaux de dépôt, nous avons étudié les propriétés optiques et structurales des couches de SiN_x : H obtenues. L'objectif est de mieux appréhender et donc de mieux exploiter ces paramètres. L'empilement des couches antireflets se fait par un choix judicieux de matériaux compatibles et superposables afin d'obtenir une structure performante.

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

Le chapitre I aborde le fonctionnement de la cellule photovoltaïque à base de silicium. Le principe de la conversion photovoltaïque y est rappelé, ainsi que les différents facteurs influençant le rendement de conversion. Les technologies utilisées pour réduire les pertes y sont reportées avec une attention particulière sur la contribution du nitrure de silicium hydrogéné.

Le chapitre II présente, les principes théoriques fondamentaux de la réflexion et les propriétés optiques des couches antireflets exploitées pour réduire la réflectivité.

Le procédé de revêtement des modules photovoltaïques qui est également une étape indispensable dans la fabrication des modules photovoltaïques est aussi présenté. Ensuite, les principales techniques de caractérisation utilisées sont décrites, les propriétés optiques et le choix des matériaux à superposer comme le SiO_x , TiO_2 et le SiO_xN_y

Dans le chapitre III, l'impact de l'épaisseur sur la réflectivité des matériaux antireflets est examiné par des études en simulation. La variation de l'indice de réfraction des multicouches antireflets en fonction de longueur d'onde est étudiée et enfin la réponse spectrale des matériaux est calculée selon la variation d'un certain nombre de paramètres dont la longueur de diffusion.

Chapitre I

I. GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ET LEURS APPLICATIONS.

I.1 Introduction

Ce chapitre présente des notions de base sur la source d'énergie exploitée dans le domaine photovoltaïque : le rayonnement solaire. Il décrit aussi fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de silicium, leurs caractéristiques principales et les pertes physiques et technologiques limitant leur rendement.

Les technologies mises en-œuvre pour améliorer les performances des cellules solaires, sont présentées en se focalisant sur les apports du nitrure de silicium hydrogéné SiN_x :H et les étapes standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multi cristallin.

L'effet photovoltaïque fut observé pour la première fois par Becquerel en 1839. Il se traduit par l'apparition d'une tension électrique entre deux électrodes appliquées sur certains matériaux soumis à un éclairement. Une cellule photovoltaïque peut être définie comme un dispositif qui génère des paires électrons – trous par absorption d'énergie lumineuse. Ce dispositif autorise le transport en son sein (généralement par diffusion) des charges photogénérées jusqu'à une région où existe une barrière de potentiel. Dans cette région, les charges positives et négatives sont séparées par l'action du champ électrique interne. Enfin, le dispositif présente une structure de collecte des charges une fois séparées, pour les conduire à un circuit externe.

La première cellule solaire à base de silicium fut développée dans les laboratoires Bell en 1954 [6]. Le rendement était de 6% mais fut rapidement augmenté à 10%. Durant de longues années, la principale application des cellules solaires resta le domaine spatial. Leur intérêt pour une utilisation terrestre rebondit dans les années 1970, période du choc pétrolier. Aujourd'hui, le développement de l'industrie des semi-conducteurs et ses très nombreuses avancées (tant en termes de qualité du matériau que de développement des équipements) a favorisé la très large expansion des cellules solaires.

I.2 Le rayonnement solaire

I.2.1 L'Air masse

L'énergie naturelle par excellence, le Soleil, cet astre incandescent dont la température de surface est voisine de 5 500 °C, nous dispense de la chaleur et de la lumière. Il est le centre de notre système planétaire, sa place est si grande dans l'activité terrestre sous toutes ses formes qu'il fut bien souvent pris comme un objet d'adoration. Il est la source indirecte des

Chapitre I : Généralités sur les Cellules Photovoltaiques et leurs Applications.

énergies usuelles de notre temps (sous forme chimique et biochimique en particulier), ce n'est qu'au XVIIe siècle que l'on songea à utiliser directement le Soleil à des fins techniques : Lavoisier a, l'un des premiers, employé une lentille convergente de 1,30 m de diamètre pour obtenir la fusion d'un morceau de fer placé à son foyer.

Ce n'est qu'en 1954 que les premières piles solaires produisant de l'électricité firent leur apparition, grâce aux travaux de Bell Laboratories (États-Unis)



Figure I.1 : Le soleil (document SOHO-EIT/ ESA-NASA) [7].

La distance de la Terre au Soleil est d'environ 150 millions de kilomètres et la vitesse de la lumière est de 300 000 km/s : les rayons du soleil mettent donc environ 8 min pour nous parvenir. La constante solaire est la densité d'énergie solaire qui atteint la frontière externe de l'atmosphère faisant face au Soleil. Sa valeur est communément prise égale à 1 360 W et elle varie peu dans l'année à cause des légères variations de la distance Terre – Soleil).

Pour quantifier le rayonnement solaire, on utilise le watt par m^2 (W/m²), c'est un flux, une puissance par unité de surface [8].

Lors de la traversée de l'atmosphère, ce rayonnement de 1 360 W/m² subit des déperditions, du fait de son absorption partielle par les gaz atmosphériques et la vapeur d'eau. Ainsi, le flux reçu sur la Terre est inférieur au flux « initial » et dépend de l'angle d'incidence, et donc de l'épaisseur d'atmosphère traversée.



Figure I.2 : Définition de l'Air Mass : m = 1/sin(h) [9].

En effet, si l'on fait face au Soleil, il est à une certaine hauteur, qu'on appelle hauteur apparente. C'est l'angle h entre le plan horizontal situé sous nos pieds et une droite pointée vers le Soleil. Sur la **figure I.2**, cet angle h détermine la distance parcourue par le soleil à travers l'atmosphère.

On appelle *m* (masse atmosphérique), ou *Air Mass*, cette distance calculée en multiples de la distance parcourue si le soleil était à la verticale du lieu. Sur la figure, m = 1 si le Soleil entre dans l'atmosphère au point A et m = 2 s'il y entre en M, donc : m = 1/sin(h)

Quant aux conditions normalisées de test des panneaux solaires, elles sont caractérisées par un rayonnement instantané de 1 000 W/m² [10], un spectre solaire AM 1,5 et 25 °C [11] de température ambiante. Ces conditions sont appelées STC (Standard Test Conditions). La **figure I.3** montre ce spectre AM 1,5 normalisé : les « trous » que l'on observe correspondent aux absorptions par les gaz de l'atmosphère [12]. Cela correspond à un ensoleillement assez fort, soleil au Zénith (au plus haut de sa course), ciel parfaitement dégagé.

Elle montre l'influence de cette couverture nuageuse sur le rayonnement reçu sur la Terre. Notons au passage la différence entre le rayonnement direct, les rayons du soleil qui nous parviennent en ligne droite, et le rayonnement diffus, les rayons qui subissent de multiples réflexions et nous parviennent alors de toutes les directions à travers les nuages [13].

Le rayonnement solaire est entièrement diffus lorsqu'on ne peut plus voir où se trouve le soleil. Quant au rayonnement global, c'est la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus.



Figure I.3 : Phénomènes typiques d'absorption et de diffusion du rayonnement solaire à travers l'atmosphère et (b) spectres AM0 et AM1.5 [14].

Pour résumer, le soleil dispense typiquement à un instant *t* sur la terre (en rayonnement global) :

- 1 000 W/m^2 avec un soleil au zénith et un ciel parfaitement dégagé ;
- $100 500 \text{ W/m}^2$ sous un ciel nuageux ;
- moins de 50 W/m^2 sous un ciel vraiment couvert.

I.2.2 Remarque sur la norme STC

Ce graphe montre bien que cette norme impose des conditions de mesure des panneaux qui ne sont pas du tout réalistes, car l'ensoleillement est presque toujours inférieur à 1 000 W/m^2 , et l'imperfection de cette norme va plus loin puisque le panneau doit être mesuré également à 25 °C, ce qui est carrément incompatible avec l'ensoleillement élevé de 1 000 W/m^2 dans la réalité. Sous un tel ensoleillement, le panneau s'échauffe forcément, jusqu'à 40, 60 °C et parfois plus (selon la manière dont il est construit, et ventilé).

Malheureusement c'est bien à 1000 W/m^2 et 25 °C que sont comparées les technologies, ce qui déprécie celles qui sont performantes à éclairement moyen ou moins sensibles aux élévations de température. Le silicium en couche mince notamment, toujours mal considéré, est meilleur aux éclairements faibles et diffus et il baisse moins que le cristallin quand la température augmente.

Aujourd'hui, il est prouvé qu'en Europe en tout cas, et semble-t-il aussi sous climat très chaud, l'énergie totale annuelle produite par des panneaux au silicium amorphe est supérieure à celle des panneaux au silicium cristallin, pour une même puissance installée.

Tout simplement parce que l'ensoleillement est en moyenne bien inférieur à 1 000 W/m^2 et la température du panneau supérieure à 25 °C.

Lieu géographique, orientation, saison, heure de la journée, etc. jouent directement sur le rayonnement instantané. C'est ce qui déroute bien souvent les utilisateurs pour définir leurs systèmes solaires. L'énergie délivrée par un panneau solaire est hautement variable

L'éclairement instantané n'est d'ailleurs pas très utile, on se servira plutôt de valeurs globales intégrées sur une journée pour chiffrer l'énergie récupérable [15].

I.3 Le matériau silicium

Une cellule photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité, l'illumination de la structure génère un courant ainsi qu'une tension, fournissant ainsi une puissance électrique au circuit extérieur.

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 semi-conducteurs, et plus particulièrement le silicium, sont les plus utilisés, le plus souvent sous la force d'une homo-jonction PN [16].

I.3.1 Les différents types de silicium

Aujourd'hui, plus de 99 % des équipements photovoltaïques utilisent le silicium comme matériau de base. Ce dernier se présente sous différentes formes (Figure I-4), les plus répandues étant le silicium monocristallin, le silicium poly cristallin et le silicium amorphe.



Figure I.4 : Répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque[17].

La figure I-4 montre la répartition des divers matériaux utilisés dans le marché du photovoltaïque, où le silicium poly cristallin occupe la première place **[18]**. Nous allons à présent décrire ces différents types.



Silicium amorphe





Silicium Poly ou Multi cristallin

Figure I.5 : Divers types de silicium[19]

Silicium monocristallin

• Le silicium monocristallin est un matériau de très haute pureté, qui est obtenu par des procédés industriels tels que le tirage CZ (Czockralski) ou la purification par fusion de zone (FZ). Le produit fini se présente sous la forme de lingots qu'il faut ensuite découper en plaquettes de 300µm. Cette dernière étape entraîne d'ailleurs une perte importante de matériau (jusqu'à 50%). Ce type de matériau, qui présente d'excellentes qualités électroniques, permet la fabrication de cellules conventionnelles à haut rendement (~18% [20]) mais il est très coûteux. La part de marché du silicium monocristallin est donc de moins en moins importante (43.4% en 2008), puisque les modules produits ont certes un rendement plus élevé mais sont bien plus chers que ceux en silicium multicristallin.

• Le silicium multicristallin fabriqué principalement à partir de sources de matériau moins raffinées ou des rebuts de l'industrie micro-électronique, mais convient à l'industrie photovoltaïque. La majeure partie de ce matériau est produite par des procédés de solidification unidirectionnelle, tels que le Polix (Photowatt) ou le Baysix (Bayer). Il se présente également sous forme de lingots qu'il faut découper. Les rendements des cellules obtenues sont légèrement inférieurs (15% [21]). Cependant c'est le matériau qui conduit au coût le plus faible au Wc(watt- crête) , en comparaison avec d'autres procédés. Il occupe aujourd'hui 55,9% de part de marché et tend à progresser.

D'autres méthodes de production se développent, tel que le dépôt de silicium en ruban. Cette solution consiste à produire directement des plaques minces (< 200 μ m) de silicium multicristallin en utilisant un ruban de carbone qui passe dans un bain de silicium fondu [22]. Cependant cette technique n'a pas réussi à s'imposer, en raison notamment de la mauvaise qualité du silicium obtenu (purification moins poussée, cristallisation moins bonne, ainsi que l'uniformité et l'état de surface) et des vitesses de tirage trop faible (quelques cm/min). Cependant les meilleures cellules produites présentent des rendements de conversion moyenne d'environ 14 % [23].

• Le silicium amorphe : une autre forme de silicium est également utilisée pour la fabrication de cellules photovoltaïques : le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). L'avantage du silicium amorphe est qu'il est déposé à basse température (PECVD), ce qui permet l'utilisation de substrats à bas coûts (verre). De plus, grâce à sa pseudo-largeur de bande interdite de 1,7 eV, une absorption très importante est obtenue sur quelques microns. Avec des structures à jonctions multiples, des rendements stabilisés de 13% ont été réalisés dans des laboratoires tandis que les piles solaires industrielles approchent 8% [24]. Cependant, le principal problème des cellules en silicium amorphe est leur dégradation au cours du temps, dégradation consécutive à la libération de l'hydrogène.

Aujourd'hui, les piles solaires en silicium amorphe sont principalement employées pour des biens de consommation (montres, calculatrices...) mais sont peu utilisées dans le cadre des installations solaires (seulement 4,7% [25] du marché photovoltaïque).

La bande interdite du silicium (ou gap) est légèrement faible pour le fonctionnement optimal des cellules solaires car ne correspondant pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire. Comme son gap est indirect, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semi-conducteur à gap direct comme l'arséniure de gallium GaAs.

I.3.2 Les propriétés électriques et optiques du silicium

Le silicium massif domine le marché photovoltaïque actuel. Son abondance sur la terre, le fait qu'il soit non toxique et chimiquement stable dans le temps, sa prédominance sur l'industrie des semi-conducteurs et l'excellente connaissance physique qui en résulte, font que les autres matériaux peuvent difficilement rivaliser.

Cependant, sa bande interdite (ou gap) est légèrement trop faible pour le fonctionnement optimal des cellules solaires et du fait de son gap indirecte, son coefficient d'absorption est relativement faible. Lorsqu'un matériau semi-conducteur est illuminé, une partie du rayonnement est absorbée et entraîne la création de paires électron-trou : l'énergie d'un photon permet à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction.

Celui-ci laisse une pseudo charge positive dans la bande de valence : le trou. Cette transition est régie par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, et donc du vecteur d'onde dans le domaine optique, le vecteur d'onde d'un photon, soit $k = \frac{2 \pi}{\lambda}$ est de l'ordre de 10^6 m⁻¹. Cependant, le vecteur d'onde d'un électron varie de 0 à $k = \frac{2 \pi}{a}$, a étant le paramètre de maille du réseau cristallin : k est donc de l'ordre de 10^{10} m⁻¹. Le vecteur d'onde du photon est donc négligeable devant celui de l'électron, sauf autour de 0. Ainsi, l'interaction photon – électron entraîne une transition de l'électron sans changement de vecteur d'onde, c'est-à-dire qu'elle est verticale dans l'espace des vecteurs d'onde k.

Le silicium a un gap indirect E_g = 1,12 eV à 300 K, correspondant à une longueur d'onde λ_g = 1107 nm.



Figure I.6 : Structure de bandes E(k) du silicium[26].

Ainsi, une transition électronique entre les extrema des bandes de valence et de conduction est oblique comme le montre la figure I.6, modifiant ainsi le vecteur d'onde de l'électron. La transition électronique peut s'effectuer par le gap d'absorption ce qui correspond, pour chaque longueur d'onde, au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau. Pour le silicium, la majorité des photons incidents de longueur d'onde inférieure à 365 nm est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. Ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus importantes. Il faut alors qu'un (ou plusieurs) phonon (s) vienne(nt) assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction, réduisant ainsi la probabilité de transition.

La figure I.7 montre que le coefficient d'absorption du silicium diminue pour des longueurs d'onde croissantes. Pour les photons d'énergie inférieure au gap (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est plus absorbé. L'absorption est caractérisée par le taux de génération optique, noté G : il s'agit du taux de création de paires électron-trou (en cm⁻³.s⁻¹). Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type P et trous dans un matériau de type N) sont métastables et n'existeront, en moyenne, que pour un temps égal à la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Cette grandeur définit la durée de vie moyenne avant que les porteurs ne se recombinent et est liée à la longueur de diffusion L_D et au coefficient de diffusion D du matériau par la relation : L_D = $\sqrt{D\tau}$



Figure I.7 : Evolution du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [26].

I.4 Phénomènes de transport dans la jonction PN.



I.4.1 Description d'une cellule solaire au silicium à jonction PN

Figure I.8 : Photopile sous éclairement monochromatique

La figure I.8 montre la composition d'une cellule solaire qui comprend trois parties essentielles :

- L'émetteur est la zone frontale de type N dopée en atomes donneurs où le taux de dopage varie de 10¹⁷à 10¹⁹ atomes.cm⁻³; il est de faible épaisseur (0,5 à 1μm).
- La base : zone de type P peu dopée en atomes accepteurs (10¹⁵ à 10¹⁶ atomes.cm⁻³) dont l'épaisseur varie de 300 à 400 μm et où les porteurs minoritaires sont les électrons. Elle est la zone de prédominance des phénomènes de génération, de diffusion et de recombinaison des porteurs.
- Cependant, la jonction entre l'émetteur et la base crée un troisième domaine très spécifique d'épaisseur très faible appelé **zone de charge d'espace (ZCE)** où règne un champ électrique intense permettant de séparer les paires électron-trous qui arrivent à la jonction.

En outre, certaines photopiles comportent une face arrière de dopage identique à la base mais très élevé (P^+) par rapport à cette dernière. Elle permet l'existence d'un champ arrière dont le rôle est de renvoyer vers l'interface émetteur-base les porteurs minoritaires générés près de la face arrière. On les appelle des photopiles à champs arrière ou Back Surface Field (B.S.F.).

La première zone (émetteur) et la dernière (face arrière) constituent les zones pouvant être éclairées, tandis que la base constitue le domaine le plus important de génération des porteurs de charges (électrons et trous). Pour relier la cellule à une charge extérieure, c'est-à-dire pour la collecte du courant résultant de l'absorption de la lumière (des photons), des électrodes sous

forme de grilles métalliques sont déposées par sérigraphie sur les deux faces avant et arrière servant de contacts électriques [27].

Pour améliorer les performances de la cellule solaire ces grilles doivent laisser passer le maximum de flux lumineux incident. Ainsi une couche antireflet est déposée sur la face avant pour augmenter la quantité de lumière absorbée par la cellule [28]. Puisque ce sont des porteurs de charges qui sont à la base du fonctionnement de la photopile un certain nombre d'équations est utilisé pour étudier leur évolution et les paramètres de la photopile qui dépendent essentiellement de ces porteurs [29].

I.4.2 Structure de bande de la jonction PN sous excitation électrique et optique

Une cellule photovoltaïque est formée d'une jonction PN qui permet de séparer spatialement l'électron et le trou générés grâce à la variation du potentiel électrique au sein de la structure.



Figure I.9 : Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule[30]

Sous polarisation électrique par une tension extérieure V, des paires électron-trou sont créées dans la zone de charge d'espace (ZCE) et sont immédiatement dissociées par le champ électrique : les trous sont accélérés vers la zone P et les électrons vers la zone N (Figure I.9). Sous excitation optique par un flux lumineux, les porteurs minoritaires générés dans les zones N ou P diffusent et ceux qui atteignent la ZCE (dépendant de la longueur de diffusion L_D de ces porteurs) sont propulsés vers la région dans laquelle ils deviennent majoritaires et sont collectés par les contacts ohmiques. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un courant dû aux excitations électrique et optique de la cellule.

I.4.3 Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale

La structure d'une cellule solaire polarisée électriquement et sous éclairement délivre un courant donné par les équations (I.1) et (I.2). Ainsi la cellule peut être schématisée par un générateur de courant I_{ph} en parallèle avec une diode délivrant un courant I_{obs} [31]. On obtient ainsi le circuit équivalent d'une cellule solaire idéale comme le montre figure I.10.



Figure I.10 : Circuit électrique d'une jonction PN idéale sous illumination (a) connecté à une résistance de charge et son circuit équivalent (b) [31].

Lorsque la jonction est reliée à une résistance de charge R_C , la tension V apparaît par la chute ohmique du courant à travers R_C (en circuit ouvert, $R_C \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow V_{CO}$). L'orientation de I_{ph} vers R_C produit une tension V induisant une polarisation directe à travers la jonction si bien que le courant i est de sens opposé à I_{ph} . D'un autre point de vue, nous pouvons considérer que la direction du photocourant dans la résistance de charge induit une tension à travers la jonction qui génère le courant direct i dans la direction opposée à I_{ph} , si bien que globalement le courant délivré dans le circuit de charge est : $I' = I_{ph} - i$ Le courant total est :

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_{obs} - \mathbf{I}_{ph}$$

$$\mathbf{I}_{obs} = \mathbf{I}_0 \left[\exp\left(\frac{q \, V}{n \, K_P \, T}\right) - 1 \right]$$

$$\mathbf{I}_{obs} = \mathbf{I}_0 \left[\exp\left(\frac{q \, V}{n \, K_P \, T}\right) - 1 \right]$$

$$\mathbf{I}_{obs} = \mathbf{I}_0 \left[\exp\left(\frac{q \, V}{n \, K_P \, T}\right) - 1 \right]$$

- I_{obs} est le courant d'obscurité
- I_{ph} est le photocourant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé courant d'obscurité I_{obs}, qui résulte de la polarisation du composant.
- q : charge élémentaire (q = $1,6 \times 10^{-19}$ C) et V : tension aux bornes de la jonction
- K_B : constante de Boltzmann ($K_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T : température (K)
- I₀ est le courant de saturation en inverse de la diode.

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

I.4.4 Caractéristique courant – tension de la cellule solaire

Afin d'obtenir un générateur électrique autonome, il faut, selon l'équation que la diode soit polarisée en direct. L'effet photovoltaïque est à la fois la création d'un photocourant et d'une tension qui auto-polarise la diode en direct. En effet, en circuit ouvert, la photogénération de porteurs entraîne une augmentation du nombre d'électrons du côté N de la jonction et de trous du côté N. La séparation de ces charges induit un champ électrique opposé à celui déjà existant à la jonction. Un nouvel équilibre est obtenu pour lequel une tension existe entre les bornes du circuit extérieur. C'est la tension de circuit ouvert V_{CO} , pour laquelle le courant photogénéré et le courant d'obscurité se compensent exactement (I = 0). C'est la tension maximale que la cellule peut délivrer et qui permettant d'évaluer le degré de recombinaisons dans la structure (plus V_{CO} est faible, plus il y a de recombinaisons). Un autre paramètre important de la cellule est le courant de court-circuit I_{CC}. C'est le courant maximum que l'on peut extraire de la structure et correspond idéalement au courant photogénéré. Ce courant dépend fortement du taux de génération optique G et de la longueur de diffusion L des porteurs et donc des recombinaisons.

La caractéristique I(V) d'une cellule solaire est la superposition de celle de la diode sous obscurité et du courant photogénéré (voir Figure I.11.a). L'éclairement de la structure a pour effet de déplacer la courbe I(V) de la diode vers les courants inverses. Puisque la photodiode est considérée comme un générateur, la convention est d'inverser l'axe des courants, comme illustré par la Figure I.11.b. Notons que la cellule photovoltaïque n'impose ni le courant ni la tension de fonctionnement, seule la courbe I(V) est fixée. C'est la valeur de l'impédance de la charge aux bornes de la cellule qui va imposer le point de fonctionnement. Il est donc essentiel de choisir une charge telle que la puissance délivrée soit maximale.



Figure I.11 : (a) Caractéristique I(V) d'une cellule photovoltaïque ; (b) représentation conventionnelle de la courbe I(V).

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

- V_{CO} : tension de circuit ouvert : elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairement sans circuit de charge.
- I_{CC} : courant de court-circuit : courant lorsque V = 0.
- V_m : tension correspondant à la puissance maximale fournie.
- I_m : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle- même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance lumineuse maximale, soit :

$$\mathbf{P}_{\mathrm{m}} = \mathbf{V}_{\mathrm{m}} \cdot \mathbf{I}_{\mathrm{m}}$$

On définit les deux autres paramètres suivants :

• FF : facteur de forme : il détermine la qualité électrique de la cellule.

$$\mathbf{FF} = \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{m}} \, \mathbf{I}_{\mathbf{m}}}{\mathbf{V}_{\mathbf{co}} \, \mathbf{I}_{\mathbf{cc}}}$$

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0,89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

 η : le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance lumineuse incidente.

I.5 Le fonctionnement de la cellule solaire sous éclairement monochromatique

On effectue les calculs en considérant que le transport des porteurs minoritaires excédentaires se fasse suivant la direction perpendiculaire à la jonction. Ceci permet d'exprimer les résultats en fonction d'une seule variable unidimensionnelle. On négligera alors le transport des porteurs minoritaires en surface et par conséquent le courant de surface. Lorsque la lumière éclaire la surface de l'émetteur avec une certaine longueur d'onde (λ), il y a génération d'une paire électron-trou dont le taux de génération est donné par :

 $G(\lambda) = \alpha (\lambda) F(\lambda) [1 - R(\lambda)] exp [-\alpha (\lambda)]$

I-3

- $F(\lambda)$: flux de photons incidents ;
- $\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption ;
- $R(\lambda)$: coefficient de réflexion.

I.5.1 Densité des porteurs minoritaires excédentaires

I.5.1.1 Dans la base

Les calculs seront effectués en considérant que le transport des porteurs minoritaires excédentaires se fait uniquement suivant la direction perpendiculaire à la jonction permettant alors d'exprimer les résultats dans l'espace à une dimension. Cette situation est réaliste en ce sens qu'elle correspond au fait que les dimensions latérales de la cellule sont beaucoup plus importantes que son épaisseur. Ainsi la densité des porteurs minoritaires excédentaires et le courant électrique correspondant seront calculés à partir d'un modèle à une dimension. Representé sur la figure I.8.

Pour résoudre ces équations, des hypothèses simplificatrices sont posées telles que :

- le cas où l'émetteur est très dopé,
- le champ électrique est nul dans les zones quasi neutres N et P de la cellule,
- les conditions du régime stationnaire sont réalisées :

$$\frac{d(n_p - n_{p0})}{dt} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{d(p_n - p_{n0})}{dt} = 0 \qquad \qquad \text{I-4}$$

On obtient des équations de transport plus simples, suffisant pour décrire le transport des porteurs minoritaires excédentaires. Les porteurs de charge minoritaires générés dans la base de la photopile de type P, sous l'effet de l'éclairement en lumière monochromatique sont des électrons de charge -q. La densité de ces porteurs générés dans la base est donnée par

l'équation de continuité [32]. En considérant les phénomènes de génération, de recombinaison et de diffusion des porteurs minoritaires en excès dans la base, cette équation s'écrit en régime statique :

$$D_n \frac{d^2(n_p - n_{p0})}{dx^2} - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + G_n(x) = 0$$
I-5

- $n_p n_{p0}$ est la densité des porteurs minoritaires excédentaires,
- D_n le coefficient de diffusion des trous dans la zone n,
- τ_n la durée de vie de ces trous dans la zone n,
- n_{po} la densité des porteurs à l'équilibre.

L'équation de continuité est une équation différentielle du second ordre dont la solution générale se présente sous la forme suivante :

$$(n_p - n_{p0})(x) = A \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) + B \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right)$$
 I-6

Les grandeurs A, B sont des constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites qui sont les suivantes :

pour
$$x = x_j + W$$
, $n_p - n_{p0} = 0$ I-7

Cette condition dite de court – circuit indique qu'à la jonction, il n'y a pas d'accumulation de porteurs minoritaires excédentaires à cause du champ électrique interne dans la zone de charge d'espace.

• Sur la partie arrière de la cellule, les porteurs générés subissent une recombinaison en surface traduite par l'équation suivante :

pour x = H,
$$D_n \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} = -S_n (n_p - n_{p0})$$
 I-8

Sn : vitesse de recominaison en surface arriére

L'utilisation de ces conditions aux limites permet de trouver les constantes A et B et d'établir par la suite l'expression de la densité des porteurs minoritaires excédentaires dans la base de la cellule solaire :

$$(n_p - n_{p0})(x) = \frac{\alpha F (1 - R) \tau_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha (xe + W)}$$

Erreur !

I-9

- τ_n désigne la durée de vie des porteurs minoritaires excédentaires,
- L_n désigne la longueur de diffusion de porteurs minoritaires excédentaires,
- W désigne la largeur de la jonction, x_j la largeur de l'émetteur,
- $H_b = H (x_j + W)$, désigne la largeur de la base,
- S_n désigne la vitesse de recombinaison en surface arrière,
- D_n désigne le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires excédentaires.

I.5.1.2 Dans l'émetteur

L'équation de continuité qui régit le transport des porteurs minoritaires excédentaires (les trous) dans l'émetteur (zone n) de la cellule lorsqu'elle est sous éclairement est :

$$D_{p} \frac{d^{2}(p_{n} - p_{n0})}{dx^{2}} - \frac{p_{n} - p_{n0}}{\tau_{n}} + G_{n}(x) = 0$$
 I-10

Les porteurs sont soumis aux conditions aux limites suivantes :

pour x = x₀, D_p
$$\frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p (p_n - p_{n0})$$
 I-11

pour
$$x = x_e$$
 $p_n - p_{n0} = 0$ I-12

- p_n p_{n0} = 0 désigne la densité des porteurs minoritaires excédentaires avec p_{n0} la densité à l'équilibre et τ_p leurs durées de vie.
- S_p désigne la vitesse de recombinaison en surface avant,
- L_p désigne la longueur de diffusion des trous,
- D_p désigne le coefficient de diffusion des trous,
- τ_p désigne la durée de vie des trous.

L'équation (I.10) traduit les phénomènes de recombinaison sur la face avant de la cellule avec une vitesse de recombinaison S_p .

L'équation (I.11) est relative à la condition de court – circuit qui indique qu'il n'y a pas d'accumulation de porteurs à la jonction.

La résolution de l'équation de diffusion (I.9), en tenant compte des conditions aux limites donne la solution suivante :

$$(p_n - p_{n0})(x) = \frac{\alpha F (1 - R) \tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1}$$

$$\times \left[\frac{\left(\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} + \alpha L_{p}\right) \sinh\left(\frac{x_{e} - x}{L_{p}}\right) + \left(\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} \sinh\left(\frac{x}{L_{p}}\right) + \cosh\left(\frac{x}{L_{p}}\right)}{\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} \sinh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right) + \cosh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right)} - e^{-\alpha x} \right]$$
I-13

I.5.2 Photocourant délivré par la cellule solaire

I.5.2.1 Photocourant dans l'émetteur

La densité de courant générée par la création des porteurs de charge minoritaires excédentaires (les trous) à la limite $x = x_e$ de la jonction dans l'émetteur s'écrit :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{p}} = \mathbf{q} \ \mathbf{D}_{\mathbf{p}} \frac{\partial (\mathbf{p}_{\mathbf{n}} - \mathbf{p}_{\mathbf{n}0})}{\partial \mathbf{x}}$$
 I-14

Les équations (1.12) et (1.13) permettent de calculer la densité de courant J_p soit :

$$J_{p} = \frac{q F (1 - R) \alpha L_{p}}{\alpha^{2} L_{p}^{2} - 1}$$

$$\times \left[\frac{\left(\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} + a L_{p}\right) - \exp\left(-a x_{e}\right) \left(\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} \cosh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right) + \sinh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right)\right)}{\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} \sinh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right) + \cosh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right)} - a L_{p} \exp\left(-a x_{e}\right) \right]$$
I-15

I.5.2.2 Photocourant dans la base

La densité de photocourant dans la base de la cellule à la limite de la zone de charge d'espace est obtenue à partir de l'équation :

pour
$$x = x_e + W$$
 $Jn = q Dn \frac{d(np - np0)}{dx}$ I-16

Les équations (1.13) et (1.10) donnent :

$$J_{n} = \frac{q F (1 - R) \alpha L_{n}}{\alpha^{2} L_{n}^{2} - 1} \exp \left[-\alpha (x_{e} + W)\right]$$

$$\times \left[\alpha L_{n} - \frac{\frac{S_{n} L_{n}}{D_{n}} \left(\cosh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right) - \exp\left(-\alpha H_{b}\right)\right) + \sinh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right) + \alpha L_{n} \exp\left(-\alpha H_{b}\right)}{\frac{S_{n} L_{n}}{D_{n}} \sinh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right) + \cosh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right)}\right]$$
I-17

I.5.2.3 Photocourant dans la zone de charge d'espace

Dans cette zone la densité de courant est :
Jzce = q F (1 – R) exp (–
$$\alpha$$
 x_e) [1 – exp (– α W)] I-18

La densité totale de photocourant délivrée par la cellule est : $J_{ph} = J_p + J_{zce} + J_n$.

I.5.3 Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe ou réponse spectrale est le rapport entre la densité de photocourant délivré par la cellule et le flux de photons incidents sur la face avant de la cellule :

$$R_{QE} = \frac{J_{ph}}{q F(1-R)}$$
 I-19

Dans les sections suivantes, les contributions des différentes composantes de la cellule solaire à jonction PN et à base silicium sont représentées sur les figures I – 13, I – 14 et I - 15. Les calculs ont été faits en considérant les valeurs suivantes de paramètres importants pour la cellule :

- Epaisseur de l'émetteur de la celllule au silicium : 0,5 μ m ;
- Epaisseur totale de la celllule au silicium : 200 µm ;
- Dopage de l'émetteur (zone p) : $N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;
- Dopage de la base (zone n) : $Na = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- Vitesse de recombinaison sur la face avant $S_p = 0$ cm.s⁻¹
- Vitesse de recombinaison à la surface arrière $Sn = 0 \text{ cm.s}^{-1} \text{ (BSF)}$

I.5.3.1 Contribution de l'émetteur

Le rendement quantique externe dû aux porteurs générés dans l'émetteur est donné par :

$$RS_{p} = \frac{\alpha L_{p}}{\alpha^{2} L_{p}^{2} - 1} \left[\frac{\left(\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} + \alpha L_{p}\right) - \exp\left(-\alpha x_{e}\right) \left(\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} \cosh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right) + \sinh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right)\right)}{\frac{S_{p} L_{p}}{D_{p}} \sinh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right) + \cosh\left(\frac{x_{e}}{L_{p}}\right)} - \alpha L_{p} \exp\left(-\alpha x_{e}\right) \right]$$

$$I-20$$

La figure I.12 montre la contribution de l'émetteur au rendement quantique externe de la cellule. L'analyse du graphe fait apparaitre que la contribution de l'émetteur prédomine dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 et 700 nm dû au fait que le matériau silicium a un fort coefficient d'absorption dans cette partie du spectre visible, ce qui implique la génération de beaucoup de porteurs dans l'émetteur. Le rendement quantique, aux courtes longueurs d'onde (α élevé), apporte des informations sur les zones du semi-conducteur près de la surface éclairée. La représentation montre un rendement voisin de 97% dû à une valeur de la

vitesse de recombinaison prise nulle à la surface de l'émetteur, impliquant une collecte quasitotal des porteurs générés dans l'émetteur.



Figure I.12 : Rendement quantique externe de l'émetteur en fonction de la longueur d'onde.





Figure I.13 : Rendement quantique externe de la base en fonction de la longueur d'onde.

La figure I .13 montre la contribution de la base au rendement quantique interne de la cellule solaire. A l'opposé de l'émetteur, la base de la cellule réagit très peu aux faibles

longueurs d'onde qui correspondant à des photons d'énergie plus élevée et qui sont principalement absorbés dans l'émetteur. Le rendement de la base est plus important dans la zone proche du gap du silicium et il donne des informations relatives au volume du semiconducteur, en particulier celles de la base. Les grandes longueurs d'onde correspondent à de faibles valeurs du coefficient d'absorption du silicium et entrainent une plus grande génération de porteurs de charges dans la base qui devient ainsi la zone active de la cellule.

Cette contribution est donnée par l'équation suivante :

$$RS_{n} = \frac{\alpha L_{n}}{\alpha^{2} L_{n}^{2} - 1} \exp \left[-\alpha (x_{e} + W)\right]$$

$$\times \left[\alpha L_{n} - \frac{\frac{S_{n} L_{n}}{D_{n}} \left(\cosh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right) - \exp\left(-\alpha H_{b}\right)\right) + \sinh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right) + \alpha L_{n} \exp\left(-\alpha H_{b}\right)}{\frac{S_{n} L_{n}}{D_{n}} \sinh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right) + \cosh\left(\frac{H_{b}}{L_{n}}\right)}\right]$$
I-21





Figure I.14: Rendement quantique externe de la zone de charge d'espace en fonction de la longueur d'onde.

La zone de charge d'espace a une contribution plus faible de moins de 20 % dans la gamme 400 nm et 900 nm. Au-delà de 1100 nm, le rendement quantique devient nul, du fait que les photons correspondants ont des énergies inférieures à la bande interdite du silicium qui est de 1,12 eV. Ce rendement quantique est donné par l'équation suivante :

 $RS_{zce} = exp(-\alpha x_e) [1 - exp(-\alpha W)]$



Figure I.15 : Rendement quantique externe de la cellule solaire au silicium en fonction de la longueur d'onde.

I.6 Facteurs limitant le rendement de la cellule solaire

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

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 1250 nm 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 eV à 1,052 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon [33].

Les photons dont l'énergie est supérieure à Eg sont absorbés par le matériau, mais l'excès d'énergie ($hv - E_g$) est dissipé sous forme de chaleur par les phonons du réseau : ce

phénomène s'appelle la thermalisation. Sous un éclairement de AM1.5, cette perte est évaluée 33 % dans le cas du silicium [33].

Enfin, les photons les plus énergétiques sont absorbés dans les premiers micromètres sous la surface éclairée de la cellule.

I.6.2 Les pertes optiques

Le rendement d'une cellule dépend aussi à la base du nombre de photons y pénétrant. Le silicium est un matériau d'aspect métallique, très réfléchissant. L'indice de réfraction du silicium étant environ 3,5, le coefficient de réflexion d'une interface air-silicium est de l'ordre de 30% [34], ce qui représente les pertes directes des photons par réflexion. D'autre part, il y a une partie des photons qui, bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traversent l'épaisseur de la cellule sans être absorbés. Ce terme devient important quand la cellule est très fine (<100 μ m) [34], conduisant à des pertes par transmission. Ceci peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière).

Différentes préparations de surface permettent de diminuer les pertes par réflexion et/ou transmission des photons ; nous citerons :

- La texturation de surface (i.e. la formation de relief de taille micrométrique), qui permet de diminuer les réflexions sur la face avant (éclairée), et d'augmenter le trajet optique des photons en les piégeant à l'intérieur du substrat.
- ➤ Le dépôt en face avant d'une couche antireflet par exemple de SiN_X:H, dont l'indice de réfraction est inférieure à celui du silicium (généralement n=2) [35], qui permet de diminuer les pertes par réflexion.

I.6.3 Recombinaisons des porteurs photogénérés

On distingue deux types de recombinaisons, qui ne dépendent que de la qualité du matériau à savoir les recombinaisons de surface et celles en volume.

I.6.3.1 Les recombinaisons de surface

Elles sont dues aux défauts cristallographiques présents à la surface, aux liaisons pendantes, Elles sont caractérisées par la vitesse de recombinaison en surface des porteurs minoritaires. Différents traitements de surface permettent de passiver efficacement la surface, telle l'oxydation, le dépôt de nitrure (SiN_x) [36]. Plus la cellule est de faible épaisseur, plus les recombinaisons de surface influent sur le rendement de la cellule.

I.6.3.2 Les recombinaisons en volume (Scholey-Reed-Hall)

Elles sont dues aux défauts présents dans le volume du substrat (impuretés, dislocations, joints de grains). Elles sont caractérisées par la longueur de diffusion et par la durée de vie des porteurs minoritaires [37].

I.6.4 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 [38], puisque les équations courant/tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle : $\exp(qV/K_BT)$. 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 PN et du matériau, de la résistivité des contacts métalliques, ...etc. A cette première limitation, peuvent s'ajouter également l'influence de la résistance série et de la résistance parallèle qui vont consommer une partie du courant photo généré et donc affecter le facteur de forme. La résistance série est due à la résistivité du matériau, à la résistance de contact entre le silicium et les connexions métalliques et à la résistance des lignes de connexions. La résistance parallèle quant à elle, représente les courants de fuite dans la cellule, les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque, les fuites locales au niveau de la jonction (présence de fissures et dislocations).

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).

A part les pertes énergétiques, qui sont inhérentes au matériau silicium, les principaux facteurs limitatifs du rendement des cellules photovoltaïques sont liés à la qualité du matériau utilisé (notamment à la présence de défauts à la surface ou dans le volume du substrat), et au procédé de fabrication de la cellule photovoltaïque (piégeage des photons incidents, réduction des résistances parasites). L'utilisation de substrats de silicium de très bonne qualité, couplée à un procédé de fabrication optimisé, permet d'atteindre des rendements supérieurs à 20% [39].

I.7 Procédé de fabrication de la cellule solaire

La séquence de fabrication d'une cellule solaire au silicium cristallin peut être divisée en plusieurs étapes

> Traitement de la surface des plaquettes et texturation

- > Formation de la jonction N^+/P ou de la structure N^+/PP^+
- > Passivation de la surface et des joints de grains
- > Métallisation : dépôt de la grille collectrice et du contact arrière
- > Dépôt de la couche antireflet (C.A.R).

I.7.1 Préparation de la surface et texturisation

Les plaquettes de silicium utilisées pour la fabrication des photopiles sont de type P dopées au bore, d'orientation (100) et de résistivité comprise entre 0,2 et 3 Ω .cm. Elles sont issues de lingots cylindriques obtenus par la méthode de croissance Czochralski pour le silicium monocristallin et par des procédés nouveaux entre autres celui de H.E.M [40], Silso [41], Polyx [42] et Soplin [43], pour les plaquettes de silicium multi cristallin. Leurs surfaces sont brutes de sciage surtout depuis la mise au point du sciage à fil notamment pour les dernières où la perturbation est ramenée de 10 à 5 microns [44]. Elles doivent donc être traitées de manière à éliminer les traits de scie ainsi que les graisses et les effluents de sciage.

La texturisation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. En utilisant un substrat d'orientation (100), une surface texturisée peut être obtenue par une attaque anisotropique de la surface à l'aide de solution à base d'hydroxyde de potassium ou de sodium (KOH, NaOH [45]) des micro pyramides forment et piègent les rayons lumineux en leur faisant parcourir un trajet plus long conduisant à la génération d'un courant de court-circuit (I_{ce}) pouvant atteindre 46 mA/cm²[46]. Cette étape a l'avantage d''éliminer l'utilisation de couches antireflet. Cependant, la texturisation est mal adaptée au silicium semi cristallin à cause de l'orientation aléatoire des grains.

I.7.2 Formation de la jonction

C'est l'étape la plus importante dans la technologie de fabrication des photopiles au silicium cristallin. La jonction est formée par diffusion d'une impureté dopante dans la région superficielle de la plaquette. Le dopant généralement utilisé est le phosphore qui produit une conductivité du type N. Le procédé le plus couramment utilisé est la diffusion dans un four à tube ouvert du phosphore à partir d'une source liquide d'oxychlorure de phosphore (POCl₃), solide de pentaoxyde de phosphore (P₂O₅) ou gazeuse de phosphine (PH₃). La profondeur de la jonction $0,2 - 0,5\mu$ m [47]. D'autres techniques pour la formation de la jonction sont la diffusion par spin-on, l'implantation ionique ou pour un rendement de production élevé, les méthodes de sérigraphie ou spray. Une étape séparée de diffusion ou un traitement du contact métallique arrière ou sérigraphie produit une couche p+ sur la face arrière du substrat, une jonction P⁺P est créée. La jonction P⁺P est appelée "Back Surface Field" (BSF) sert aussi à réduire la résistance du contact arrière.

I.7.3 Passivation de la surface et des joints de grains

Cette opération est utilisée couramment pour passiver et protéger la surface des dispositifs électroniques de l'environnement. Elle a été appliquée aux cellules solaires au silicium cristallin. L'objectif principal est la saturation des liaisons pendantes en surface et aux joints de grains limitant ainsi le courant de recombinaison [48].

Après formation de la jonction, on fait croître une couche d'oxyde thermique d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Cette étape est réalisée par différentes techniques dont la plus courante et la plus simple est la croissance d'un film mince dans un tube ouvert sous une ambiance d'oxygène sec [49]. Elle permet la réduction de la vitesse de recombinaison en surface et améliore l'interface métal - semi-conducteur [50].

La passivation des joints de grains est réalisée dans le cas du silicium polycristallin. Celui-ci est constitué de grains dont les joints présentent aux interfaces des liaisons insatisfaites qui jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charges et limitent les performances photovoltaïques de la photopile. La passivation des joints de grains est réalisée en incorporant de l'hydrogène ou du fluor atomique ou moléculaire. Les techniques utilisées sont nombreuses. Les principales sont le recuit sous un flux gazeux d'hydrogène, par implantation au moyen d'une source de type Kauffman ou dans un plasma radiofréquence [45,49].

I.7.4 Métallisation et dépôt de la grille collectrice et du contact arrière

Dans la technologie de réalisation des cellules solaires, la métallisation est l'étape principale après celle de la formation de la jonction. Elle permet d'établir la liaison entre la structure et le circuit extérieur lors de l'assemblage des photopiles dans un cadre rigide ou encapsulation. Un soin particulier est apporté à la définition de la géométrie de la grille collectrice ainsi qu'au traitement thermique après métallisation [51]. Pour cette étape, deux systèmes sont généralement utilisés : évaporation sous vide et sérigraphie. La surface arrière de la cellule est entièrement métallisée, sur la face avant, le contacte métallique, sous la forme d'une grille. Les configurations des grilles collectrices sont définies en tenant compte de plusieurs paramètres dont les principaux sont une occultation minimale de la surface active (< 10 %) et une faible résistance de contact pour limiter les pertes par effet joule, tout en diminuant la consommation de matière. Son dépôt, éventuellement sur les deux faces, est effectué, entre autres, par évaporation thermique sous vide d'un alliage Ti/Pd/Ag à travers un masque ou par photolithographie d'une couche métallique déposée par la même technique. Cette dernière est lourde et coûteuse en matériaux et en équipement. Par ailleurs, elle ne permet que le traitement d'un nombre limité de plaquettes par opération et donc mal adapté pour une production à grande échelle. Ces handicaps ont orienté la recherche vers de nouveaux procédés dont le plus important est la sérigraphie. Celui-ci, bien adapté pour une production en série, est aujourd'hui le plus utilisé pour la fabrication industrielle de photopiles au silicium cristallin à usage terrestre [52].

Une technique différente est actuellement utilisée pour réduire le taux de recombinaison sur la face arrière. Il s'agit de la passivation de surface par gradient de dopage : Back Surface Field (BSF). Un BSF consiste en une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Cette zone a le même type de dopage que la base, conduisant à une structure p-p+. La barrière de potentiel entre les régions fortement et faiblement dopées conduit à un « confinement » des porteurs minoritaires dans la base les éloignées du contact de la face arrière et de sa grande vitesse de recombinaison de surface. Pour le silicium de type p, les dopants les plus utilisés sont l'aluminium et le bore. Le BSF le plus largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque consiste en une couche d'aluminium déposée sur la face arrière, suivie d'un traitement thermique conduisant à un alliage de silicium et d'aluminium. Le BSF fait encore l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est constamment réduite afin de réaliser une économie de matière [53].

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter une vue d'ensemble des propriétés physiques et optique du matériau silicium qui entre dans la fabrication des cellules solaires conventionnelles au silicium monocristallin et multi cristallin. La description d'une cellule solaire a été faite par la présentation des modèles physiques utilisés pour calculer les photocourants et les caractéristiques I – V. Dans ce travail, la technologie d'élaboration des cellules à base de silicium cristallin a été cité et le constat est que le dépôt de couches antireflet est une

étape indispensable pour limiter les pertes par réflexion du flux lumineux incident à la surface de la cellule. Ce point sera traité en détail dans le deuxième chapitre.

Chapitre II

II. COUCHES ANTIREFLETS ET PROPRIETES OPTIQUES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES AU SILICIUM.

II.1 Introduction

La première observation expérimentale de l'effet anti réflexion fut réalisée en 1887 [54], l'application des couches antireflet aux cellules solaires est relativement récente. Elle a débuté avec l'utilisation de l'énergie photovoltaïque par l'industrie spatiale dans les années 1960 [55]. Il est bien établi que les pertes par réflexion à la surface d'un matériau peuvent être réduites d'une manière appréciable par l'application d'une couche mince et transparente possédant un indice de réfraction et une épaisseur adéquate appelée couche antireflet. Dans ce chapitre nous détaillerons, comment les propriétés optiques des couches sont exploitées pour réduire la réflectivité à la surface des cellules photovoltaïques.

II.2 Définitions de quelques propriétés optiques des matériaux :

Les propriétés optiques d'un milieu matériel sont nombreuses permettent de comprendre l'interaction entre ce matériau et un rayonnement électromagnétique. Cette interaction entre les photons et le matériau solide est déterminée par trois phénomènes optiques simultanées.

- L'absorption
- La réflexion
- La transmission



Figure II.1: Les trois événements optiques d'un rayon lumineux [56].

II.2.1 L'absorption

Seule la lumière absorbée est restituée sous forme d'énergie électrique. Le matériau photovoltaïque utilise différemment toutes les longueurs d'ondes du spectre solaire comme nous l'avons présenté au paragraphe (I.4.) du chapitre I : il se caractérise par sa réponse spectrale, c'est-à-dire l'efficacité avec laquelle il transforme l'énergie d'un rayonnement d'une longueur d'onde en énergie électrique. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau. Ainsi, la courbe d'absorption d'une cellule photovoltaïque au silicium ne concerne qu'une partie du rayonnement : celle comprise entre 0,35 et 1,1 μ m, à savoir une partie du rayonnement ultraviolet (0,35 à 0,40 μ m), l'essentiel du rayonnement visible (0,40 à 0,70 μ m) et une partie du rayonnement infrarouge (0,70 à 1,10 μ m) [57] ou proche infrarouge.

II.2.2 La transmission

Selon l'épaisseur du matériau, la transmission de la lumière est plus ou moins importante. Les cellules au silicium cristallin à forte épaisseur (200nm) [58] ne transmettent pas de lumière, contrairement aux dispositifs en couche mince de type silicium amorphe (épaisseur < 1 nm) à travers lesquels la transmission n'est pas négligeable. Pour diminuer cette transmission, il suffit de rendre rugueuse la face arrière ou d'appliquer, à l'arrière d'un matériau une électrode présentant une propriété de réflexion adaptée (comme l'aluminium) qui piège par réflexion la lumière dans le matériau.

II.2.3 La réflexion

La réflexion de la lumière peut être spéculaire ou bien diffuse suivant la nature de l'interface. De manière courante, le terme « réflexion » est utilisé pour décrire la réflexion spéculaire sur une surface parfaitement plane. Les lois géométriques de la réflexion ne s'appliquent qu'à la réflexion spéculaire.



Figure II.2 : Description schématique de la propagation d'un rayon incident et de la réflexion d'un rayon lumineux.

La réduction de la réflexion de la lumière se fait en jouant sur les indices de réfraction des matériaux traversés, indices qui régissent directement le taux de réflexion des matériaux. Plus la différence des indices de réfraction est élevée de part et d'autre d'une surface, plus elle est réfléchissante. Par exemple, le silicium brut, d'un indice de réfraction de 3,75, au contact direct avec l'air (d'un indice de réfraction de 1) réfléchit 33% de la lumière incidente, pourcentage trop élevé pour assurer un rendement acceptable de la conversion photovoltaïque [59]. Le moyen de réduire ce taux de réflexion est d'intercaler entre le silicium et l'air un empilement optique constitué de matériaux à indices de réfraction différents afin de diminuer le saut d'indice de réfraction entre l'air et le silicium.

II.3 Etude théorique de la réflexion

La réflexion dépend de la morphologie de l'interface, dès que la taille des défauts de l'interface est inférieure ou de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, l'interface tend à devenir parfaitement réfléchissante. C'est pourquoi une surface de métal brut qui diffuse fortement devient parfaitement réfléchissante quand on la polit. Si l'on construit un miroir pour la lumière visible, la taille des défauts ne doit pas excéder quelques centaines de nanomètres. De même la rugosité de la surface augmente la partie diffuse des rayons transmis et réfléchis [60].



Figure II.3:Rayonnements incidents, réfléchis et transmis entre trois milieux d'indices de réfractions

II.3.1 Condition de phase

L'onde incidente est définie par l'amplitude maximale du champ électromagnétique E_0 , la différence de marche entre deux ondes réfléchies consécutives est égale à :

$$\delta = 2 e n_2 \cos i_2$$
 II-1

- e : épaisseur de la couche antireflet
- n₂ son indice de réfraction
- i₂ ; angle de réfraction

La différence de phase entre ces rayons en incidence normale est

$$\Delta \varphi = \frac{4 \pi n e_{car}}{\lambda} = \pi$$
 II-2

Les interférences destructives sont obtenues si $\Delta \phi = \pi$ ce qui donne :

$$\Delta \varphi = 4 \pi n_2 e = \pi \lambda$$
 II-3

La condition de phase pour l'épaisseur optimale et l'indice de réfraction de la couche antireflet est

$$e = \frac{1}{4 n^2}$$
 II-4

II.3.2 Conditions d'amplitude

Soient r_{ij} et t_{ij} les coefficients de réflexion et de transmission du milieu i vers le milieu j. Dans le cas où le champ électrique E_0 a un indice perpendiculaire au plan d'incidence, les coefficients de réflexion et de transmission entre les milieux s'exprimeront selon les formules de Fresnel suivantes.

$$\mathbf{r}_{01} = \frac{\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_1}{\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_1} = -\mathbf{r}_{21} \qquad \qquad \mathbf{t}_{01} = \frac{2 \mathbf{n}_0}{\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_1}$$
$$\mathbf{r}_{12} = \frac{\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2}{\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2} \qquad \qquad \mathbf{t}_{21} = \frac{2 \mathbf{n}_2}{\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2}$$

Le champ électrique réfléchi s'exprime en fonction d' E_0 , r_{12} , t_{21} et le déphasage entre les rayons réfléchis.

$$E_{r} = E_{0} \left[r_{01} + t_{01} \cdot r_{12.} t_{10.} e^{j\Delta\phi} + t_{10.} r_{12}^{2} r_{10.} t_{10} e^{j\Delta\phi} + \dots \right]$$

$$E_{r} = E_{0} \left[r_{01} + t_{01} \cdot r_{12.} t_{10.} e^{j\Delta\phi} \left(1 + r_{12} \cdot r_{10.} e^{j\Delta\phi} + r_{12}^{2} \cdot r_{10}^{2} \cdot e^{2j\Delta\phi} + \dots \right) \right] \qquad \text{II-5}$$

Le terme 1 + r_{12} . r_{10} . $e^{j\Delta\phi} + r_{12}^2$. r_{10}^2 . $e^{2j\Delta\phi} + .$ est une suite géométrique de premier terme 1 et de raison r_{12} . r_{10} . $e^{j\Delta\phi}$

Le champ résultant est alors :
$$E_r = E_0 \left[r_{01} + \frac{t_{01} \cdot r_{12} \cdot t_{10} \cdot e^{j\Delta\phi}}{1 - r_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{j\Delta\phi}} \right]$$
 II-6

En incidence normale les coefficients de réflexion et de transmission s'expriment comme suit : Le coefficient de réflexion en amplitude de la couche antireflet est :

$$\mathbf{r}_{j} = \frac{\mathbf{n}_{j-1} - \mathbf{n}_{j}}{\mathbf{n}_{j-1} + \mathbf{n}_{j}}$$
 II-7

$$t_j = \frac{2 n_{j-1}}{n_{j-1} + n_j}$$
 II-8

$$\mathbf{r}_{car} = \frac{\mathbf{E}_{r}}{\mathbf{E}_{0}} = \mathbf{r}_{01} + \frac{\mathbf{t}_{01} \cdot \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{t}_{10} \cdot \mathbf{e}^{j\Delta\phi}}{1 - \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{10} \cdot \mathbf{e}^{j\Delta\phi}}$$
 II-9

Pour les interférences destructives $\varphi = \pi$; e^{j $\Delta \varphi$} = -1 et

$$\mathbf{E}_{\mathbf{r}} = \mathbf{E}_{0} \left[\mathbf{r}_{01} - \frac{\mathbf{t}_{01} \cdot \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{t}_{10}}{1 + \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{10}} \right] = \mathbf{0}$$
 II-10

Le choix de la couche antireflet sera imposé par son indice de réfraction qui dépend de celui du silicium.

II.3.3 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.

II.3.3.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est fonction de la fréquence de la radiation et donc de la longueur d'onde de la radiation : $n = f(\lambda)$. 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 [61].

II.3.3.2 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 à la surface plane 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°, augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane. La probabilité d'absorption des photons est donc améliorée.

II.3.3.3 Angle d'incidence

Il est bien connu que les paramètres de rendement électriques des piles solaire et des modules photovoltaïques dépendent de l'angle d'incidence [62]. Le coefficient de réflexion dépend de l'angle d'incidence, particulièrement lorsqu'il est supérieure à 30°. 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 [63].



Figure II.4 : Coefficient de réflexion et de transmission du silicium (n= 3,783 ; λ=700 nm) en fonction de la longueur d'onde.

La figure II.4 est une représentation du coefficient de réflexion et de transmission du silicium sans couche antireflet selon la longueur d'onde de la lumière incidente.

On observe une variation abrupte de ces coefficients dans la gamme 400 - 700 nm. De 400 nm à 700 nm, la réponse du matériau est plus faible du fait que les photons incidents n'ont pas atteint l'énergie de gap du silicium qui est 1,12 eV associée à une assez forte valeur de la

réflectivité.

A partir de 700 nm la réflexion diminue de 55 % pour atteindre une valeur de 33,7 % pour les grandes longueurs d'onde indiquant qu'il est plus judicieux d'opérer dans cette gamme qui correspond à des taux de transmission de 66,3 %.

II.4 Théorie de la couche antireflet (CAR)

Afin de diminuer d'avantage la réflectivité, l'utilisation d'une couche antireflet (CAR) s'est imposée. Il s'agit ici d'exploiter les phénomènes d'interférences par division d'amplitude et résultant de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur (d'indice n_0) et le substrat (silicium d'indice n_s). Comme illustré par la Figure II – 5, le choix de l'indice de réfraction n_{ar} et de l'épaisseur de la couche mince peut conduire au cas limite des interférences destructives ou constructives des ondes réfléchies [64].



Figure II.5 : Revêtement d'une couche antireflet sur le silicium [64].

II.4.1 Intérêt de la couche antireflet

Le rôle de la couche antireflet est d'adapter les indices optiques entre l'air et le silicium afin de minimiser la réflexion pour assurer un bon rendement. Pour annuler la réflexion à une longueur d'onde donnée, il faut que le déphasage entre l'onde réfléchie à l'interface air – CAR et l'onde réfléchie à l'interface CAR – silicium soit en opposition de phase (interférences destructives). Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme du spectre solaire. Afin de faciliter ou maximiser la pénétration des photons à travers la cellule, donc minimiser la réflexion, on dépose une couche antireflet sur la face avant de la cellule photovoltaïque.





II.4.2 Choix de l'indice de réfraction

Pour faire le choix du matériau de la CAR, on doit chercher la relation entre les indices de réfraction n_1 , n_2 et n_3 respectivement de l'air, de la couche antireflet et du silicium. Comme par exemple le dioxyde de titane (TiO₂) présente des caractéristiques appropriées pour réaliser une couche antireflet et a donc été largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque.

Matériaux antireflet	Longueur d'onde	Indices de réfraction
MgF ₂	400 nm - 800 nm	1,3839 - 1,3751
SiO_2	400 nm - 800 nm	1,4701 - 1,4553
ZnO	450 nm – 800 nm	2,1054 - 1,9591
TiO_2	430 nm – 800 nm	2,8717 - 2,5197
ZnS	405 nm – 800 nm	2,5434 - 2,3132
Si_3N_4	400 nm - 800 nm	2,1004 - 2,0242-
ZrO_2	400nm – 800 nm	2, 0825 - 2,1494
Si	400 nm - 800 nm	5,5674 - 3,6941

Tableau II.1 : Variation des indices de réfraction des couches antireflets.

La figure II – 7 représente la variation des indices de réfractions d'un certain nombre de matériaux antireflets (Si₃N₄, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, ZnS, Si), dans la gamme des longueurs d'onde de 400 nm à 1100 nm. Le silicium présente des valeurs d'indice plus élevés que les matériaux comme l'oxyde de titane (TiO₂), le sulfure de zinc (ZnS). Ces matériaux peuvent être utilisés comme couche antireflet.



Figure II.7 : Indice de réfractions des différents matériaux antireflets utilisés en fonction de la longueur d'onde.

II.5 Techniques de dépôt des couches antireflet

Le rayonnement solaire incident perd une fraction relativement importante de son énergie par réflexion en surface, une autre par absorption dans le matériau et le reste constitue la partie transmise. Dans une cellule solaire, on cherche à capter la plus grande partie des photons utiles du spectre solaire, en minimisant la réflexion à la surface de la plaquette par dépôt d'une couche antireflet. Cette dernière doit être un diélectrique, transparent et non absorbante [65] avec un indice de réflexion nc adapté à celui du silicium pour la longueur d'onde à laquelle on désire obtenir une réflexion minimale et dont l'épaisseur optimale est déterminée par l'expression : $e = \frac{\lambda_0}{4 n}$

Les ovudes dénosés sur le silicium cristallin ont un indice de réfraction

Les oxydes déposés sur le silicium cristallin ont un indice de réfraction qui varie entre 1,5 et 2,3 (SiO_x, TiO_x, .)

La configuration géométrique de la cellule solaire au silicium monocristallin et multi cristallin est illustrée sur la figure II - 8. Elle se présente sous forme d'une plaquette mince de silicium d'épaisseur environ 300 µm.



Figure II.8 : Cellule solaire au Silicium monocristallin[66].



Figure II.9 : Cellule solaire au silicium multicristallin[66].

Les couches antireflets sont généralement déposées par évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, sérigraphie et dépôt chimique en phase vapeur ou à partir de solutions organométalliques par spray ou spin-on.

II.5.1 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 porte substrat. La substance rayonne dans toutes les directions et se dépose uniformément sur toutes les parois rencontrées dont le substrat [67]. Le matériau est évaporé, soit par un courant élevé (évaporation thermique) soit par bombardement électronique (canon à électrons). Les matériaux utilisés dans le dépôt des couches antireflets par évaporation sont l'alumine (Al₂O₃), le sulfure de zinc ZnS, l'oxyde de tantale (Ta₂O₅), l'oxyde de titane (TiO₂), les oxydes de silicium (SiO et SiO₂). 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 (Al₂O₃, Ta₂O₅ TiO₂, SiO₂) tandis que ceux dont la température est relativement basse, sont évaporés thermiquement (ZnS, SiO).

II.5.2 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) [68]. On distingue essentiellement deux méthodes de dépôt par pulvérisation.

- Dans la première, une décharge électrique est produite entre deux électrodes en courant continu (DC) ou en courant variable RF (radio fréquence). Cette décharge est produite dans un gaz à basse pression (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 se déposer sur un substrat chauffé.
- Dans la seconde méthode, des ions Ar⁺ produits par une source hautement énergétique, bombardent la cathode en éjectant des atomes du matériau qui se condensent sur un substrat chauffé.

Pour la réalisation des structures multicouches, les pulvérisateurs sont équipés de plusieurs cathodes et utilisent une source radio fréquence(R. F. Sputtering). Les paramètres technologiques qui influent sur les propriétés optiques et géométriques des couches antireflet sont le taux de dépôt, le temps de pulvérisation et la pression partielle de l'oxygène et de l'argon.

II.5.3 Dépôt chimique en phase vapeur «CVD»

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) [66;69]. 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 [70].

II.5.4 Dépôt des couches antireflet par atomisation (spray).

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 TiO_2 et Ta_2O_5 [71]. 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.

II.5.5 Spin-on

Cette technique consiste à étaler une émulsion contenant la substance qui constitue la C.A.R, par la rotation du substrat. Pour obtenir l'étalement, on utilise une tournette avec une tète 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 [72] :

- La composition et la viscosité de la source.
- ➤ La vitesse et le temps de rotation du spinner.
- ► La température, le temps et l'ambiance du séchage et de recuit.

II.5.6 Sérigraphie

La sérigraphie est largement utilisée dans l'industrie photovoltaïque pour la production de cellules solaires. Parmi les avantages de cette technique [73], on peut citer sa simplicité, le faible coût des matériaux et l'adaptabilité à l'automatisation. Le principe de dépôt de couches antireflet par cette technique consiste en l'impression d'une pate visqueuse à travers un tamis, à l'aide d'une raclette, la vitesse et la pression étant fixées au préalable. Cette opération est suivie d'un séchage (100 à 150C°), puis d'un recuit thermique à haute température (600°C à 800C°) [66]. 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.

II.6 Les matériaux utilisés comme couches antireflets

Les matériaux utilisés comme couches antireflet sont en général des oxydes conducteurs tels que l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) et des isolants comme les oxydes d'oxygène (SiO₂), de titane (TiO₂), le fluorure de magnésium (MgF₂), le hafnium (HFO₂,) et les nitrures de silicium (SiN_x).

II.6.1 Le fluorure de magnésium (MgF₂)

C'est un cristal biréfringent positif obtenu sous vide par la méthode de Stockbarger. Sa transmission est bonne de l'ultraviolet dans le vide à l'infrarouge. Il est généralement orienté avec son axe c parallèle à l'axe optique pour réduire les effets biréfringents. Sa bonne transmission des UV jusqu'à 150 nm et son utilisation éprouvée en présence de fluor en font un matériau idéal pour les lentilles, les fenêtres et les polariseurs de laser excimères. Le MgF₂ résiste aux chocs thermiques et mécaniques [74].

Le fluorure de magnésium (MgF ₂)			
Contra	Propriétés Chimique :	Propriétés Physiques :	
	Formule Brute : MgF2 Masse molaire : 62,3018 ± 0,0006 g/mol	T^o Fusion : 1264°C Masse volumique : 3,148 g.cm ⁻³	

II.6.2 L'oxyde d'hafnium (IV) : HfO₂

L'oxyde d'hafnium(IV), ou dioxyde d'hafnium, ou encore hafnie, est un composé chimique de formule brute HfO2. Il se présente sous la forme d'un solide incolore et est pratiquement insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Il s'agit d'un isolant électrique ayant une largeur de bande interdite d'environ 6 eV³. C'est le composé le plus commun et le plus stable de l'hafnium, ainsi qu'un intermédiaire de certains procédés de production d'hafnium métallique. On peut l'obtenir par chauffage de 600 à 1 000 °C de de l'oxalate, du sulfate ou de l'oxychlorure d'hafnium.Il l'hydroxyde, possède une dureté élevée, un faible coefficient de dilatation thermique, et est chimiquement très semblable à la zircone ZrO₂. Cristallisé dans le système monoclinique à température ambiante, il connaît une transition de phase vers un système quadratique autour de 1 700 °C[75].

Oxyde d'hafnium(IV)			
	Propriétés Chimiques :	Propriétés Physiques :	
	Formule Brute : HfO_2 Masse molaire : 210,49 ± 0,02 g/mol	T ^o Fusion : 2774 ^o C Masse volumique : 9,68 g.cm ⁻³	

II.6.3 Le nitrure de silicium : Si₃N₄

Le nitrure de silicium est un composé chimique de formule Si_3N_4 . C'est une céramique très dure dont les propriétés physiques sont conservées sur une large gamme de température [76].

Nitrure de Silicium (Si ₃ N ₄)		
all and a second	Propriétés Chimique :	Propriétés Physiques : T° Fusion : 1900°C
	Formule Brute : Si ₃ N ₄ Masse molaire : 140,28	Masse volumique : 3,44 g.cm ⁻³

II.6.4 Nitrure de silicium hydrogéné : SiN_x:H

Le nitrure de silicium hydrogéné avec x = 2 est très utilisé, car il a la propriété de passiver les défauts d'interface. Etant donné les valeurs de son indice de réfraction, le nitrure de silicium n'est pas approprié pour couvrir la gamme d'indices de réfraction adéquats. Pour cette raison, il est préférable de mettre en place le dépôt d'oxynitrure de silicium hydrogéné SiO_xN_y: H. Les couches minces de SiO_xN_y possèdent la particularité d'être transparentes dans le visible et leur indice de réfraction peut varier de celui de l'oxyde de silicium pur (1,47) au nitrure de silicium (2,3) en changeant la composition des gaz utilisés lors du dépôt [77]. On retiendra que le meilleur moyen pour réaliser une adaptation optique entre l'air et le substrat est le dépôt d'une couche antireflet.

II.6.5 Le dioxyde de silicium (SiO₂)

Il est composé d'oxygène et de silicium, de formule SiO_2 . Il existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combiné chimiquement avec d'autres oxydes dans les silicates, qui sont les principaux constituants de la croûte terrestre et du manteau terrestre. Le dioxyde de silicium libre est également abondant dans la croûte sous forme de quartz, notamment dans les granites, soit 60,6 % de la masse de la croute terrestre.

Dioxyde de Silicium (SiO ₂)			
	Propriétés Chimique :	Propriétés Physiques : T [°] Fusion :	
	Formule Brute : SiO ₂ Masse molaire : 60,0843 ± 0,0009 g/mol O= 53,26 %, Si=46,74 %,	Masse volumique : Inhalation : Les poussières des formes cristallines sont toxiques par inhalation	

II.6.6 L'oxynitrure de silicium (SiO_xN_y)

L'intérêt pour l'étude des films d'oxy-nitrure de silicium avec une composition variable s'est intensifiée durant les 20 dernières années. En effet, une variation de la stœchiométrie induit la modification des propriétés électriques, mécaniques et optiques de ces films. Le dépôt de ces couches apporte des solutions très intéressantes dans plusieurs domaines d'applications physiques et technologiques [78] ; comme revêtements de protection contre la corrosion, barrières d'anti-diffusion et couches d'anti réflexion pour les piles solaires. Elles sont beaucoup favorisées pour les dispositifs CMOS.

II.7 Etude théorique sur les multicouches antireflets

II.7.1 Rappel sur les empilements interférentiels

Les pertes causées par la réflexion dans les cellules solaires malgré la mise d'une couche antireflet sont importantes et elles ont un impact important sur le courant de court-circuit I_{cc} . L'intérêt est de minimiser davantage la réflexion en développant sur le substrat des multicouches antireflets. Pour cela, une étude en modélisation des multicouches antireflets (MCAR) est nécessaire par l'utilisation de modèles de calcul matriciel « Matrix method » [79]. Cette méthode permet de traiter les doubles couches antireflets de SiN_x : H et de SiON.

Ce modèle présente de manière rapide et précise une simulation de la propagation d'ondes électromagnétiques dans un milieu donné. Parmi une variété d'approches de cette méthode, les plus généralement utilisées sont la matrice caractéristique et les descriptions de matrice de transfert.

Dans ce travail, l'approche caractéristique utilisée, relie les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques aux frontières entre deux couches. La structure d'une multicouche détermine complètement la matrice caractéristique. Cette approche est plus générale et peut traiter un nombre élevé d'interfaces.



Figure II.10 : Empilement de couches antireflets

La figure II.10 représente un empilement de p couches déposées sur un substrat d'indice n_s , chaque couche étant caractérisée par un indice de réfraction n_p et une épaisseur e_p , l'angle d'incidence de rayon incident étant compris entre 0 et 65°. Subséquemment, l'étude relative au comportement des rayons réfléchis et réfractés en polarisation parallèle est la même que ceux en polarisation transversale.

II.7.2 Le dioptre entre deux couches

II.7.2.1 Déphasage des ondes

Les dioptres séparant les couches permettent de diviser l'onde incidente, puis de recombiner les faisceaux réfléchis ou transmis avec un déphasage qui est à l'origine des interférences entre ces différents faisceaux.



Les épaisseurs permettent de déphaser les différents faisceaux

Figure II.11 : Les ondes réfléchies et transmises par un dioptre

Si on considère deux couches successives i et i +1, d'indices respectifs n_i et n_{i+1} , les coefficients de réflexion et de transmission entre ces deux couches sont :

$$\mathbf{r}_{i \to i+1} = \frac{\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_{i+1}}{\mathbf{n}_i + \mathbf{n}_{i+1}}$$
 II-11

$$t_{i \to i+1} = \frac{2 n_i}{n_i + n_{i+1}}$$
 II-12

Les épaisseurs des couches introduisent un déphasage entre les différents faisceaux réfléchis par les différents dioptres et qui est égal à :

Pour obtenir des interférences destructives à la réflexion, les épaisseurs e_i des différentes couches sont prises égales à :

$$\mathbf{e}_{i} = \frac{\lambda_{0}}{4 n_{i}}$$
 II-14

avec λ_0 est la longueur d'onde de référence pour laquelle la réflexion est minimale.

II.7.2.2 Amplitudes des faisceaux à la traversée d'un dioptre

Le dioptre séparant deux couches de matériaux d'indices n_i et n_{i+1} est schématisé sur la figure II – 12.



Figure II.12 : Amplitudes des faisceaux à la traversé d'un dioptre

Les amplitudes des ondes incidentes et réfléchies dans la couche i sont respectivement E_i^+ et E_i^- et celles transmises et incidentes dans la couche i + 1, sont E_{i+1}^+ et E_{i+1}^- . Les relations de passage de l'électromagnétisme donnent :

$$E_{i+1}^{+} = t_{i \to i+1} \cdot E_{i+1}^{+} + r_{i+1 \to i} \cdot E_{i+1}^{-}$$

$$E_{i}^{-} = r_{i \to i+1} E_{i}^{+} + t_{i+1 \to i} E_{i+1}^{-}$$
II-15

On tire les relations suivantes pour les amplitudes des champs incidents, réfléchis et transmis :

$$E_{i+1}^{+} = \frac{1}{t_{i \to i+1}} \cdot E_{i+1}^{+} - \frac{r_{i+1 \to i}}{t_{i \to i+1}} \cdot E_{i+1}^{-}$$

$$E_{i}^{-} = \frac{r_{i \to i+1}}{t_{i \to i+1}} \cdot E_{i}^{+} + \frac{t_{i+1 \to i} \cdot t_{i \to i+1} - r_{i+1 \to i} \cdot r_{i \to i+1}}{t_{i \to i+1}} \cdot E_{i+1}^{-}$$
II-16

L'équation II - 16 peut être réécrite sous la forme matricielle suivante

$$\begin{pmatrix} E_{i}^{-} \\ E_{i}^{+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{n_{i}+n_{i+1}}{2n_{i}} & \frac{n_{i}-n_{i+1}}{2n_{i}} \\ \frac{n_{i}-n_{i+1}}{2n_{i}} & \frac{n_{i}+n_{i+1}}{2n_{i}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i+1}^{-} \\ E_{i+1}^{+} \end{pmatrix} = D_{i} \begin{pmatrix} E_{i+1}^{-} \\ E_{i+1}^{+} \end{pmatrix}$$
II-17
avec $D_{i} = \begin{pmatrix} \frac{n_{i}+n_{i+1}}{2n_{i}} & \frac{n_{i}-n_{i+1}}{2n_{i}} \\ \frac{n_{i}-n_{i+1}}{2n_{i}} & \frac{n_{i}+n_{i+1}}{2n_{i}} \end{pmatrix}$ la matrice associée au dioptre entre les couches i et

i+1.

II.7.2.3 Étude des amplitudes des rayonnements à la traversée d'une couche

E_i⁺

L'amplitude d'une onde traversant une couche de matériau d'épaisseur e_i entre les dioptres x_i et x_{i+1} est donnée par la relation suivante :

$$E_{i}^{+}(x) = E_{i}^{+} \exp j \left(\omega t - \frac{2 \pi n_{i} x}{\lambda} \right)$$

$$E_{i}^{+}(x_{i+1}) = E_{i}^{+}(x_{i}) \exp (-j\varphi_{i})$$

$$E_{i}^{-}(x_{i+1}) = E_{i}^{-}(x_{i}) \exp (j\varphi_{i})$$

II-19
II-19

avec $\phi_i = \frac{2 \pi n_i e_i}{\lambda}$, le déphasage entre les faisceau en x_i et x_{i+1} et introduit par la couche. Sous forme matricielle, on écrit :

$$\begin{pmatrix} E_{i}^{-} \\ E_{i}^{+} \end{pmatrix}_{X_{i}} = \begin{pmatrix} e^{-j\phi_{i}} & 0 \\ 0 & e^{-j\phi_{i}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i+1}^{-} \\ E_{i+1}^{+} \end{pmatrix}_{X_{i+1}} = C_{i} \begin{pmatrix} E_{i+1}^{-} \\ E_{i+1}^{+} \end{pmatrix}_{X_{i+1}}$$
 II-20

C_i est la matrice associée à la couche i

II.7.3 Progression des amplitudes du champ dans l'empilement

La figure II – 16 détaille la progression des amplitudes des faisceaux dans les différentes couches de l'empilement.



Figure II.13 : Progression des amplitudes Ei des ondes dans

l'empilement avec l'hypothèse $E_{s}^{-}=0$

L'amplitude totale des rayonnements réfléchis et réfractés dans un empilement de plusieurs couches est le produit de toutes les amplitudes à la traversée des dioptres et des couches. Il en résulte une relation matricielle liant les amplitudes E_0^+ et E_0^- des faisceaux incident et réfléchi sur la face d'entrée et l'amplitude E_s^+ du faisceau transmis dans le substrat, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'onde réfléchie dans le substrat ($E_s^- = 0$) (figure II - 14).



Figure II.14 : Représentation schématique de la configuration générale des multicouches avec la matrice qui lui est associé

La matrice s'écrit alors : $M = D_0.C_1.D_1.C_2....C_p.D_p$

et $T = t.t^*$.

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E_t^+ \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} 0 \\ E_t^+ \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} 0 \\ E_t^+ \end{pmatrix}$$
 II-21

Le coefficient de réflexion en amplitude de l'empilement est obtenu à partir des éléments M_{12} et M_{22} de la matrice, soit $r = \frac{M_{12}}{M_{22}}$, tandis que le coefficient de transmission est donné par $t = \frac{1}{M_{22}}$. Les coefficients de réflexion et de transmission en intensité sont $R = r.r^*$

Dans la suite,

la relation matricielle II – 21 sera utilisé pour réaliser un programme sur Matcad en vue d'étudier la réflectivité, la transmission des couches antireflets. Leur influence sur le

rendement quantique des cellules solaires sera examinée. Les calculs seront effectués en considérant deux possibilités d'applications : le cas d'une cellule avec une monocouche antireflet, à savoir une cellule encapsulée ou non et ensuite le cas d'une cellule avec multicouche antireflet non encapsulé. Le programme sera réalisé en négligeant l'absorption des couches tout en sachant que les forts indices de réfraction des matériaux utilisés pour l'antireflet induisent de forte absorption de photons de grandes énergies.

II.8 Texturisation

Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière de se réfléchir sur le matériau. L'opération de texturisation vise à développer en surface un relief micrométrique (typiquement 5-10 μ m), permettant des réflexions multiples (Figure I-12). La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. Par exemple, un rayon arrivant en incidence normale par rapport à la surface de la cellule est réfléchi sur la face d'une « pyramide » adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion de R à R/2.



Figure II.15 : Réflexion sur une surface texturisée.

De plus, le rayon transmis dans la cellule l'est avec un angle de réfraction différent de 0°, augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane.

La probabilité d'absorption des photons en est donc améliorée. Enfin, la texturisation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière au sein de la cellule.

La réflexion sur une surface texturisée est trois fois plus importante qu'une surface plane. Dans ce cas, l'équation finale de la réflectivité totale d'une surface texturisée d'une cellule est égale à la somme du tiers de la réflectivité sur une surface plane en plus de la double réflexion sur deux faces planes comme indiquée sur la figure II.16.



Figure II.16 : Structure de la texturisation du silicium sous forme pyramidale et sous éclairement verticale a l'interface

Par conséquent, la formule d'estimation de la réflexion totale pour la surface texturisée de forme pyramidale est donnée par l'équation suivante :

$$R_{st} (\lambda) = \frac{1}{3} R_{sp} (\lambda) + \frac{2}{3} R_{sp}^{2} (\lambda)$$
 II-22

La figure II – 17 indique l'évolution de la réflectivité du silicium sans couche antireflet sur une surface plane et sur une surface texturisée en fonction de la longueur d'onde du visible.



Figure II.17 : Surface plane et texturisée.

Elle montre deux configurations, une dans la gamme entre 400 nm à 650 nm, le coefficient de réflexion est fortement dépendant de la longueur d'onde passant de 60% à 36 % pour la cellule non texturisée. Pour une cellule avec un revêtement texturise, le coefficient de réflexion varie de 60 % à 26 %. Cette réflexion reste pratiquement constante au-delà de 700 nm pour les deux types de représentations plane et texturisés, respectivement 33% et 24 %. La plus faible réflectivité de la surface texturise pourrait être dû au piégeage des photons lumineux au sein de la cellule solaire. Cela favorisant une forte absorption, d'où l'augmentation de la transmission et une baisse de la réflectivité. De plus, le rayon transmis dans la cellule l'est avec un angle de réfraction différent de 0°, augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane. La probabilité d'absorption des photons en est donc améliorée. Enfin, la texturisation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière au sein de la cellule.

L'absorption de tout le rayonnement pénétrant dans la cellule solaire est essentielle pour obtenir le meilleur rendement possible. La quantité de lumière absorbée est fonction de la longueur du chemin optique et du coefficient d'absorption. Ainsi, plus l'épaisseur de la cellule est faible, plus il est nécessaire d'accroître le chemin optique au sein du silicium. La texturisation de la face arrière (effectuée en même temps que la face avant) va dans cette direction.

De plus, la diminution souhaitable de l'épaisseur de la cellule, pour des raisons de coût et de rendement, engendre des contraintes mécaniques trop importantes au niveau de cette couche métallique. L'utilisation d'un BSF diminuerait ces contraintes. Néanmoins, il deviendrait nécessaire d'ajouter une couche supplémentaire entre les contacts afin de passiver la surface arrière. Un indice de réfraction bien choisi permettrait d'augmenter la probabilité de réflexion interne totale, maintenant un long chemin optique même pour des cellules très minces. La possibilité d'utiliser une telle couche sera abordée dans la Chapitre III.

II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, il est montré que le dépôt de la couche antireflet est une étape très importante pour améliorer le rendement électrique. En effet, les résultats obtenus par les différents chercheurs montrent que la couche d'oxynitrure de silicium fait office de couche antireflet qui permet de réduire considérablement les pertes optiques, ce qui est un motif supplémentaire pour étudier les propriétés optiques de cet alliage. L'encapsulation des modules photovoltaïques est également une étape indispensable dans la fabrication des modules photovoltaïques et entre aussi dans l'adaptation optique des rayonnements entre l'air et la cellule solaire. Dans ce chapitre, les bases sur lesquelles, les calculs seront faits dans la suite, ont été présentés. Ses bases s'appuient sur la détermination des matrices de transfert relatifs aux empilements des couches et aux différents dioptres entre ces couches.

CHAPITRE

III.

ETUDE EN SIMULATION DES MULTICOUCHES ANTIREFLETS POUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES AU SILICIUM.

Introduction

Les études en simulations sont très importantes et tres utilisées actuellement pour faire le design de plusieurs dispositifs dans plusieurs laboratoires. Dans notre cas, il s'agit de trouver les épaisseurs optimales et les indices de réfraction adéquats qui rendent la réflexion à la surface des cellules solaires minimale. Quel que soit la structure d'une cellule solaire, l'optimisation de ses paramètres est nécessaire pour avoir un bon rendement. La simulation numérique est couramment utilisée pour l'optimisation des cellules solaires car elle présente les avantages suivants :

- elle est plus rapide et moins couteuse qu'une recherche expérimentale, les modèles théoriques et les codes numériques sont connus, les étapes critiques sont simulées en quelques heures avec des moyens informatiques adéquats, alors qu'une expérimentation réelle prend plusieurs jours ou plusieurs semaines ;
- elle permet d'éviter la fabrication de plusieurs prototypes de cellules avec des paramètres différents ;
- elle est indépendante de la technologie utilisée (on peut donc faire varier largement les paramètres).

En vue d'obtenir un rendement maximum, la simulation utilisée dans notre étude a pour but de déterminer et d'optimiser les paramètres optiques et géométriques (indices de réfraction et épaisseurs) des couches minces anti réfléchissantes élaborées par plusieurs techniques.

Dans ce chapitre, nous étudierons la réflectivité et la réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde du flux lumineux incident, en tenant compte de l'influence de la longueur de diffusion des porteurs dans les couches minces de matériaux à savoir SiO_2 , SiN_x et SiO_xN_y destinées pour application photovoltaïques.

III.1 Etude sur les différentes réflectivités des matériaux antireflets.

Les calculs seront faits sur la base d'une longueur d'onde de référence $\lambda_{ref} = 700$ nm avec un indice de réfraction optimale de la couche antireflet entre le silicium et l'air qui est

$$\mathbf{n}_{\mathrm{CAR}} = \sqrt{\mathbf{n}_{\mathrm{air}} \times \mathbf{n}_{\mathrm{silicium}}} = 1,9451$$
Les matériaux qui sont appropriés du point de vue de la physique et de la technologie sont le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x:H), l'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) et l'oxyde de silicium (SiO_x). Ils peuvent être employés comme couche antireflet à cause de leur faible absorption, leurs propriétés optiques réglables et comme couche de passivation.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de SiN_x : H augmente avec la teneur en silicium de la couche : il peut varier de 1,9 à 3,0 à la longueur d'onde de 628 nm. Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x : H) est un matériau de choix pour la réalisation des couches antireflets dans les cellules PV au silicium grâce à ses intéressantes propriétés optiques.

L'oxyde de silicium (SiO_x) est approprié pour minimiser les pertes optiques dans les cellules PV au silicium, il est déposé en tant que couche finale d'un dispositif antireflet. Cette couche devrait également permettre une bonne passivation intérieure des centres recombinants. Cependant, la passivation extérieure est meilleure pour des matériaux d'indices de réfaction supérieurs à 2,3. Pour réaliser la passivation, l'une des premières approches consiste à employer une double couche anti réflective avec deux matériaux d'indice de réfraction différent.

Pour trouver les paramètres optimaux de la multicouche anti réflexion, un code numérique de simulation a été développé en utilisant la méthode de la matrice de transfert pour traiter l'équation optique relative aux empilements. Les résultats permettent d'obtenir la réflectivité optique et l'absorption à différentes longueurs d'onde et d'épaisseurs de couches. L'indice de réfraction et les épaisseurs optiques des matériaux considérés, qui ont permis d'avoir la plus faible réflexion, ont été utilisés comme moyen pour simuler les propriétés électriques de la cellule.

Le dépôt d'une multicouche anti réflexion semble être une bonne solution pour réduire les pertes optiques (la surface de silicium reflète plus de 30 %). L'indice optique optimal d'une couche transparente anti réflexion de silicium non-encapsulé d'une cellule solaire est 2,05 et environ 2,4 pour une pile solaire encapsulée (verre, acétate et EVA). Selon SOPPE et al, la meilleure efficacité des piles solaires est obtenue avec de faibles indices de réfraction optiques. Pour trouver un compromis entre la minimisation de la réflectivité et la passivation extérieure proportionnée, une première approche consiste à employer une double couche antireflet DCAR avec deux matériaux d'indice de réfraction différent. En effet, une couche inférieure relativement riche en silicium peut permettre une bonne passivation extérieure et une couche supérieure avec un indice de réfraction plus faible réduit la réflexion sur la surface de la pile solaire. Des calculs d'optimisation d'un tel DCAR ont été déjà effectués par Wright et al. Ces résultats indiquent un échec du double concept de couche. Pour résoudre ce problème, nous avons étudié la multicouche antireflet composée de trois couches avec un indice variant de 1,45 à 3. Les indices des trois matières employées sont : SiO_x (indice n_1 entre 1,45 et 1,5), SiO_xN_y (indice n_2 entre 1,5 et 1,8) et SiN_x :H (indice n_3 entre 1,8 et 3).

Dans ce travail, une limite inférieure d'épaisseur supérieure à 30 nm a été prise pour la couche intérieure parce que se rapportant à Lauinger et al, une épaisseur minimale est nécessaire pour réaliser une passivation extérieure efficace. Il est important de noter que les propriétés optiques des matières employées changent considérablement avec la méthode et les conditions de dépôt qui produisent de l'hétérogénéité de l'indice de réfraction le long de la profondeur des matériaux. La matrice de transfert est habituellement utilisée pour le calcul du coefficient de réflexion. Dans ce chapitre, nous présentons le résultat du calcul obtenu par notre programme machine (Mathcad) de CAR simple, double et multicouche sur le substrat de silicium.

III.2 Réflexion d'un simple revêtement des matériaux antireflets sur le silicium

III.2.1 Influence de l'indice de réfraction de la couche antireflet

L'évolution du coefficient de réflexion d'une cellule solaire au silicium a été examiné dans cette section. Le substrat est revêtu d'une simple couche de matériau antireflet. Les matériaux considérés sont : MgF₂, Si₃N₄, SiNx : H, SiO_xN_y, SiO₂, HfO₂, dont les valeurs des indices et des épaisseurs utilisés pour le calcul sont répertoriées tableau ci-dessous à la longueur de référence de 700 nm.

Tableau III.2 : Matériaux utilisés comme couches antireflets avec leurs indices de réfractions et épaisseurs optimum pour une longueur d'onde de référence $\lambda_0 = 700$ nm.

$\lambda_{\rm ref} = 700 \ \rm nm$					
Matériaux	Indice de réfraction	Épaisseur (nm)			
MgF ₂	1,38	127 ,17			
SiO _x	1,50	116,67			
SiO _x N _y	1,80	97,22			
Si ₃ N ₄	2,03	86,11			
HfO ₂	2,10	83,37			
SiN _x : H	2,30	58,33			
Si (substrat)	3,78	46,20			

La figure III – 1 montre une variation de la réflectivité de 400 nm à 1000 nm pour les divers revêtements de la cellule solaire, la valeur minimale étant observée pour la longueur d'onde de référence $\lambda_{ref} = 700$ nm. On observe que les structures Si₃N₄/Si, SiO_xN_y/Si et HfO₂/Si, présentent une réflectivité nulle à la longueur d'onde de référence, sachant que pour le silicium monocristallin la réflectivité tourne au tour de 33 % à cette même longueur d'onde de référence.

Ce qui montre l'importance des revêtements qui fait passer la réflectivité à une valeur presque nulle engendrant ainsi une transmission assez importante au sein des cellules avec couche antireflets.



Figure III.1 : Réflexion de structures à simple révetements antrireflets sur le silicium (longueur d'onde référence 700 nm)

Au-delà de la longueur d'onde de référence, la réflectivité varie entre 1 et 33 % pour tous les différents types de revêtements antireflets.

La diminution de la réflectivité pour les trois revêtements cités plus haut, est due au fait que ces matériaux ont des indices de réfractions très proches de l'indice optimal n = 1,96 $(nSiO_xN_y = 1,80, nSi_3N_4 = 2,03, nHFO_2 = 2,10)$ et qui correspondent à la condition d'obtention des interférences destructives entre les rayons réfléchis par le revêtement. La transmission des du flux de photons au sein de la cellule est ainsi améliorée. Cependant, les autres revêtements dont les indices de réfraction présentent un écart avec l'indice optimal, les conditions d'interférences destructives ne sont pas réalisées. Le chemin optique étant beaucoup plus faible, cela entraine une diminution de la réflectivité au sein des cellules avec couches antireflets. L'influence des indices de réfraction montre donc l'importance du choix du matériau comme couche antireflet.

III.2.2 Impact de l'épaisseur de la couche antireflet sur la réflectivité des matériaux antireflets

Si on fait varier les épaisseurs des matériaux autour de leur valeurs optimale, par exemple pour le HfO_2 (n = 2,10) et le SiO_x , on note sur les figures III.2 et III.3, l'impact de ce paramètre géométrique sur la réflectivité du revêtement.



Figure III.2 : Impact de l'épaisseur sur la réflectivité du silicium revêtu d'une couche de HfO₂



Figure III.3 : Impact de l'épaisseur sur la réflectivité du silicium revêtue d'une couche de SiO_x

L'influence de l'épaisseurs des matériaux antireflets est bien montrée pour les deux matériaux d'indices de réfraction plus ou moins proches de celui du substrat silicium (n = 3,78) à savoir le HfO₂ (n = 2,10) et le SiO_x (n = 1,5). On note que la réflexion n'est pas nulle à la longueur d'onde de référence, la valeur minimale observée est de 7 % pour le revêtement SiO_x/Si et de 2% pour le HfO₂/Si, pour toutes les épaisseurs choisies. On note aussi le déplacement du minima de réflexion vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Par ailleurs, les courbes révèlent que le coefficient de réflexion diminue si l'épaisseur de la couche de HfO₂ et SiO_x augmente pour des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde de référence (700 nm). Pour les courtes longueurs d'onde, la réflexion augmente pour atteindre plus de 34 % à la longueur d'onde de 400 nm, lorsque l'épaisseur de la couche AR augmente. On note ainsi deux comportements opposés dus à l'épaisseur de la couche de part et d'autre de l'épaisseur critique. D'autre part, l'amélioration de la transmission aux grandes longueurs d'ondes pour les plus grandes épaisseurs permet une plus grande absorption des photons de faibles énergies du fait de l'augmentation du chemin optique du flux lumineux. Plus l'épaisseur est petite, plus l'annulation de la réflectivité intervient vers les courtes longueurs d'ondes.

III.2.3 Impact de la texturisation des simples couches

La texturisation de la surface du silicium peut être faite, soit en combinaison avec un revêtement de couche antireflet, soit avec elle-même (figure III.3). Elle est utilisée pour réduire au minimum la réflexion de la surface de la cellule. Un substrat monocristallin peut être texturisé par attaque chimique le long des faces des plans cristallins. Si cette texturisation est suivie du dépôt d'une couche antireflet (CAR), le coefficient de réflectivité de la surface peut être réduit à 3 ou 4% pour toutes les longueurs d'onde considérées.



Figure III.4 : Surface texturisée d'une cellule au silicium [80].

Dans cette section, la simulation est faite sur la réflectivité du silicium dans le cas où la face avant est texturisée et puis dans le cas où cette face est recouverte d'un revêtement antireflet avec les matériaux comme MgF_2 , Si_3N_4 , SiO_2 et SiO_xN_y .

L'atténuation du flux lumineux incident, avant sa transmission dans la cellule est due au flux de photons réfléchis par la surface avant de la cellule. Le coefficient de réflexion est alors voisin de 35 % pour le silicium monocristallin .

La figure III.4 présente une cellule au silicium dont la face avant est texturisée pour permette un meilleur piégeage du flux lumineux incident. Dans certaines situations, la texturisation peut assurer une passivation de la surface du semi-conducteur en éliminant certaines liaisons pendantes au niveau de la surface du silicium. De plus, le parcours du rayon transmis dans la cellule augmente au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane ; la probabilité d'absorption des photons s'en trouvé améliorée.



Figure III.5 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée

La figure III.5 représente la combinaisons de la surface texturisée du silicium avec divers revêtements antireflets. Elle montre que la texturisation de la surface de la cellule recouverte d'une couche antireflet, réduit la réflectivité de 35 à 18 % pour toutes les configurations à la longueur d'onde de 700 nm. Cela est justifié par le piégeage d'un maximum de lumière qui réduit ainsi les pertes liées à la réflectivité et par conséquent améliore le rendement de la cellule. Il a été montré que le dépôt d'une simple, double ou triple couche antireflet diminue la réflectivité sur l'ensemble du spectre et peut être nulle pour des longueurs d'onde bien donnée. La réflectivité effective d'une cellule sans texturisation recouverte d'une simple couche antireflet avoisine les 12 %.



Figure III.6 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée



Figure III.7 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée



Figure III.8 : Réflectivité du silicium avec couche antireflet plane et texturisée

De plus, la texturisation des grains et la modification des épaisseurs des couches déposées qui en résulte modifient les valeurs de la réflectivité. La couche antireflet et un réflecteur arrière bien optimisé combiné avec une bonne texturisation sur les surfaces avant et arrière de la cellule respectivement, permettent de réduire les pertes par réflexion et d'augmenter le coefficient de réflexion sur la face arrière de la cellule en créant des interférences constructives, comme le montre le tableau III – 2 qui résume les valeurs du coefficient de réflexion de quelques revêtements texturisés à la longueur d'onde de référence. La texturisation de surface de la cellule peut réduire la réflectivité jusqu'à 1/3 comparée celle pour la surface plane

Tableau III.3: Différentes valeurs des matériaux antireflets déposés sur l'interface du silicium plane et texturisée prises à la longueur d'onde de référence $\lambda_0 = 700$ nm

Matériaux/substrat(silicium)	MgF ₂ /Si	SiO _x /Si	SiO _x N _y /Si	SiN _x :H/Si
Réflectivité a l'interface plane	11,8	7,1	1,1	0,5
Réflectivité a l'interface texturisée	4,75	2,5	0,5	0,1

III.3 Etude sur les revêtements à multiple couches antireflets

III.3.1 Recherche de la meilleure configuration pour les doubles couches

Les différents matériaux antireflets utilisés dans ce travail permettront de voir leur influence sur différentes structures à savoir les revêtements avec des indices de réfraction décroissants du substrat (n = 3,78) vers le milieu ambiant, l'air (n=1).

L'étude en simulation est faite en considérant les matériaux du tableau III- 1 couplés deux à deux dans le but de rechercher la meilleure configuration de double couche antireflet.

III.3.2 Coefficient de réflexion d'une double couche antireflet (SiO_x/HFO₂) sur le silicium

La variation du coefficient de réflexion de la double couche antireflet (DCAR) avec les matériaux SiO_x et HFO₂) est calculée dans la gamme de longueur d'onde 400 nm – 1000 nm et reportée sur la figure III - 9.



Figure III.9 : Réflectivité des structures DCAR SiO_x/HFO₂/Si et HFO₂/SiO_x/Si.

L'étude est faite sur deux configurations à savoir les structures $SiO_x/HFO_2/Si$ et $HFO_2/SiO_x/Si$. La structure $SiO_x/HFO_2/Si$, (dont les indices des matériaux sont dans l'ordre 1,50, 2,10 et 3,78) montre une réflectivité de 10 % à la longueur d'onde de référence. Pour la structure $HFO_2/SiO_x/Si$ (dont les indices des matériaux sont dans l'ordre 2,10, 1,50 et 3,78) et correspondant à une inversion des couches antireflets, le coefficient de réflexion atteint 60 % à la longueur d'onde de référence. Cela traduit l'importance de l'ordre dans lequel les

matériaux antireflets doivent être déposés sur le substrat ; il s'avère donc nécessaire de déposer les couches selon les indices décroissants du substrat vers la couche supérieure.

La figure montre aussi que les revêtements à simple couche sont plus performants à la longueur d'onde de référence. Cependant les revêtements à deux couches présentent des réflectivités nulles à 450 nm pour la structure $HFO_2/SiO_x/Si$ et 500 nm pour la structure $SiO_x/HFO_2/Si$ plus proche de la longueur d'onde de référence. Ce déplacement de la réflectivité minimale vers les courtes longueurs d'onde pourrait être due au fait que la juxtaposition des deux couches, modifie le chemin optique des ondes dans les matériaux. Cela entraine ainsi un changement de phase donnant des interférences destructives à une autre longueur d'onde.

III.3.3 Coefficient de réflexion d'une double couche antireflet $SiO_xN_y\ /\ Si_3N_4:H\ sur\ le\ silicium$

Les courbes de la figure III.10 représentent de la variation du coefficient de réflexion de deux structures à double couche : SiO_xN_y/Si_3N_4 :H/Si et Si_3N_4 :H/Si O_xN_y/Si en fonction de la longueur d'onde du flux lumineux incident.



Figure III.10 : Réflectivité des structures DCAR SiO_xN_y/Si₃N₄/Si et Si₃N₄/SiO_xN_y/Si.

Les coefficients de réflexion des structures à simple couche SiO_xN_y/Si et Si_3N_4/Si s'annulent à la longueur de référence, cela s'explique par les indices de réfraction du Si_3N_4 (n = 1,8) et

 SiO_xN_y (n = 2,03) qui sont proches de la valeur optimale de l'indice de réfraction pour que la condition d'amplitude soit respectée. Pour les structures à double couche on note un déplacement du minimum de réflexion aux longueurs d'onde comprises entre 450 et 500 nm, Le même comportement observé dans la section précédente est relevé ici aussi lorsqu'on inverse l'ordre de dépôt des couches AR.

III.3.4 Coefficient de réflexion de la double couche antireflet (MgF₂/SiN_x:H) sur le silicium

Les mêmes observations et remarques des deux sections précédentes sont notées dans le cas des structures MgF_2/SiN_x :H/Si et SiN_x :H/MgF₂/Si (voir les figures III – 10 et III – 11).



Figure III.11 : Réflectivité des structures MgF₂/SiN_x:H /Si et SiN_x:H/MgF₂/Si.

Indice n = 2 pour le SiN_x:H



Figure III.12 : Réflectivité des structures MgF₂/SiN_x:H /Si et SiN_x:H/MgF₂/Si. Indice n = 3 pour le SiN_x:H

L'observation de ces deux graphes, par rapport à l'ordre croissant ou décroissant des indices de réfraction et le changement d'indice de réfraction du matériau SiN_x :H, (n = 2 puis n = 3), montre largement l'influence des indices de réfraction et l'ordre dans lequel les matériaux sont déposés. La réflectivité est minimale dans la structure à indices de réfraction décroissants du substrat vers la couche supérieure (MgF₂/SiN_x:H/Si).

Dans le cas de la structure SiN_x:H/MgF₂/Si, et en se reportant aux figures III-11 et III-12, la réflectivité est de 80 % dans le spectre visible de 650 nm à 750 nm en prenant respectivement les valeurs de l'indice de réfraction n = 2, puis n = 3. Cela montre que plus l'écart entre les indices des couches antireflets est grand, plus la réflexion est élevée pour cette structure dont la couche supérieure est plus réfringente. L'inverse est observé pour la structure MgF₂/SiN_x:H/Si pour laquelle le passage de l'indice du SiN_x:H de n = 2 à n = 3, donne une variation de la réflectivité de 8% à 2% à la longueur d'onde de référence. Il s'y ajoute une réflectivité pratiquement nulle dans un intervalle de longueur d'onde plus important de 650 à 750 nm (figure III – 12).

III.3.5 Coefficient de réflexion de la double couche antireflet (SiO_x/SiN_x:H) sur le silicium

La représentation de la variation du coefficient de réflexion d'une DCAR1 $SiO_x/SiNx:H$ (où n = 2) et d'une DCAR2 $SiO_x/SiNx:H$ (où n = 3) en fonction de la longueur d'onde est illustrée sur les figures III.13 et III.14.



Figure III.13 : Coefficient de réflexion de la DCAR1 SiO_x/SiN_x:H (n = 2)/Si et de la DCAR2 SiO_x/SiN_x:H (n = 2)/Si



Figure III.14 : Coefficient de réflexion du DCAR1 SiN_x:H (n = 2)/SiO_x/ et de la DCAR2 SiN_x:H(n = 3)/SiO_x/Si.

Le revêtement à double couche SiN_x :H/SiO₂ sur le silicium, présente une réflectivité plus élevée comparée aux deux autres revêtements SiN_x :H /Si et SiO₂/Si dans la gamme 600 nm – 800 nm. Le double revêtement SiN_x :H/SiO₂/Si présente une réflexion nulle vers 400 nm et qui décroit au-delà de 1100 nm. Les deux revêtement simples SiN_x :H /Si et SiO₂/Si, assurent leur rôle antireflet avec une réflectivité inférieure à 30 %.

Pour vérifier l'effet de l'ordre croissant des indices de réfraction sur la réflectivité, la couche de SiO_x (n = 1,5) a été placée comme couche supérieure sur la couche SiN_x:H d'indice plus élevé (n = 2 et n = 3). La structure SiO_x /SiNx:H sur le silicium présente des réflectivités pratiquement nulles pour SiN_x:H d'indice n =3 (figure III.14) sur une large bande spectrale de 600 nm à 850 nm. L'idée est donc pour les doubles couches d'associer des matériaux d'indices de réfraction qui présentent le plus grand écart possible, cela a l'avantage d'étaler la gamme de longueur d'onde où la réflexion est nulle et permettre ainsi une meilleure transmission des photons dans le matériau silicium.

III.3.6 Coefficient de réflexion des doubles couches antireflets (SiO_xN_y/SiN_x: H) et sur le silicium

La même démarche que dans la section III.3.6. est faite dans cette partie et relativement aux structures SiO_xN_y/SiN_x :H (n = 2)/Si et SiO_xN_y/SiN_x :H (n = 3)/Si. Les résultats sont reportés sur les figures III.15 et III.16 avec les mêmes observations, précédemment relevées.



Figure III.15 : Coefficient de réflexion du DCAR $SiO_xN_y/SiN_x : H(n = 2)/Si$ (a) et du DCAR $SiO_xN_y/SiN_x : H(n = 2)/Si$ (b)



Figure III.16 : Coefficient de réflexion du DCAR1 SiO_xN_y/SiN_x :H(n=2)/Si (bleu) et du DCAR2 SiO_xN_y/SiN_x :H(n=3)/Si (rose)

On observe une décroissance de 35 à 0% pour le SiO_xN_y/Si (noir) et de 35 à 18% pour le SiN_x:H (rouge) entre 350 et 700 nm. Il y a aussi une décroissance rapide du coefficient de réflexion de la DCAR2 de 35 à 2% entre 400 et 450 nm mais qui devient importante dans le milieu du spectre visible. D'après l'analyse des courbes, les plus faibles réflexions sont obtenues à la longueur d'onde de référence pour les couches simples tandis que pour les structures à double couche, les interférences destructives ont lieu à des longueurs d'onde différentes. La structure DCAR1 (bleu) présente deux ordres d'interférences destructives à 550 nm et à 900 nm. On observe aussi que la couche antireflet simple SiO_xN_y a un meilleur rendement que la couche antireflet SiN_x:H (n = 2).

III.3.7 Coefficient de réflexion d'une double couche antireflet (HFO₂/SiN_x:H) sur le silicium

Les structures $HFO_2/SiN_x : H(n = 2)$) et $HFO_2/SiN_x : H(n = 3)$) sont aussi examinées dans cette section à travers les figures III.17 et III.18.



Figure III.17 : Coefficient de réflexion du DCAR HFO₂/SiN_x :H(n=2)/Si et du DCAR HFO₂/SiN_x :H(n=3)/Si

L'étude montre les mêmes conclusions faites sur les revêtements déjà présentés dans les sections précédentes et montre l'importance de l'ordre dans le dépôt des matériaux sur le substrat.



Figure III.18 : Coefficient de réflexion de la DCAR HFO₂/SiN_x :H(n = 2)/Si et la DCAR HFO₂/SiN_x :H(n = 3)/Si

III.3.8 Variation de l'indice de réfraction de l'une des couches antireflets

La figure III.19 montre les calculs théoriques développés pour un matériau d'indice de réfraction variable et formant une couche intermédiaire entre le substrat (Si) et le fluorure de magnésium (MgF₂) d'indice n = 1,38.



Figure III.19 : Variation de l'indices de réfraction d'une couche antireflet en fonction de la longueur d'onde.

Pour les simulations, l'indice du matériau est pris entre les valeurs de l'indice de réfraction du MgF_2 (n = 1,38) et n = 3. La diminution du coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde est observée lorsque l'indice du matériau augmente. En même temps, on observe que la gamme de longueur d'onde pour laquelle la réflectivité est nulle, devient plus large au fur et à mesure que l'indice augmente.

Et comme indiqué plus haut, il plus avantageux d'associer dans une double couche des matériaux dont les indices présentent le plus grand écart possible.

III.3.9 Etude de la réflectivité d'une triple couche antireflet

Dans cette section, l'étude en simulation va être menée en considérant une structure composée de trois couches antireflets déposées sur le substrat silicium. La figure III.20 montre cette structure composée des matériaux $SiO_x /SiO_xN_y /SiN_x$:H, calibrées sur leur épaisseurs optimales à a longueur d'onde de référence de 700 nm.



Figure III.20 : Une structure a triple couche (SiOx ; SiOxNy ; SiNx:H) sur le silicium

La figure III.21 est une représentation des coefficients de réflectivité de chacun de ces matériaux déposés sur le silicium. La figure montre aussi le coefficient de réflexion de la triple couche dans le but de mener une étude comparative avec les monocouches. L'analyse de la variation de la réflectivité des monocouches a été faite dans les paragraphes précédents.

La structure à trois couches présente des réflectivités nulles à deux longueurs d'ondes à 450 nm et 700 nm (courbe en rose), montrant ainsi qu'elle donnera un meilleur rendement que les couches simples donc permettra une plus grande absorption vers les courtes longueurs d'onde. Ce phénomène est dû à des interférences destructives qui interviennent à 450 nm du fait d'un changement de phase introduit par la couche supplémentaire.



Figure III.21 : Réflexion de la surface du silicium revêtue d'une multicouche antireflet (SiOx/SiOxNy/SiNx:H) en fonction de la longueur d'onde calibrée à $\lambda_{réf}$ =700nm

III.4 Etude de la réponse spectrale d'une cellule solaire au silicium à divers revêtements antireflets

III.4.1 Influence de l'indice des matériaux antireflets

Les paramètres optiques tels que l'indice de réfraction et l'épaisseur contribuent à une nette amélioration de la réflectivité augmentant de ce fait la transmission. Un bon compromis doit être trouvé entre ces deux paramètres et le matériau AR dans le but d'améliorer le rendement quantique des cellules solaires. La cellule solaire, utilisée pour simuler la réponse spectrale, est une jonction p - n idéale dont les paramètres ont les valeurs suivantes :

- Epaisseur de l'émetteur de la cellule au silicium : 0,5 μ m ;
- Epaisseur totale de la cellule au silicium : 200 μ m ;
- Dopage de l'émetteur (zone p) : $N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;
- Dopage de la base (zone n) : $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- Vitesse de recombinaison sur la face avant $S_p = 0$ cm.s⁻¹

• Vitesse de recombinaison à la surface arrière $S_n = 0$ cm.s⁻¹ (BSF).

Les courbes ci-dessous montrent les réponses spectrales de cellules solaires au silicium revêtue de diverses couches antireflets. Les calculs sont faits en utilisant les paramètres optimaux pour ces matériaux à la longueur d'onde de référence $\lambda_{réf} = 700$ nm. Les valeurs optimales des paramètres des matériaux sont listées dans le tableau 1, en vue de mieux cerner leur influence sur la réponse spectrale.

La réponse spectrale de la cellule solaire est fortement dépendante de la nature du matériau utilisé comme couche antireflet. La cellule solaire sans revêtement a un rendement plus faible à toutes longueurs d'onde, le silicium réfléchissant plus de 30 % de flux lumineux incident. Les revêtements contribuent largement à augmenter cette réponse comme le montre la figure III.20 pour les structures de MgF₂/Si, Si₃N₄/Si, SiN_x:H/Si, SiO_xN_y/Si, SiO_x/Si, HfO₂/Si.



Figure III.22 : Réponse spectrale de cellule solaire au silicium avec différents revêtements antireflets.

Les structures HFO₂/Si, Si₃N₄/Si, et Si_xN_y/Si présentent de meilleures réponses spectrales du fait de l'indice de réfraction des revêtements proche de la valeur optimale $n = \sqrt{n_{air} \times n_{Si}}$.

III.4.2 Influence de l'épaisseur de la CAR sur la réponse spectrale

Pour étudier l'impact de l'épaisseur des couches sur la réponse spectrale, deux matériaux antireflets ont été choisis avec leurs épaisseurs variant de \pm 10 nm par rapport à la valeur optimale. La figure III.2 est relative à la structure SiO_x/Si avec l'épaisseur optimale dS



Figure III.23 : Rendement quantique du SiO₂/Si et HfO₂/Si en fonction de la longueur d'onde pourdifférentes épaisseurs.



Figure III.24 : Rendement quantique du SiO₂/Si et HfO₂/Si en fonction de la longueur d'onde pourdifférentes épaisseurs.

Ces deux figures nous montrent que l'augmentation et la diminution de 10 nm par rapport à la valeur optimale ne donne pas un meilleur rendement quantique. On constate également que HFO₂/Si donne un meilleur rendement que les autres matériaux antireflets.

III.4.3 Variation de l'indice de réfraction d'une des couches AR pour un revêtement à double couche.

Dans cette partie, l'étude la réponse spectrale est faite sur la cellule au silicium revêtue de deux couches antireflets, les indices des matériaux variant du plus grand au plus petit en partant du substrat qu'est le silicium vers la couche externe supérieure. La figure 3.20 montre l'importance des revêtements doubles couches antireflets sur le rendement quantique externe de la cellule solaire au silicium monocristallin.



Figure III.25: Réponse spectrale de la variation de l'indice de réfraction d'une des couches

Dans la bande de longueur d'onde comprise entre 650 et 1000 nm, on note une diminution progressive de la réponse spectrale qui s'explique par une absorption très faible de la lumière incidente avec des énergies des photons proches au gap du silicium. Au-delà de 1100 nm, correspondant à des énergies de photons inferieures au gap du silicium, la réponse spectrale s'annule. Parmi les matériaux utilisés, l'association SiO_x/Si présente la meilleure réponse comparée aux autres revêtements. L'indice de réfraction du SiO_x , qui est de n =1,5,

est proche de l'indice optimale $\sqrt{n_{air} \times n_{silicium}}$ lié à la condition d'amplitude. Cela explique le fait que la cellule avec une couche antireflet de SiO_x présente une réponse spectrale avoisinant 99 % à la longueur d'onde de référence. Par ailleurs, on observe que la réponse de la cellule est plus faible dans la gamme de la logueur d'onde de reference à une indice de n = 2,8 qui est assez proche de l'indice du silicium donc différent de l'indice optimal cité plus haut. L'épaisseur optimale de la couche antireflet joue aussi un rôle important puisque qu'elle doit être grande pour les matériaux à faible indice de réfraction qui donne un rendement relativement plus faible que les celles des autres matériaux cités plus haut. Le défi principal lié la performance des cellules solaires avec couche antireflet est de trouver un compromis judicieux dans le choix de l'épaisseur et le matériau ciblé pour amoindrir les coûts de fabrication.

Cependant, une augmentation plus nette de la réponse spectrale implique une amélioration sur le taux de générations des porteurs minoritaires au niveau de la cellule solaire au silicium monocristallin.

III.4.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la simulation de couches antireflets impliquant, les meilleurs matériaux antireflets et à l'optimisation de leurs performances. Les couches antireflets jouent un rôle important pour réduire les pertes optiques au niveau des cellules solaires au silicium qui est un matériau très réfléchissant (60 % de pertes du flux lumineux incident). La variété des matériaux que l'on peut utiliser comme couches antireflets donne plusieurs solutions. Parmi ces différents matériaux, le fluorure de magnésium (MgF₂), le nitrure de silicium (Si₃N₄),le nitrure de silicium hydrogéné (SiNx :H), l'oxyde de silicium (SiO₂),l'halfinium (HFO2), l'oxyde de nitrure de silicium (SiOxNy) ont montré des propriétés intéressantes par la réduction à moins de 35 % la réflectivité du silicium. Plus l'indice de la couche est proche de l'indice optimal $\sqrt{n_{air} \times n_{silicium}}$ (n_{opt} =1,9451), plus la réflectivité devient pratiquement nulle dans le spectre centré autour de la longueur de référence qui a été choisi dans ce travail égal à 700 nm.

De par leurs propriétés respectives, la combinaison de ces matériaux en double couche, peut être exploitée pour réduire à la fois les pertes optiques et les pertes liées aux recombinaisons des porteurs minoritaires sur la face avant par passivation. L'analyse théorique a montré qu'une association de deux matériaux d'indices présentant un écart appréciable réduit la réflectivité du silicium sur une large bande spectrale comme dans le cas du revêtement double couche(SiO_x/SiNx :H/Si) dont les indices sont respectivement 1,5 et 3. Par contre, si les valeurs des indices des matériaux de la double couche sont très voisines (1.5et 2), la réflectivité devient importante dans la partie du spectre centré autour de la longueur d'onde de référence.

L'option qui consiste à réaliser des revêtements antireflets pour réduire les pertes de photons à la surface du silicium, obéit à certaines conditions. Elle nécessite le développement de modèles de calculs, permettant de tenir compte des composants des différents milieux (air/antireflet/silicium). L'approche matricielle est plus générale et permet de traiter plusieurs couches, les interfaces y comprises. Cependant, il faut trouver un bon compromis entre l'épaisseur de la couche AR à déposer sur le substrat et le matériau adéquat pour obtenir le minimum de réflexion dans la zone active du silicium. La texturisation de la surface de la cellule permet de réduire au tiers la réflectivité (R) du silicium comparée à celle obtenue sur une couche plane : $Rs_p(MgF2) = 11,8$ et $Rs_{text}(MgF2) = 4,75$. Pour une couche antireflet texturisée, le coefficient de réflexion peut varier de 15 % à 5 % pour les structures MgF2/Si, SiO₂/Si, SiO_xNy/Si et SiNx:H/Si.

Les études en simulations de la réponse spectrale d'une jonction classique p - n au silicium, ont permis de montrer l'influence de l'épaisseur qui par ailleurs fait déplacer les minimas du coefficient de réflexion vers les petites longueurs d'ondes pour les petites épaisseurs et vers les grandes longueurs d'ondes pour les grandes épaisseurs de part et d'autre de la longueur d'onde de référence des couches antireflets et l'impact des empilements sur la performance de la cellule avec un accroissement de 60% a 90% voir 98%.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une étude théorique sur les propriétés optiques des revêtements antireflets a été faite. Après avoir présenté quelques matériaux généralement utilisés comme antireflets, leurs propriétés optiques, comme la réflexion et la transmission ont été examinées. L'influence de leur épaisseur sur ces constantes optiques ont été mise en évidence, par le fait qu'elle peut participer à l'amélioration de la transmission du flux lumineux dans le substrat sur lequel cette couche est déposée. Diverses associations de matériaux antireflets ont été étudiées afin de proposer les choix adéquats pour une meilleure transmission du flux lumineux dans les substrats semi-conducteurs entrant dans la fabrication des cellules solaires en vue d'obtenir de meilleurs rendements quantiques externes.

Ce travail nous a permis de présenter une vue d'ensemble des aspects théoriques des cellules photovoltaïques au silicium monocristallin et multi cristallin. Dans ce travail, nous avons cité la technologie d'élaboration des photopiles à base de silicium cristallin et nous avons constaté que le dépôt de couches antireflet est une étape indispensable pour l'amélioration des performances en terme de rendement détaillé dans le deuxième chapitre.

Nous dirons qu'il est bien clair d'après ces études que le dépôt de la couche antireflet est une étape très importante pour améliorer le rendement électrique. En effet, les résultats obtenus par les différents chercheurs montrent que la couche d'oxynitrure de silicium fait office de couche antireflet qui permet de réduire considérablement les pertes optiques. Ceci nous a motivé à entreprendre notre étude sur les propriétés optiques de cet alliage.

Ensuite, nous avons réussi à écrire un programme qui nous a permis de voir l'influence de la réflectivité, la transmission et l'absorption des CAR et des MCAR sur le rendement des cellules solaires. Les calculs ont été effectués en considérant les deux possibilités d'application pour une cellule avec une monocouche antireflet; ainsi que pour une cellule avec multicouche antireflet non encapsulé.

Et enfin, ce travail a été consacré à la simulation de couches antireflets telles que le HfO_2 , MgF_2 , SiO_xN_y , SiO_x , Si_3N_4 , SiN_x :H et à l'optimisation de leurs performances. Les outils analytiques utilisés pour la description des modèles ont été présentés. Les paramètres permettant d'évaluer les performances d'une couche antireflet dans une cellule PV ont été ensuite définis avec une réduction du coefficient de réflexion à 1% au niveau de la longueur

d'onde de référence pour les simples couches tel que HFO2, SiOxNy, et Si3N4. Les études en simulations ont montré que les performances d'une double couche sont légèrement meilleures à celles d'une simple couche. Une réduction de 0,5% de la réflexion de la surface du silicium a été obtenue et s'étend sur large gamme du spectre des longueurs d'ondes.

L'application des multicouches antireflet sur le silicium a montré que cette combinaison permet de réduire de manière significative la réflexion de la surface du substrat et d'obtenir un gain de courant de plus par rapport à une cellule PV avec une simple couche. Toutefois, la dispersion des constantes optiques des matériaux dans la gamme de longueur d'onde 300 - 1100 nm doit être prise en considération et qu'un compromis est à trouver entre un fort indice de réfraction et une forte absorption.

Les études en simulations de la réponse spectrale d'une jonction classique p - n au silicium, ont permis de montrer l'influence de l'épaisseur des couches antireflets et l'impact des empilements sur la performance de la cellule. Le rendement quantique est également influencé par la longueur de diffusion

En perspective, il est envisagé d'étendre ce travail à l'étude des caractéristiques I - Vd'une cellule solaire au silicium. Les cellules solaires en couches minces feront l'objet d'une étude dans ce domaine, ainsi que la texturisation des deux faces avant et arrière de la cellule, mais on peut également continuer ce travail avec la recherche de meilleur configuration de multiples couches

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Petit mémento énergétique Eléments pour un débat sur l'énergie en France [en ligne].
 Les Cahiers de Global Chance, 2003, 52 p. Disponible sur : < http://www.agora21.org/global-chance/memento_nrj2003.pdf>, (consulté le 07/08/18)
- [2] Key World Energy Statistics, International Energy Agency, 2006, 82 p. http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2006/key2006.pdf, (consulté le 22/08/18)
- [3] Ballif c. energie photovoltaïque : richesse d'une science et potentiel d'applications Présentation de cours, IMT–Université de Neuchâtel, 2006, 37 p : <a href="http://www2.unine.ch/webdav/site/imt/shared/documents/agenda/lecon_inaug_ballif_avrillecon_in
- [4] Trend in photovoltaic applications: Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2005 [en ligne]. International Energy Agency, 2006, 34 p. Disponible sur : http://www.epia.org/documents/IEAPVPS152006.pdf, (consulté le 04/09/18)
- [5] La lettre du solair, Le Bourget du Lac : Cythélia sarl, Avril 2006, vol. 6, n°4, 13 p. http://www.savoie-technolac.com/v2/pdf/LLS_Avr06.pdf, (consulté le 16/10/18) https://www.savoie-technolac.com/v2/pdf/LLS_Avr06.pdf, (consulté le 16/10/18)
- [6] D. m. chapin, c. s.fuller, g. l. pearson. j. appl. phys., vol. 25, (1954).
- [7] Anne labouret et michel villoz-énergie solaire photovoltaïque. dunod, 4ème edition 2009.
- [8] Alain chéron de la casinière-le rayonnement solaire dans l'environnement terrestre. publibook, 2003.
- [9] W. palz-atlas européen du rayonnement solaire. verlag tüv rheinland, 1984 (une base de données contenant des statistiques du rayonnement solaire en de nombreux sites européens).
- [10] Christian vauge et marc bellanger-l'aube des énergies solaires. hachette, 1984 (de la pédagogie du soleil et des premières photopiles : un retou r aux sources de l'énergie solaire).
- [11] Alain ricaud-photopiles solaires. presses polytechniques et universitaires romandes (suisse), collection « cahiers de chimie », 1997 (de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés).
- [12] Green, martin a., englewood cliff-solar cells : operating principles, technology and system applications. n. j. ; sydney : prentice hall, 1992 (la bible anglo-saxonne des physiciens du solaire).
- [13] Revue Systèmes Solaires, Journal des Énergies Renouvelables http://www.energies-

renouvelables.org/accueil systemes solaires.asp

- [14] Anne labouret, pascal cumunel jean-paul braun, benjamin faraggi:livre; cellules solaires : les bases de l'énergie photovoltaïque 5ème edition (editions techniques et scientifiques françaises) juillet 2010
- [15] Honsberg c and bowden s. photovoltaics : devices, systems and applications [cdrom].Sydney, Australia : University of New South Wales, 1998. v-14,p-12
- [16] Nordine Sahouane 1, Abdellatif Zerga «Optimisation des DCAR SiOx /SiNx : H en vue d'une application dans les cellules solaires au Si conventionnelle». Journal of Scientific Research vol. 1 (2010), p-150
- [17] Malika madani « Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couches minces » Universite Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen faculté des sciences(2006), p-26
- [18] Jean-françois lelievre, ingénieur insa (rennes) « elaboration de sinx : h par pecvd : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques», institut national des sciences appliquées de lyon n° d'ordre 2007-isal-0021,p-16
- [19] Ouled ali mohammed «propriétés optoélectroniques du semi-conducteur cu (in, ga, se2) appliquée aux cellules photovoltaïques» école normale supérieure de l'enseignement technologique d'oran, (2011), p-38
- [20] J crank. oxford university press, (1955).
- [21] J.j. hsieh, j. cryst. growth, vol. 42(1974).
- [22] J. kalejs, b.bathey, j. cao.proc. of the ncpv and solar program review meeting (2003).
- [23] Z. shi, t. l. young and green m.a. vol.12 (1991).
- [24] Honsberg c. and bowden s. photovoltaics: devices, systems and applications [cdrom]. sydney, australia : university of new south wales, 1998.
- [25] Mathieu h. physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. paris : masson, 1996, 580 p.
- [26] Green m.a. silicon solar cells: operating principles, technology and system applications. sydney, australia: centre for photovoltaic devices and systems, unsw, 1992, 274 p.
- [27] Green m.a. silicon solar cells: advanced principles and practice. sydney, australia: centre for photovoltaic devices and systems, unsw, 1995, 366 p.
- [28] H. j. hovel, r. k. willarson, a. c. beer, semiconductors and semimetals, vol 11, solar cells, new york, academic press, 1975.

- [29] F. pelanchon, p. mialhe et j. p. charles, "optimisation du rendement d'une photopile», revue physique appliquée, 23, (1988), 1139 – 1145.
- [30] J-f lelievre. thèse de doctorat. lyon (2007).
- [31] S. quoizola. thèse de doctorat. lyon (2003).
- [32] M. a. green. sydney: center for photovoltaic devices and systems, sydney, australia, devices, (1995).
- [33] J. dyslin, hybride circuit technology, 8(1980).
- [34] N. oleksiy. thèse de doctorat, lyon (2005).
- [35] A. moussi. thèse de magister. udts alger (1989).
- [36] H.k pulker, thin solid film, 58(1979).
- [37] R.v. stuart, vacum technology, thin film and sputtering an introduction, academic.
- [38] Y. pauleau, le vide et les couches minces, n.233(1986).
- [39] W.h.knausemberger and r.w. tauber, j.electrochem. soc, vol. 120(7), (july1973).
- [40] A. c. adams, dielectric and polysilicon film deposition, in vlsi. technology, ed.by s.m.sze, mcgraw hill, 1983.
- [41] Kenneth e.beam, semiconductor material and proces technology, ed.by e. mcguire, Microelectronics center of north carolina p.80.
- [42] N. m gralenski, advanced ftat panel deposition equipment, watknis-johnson flat panel cvd,440 kings village road, scott valley ca usa 95066.
- [43] W.kern and e.tracy, rca.review, vol.41, june (1980).
- [44] M. lipinski and t. zdanowicz, solar energie materials and solar cells, 26(1992).
- [45] R.j van overstraeten, r.p mertens,.physics,technnology and use of photovoltaique, adam Hilger ltd, (1986).
- [46] F. pelanchon, p. mialhe et j. p. charles, "optimisation du rendement d'une photopile", revue physique appliquée, 23, (1988), 1139 – 1145.
- [47] G. e. jellison jr., r. f. wood, "antireflection coatings for planar silicon solar cells", solar cells 18 (1986) 93.
- [48] J. zhao, m. a. green, "optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells", ieee trans. on electronic dev. 38, (8) (1991), 1925–1934.
- [49] P. a. iles, "antireflection coatings for solar cells", j. vac. sci. technol. 14 (1977) 1100.
- [50] Dupuis julien. « élaboration et caractérisation de couches de sioxny : hetsinx : h réalisées par méthode pecvd : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium ». 2009-isal-0085 année 2009.vol-15, p-4

- [51] Frédéric lemarquis « couches minces optiques : approche théorique et mise en œuvre ». communication de 17-18 octobre 2006, institut fresnel, marseille.vol-15, p-9
- [52] Trend in photovoltaic applications : survey report of selected iea countries between 1992 and 2005 [en ligne]. international energy agency, 2006, 34 p.disponible sur : < http://www.epia.org/documents/ieapvps152006.pdf>
- [53] Nordine sahouane, abdellatif zerga "optimization of antireflection multilayer for industrial crystalline silicon solar cells". the european materials research society (emrs).(2013),vol-8,p-3.
- [54] H. mullejans, j. hyvarinen, j. karila, e. d. dunlop, "reliability of routine 2-diode model fitting of pv modules", 19th european solar energy conference and exhibition paris, france, (2004).
- [55] K. bouzidi, m. chegaar, a. bouhemadou, "solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance", solar energy materials & solar cells 91 (2007) 1647 – 1651.
- [56] W. h. southwell, "gradient-index antireflection coatings", opt. lett., 8 (1983) 584.
- [57] A. mahdjoub, l. zighed, "new designs for graded refractive index antireflection coatings", thin solid films, 478 (2005) 299-304.
- [58] A. mahdjoub, l. zighed, l. remache, films with graded refractive index based on silicon and titanium oxides. application to solar cells ", phys. chem. news 34 (2007) 18–26.
- [59] Https://refractiveindex.info/, refractiveindex.info website: © 2008-2016 mikhail polyanskiy, database: public domain via cc0 1.0, (consulté le 30/10/18)
- [60] P. papet, "nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin", thèse eea. lyon : inl-insa de lyon, 2007, p. 157.
- [61] Hubert caquineau, moncef chayani, "propriétés physico-chimiques d'oxyde de silicium", pecvd, matériaux 2002.
- [62] Andrew soutar, bart fokkink, zeng xianting, tansu nee, linda wu «sol-gel antireflective coatings» sim tech technical report, 2001.
- [63] Rebib, "etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitrure de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive", thèse doctorat, université blaise pascal toulouse, 2006.
- [64] M. lipinski, s. kluska, h. czternastek, p. zieba, "graded sio_xn_y layers as antireflection coatings for solar cells applications ", material science-poland, vol. 24, n° 4, 2006.
- [65] J-m. chovelon, "préparation de couches minces d'oxynitrure de silicium par pecvd en vue de greffage chimique. application à un isfet", thèse doctorat, ecole centrale de lyon, 1991.

- [66] R. j. van overstraeten, r.p mertens, physics, technnology and use of photovoltaique, adamhilger ltd, (1986).
- [67] Https://fr.wikipedia.org/wiki/fluorure_de_magn%c3%a9sium, (consulté le 29/10/18)
- [68] Https://fr.wikipedia.org/wiki/oxyde d%27hafnium (iv), (consulté le 01/11/18)
- [69] Https://fr.wikipedia.org/wiki/nitrure_de_silicium, (consulté le 05/11/18)
- [70] Jean-françois lelievre "elaboration de sinx:h par pecvd : optimization des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaiques" 2007-isal 0021
- [71] P. papet, "nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin", thèse eea. lyon : inl-insa de lyon, 2007, p. 157.
- [72] Julien dupuis "elaboration et caractérisation de couches de sio x n y : h et sin x :h réalisées par méthode pecvd : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium".
 2009-isal-0085
- [73] Nordine sahouane 1, abdellatif zerga «optimisation des dcar siox /sinx : h en vue d'une application dans les cellules solaires au si conventionnelle» université abou bakr belkaïd, tlemcen, algérie. journal of scientific research vol. 1 (2010), p-150
- [74] Manuelle de logiciel atlas. device simulation sorfware, june 11, 2008.
- [75] H. j. havel. tio2 coatings by a low temperature spray process
- [76] A. mahdjoub, l. zighed, l. remache, "films with graded refractive index based on silicon and titanium oxides. application to solar cells", phys. chem. news 34 (2007) 18–
- [77] Nordine sahouane, abdellatif zerga "optimization of antireflection multilayer for industrial crystalline silicon solar cells" the european materials research society (emrs).(2013),vol-8,p-3
- [78] N. mbengue, m. diagne, f. dia, m. niane, a. dieye, w. diallo, o. a. niasse, b. ba, "influence of the refractive index of antireflective coating on the external quantum efficiency of the silicon solar cells", ijer, vol. 5, issue n°4, (2016), 226–230.
 - [79] M. C. Troparevsky, A. S. Sabau, A. R. Lupini, Z. Zhang, "General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference", Opt. Express, Vol. 18, N° 24 (2010) 24715 – 24721.
 - [80] A. martin, g. phil, trans. roy. soc, a, (2013), vol. 371, issue 2011, 04–13.

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

THESE DE DOCTORAT UNIQUE Présenté par Awa DIEYE KANE

Titre : Optimisation des propriétés optiques des revêtements antireflets sur des cellules solaire au silicium monocristallin pour les applications photovoltaïques. *Thèse soutenue à la Faculté des Sciences et Techniques, le 12 Janvier 2019, devant le jury composé de :*

Cheikh SENE Professeur Titulaire FST / UCAD *Président de jury,* **Babacar MBOW** Professeur Titulaire Rapporteur FST / UCAD **Boko AKA** Professeur Titulaire Rapporteur Univ. N. Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire Moustapha DIENG **Professeur Titulaire** Examinateur FST / UCAD Oumar Absatou NIASSE M. Conf. Assimilé FST / UCAD Examinateur **Bassirou BA** Professeur Titulaire Directeur de thèse FST / UCAD

Résumé

Dans ce mémoire, l'étude est focalisée sur les revêtements antireflets sur les cellules solaires au silicium monocristallin. L'impact des paramètres optiques tels que l'épaisseur et l'indice de réfraction sur la réflectivité et la réponse spectrale de même que l'impact de la longueur de diffusion des porteurs ont étaient étudié. Les calculs effectues suivant les matrices de transferts sur les empilements des couches à travers les dioptres ont permis d'établir des simulations pour les revêtements de multicouches antireflets. Dans notre étude, la longueur d'onde de référence a été choisie égale à $\lambda = 700$ nm, ce qui nous donne un indice de réfraction optimal du silicium (n = 3,7838) correspondant à une réflectivité à la surface de 33%. Pour réduire cette forte réflectivité, le revêtement des couches antireflets sur la surface plane est une technique utilisée pour améliorer la transmission du flux lumineux incident dans le matériau actif qu'est le silicium.

Dans ce travail, les matériaux suivants ont été choisis comme couche antireflets à savoir le hafnium (HfO₂), le fluorure de magnésium (MgF₂) ; les oxynitrures de silicium (SiO_xN_y), les oxydes de silicium (SiO_x), le nitrure de silicium (Si₃N₄) et le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x:H). Les calculs ont été faits sur la base de valeurs d'épaisseurs des couches et d'indices de réfraction qui permettent de respecter les conditions de phase et d'amplitude. Les simulations numériques ont permis de montrer que de faibles réflectivités à la surface de la cellule plane revêtue d'une simple couche, peuvent être obtenues. Par exemple, pour les simples revêtements de matériaux à base de Si₃N₄ et HfO₂, on obtient une valeur de la réflectivité tournant autour de 3 et 2 % respectivement. Les structures avec des revêtements de type multicouche tels que MgF₂/SiN_x :H/Si, donne une réflectivité très faible tournant autour de 1 %. Ainsi, l'indice de réfaction du revêtement est un paramètre important qui joue un rôle majeur dans les propriétés optiques des matériaux. Plus l'indice de réfraction est proche de l'indice du substrat ou de la couche au-dessus du substrat, plus est grande la réflectivité. Les faibles réflectivités du silicium revêtu de matériaux antireflets, accroissent le rendement quantique externe de la cellule solaire ; par exemple le rendement est de 95% pour le HfO₂/Si et le Si₃N₄/Si, car on a un maximum de flux de photon incident au sein de la cellule solaire.

Ce travail termine avec l'influence de la longueur de diffusion des porteurs dans la cellule sur la réponse spectrale, dont la croissance fait augmenter le rendement quantique externe.

Mots clés : Revêtement antireflet, simple couche, multicouche, réflexion, indice de réfraction



ARTICLE HISTORY

Published 16-11-2017

Reflection coefficient,

ARC, DARC, MARC

Received

Accepted

Solar Cell,

KEYWORDS

Revised

29-07-2017

27-10-2017

28-10-2017

Influence of Multi Anti – Reflective Layers on the Silicon Solar Cells

Awa Dieye . Nacire Mbengue . Oumar A. Niasse . Fatou Dia . Moulaye Diagne . Bassirou Ba

Laboratoire des Semi-conducteurs et d'Energie Solaire, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Sénégal.

ABSTRACT

The deposition of an antireflection coating (ARC) is an efficient way to ensure low reflectivity of silicon photovoltaic cells. With an ARC, the zero reflectivity takes place only for a given wavelength since this layer acts as a quarter-wave plate. The application of a double antireflective coating (DARC) combining the deposition of two layers on the front of the cell is a way to improve the reflection properties on the conversion efficiency [1]. This work tries to find the better configuration of the double anti-reflective layers to effectively improve the electrical performance of the silicon solar cells[2]. (© 2017 JMSSE and Science IN. All rights reserved

Introduction

The reflection of the incident photons on the interface of substrates is an important source of losses for photovoltaic conversion, in addition to those transmitted through the cell without being absorbed.

For mass production of solar cells, more efficient solutions must be found to limit photons lost at the front of the cell. The idea is to make the deposition of one or more antireflective layers.

For that, the hydrogenated silicon nitride SiNx:H (SiN) and silicon oxide SiOx:H are interesting materials since they can act as anti-reflection coating due to their low absorption and their adjustable optical properties [3].

Experimental

Theory

Study of a Single Anti-reflective Coating

Figure 1 shows the configuration of a substrate material coated by an anti-reflective coating of refractive index $n_{2\!\cdot}$



Figure 1: Incident reflected and transmitted light radiations through three different refraction indices environments

Incident light ray is falling on the top the ARC and is submitted to multiple reflection and transmission on both air-ARC and ARC-substrate interfaces. The incident wave is defined by the maximum amplitude of the electric field E_0 . The path difference between two consecutive reflected rays is:

$$\delta = 2 e n_2 \cos i_2 \tag{1}$$

where e is the ARC thicknesses, i₂ the refractive angle. The corresponding phase difference is:

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \tag{2}$$

The resulting amplitude E_r of reflected electric field is expressed in terms of E_0 , r_{12} , r_{23} , t_{12} , t_{21} and $\Delta \varphi$:

$$E_{r} = E_{0} \left[r_{12} + \frac{t_{12} \cdot r_{23} \cdot t_{21} \cdot e^{j\Delta\varphi}}{1 - r_{23} \cdot r_{21} \cdot e^{j\Delta\varphi}} \right]$$
(3)

The reflection coefficients r_{ij} and the transmitted ones t_{ij} (i, j = 1, 2, 3) are given by Fresnel formulas, in the case where the electric field E_0 is perpendicular to the incidence plane. For destructive interferences, the amplitude condition is $E_r=0$ and the phase condition is $\square \square = \square$, thus giving $\square e^{\square} = -1$. Under these conditions, equation (3) gives:

$$r_{12} - \frac{t_{12} \cdot r_{23} \cdot t_{21}}{1 + r_{23} \cdot r_{21}} = 0$$
 (4)

The phase condition for the optimum thickness and the refractive index of the antireflection layer is:

$$e = \frac{\lambda}{4n_2} \tag{5}$$

Losses caused by the reflection on solar cells without antireflection layer are important and have a significant impact on cell photocurrent. It is interesting to minimize these losses by growing simple or multiple anti-reflective coatings on solar cells. The improvement provided by a high refractive index of the ARC for high photons energy may be attenuated by the increase of absorption of light in the anti-reflective coating. It is appropriate from these

sci) in

Corresponding Author: Awa Dieye, Tel: (7) 771370401 Email: naciire@gmail.com Contents lists available at http://www.jmsse.org/ & http://www.jmsse.in/

elements to not considering only the reflection, but also the absorption coefficient of the thin layer coating. Accordingly, it is convenient to use, in the case of an ARC, a SiN layer with a refractive index slightly lower than 2 so to obtain a maximum of radiation transmitted [4].

Study of Multi antireflective Coating

Multilayer antireflections coating (MARC) are simulated using a «Matrix method» [5]. This method allows to deal with multiple anti-reflective layers of different materials as shown in Fig. 2.



Figure 2: Example of multiple anti-reflective coatings

As indicated in figure 3, the method is based on a stack of p thin layers with different refractive indexes n₁, n₂, ...n_p with respective thicknesses e1, e2, ...ep placed on a substrate of refractive index ns. The incident ray propagates with an amplitude E_0 and incident angle which is between 0 and 65°.



Figure 3: A stack of thin films coating an active substrate for solar cell

The total amplitude Er of the reflected radiations and the total ones Ettransmitted by the several layers are obtained using the following relation. 6 is the product of all amplitudes of radiations crossing through the layers and the diopters separating two layers.

$$\begin{pmatrix} E_r \\ E_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E_r \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} 0 \\ E_r \end{pmatrix}$$
(6)

The matrix M can be written as:

$$M = D_0.C_1.D_1.C_2....C_p.D_p$$
(7)

The quantity D_iis the matrix associated to the two layers i and i + 1:

$$D_{i} = \begin{pmatrix} \frac{n_{i} + n_{i+1}}{2n_{i}} & \frac{n_{i} - n_{i+1}}{2n_{i}} \\ \frac{n_{i} - n_{i+1}}{2n_{i}} & \frac{n_{i} + n_{i+1}}{2n_{i}} \end{pmatrix}$$
(8)

The path difference for radiation crossing the layer i is given by:

$$C_{i} = \begin{pmatrix} e^{-j\varphi_{i}} & 0\\ 0 & e^{+j\varphi_{i}} \end{pmatrix}$$
(9)

 $\varphi_j = \frac{2\pi n_i e_i}{\lambda}$

The

The reflection and transmission coefficients in amplitude are given by:

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}}; t = \frac{1}{M_{22}}$$
(10)

The ones in intensity are:

$$R = r. r^* T = t. t^*$$
 (11)

Results and Discussion

The first approach is to use a double anti reflective coating (DARC) with two materials with different refractive indexes. Table 1 shows the materials used to make computer simulations.

Table 1:	Materials used in the simulations as ARC and their			
refractive indexes [6]				

Materials		Refractive index
	SiO _x	n1: 1,45 ~ 1,50
	SiO _x N _y	n ₂ : 1,50~1,80
	SiN _x :H	n3: 1,80~3,00
	Si	3,75

The appropriate materials in physical and technological point of view are SiN_x:H, SiO_xN_y and SiO_x. Double antireflection layers are realized in many works with different materials like SiO₂/Si₃N₄, SiO₂/TiO₂ and ZnS/MgF₂[7]. However, some of these works are focused on the way to optimize these multilayers anti-reflective coating.

In the following, are presented the results obtained from the simulations of double and multi-layer reflective coatings on silicon substrate. The silicon oxide SiO_x is appropriate to minimize optical losses in PV silicon cells because the minimum reflectivity was found for small optical index [8].

The hydrogenated silicon nitride (SiN_x:H), combined with proper texturing [9], has interesting optical properties with refractive index varying between 1.8 and 3.0 with a low absorption coefficient [10]. It is first deposited on silicon substrate and provides good passivation.

Figure 4 shows the reflection coefficient as a function of incident light wavelength for a silicon substrate coated at different configurations: SiO_x/Si, SiN_x:H/Si and SiO_x/SiN_x:H/Si.





Figure 4: Reflection coefficient of silicon substrate with different anti-reflective coatings. The ARC thicknesses are calibrated for a wavelength λ = 700 nm. The refractive indexes are n(SiO_x) = 1.45; n(SiN_x:H) = 2; n(Si) = 3.75

It is noted the high reflection coefficient of silicon varying from 45% to 30 % from 400 to 1000 nm. The reflectivity is lowered from 30% to 12 % in this wavelength range when silicon substrate is coated with a SiO_x thin film. A minimum of 8 % is obtained at 700 nm corresponding to a better transmission of photons flux. For a SiN_x:H/Si configuration, the reflectivity lies between 30 to 8 % with a zero reflectivity at 700 nm.The blue curve shows the reflectance of SiO_x/SiN_x:H/Si which is a DARC on silicon substrate. Two minima nearly zero reflectance appear at 500 nm and 1000 nm with a maximum of 10 % at 700 nm, showing that the single antireflecting layer SiN_x:H/Si has a better performance than the ones for SiO_x/Si and for DARC SiO_x/SiN_x:H/Si especially at the calibrated wavelength.



Figure 5: Reflection coefficient of silicon substrate with different anti-reflective coatings. The ARC thicknesses are calibrated for a wavelength λ = 700 nm. The refractive indexes are n(SiO_x) = 1.45; n(SiO_xN_y) = 1.75; n(Si) = 3.75

The reflection coefficient, as a function of the wavelength, is plotted for the following configurations: SiO_x/Si , SiO_xN_y/Si , SiO_xN_y/Si . The plots show an increase of reflection coefficient of $SiO_x/SiO_xN_y/Si$ in wavelengths ranging around 700 nm. Lower values of reflection coefficient are obtained for 500 nm. From the analysis of these results, it is noted that the two single antireflecting layers show near zero reflectivity at the calibrated wavelength, at the contrary of the DARC configuration.



Figure 6: Reflection coefficient of silicon substrate with different anti-reflective coatings. The ARC thicknesses are calibrated for a wavelength λ = 700 nm

The refractive indexes are $n(SiN_x:H) = 2$; $n(SiO_xN_y) = 1.75$; n(Si) = 3.75.

The same analysis is obtained in Figure 6 showing the variation of the reflection coefficient of SiO_xN_y/Si , $SiN_x:H/Si$, $SiO_xN_y/SiN_x:H/Si.Accordingly$, the reflection coefficients are smaller at the calibrated wavelength for single layers than that of DCAR ones. The single antireflecting layers SiNx:H/Si and SiO_xN_y/Si allow a better photons flux transmission in the substrate and thus give higher cell efficiency than DCAR configuration.



Figure 7: Reflection coefficient of a multi antireflecting layer (SiO_x/ SiO_xNy/SiN_x:H/Si) as a function of incident light wavelength

Figure 7 shows a comparative study of the three single antireflecting layers with a multi antireflecting coating (MARC) composed with $SiO_x/SiO_xN_y/SiN_x$:H/Si.As already analyzed in preceding paragraph, the variation of the reflectivity of three single antireflecting layers shows zero reflectivity at the calibrated wavelength. In addition, the MARC provides more zero reflectivities at 450 nm and 700 nm and thus gives a better transmission in a larger wavelength range.

Conclusions

The work is focused on the influence of antireflecting coatings on silicon substrate optimization. It is shown that the SiNx:H/Si configuration gives lower reflectivity than those forSiO_x/Si and SiO_xN_y/Si and thus improve the short-circuit current. Therefore, the performance is altered for
DARC at the calibrated wavelength, the zero reflectivity being shifted to a lower value of wavelength (450 nm), proving that the photons flux transmission is increased in the ultraviolet range. A MARC, composed of three ARC, allows to enlarge the zero reflectivity wavelength range.

References

- 1. Y. Lee and D. Gong, Stability of SiNx/SiNxdouble stack antireflective coating for single crystalline silicon solar cells, Nanoscale Research Letters, 2012, 7:50, 1 – 6.
- 2. W. Lijuan, Z. Feng, Y. Ying, Z. Yan, L. Shaoqing, H. Shesong, N. Haiqiao and N. Zhichuan, Influence of window layer thickness on double layer antireflection coating for triple junction solar cells, Journal Semiconductor, 2011, 32, N°6.
- 3. L. Remache, A. Mahdjoud, E. Fourmond, J. Dupuis and M. Lemiti, Design of porous silicon/PECVD SiOx antireflection coatings for silicon solar cells, Proceeding of international conference on renewable energies and power quality (ICREPQ), Mars23 - 25, 2010, Granada, Spain,
- 4. S. A. Boden, D. M. Bagnall, Sunrise to sunset optimization of thin film antireflective coatings for encapsulated planar silicon solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2009, Vol 17, 4, 241 - 252.
- 5. N. Mbengue, M. Diagne, M. Niane, A. Dieye, O. A. Niasse, B. Ba,Optimization of Double Anti-Reflective Coating SiOx/SiNx on the Solar Cells with Silicon Conventional, IJETT, 2015, Vol 20, 2, 101 - 104.
- 6. M. Beye, M. E. Faye, A. Ndiaye, F. Ndiaye and A. SeidouMaiga, Optimization of SiN_xSingle and Double Layer ARC for Silicon Thin Film Solar Cells on Glass, Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2013,6, 3: 412 – 416.
- 7. S. Bensmaïne and B. Benyoucef, Analyse des Paramètres Optimaux sur les Microtechnologies Utilisées dans la Fabrication des Cellules Photovoltaïques à Base de SiliciumMonocristallin Rev. Energ. Ren.: Valorisation, 1999, 55 - 64.
- 8. D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche and J. M. Ruiz, Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells, Solar Energy Materials Solar Cells, 1998, 52, 1-2, 79 - 93.
- 9. M. Lipinski, Silicon nitride for photovoltaic application, Archives of Materials Science and Engineering, 2010, 46, 2, 69 - 87.
- 10. Mahdjoub, Graded refraction index antireflection coatings based on silicon and titanium oxides, Semiconductor Physical Quantum Electronic and Optoelectronic, 2007, 60, 1,60 - 66.



