

Université de Neuchâtel

Institut de Microtechnique

**Cellules solaires en silicium amorphe et
microcristallin:**

**Optimalisation électrique et optique de la structure
tandem**

Thèse

Présentée à la faculté des sciences, pour l'obtention du titre de docteur ès sciences

par

Nathalie Pellaton Vaucher

Neuchâtel, août 1998

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Cellules solaires en silicium amorphe et
microcristallin: optimisation électrique et
optique de la structure tandem**

de Mme Nathalie Pellaton Vaucher

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. A. Shah (directeur de thèse), H.-P. Herzig,
C. Beneking (Jülich) et S. Novak (NET Ltd (St-Ursen))

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 28 octobre 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

*Je sens que je progresse à ceci que je
commence à ne rien comprendre*

C. F. Ramuz

Table des matières

Chapitre 1: Introduction	1
1.1 Motivation et présentation du travail	1
1.2 Les cellules tandem	3
1.2.1 Description.....	4
1.2.2 Avantages des cellules à jonctions multiples.....	5
1.2.3 Cellules micromorphes	8
1.2.4 Caractéristiques des cellules tandem.....	8
1.2.5 Mesures et précautions	17
Chapitre 2: Jonction de recombinaison	23
2.1 Problématique	23
2.1.1 Rôle et fonctionnement de la jonction interne dans une cellule tandem.....	23
2.1.2 Exigences pratiques pour une bonne recombinaison dans la jonction interne.....	28
2.1.3 Diagnostic.....	29
2.2 Jonction avec insertion d'une couche de recombinaison	31
2.2.1 Introduction.....	31
2.2.2 Insertion d'une couche p+: résultats.....	34
2.3 Jonction sans insertion d'une couche de recombinaison grâce aux couches dopées microcristallines.....	35
2.3.1 Exigences.....	35
2.3.2 Croissance de couches microcristallines minces sur le silicium amorphe.....	36
2.3.3 Méthodes de mesure des couches microcristallines.....	38
2.3.4 Utilisation de ces couches microcristallines dans la jonction de recombinaison	40
2.3.5 Considérations spatiales:.....	46
2.4 Doubles couches n	47
2.5 Absorption dans les différentes jonctions	50
2.6 Cas des cellules inversées (nipnip).....	53
2.6.1 Couches p entièrement microcristallines	53

2.6.2	Doubles couches p.....	54
2.7	Résumé.....	55
2.8	Perspectives.....	57
Chapitre 3:	Miroir intermédiaire	59
3.1	Motivation.....	59
3.2	Miroir interférentiel: effet réflectif du miroir et calcul numérique du système.....	62
3.2.1	Réflexion sur le miroir interne - théorie.....	62
3.2.2	Système à couches minces multiples	66
3.2.3	Calcul numérique du système	69
3.3	Mesures et prédictions théoriques sur des cellules dont les interfaces sont plates.....	70
3.3.1	La cellule frontale et la réflexion globale.....	70
3.3.2	Cellule arrière.....	79
3.4	Mesures sur des cellules "réelles" dont les interfaces sont texturées.....	80
3.4.1	Résultats.....	81
3.4.2	Discussion: rôle de la rugosité des interfaces.....	86
3.5	Applications.....	93
3.6	Résumé.....	94
3.7	Perspectives.....	95
3.7.1	Texture aux interfaces	95
3.7.2	Miroir multicouche.....	96
3.7.3	Problématique des shunts dans la cellule frontale.....	97
Chapitre 4:	Sensibilité spectrale des cellules tandem	99
4.1	Introduction.....	99
4.1.1	Variations spectrales de l'illumination.....	100
4.1.2	Eventail des structures considérées	103
4.2	Evaluation de l'effet des variations spectrales sur les performances des cellules.....	105
4.2.1	Le courant de court circuit (Isc).....	105
4.2.2	Le facteur de remplissage (FF).....	108
4.2.3	Le rendement	109
4.3	Discussion	111
4.4	Linéarité	113
4.5	Résumé.....	114
Chapitre 5:	Conclusion générale.....	117
	Liste des constantes, symboles et abréviations utilisés.....	119
	Références.....	123
	Remerciements	131

Chapitre 1:

Introduction

1.1 Motivation et présentation du travail

Dans le monde moderne, la demande énergétique est en perpétuelle augmentation. La pollution, sous diverses formes, engendrée par sa production "traditionnelle" (déchets radioactifs, CO₂, bruit,...) et ses conséquences sur la santé des hommes et de la terre, en est le lourd tribut. Et les ressources s'amenuisent.

Des efforts grandissants sont consacrés à élaborer d'autres sources d'énergie, propres et renouvelables. Le photovoltaïque en fait partie. Il permet la production d'électricité par conversion directe de l'énergie dispensée par le soleil, ce par le biais de panneaux photovoltaïques; cette conversion ne requiert ni mécanique (moteurs, parties mobiles) ni sources d'énergie accessoires, et ne produit pas de déchets. C'est une source d'énergie *inépuisable, fiable, propre*.

Les cellules solaires dont sont composés les panneaux photovoltaïques consistent essentiellement en un matériau absorbant, semi-conducteur, dans lequel les "unités de lumière", les photons, sont "transformés" en "unités d'électricité", les paires électron-trou séparées par effet d'un "accélérateur", un champ électrique inhérent à la structure de diode du semi-conducteur. Associée à un onduleur, c'est à dire à un convertisseur de courant continu en courant alternatif, une installation photovoltaïque produit de l'électricité identique à celle du réseau et peut y être directement injectée.

Plusieurs matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés pour la conversion photovoltaïque, parmi lesquels on trouve le silicium, mais aussi le GaAs, le CuInSe₂ ou CuInS₂, le CdTe,... Or, pour être compatible avec un développement important de la production d'énergie photovoltaïque, la matière première doit être abondante, bon marché (ces deux critères étant, rappelons le, liés par la loi du marché) et non toxique. Parmi les matériaux cités, seul le silicium répond à ces critères. Cependant, le silicium sous sa forme cristalline requiert une haute énergie pour sa mise en forme (procédé haute température) et donc, malgré un rendement de conversion (= (énergie produite) / (énergie incidente)) élevé, le temps pendant lequel l'énergie produite ne sert qu'à compenser l'énergie consommé pour la production est important, de l'ordre de 3-4 ans.

En regard de tous ces arguments, les composants photovoltaïques basés sur le silicium amorphe, c'est à dire possédant un arrangement atomique non cristallin, sans ordre à longue portée, sont très attractifs: ils sont fabriqués à basse température, à partir de matériaux abondants, non toxiques et bon marché, ils ont un très haut coefficient d'absorption qui permet l'utilisation de composants d'épaisseur submicrométrique (faible utilisation de matière première); les procédés impliqués lors de la fabrication des modules sont ainsi non dommageables vis à vis de l'environnement, et restent donc dans l'esprit des énergies renouvelables.

Les cellules solaires en silicium amorphe présentent un effet de dégradation de leur rendement de conversion sous l'effet de la lumière, effet qui se stabilise après un certain temps d'exposition, et qui dépend de la qualité du matériau, mais aussi de l'épaisseur des couches absorbantes et du niveau d'illumination. De ce fait, le rendement (stabilisé) des cellules amorphes reste à améliorer.

Les cellules et modules à jonctions multiples ou *cellules tandem* (figure 1.1), c'est à dire l'empilement de plusieurs cellules simples (en général 2, voire 3), offrent un potentiel pour augmenter les rendements de conversion obtenus avec les cellules "traditionnelles" à jonction simple en réduisant l'importance de ce problème de stabilité du silicium amorphe: les cellules directement exposées au soleil sont plus minces, et les cellules inférieures, bien que relativement épaisses, moins fortement illuminées. De plus, l'utilisation d'alliages (SiGe, SiC, SiO) ou d'autres formes du silicium (microcristallin en particulier) ayant des propriétés optiques différentes dans les divers étages de l'empilement permet de mieux profiter du spectre solaire.

A côté de ces avantages, certaines questions inhérentes à la structure de la cellule tandem se posent:

- Les composants doivent être électriquement connectés en série. De quelle manière obtenir une telle connexion sans pertes électriques (contact ohmique)?
- Une condition nécessaire à l'obtention d'un bon rendement est que les courants soient identiques dans les composants. Cela implique des contraintes sur les épaisseurs et les propriétés optiques des matériaux choisis, mais dans quelles limites?
- Etant donnée cette condition sur les courants, quels sont les effets des variations de la "couleur" de la lumière solaire (p. ex. le soir ou par temps gris) sur son rendement?

Dans ce travail, nous allons montrer que:

- Les cellules tandem en silicium amorphe *sont réalisables*: la connexion électrique peut se faire de manière *simple* et *fiable*. (chapitre 2).
- Les cellules tandem basées sur le silicium amorphe *peuvent être améliorées*: grâce à un miroir sélectif inséré entre les composants, les contraintes sur les propriétés optiques des matériaux sont allégées (chapitre 3).
- Les cellules tandem basées sur le silicium amorphe *restent avantageuses en conditions réelles*: leurs performances réduites sous certaines illuminations ne compensent pas sur l'année les avantages des cellules tandem sur les cellules simples (chapitre 4).

1.2 Les cellules tandem

Afin d'être en mesure de discuter les différents sujets abordés ci-dessus, il est nécessaire de comprendre ce qu'est une cellule tandem, quelles caractéristiques on peut en attendre et quels sont les moyens de caractérisation à disposition. Ceci est décrit ci-dessous (§1.2). Le lecteur est supposé connaître le fonctionnement des cellules simples en silicium amorphe et leur caractérisation, et est renvoyé le cas échéant p. ex. à la thèse de D. Fischer [FIS94].

1.2.1 Description

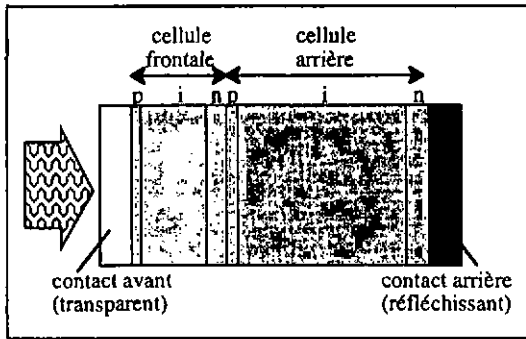


Figure 1.1: Schéma d'une cellule tandem à deux terminaux, composée de cellules de type pin.

Une cellule tandem ou cellule à jonctions multiples est un empilement monolithique de deux, voire trois ou plus, cellules simples. (Pour éviter les confusions, nous appellerons par la suite cellule tandem une cellule à deux étages, et le cas échéant cellule triple une cellule à trois étages.) Dans le cas particulier d'une cellule à deux terminaux, cas qui nous intéresse dans ce travail, les cellules sont *électriquement et optiquement* mises en série: elles ne possèdent que deux contacts externes sis aux extrémités du système (figure 1.1).

Dans une cellule simple, toute la lumière qui sera convertie en photo-courant doit être absorbée dans une seule région, la couche i. Une cellule tandem, elle, agit comme un composant "diviseur de spectre", par l'absorption préférentielle de la lumière dans chacune des couches i des cellules la composant.

Les deux cellules étant connectées en série, les courants qui les traversent sont identiques (voir §1.2.3). Pour un rendement optimal, les photo-courants générés dans les cellules individuelles doivent aussi être à peu près identiques (nous verrons au §1.2.4 qu'un léger déséquilibre de courant est cependant souhaitable pour un rendement maximal si les FF des cellules ne sont pas les mêmes). Dans le cas contraire, c'est les tensions aux bornes de chaque cellule qui vont s'adapter afin de remplir la condition ci-dessus (figure 1.2). Pour un équilibre des photo-courants dans une cellule tandem à gap unique, le coefficient d'absorption étant plus élevé pour des photons de plus haute énergie (voir figure 1.7), la cellule frontale doit être mince afin de n'absorber que la moitié des photons potentiellement utilisables (voir §1.2.2), la seconde cellule (qui est typiquement de la

même épaisseur qu'une cellule simple) n'étant illuminée que par la partie du spectre solaire non absorbé dans la cellule frontale.

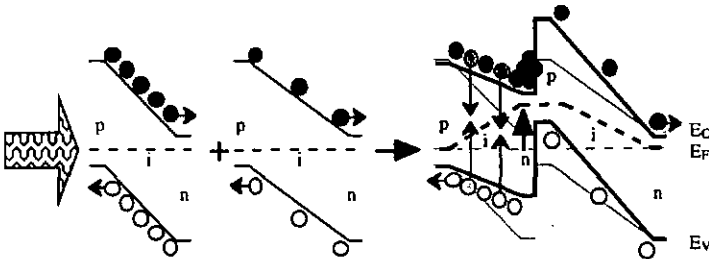


Figure 1.2: Diagramme de bande d'une cellule tandem dont les cellules individuelles ont différents photo-courants. L'accumulation de porteurs qui ne trouvent pas leur partenaire pour la recombinaison à la jonction (voir chapitre 2 pour l'explication de la jonction) diminue le champ interne de la cellule concernée (ici la cellule frontale) et l'augmente dans l'autre cellule. Les porteurs photo-générés dans la première cellule n'atteignent plus les couches dopées dans leur totalité mais se recombinent partiellement dans la couche i, et l'équilibre des courants est rétabli.

1.2.2 Avantages des cellules à jonctions multiples

Les avantages des cellules à jonctions multiples (tandem ou triples) sur les cellules simples consistent essentiellement en deux points qui vont être développés ci-dessous: une *stabilité accrue* et une *meilleure utilisation du spectre solaire*.

a) Stabilité

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H, ci-après "silicium amorphe"), de par sa structure, est un matériau dont les propriétés se dégradent lors de son exposition à la lumière: des liaisons faibles Si-Si ou des liaisons Si-H sont brisées, vraisemblablement par l'action de l'énergie libérée lors de la recombinaison des porteurs photo-générés, et les liaisons pendantes résultantes agissent alors comme centres de recombinaison. Ce phénomène atteint une saturation après une exposition prolongée, lorsque le matériau a atteint un état "stable".

Dans les cellules en silicium amorphe, cette dégradation de la qualité du matériau entraîne une diminution de leur rendement durant les 1000 premières heures de leur exposition au soleil. L'ampleur du phénomène, outre de la qualité du matériau (défauts, microstructure, contamination, liaison Si-H₂), dépend d'une part de l'épaisseur de la cellule et d'autre part du niveau d'illumination (figure 1.3). En effet, une cellule plus mince possède un champ interne plus élevé; la longueur de collection des porteurs, proportionnelle au

champ électrique, est ainsi augmentée et la probabilité de recombinaison, source présumée de la dégradation, est diminuée. Le rendement de la cellule dégrade moins. Lorsque l'illumination est plus faible, le taux de porteurs libres, susceptibles de se recombiner, est plus faible et la cellule dégrade moins.

La cellule tandem, composée d'une cellule frontale très mince et d'une cellule arrière écrantée par la cellule frontale, présentera donc une stabilité accrue par rapport à une cellule simple de même épaisseur totale (taux de dégradation diminué de moitié environ, figure 1.3, [BEN88]).

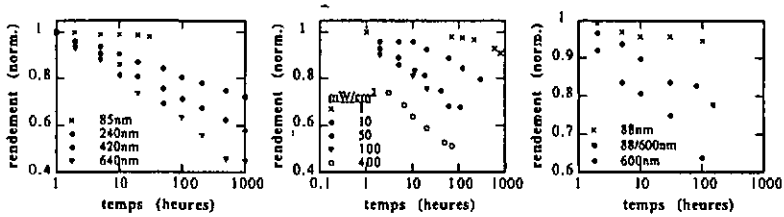


Figure 1.3: Caractéristiques de dégradation d'une cellule simple (a) en fonction de son épaisseur et (b) en fonction de l'illumination, ainsi que (c) d'une cellule tandem et des cellules individuelles la composant, selon [BEN88].

b) Utilisation du spectre solaire

Le gap du matériau utilisé comme couche absorbante dans une cellule photovoltaïque a une importance primordiale: seuls les photons possédant une énergie plus élevée que celle du gap seront absorbés. Un photon absorbé libère un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Celui-ci gagne donc une énergie égale à celle du gap, l'énergie supplémentaire du photon étant perdue (sous forme d'énergie thermique ou de phonons). Le gap détermine ainsi l'énergie électrique acquise par photon absorbé (ce qui est lié à la tension de circuit ouvert V_{oc} de la cellule) et, avec l'épaisseur de la couche, la quantité de photons absorbés (ce qui est lié au courant de circuit ouvert I_{sc} de la cellule).

Dans une cellule, simple ou tandem, composée d'un unique matériau, le spectre solaire n'est par définition utilisable qu'à environ 40%. La superposition de cellules de gaps différents par contre permet d'utiliser beaucoup mieux le spectre étendu du soleil. En variant le gap des cellules composant la cellule tandem, on peut ainsi mieux profiter des photons de haute énergie (avec une cellule frontale à gap élevé), et mieux absorber ceux de basse énergie (avec une cellule arrière à gap réduit).

Il existe diverses manières d'obtenir des matériaux, basés sur le silicium amorphe, possédant des énergie de gap différentes de celles du a-Si:H "standard" (i.e. déposé à 200°C à partir de silane pur, donnant un gap de 1.7 eV):

- la variation de la température du substrat ou/et la dilution du silane dans l'hydrogène lors de la déposition du silicium amorphe. On influence ainsi le contenu en hydrogène de la couche a-Si:H, et par là son gap, mais dans une fourchette assez réduite.

- l'utilisation d'alliages de silicium, généralement le carbone pour élever le gap et le germanium pour le diminuer. Le potentiel de variation du gap est plus élevé que ci-dessus. Actuellement, le a-SiC:H semble abandonné à cause de sa forte dégradation. Le a-SiGe:H quant à lui donne de bons résultats à condition d'utiliser un profil de concentration de Ge à travers la couche i. Le FF (voir §1.2.4 pour la définition) de telles cellules reste légèrement plus bas que pour le a-Si:H. De plus, la cherté du gaz de source (le germane) peut s'avérer limitante en terme de production de modules [GUH98].

- l'utilisation d'autres phases du silicium: cristallin (c-Si) ou microcristallin ($\mu\text{c-Si:H}$), qui possèdent un gap faible (1.1 eV pour le silicium cristallin, valeur pas formellement connue mais proche de 1.1 eV [VAN98] pour le silicium microcristallin). Nous n'entrerons pas en considération pour l'utilisation du silicium cristallin, qui requiert une technologie différente, coûteuse, et n'entre plus dans le domaine des couches minces auquel nous nous limitons. Le silicium microcristallin [FLÜ92], par contre, reste une technologie couches minces basse température (typ. 200°C) et tout a fait compatible avec celle du silicium amorphe (seule la dilution de silane dans l'hydrogène est plus élevée pour le $\mu\text{c-Si:H}$). Les cellules résultantes, correctement déposées, ne présentent pas d'effet de dégradation [MEI94].

Les variations de gap, de courant et de tension obtenues pour ces différents cas sont présentées dans la table 1.1.

En plus de ces deux avantages (stabilité et utilisation du spectre), la structure tandem ou triple présente un atout supplémentaire, à savoir un relâchement des contraintes liées à la collection latérale du courant à travers le TCO, ce grâce à une densité de courant plus faible que dans une cellule simple. Ainsi, dans un module et avec une cellule tandem à gap unique, la dimension des cellules (largeur des bandes) peut être doublée par rapport au module composé de cellules simples, diminuant de moitié le rapport entre la surface d'ouverture et la surface non active.

Type de matériau	ΔE_g [eV]	ΔI_{sc} [mA/cm ²]	ΔV_{oc} [V]	Commentaires
a-Si:H basse temp. + dil. H ₂	+0.1	-1.5	+0.1	
a-Si:H haute temp.	-0.05	+1	-0.05	
a-SiGe:H	-0.4	+6	-0.2	
a-SiC:H	+0.3	-3.4	+0.12	problème de dégradation
μc-Si:H	-0.6	+8	-0.45	stable!

Table 1.1: Variations de gap typiques par les diverses méthodes ci-dessus, et conséquences sur les caractéristiques des cellules simples [PLA97A], [PLA97B], [PLA98], [YAN97], [MEI98], [YAM98].

1.2.3 Cellules micromorphes

Présentées pour la première fois en 1994 [MEI94], les cellules micromorphes sont des cellules tandem composées d'une cellule frontale amorphe (a-Si:H) et d'une cellule arrière microcristalline (μc-Si:H). Leurs gaps optiques (1.7 eV, resp. ~1.1 eV) sont espacés de manière intéressante autour du maximum théorique de 1.4 eV obtenu pour une cellule tandem à gap unique, selon W. Ma [MA93]. Toujours selon W. Ma, les gaps de la cellule micromorphe devraient permettre d'approcher le rendement maximum théorique (pour une cellule à 4 terminaux): 20% pour une cellule à gap unique 1.4 eV; 28% pour une tandem a-Si:H/μc-Si:H, maximum à 30% pour une tandem 2.1 eV/1.15 eV ou 2.3 eV/1.4 eV.

De plus, une cellule microcristalline ayant un rendement stable sous illumination (pas d'effet de dégradation), la cellule micromorphe a un grand potentiel dans l'amélioration de la stabilité par rapport aux cellules tandem a-Si:H/a-Si:H, à condition de pouvoir assurer une cellule frontale (amorphe) suffisamment stable, donc suffisamment mince. Nous verrons au chapitre 3 un moyen de diminuer cette épaisseur, pour un courant photo-généré et un gap optique donné.

1.2.4 Caractéristiques des cellules tandem

a) Caractéristiques électriques

Le paramètre primordial pour la description de cellules solaires est leur rendement, c'est à dire la puissance électrique qu'elles sont en mesure de fournir par rapport à la puissance de la lumière incidente. Une cellule n'est cependant pleinement décrite du point de vue électrique qu'avec sa courbe IV (tension-courant) et ses principales valeurs: le courant de

court-circuit I_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} , le facteur de remplissage FF et les pentes de la courbe (correspondant à une résistance) aux alentours du point de circuit ouvert et du point de court circuit, appelées -abusivement, voir [GOT97]- résistance série R_s , resp. résistance parallèle R_p (voir figure 1.4). Tous ces paramètres dépendent de différents facteurs technologiques tels que le gap du matériau, l'épaisseur des différentes couches, les interfaces etc. (p. ex. [FIS94], [REC96], [GOT97]) Nous n'allons pas, dans le cadre de ce travail, approfondir ce sujet, mais essayer d'éclaircir comment est déterminée la courbe IV d'une cellule tandem par rapport à celle d'une cellule simple. Nous nous limitons dans ce chapitre au cas où la jonction entre les deux cellules est idéale, c'est à dire parfaitement ohmique. Toute la problématique de la jonction est, elle, décrite dans le chapitre 2.

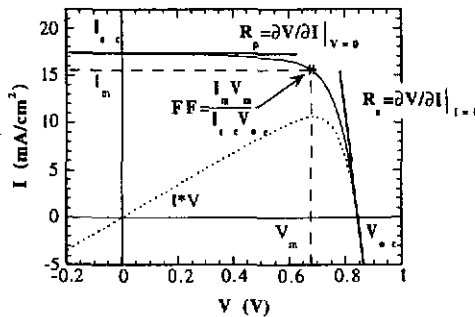


Figure 1.4: Caractéristique IV d'une cellule solaire et ses principales caractéristiques (ici une cellule simple a-Si:H, dont les caractéristiques sont: $I_{sc}=17.2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.84 \text{ V}$, $FF=0.73$, rendement = 10.5%, $R_s=4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $R_p>1000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$)

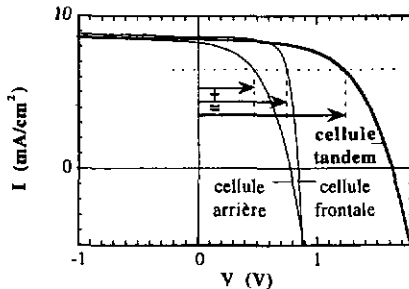


Figure 1.5: Caractéristiques IV d'une cellule tandem et des deux cellules la composant.

Les deux cellules étant connectées en série, le courant doit être identique dans les deux cellules, et ce pour toute tension aux bornes de la cellule tandem. La courbe IV de la

tandem est donc obtenue en additionnant les tension individuelles de cellules pour chaque courant donné (voir figure 1.5):

$$I(\text{tandem}) = I(\text{frontale}) = I(\text{arrière})$$

$$V(I) = V(\text{frontale})(I) + V(\text{arrière})(I)$$

Ci-dessous, nous allons nous pencher sur la description des caractéristiques de la courbe IV de la cellule tandem en fonction d'une part de celles des cellules frontale et arrière et d'autre part, pour les tandem a-Si:H/a-Si:H, en fonction des caractéristiques d'une cellule simple de même épaisseur totale.

La tension de circuit ouvert V_{oc} et la résistance sérielle R_s

Le V_{oc} et la R_s d'une cellule tandem sont les sommes des V_{oc} et R_s des cellules la composant, les cellules étant électriquement connectées en série.

$$V_{oc}(\text{tandem}) = V_{oc}(\text{frontale}) + V_{oc}(\text{arrière})$$

$$R_s(\text{tandem}) = R_s(\text{frontale}) + R_s(\text{arrière})$$

Par rapport à une cellule simple de même type, les valeurs attendues pour le V_{oc} et le R_s de la cellule tandem idéale (sans pertes à la jonction) sont déterminées en considérant que, dans les cellules la composant, seulement la moitié du courant est photo-généré par rapport à la cellule simple:

V_{oc} : c'est la somme des V_{oc} des cellules frontale et arrière.

$$\text{Cellule simple: } I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{jonction p-n, [GRE82]})$$

$$\text{Circuit ouvert: } V = V_{oc}, I = 0 \quad \Rightarrow \quad V_{oc}(I_L) = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_L}{I_0}$$

$$\text{Dans la tandem: } V_{oc}\left(\frac{1}{2}I_L\right) = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_L}{2I_0} = \frac{kT}{q} \left(\ln \frac{1}{2} + \ln \frac{I_L}{I_0} \right)$$

$$\Delta V_{oc} = V_{oc}\left(\frac{1}{2}I_L\right) - V_{oc}(I_L) = \frac{kT}{q} \ln \frac{1}{2} \approx 20 \text{ mV}$$

Les pertes dues à la réduction du courant photo-généré dans chaque cellule composant la cellule tandem à environ la moitié de celui d'une cellule simple s'élevaient donc à env. 20 mV par cellule, donc env. 40 mV pour la cellule tandem entière:

R_s : c'est la somme des R_s des cellules frontale et arrière.

Cellule simple: $R_s = \left| \frac{\partial V}{\partial I} \right|$ pour $V = V_{oc}$

En se limitant à une plage de tensions autour de V_{oc} , $V(I)$ peut être approché par une droite. On a alors

$$R_s(I_L) = \left| \frac{\partial V}{\partial I} \right| (V=V_{oc}, I=0) = \frac{V}{I} \text{ prop. } \frac{V}{I_L}$$

Dans la tandem: $R_s(\frac{1}{2}I_L) = 2 \frac{V}{I} \approx 2 R_s(I_L)$

La résistance sérielle d'une cellule tandem idéale est donc 2 fois plus élevée que la somme des R_s des cellules simples la composant. Pratiquement, dans les cellules tandem a-Si:H/a-Si:H, la résistance sérielle d'une cellule simple de type pin de bonne qualité valant environ $4 \Omega\text{cm}^2$ (déterminée par la courbe IV de celles-ci et limitée par le transport des porteurs dans les couches composant la cellule: intrinsèques, dopées, métalliques), celle de la cellule tandem s'élèvera donc à environ $16 \Omega\text{cm}^2$. Relevons que cette considération n'est valable que si l'on considère que, dans la cellule simple comme dans la cellule tandem, la résistance sérielle due aux contacts (TCO et métal) est faible en regard de la résistance sérielle due à la cellule pin elle-même, ce qui est vrai pour les cellules simples, de type pin, optimisées ($R_s=4 \Omega\text{cm}^2$ comme cité ci-dessus) et reste réaliste si on ne change pas les couches dopées "externes" lors de la déposition des cellules tandem et simples.

Le courant de court circuit I_{sc}

De manière légèrement simplifiée, c'est le minimum des courants des cellules simples (dans leur configuration, c'est à dire sans réflecteur arrière pour la cellule frontale, et avec une lumière filtrée par la cellule frontale pour la cellule arrière), les deux cellules étant connectées en série. De fait, afin d'obtenir cette égalité des courants, les tensions de fonctionnement des cellules individuelles vont s'ajuster, la tension sur la cellule tandem étant, elle, fixée à 0V (figure 1.6 ci-dessous et figure 1.9). La cellule limitante fonctionnera donc en tension légèrement négative (comprise entre 0V et la tension de circuit ouvert de la cellule non limitante) lorsque la cellule tandem est en condition de court-circuit. Pour des bonnes cellules cependant, la collection des porteurs photogénérés est presque totale à 0V, et le courant ne dépend donc que très peu de la tension, pour des tensions négatives. Ceci est surtout vrai lorsque c'est la cellule frontale, en général très mince donc possédant un fort champ interne, qui limite le courant. Cette

déviations du courant de court-circuit de la cellule tandem par rapport à celui de la cellule limitante est donc faible.

Par rapport à une cellule simple maintenant, la cellule tandem fournit un courant I_{sc} correspondant à la moitié du courant fourni par la cellule simple, après déduction d'un courant correspondant aux pertes dues à l'absorption dans les couches composant la jonction interne, avoisinant 1 mA/cm^2 , voir §1.2.4 b.

La résistance parallèle R_p

C'est la somme des résistances $\partial V/\partial I$ des cellules frontale et arrière aux alentours du point correspondant au courant de court circuit de la tandem (figure 1.6).

Dans le cas de cellules parfaitement équilibrées, les mêmes raisonnements tiennent que pour R_s (voir ci-dessus) et la résistance parallèle est alors 2 fois plus élevée dans une cellule tandem que la somme des R_s des cellules simples la composant.

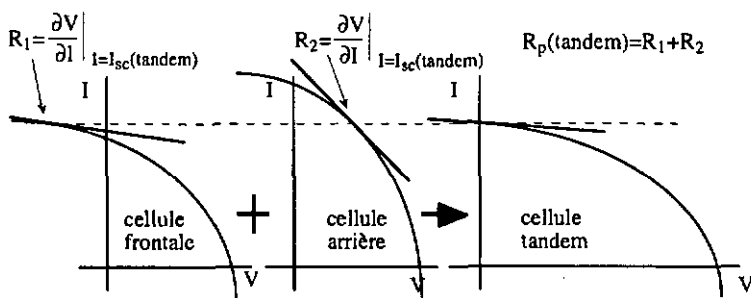


Figure 1.6: Résistance parallèle dans une cellule tandem.

Lorsqu'il y a un déséquilibre de courant (figure 1.6), la résistance parallèle de la cellule tandem est essentiellement déterminée par la résistance de la cellule limitante autour de son point de fonctionnement pour une condition de circuit ouvert dans la cellule tandem (comme décrit ci-dessus pour le courant de circuit ouvert, i.e. légèrement en condition de tension inverse), la résistance au point de travail dans la cellule non limitante étant beaucoup plus faible. La résistance parallèle de la cellule tandem est alors plus élevée que celle de la cellule limitante et ne nous donne aucune indication sur celle de la cellule non limitante. La résistance parallèle d'une cellule tandem n'a donc plus le même sens que celle d'une cellule simple, vu qu'elle ne reflète en rien la pente de la courbe I-V autour du point de circuit ouvert des cellules individuelles.

Le facteur de remplissage FF

Le FF dans les cellules tandem est un point délicat et difficile à cerner. Il est impossible de le décrire uniquement à partir des FF des cellules composant la tandem. Il n'est de fait dans la majorité des cas pas représentatif des FF des cellules frontale et arrière. D'une part parce que, dans la plage du cadran actif de la cellule tandem proche du courant de court circuit, la cellule limitante travaille en tension négative, c'est à dire hors de son cadran actif (voir figure 1.6), partie de la courbe IV dont on ne tient pas compte pour la détermination du FF. L'autre cellule (la cellule non limitante) travaille, elle, dans une plage de tension restreinte de son cadran actif, proche de son V_{oc} . D'autre part parce que les points de puissance maximale des cellules frontale et arrière ne correspondent généralement pas au point de puissance maximale de la cellule tandem, à cause de l'égalité des courants qui est imposée dans la cellule. Un grand écart entre les courants au point de puissance maximale (I_m) des cellules frontale et arrière peut grandement préjudicier le FF de la cellule tandem résultante. Ceci explique que la puissance fournie par une cellule est généralement maximale lorsqu'il y a un déséquilibre dans les photo-courants des cellules frontale et arrière, plus faible dans la cellule possédant le plus haut FF [PLA97A]: dans le cas de photo-courants égaux, le I_m de la cellule possédant le moins bon FF est généralement plus faible que celui de l'autre cellule. Une diminution du photo-courant de la cellule possédant le meilleur FF permet ainsi de rapprocher les deux I_m et de faire travailler la cellule tandem à un point proche des points de puissance maximale des cellules individuelles.

La discussion ci-dessus nous montre que la détermination du FF de la cellule tandem à partir des cellules simples la composant requiert la connaissance de la totalité de la courbe IV de chaque cellule: forme, courant de court-circuit et tension de circuit ouvert.

b) Caractéristiques optiques

La réponse spectrale (voir §1.2.5) est l'outil principal pour la caractérisation optique des cellules, simples ou à jonction multiples. Elle nous permet d'une part de déterminer les courants générés dans les différentes cellules (frontale, arrière, voire médiane pour les cellules triples mais nous n'en parlerons pas ici) par convolution avec le spectre d'illumination (voir §4.2.1), et d'autre part de déterminer les pertes par absorption dans les diverses couches inactives de la cellule tandem. En effet, une cellule tandem à gap constant n'est différente, optiquement parlant, d'une cellule simple de même épaisseur totale que par les couches qui composent la jonction interne.

Analysons ce qu'on peut apprendre de la réponse spectrale, en considérant le cas d'une cellule tandem a-Si:H/a-Si:H (le raisonnement est facilement adaptable pour d'autres types de cellules tandem voire triples): si l'on regarde la courbe de la figure 1.7, on peut séparer l'échelle des longueurs d'onde en trois parties: jusqu'à 450 nm (I), la profondeur de pénétration est inférieure à l'épaisseur de la cellule frontale et presque tous les photons sont absorbés dans la cellule frontale, le contact avant et le substrat. Les valeurs de réponse spectrale sont donc déterminées par les absorptions parasites dans les couches supérieures (couche p, TCO, etc.). Les photons de basse énergie (longueur d'onde plus grande que 620 nm, III), dont la profondeur de pénétration est élevée, ont une probabilité très faible d'être absorbés dans la cellule frontale et surtout dans les couches dopées de la jonction interne, la probabilité d'absorption de ces photons étant proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Seule la cellule arrière, plus épaisse, les absorbe de manière significative. La courbe de la réponse spectrale est majoritairement gouvernée dans cette zone par l'épaisseur de la cellule arrière, ainsi que par le gap optique du matériau constituant sa couche i et la réflexion sur le contact arrière. C'est donc essentiellement dans la gamme des longueurs d'onde intermédiaires (450-620 nm, II) que l'absorption dans les couches composant la jonction de recombinaison influence la réponse spectrale.

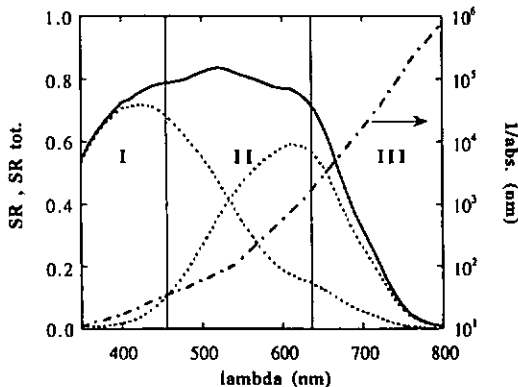


Figure 1.7: Réponses spectrales des cellules frontale (0.08 μm) et arrière (0.4 μm) d'une cellule tandem ainsi que sa réponse spectrale totale. I, II et III dénotent trois zones de longueurs d'onde dans lesquelles l'absorption est gouvernée par différentes parties de la cellule (voir texte). Est aussi représentée la profondeur de pénétration de la lumière dans le a-Si:H ($1/abs$).

Comme ces photons d'énergie moyenne (II) sont partiellement absorbés dans la cellule frontale et partiellement dans la cellule arrière, on préfère considérer la courbe de réponse spectrale totale de la cellule tandem, c'est-à-dire la somme des réponses spectrales des cellules frontale et arrière, pour comparer l'absorption dans la jonction

interne de différentes cellules tandem. On extrait également de la réponse spectrale totale un "potentiel de courant" ou courant total pour la cellule tandem après convolution de cette courbe avec le spectre solaire, qui correspond à la somme des courants des cellules frontale et arrière.

En résumé, dans la figure 1.7, on peut voir:

I) l'absorption dans la couche p de la cellule frontale et le contact avant.

II) l'absorption dans les couches dopées de la jonction interne

III) l'absorption dans la cellule arrière ainsi que la réflexion sur le contact arrière

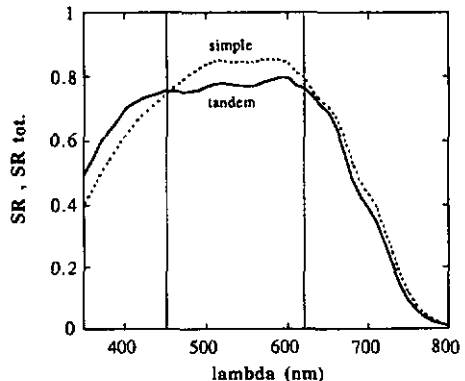


Figure 1.8: Comparaison d'une réponse spectrale de cellule simple (ligne traitillée) avec une réponse spectrale totale d'une cellule tandem (ligne pleine). Il s'agit là de cellules typiques, sans insertion de couche supplémentaire et sans optimisation des couches dopées de la jonction interne pour le cas de la tandem (i.e. chaque cellule avec structure identique à la cellule simple). L'intervalle de longueurs d'onde 450-620 nm représente l'intervalle dans lequel l'absorption dans les couches dopées de la jonction interne est significative. La différence entre les deux courbes pour $\lambda < 450$ nm est due essentiellement à la couche p frontale, qui est moins absorbante dans ce cas pour la cellule tandem, celle pour $\lambda > 620$ nm à l'épaisseur totale de la cellule, plus faible dans ce cas pour la cellule tandem.

Cette représentation de la réponse spectrale totale permet également la visualisation des pertes/gains d'absorption entre une cellule simple et une cellule tandem (figure 1.8). Pour l'exemple représenté dans cette figure, qui est celui de cellules empilées sans modifier les couches dopées (n de la cellule frontale et p de la cellule arrière) par rapport aux cellules simples optimisées, l'évaluation des différents courants dans l'intervalle de longueurs d'onde 450-620 nm nous montre que les pertes dues à l'absorption dans la jonction interne représentent un potentiel de courant d'environ 1 mA/cm^2 (1.14 mA/cm^2 selon

[CAT91] pour la première jonction d'une cellule triple). Cette valeur ne représente pas un minimum absolu, mais elle ne peut néanmoins guère être réduite, les couches dopées devant rester suffisamment épaisses pour contenir les zones de charge d'espace des jonctions i/n ou i/p et n/p . Le courant dans la tandem est donc inférieur d'environ 0.5 mA/cm^2 à la moitié de celui de la cellule simple (qui vaut typiquement 16 mA/cm^2):

$$I_{sc}(\text{tandem}) = \frac{I_{sc}(\text{simple}) - 1 \text{ mA/cm}^2}{2}$$

si aucune modification n'est faite dans les couches dopées de la jonction interne par rapport à celles de la cellule simple.

En résumé de ce §1.2.4, on voit donc que, dans une cellule tandem équilibrée en courant, composée de deux cellules identiques (mise à part l'épaisseur et considérant que celle-ci n'influence que le courant) et dont la jonction interne est parfaitement ohmique (voir chapitre 2), on attend les caractéristiques suivantes:

$$V_{oc}(\text{tandem}) \approx 2 * V_{oc}(\text{simple}) - 40\text{mV}$$

$$I_{sc}(\text{tandem}) = \frac{I_{sc}(\text{simple}) - 1 \text{ mA/cm}^2}{2}$$

$$R_s(\text{tandem}) = 4 * R_s(\text{simple})$$

$$R_p(\text{tandem}) = 4 * R_p(\text{simple})$$

$$FF(\text{tandem}) = FF(\text{simple})$$

où la cellule simple est une cellule d'épaisseur égale à l'épaisseur totale de la cellule tandem.

Lorsqu'un déséquilibre de courant apparaît, les caractéristiques suivantes sont modifiées:

$$I_{sc}(\text{tandem}) = I_{sc}(\text{cellule limitante})$$

$$R_p(\text{tandem}) > 2 * R_p(\text{cellule limitante})$$

$$FF(\text{tandem}) > FF(\text{simple})$$

Pour une cellule tandem équilibrée en courant mais composée de matériaux différents pour la cellule frontale et la cellule arrière, on a :

$$V_{oc}(\text{tandem}) = V_{oc}(\text{frontale}) + V_{oc}(\text{arrière}) - 40\text{mV}$$

$$I_{sc}(\text{tandem}) = \frac{I_{sc}(\text{arrière}) - 1 \text{ mA/cm}^2}{2}$$

$$R_s(\text{tandem}) = 2 * \{R_s(\text{frontale}) + R_s(\text{arrière})\}$$

$$R_p(\text{tandem}) = 2 * \{R_p(\text{frontale}) + R_p(\text{arrière})\}$$

$$FF(\text{tandem}) = ????$$

où V_{oc} , I_{sc} , R_s , $R_p(\text{frontale})$ sont les caractéristiques d'une cellule similaire à la cellule frontale mais possédant un photo-courant deux fois plus grand.

1.2.5 Mesures et précautions

Il faut garder en mémoire que, pour les mesures des cellules tandem à deux terminaux, la prise de contacts n'est possible que de façon externe, c'est-à-dire à travers la résistance de charge. Il est par conséquent impossible de connaître exactement comment la tension se partage entre les cellules individuelles. On a uniquement accès à la tension totale aux bornes de la cellule tandem (i.e. la somme des tensions des cellules la composant) et au courant traversant les deux cellules (i.e. le courant qu'elles fournissent sous les conditions de tensions dans lesquelles elles se trouvent).

Les deux principaux outils pour la mesure des cellules tandem sont les mêmes que pour les cellules simples, à savoir la courbe IV et la réponse spectrale (légèrement modifiée). Nous allons les présenter séparément ci-dessous, en discutant de ce qu'on peut en apprendre et de quelles sont les précautions spécifiques aux cellules tandem qu'il faut prendre. Pour plus de clarté, nous ne considérons que le cas des cellules tandem, mais les principes sont les mêmes pour les cellules triples.

a) Courbe tension-courant (IV)

Mesure

La mesure de la courbe IV d'une cellule tandem est similaire à celle d'une cellule simple (voir description dans [FIS94]), excepté la gamme de tensions qui doit être étendue du côté des tensions directes.

Précautions

1) La mesure de la courbe IV nous donne accès aux performances de la cellule tandem sous l'illumination du simulateur solaire. Le courant est celui de la cellule limitante pour ce spectre d'illumination, et le FF est dicté par le déséquilibre de courant (voir §1.2.4). La méthode couramment utilisée dans la mesure des cellules simples et qui consiste à utiliser

pour le calcul du rendement sous conditions standards (STC) le FF et le V_{OC} de la courbe IV d'une part, et le I_{SC} obtenu par convolution de la courbe de réponse spectrale avec le spectre AM1.5 [ASTM] d'autre part est délicate dans le cas de cellules tandem [GLA87B]. Elle peut être considérée correcte si le spectre donné par le simulateur est proche de AM1.5 (faible déséquilibre de courant dans les cellules composant la cellule tandem) et si les cellules sont de bonne qualité (FF élevés, typ. >0.70). Elle est beaucoup moins fiable lorsque l'une ou l'autre de ces conditions n'est pas remplie. C'est le cas par exemple pour les cellules mesurées à l'état dégradé (FF plus faibles, et très différents dans la cellule frontale et dans la cellule arrière). Dans ce cas, pour des cellules équilibrées sous STC, le FF donné par la courbe IV est toujours plus élevé que le FF effectif et le rendement évalué par la combinaison de ces deux méthodes est surfait. L'idéal est évidemment un simulateur solaire ayant un spectre correspondant exactement à celui du soleil (AM1.5). Le rendement est alors directement fourni par la mesure de la courbe IV. Lorsque le spectre du simulateur dévie légèrement de celui de AM1.5 (et c'est généralement le cas, [VIR90], [GLA87B]), mais que celui-ci est stable, le comportement à adopter, du moins lorsque l'on veut dégrader les cellules, est de les optimiser pour ce spectre et de prendre en considération là encore le rendement fourni par la mesure IV, tout en sachant que l'optimisation des épaisseurs serait à refaire pour le spectre solaire effectif. La mesure de la courbe IV de cellules tandem sous une lumière très différente de AM1.5 (halogène par exemple) ne permet en aucun cas de donner des valeurs de FF et de rendement des cellules.

Dans ce travail, le simulateur utilisé n'étant pas d'une fiabilité suffisante (stabilité, uniformité), les courants de court-circuit sont déterminés grâce à la réponse spectrale. Il a été choisi cependant de ne pas donner de valeurs de rendement après dégradation.

2) La mesure de la courbe IV d'une cellule tandem sous un spectre fortement coloré afin de déséquilibrer les photo-courants dans les deux cellules a souvent été suggérée pour mesurer le FF des cellules individuelles [BUR86], [KUR94] (figure 1.9): lorsqu'une cellule est fortement limitante en terme de courant, l'autre cellule fonctionne sous tension constante, proche de V_{OC} , pour des courants positifs (voir aussi réponse spectrale ci-dessous). La courbe IV de la cellule tandem est alors déterminée par celle de la cellule limitante (cellule 1) et le V_{OC} de la cellule non limitante (cellule 2). Notons que son FF ne peut pas être exprimé à partir du point de puissance maximale de la cellule tandem et de V_{OC2} , le point de puissance maximale de la cellule 1 ne correspondant pas au même courant (voir §1.2.4 a).

Bien qu'élégante, cette méthode doit être utilisée avec précaution. En effet, elle devrait être évaluée sous des conditions d'illumination bien définies, à savoir une lumière blanche

équivalente à AM1.5 additionnée d'une forte lumière colorée, ce afin de faire travailler la cellule limitante dans des conditions réelles tout en assurant un déséquilibre de courant élevé (sans lequel la condition de tension constante sur la cellule 2 n'est plus remplie). De plus, elle n'est applicable que dans des cellules où la recombinaison à la jonction est bonne (voir chapitre 2). Sinon, la caractéristique de la diode n/p interne s'ajoute à celles des cellules frontale et arrière (voir p. ex. la figure 2.3), caractéristique qui ne peut être considérée comme une résistance nulle dans la plage de fonctionnement de la cellule limitante.

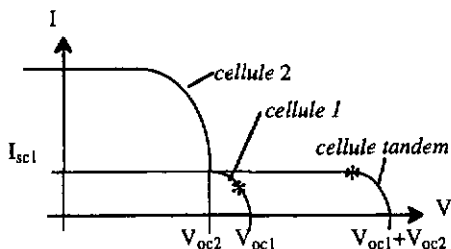


Figure 1.9: Courbes IV de la cellule tandem et des cellules la composant, sous condition de fort déséquilibre de courant.

b) Réponse spectrale (SR)

Note: le terme de réponse spectrale est communément utilisé pour ce qui en fait est l'efficacité de collection, c'est à dire le nombre d'électrons collectés relativement au nombre de photons incidents; la réponse spectrale, formellement parlant, se réfère à la même mesure mais données en A/W.

Mesure

Rappelons que le courant mesuré aux bornes de la cellule tandem est celui fourni par la cellule limitante. La réponse spectrale telle qu'elle est mesurée sur les cellules simples (voir description dans [FIS94]) n'a donc aucun sens dans le cas des cellules à jonctions multiples: on ne mesurerait, pour chaque longueur d'onde, que l'efficacité de collection pour la cellule où celle-ci est la plus faible. (La lumière bleue, par exemple, est presque intégralement absorbée dans la cellule frontale, et la cellule arrière reste non illuminée; le courant dans la cellule tandem est donc proche de zéro.)

Afin de pouvoir mesurer séparément les réponses spectrales des cellules individuelles [BUR86], on doit avoir recours à une illumination externe (bias-light) supplémentaire colorée (lumière rouge ou bleue pour les cellules à deux étages):

- lorsque la cellule tandem est illuminée de façon externe avec de la lumière bleue, le courant photo-généré est beaucoup plus élevé dans la cellule frontale que dans la cellule arrière. En ajoutant le faisceau de test monochromatique (haché) de faible intensité, le courant mesuré est celui généré dans la cellule arrière, puisque c'est elle qui limite le courant. On mesure ainsi la réponse spectrale de la cellule arrière.

- le même raisonnement est appliqué pour une lumière rouge externe. C'est alors la cellule frontale qui a le moins de courant et dont on mesure la réponse spectrale.

L'illumination externe colorée peut sans autre être ajoutée à la lumière blanche (équivalente à AM1.5) généralement utilisée afin de mesurer les cellules dans leur condition de fonctionnement réel. Il suffit de s'assurer de la persistance de la condition de fort déséquilibre dans les courants photo-générés dans chaque étage.

Dans les deux situations ci-dessus, la cellule préférentiellement illuminée extérieurement (la cellule frontale pour la lumière externe bleue et la cellule arrière pour la lumière externe rouge) fonctionne à une tension proche de son V_{OC} , puisque le courant qui la traverse est beaucoup plus faible que son photo-courant (figure 1.9). La tension effective aux bornes de la cellule dont on mesure la SR sera donc déterminée par la tension appliquée aux bornes de la cellule tandem à laquelle on soustrait le V_{OC} de l'autre cellule. Lorsque la mesure est effectuée en condition de court-circuit, la cellule dont on mesure la réponse spectrale (cellule 1) travaille alors avec une tension de $-V_{OC2}$. Si on veut mesurer la cellule 1 en condition de court-circuit, il faudra donc appliquer une tension de $+V_{OC2}$ aux bornes de la cellule tandem [BUC91].

Précautions

1) Lorsque la cellule dont on veut mesurer la SR a un courant de fuite important (dû à un "pin hole", c'est à dire à un très léger court-circuit en parallèle avec la couche $<i>$ de la cellule), il peut devenir difficile, en conditions de court-circuit aux bornes de la cellule tandem, d'assurer un courant plus élevé dans l'autre cellule. Il est possible alors d'augmenter la puissance de la source de lumière colorée, dans les limites de courant supportées par l'appareillage. Pour s'assurer de la validité de la mesure dans de telles conditions, il peut être utile de effectuer plusieurs fois en variant l'intensité de la lumière colorée. La SR est valable lorsqu'elle n'est plus sensible à ces variations. Lorsque le courant de fuite est trop important pour être surpassé par le courant photo-généré dans l'autre cellule, il reste néanmoins la possibilité de mesurer la cellule en condition de court-

circuit (le courant de fuite est alors nul) en appliquant une tension de $+V_{OC2}$ aux bornes de la cellule tandem.

2) La répartition de la tension discutée ci-dessus suppose qu'on connaisse la tension de circuit ouvert de la cellule non limitante. Or il n'existe pas de moyen de mesurer celle-ci. On peut tout au plus l'approcher en mesurant une cellule simple de même type [KAN89]. Cependant, même dans ce cas les contacts et les conditions de croissance différents peuvent influencer le résultat. De plus, le V_{OC} dépend aussi, même faiblement, de l'illumination. Pour les mesures sous tension inverse ou nulle, la dépendance en tension de la SR est faible et une erreur de typiquement $\pm 0.1V$ sur la tension appliquée n'est pas lourde de conséquences. Les mesures sous tension directe, par exemple au point de puissance maximale, sont par contre très délicates et difficiles d'interprétation. Il est préférable donc, sauf en complète connaissance du V_{OC} de l'autre cellule sous les conditions d'illumination de la mesure, de s'abstenir de mesurer les SR des cellules composant la cellule tandem sous tension directe proche du V_{OC} .

Chapitre 2:

Jonction de recombinaison

On l'a vu dans le chapitre 1, une cellule tandem consiste en un empilement monolithique de deux cellules simples. Or, la connexion entre celles-ci est un point non encore abordé mais qui n'est pas évident, puisqu'on est en fait en présence d'une diode à priori bloquante mais qui devrait agir comme un contact ohmique. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord discuter du fonctionnement de cette diode et des conditions requises afin d'obtenir un contact ohmique (§2.1). Ensuite, nous verrons comment réaliser une telle diode, technologiquement, sans pertes pour les cellules individuelles.

2.1 Problématique

2.1.1 Rôle et fonctionnement de la jonction interne dans une cellule tandem

L'interface entre les deux cellules -frontale et arrière- composant la cellule tandem est le point crucial de cette structure. Dans l'absolu elles devraient être électriquement connectées en série. Dans la pratique, il s'agit de deux cellules déposées consécutivement, et donc connectées par une diode n/p polarisée en sens direct, c'est à dire dans le sens

inverse par rapport à celui des cellules (contre-diode), comme illustré dans le schéma 2.1 a. A l'intérieur de cette diode n/p doit donc avoir lieu la recombinaison entre les porteurs positifs de la cellule inférieure (trous) et les porteurs négatifs de la cellule supérieure (électrons), ce afin d'assurer un bon fonctionnement de la cellule tandem. Les couches composant cette jonction doivent aussi absorber un minimum de photons afin de maximaliser le photo-courant généré dans la cellule arrière, et être fortement conductrices, leur résistance s'additionnant aux caractéristiques des cellules, ce qui porte atteinte au facteur de remplissage de la cellule tandem.

Remarque: cette jonction est appelée ici "jonction de recombinaison", mais on trouve aussi fréquemment le terme de "jonction tunnel" dans la littérature. Ce dernier peut prêter à confusion, le tunelage n'étant pas le seul phénomène impliqué dans son fonctionnement, comme on va le voir ci-dessous.

La figure 2.1 b représente le diagramme d'énergie de cette jonction de recombinaison, avec les états dus aux défauts typiques du silicium amorphe. Par action des champs internes, les électrons photo générés dans la cellule frontale et les trous photo générés dans la cellule arrière convergent vers la jonction interne où ils vont devoir se recombiner. Ils sont pour l'instant piégés dans des puits de potentiel, distants les uns des autres de la largeur de la zone de charge d'espace de la jonction n/p. Pour faciliter leur recombinaison, ils ont à leur disposition les sites des défauts: queues de bandes de conduction et de valence et défauts profonds, qui se trouvent dans la bande interdite de la zone de charge d'espace de la jonction (présents d'une part grâce à la structure non cristalline du matériau et aux liaisons pendantes, et d'autre part grâce au dopage de ces couches).

Afin de pouvoir se recombiner, un électron et un trou doivent se "rencontrer", c'est à dire se trouver au même endroit et sur le même niveau d'énergie. Plusieurs phénomènes sont impliqués dans cette recombinaison:

- * la capture d'un porteur par les défauts profonds (déplacement énergétique)
- * le piégeage d'un porteur dans la queue de bande (déplacement spatial ou énergétique)
- * le tunelage d'un porteur (déplacement spatial)
- * le tunelage assisté par phonons d'un porteur (déplacement simultanément spatial et énergétique)

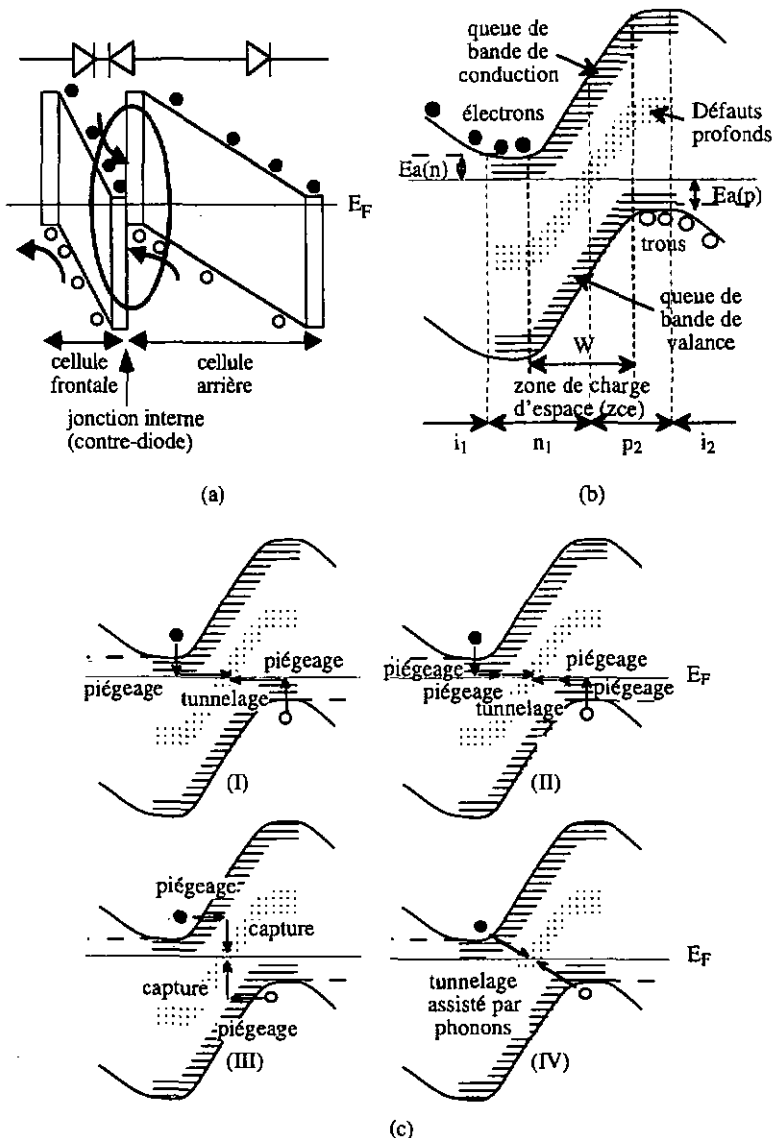


Figure 2.1: (a) Schéma de fonctionnement d'une cellule tandem: diagramme de bande (y.c. le niveau de Fermi E_F) et porteurs (ronds plein: les électrons; ronds vides: les trous); (b) Diagramme de bandes à la jonction de recombinaison, avec les états dus aux défauts (queues de bandes de conduction et de valence liées aux irrégularités structurales du réseau, et défauts profonds liés aux liaisons pendantes); (c) Mécanismes de recombinaison de porteurs dans la jonction interne. Les termes "capture" et "piégeage" sont utilisés ici pour capture d'un porteur dans les défauts profonds, et piégeage d'un porteur dans les queues de bande.

La figure 2.1 c (I-IV) présente les scénarios possible pour cette recombinaison d'une paire électron-trou. La recombinaison illustrée dans (I) n'implique que le tunnelage, pour le rapprochement spatial des porteurs, et le piégeage, pour le rapprochement de leurs niveaux d'énergie. Dans (II) on voit que la combinaison du tunnelage avec le piégeage du porteur dans la queue de bande permet de diminuer la distance de tunnelage. (III) représente le cas où la recombinaison se fait sans recourir à l'effet tunnel, les porteurs piégés étant déjà localement rassemblés, ce qui est vraisemblable quand les queues de bande sont suffisamment étendues en regard de la largeur de la zone de charge d'espace. Dans le cas (IV), le porteur se déplace par effet tunnel directement d'un état à un autre d'énergie différente par interaction avec un phonon. Dans ce cas, ni la capture ni le piégeage n'entrent en jeu.

Il n'est pas clair lequel de ces scénarios est prédominant. Cela varie probablement d'une cellule à l'autre. Mais globalement ils dépendent des mêmes facteurs:

- * de la largeur W de la zone de charge et d'espace de la jonction n/p en ce qui concerne le tunnelage puisqu'elle correspond à la distance spatiale entre les porteurs. Elle est principalement déterminée par les niveaux de dopage N_A et N_D des couches n et p:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} V_{bi}} \quad \text{[SZE85]}$$

La probabilité de tunnelage à travers une barrière de largeur L est donnée par:

$$P = \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_n E_g}}{3h} L\right) \quad \text{[PLE92]}$$

avec m_n : masse d'un électron, E_g : gap du matériau, h : constante de Plank.

Si W diminue, la probabilité de tunnelage augmente de manière exponentielle, favorisant ainsi la recombinaison. Il est communément admis que cette probabilité de tunnelage peut être considérée non négligeable si $L < 50 \text{ \AA}$ [HOU94].

- * de la densité de défauts profonds N_{db} (liaison pendantes) pour la capture. Celle-ci dépend de la qualité du matériau, liée entre autres au niveau de dopage (flux de gaz dopant):

$$N_{db} \propto \sqrt{\text{dopage}} \quad \text{[STU87]}$$

La probabilité de capture d'un électron des états délocalisés vers les défauts profonds est donnée par:

$$r_{\text{capt.}} = v_{th} \sigma_n n_f N_{db} (1 - f) \quad \text{[SHA94]}$$

avec v_{th} : vitesse thermique, σ_n : section efficace, n_f : densité d'électrons libres, et f : fonction d'occupation d'un centre.

Plus le matériau contient de défauts profonds, plus la capture est probable et plus la recombinaison des paires électron-trou à travers la jonction est favorisée.

- * de la densité de défauts dans les queues de bandes et de l'étendue de celles-ci pour le piégeage. Elles sont déterminées par l'énergie de Urbach U_0 , corrélée au niveau de dopage des couches et plus généralement au désordre et des liaisons pendantes N_{db} [STU89]:

$$U_0 = fct(N_{db}) = fct(\sqrt{\text{dopage}})$$

Si l'énergie U_0 augmente, le nombre d'états dans les queues de bande augmente, ainsi les porteurs ont plus de probabilité de pouvoir se recombiner grâce à un transit par ces états (I-III dans la figure 2.1) plus probable. De même, si U_0 augmente, le porteur peut transiter par un état plus profond dans le gap, ce qui diminue la distance de tunelage et donc favorise celui-ci et par conséquent la recombinaison.

Note: la capture est toujours balancée par la ré-émission du porteur vers les états délocalisés. La probabilité de ré-émission d'un électron est donné par:

$$r_{em} = v_{th} \sigma_n N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) N_{db} f \quad \text{[SHA94]}$$

avec N_c densité d'états effective permise dans la bande de conduction, $E_{c,f}$: niveau énergétique de la bande de conduction, resp. des états localisés, N_f la concentration totale des états localisés, et f : fonction d'occupation d'un centre.

La ré-émission devient importante quand $E_c - E_f$ est petit, donc quand la différence de niveau d'énergie entre les états localisés et le niveau de capture est petite.

- * Il n'est pas clair comment la capture dépend de la différence d'énergie entre les deux types de porteurs: $E_c(n) - E_v(p) = E_a(n) + E_a(p)$. Cette dépendance est de toute façon au moins indirecte, puisqu'une faible énergie d'activation est la conséquence d'un dopage élevé dans la couche donc d'une forte densité d'état profonds susceptibles de capturer les porteurs. La recombinaison par piégeage dans les queues de bande (scénarios I et II de la figure 2.1 c) est plus directement liée aux énergies d'activation: à U_0 équivalentes, plus faible est l'énergie

d'activation, plus nombreux sont les états dans les queues de bande à un niveau d'énergie donné, donc plus le piégeage est probable.

Si la recombinaison n'est pas efficace à la jonction, les porteurs vont s'y accumuler, entraînant une réduction du champ interne dans les deux cellules et donc aux bornes du système (figure 2.2); la réduction de la vitesse des porteurs augmente alors le taux de recombinaison des paires électrons-trous photo-générées dans les cellules individuelles. Parallèlement, l'augmentation du nombre de porteurs libres près de l'interface n/p favorise la capture de ceux-ci par les défauts profonds (proportionnelle au nombre de porteurs libres, voir plus haut) et donc leur recombinaison. Ce phénomène se produit jusqu'à ce qu'un équilibre se crée entre le taux de recombinaison à la jonction et le flux de porteurs y accédant.

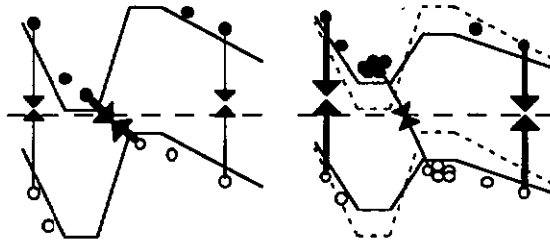


Figure 2.2: Schéma montrant l'effet de l'accumulation des porteurs à la jonction sur le diagramme de bandes de la cellule tandem: à gauche, recombinaison efficace; à droite, recombinaison pas efficace.

2.1.2 Exigences pratiques pour une bonne recombinaison dans la jonction interne

Il s'agit maintenant de comprendre comment réaliser cette contre-diode afin de permettre une bonne efficacité de recombinaison des porteurs dans la jonction interne. Par le biais d'un modèle de simulation pour les cellules tandem et triples, Hou montre qu'il est nécessaire, pour obtenir une recombinaison des porteurs efficace, d'admettre la présence d'une couche de recombinaison à l'interface, entre les couches n et p [HOU91]. Cette couche peut être de type métallique (oxydes métalliques par exemple) ou semi-conductrice mais à faible gap et fortement défectueuse. Elle doit en outre être efficacement approvisionnée en porteurs.

Dans la pratique, on doit maintenant considérer deux alternatives: cette couche de recombinaison peut être intentionnellement ajoutée entre les couches dopées formant la jonction; les couches dopées peuvent aussi implicitement directement en jouer le rôle, grâce au contrôle de leurs caractéristiques (composition, structure). Dans la première solution, un bon contrôle de la couche est possible, mais avec le risque de souffrir de

pertes optiques dues à l'absorption des photons dans cette couche "parasitaire". Nous allons discuter cette alternative dans le § 2.2. Le deuxième cas, s'il est réalisable, semble cependant plus favorable du fait de son avantage sur les caractéristiques optiques de la cellule. Il est présenté au § 2.3.

2.1.3 Diagnostic

a) Caractéristiques électriques

L'incidence d'une mauvaise jonction interne (c'est-à-dire présentant une recombinaison peu efficace des porteurs) est facilement repérable par observation directe des caractéristiques IV de la cellule:

Une mauvaise recombinaison à la jonction implique en effet une caractéristique non résistive de celle-ci. Elle agit alors, de façon plus ou moins marquée, comme une diode supplémentaire polarisée en sens inverse des cellules frontale et arrière (sens direct d'une diode normale) (figure 2.3 b). La courbe IV de la cellule tandem présente alors un point d'inflexion aux abords de la tension de circuit ouvert (figure 2.3), ce qui engendre une augmentation de la valeur de la résistance sériele autour de ce point. D'autre part, cette diode supplémentaire peut éventuellement être photovoltaïquement active et donc d'être pourvue à ses bornes d'une tension de signe opposé à celles des cellules frontale et arrière: dans ce cas on observe une chute dans la tension de circuit ouvert de la tandem.

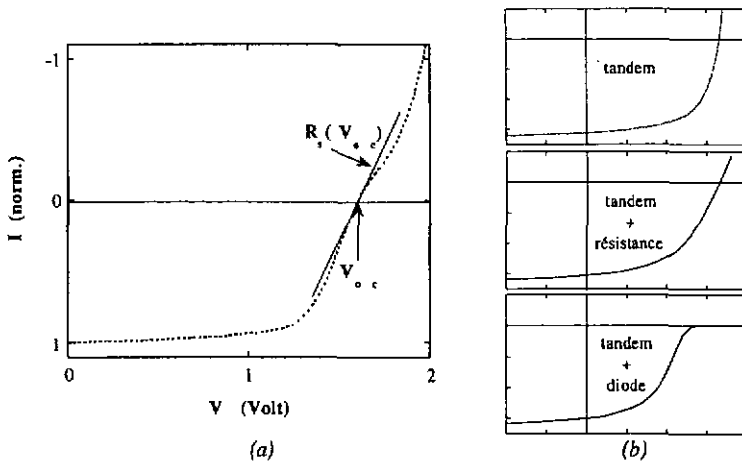


Figure 2.3: (a) Courbe IV typique d'une cellule présentant une mauvaise recombinaison des porteurs dans la jonction interne, et (b) courbe IV d'une tandem avec une bonne jonction (en haut), la même avec une mise en série d'une résistance (au milieu) et d'une diode polarisée en sens inverse des cellules (en bas).

D'autres conséquences, sur les caractéristiques électriques, de la tandem de la mauvaise recombinaison des porteurs dans la jonction interne sont: une augmentation de la résistance sérielle externe autour du V_{oc} si les couches formant la jonction sont trop résistives (par exemple lors de l'insertion d'une couche bloquante) (figure 2.3 b) ainsi qu'une trop forte perte de photons du fait de l'absorption dans ces couches (celle-ci est inévitable, mais doit être maintenue minimale).

Un diagnostic fiable de la qualité de la recombinaison dans la jonction interne peut donc se faire simplement en observant, sur la caractéristique tension-courant de la cellule tandem, la résistance aux abords de la tension de circuit ouvert, R_s , ainsi que le V_{oc} lui-même et en comparant ces valeurs avec celles obtenues pour une cellule simple, selon le modèle décrit au §1.2.4 a:

$$V_{oc} \text{ (tandem)} \approx 2xV_{oc} \text{ (simple)} - 40 \text{ mV} - \text{pertes dues à la jonction}$$

$$R_s \text{ (tandem)} \approx 4xR_s \text{ (simple)} + \text{résistance due à la jonction}$$

b) Caractéristiques optiques

En addition des pertes électriques dues à une mauvaise recombinaison, vues ci-dessus, la jonction interne est également responsable de pertes optiques (par rapport à la cellule simple de même épaisseur totale), les photons absorbés dans les couches dopées et additionnelles qui la composent étant perdus pour la génération de photo-courant.

Ouvrons une parenthèse pour signaler que cet effet est d'autant plus sensible que la cellule frontale est peu absorbante (mince, gap élevé), le flux lumineux incident sur la jonction étant alors plus élevé et plus riche en photons de haute énergie facilement absorbés dans les couches. Ceci est le cas par exemple pour la première jonction dans les cellules triples.

L'outil pour le diagnostic de ces pertes optiques est les réponses spectrales des cellules frontale et arrière, et surtout la réponse spectrale totale (somme des réponses spectrales individuelles), comme on l'a vu au §1.2.4 b: les pertes dues à la jonction sont observables dans la gamme de longueurs d'onde 450-620 nm. En terme de courant, on obtient:

$$I \text{ (tandem)} = \frac{I \text{ (simple)} - 1 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{pertes}}{2}$$

les pertes représentant celles dues à des couches additionnelles dans la jonction ou à une modification des couches dopées par rapport à celles utilisées dans la cellule simple. Dans ce dernier cas, elles peuvent éventuellement être négatives.

Notons encore que la comparaison de deux réponses spectrales totales de cellules tandem dans le but de comparer leurs jonctions internes n'est valable que pour des cellules "semblables", c'est-à-dire sans grandes différences de gap et d'épaisseur des couches i des cellules individuelles, surtout en ce qui concerne les cellules frontales. Dans le cas contraire, la différence de spectre d'illumination incident sur les couches de la jonction interne entraîne des différences non négligeables dans la quantité de photons absorbés dans celles-ci, même pour des jonction strictement identiques.

2.2 Jonction avec insertion d'une couche de recombinaison

2.2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans un paragraphe précédent, il est possible d'insérer une couche entre les deux cellules composant la tandem afin de favoriser la recombinaison des porteurs. Il a été proposé d'y ajouter des oxydes métalliques [SHE90], des couches bloquantes [YAM89], des couches fortement dopées à faible gap [HEG95]. Essayons de comprendre, par l'intermédiaire des diagramme d'énergie, les raisons de ces insertions de couches supplémentaires:

couche métallique / oxyde métallique (figure 2.4): dans le cas où les interfaces $n/métal$ et $p/métal$ sont parfaitement ohmiques, elle assure une mise en série parfaite des cellules grâce à sa conductivité. Les porteurs peuvent alors s'y recombinaison sans restrictions. Il s'agit alors d'une jonction de recombinaison à proprement dit.

Il est cependant évident qu'une couche métallique, même extrêmement mince, sera optiquement fortement absorbante et donc pas utilisable dans un tel dispositif. C'est pourquoi la couche métallique est remplacée par un oxyde conducteur transparent (TCO, généralement des oxydes métalliques dopés), mais dans ce cas, il est difficile d'obtenir des interfaces parfaitement ohmiques entre les couches dopées (n et p) et le TCO, elles dépendent fortement des caractéristiques de la couche dopée. Ceci revient en fait à déplacer le problème de recombinaison de la jonction n/p à la jonction n/TCO ou p/TCO selon le type de dopage du TCO.

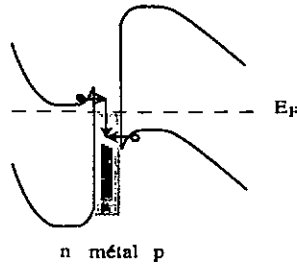


Figure 2.4: Diagramme de bande illustrant la recombinaison des porteurs à l'interface n/p de la jonction de recombinaison, avec insertion d'une couche métallique entre n et p.

Une amélioration des caractéristiques de la cellule tandem a été observée par Y. Sakai [SAK88] (100 mV pour le V_{OC} et 5% pour le FF) en insérant une couche de TiO_x ($x=1.7$) de 5 nm à l'interface n/p. Cette étude relève également la possibilité de réduire l'épaisseur des couches dopées grâce à l'insertion d'une telle couche.

couche bloquante (figure 2.5): la courbure des bandes à l'interface entre le semiconducteur et l'isolant est nulle sous les conditions de niveau de Fermi constant [SZE85]. Contrairement au cas sans couche bloquante, la jonction n'a ici pas de champs interne qui éloignerait spatialement les porteurs l'un de l'autre, ceux-ci sont donc seulement séparés par la couche isolante au travers de laquelle ils doivent recombiner par effet tunnel, par l'intermédiaire des états dans les queues de bande (afin d'occuper le même état énergétique au moment de la recombinaison).

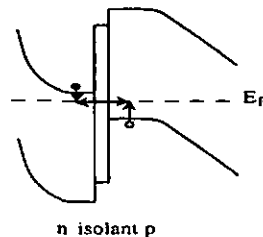


Figure 2.5: Diagramme de bande illustrant la recombinaison des porteurs à l'interface n/p de la jonction de recombinaison, avec insertion d'une couche bloquante (par exemple du a-SiC:H non dopé) entre n et p.

Une amélioration de 4% du facteur de remplissage de la cellule tandem a été observé par H. Yamagishi [YAM89] grâce à l'insertion d'une telle couche bloquante (72% sans couche bloquante, 75% avec couche bloquante).

Remarque: on peut aussi imaginer que l'insertion d'une couche bloquante, tout comme celle d'une couche métallique ou d'un TCO, se soit révélée efficace pour la jonction de recombinaison dans les études précitées essentiellement grâce au fait qu'elle empêche le mélange des dopants de type n et p à la jonction [TAW86], ou qu'elle change les conditions de croissance de la couche dopée consécutive.

Couche fortement dopée à faible gap (figure 2.6): le plus fort dopage permet un champ interne plus élevé et donc une zone de charge d'espace moins étendue. Simultanément, un plus fort dopage induit une plus grande densité de défauts (milieu de la bande interdite et queues de bande), comme décrit au § 2.1.1. Le rôle du gap plus faible est par contre difficile à expliquer.

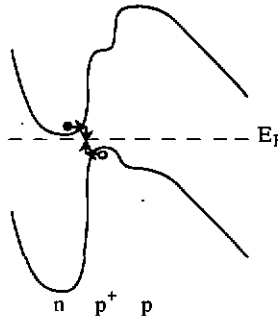


Figure 2.6: Diagramme de bande illustrant la recombinaison des porteurs à l'interface n/p de la jonction de recombinaison, avec insertion d'une couche semiconductrice à faible gap et fortement dopée (par exemple de type p, voir §2.2.2) entre n et p.

L'insertion d'une couche de type p fortement dopée et sans adjonction de carbone est la solution la plus souvent utilisée lorsqu'une couche interfaciale s'avère nécessaire [HEG95], [YAN93]. Son influence sur les caractéristiques des cellules tandem est présentée au §2.2.2.

2.2.2 Insertion d'une couche p⁺: résultats

Parmi les couches composant la jonction, c'est la couche p qui répond le moins aux critères nécessaires à une bonne recombinaison des porteurs: afin de minimiser l'absorption des photons dans celle-ci, elle est en carbure de silicium (a-SiC:H) à haut gap. Or, l'incorporation de carbone semble empêcher celle de dopant (le bore) dans de telles couches [TAR87]. Il y a donc un compromis à faire entre le gap optique de la couche et son niveau de dopage. Pour une cellule simple, la conductivité minimale communément admise afin d'assurer un champ élevé et une résistance sérieelle négligeable est de 10^{-6} S/cm, ce qui nous permet d'obtenir un gap de 1.8-1.85 eV. Or, comme on l'a vu au §2.1.1, le niveau de dopage des couches formant la jonction qui doit être élevé pour assurer l'efficacité de la recombinaison.

Afin de favoriser la recombinaison des porteurs, on peut insérer une couche très mince de type p sans incorporation de carbone et fortement dopée (zone de charge et d'espace diminuée, champs électrique fort à l'interface, gap faible, §2.2.1), ci après, couche "p⁺" [YAN93], [HEG95], [FAV95]. La figure 2.7 montre les courbes IV de cellules tandem avec et sans incorporation de cette couche p⁺. Le point d'inflexion aux abords de V_{oc} a disparu. Le FF ainsi que la résistance sérieelle sont grandement améliorés grâce à cette couche interstitielle (0.68 / 0.62 et 40 / 80 Ωcm^2 pour le FF, resp. la R_s avec / sans couche p⁺), sans pour autant atteindre les valeurs attendue en cas d'absence de pertes dues à la jonction (§2.1.3 a, $R_s=16 \Omega\text{cm}^2$). La tension de circuit ouvert aux bornes de la cellule tandem (1.63V / 1.38 V) correspond, dans le cas avec couche p⁺, à peu de choses près à la mise en série de deux cellules simples (0.84 V chacune, donc 1.64 V théorique pour la tandem).

On constate donc que l'insertion d'une telle couche à l'interface entre les deux cellules ne résout pas tous les problèmes liés à la recombinaison des porteurs, bien qu'elle améliore considérablement les caractéristiques électriques (V_{oc} , R_s , FF) de la cellule tandem par rapport au cas "standard", c-à-d de deux cellules simplement juxtaposées sans étude particulière de la jonction. On verra également au § 2.5 que l'insertion d'une telle couche p⁺ entraîne des pertes optiques non négligeables à cause de l'absorption élevée de la lumière visible dans un matériau à faible gap et fortement dopé.

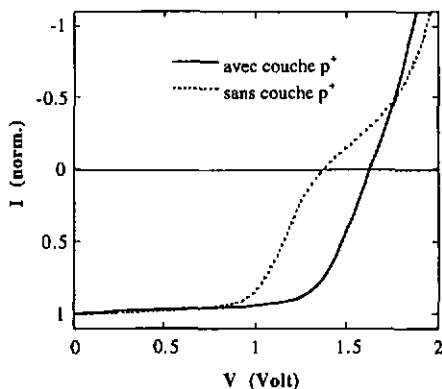


Figure 2.7: Caractéristiques tension-courant de cellules tandem avec comme couches composant la jonction: $n(a\text{-Si})/p(a\text{-SiC})$ (ligne traitillée) et $n(a\text{-Si})/p^+(a\text{-Si})/p(a\text{-SiC})$ (ligne pleine). Le courant est normalisé à 1 pour $V=0$ V.

2.3 Jonction sans insertion d'une couche de recombinaison grâce aux couches dopées microcristallines.

2.3.1 Exigences

Rappelons quelles sont les exigences concernant les couches dopées n et p afin de permettre une recombinaison efficace des porteurs à l'interface n/p et ce sans insertion d'une couche supplémentaire à la jonction (voir § 2.1): elles doivent être **fortement conductrices** afin d'éviter les pertes par résistance, posséder un **fort dopage** afin de soutenir un très fort champ électrique dans les cellules et dans la jonction, avoir une **grande densité de défauts** afin de permettre une recombinaison efficace des électrons et des trous, et ce tout en conservant une **bonne transparence**, tout photon absorbé dans ces couches étant perdu pour générer un courant utilisable.

L'utilisation de couches microcristallines dopées remplit a priori ces exigences. Elles possèdent en effet les avantages suivants, face à leurs consœurs amorphes:

(1) une plus grande densité de porteurs; le champ électrique peut être assuré dans les cellules et dans la jonction pour des couches plus minces, d'où une **résistance réduite**.

(2) une plus grande densité de dopants et une forte concentration de défauts dans les joints de grain; le recombinaison des porteurs est ainsi favorisée et, indirectement, le *tuneage* est augmenté grâce à la diminution de la largeur de la zone de charge d'espace.

(3) une plus faible absorption dans le visible; les pertes optiques sont ainsi réduites.

Tous ces points plaident en faveur de l'utilisation de couches dopées microcristallines très minces dans la jonction interne des cellules tandem [UCH86], [YOSE7], [YAN93], [KOL93]. Subsistent cependant les questions de la faisabilité de telles couches (voir § 2.3.2) et de leur potentiel à assurer un haut rendement des cellules simples composant la cellule tandem (§2.3.4)

2.3.2 Croissance de couches microcristallines minces sur le silicium amorphe

Nous l'avons vu, l'utilisation de couches microcristallines dans la jonction semble une solution idéale. Ce n'est malheureusement pas évident à réaliser technologiquement, en raison de la difficulté d'obtenir la nucléation de cristallites dans des couches très minces [FLÜ95]. On constate que ce problème est encore accentué lorsque le substrat, comme c'est le cas pour les couches dopées de la jonction interne des les cellules tandem, est du silicium amorphe, comme également observé par P. Roca [ROC95]. On observe de fait qu'une couche *n* de 200 Å, déposée dans des conditions absolument identiques, est microcristalline sur le verre (conductivité de l'ordre de 10 S/cm) et purement amorphe sur le substrat amorphe "frais" (conductivité de l'ordre de 10^{-3} S/cm, fraction cristalline de 5%, voir figure 2.3.2). On entend par "frais" un substrat de silicium amorphe qui n'a pas été exposé à une autre atmosphère que le vide et qui n'a pas attendu plus que nécessaire avant la déposition de la couche subséquente.

C'est une sorte d'épitaxie du réseau amorphe qui semble empêcher la croissance du matériau microcristallin sur un substrat amorphe. Ce phénomène décrit comme tel par analogie avec la croissance épitaxiale (par procédé VHF basse température) de silicium cristallin sur un substrat de silicium cristallin, qui n'est réalisable que lorsqu'aucune couche d'oxyde ne vient masquer le réseau sous-jacent, de manière à obtenir un "déalque" de celui-ci sur la couche qui est entrain de croître [TOR95]. Dans notre cas, le substrat est amorphe et, en l'absence d'une couche qui vienne masquer ce réseau amorphe, la couche qui va croître dessus (selon des conditions de dépôt relativement semblables à celles utilisées lors de la croissance de la couche amorphe excepté la dilution des gaz de dépôt avec de l'hydrogène) aura tendance à reproduire ce réseau amorphe et

donc à ne pas croître microcristalline. Pour comprendre ce phénomène, il faut se rappeler le mécanisme de croissance supposé des couches microcristallines: les paramètres de dépôt sont choisis de manière à ce que le taux d'attaque (due à la présence de nombreux atomes d'hydrogène) soit comparable au taux de croissance. Au début, la couche amorphe qui se dépose est simultanément attaquée et seuls subsistent des lieux de germination épars. Ceci correspond au temps d'incubation [FLÜ95]. De ces centres va se poursuivre la croissance des cristallites, tout d'abord sphériquement, puis, une fois que les filots se joignent, verticalement. Ces germes se situent généralement sur des défauts du substrat ou sur une partie cristalline de celui-ci. Lorsque le substrat est du silicium amorphe, il n'y a pas de raison pour qu'un site devienne centre de nucléation pour les cristallites, et la couche a plus de chances de croître amorphe.

Il s'agit donc de masquer le réseau amorphe afin de permettre la germination des cristallites. Ceci a été réalisé avec succès grâce à divers traitements de surface:

-> CO_2 : en appliquant un plasma de CO_2 très "doux", c'est à dire de faible puissance (2-3 W) et court (10-20 sec), la couche de silicium amorphe ne sera pas notablement dérangée, mais on pense en couvrir la surface par une couche très mince d'oxyde de silicium. Il avait en effet été remarqué que la croissance de couches microcristallines sur un substrat amorphe était nettement favorisée par l'exposition à l'air de celui-ci. Ce peut être dû à un arrangement cristallin dans la couche d'oxyde superficiel. Il semble raisonnable de supposer qu'aucune couche de carbone ne se dépose dans de telles conditions, selon les observations de [FUJ92] et [WAN96]. L'analyse précise de ce qui se passe à la surface est néanmoins très difficile sans moyens technologiques spéciaux, la mise à l'air faussant les mesures que l'on pourrait faire, et la couche résultante étant trop mince pour être détectable par des mesures telles que SIMS une fois enterrée sous la couche microcristalline.

-> H_2 : le substrat de silicium est ici exposé à un plasma d'hydrogène basse pression (0.04 mbar) et haute puissance (10 W). Ce traitement peut être assimilé au "recuit hydrogène" couramment utilisé lors de la croissance couche par couche du microcristallin [SHI89]. Le substrat amorphe est attaqué par le bombardement d'hydrogène et la structure de sa surface est modifiée (rugosité et type de structure). On peut même imaginer une cristallisation de celle-ci.

La table 2.1 résume l'effet de ces plasmas sur la couche que l'on a fait croître ensuite. Sont aussi mentionnés les résultats obtenus en changeant les paramètres de dépôt pour la couche microcristalline, sans traitement de surface, vers des conditions censées favoriser

la cristallinité de la couche [PRA90], [FIN96]. Les couches impliquées ici sont de type n et minces (env. 200 Å, comme dans une cellule). On constate que la conductivité ne révèle pas la signature d'une couche microcristalline, quelles que soient les conditions de dépôt, tant qu'aucun traitement de surface n'a été effectué. Par contre, les traitements CO₂ et H₂ décrits ci-dessus s'avèrent très efficaces: la conductivité de la couche est augmentée de 2-3 ordres de grandeur. La couche est donc microcristalline.

traitement	couche n	σ (S/cm)
---	standard	$3.5 \cdot 10^{-3}$
---	SiH ₄ 1.4%	$8 \cdot 10^{-3}$
---	130MHz	$7 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	standard	$6 \cdot 10^{-1}$
H ₂	standard	$6.5 \cdot 10^0$
Ar	standard	$10^{-3} \cdot 10^{-2}$

standard: SiH₄ 2.8%, 220°C, 70 MHz

Table 2.1: Conductivité de couches de type n, déposées sous des conditions de croissance microcristalline [PRA91]. Le substrat est un verre couvert d'une couche de silicium amorphe intrinsèque. Les couches n sont minces (env. 200 Å), comme dans les cellules. Le substrat n'a pas été exposé à l'air avant la suite du procédé (traitement ou dépôt).

Les deux traitements ci-dessus sont, on l'a vu, très différents l'un de l'autre, tel est aussi leur effet sur le substrat. Il faut en conclure que le moyen de faire croître une couche microcristalline sur un substrat amorphe n'est pas univoque. Nos solutions ne sont que des exemples. L'important semble uniquement de suffisamment perturber la surface. On voit dans la table 2.1 que les essais de traitement par un plasma d'argon (plasma d'attaque lui aussi) ne se sont pas révélés concluants donc que dans ce cas, la perturbation n'était pas suffisante. Notons que des "méthodes de préparation du substrat" ont été mentionnées dans par Solarex [ARY93] mais sans explication de leur nature.

2.3.3 Méthodes de mesure des couches microcristallines

La caractérisation de couches minces microcristallines doit être effectuée avec beaucoup de prudence. Nous avons opté ci-dessus pour la conductivité comme indicateur de la cristallinité des couches. Il faut cependant se méfier du fait que ceci n'est possible que dès que les cristallites se "touchent" et que le courant peut trouver un chemin au travers de ce réseau. De surcroît, une extrapolation depuis la mesure de couches plus épaisses n'est pas toujours permise en raison de la dépendance en épaisseur généralement observée de la structure de la couche [FLÜ95]. Vue l'influence du substrat sur la croissance, certaines mesures qui doivent être effectuées sur des substrats autres que le silicium amorphe

peuvent également être à proscrire. Il faut donc toujours bien considérer ce que l'on veut mesurer et l'incidence des éventuelles différences par rapport à la situation dans la cellule avant de choisir la méthode de mesure et de faire confiance en ses résultats.

Résumons brièvement les méthodes de mesures ayant été utilisées dans ce travail et leur limites:

Conductivité: les couches microcristallines dopées ont une conductivité 2-3 ordres de grandeur supérieure à celles des meilleures couches amorphes dopées. La mesure, de type latérale, est simple et rapide. Pour une évaluation qualitative (amorphe / microcristallin), il n'est même pas nécessaire de déposer des contacts métalliques sur l'échantillon. Cette technique présente tout de même certains défauts:

1. La présence de cristallites n'est pas détectable si celles-ci ne forment pas un réseau continu, la conductivité étant alors limitée par celle du manteau amorphe. Ceci est souvent le cas dans les couches très minces, lorsque l'épaisseur est plus faible que la taille des cristallites, c-à-d typiquement 50-100 Å.
2. La conductivité n'est pas mesurable lorsque le substrat est conducteur, par exemple lors du dépôt de couches p sur des couches n microcristallines (jonction interne entièrement microcristalline, §2.3.4 b)

Ellipsométrie: permet, par le biais de la mesure des spectres ellipsométriques dans l'épaisseur de la couche, puis par un "fit" adéquat avec un modèle physique compliqué, de déterminer la teneur en part cristalline, amorphe et en vide d'une couche ou d'un empilement de couches. C'est un outil puissant mais assez lourd. Cette mesure peut être effectuée sur n'importe quel substrat non rugueux (il est par contre problématique de l'utiliser pour des couches crues sur TCO texturé par exemple), et sur des couches très minces.

Les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées par A. Hadjadj et P. Roca du Laboratoire de Physique des Couches Minces de l'École Polytechnique de Paris (F).

TEM / cross-TEM (microscopie électronique en transmission): c'est la méthode la plus complète pour caractériser une couche, ou un empilement de couches, microcristalline(s) car elle permet de visualiser la structure du matériau: cristallites et réseau amorphe, à la surface ou dans l'épaisseur (mesure en coupe, i.e. cross-TEM). C'est cependant une

mesure difficile et longue, donc malheureusement inutilisable comme diagnostique de routine.

Les mesures TEM ont été effectuées par V. Shklover au Laboratoire de Cristallographie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (CH).

2.3.4 Utilisation de ces couches microcristallines dans la jonction de recombinaison

Dans le cas des cellules tandem de type pinpin (le cas des cellules nipnip sera abordé dans le §2.6), si une seule des deux couches composant la jonction de recombinaison doit être microcristalline, ce sera la couche n. Les raisons sont que les cristallites doivent se trouver à l'endroit de la jonction et dans ses proches environs afin de promouvoir la recombinaison. Or, la chance est beaucoup plus élevée de trouver les cristallites à la fin de la croissance de la couche microcristalline que dès le début de celle-ci. D'autre part, les traitements de surface mentionnés dans le paragraphe précédent (ayant comme but de favoriser la croissance des couches microcristallines) risquent une incidence plus grande sur les caractéristiques de la cellule s'ils ont lieu juste à l'interface sensible: l'oxygène provenant du CO_2 pourrait provoquer une couche d'oxyde de mauvaise influence sur la jonction de recombinaison. Dans le cas du traitement par attaque (cas du plasma d'hydrogène), le contrôle de l'épaisseur de la couche inférieure s'avérerait difficile lorsque celle-ci est dopée (épaisseurs beaucoup plus critiques que pour les couches intrinsèques). Le fort contenu en hydrogène du plasma utilisé pour le dépôt de couches microcristallines quant à lui serait enclin à attaquer, s'il s'agissait de la couche p, la couche dopée inférieure de type n, ce qui provoquerait un mélange des substances dopantes de type p et n aux alentours de la jonction, et donc élargirait la zone de charge et d'espace [BAN94] [HOU94]. Enfin, la croissance de couches n microcristallines est réputée plus aisée que celle de couches p microcristallines, l'adjonction de bore dans les gaz de dépôt ayant tendance à supprimer la cristallisation, ce qui n'est pas le cas, voire au contraire, pour le phosphore.

a) Couches n

L'incorporation de couches n microcristallines dans la jonction de recombinaison a donc été effectuée, et ce grâce au traitement par plasma CO_2 de la couche i. Les résultats en courbes IV sont présentés dans la figure 2.8. On voit que le problème de point d'inflexion aux alentours du V_{oc} , caractéristique d'une recombinaison peu efficace à la jonction, disparaît si la couche n est microcristalline.

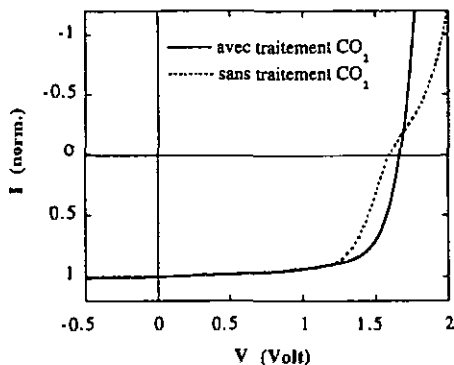


Figure 2.8: Caractéristiques tension-courant de deux cellules tandem, l'une avec le traitement de surface par plasma CO_2 avant la déposition de la couche n de la jonction (ligne pleine), l'autre sans (ligne traitillée).

Dans le cas présent, on observe également un légère augmentation du V_{oc} (mais ceci n'est pas toujours vrai et dépend des caractéristiques des couches n amorphe et microcristalline, voir p. ex. la figure 2.12 où la courbe pleine (6.5% SiH_4) correspondant à une couche n amorphe présente un V_{oc} plus élevée que la courbe traitillée (2.8% SiH_4) correspondant à une couche n microcristalline). Cependant, celui-ci est encore environ 10 mV plus bas que celui qu'on pourrait espérer en regard des caractéristiques des cellules simples de même type. Pour exemple, le V_{oc} d'une cellule tandem avec couche n microcristalline dans la cellule frontale est de 1.53 V alors qu'une cellule simple de même type (avec couche n amorphe) montre un V_{oc} de 0.84 V, ce qui devrait correspondre, selon ce qu'on a vu dans le § 2.1.3, à un V_{oc} de 1.62-1.64 V pour la cellule tandem. Le même traitement de surface (plasma CO_2) a été appliqué dans une cellule tandem dont la couche n_1 est purement amorphe (déposition sans dilution hydrogène), avec insertion d'une couche p^+ afin d'assurer une jonction convenable. Dans ce cas, aucune "perte" de V_{oc} n'est observée. Le déficit dans la tension de circuit ouvert de la cellule tandem par rapport à la valeur "théorique" de 1.62-1.64 V ne peut donc pas être directement imputé au traitement de la couche i par le plasma CO_2 , mais est vraisemblablement inhérent à la cristallinité de la couche n.

Afin de déterminer la raison de cette chute de V_{oc} , une série de cellules tandem a été réalisée en variant la dilution d'hydrogène lors de la déposition de la couche n de la cellule frontale (après traitement par plasma CO_2), balayant ainsi la gammes de conditions de dépôt depuis les couches amorphes (faible dilution) jusqu'aux couches microcristallines (forte dilution) (figure 2.9 a et b). L'épaisseur des couches n est ici légèrement augmentée par rapport aux cellules standard afin d'éviter l'influence sur le V_{oc} de petites fluctuations

d'épaisseur consécutives au changement des conditions de dépôt nécessaire dans cette étude. L'incidence de cette variation de la dilution hydrogène sur les caractéristiques d'une couche n individuelle a été parallèlement étudiée dans le même contexte (couches n déposées dans les mêmes conditions sur une couche a-Si intrinsèque) (figure 2.9 c). Globalement on observe que, pour des dilutions élevées (SiH_4/tot , faibles), la couche devient plus conductrice et plus fortement cristalline comme attendu, ce cas correspondant à la plus importante perte de V_{oc} dans les cellules tandem.

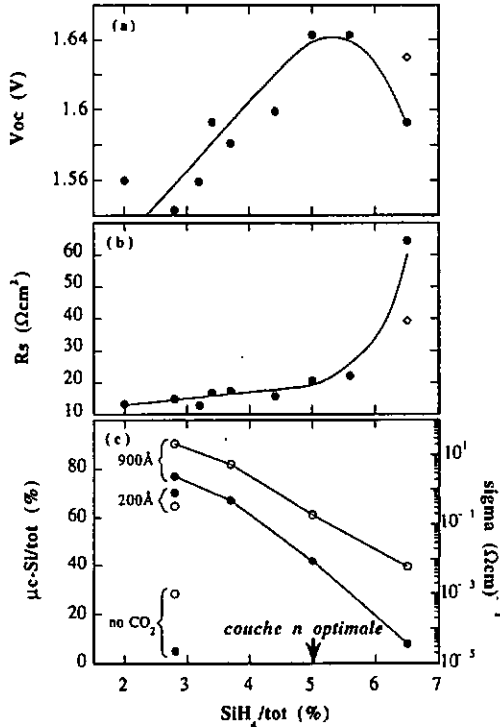


Figure 2.9: Influence de la dilution d'hydrogène utilisée pour la déposition de la couche n (après le plasma de CO_2) sur la tension de circuit ouvert (a) et la résistance série (b) d'une cellule tandem, ainsi que sur la fraction cristalline (ronds noirs) et la conductivité (ronds blancs) de couches n déposées après plasma CO_2 sur des substrats de a-Si:H (c). Dans (a) et (b), les valeurs pour une couche n amorphe (sans traitement CO_2) avec insertion d'une couche de recombinaison (p^+) sont représentées par les losanges blancs. Dans (c), les valeurs "sans plasma CO_2 " ainsi que celles pour des couches minces sont également indiquées. La fraction cristalline est mesurée par ellipsométrie.

Les résultats de la figure 2.9 sont repris dans la figure 2.10 qui montre la dépendance du V_{oc} et de la R_s avec la fraction cristalline de la couche (valeurs extrapolées des courbes de fit de la figure 2.9). Cette relation se divise nettement en trois parties:

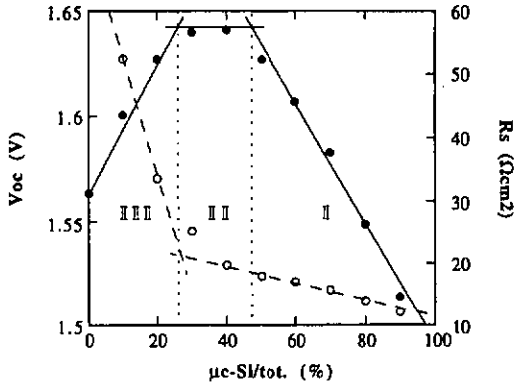


Figure 2.10: Tension de circuit ouvert et résistance sériele des cellules tandem en fonction de la fraction cristalline de la couche n de la cellule frontale. Les données sont tirées des courbes de fit de la figure 2.3.2.

I) Couches n à haute fraction cristalline (figure 2.11): lorsque la structure du matériau devient plus fortement cristalline, son gap diminue, tendant vers celui du silicium cristallin (1.1 eV), créant une discontinuité dans le diagramme de bandes. La part de cette différence dans les gaps reportée comme discontinuité de la bande de conduction implique une diminution du champ interne de la cellule frontale, et donc de son V_{oc} , pour une même énergie d'activation de la couche n . D'autre part, la discontinuité favorise les recombinaisons de porteurs à l'interface concerné (i/n), ayant également pour conséquence une diminution du V_{oc} . La recombinaison dans la jonction n/p est, elle, efficace, comme le dénote les valeurs basses de R_s .

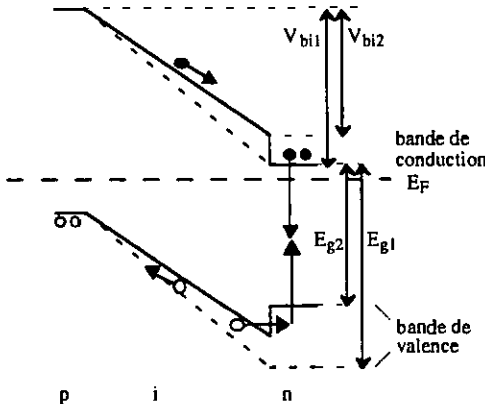


Figure 2.11: Diagramme de bande d'énergie illustrant l'effet d'une diminution du gap de la couche n sur le champ interne de la cellule, ainsi sur la recombinaison des porteurs.

II) Transition entre matériau amorphe et microcristallin: le gap de la couche n est suffisant pour assurer un bon V_{oc} dans la cellule frontale, et la teneur en cristallites (donc le dopage, les défauts, et également le gap, voir § 2.3.1) encore assez élevée pour assurer une recombinaison acceptable à la jonction (valeur de R_s encore basse).

III) Faible teneur en cristallites: c'est la jonction de recombinaison qui ne rempli plus efficacement son rôle, d'où une chute du V_{oc} à nouveau, simultanément à une augmentation de la résistance sérielle (apparition du point d'inflexion dans la caractéristique IV).

Ceci montre que la fraction cristalline de la couche n doit être rigoureusement contrôlée: la couche optimale, pour laquelle le V_{oc} reste élevé mais la résistance sérielle est déjà basse correspond à la phase II décrite ci-dessus. Dans notre cas, ceci correspond à une dilution de 5%. On voit dans la figure 2.10 que cette zone est peu étendue, et donc que cela implique un bon contrôle des conditions de dépôt, la croissance des couches microcristallines dépendant encore de bien d'autres facteurs difficilement contrôlables, tels que l'histoire du réacteur (à cause de l'attaque des couches déposées sur les parois par le plasma riche en hydrogène).

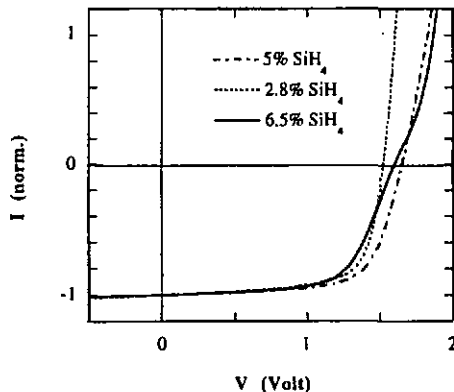


Figure 2.12: Caractéristiques tension-courant de cellules tandem dont les couches n ont été déposées sous diverses dilutions d'hydrogène, après un plasma CO_2 6.5% de dilution correspond à une couche n principalement amorphe ($\mu\text{-Si}\approx 10\%$); 2.8% correspond à une couche principalement cristalline ($\mu\text{-Si}\approx 80\%$); 5% correspond à la couche n optimale ($\mu\text{-Si}\approx 40\%$).

Dans la figure 2.12, les courbes IV de trois cellules tandem avec, dans la jonction interne, des couches n de composition différente sont présentées selon la dilution utilisée: 6.5% de dilution correspond à une couche n principalement amorphe (cas III, $\mu\text{-Si}\approx 10\%$): la

courbe présente les caractéristiques d'une mauvaise recombinaison à la jonction; 2.8% correspond à une couche principalement cristalline (cas I, $\mu\text{-Si}\approx 80\%$): la cellule a un V_{oc} trop bas malgré les bonnes caractéristiques de la jonction; 5% correspond à la couche n optimale (cas II, $\mu\text{-Si}\approx 40\%$): le V_{oc} est élevé et la recombinaison à la jonction est bonne.

Remarque: la série ci-dessus a été effectuée en maintenant constant le rapport entre le gaz dopant et le silane. Or, pour des couches plus microcristallines, l'incorporation de dopant pourrait être différente, et les pertes de V_{oc} être la conséquence d'un trop faible taux de dopage, donc d'une énergie d'activation trop élevée. L'étude présentée dans la figure 2.13 nous montre qu'il n'en est rien: dans le cas de la couche fortement microcristalline (2.8% $\text{SiH}_4/\text{tot.}$), une augmentation du flux du gaz dopant implique même une diminution du V_{oc} de la cellule tandem, ce qui est contraire à l'effet attendu si l'augmentation du flux de gaz dopant avait vraiment réussi à diminuer l'énergie d'activation de la couche. Un tel comportement (diminution du V_{oc} en augmentant le dopant) peut être expliqué encore une fois par une diminution du gap de la couche [DEN95].

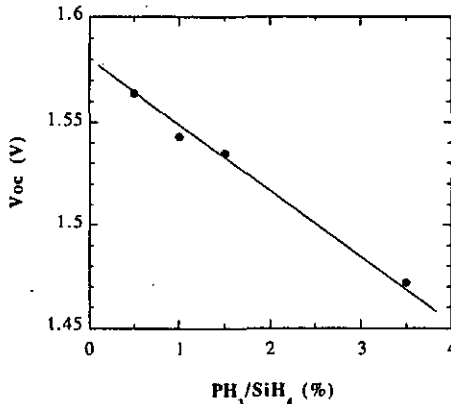


Figure 2.13: Tension de circuit ouvert de cellules tandem dans lesquelles le dopage de la couche n de la jonction interne a été varié. La dilution d'hydrogène pour la déposition de cette couche n correspond à 2.8% $\text{SiH}_4/\text{tot.}$ Les couches i sont traitées par le plasma CO_2 avant la déposition de la couches n concernée.

b) Couches p

Depuis toujours, l'envie d'utiliser les couches p microcristallines (au lieu de couches p amorphes) dans les cellules dc type pin s'est fait sentir en raison de leur éventuel potentiel pour augmenter la tension aux bornes de la cellule (grâce à leur faible énergie d'activation, [MAD88]) et pour diminuer l'absorption dans la couche fenêtre (grâce à leur coefficient

d'absorption réduit, [FLÜ95]). L'application dans les cellules simples pose cependant problème en raison de la difficulté de déposer des couches p minces sur un TCO, sans endommager celui-ci par effet du plasma de déposition riche en hydrogène [BÖH96]. En fait, rares sont les groupes ayant reporté une amélioration des cellules simples de type pin grâce à l'utilisation de couche p microcristallines, avec ou sans incorporation de carbone, hormis le groupe de l'Université d'Osaka où les couches p sont déposées par ECR-CVD ("electron cyclotron resonance") [HAT87]. Dans les cellules tandem de type pinpin, lorsque la couche n de la jonction interne est microcristalline, une chance est redonnée d'incorporer des couche p microcristallines. La croissance de celles-ci devrait même être favorisée par la présence d'un "substrat" (la couche n) microcristallin. Cependant, les essais préliminaires effectués n'ont pas révélé un avantage à l'intégration de telles couches ($\mu\text{-SiC:H}$): pas d'augmentation du V_{oc} ni du FF, et pertes d'absorption augmentées dans cette couche, en comparaison à du a-SiC:H. Les essais ont donc été mis de côté.

2.3.5 Considérations spatiales:

Jusqu'à présent, nous avons considéré la couche microcristalline comme une entité uniforme. Or ce n'est pas le cas, celle-ci étant composée de deux matériaux discrètement répartis: des cristallites noyées dans un manteau amorphe, le rapport entre les deux dépendant des conditions de dépôt de la couche (voir §2.3.4). Il s'agit alors de discuter de l'incidence de ce système à deux phases sur le fonctionnement de la jonction.

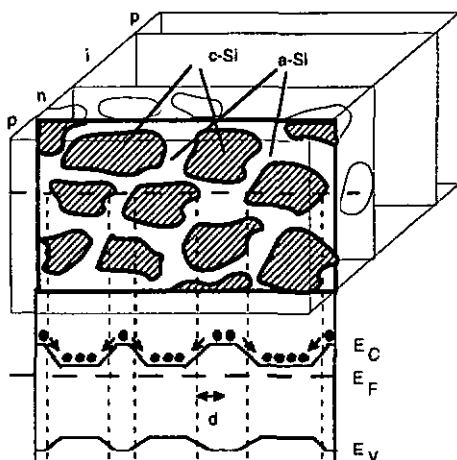


Figure 2.14: Cristallites et diagramme de bande à la surface supérieure d'une couche n microcristalline.

Considérons par exemple une jonction de recombinaison composée d'une couche n microcristalline et d'une couche p amorphe avec incorporation de carbone. La nature de cette jonction ne sera donc pas constante dans l'espace, mais une juxtaposition de jonctions c-Si/a-SiC:H et a-Si:H/a-SiC:H. Or, on l'a vu (§2.2.2), cette dernière n'est pas efficace pour la recombinaison des porteurs. Ceux-ci vont donc devoir transiter par la partie cristalline (c-Si/a-SiC:H) afin de recombiner. La figure 2.14 est une représentation de la situation spatiale à l'interface entre la couche n microcristalline et la couche p amorphe, ainsi que du diagramme de bandes d'énergie correspondant (ne comprenant pas les éventuelles barrières dues aux joints de grain). La distance d représente le chemin le plus court pour atteindre une cristallite pour un électron se trouvant dans le manteau amorphe. Il existe probablement une distance d maximale au delà de laquelle l'électron ne peut plus transiter par les cristallites pour sa recombinaison avec les trous de la couche p de la cellule arrière. Ce transit est favorisé par le champ créé par la différence entre les énergies d'activation pour les parties amorphe et cristalline. Une autre limitation est le rapport entre les parties cristalline et amorphe de la surface: si la fraction cristalline est trop faible par rapport à la "vitesse de recombinaison" des porteurs à la jonction, il peut se trouver une accumulation d'électrons dans celle-ci (et donc de trous dans la couche p), ce qui va réduire les champs internes dans les cellules (voir §2.1.1).

Pour une recombinaison efficace dans une jonction comportant une couche microcristalline, il faut donc une teneur en cristallites suffisante à la jonction, ainsi qu'une distance suffisamment faible entre tout point du manteau amorphe et la cristallite la plus proche; autrement dit, pour un rapport cristallites/total donné, les cristallites sont limitées en taille.

2.4 Doubles couches n

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'utilisation des couches n microcristallines dans la jonction interne n'est pas forcément idéale, contrairement à ce que l'on aurait supposé. Les propriétés des couches microcristallines, si elles sont favorables en terme de recombinaison des porteurs à la jonction entre les deux cellules, sont plus critiques quant à la création du champ interne dans la cellule frontale.

Afin d'éviter de recourir à la solution invoquée au § 2.3.4, qui consiste à contrôler précisément la teneur en cristallites du matériau et donc les conditions de dépôt, l'idée est de séparer les problèmes inhérents à la jonction de ceux inhérents à la cellule simple, et

pour ce faire de diviser la couche n en deux "sous-couches" (voir aussi [TSU90]). Les conditions requises étant, nous l'avons vu, différentes près de l'interface i/n et près de l'interface n/p, la couche n sera d'abord amorphe, avec un gap comparable à celui de la couche i pour assurer un champ interne, et donc un V_{oc} élevé dans la cellule frontale, puis microcristalline, fortement dopée et défectueuse, pour promouvoir la recombinaison des électrons de la cellule frontale avec les trous de la cellule arrière. Outre l'avantage technologique de cette double couche n sur la couche n avec contrôle de la fraction cristalline, elle permet aussi d'"enterrer" le traitement par plasma de CO_2 à l'intérieur de la couche dopée, et ce faisant de l'éloigner de la délicate interface i/n ou la présence d'une couche d'oxyde qui, si elle est mal contrôlée, pourrait se révéler de mauvaise influence sur les caractéristiques de la cellule, d'autant plus à l'état dégradé.

Le résultat de l'utilisation de cette double couche n dans les cellules tandem est tout à fait concluant (voir figure 2.15 pour la courbe IV d'une telle cellule): le V_{oc} est élevé et ne révèle pas de pertes par rapport à celui escompté (voir § 2.1.3) et la résistance série, d'une valeur de $18 \Omega cm^2$, est elle aussi compatible avec celle obtenue dans les cellules simples de même type ($4-5 \Omega cm^2$). Du point de vue de l'absorption également cette jonction est tout à fait intéressante, la couche n supplémentaire n'engendrant que très peu de pertes optiques (voir § 2.5). Le rendement de la cellule tandem, proche de 10%, est bon compte tenu que les cellules simples la composant n'ont pas été optimisées: leurs couches i ne sont pas déposées en utilisant de dilution hydrogène, et aucune couche tampon (ou couche "buffer") n'est ajoutée aux interfaces p/i.

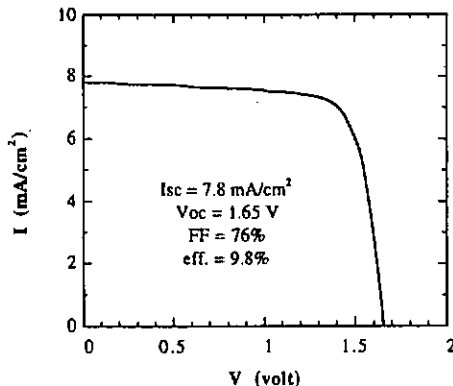


Figure 2.15: Caractéristique tension-courant d'une cellule tandem intégrant une double couche n dans la jonction interne. La tension de circuit ouvert ainsi que le facteur de remplissage sont élevés.

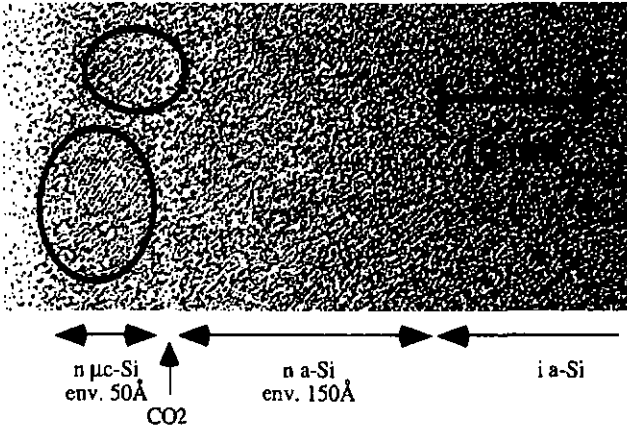


Figure 2.16: Image TEM en coupe d'une double couche n déposée sur une couche intrinsèque de silicium amorphe (i/n/CO₂/n). Les épaisseurs des deux parties de la couche n sont identiques à celles utilisées dans les cellules tandem (env. 150Å pour la partie amorphe et 50 Å pour la partie microcristalline). La zone plus claire correspond au traitement CO₂. On y voit que des cristallites sont présentes à travers toute l'épaisseur de la seconde partie de la couche n.

Il est important de noter que cette solution n'est rendue possible que grâce au traitement de surface par le CO₂ avant la déposition de la couche microcristalline. En effet, afin de minimiser les pertes par absorption optique dans les couches "mortes", la couche microcristalline doit être aussi mince que possible, juste suffisante pour contenir la zone de déplétion de la jonction n/p, i.e. de l'ordre de 50 Å. A notre connaissance, des couches microcristallines de si faible épaisseur n'ont jusqu'ici jamais été reportées.

La figure 2.16 montre l'image cross-TEM de cette nouvelle couche n. On y distingue, en plus clair, le lieu d'application du plasma CO₂. La couche microcristalline a une épaisseur d'environ 50 Å. On peut voir l'existence de cristallites dès le début de la couche, et au travers de toute son épaisseur.

Remarque: l'utilisation du traitement de surface par plasma d'hydrogène au lieu du CO₂ est ici rendue particulièrement délicate en raison du contrôle de l'épaisseur de la partie amorphe de la couche n. Pour les raisons évoquées plus haut (pertes d'absorption), cette partie doit également être aussi mince que possible, juste suffisante pour assurer le champ dans la cellule frontale. Or, le plasma d'H₂ attaque assez fortement la couche inférieure qui ici est la couche n amorphe (quelques centaines d'angström dans les conditions utilisées) et ce de manière pas absolument uniforme. L'épaisseur de celle-ci, qui doit être de l'ordre de 150 Å, deviendrait dès lors difficile à contrôler. Le plasma de CO₂ quant à

lui n'endommage en rien la couche sous-jacente, et est donc particulièrement idéal pour cette application.

C'est la simplicité de cette solution avec double couche n qui la rend très attractive. En effet, les conditions requises pour chaque partie de la couche sont peu exigeantes. Les paramètres de dépôt pour la première partie sont ceux pour une couche n amorphe et ne sont pas critiques, comme on le sait. En ce qui concerne la deuxième partie de la couche, il suffit d'assurer des conditions de dépôt pour une couche bien microcristalline, i.e. une forte dilution, et de bien la doper. De fait, en pratique, nous utilisons les mêmes paramètres pour le dépôt de ces deux couches, seul le traitement par CO_2 faisant la différence!

Le plasma CO_2 est lui aussi d'une aisance remarquable, les résultats ne dépendant ni du temps (quelques secondes suffisent), ni des autres paramètres (pression, puissance) dans la limite où une uniformité relative du plasma sur la surface de la cellule est assurée. La seule précaution à prendre est relative au pompage qui succède le traitement: afin que celui-ci puisse être rapide, l'opération impliquant le CO_2 doit être maintenue la plus courte possible en raison de la formation d'oxygène par décomposition du CO_2 .

2.5 Absorption dans les différentes jonctions

Comme mentionné au début de ce chapitre, les pertes dues à l'absorption dans la jonction doivent être elles aussi évaluées afin de choisir la meilleure solution pour la jonction interne. Nous allons donc procéder à cette évaluation pour les solutions proposées précédemment.

La figure 2.17 montre les réponses spectrales totales (voir § 1.2.3 b) de cellules tandem incorporant les différentes jonctions de recombinaison évoquées précédemment: avec insertion de couche p^+ (§ 2.2.2), avec couche n microcristalline dont le contenu en cristallites est contrôlé afin de minimiser les pertes optiques (§ 2.3.4) et avec une double couche n (§ 2.4). Chaque cas est comparé au cas représentant le moins de pertes par absorption possible, à savoir celui avec une couche n microcristalline à haute teneur en cristallites, et pas de couches additionnelles. Rappelons que pour comparer les pertes dues à la jonction interne, c'est la gamme de longueurs d'onde 450-620 nm qui doit être considérée.

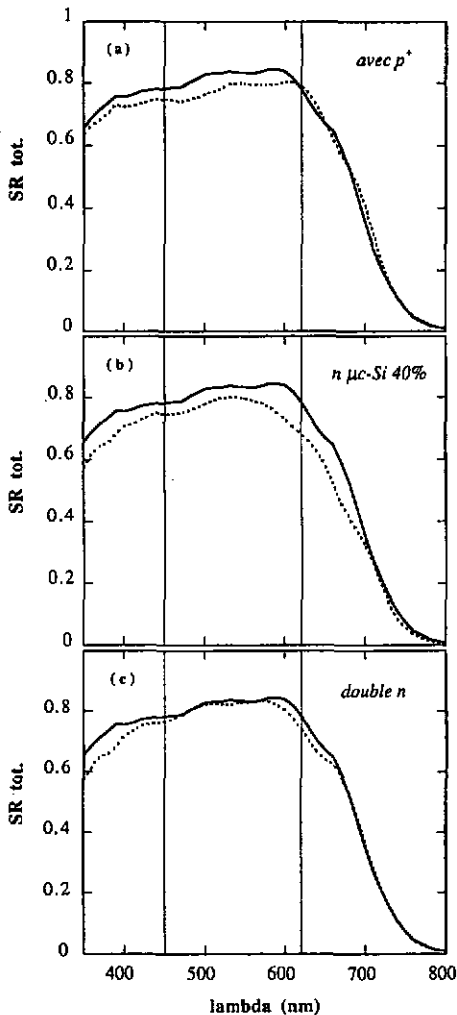


Figure 2.17: Réponses spectrales totales de cellules tandem: comparaison d'une cellule avec jonction "standard" (sans couche supplémentaire, et avec n microcristallin à forte teneur en cristallites, lignes pleines) et de (a) une cellule de même type mais avec insertion d'une couche p^+ (§ 2.2.2), (b) une cellule avec une couche n avec teneur en cristallites contrôlée pour une bonne jonction (§ 2.3.4) et (c) une cellule avec double couche n (§ 2.4) (lignes traitillées). L'espace compris entre les deux traits (450 et 620 nm) représente la zone d'absorption de la jonction interne (voir § 2.1.3 b).

Dans les cas a et b (couche p^+ et n microcristallin optimal), les pertes dues à l'absorption supplémentaire dans ces couches sont importantes, correspondant à une perte en courant

total de l'ordre de 0.5 mA/cm^2 (ce qui équivaudrait à une perte de 0.25 mA/cm^2 dans la cellule tandem). Lors de l'insertion de la couche p^+ , ceci est facilement compréhensible en regard des caractéristiques de cette couche (amorphe, faible gap, fortement dopée) qui la rendent fortement absorbante. En ce qui concerne la couche n microcristalline optimisée, la raison de ces pertes est moins claire. C'est la couche n elle-même qui est plus absorbante que lorsqu'elle est "moins cristalline". Les pertes dans les grandes longueurs d'onde n'ont, elles, rien à voir avec la jonction mais sont dues au contact arrière qui n'est pas réfléchissant (Ag au lieu de ITO/Ag).

Dans le cas c (double couche n), les pertes sont étonnamment faibles voire négligeables malgré la couche microcristalline n supplémentaire, ce qui prouve que celle-ci est très transparente. Ce cas est donc bien différent de celui avec couche p^+ du point de vue de l'absorption parasite, malgré leur apparente similitude.

Remarque: il est intéressant et étonnant de noter que l'application du plasma CO_2 avant la déposition de la couche n ne provoque que peu de changement dans l'absorption de celle-ci (figure 2.18). On aurait pu s'attendre à ce que la haute teneur en cristallites de la couche successive au traitement de surface diminue fortement son absorption. Celle-ci est effectivement légèrement diminuée, mais dans une faible mesure, représentant un potentiel global de courant de seulement $0.1\text{-}0.2 \text{ mA/cm}^2$.

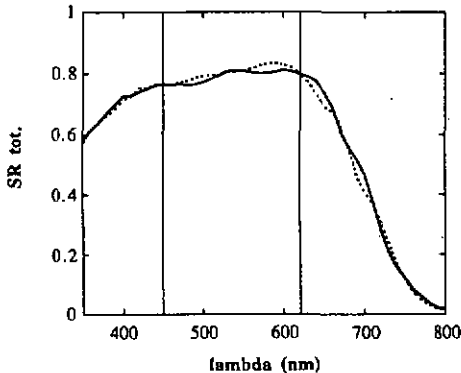


Figure 2.18: Réponses spectrales totales de cellules tandem similaire excepté le traitement CO_2 appliqué avant la déposition de la couche n. Trait plein: sans CO_2 , traitillé: avec CO_2 .

2.6 Cas des cellules inversées (nipnip)

La problématique de la jonction dans le cas des cellules de type nipnip est évidemment analogue à celle valable pour les cellules de type pinpin, vue au §2.1. Les considérations faites dans le §2.3.4. arguent cependant dans le sens de l'utilisation d'une couche p microcristalline dans le cas des cellules inversées car elle est déposée en premier dans la jonction interne. On assure ainsi la présence de cristallites à l'interface (i.e. dans la partie finale de la couche p). Le traitement par plasma CO₂ est donc impliqué ici dans la croissance de couches p en $\mu\text{-SiC}$ sur la couche i-a-Si:H.

La situation est en fait similaire à celle rencontrée dans les cellules simples de type nip, le contact p/ITO (ITO: semiconducteur de type n) étant également une jonction fonctionnant grâce à la recombinaison. Cette étude est effectuée dans un autre cadre et les résultats sont présentés dans [PER96]. Nous n'allons donc pas entrer dans les détails mais uniquement exposer les résultats dans le cas des cellules tandem.

Les deux approches analogues à celles vues plus hauts pour les couches n dans les cellules à structure non inversée (§2.3 et 2.4) sont proposées: la couche p peut être ou entièrement microcristalline, ou composée de deux parties, la première amorphe et la seconde microcristalline. Dans les deux cas, la couche n est déposée sous des conditions censées la rendre microcristalline. La présence de cristallites dans celle-ci n'a pas été vérifiée, mais elle est très probable en regard de la structure microcristalline de la couche inférieure.

Pour comparaison uniquement, des cellules incorporant des jonctions similaires aux autres cas discutés pour les cellules de type pinpin (n et p amorphes, avec et sans incorporation de couche p⁺) ont été réalisées. Les résultats sont tels qu'on les attendait, et peu intéressants. Ils sont présentés dans le tableau récapitulatif du §2.7 (tables 2.7.3 et 2.7.4).

2.6.1 Couches p entièrement microcristallines

Grâce à l'usage, pour la couche p, de carbure de silicium microcristallin [FLÜ95], la solution incorporant une couche p entièrement microcristalline semble a priori plus favorable que dans le cas des couches n des cellules pinpin: le gap plus élevé dû à la présence des atomes de carbone ainsi qu'à leur incidence défavorable sur la cristallisation [FLÜ95] va diminuer le problème de discontinuité des bandes évoqué dans le cas de la couche n dans la figure 2.3.4. Afin de permettre la déposition de ces couches $\mu\text{-SiC}$:H

sur la couche i a-Si:H, le plasma CO₂ décrit au § 2.3.2 est utilisé. Les cellules tandem incorporant cette couche p dans leur jonction interne sont bonnes, tant en regard de leur V_{oc} (1.73 V, à comparer à 0.88 V pour les cellules simples) que de leur résistance sériele (15 Ωcm²).

Du point de vue optique, avec un courant total de 14.9 mA/cm², à comparer à 15.5-16 mA/cm² dans une cellule simple nip, les pertes par absorption dans cette jonction sont faibles, grâce à la bonne transmission des couches en μc-SiC:H.

Remarque: par analogie, il serait intéressant d'utiliser des couches n μc-SiC:H dans les cellules de type pinpin. L'idée et les résultats préliminaires sont exposés dans le §2.8.

2.6.2 Doubles couches p

Le concept de découplage des exigences concernant le champs électrique interne de la cellule frontale d'une part et la jonction de recombinaison d'autre part (discuté dans le §2.4) peut aussi être appliqué dans le cas des cellules inversées. La couche p est alors composée d'une première partie amorphe (avec incorporation de carbone - a-SiC:H - pour assurer une bonne transparence) du côté de l'interface i/p, suivie d'une mince partie microcristalline (μc-SiC:H dans notre cas, mais pourrait vraisemblablement aussi être μc-Si:H selon les exigences discutées plus haut) du côté de l'interface p/n.

Contrairement au cas des doubles couches n dans les cellules de type pinpin, l'utilisation de *doubles couches p dans les cellules de type nipnip n'est pas primordiale en raison des bonnes caractéristiques des cellules tandem lorsque la couche p est entièrement microcristalline (§2.6.1). Les résultats sont cependant dans ce cas également bons (V_{oc} = 1.74 V, R_s = 15 Ωcm²).*

Avec un courant total de 14.8 mA/cm², les pertes par absorption parasite dans les couches de la jonction sont juste légèrement plus élevées que lorsque la couche p est entièrement μc-SiC:H. La jonction est donc intéressante, optiquement parlant également.

Les avantages de la solution avec double couche dopée discutés au § 2.4 subsistent: conditions de dépôt moins critiques (le dépôt de couches p μc-SiC:H est difficile même avec l'aide du plasma de CO₂ et requiert un fin ajustage des différents paramètres) et éloignement de la couche d'oxyde résultant de traitement CO₂ de l'interface p/i.

2.7 Résumé

Les différentes propositions pour la recombinaison dans la jonction interne ainsi que leurs avantages et inconvénients sont résumées dans les tables 2.2 (cellules pinpio) et 2.4 (cellules nipip), et les caractéristiques des cellules tandem correspondantes dans les tables 2.3, resp. 2.5. On récapitulera ainsi les résultats:

➤ **une couche avec une haute teneur en défauts est nécessaire à l'interface entre les deux cellules**, ce afin d'assurer une bonne recombinaison des porteurs à cet endroit. La solution la plus concluante parmi celles étudiées consiste en une **couche microcristalline dopée** comportant des cristallites à l'interface. Cette solution est meilleure, du point de vue de l'efficacité de recombinaison, que celle qui consiste à insérer une couche amorphe très dopée entre les couches n et p.

➤ **une couche qui fait ses preuves comme partenaire pour la recombinaison à la jonction n/p n'est pas nécessairement bonne pour le rendement de la cellule tandem**. C'est le cas, pour les cellules pinpin, de la couche n trop fortement microcristalline, dont le trop faible gap empêche la création d'un champ interne maximal dans la cellule frontale et donc diminue la tension fournie par la cellule tandem.

➤ **un contrôle de la cristallinité de la couche n (et donc de son gap) permet d'atteindre à la fois une bonne caractéristique de recombinaison de la jonction interne, et une bonne tension générée dans la cellule tandem pinpin**. Ce contrôle est cependant critique et est donc à éviter lorsqu'on parle de production.

➤ **pour les cellule inversées, le gap élevé et la faible cristallinité dus à l'incorporation du carbone dans la couche p $\mu\text{-SiC:H}$ en font une bonne candidate pour la jonction de recombinaison**.

➤ **le découplage des exigences requises pour une cellule simple et pour la jonction de recombinaison est atteint lors de l'utilisation d'une double couche n (cas pinpin) ou p (cas nipip): amorphe près de l'interface I/n, resp. I/p, et microcristalline près de l'interface n/p**. Ceci permet d'éviter les problèmes vus ci-dessus (contrôle de cristallinité et qualité de la cellule simple) et de **réduire à un minimum les pertes dues à la jonction interne dans une cellule tandem** (pas de pertes de tension et de facteur de remplissage dues à la jonction).

↳ cette double couche dopée (ainsi que les couches n et p microcristallines, avec ou sans contrôle de la cristallinité) n'est réalisable que grâce au traitement par plasma CO_2 du substrat amorphe pour la croissance de couches très minces microcristallines (50 Å), ce sans transformation majeure de la couche sous-jacente.

↳ en ce qui concerne l'absorption dans la jonction interne, elle est minimale dans le cas de la double couche n grâce au faible coefficient d'absorption de la couche n fortement microcristalline, et correspond à un courant total d'environ 1 mA/cm^2 (comparé au potentiel de courant dans une cellule simple).

type de jonction	recombinaison (R_s [Ωcm^2])	pertes d'absorption	problèmes techniques
n(a-SiH)/p(a-SiCH)	- ($\gg 50$)	+	+
n(a-SiH)/p ⁺ (a-SiH)/p(a-SiCH)	+/- (~40)	-0.5 mA/cm ²	+
CO_2 /n($\mu\text{c-SiH}$)/p(a-SiCH)	+ (15)	-0.5 mA/cm ²	dilution H_2 , contrôle précis
n(a-SiH)/ CO_2 /n($\mu\text{c-SiH}$)/p(a-SiCH)	+ (15)	+	+

+ : avantageux

- : problèmes

Table 2.2: Résumé des avantages et inconvénients des diverses solutions évoquées dans ce chapitre pour la jonction interne (de recombinaison) dans une cellule tandem de type pinpin. Les pertes d'absorption sont données en courant équivalent total (i.e. à diviser par deux pour la perte de courant dans une cellule tandem équilibrée) par rapport à la cellule tandem comprenant une couche n microcristalline à haute teneur en cristallites, et pas de couches additionnelles.

type de jonction	I_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [-]	rendement [%]
n(a-SiH)/p(a-SiCH)	7.85	<1.6	<0.6	<7.5
n(a-SiH)/p ⁺ (a-SiH)/p(a-SiCH)	7.6	1.63	0.68	8.4
CO_2 /n($\mu\text{c-SiH}$)/p(a-SiCH)	7.6	1.64	0.74	9.2
n(a-SiH)/ CO_2 /n($\mu\text{c-SiH}$)/p(a-SiCH)	7.8	1.65	0.76	9.8

Table 2.3: Caractéristiques des cellules tandem intégrant les différents type de jonction interne évoquées dans ce chapitre.

type de jonction	recombinaison (R_s [Ωcm^2])	pertes d'absorption	problèmes techniques
p(a-SiC:H)/n(a-SiH)	($\gg 50$)	~ 0.4 mA/cm ²	+
p(a-SiC:H)/p ⁺ (a-SiH)/n(a-SiH)	+/- (~ 60)	~ 0.4 mA/cm ²	+
CO ₂ /p($\mu\text{c-SiC:H}$)/n($\mu\text{c-SiH}$)	+ (15)	+	contrôle pour le $\mu\text{c-SiC:H}$
p(a-SiC:H)/CO ₂ /p($\mu\text{c-SiC:H}$)/n($\mu\text{c-SiH}$)	+ (15)	+	+

+ : avantageux

- : problèmes

Table 2.4: Résumé des avantages et inconvénients des diverses solutions évoquées dans ce chapitre pour la jonction interne (de recombinaison) dans une cellule tandem de type nipnip. Les pertes d'absorption sont données en courant équivalent total (i.e. à diviser par deux pour la perte de courant dans une cellule tandem équilibrée) par rapport à la cellule tandem comprenant une couche p $\mu\text{c-SiC:H}$ et une couche n $\mu\text{c-Si:H}$.

type de jonction	I_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [-]	rendement [%]
p(a-SiC:H)/n(a-SiH)	7.25	<1.6	<0.6	<7.0
p(a-SiC:H)/p ⁺ (a-SiH)/n(a-SiH)	7.25	1.60	0.62	7.2
CO ₂ /p($\mu\text{c-SiC:H}$)/n($\mu\text{c-SiH}$)	7.45	1.73	0.72	9.3
p(a-SiC:H)/CO ₂ /p($\mu\text{c-SiC:H}$)/n($\mu\text{c-SiH}$)	7.4	1.74	0.72	9.3

Table 2.5: Caractéristiques des cellules tandem de type nipnip intégrant les différents type de jonction interne évoquées dans ce chapitre.

2.8 Perspectives

Bien que les problèmes liés à la jonction de recombinaison puissent être considérés comme résolus tant dans les cellules de type pinpin que nipnip, il subsiste probablement quelques points intéressants à développer; parmi ceux-ci, l'utilisation de couches n $\mu\text{c-SiC:H}$ pour les cellules pinpin, par analogie aux couches p des cellules nipnip. Ceci permettrait peut-être d'utiliser une couche entièrement microcristalline grâce au gap plus élevé et à la moins bonne cristallinité de celle-ci à cause de l'incorporation de carbone, et de diminuer ainsi les pertes optiques à la jonction. Une étude préliminaire effectuée a mis en évidence une augmentation de la transparence de la couche n grâce à l'incorporation de carbone, mais les caractéristiques de la cellule (cellule simple pin) n'ont jamais égalé celles des cellules simples standard (baisse de V_{oc} principalement). Cependant, aucun traitement de surface n'avait alors été utilisé, et les couches n étaient vraisemblablement amorphes sans qu'on s'en soit aperçu, avec ou sans incorporation de carbone. Cette étude

mériterait donc d'être poursuivie en utilisant le plasma CO₂ pour la croissance microcristalline.

Chapitre 3:

Miroir intermédiaire

3.1 Motivation

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, une condition principale dans une cellule tandem à deux terminaux est l'égalité des courants dans les cellule frontale et arrière. Lorsque les deux cellules sont faites du même matériau, ceci impose que la cellule frontale soit très mince. Par contre, lorsque la différence entre les valeurs des gaps des deux cellules est importante (avec E_g (frontale) $>$ E_g (arrière)), il peut devenir problématique pour la cellule frontale de fournir suffisamment de courant, sans augmenter démesurément son épaisseur, afin de remplir cette condition d'équilibrage. Or, pour des matériaux tels que le silicium amorphe ou ses alliages, une augmentation de l'épaisseur de la cellule frontale entrave sa stabilité lors de l'exposition à la lumière (voir §1.2.2 a) et ainsi la stabilité de la cellule tandem.

Un des degrés de liberté dont on dispose parfois est justement l'adaptation du gap de la cellule frontale: en le réduisant, on augmente la génération de porteurs participant au courant. Cependant, en sus des problèmes technologiques qui peuvent y être liés, ceci est associé à une diminution indésirable de la tension fournie par la cellule.

Prenons pour exemple le cas des cellules micromorphes (i.e. cellules tandem a-Si:H/ μ c-Si:H, voir §1.2.3) telles que développées à l'IMT: le gap de la cellule microcristalline étant faible (proche de 1.1 eV), elle a le potentiel de fournir des courants

élevés: actuellement environ 26 mA/cm^2 [FIS97], mais il n'est pas utopique d'espérer atteindre 30 mA/cm^2 dans un futur proche, grâce notamment au confinement optique. Ceci signifie que, pour une cellule micromorphe équilibrée en courant, la cellule frontale en silicium amorphe doit être capable de fournir la moitié de ce courant, à savoir 13 mA/cm^2 , respectivement 15 mA/cm^2 , ce sans contribution du réflecteur arrière, celui-ci se trouvant à l'arrière de la cellule microcristalline. La figure 3.1 montre le courant dans la cellule frontale a-Si:H d'une cellule micromorphe en fonction de l'épaisseur de la couche i amorphe: avec une couche i standard (i.e. sans dilution d'hydrogène et déposée à 235°C , $E_g=1.7 \text{ eV}$), env. 400 nm sont nécessaires pour fournir 13 mA/cm^2 . En réduisant le gap de la couche i a-Si:H à 1.73 eV (dépôt à 280°C), cette épaisseur est encore de $250\text{-}300 \text{ nm}$ [PLA97B], [PLA98]. Selon cette figure, on peut préfigurer que cette épaisseur sera supérieure à 500 nm (avec le matériau à gap réduit) pour pouvoir fournir 15 mA/cm^2 . Une diminution supplémentaire du gap exigerait l'utilisation de températures très élevées non compatibles avec la structure (substrat, couches dopées, voire cellule arrière pour les tandem de type nipnip); une alternative serait l'utilisation de a-SiGe:H (voir §1.2.2 b). Dans tous les cas, le V_{oc} de la cellule frontale, et par là de la cellule tandem, souffrirait de cette diminution de gap (cellule frontale: 860 mV pour le a-Si:H à 235°C , 820 mV pour le a-Si:H à 280°C , et 630 mV pour une cellule a-SiGe:H capable de fournir env. 18 mA/cm^2 [YAN97]).

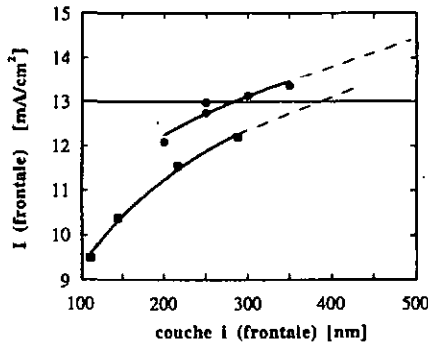


Figure 3.1: Courant généré dans la cellule frontale d'une cellule micromorphe en fonction de l'épaisseur de la couche i amorphe. Sont présentés les cas avec un matériau amorphe "standard" (carrés) et celui avec un matériau amorphe déposé à plus haute température afin de réduire le gap (ronds) [PLA97B].

Dans ce présent chapitre, nous allons présenter une solution innovatrice qui consiste à intégrer un réflecteur sélectif entre les cellules frontale et arrière [FIS96]. Celui-ci est composé d'une couche transparente et conductrice (TCO) d'indice de réfraction plus faible que celui du silicium amorphe qui permette, grâce à la réflexion aux interfaces, de renvoyer dans la cellule frontale amorphe la partie de la lumière n'ayant pas été absorbée

lors d'un premier passage et dont le coefficient d'absorption dans le matériau dont est composée la cellule frontale est encore relativement élevé, et de transmettre le reste de la lumière dans la cellule arrière. La situation dans le cas de la cellule micromorphe est présentée dans la figure 3.2. La réflexion sur le miroir interne doit alors être maximale autour de 600 nm (correspondant à la chute de SR d'une cellule amorphe sans réflecteur), et minimale pour la lumière rouge proche de l'infrarouge (qui est peu absorbable dans le silicium amorphe). Technologiquement, le réflecteur est fait d'une couche de ZnO:Al qui d'une part offre une bonne transparence dans la gamme de longueurs d'onde intéressante pour la cellule microcristalline arrière (500-1100 nm) tout en assurant une conductivité suffisante et d'autre part est compatible avec la technologie existante pour les cellules micromorphes, en particulier par sa faible température de déposition et sa compatibilité avec la fabrication de la cellule arrière.

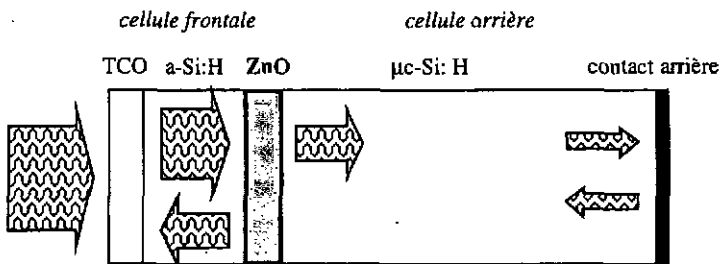


Figure 3.2: Schéma structurel et fonctionnel d'une cellule micromorphe avec insertion d'un miroir intermédiaire. Une partie de la lumière non encore absorbée est réfléchié à l'endroit du miroir dans la cellule frontale, le reste de la lumière étant transmis dans la cellule arrière microcristalline.

Le rôle du réflecteur interne est donc avant tout d'augmenter la **génération de porteurs dans la cellule frontale**, ce afin de pouvoir diminuer son épaisseur, voire augmenter son gap, pour un courant donné. De cette manière et dans le cas de cellules sensibles à la dégradation, la stabilité de la cellule frontale, et donc de la cellule tandem, peut être améliorée (voir §1.2.2 a). Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de ce miroir sur les caractéristiques optiques de la cellule micromorphe, ce de manière théorique (§3.2 et §3.3) et pratique (§3.3 et §3.4). Nous regarderons notamment, pour une cellule micromorphe donnée (épaisseurs et gaps), le gain réalisé dans le courant de la cellule frontale grâce à l'insertion de la couche de ZnO, mais aussi les pertes occasionnées par cette couche supplémentaire dans le courant de la cellule arrière ainsi que le bilan général en terme de courant total (i.e. la somme des courants des cellules frontale et arrière). Nous nous pencherons tout particulièrement sur les conséquences de la texturation des interfaces (nécessaires pour le confinement optique dans les cellules en silicium amorphe ou microcristallin) sur l'effet du miroir et son fonctionnement (§3.4). Quelques résultats

de rendement de cellules seront ensuite exposés afin de vérifier la validité du concept (§3.5).

3.2 Miroir interférentiel: effet réfléchif du miroir et calcul numérique du système

Dans cette section, nous allons dans un premier temps regarder de plus près l'effet sur lequel repose tout ce chapitre: la réflexion induite par l'insertion, dans un matériau donné, d'une couche mince non absorbante d'indice de réfraction inférieur, tel le ZnO dans le silicium (§3.2.1). Cependant, la connaissance de cet effet réfléchif, bien que primordiale, ne suffit pas pour expliquer le rôle du miroir interne dans une cellule tandem, qui est un empilement de couches minces dont les rôles ne peuvent être découplés. Nous présenterons donc ensuite (§3.2.2) les bases théoriques pour le calcul d'un système à couches minces multiples, utilisées ensuite dans un programme de calcul numérique qui a été développé dans le cadre de ce travail et qui est présenté dans le §3.2.3. Mentionnons que les considérations qui suivent et donc le calcul numérique ne sont à priori valables que dans le cas où les interfaces sont plates, donc où la lumière n'est pas diffusée aux différentes interfaces (§3.3). Les déviations par rapport au cas plat seront discutées dans le §3.4.

3.2.1 Réflexion sur le miroir interne - théorie

Toute onde incidente à une interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents va y subir une réflexion partielle (a). Dans le cas d'une couche mince, les parties réfléchie et transmise de l'onde de part et d'autre de la couche vont s'additionner de façon cohérente dans le milieu incident et former ainsi des interférences (b). Ce sont ces interférences qui déterminent l'effet réfléchif sélectif du miroir ZnO dans le silicium (c).

a) Réflexion / transmission [SAL91], [MAC86]

Soit une onde incidente à une interface entre deux matériaux d'indice de réfraction N_0 (matériaux d'incidence) et N_1 . Les coefficients de réflexion (r) et de transmission (t) à l'interface entre les milieux 0 et 1 sont données par les lois de Fresnel:

$$r_{01} = \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1}$$

$$t_{01} = 1 + r_{01} = \frac{2N_0}{N_0 + N_1}$$

Les indices de réfraction N_i peuvent être ou réels (milieux non absorbants) ou complexes (milieux absorbants). Dans ce dernier cas, la partie imaginaire représente le coefficient d'extinction k , lié au coefficient d'absorption:

$$N_i = n_i - ik = n_i \cdot i \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

En nous limitant au cas où les indices de réfraction sont réels (milieux non absorbants, $N_i = n_i$), on a, pour la réflectance R et la transmittance T (intensités de transmission et réflexion):

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

$$T_{01} = 1 - R_{01} = \frac{4n_0n_1}{(n_0 + n_1)^2}$$

b) Interférences [MAC86]

Soient deux ondes planes monochromatiques de même fréquence ω mais déphasées de $\Delta\varphi$ et d'intensités différentes:

$$U_1(t) = U_1 e^{i\omega t}$$

$$U_2(t) = U_2 e^{i(\omega t + \Delta\varphi)}$$

L'intensité de l'onde résultante de la combinaison **cohérente** de ces deux dernières vaut:

$$I_{\text{coh}} = |U_1(t) + U_2(t)|^2 = U_1^2 + U_2^2 + 2 U_1 U_2 \cos \Delta\varphi$$

Dans le cas **incohérent**, l'intensité de l'onde résultante vaut:

$$I_{\text{incoh}} = |U_1(t)|^2 + |U_2(t)|^2 = U_1^2 + U_2^2$$

Le terme en cosinus du déphasage est appelé terme d'interférence. Lorsque le déphasage vaut $2m\pi$ (m entier), le cosinus vaut 1 et I_{coh} atteint sa valeur maximale de $I_{\text{incoh}} + 2 U_1 U_2$; l'interférence est **constructive**. Lorsque le déphasage vaut $(2m+1)\pi$, le cosinus vaut -1 et I_{coh} atteint sa valeur minimale de $I_{\text{incoh}} - 2 U_1 U_2$; l'interférence est **destructive**.

c) Application au miroir sélectif, par exemple le ZnO dans le silicium

La figure 3.3 présente le cas d'une couche de ZnO prise entre deux couches de silicium. Nous allons regarder quelles sont les ondes réfléchies et transmises de part et d'autre de la

couche ZnO, en terme de phase et d'intensité. Dans un premier temps, et ce afin d'illustrer la situation sans se perdre dans des calculs compliqués et peu parlants, nous ne considérerons qu'une seule réflexion à chaque interface. Cette approximation est légitime pour la plupart des matériaux étant donné que pour chaque ordre de réflexion supplémentaire, l'intensité de l'onde réfléchie ou transmise est pondérée par un facteur $R_{10}^2 = (n_1 - n_0)^4 / (n_1 + n_0)^4 \ll 1$ (≈ 0.01 dans le cas du ZnO dans le silicium où $n_0 = 4$, $n_1 = 2$).

Le parcours de l'onde d'une distance d dans un matériau d'indice n provoque un changement de phase $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = kn_d = \frac{2\pi}{\lambda}nd$$

De plus, lors d'une réflexion sur une interface avec un milieu d'indice de réfraction plus élevé, l'onde est déphasée de π .

Le déphasage entre les ondes 1 et 2 (partie de la lumière réfléchie dans le milieu incident) vaut donc:

$$\Delta\phi_{1,2} = 2\Delta\phi_d + \Delta\phi_{r2} = 2kn_1d + \pi$$

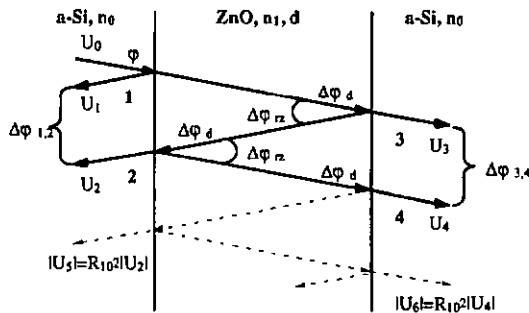


Figure 3.3: Une couche de ZnO entre deux couches de silicium amorphe: réflexions, transmissions et interférences. Pour des raisons graphiques, les rayons lumineux sont présentés en incidence oblique. $n_{0,1}$ sont les indices de réfraction du a-Si:H, resp. du ZnO, et d l'épaisseur de la couche de ZnO.

En ce qui concerne la partie de la lumière transmise, on a, pour le déphasage entre les ondes 3 et 4 :

$$\Delta\phi_{2,3} = 2\Delta\phi_d + 2\Delta\phi_{r2} = 2kn_1d + 2\pi = 2kn_1d$$

Dans le milieu incident, l'interférence sera constructive, à une longueur d'onde λ donnée, pour une épaisseur d de la couche de ZnO valant:

$$d_{\text{cons}}(\lambda) = \frac{(2m-1)\pi}{2kn_1} = \frac{(2m-1)\lambda}{4n_1(\lambda)}$$

Pour un effet maximal du miroir ZnO en terme d'augmentation de la réponse spectrale de la cellule frontale, l'effet réfléchit doit être ajusté avec la chute de la réponse spectrale de la cellule sans miroir interne, c'est-à-dire que c'est la lumière non encore absorbée mais possédant une probabilité suffisamment élevée d'être absorbée lors d'un second passage dans la cellule frontale qui doit être réfléchi par le miroir.

Pour notre application, une réflexion maximale sur le miroir est souhaitée pour des longueurs d'onde proches de 600 nm (voir figure 3.4). En considérant $n_1(\lambda) = \text{const.} = 2$ pour le ZnO, l'épaisseur de la couche de ZnO doit donc valoir:

$$d_{\text{cons}}(600 \text{ nm}) = (2m-1) * 75 \text{ nm}$$

Les termes d'interférence ($\cos\Delta\phi_{1,2}$) correspondants, pour $m=1, 2$ et 3 sont présentés dans la figure 3.4. La réponse spectrale de la cellule frontale d'une micromorphe y est également montrée. L'interférence constructive dans la cellule frontale des ondes réfléchies de part et d'autre du ZnO correspond à la chute de la réponse spectrale, où la lumière n'est pas totalement absorbée, mais que la probabilité d'absorption est tout de même encore élevée (≈ 0.5).

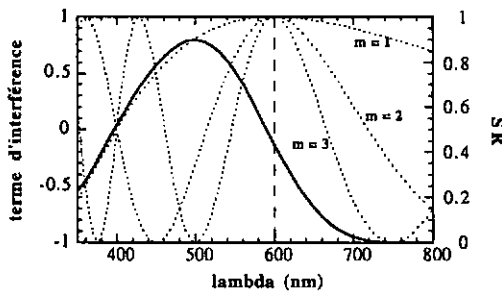


Figure 3.4: Variation du terme d'interférence $\cos\Delta\phi_{1,2}$ en fonction de la longueur d'onde pour une épaisseur de ZnO de $(2m-1)*75$ nm, $m=1, 2$ et 3 . Est également présentée la réponse spectrale de la cellule frontale d'une cellule micromorphe sans miroir ZnO (trait plein).

En ce qui concerne l'intensité, on a, pour la partie réfléchi (cellule frontale):

$$I_R = |U_1(t) + U_2(t)| = I_{R,\text{incoh}} + I_{R,\text{interf}} \cos\Delta\phi_{1,2}$$

$$I_{R,\text{incoh}} = U_0^2 [R_{01} + R_{01}(1-R_{01})^2]$$

$$I_{R,\text{interf}} = U_0^2 [2R_{01}(1-R_{01})]$$

et pour la partie transmise (cellule arrière):

$$I_T = |U_3(t) + U_4(t)| = I_{T,\text{incoh}} + I_{T,\text{interf}} \cos \Delta\varphi_{3,4}$$

$$I_{T,\text{incoh}} = U_0^2 [(1-R_{01})^2 + R_{01}^2(1-R_{01})^2]$$

$$I_{T,\text{interf}} = U_0^2 [2R_{01}(1-R_{01})^2]$$

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de ces ondes, considérons les indices de réfraction constants: $n_0=4$ (indice de réfraction du a-Si:H) et $n_1=2$ (indice de réfraction du ZnO). On obtient ainsi $R_{01} \approx 0.1$ et:

$$I_R \approx 0.2 U_0^2 + 0.2 U_0^2 \cos \Delta\varphi_{1,2}$$

$$I_T \approx 0.8 U_0^2 + 0.2 U_0^2 \cos \Delta\varphi_{3,4}$$

En d'autres termes, la partie réfléchiée est typiquement comprise entre 0 et 40% et la partie transmise entre 60 et 100% de la lumière incidente à l'interface a-Si:H / ZnO selon que la longueur d'onde corresponde à une interférence destructive ou constructive dans chacun des milieux.

3.2.2 Système à couches minces multiples

Nous avons vu jusqu'ici la réflexion sur le miroir ZnO. Cependant, la distribution de la lumière dans les cellules frontale et arrière va dépendre, en plus, des réflexions sur les autres interfaces. Or, un système cohérent à couches minces multiples ne peut être décomposé en sous-systèmes possédant un nombre de couches réduit; il doit être considéré dans son entier. Il existe fort heureusement une théorie pour le calcul des couches minces ainsi que des outils mathématiques pour résoudre ce genre de systèmes. Nous nous limiterons à nouveau ici à certains rappels de cette théorie, nécessaires pour le calcul numérique des caractéristiques optiques des cellules (voir §3.2.3).

Cas cohérent

Afin de modéliser la cellule tandem, il faut pouvoir exprimer la lumière (champ électrique E et magnétique H) de part et d'autre d'une couche mince, expression qui tienne compte des réflexions multiples. Sous forme matricielle, ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la matrice caractéristique M de la couche mince :

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/\eta \\ i\eta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix}$$

Avec

$$\delta = \frac{2\pi Nd}{\lambda}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} N \quad (\text{admittance propre du milieu})$$

N étant l'indice de réfraction complexe du milieu, d l'épaisseur de la couche et les indices a et b représentant les deux interfaces (lumière incidente en a).

Pour un assemblage de m couches, il suffit de multiplier ces m matrices entre elles. On obtient alors l'admittance η_t ainsi que la matrice caractéristique M de cet assemblage:

$$\eta_t = \frac{C}{B}$$

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}$$

$$= \left(\prod_{k=1}^m \begin{bmatrix} \cos \delta_k & (i \sin \delta_k) / \eta_k \\ i \eta_k \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}$$

η_s étant l'admittance du milieu de sortie.

On est alors en mesure de calculer la réflexion R , la transmission T et l'absorption A totale du système:

$$R = \frac{|\eta_0 B - C|^2}{|\eta_0 B + C|^2}$$

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_s)}{|\eta_0 B + C|^2}$$

$$A = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(BC^* - \eta_s)}{|\eta_0 B + C|^2}$$

η_0 étant l'admittance du milieu d'entrée.

Absorption dans une couche donnée

La théorie ci-dessus ne donne accès qu'aux valeurs T , R , et A de tout le système. Pour le calcul des couches indépendantes, il faut alors introduire la notion de transmittance potentielle ψ :

$$\psi = \frac{I_{in}}{I_{out}} = \frac{T}{1 - R} = \frac{T}{T + A}$$

Exprimée à l'aide des matrices caractéristiques, la transmission potentielle d'un sous-ensemble de couche (couche l à n) compris dans un système peut être donnée comme:

$$\psi = \frac{\text{Re}(B_e C_e^*)}{\text{Re}(B_i C_i^*)}$$

où B_e et C_e représentent le produit des matrices caractéristiques des couches situées à l'arrière du sous-ensemble qui nous intéresse, et B_i et C_i le produit des matrices caractéristiques des couches du sous-ensemble et des couches situées à l'arrière de celui-ci.

L'absorption A_j dans la j -ème couche d'un système de n couches d'absorption totale A peut alors être exprimée sous la forme [NAG97]:

$$A_j = A \prod_{i=1}^j \psi_i \frac{1 \cdot \psi_j}{1 - \prod_{k=1}^n \psi_k}$$

Les absorptions A_j dans les couches représentant les cellules frontale et arrière correspondent aux réponses spectrales des celles-ci.

Cas incohérent

Lorsqu'une couche d'un système à couches multiples est trop épaisse ou trop rugueuse, les ondes réfléchies ou transmises de part et d'autre de celle-ci ne sont plus cohérentes et on perd le phénomène d'interférence: la phase perd son importance, et on doit alors considérer uniquement les amplitudes des ondes. En considérant les réflexions multiples à chaque interface, on obtient pour la réflexion, la transmission et l'absorption les équations suivantes:

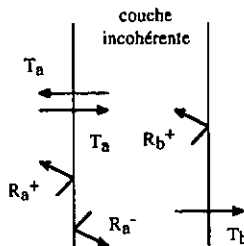


Figure 3.5: Transmissions et réflexions dans une couche "incohérente". Le milieu incident se trouve à gauche.

$$R = R_a^+ + \frac{T_a^2 R_b^+ e^{-2\alpha d}}{1 - R_a^- R_b^+ e^{-2\alpha d}}$$

$$T = \frac{T_a T_b e^{-\alpha d}}{1 - R_a^- R_b^+ e^{-2\alpha d}}$$

$$A = T_a \cdot T \cdot R + R_a^+$$

avec R_a^+ , R_a^- , R_b^+ , T_a et T_b comme présentés dans la figure 3.5.

Dans un ensemble de couches, l'insertion d'une couche "incohérente" découple le système en deux sous-systèmes "cohérents" indépendants. Dans le cas de la cellule micromorphe, la couche qui doit être considérée comme "incohérente" est la couche microcristalline (cellule arrière). Comme on ne s'intéresse pas à son absorption absolue, mais aux variations dues au miroir, on peut ne pas considérer de miroir arrière (TCO ou métal). Cette couche est alors directement voisine du substrat (infiniment épais, indice de réfraction N_s) et on a:

$$R_b^+ = \frac{|N_{\text{incoh}} - N_s|^2}{|N_{\text{incoh}} + N_s|^2} \quad , \quad T_b = \frac{4\text{Re}(N_{\text{incoh}})\text{Re}(N_s)}{|N_{\text{incoh}} + N_s|^2}$$

R_a^+ , T_a : réflexion et transmission de l'ensemble de couches cohérentes précédentes

R_a^- : réflexion à calculer par la méthode des couches cohérentes

Pour le calcul de la cellule, on considère donc le cas cohérent pour tout le système jusqu'à la cellule arrière, non comprise, puis le cas incohérent pour cette dernière couche et le substrat.

Notons que, même dans le cas incohérent, on ne considère pas de diffusion de la lumière aux interfaces, et donc que ceci ne nous permet pas de calculer les caractéristiques de réflexion et les réponses spectrales de cellules ayant des interfaces texturées.

3.2.3 Calcul numérique du système

Nous avons utilisé la théorie pour le calcul des couches minces présentée brièvement dans le §3.2.2 afin de calculer les réponses spectrales et les courants dans les cellules frontales et arrières ainsi que la réflexion globale dans une cellule tandem, en particulier une cellule micromorphe, avec et sans insertion d'une couche diélectrique entre les deux cellules. Les

paramètres de ce calcul sont les épaisseurs de chaque couche ainsi que leurs données optiques (absorption et indice de réfraction, toutes deux fonction de la longueur d'onde). Pour le a-Si:H, ces valeurs sont tirées de [DAW92]. Pour le microcristallin, nous considérons les valeurs du silicium cristallin. Les couches diélectriques (ZnO, mais aussi contacts avant ITO ou SnO₂) sont considérées non absorbantes, et avec un indice de réflexion constant de 2. Les cellules sont considérées comme étant faites d'une seule couche (pas de couches dopées).

3.3 Mesures et prédictions théoriques sur des cellules dont les interfaces sont plates

La théorie pour le calcul des couches minces présentée ci-dessus se limite au cas où les couches sont plates. Les systèmes avec couches rugueuses, avec en plus une rugosité irrégulière comme c'est le cas pour les TCO texturés utilisés dans la fabrication des cellules en silicium amorphe ou microcristallin, sont d'une complexité beaucoup plus grande en raison de la difficulté à modéliser leurs surfaces, et leur simulation se révélerait ardue et probablement peu fiable. Nous nous arrêtons donc, pour ce qui est du calcul numérique, au cas plat, pour lequel nous évaluerons la validité des prédictions théoriques et ses limites. Une fois sa fiabilité prouvée, le calcul numérique de divers systèmes nous aidera à mieux comprendre le fonctionnement du miroir dans la cellule. Par la suite, les résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour le cas plat seront comparés aux résultats obtenus sur des cellules réelles texturées (§3.4).

3.3.1 La cellule frontale et la réflexion globale

a) Système expérimental avec interfaces plates

Afin d'être en mesure de mettre à l'épreuve le calcul numérique présenté dans le paragraphe précédent (§3.2.3), nous devons être en possession de systèmes expérimentaux comparables (*cellules test*), avec des interfaces aussi lisses que possible, sur lesquels on puisse mesurer les réponses spectrales de la cellule frontale et la réflexion globale de la cellule tandem micromorphe. Pour cette raison, ainsi que pour, dans un premier temps, éviter les difficultés supplémentaires liées à la fabrication des cellules microcristallines (temps de dépôt, uniformité, reproductibilité), nous avons opté pour l'utilisation de cellules simples amorphes inversées (type nip) déposées sur un substrat de silicium cristallin (wafer), couvert ou non d'une couche de ZnO (figure 3.6). Ainsi, le

silicium cristallin "simule" optiquement la cellule microcristalline: indice de réfraction comparable, suffisamment épais et absorbant pour ne pas observer de réflexion de la lumière sur la surface arrière. La surface du wafer, correspondant à l'interface silicium/ZnO, est parfaitement plate. Comme on peut le voir sur les mesures SEM (figure 3.7), les couches de ZnO (pour le miroir) et d'ITO (pour le contact supérieur), déposées toutes deux par pulvérisation cathodique, ainsi que celle de silicium amorphe (pour la cellule frontale) sont raisonnablement plates pour les épaisseurs qui nous intéressent (quelques dizaines de nm pour le ZnO et l'ITO, 100-250 nm pour l'a-Si:H).

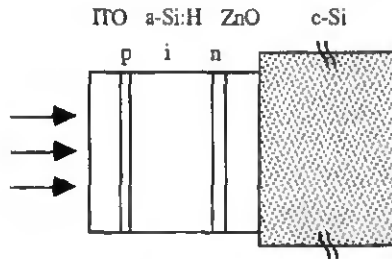


Figure 3.6: Schéma de la cellule test utilisée pour la mise à l'épreuve du modèle



Figure 3.7: Photo SEM de la cellule test. Les épaisseurs respectives sont de 75 nm pour le ZnO, 220 nm pour l'a-Si:H et 65 nm pour l'ITO.

b) Résultats

La figure 3.8 présente les réponses spectrales de la cellule frontale amorphe ainsi que les courbes de réflexion globale du système, avec et sans insertion d'une couche de ZnO de 75 nm, obtenues par calcul numérique (figure 3.8 a) et mesuré sur les cellules test (figure 3.8 b). L'insertion de la couche de ZnO entre la cellule amorphe et le substrat cristallin permet d'augmenter la SR sur toute la gamme intéressante (i.e. sa chute dans les grandes longueurs d'onde). Cette augmentation n'est cependant pas uniforme, présentant un

minima autour de 620 nm. Les différences observables entre les courbes de SR calculées et mesurées proviennent du fait que le calcul numérique ne tient compte ni de la couche p, ni de l'absorption dans l'ITO, le but n'étant pas de calculer les valeurs absolues de la courbe de SR, mais uniquement les différences entre les SR avec et sans ZnO. Cette différence, pour une couche de ZnO de 75 nm toujours, calculée et mesurée, est présentée dans la figure 3.9: l'accord entre la théorie et les cellules test est bon, tant qualitativement que quantitativement. On observe une augmentation de la réponse spectrale entre 500 et 750 nm, plus marquée autour de 580 et 680 nm, alors que la réflexion présente des maxima à 550, 640 et 790 nm et passe parfois en dessous de sa valeur sans miroir, entre 860 et 950 nm notamment (figure 3.8).

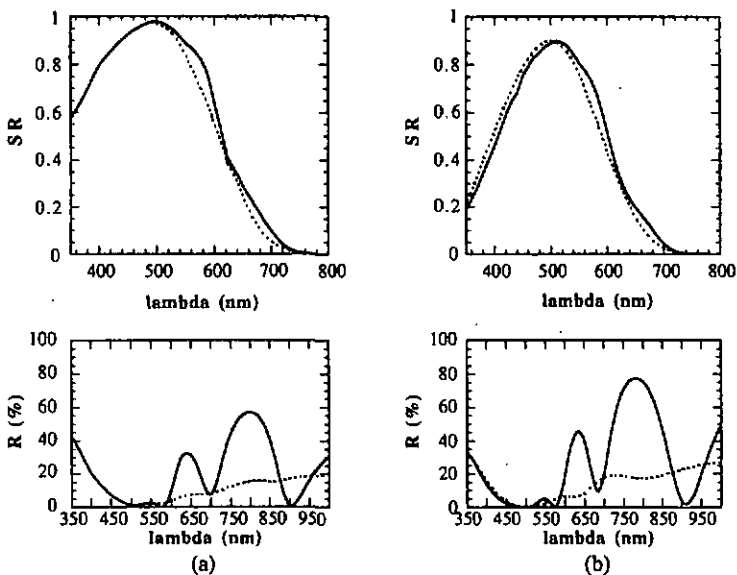


Figure 3.8: Réponses spectrales de la cellule a-Si:H (en haut) et réflexions globales de la cellule (en bas) obtenues par calcul numérique (a) et mesurées (b) pour le cas sans miroir (traitillés) et celui avec miroir de 75 nm d'épaisseur (traits pleins).

L'influence de l'épaisseur du miroir sur le gain en courant de la cellule frontale (a-Si:H 250 nm) par rapport au cas sans miroir est montrée dans la figure 3.10. La simulation donne des maxima de gain pour des épaisseurs de ZnO de $(2m-1)*75$ nm, ce qui correspond aux maxima de réflexion sur le miroir pour $\lambda=600$ nm (voir §3.2.1), longueur d'onde à laquelle les photons ont une probabilité d'environ 50% d'être absorbés dans la cellule amorphe (voir réponses spectrales de la figure 3.8 et figure 3.4 du §3.2.1). Lorsque l'épaisseur du miroir excède 600 nm, la valeur du courant sature à une valeur de $\Delta I \approx \frac{1}{2} \Delta I_{max}$. Ceci peut se comprendre par un effet réfléchif non sélectif du ZnO (réflexion

incohérente), avec une réflexion qui est en moyenne la moitié de la réflexion maximale interférentielle.

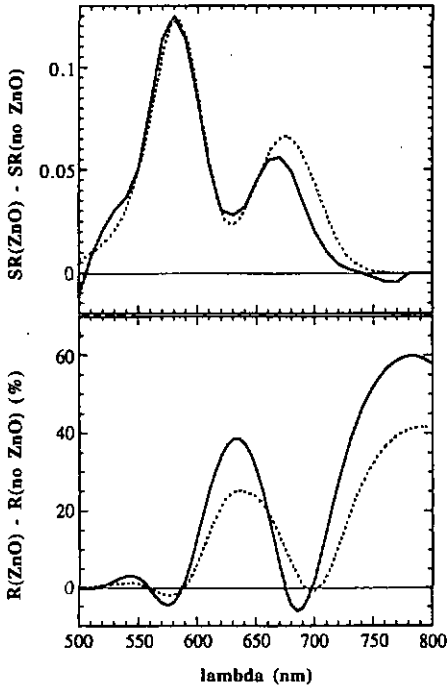


Figure 3.9: Différences dans la réponse spectrale (en haut) et dans la réflexion globale (en bas) causées par l'adjonction d'un miroir ZnO de 75 nm telles que calculées numériquement comme décrit dans les §3.2.3 (traitillé) et telles que mesurées sur les cellules test (trait plein). La cellule frontale a une épaisseur de 250 nm.

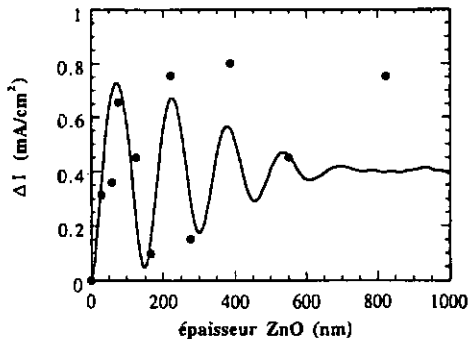


Figure 3.10: Gain en courant dû au miroir ZnO dans la cellule frontale tel que simulé (trait plein) et mesuré dans la cellule test (ronds noirs).

Les valeurs de courant mesurées sur des cellules test (présentées dans la figure 3.10) révèlent un excellent accord avec les valeurs calculées pour les épaisseurs de ZnO inférieures à env. 300 nm: la périodicité en fonction de l'épaisseur de ZnO est identique, ainsi que les valeurs de gain en courant dans cette cellule amorphe équivalente à une cellule frontale, comprises dans la fourchette [0;0.8] mA/cm². Pour les couches plus épaisses, on observe une déviation par rapport à la prédiction théorique. Ce cas sera traité plus loin.

c) Discussion

Comme on l'a vu au §3.2.1c et dans la figure 3.10 du paragraphe précédent, l'épaisseur du miroir de ZnO est déterminante. Elle doit être ajustée de manière à réfléchir dans la cellule frontale la lumière qui peut lui être "utile". Cependant, si on regarde les variations induites dans la réponse spectrale par la présence de ce miroir (figure 3.11), le résultat peut paraître surprenant: les maxima de gain ne correspondent pas aux maxima du terme d'interférence dans le ZnO. Lorsqu'on regarde le gain en SR pour différentes épaisseurs de ZnO, on voit que toutes les courbes se trouvant contenues à l'intérieur d'une enveloppe, qui correspond plus ou moins à la courbe pour une épaisseur de ZnO de 75 nm et ses harmoniques impaires (i.e. les épaisseurs "optimales"). Cette enveloppe change par contre pour d'autres épaisseurs de cellule amorphe. Elle n'est donc pas inhérente au miroir, mais plutôt à l'épaisseur de la cellule (voir le terme d'interférence lié à la couche de silicium amorphe dans la figure 3.11), voire aux autres couches du système. L'épaisseur du miroir détermine quand à elle le remplissage de l'enveloppe. Il est à noter que, malgré des courbes de réponses spectrales très différentes, les gains en courant sont très semblables pour les deux épaisseurs de a-Si:H (voir figure 3.23).

La réflexion à l'extérieur du système subit les mêmes influences que la réponse spectrale (figure 3.9): si on compare le gain en réponse spectrale avec la réflexion, on voit que les deux courbes sont en contre phase: aux longueurs d'onde pour lesquelles les gains sont maximaux, les réflexions sont minimales.

Nous avons vu dans le §3.2.1 qu'il est nécessaire de considérer le système de couches minces dans son entier. Il faut donc prendre garde à ne pas tomber dans le piège en ne regardant que la couche de ZnO et ses voisines. L'adjonction de cette couche diélectrique dans la cellule tandem ne joue pas uniquement le rôle de miroir sélectif, mais elle introduit des ondes cohérentes supplémentaires dans le système qui vont s'additionner de façon cohérente avec les autres ondes existantes dans le cas sans miroir. La situation pour la

réflexion dans le cas de la cellule test et sans considérer les réflexions multiples est schématisée dans la figure 3.12.

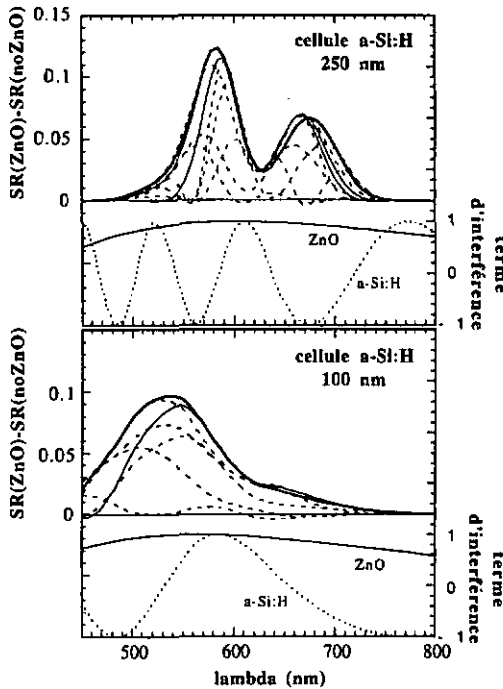


Figure 3.11: Effet sur la réponse spectrale de miroirs ZnO de diverses épaisseurs (25-800 nm; traits pleins: $d_{ZnO}=(2m-1)*75nm$; $m=1$ pour le trait plus épais), pour deux épaisseurs de cellules frontales (250 nm en haut, 100 nm en bas), tel qu'obtenu par calcul numérique. Sont aussi présentés les termes d'interférences caractéristiques d'une couche de ZnO de 75 nm, et de la couche a-Si:H.

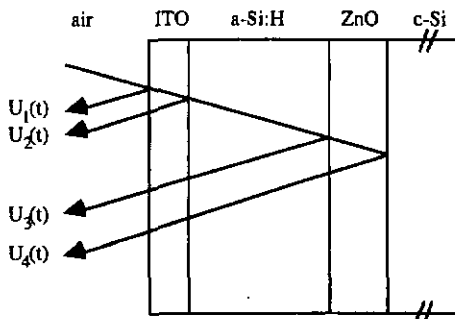


Figure 3.12: Contributions à la réflexion globale de la cellule avec miroir ZnO. Les contributions dues aux réflexions multiples ne sont pas prises en considération en raison de leurs très faibles intensités (décroissance en R^2 avec $R=(n_0-n_1)^2/(n_0+n_1)^2$, voir §3.2.1 et figure 3.3)

Sans la couche de ZnO, seuls U_1 et U_2 contribuent à la réflexion globale. L'onde réfléchie dépend du cosinus du déphasage dans la couche d'ITO, i.e. elle est minimale pour les longueurs d'onde égales à un multiple impair de $4n_{ITO}d_{ITO}$. En présence de la couche de ZnO, une partie de la lumière réfléchie sur le miroir de ZnO (i.e. interférence destructive dans le ZnO) va elle aussi interférer avec ces deux ondes initiales. On distingue donc deux cas:

- pour $\lambda < 500$ nm: la portion de lumière non réfléchie par l'ITO est entièrement absorbée dans la cellule en a-Si:H, il n'y a pas de réflexion sur le ZnO, la réflexion globale et la réponse spectrales ne sont pas influencées par la présence du miroir.

- pour $\lambda > 500$ nm: la fraction de lumière non absorbée dans la cellule amorphe est en partie réfléchi sur le ZnO (avec une caractéristique de réflexion dépendante des sauts d'indice, de l'épaisseur de ZnO et de la longueur d'onde, voir §3.2.1 c). Cette portion de lumière est partiellement absorbée dans la cellule, ce qui engendre une augmentation de la réponse spectrale, et sa partie encore non absorbée après ce second passage (U_3 et U_4) s'additionne avec les ondes U_1 et U_2 . Pour les longueurs d'onde pour lesquelles l'interférence entre ces quatre ondes est constructive, l'intensité de l'onde réfléchie est supérieure à la somme des intensités des ondes U_1 à U_4 . Dans ce cas, il est même possible d'obtenir pour cette gamme de longueur d'onde, une courbe de réponse spectrale inférieure avec ZnO que sans (comme dans la figure 3.13 en haut, pour un ZnO de 160 nm). Lorsque cette interférence est destructive, l'intensité de l'onde réfléchie est inférieure à la somme des intensités des ondes U_1 à U_4 et peut descendre en dessous de celle observée en l'absence du miroir (voir p. ex. figure 3.13 en bas: en dessous de 570 nm et entre 620 et 750 nm pour une couche de ZnO de 160 nm). La couche de ZnO a donc un effet d'antireflet pour ces longueurs d'onde. Les photons ainsi gagnés sont absorbés dans l'une des deux cellules, provoquant une augmentation de leurs réponses spectrales. Tout ce jeu d'interférences dépend de la combinaison des épaisseurs de toutes les couches: le ZnO, l'a-Si:H et l'ITO.

Dans la figure 3.10, on constate que, pour des couches de ZnO épaisses (>300 nm), bien que la périodicité semble conservée, les valeurs de courant obtenues dans les cellules test sont supérieures à la prédiction, jusqu'au double de celle-ci. Si on regarde le cas de 800 nm de ZnO sous forme de réponse spectrale, on constate que les déviations par rapport à la prédiction sont importantes et dans l'amplitude de l'effet, et dans sa distribution spectrale (figure 3.14). La plus grande différence réside dans les grandes longueurs d'onde: le modèle ne peut prédire un facteur de plus de 1.8 entre les réponses

spectrales des cellules avec et sans ZnO, quelle que soit la longueur d'onde et l'épaisseur de ZnO. Or, dans ce cas, la cellule test révèle un facteur 2.6 à 670 nm (pas présenté ici).

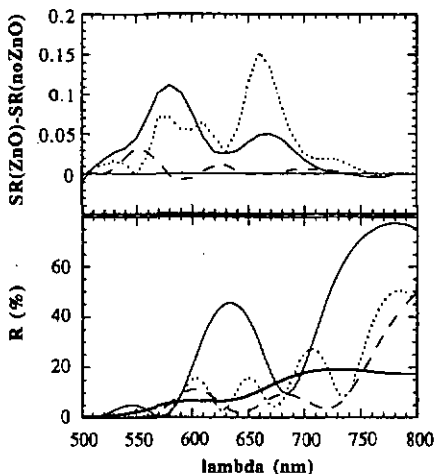


Figure 3.13: Différences causées par la couche de ZnO dans la réponse spectrale (en haut) et dans la réflexion globale (en bas), mesurées sur des cellules test, pour différentes épaisseurs de ZnO: 75 nm, correspondant au gain maximal de courant (ligne pleine), 160 nm, correspondant à un gain minimum (ligne traitillée) et 800 nm, épaisseur autour de laquelle le gain ne dépend pas de l'épaisseur de ZnO (ligne pointillée). La réflexion sans ZnO est également montrée (ligne pleine épaisse).

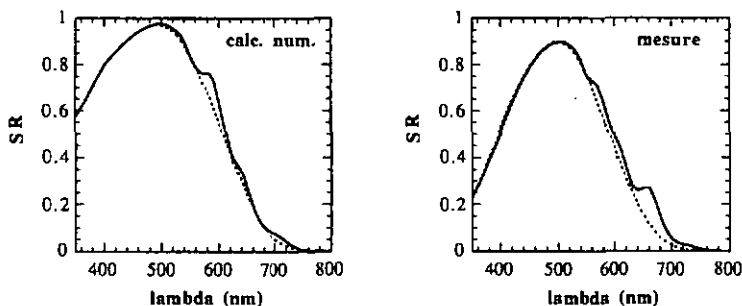


Figure 3.14: Gains dans les réponses spectrales dus au miroir ZnO, pour une couche de ZnO de 800 nm. Le graphe de gauche est le résultat du calcul numérique, celui de droite la mesure sur la cellule test. Les lignes traitillées représentent le cas sans miroir, et les lignes pleines avec un miroir de 800 nm.

La raison d'une telle différence est à chercher du côté de la rugosité des couches qui entre en jeu inévitablement: la structure en colonne du ZnO implique toujours (même sans texturation explicite) une certaine rugosité de surface lorsque la couche est épaisse,

comme on le voit sur les photos SEM (figure 3.15 a, à comparer avec la figure 3.7 pour une couche mince de ZnO). Pour comparaison, on observe en effet également une réponse spectrale accrue dans les grandes longueurs d'onde, par rapport aux prédictions du modèle, dans le cas où la couche de ZnO est volontairement fortement texturée (déposée par CVD, texturation de l'ordre de 100 nm, voir [SEL98]), ou lorsque le substrat de silicium cristallin lui-même est texturé (texturation beaucoup plus grosse, de l'ordre du micromètre) (figures 1.15 et 3.16).

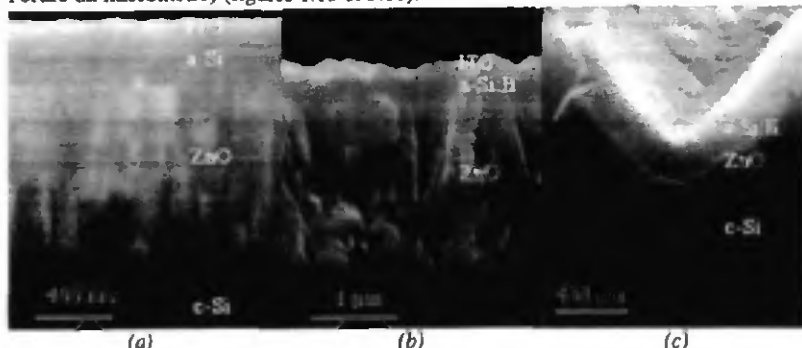


Figure 3.15: Photos SEM des cellules test dont les réponses spectrales sont présentées dans la figure 3.16: (a) ZnO "plat" épais (800 nm), texturation de l'ordre de 100 nm, faible; (b) ZnO texturé (2 μm), texturation de l'ordre de 100 nm, forte; (c) ZnO plat mince (75 nm) déposé sur du c-Si texturé (par la scie de découpage des wafers), texturation de l'ordre de 3 μm ou plus, forte.

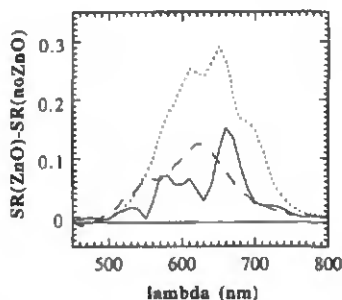


Figure 3.16: Gains dus au miroir ZnO dans les réponses spectrales pour les différents cas de rugosité présentés dans la figure 3.15: ZnO 800 nm "plat" (ligne pleine), ZnO 2 μm texturé (ligne pointillée) et ZnO 75 nm plat déposé sur c-Si texturé (ligne traitillée).

On constate donc que le système avec des couches rugueuses ne peut être effectivement modélisé de manière fiable par le calcul des couches minces développé dans ce chapitre, et que cette rugosité peut provoquer une amplification de l'effet du miroir ZnO. Dans le §3.4, nous discuterons de manière approfondie du cas rugueux, et de son implication sur les caractéristiques de la cellule tandem.

3.3.2 Cellule arrière

Nous nous sommes jusqu'à présent concentré sur les effets de la couche de ZnO sur le courant dans la cellule frontale, le but de l'adjonction du miroir étant l'augmentation de celui-ci. Il va cependant de soi que le courant de la cellule arrière est lui aussi important. En réfléchissant une partie de la lumière incidente à l'interface entre les deux cellules dans la cellule frontale, on diminue forcément la quantité de lumière disponible pour la cellule arrière, et ce pour des longueurs d'onde auxquelles la cellule arrière est, elle aussi, sensible. Une perte de courant dans cette dernière est donc inévitable. De plus, on a vu (figure 3.9) que la réflexion globale de la cellule est en moyenne augmentée sous l'effet du miroir interne, du moins pour les épaisseurs de ZnO intéressantes. C'est autant de lumière perdue pour la cellule tandem. On réalise ainsi facilement que le gain en courant dans la cellule frontale est lié à une chute de ce courant dans la cellule arrière souvent plus importante que le gain donc se soldant par un effet négatif sur le courant total de la cellule tandem.

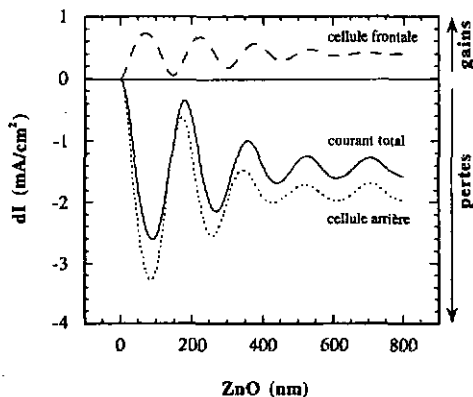


Figure 3.17: Prédiction pour les courants dans la cellule micromorphe: cellule frontale (ligne traitillée), cellule arrière (ligne pointillée) et courant total (ligne pleine).

Pour les cellules micromorphes, nous n'avons pas la possibilité de mesurer ces pertes dans le cas plat, la cellule test utilisée ne comprenant pas à proprement dit de cellule arrière. Le calcul numérique montre cependant que ces pertes sont importantes, toujours plus élevées que le gain obtenu dans la cellule frontale (figure 3.17). Leurs maxima en fonction de l'épaisseur de ZnO sont légèrement décalés par rapport aux maxima de gain dans la cellule frontale. Néanmoins, pour un gain maximum de l'ordre de 0.7 mA/cm^2 (70 nm de ZnO), les pertes globales, c'est à dire la différence entre le gain dans la cellule frontale et la perte dans la cellule arrière, s'élèvent à 2.7 mA/cm^2 . Ce constat pourrait

ébranler tous les espoirs créés autour du miroir ZnO. Heureusement, nous verrons au paragraphe suivant que la situation est très différente dans un système comprenant des interfaces texturées, et que dans ce cas les pertes sont beaucoup moins élevées, voire transformées en gain.

La figure 3.18 montre la prédiction donnée par le calcul numérique des couches minces pour la réponse spectrale de la cellule arrière, sans miroir et avec un miroir ZnO de 25 nm. On constate que les valeurs de la réponse spectrale peuvent être plus élevées avec le miroir que sans, et ce pour les gammes de longueur d'onde où la réflexion est diminuée sous l'effet de l'insertion de la couche de ZnO. L'effet antireflet du miroir pour certains domaines de longueurs d'onde, comme vu au §3.3.1 c, se répercute donc sur la cellule frontale et la cellule arrière.

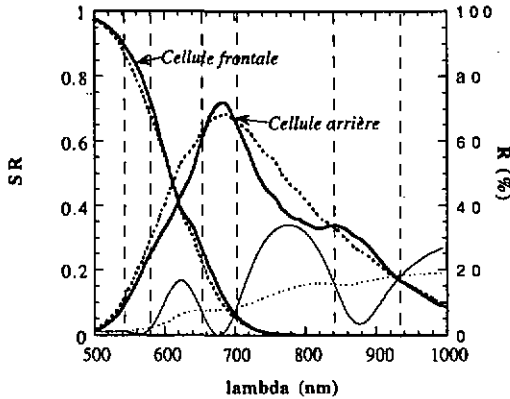


Figure 3.18: Réponse spectrale des cellules frontale et arrière (en gras) et caractéristique de réflexion globale (en fin) avec miroir ZnO 25 nm (trait plein) et sans ZnO (traitillé). Dans les plages de longueur d'onde pour lesquelles le miroir diminue la réflexion, les réponses spectrales sont augmentées.

3.4 Mesures sur des cellules "réelles" dont les interfaces sont texturées

On a pu constater dans le paragraphe précédent que l'effet du miroir interne diélectrique sur des cellules similaires aux cellules micromorphes, mais plates, peut être calculé de façon efficace en utilisant la théorie pour les couches minces cohérentes. Ce modèle optique nous a permis de comprendre le système, et quels sont les principaux phénomènes d'interférence impliqués.

La théorie utilisée n'est cependant pas adaptée à des interfaces rugueuses, telles qu'on les rencontre dans les cellules tandem en couches minces (rugosité nécessaire pour le confinement optique, afin d'augmenter l'absorption dans une couche mince d'épaisseur donnée [LEB94]), pour lesquels des phénomènes de diffusion influencent le chemin optique de la lumière de manière plus ou moins aléatoire. Le cas des couches ZnO épaisses (§3.3.1) nous a donné un avant goût des disparités que l'on allait rencontrer dans le cas des systèmes non lisses. On avait alors constaté une augmentation de la réponse spectrale dans les grandes longueurs d'onde par rapport à la prédiction théorique pour couches plates.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus grâce au miroir interne dans les cellules tandem pratiques, à interfaces texturées, a-Si:H/a-Si:H ou micromorphes. Nous tenterons ensuite de donner une explication aux effets particuliers dus à la texturation que nous avons constaté.

3.4.1 Résultats

La plupart des résultats présentés ci-dessous sont obtenus sur des cellules micromorphes inversées (de type n-p-n) afin de ne varier que la texture des interfaces par rapport à la cellule test du §3.1.1. Lorsque rien n'est mentionné, c'est donc aux cellules de ce type que se rapportent les données. Pour comparaison cependant et afin de pouvoir varier la texturation des diverses interfaces, des cellules tandem entièrement amorphes de type n-p-n, et des cellules micromorphes de type p-n-p ont également été réalisées et analysées. Les résultats s'y rapportant en portent toujours la mention.

De façon générale, nous nous intéressons ici uniquement aux résultats optiques (réponses spectrales) sur ces cellules. Pour s'assurer de bonnes caractéristiques électriques de ces cellules, cependant, une mince couche n en silicium microcristallin a été insérée entre la couche p de la cellule arrière (double couche p, voir §2.6.2) et le miroir ZnO ([KUB96], [BOH96]). Remarquons qu'aucune étude n'a été menée quand à la nécessité de cette couche (le contact p μ c-Si/ZnO étant généralement suffisant pour un bon contact ohmique).

La figure 3.19 présente l'écart induit par l'insertion d'une couche de ZnO dans les réponses spectrales des cellules composant la cellule micromorphe, ainsi que celui prédit par le modèle pour les couches minces plates. On voit que, déjà pour une couche de ZnO relativement mince pouvant être considérée comme plate, les mesures diffèrent beaucoup du cas plat.

En ce qui concerne la cellule frontale d'abord, la tendance générale est à un effet très accentué dans les grandes longueurs d'onde, comme on l'avait déjà constaté dans la figure 3.14. La modulation due aux interférences dans le système, bien que réduite, reste visible.

Pour la cellule arrière, les pertes sont réduites par rapport à la prédiction pour de faibles épaisseurs de ZnO, et comparables pour des ZnO épais. La modulation liée aux interférences dans le système est également amoindrie mais encore présente.

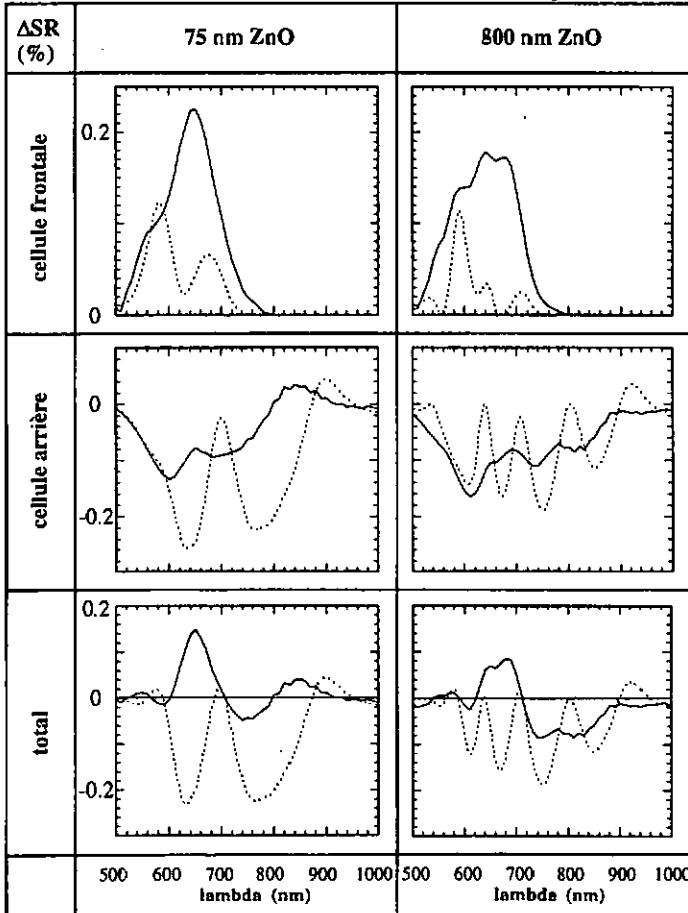


Figure 3.19: Effet du miroir ZnO de 75 nm (à gauche) et 800 nm (à droite) sur les réponses spectrales des cellules frontales (en haut) et arrières (au milieu) ainsi que sur les réponses spectrales totales (somme des SR des cellules frontale et arrière, voir §1.2.4.b) (en bas). Sont présentés l'effet prédit par la modélisation de couches minces plates (pointillé) et l'effet observé dans une cellule réelle micromorphe de type niprip (trait plein).

Ceci se résume, en terme de réponse spectrale totale (= somme des SR des cellules frontale et arrière), en des pertes sensiblement diminuées dans le cas texturé comparativement au cas plat. Dans certaines gammes de longueur d'onde, la réponse spectrale totale est même augmentée grâce à l'insertion de la couche de ZnO. Pour une couche de ZnO de 75 nm, les pertes sont inférieures en importance aux gains, ce qui permet une **augmentation du courant total** (somme des courants des cellules frontale et arrière). Nous reviendrons sur ce point très intéressant plus bas.

Si on se concentre maintenant sur le gain en courant dans la cellule frontale, pour une cellule micromorphe de type nippip dans un premier temps, en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO (figure 3.20), on constate:

- que le premier maximum (correspondant à une couche de ZnO de 75 nm) persiste, et est même très marqué. Il est suivi d'une chute de courant elle aussi bien prononcée.
- que, lorsque la couche de ZnO est plus épaisse, la fluctuation observée dans le cas plat n'est plus visible dans les mesures, bien qu'elle existe probablement encore mais de façon très atténuée. Le courant augmente alors plus ou moins monotonement avec l'épaisseur du miroir.
- que le gain en courant est beaucoup plus important dans le cas texturé. Au point maximum, il est **trois fois plus élevé** que dans le cas plat.

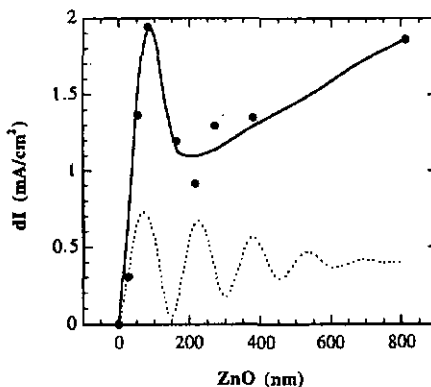


Figure 3.20: Effet, sur le courant de la cellule frontale, de l'introduction d'un miroir ZnO en fonction de l'épaisseur de celui-ci sur des cellules micromorphes de type nippip (points noirs: mesures, la ligne noire représente la tendance). Est aussi présentée la prédiction obtenue par calcul pour le cas plat (traitillé, comme dans la figure 3.10).

Dans la cellule micromorphe de type n-p-n, comme évoqué plus haut, le ZnO peut, dans certaines conditions, provoquer un gain global en courant (voir réponses spectrales de la figure 3.19). La figure 3.21 présente les résultats en courant, pour ce type de cellule, des cellules frontales et arrières, ainsi qu'en courant total, en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO. Si le gain dans la cellule frontale conserve le premier maximum observé dans le cas plat tout en l'amplifiant, les pertes dans la cellule arrière ont un caractère opposé: de valeur comparable au cas prédit par le modèle pour des miroirs épais, elles ne présentent pas de caractère oscillant, et diminuent lorsque le miroir devient plus mince. Pour une couche de ZnO de moins de 100 nm, cette différence de comportement du courant dans les deux étages de la cellule tandem induisent un gain en courant total de l'ordre de 0.5 mA/cm^2 , soit de 2%, simultanément à un gain en courant de 2 mA/cm^2 dans la cellule frontale.

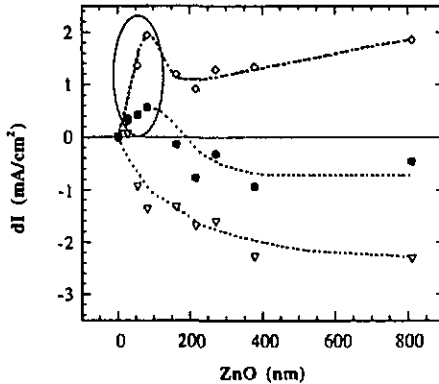


Figure 3.21: Effet du miroir ZnO sur les courants dans une cellule micromorphe de structure inversée: cellule frontale (losanges blancs), cellule arrière (triangles blancs), et courant total (ronds noirs). La région encadrée représente les épaisseurs de ZnO pour lesquelles le courant total est augmenté grâce au miroir ZnO.

Si l'on regarde le cas le plus favorable (ZnO 75 nm) sous forme de réponse spectrale (figure 3.22), on constate que, même si la cellule arrière présente comme attendu une courbe en moyenne plus basse avec le miroir interne que sans, la réponse spectrale totale est, elle, sensiblement augmentée dans certains domaines de longueur d'onde. Or, une augmentation de la réponse spectrale totale est directement liée à une diminution de la réflexion globale. Dans le cas plat, un faible effet d'antireflet dû à la couche ZnO avait déjà été observé (§3.3.1 b et figure 3.18). Cet effet est vraisemblablement plus marqué ici grâce à une plus faible contribution à la réflexion globale de la réflexion sur le miroir (voir §3.2.4), celle-ci devenant d'intensité comparable - dans la gamme de longueurs d'onde intéressante - à celle de la réflexion sur le contact avant (ITO). Du point de vue des

réponses spectrales totales, elles sont d'apparence similaire pour le cas plat (pas présenté, mais voir SR frontale et arrière figure 3.18) que pour le cas texturé, mais dans ce dernier l'amplitude des interférences diminue et la courbe est déplacée vers le haut pour toute la gamme de longueurs d'onde dans laquelle la cellule amorphe est sensible.

Rappelons encore une fois ici que tout ce jeu d'interférences ne dépend pas que de l'épaisseur de la couche de ZnO. Avec une cellule frontale par exemple, les positions des maxima et minima sont fortement déplacées (voir figure 3.11). Or, pour que l'effet d'antireflet discuté ci-dessus soit utile au courant total, il faut qu'il intervienne dans les zones sensibles, à savoir entre env. 600 et 900 nm. Il semble possible que certaines épaisseurs de cellule frontale soient donc moins favorables à l'insertion du miroir ZnO.

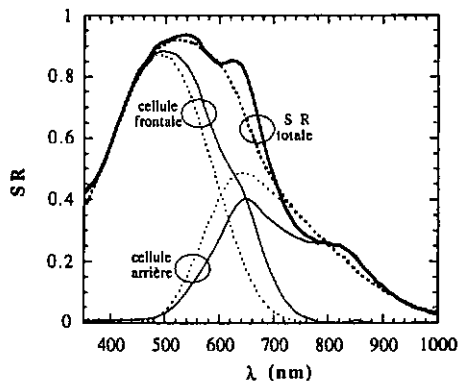


Figure 3.22: Réponses spectrales des cellules frontales et arrières et réponses spectrales totales pour des cellules micromorphes inversées, avec et sans insertion d'un miroir ZnO de 75 nm.

Des expériences similaires ont été effectuées sur des cellules micromorphes de type pinpin, ainsi que sur des cellules tandem entièrement amorphes de type nipnip. Les résultats pour les courants obtenus dans les cellules frontales et arrières, ainsi que pour le courant total, sont présentés dans la figure 3.23. Malgré les différences d'épaisseur de la cellule frontale (100 nm pour les tandem amorphes, 250 nm pour les micromorphes, qui donnent des caractéristiques de ΔSR très différentes, voir figure 3.11), les prédictions données par le calcul numérique, pour le cas plat, sont relativement similaires dans les deux cas. Cependant, les gains de courant réalisés dans la cellule frontale sont sensiblement plus faibles pour la cellule tandem amorphe que pour les deux types de micromorphes (rapport 2:3).

Il faut noter qu'aucun gain en courant total n'est observé dans le cas des cellules tandem amorphes nipnip, ou dans le cas des cellules micromorphes pinpin, contrairement aux observations faites dans les cellules micromorphes de type nipnip. Ceci est imputable d'une part au fait que les gains en courant dans la cellule frontale sont légèrement plus bas, et d'autre part au différent comportement des pertes en courant dans la cellule arrière, qui montrent une augmentation rapide pour des faibles épaisseur de ZnO (figure 3.23). En ce qui concerne les réponses spectrales, si un effet d'interférence comparable à celui de la figure 3.22 est visible sur la SR totale de la cellule tandem amorphe, ce ne semble pas être le cas pour la cellule micromorphe pinpin. Pour cette dernière, l'épaisseur et la rugosité importantes du contact avant TCO (voir figure 3.24) peut être à l'origine d'une perte de la cohérence en ce qui concerne la réflexion globale et donc la SR totale.

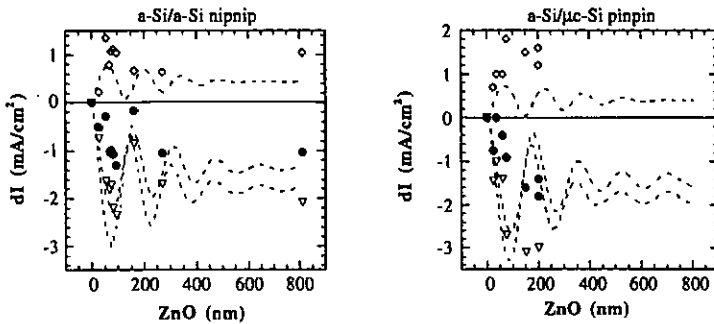


Figure 3.23: Effet du miroir ZnO sur les courants dans une cellule tandem amorphe de type nipnip (à gauche) et dans une cellule micromorphe de type pinpin (à droite): cellule frontale (losanges blancs), cellule arrière (triangles blancs), et courant total (ronds noirs). Les lignes traitillées représentent les prédictions théoriques pour des cellules similaires mais plates.

La texturation jouant un rôle intéressant dans ce type de structure, l'essai a été effectué d'insérer une couche de ZnO épaisse fortement texturée dans une cellule micromorphe de type nipnip. Le courant dans la cellule frontale en ressort très augmenté (+3 mA/cm^2) (voir figure 3.16), mais dans ce cas on perd toute sélectivité de la réflexion, et les pertes de courant dans la cellule arrière sont élevées (env. 4 mA/cm^2). L'avantage du gain en courant total est donc perdu, mais cette solution peut rester intéressante dans des cas particuliers, lorsqu'on a un fort besoin de courant dans la cellule frontale.

3.4.2 Discussion: rôle de la rugosité des interfaces

Les différences observées entre le cas plat et le cas texturé (voir ci-dessus) sont évidemment liées à la texture des interfaces. On voit qu'il s'en dégage une ligne générale observée dans toutes les cellules considérées: l'augmentation du courant dans la cellule

frontale, ainsi que des effets particuliers liés au type de cellules: gain plus marqué dans la cellule frontale, pertes réduites dans la cellule arrière. Pour l'explication de ces effets particuliers, il faudra aller chercher du côté du type de rugosité (forme, importance) qui varie lorsque l'on change la structure de la cellule.

Dans figure 3.24, les images SEM montrent la texturation à la surface d'une cellule microcristalline ainsi que d'une cellule amorphe déposée sur TCO texturé. Le premier type de texturation se retrouve à l'interface ZnO/ $\mu\text{-Si:H}$ de la cellule micromorphe inversée (nipnip), et le second aux interfaces $\alpha\text{-Si:H/ZnO}$ de la cellule micromorphe pinpin et ZnO/ $\alpha\text{-Si:H}$ (cellule arrière) de la cellule tandem amorphe inversée (voir figure 3.25). On constate que les rugosités ne sont pas identiques. Sur le **microcristallin**, la texturation, due directement à la structure interne en colonne du matériaux, est **pyramidale**, avec des **flancs raides** et une dimension (de sommet à sommet) de 200-400 nm, comparable à celle du SnO_2 Asahi de type U (TCO standard généralement utilisé comme substrat pour les cellules). Sur l'**amorphe**, la structure, conséquence de la couche de TCO qui la précède et donc de dimensions similaires, est **arrondie** et plus **douce**. En ce qui concerne la couche de ZnO épaisse (voir §3.3.1), la structure est légèrement moins marquée et de dimension réduite (env. 100 nm de sommet à sommet) (figure 3.15). Pour ces dimensions de structure, i.e. plus petites ou égales à la longueur d'onde de la lumière, c'est le phénomène de diffusion, et non l'optique géométrique, qu'il convient de prendre en considération.

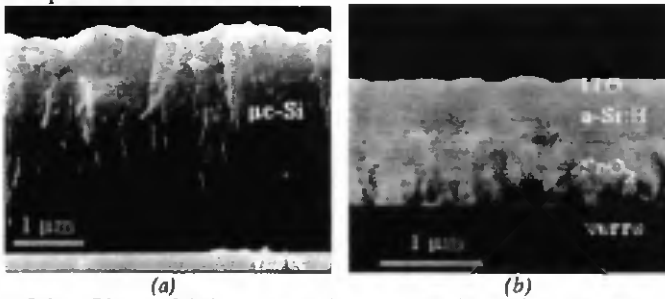


Figure 3.24: Photos SEM montrant la rugosité de surface (a) d'une cellule microcristalline de $3\ \mu\text{m}$, et (b) d'une cellule amorphe de $0.5\ \mu\text{m}$ déposée sur TCO texturé.

Les cellules et leurs interfaces sont schématisées dans la figure 3.25. On y rencontre trois types de rugosité: I désigne une structure pyramidale et II une structure arrondie; les flancs sont raides pour I, peu raides pour IIa, et très peu raides pour IIb. L'influence sur le courant de la couche de ZnO dans ces cellules est récapitulée dans la table 3.1. Analysons les différences de réflexions / transmissions qui y apparaissent:

	ZnO < 100 nm	
	cellule frontale	cellule arrière
a-Si/ μ c-Si nip	++ (3x)	- (0.5x)
a-Si/a-Si nip	+ (2x)	=
a-Si/ μ c-Si pin	++ (3x)	=

Table 3.1: Récapitulatif de l'effet d'un miroir mince de ZnO, par rapport aux prédictions théoriques pour le cas plat, sur les courants des cellules frontales et arrières, pour les différentes structures considérées. "+" signifie un effet accentué par rapport à la prédiction, et "-" un effet moindre. Entre parenthèses apparaît le facteur de proportionnalité entre les différences de courant réelles et prédites.

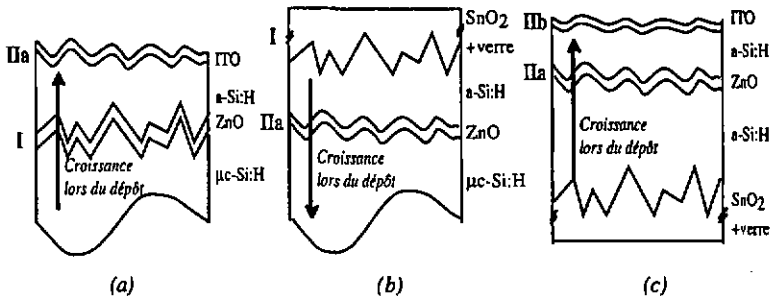


Figure 3.25: Structures des cellules considérées, pour une couche de ZnO mince (<100 nm): (a) micromorphe de type nipnip, (b) micromorphe de type pinpin et (c) a-Si:H/a-Si:H de type nipnip, et types de leurs interfaces: I pyramidale et II arrondie; I: flancs raides, IIa: flancs peu raides, IIb: flancs très peu raides. Est aussi indiquée la direction de croissance des cellules. La lumière vient du haut.

Diffusion de la lumière

La trajectoire de la lumière dans la cellule frontale est illustrée dans la figure 3.26. Lors de sa pénétration dans le silicium, la lumière est diffusée sous l'effet de la rugosité de surface. Lorsque cette lumière atteint ensuite l'interface entre les deux cellules, deux phénomènes entrent en compte: la portion de lumière dont l'angle d'incidence sur cette interface est inférieur à un angle critique α_{ci} est partiellement et sélectivement réfléchi par le miroir ZnO comme décrit dans le cas plat, mais de façon diffuse à nouveau. La portion de lumière dont l'angle d'incidence est supérieur à cet angle critique subit une réflexion totale diffuse dans la cellule frontale. A l'interface supérieure de la cellule frontale, un phénomène similaire apparaît: en dessous de l'angle critique α_{cs} , l'onde est partiellement transmise dans l'ITO et interfère avec l'onde incidente réfléchi par l'ITO comme dans le cas plat; en dessus de cet angle, il y a réflexion totale diffuse.

Les angles critiques α_{ci} (pour l'interface inférieure) et α_{cs} (pour l'interface supérieure) sont donnés par la loi de Descartes:

$$\sin\alpha_{ci} = \frac{n_{ZnO}}{n_{a-Si}} \quad \text{et} \quad \sin\alpha_{cs} = \frac{n_{air}}{n_{a-Si}} < \sin\alpha_{ci}$$

Pour se donner une idée des valeurs de ces angles: ils valent 25°, resp. 12° à 500 nm, et 35°, resp. 17° à 900 nm (pour α_{ci} , resp. α_{cs}).

La diffusion pour la réflexion et la transmission à une interface rugueuse est décrite par G. Tao [TAO94]. Dans les grandes lignes, on y voit que R et T, les sommes des réflexions, resp. transmission, spéculaires et diffuses ne dépendent pas de la rugosité; que la diffusion, tant de l'onde réfléchie que transmise, est plus prononcée lorsque la rugosité augmente, mais diminue en incidence oblique et pour les grandes longueurs d'onde.

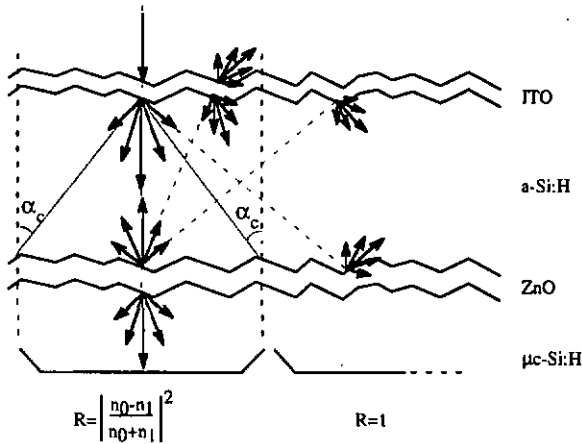


Figure 3.26: Schéma de l'effet de diffusion de la lumière aux interfaces texturées combiné à l'effet de réflexion totale, dans la cellule frontale avec miroir ZnO. n_0 dénote l'indice de réfraction du silicium amorphe, n_1 celui du ZnO et R la réflectance.

Effet de la diffusion sur la distribution de la lumière dans les cellules tandem avec miroir

- *Tendance générale*

La diffusion de l'onde transmise et réfléchie aux interfaces texturées:

- fait varier la direction de propagation d'une partie de l'onde, ce qui augmente le chemin optique.
- permet à une partie de la lumière d'être "piégée" dans la cellule frontale ($\alpha > \alpha_{ci} \Rightarrow$ réflexion totale aux deux interfaces). Cet effet est accentué pour les longueurs d'onde courtes, vu que leur diffusion est plus importante et que leur angle critique est plus faible.
- n'influence pas l'effet réfléchissant du ZnO (voir §3.2.2 c) sauf pour la portion de lumière incidente à l'interface entre la cellule frontale et le miroir avec un angle supérieur à α_{ci} (pour laquelle la réflexion est totale)

Définissons X comme la fraction de l'onde incidente à l'interface a-Si:H/TCO/air avec un angle supérieur à α_{cs} . L'effet du miroir ZnO sur la réponse spectrale (ΔSR) est alors composé d'une partie similaire au cas plat, mais atténuée par le facteur (1-X), auquel s'ajoute une probabilité d'absorption élevée de la fraction X de l'onde, pour les longueurs d'onde pour lesquelles le coefficient d'absorption dans la a-Si:H est non nul.

- Effets particuliers liés au type de texturation

ZnO mince:

- cellule frontale: les deux cellules micromorphes possédant des interfaces similaires bien qu'inversées (type I à l'interface supérieure et type IIa à l'interface inférieure pour la cellule pinpin, et type IIa à l'interface supérieure et type I à l'interface inférieure pour la cellule nippin, voir figure 3.25), leurs fractions X, et donc leurs ΔSR , peuvent être considérées comme identiques. La cellule tandem a-Si:H/a-Si:H présente, elle, des interfaces moins rugueuses et ainsi un X plus faible. La modulation de la ΔSR rencontrée dans le cas plat est plus visible, mais l'effet total sur le courant moindre.
- cellule arrière: la transmission dans la cellule arrière est très peu changée par rapport au cas plat. Seuls trois effets l'influencent: premièrement la réflexion totale de la partie de l'onde diffusée, lors de son entrée dans le système, sous angle supérieur à l'angle critique (dépendant de la rugosité de l'interface supérieure de la cellule frontale); deuxièmement l'augmentation de la diffusion de la lumière dans la cellule arrière à cause de ces interfaces rugueuses supplémentaire (a-Si/ZnO et ZnO/ μc -Si) (dépendant de la rugosité de l'interface inférieure de la cellule frontale); troisièmement la transmission éventuelle, après de multiples réflexions, de la lumière "piégée" mais non absorbée dans la cellule frontale, dans la cellule arrière (dépendant de la rugosité des deux interfaces de la cellule frontale).

Le premier effet va dans le sens contraire des deux autres. Il est néanmoins très faible car il concerne une portion de l'onde $\ll X$ (une seule interface est impliquée et $\alpha_{ci} > \alpha_{cs}$). Il n'est par ailleurs pas dépendant de l'épaisseur de la couche de ZnO, tout comme le second d'ailleurs. Le troisième concerne une partie $\leq X$ de l'onde réfléchie par le miroir. Il est donc potentiellement plus important et dépend de l'épaisseur de la couche de ZnO.

La transmission, après de multiples réflexions, de l'onde "piégée" dans la cellule frontale d'une part ou de l'autre de celle-ci peut dépendre là encore de la morphologie des interfaces. La lumière réfléchie à une interface rugueuse est diffusée, la taille du lobe de diffusion dépendant de la rugosité de la surface (plus large pour une rugosité plus prononcée). Il y a donc des chances, faibles mais non nulles et fonction de la rugosité, pour qu'une partie de la lumière incidente sous un angle supérieur à l'angle critique (cas de l'onde piégée) soit transmise dans le prochain milieu (figure 3.27). Comme cet effet s'applique à une onde piégée, donc infiniment réfléchie, il peut même devenir dominant. Dans la cellule micromorphe de type nipnip, l'interface la plus rugueuse de la cellule frontale se trouve à l'arrière, alors qu'elle est à l'avant dans les cellules micromorphes de type pinpin (voir figure 3.25). La fraction de l'onde piégée non absorbée dans le silicium amorphe (grandes longueurs d'onde) "s'échappera" donc préférentiellement, après de multiples réflexions, dans la cellule arrière pour les nipnip, et dans l'air pour les pinpin. Ceci expliquerait, en partie du moins, les pertes de courant plus faibles pour la cellule micromorphe inversée.

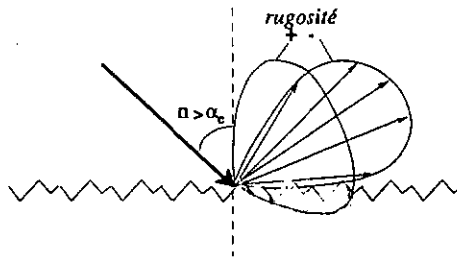


Figure 3.27: Description de la réflexion/transmission à une interface rugueuse, pour une lumière incidente avec un angle supérieure à l'angle critique.

ZnO épais:

Dans le cas du ZnO épais dans les cellules dont les interfaces sont texturées, un degré de complexité est ajouté au système: la croissance du ZnO, pas parfaitement anisotrope, induit une perte de la texturation sous-jacente, particulièrement lorsque l'épaisseur de la couche surpasse la profondeur du relief (typ. 100-300 nm, voir figure 3.24). A ceci s'ajoute une rugosité propre à la couche de ZnO, de taille légèrement inférieure (voir

figure 3.15). Les interfaces supérieure et inférieure du miroir ne sont donc, à l'échelle microscopique, plus parallèles, et possèdent des types de texture différents.

Le cas du ZnO épais n'étant pas d'un intérêt majeur du point de vue de miroir sélectif (courant totaux plus faibles que pour le ZnO mince pour toutes les structures étudiées), nous n'avons pas estimé nécessaire de multiplier les essais afin de cerner son influence.

On peut tout de même signaler un effet, indépendant de la rugosité des interfaces, qui peut intervenir dans la diminution du courant dans les cellules arrières lorsque la couche de ZnO s'épaissit (figure 3.28): lorsqu'il y a réflexion totale sur une interface, bien qu'aucune onde ne puisse être transmise, une composante du champ électrique se propage dans le second milieu. Elle décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de l'interface, avec un coefficient d'extinction de λ/n . Si la couche où l'onde ne peut se propager a une épaisseur inférieure à ce coefficient et qu'elle est suivie par un milieu d'indice de réfraction supérieur, il y a transfert d'onde à travers la couche d'indice inférieur ("effet tunnel" optique). Pour des couches de ZnO minces, i.e. <100 nm, ce phénomène a une probabilité non nulle. Pour des couches épaisses, il diminue puis disparaît, et la lumière dans la cellule arrière diminue.

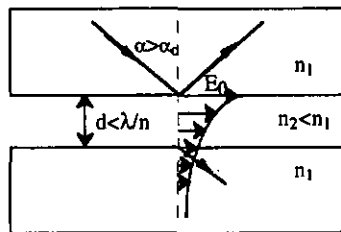


Figure 3.28: Onde évanescente lors de réflexion totale, et "effet tunnel" optique.

Ce qu'il faut retenir de tout ceci est que non seulement la texturation des interfaces permet un gain en courant plus élevé dans la cellule frontale grâce au miroir ZnO, mais que le type de texturation de chaque interface joue aussi un rôle important. Le cas le plus favorable est une texturation marquée à l'interface entre les cellules avant et arrière et plus douce du côté de la lumière incidente, ce afin d'assurer une bonne diffusion de l'onde incidente et de celle réfléchie sur le ZnO, et de permettre à la lumière "piégée" dans la cellule frontale par effet de réflexion totale aux interfaces a-Si:H/TCO de "s'échapper" du côté de la cellule arrière. Dans l'absolu, il semblerait intéressant d'obtenir une cellule tandem dont la cellule frontale présente une rugosité nulle

à son interface supérieure (côté air) et très élevée à son interface inférieure (côté cellule arrière), mais ceci est technologiquement difficile à obtenir.

3.5 Applications

L'effet du miroir sur les caractéristiques électriques des cellules micromorphes *de type nipnip* (type qui présente les avantages en courant total, voir figure 3.21) n'a pas été mesuré, ce pour des raisons extérieures au miroir lui-même: d'une part les courants sont pour l'instant trop faibles dans les cellules microcristallines de type nip pour obtenir des cellules avec miroir équilibrées en courant et intéressantes, d'autre part les problèmes de structuration, c'est à dire de définition des surfaces des cellules, ne sont pas encore résolus de manière fiable pour ce type de structure.

Des miroirs interférentiels ZnO de 75 nm ont par contre été insérés dans des cellules micromorphes *de type pinpin* et l'épaisseur de la cellule frontale, faite d'un matériau a-Si:H à gap réduit (voir §3.1), a été ajustée de manière à obtenir un équilibrage de courant. Un bon contact électrique entre le miroir ZnO et la couche p de la cellule arrière (contact réputé délicat, voir [KUB96], [BOH96]) est assuré grâce à l'utilisation d'une couche p microcristalline dans la cellule microcristalline, qui en est en outre le standard. La couche n de la cellule frontale est constituée d'une double couche n, comme décrite dans le §2.4, mais aucune étude n'a été menée sur la nécessité de cette dernière dans cette structure. Afin de se débarrasser de la collection latérale dans la cellule microcristalline, la surface active des cellules a été délimitée par gravure manuelle à travers toute la cellule, y compris le contact métallique arrière.

Dans ces cellules, l'insertion du miroir nous a permis de ramener l'épaisseur de la cellule frontale de 250 nm (sans ZnO) à 150 nm pour un courant généré dans celle-ci de 13.6 mA/cm². Le modèle semi-empirique de R. Platz [PLA97C], basé sur le rendement initial de la cellule tandem et des données de dégradation des cellules simples de même type, prédit une augmentation de 5% dans le rendement stabilisé grâce à cette diminution d'épaisseur, pour des cellules ayant un rendement identique à l'état initial. Cependant, le courant total diminue légèrement (de 1.4 mA/cm², i.e. de 5%) lors de l'insertion du miroir ZnO, comme observé pour toute cellule micromorphe de type pinpin (voir figure 3.25), ce qui dans ce cas compense l'avantage en terme de stabilité de la cellule avec miroir.

Après 1200h de dégradation, les caractéristiques sont les suivantes: pour la cellule avec miroir et une couche i de 150 nm: $V_{oc}=1.21$ V, $I_{sc}(\text{frontale})=13.1$ mA/cm², $I_{sc}(\text{arrière})=11.2$ mA/cm², FF=69% ; pour la cellule sans miroir et avec une couche i de 250 nm: $V_{oc}=1.21$ V, $I_{sc}(\text{frontale})=12.7$ mA/cm², $I_{sc}(\text{arrière})=12.9$ mA/cm², FF=62%. La différence dans les FF n'est pas inhérente au miroir lui-même, mais est à imputer à la balance de courants: la cellule avec miroir interne n'est pas équilibrée en courant, ce qui provoque une augmentation du FF par rapport à la cellule sans miroir qui est, elle, équilibrée (voir §1.2.4, §4.2.2 et [PLA97A]). Le courant dans la cellule arrière est dans les deux cas trop bas, en raison d'une mauvaise réflexivité du contact arrière. Il est dangereux de comparer ces chiffres en raison de la différence dans l'équilibrage des courants, mais les résultats présentés montrent que l'insertion du miroir a un grand potentiel dans l'amélioration du rendement stabilisé des cellules micromorphes: un courant stabilisé de plus de 13 mA/cm² peut être obtenu dans une cellule amorphe très mince, et aucune perte supplémentaire parasite due au miroir n'est observée.

3.6 Résumé

➔ Le calcul numérique des réponses spectrales et de la réflexion de cellules tandem plates comportant un miroir interne diélectrique interférentiel s'avère concluante. Elle nous permet de mieux comprendre le jeu complexe des interférences dans un tel système multicouches. Elle confirme la possibilité de gains en courant dans la cellule frontale grâce à l'insertion de la couche de ZnO entre les deux cellules, mais met en évidence le prix élevé à payer en contrepartie en terme de courant dans la cellule arrière.

➔ Heureusement, la texturation des interfaces qui apparaît dans les cellules tandem réelles permet, par un effet de diffusion de la lumière combiné à la réflexion totale en incidence oblique, de diminuer, voire d'inverser cette tendance: tout en conservant la réflexivité sélective du miroir, le piégeage dans la cellule frontale d'une partie de l'onde réfléchie induit des gains en courant sensiblement plus élevés, ceci sans diminuer excessivement l'intensité de la lumière transmise dans la cellule arrière, par rapport au cas plat. On observe même, pour une combinaison bien choisie des types de texturation aux interfaces, une augmentation du courant total (somme des courants des cellules frontale et arrière) dans la cellule tandem. Il a ainsi été possible d'augmenter de 0.5 mA/cm² (+2%) le courant total dans une cellule micromorphe inversée (donc d'env. 0.25 mA/cm² son courant effectif) grâce à l'insertion d'un

miroir ZnO de 75 nm d'épaisseur, tout en gagnant 2 mA/cm^2 (+20%) dans le courant de la cellule frontale.

→ L'application d'un miroir ZnO de 75 nm dans une cellule micromorphe montre qu'il permet de diminuer de 40% l'épaisseur de la couche 1 de la cellule frontale. Une modélisation semi-empirique pour la dégradation des cellules tandem (basée sur des mesures de dégradation de cellules simples) [PLA97C] nous montre que, grâce à cette diminution d'épaisseur et au gain en courant total observé ci-dessus, le miroir ZnO a le potentiel d'augmenter d'environ 0.7% en valeur absolue le rendement stabilisé d'une cellule micromorphe inversée.

3.7 Perspectives

Le fonctionnement du miroir ZnO est maintenant bien compris. Il a en outre été montré qu'un grand potentiel existe dans l'augmentation du rendement stabilisé des cellules micromorphes inversées grâce à l'insertion d'un miroir ZnO d'épaisseur correctement ajustée (environ 5% relatif). Le plus important serait maintenant de réaliser de telles cellules afin d'appuyer ces prédictions.

Le concept du miroir sélectif est valable pour toute cellule tandem dont les gap des cellules frontale et arrière sont suffisamment différents. Il serait donc aussi intéressant de l'introduire dans d'autres types de cellules tandem. Une cellule a-Si:H/c-Si rendrait de plus le contrôle de la texture possible grâce à l'attaque du silicium cristallin [THO96]. Avec une cellule a-Si:H/a-SiGe:H de type nip, c'est la texture du substrat qui déterminera la rugosité aux interfaces ZnO/a-Si:H et ZnO/a-SiGe:H, la cellule arrière étant dans ce cas relativement minces (approximativement 100 nm, [GUH98])

D'autres points pourraient influencer dans le bon sens les résultats obtenus jusqu'ici et vont être rapidement développés ci-dessous. Il s'agit de la maîtrise de la texture des interfaces (§3.7.1), de l'insertion d'un miroir multicouches en lieu et place du ZnO (§3.7.2), et de la problématique liée aux shunts dans la cellule frontale (§3.7.3).

3.7.1 Texture aux interfaces

Nous avons insisté dans le §3.4.2 sur l'influence prépondérante de la texturation sur l'effet du miroir. Il serait donc intéressant de pouvoir l'influencer voire la maîtriser.

Dans le cas des cellules micromorphes de type pinpin, nous avons vu que la structure des interfaces de la cellule frontale était déterminée par celle du substrat, c'est à dire du TCO rugueux. L'utilisation de différents TCO pourrait donner des résultats intéressants du point de vue d'une meilleure maîtrise dans la compréhension de l'effet du miroir; mais à priori, sauf en texturant la cellule amorphe elle-même (par post traitement, par déposition d'un diffuseur transparent à haut indice de réfraction [WIN97], ou par texturation de la couche p [NEB96] par exemple), il y a peu d'espoir pour inverser les tendances et obtenir un gain en courant total comme observé dans les cellules micromorphes inversées.

Dans le cas des cellules micromorphes de type n-p-n par contre, c'est la rugosité de surface du silicium microcristallin qui va diriger le phénomène. Celle-ci peut être influencée par les conditions de dépôt. Il serait donc intéressant de faire une étude dans ce sens, afin d'augmenter la texturation et ainsi probablement les avantages liés au miroir.

3.7.2 Miroir multicouche

Le calcul numérique (§3.2.2) nous permet de considérer des alternatives plus "théoriques" que celles présentées jusqu'à présent. Il s'agit notamment de remplacer le miroir interne fait d'une seule couche de ZnO par un miroir multicouche, composé de matériaux de différents indices de réfraction, permettant de mieux maîtriser la partie réfléchie de la lumière dans ce miroir [NAG97]. On peut ainsi diminuer la réflexion dans les grandes longueurs d'onde, là où la cellule amorphe n'absorbe de toute manière pas, et en même temps augmenter celle-ci dans les longueurs d'onde intéressantes pour la cellule frontale (500-700 nm).

Avec un miroir à trois couches déjà (deux couches de ZnO séparées par une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ pour un indice de réfraction élevé), il est possible d'obtenir un gain substantiel. Le microcristallin comme composant du miroir a été choisi en raison de sa compatibilité technologique, sa faible absorption et sa conductibilité électrique suffisante. Les épaisseurs des couches respectives doivent être optimisées en fonction des résultats que l'on désire obtenir:

- pour un gain maximal en courant dans la cellule frontale: avec 68/44/68 nm de ZnO/ $\mu\text{c-Si:H}$ /ZnO, on peut obtenir un gain de 1.4 mA/cm^2 , soit le double de celui obtenu avec un miroir à une seule couche de ZnO de 70 nm. La perte globale s'élève cependant à 4.9 mA/cm^2 (2.7 mA/cm^2 avec une seule couche).

- pour une **perte globale minimale**: avec 20/52/20 nm de ZnO/ μ c-Si:H/ZnO, la perte globale est presque nulle (0.05 mA/cm², à comparer avec 0.4 mA/cm² avec un miroir monocouche), mais le gain dans la cellule frontale est aussi très faible (0.25 mA/cm²).

- **compromis**: avec 60/24/60 nm de ZnO/ μ c-Si:H/ZnO, le gain dans la cellule frontale est de 0.8 mA/cm² (similaire au gain maximal obtenu avec un miroir monocouche), et la perte globale est ramenée à 0.9 mA/cm² (2.7 mA/cm² avec une seule couche).

Ces calculs ne prennent pas en considération l'absorption dans la couche microcristalline, et donc les résultats devraient être légèrement revus à la baisse; celle-ci est cependant très faible dans les longueurs d'onde qui nous intéressent et pour les épaisseurs citées ci-dessus.

On constate bien que l'insertion d'un miroir comportant trois couches peut être intéressant. Avec plus de couches, les résultats peuvent être encore améliorés. La réalisation de tels miroirs (à trois couches ou plus) est cependant exigeante et coûteuse: coûteuse parce que la complexité de la cellule est augmentée (nombre de couches); exigeante car une grande précision en terme d'épaisseur et d'uniformité est requise. A titre d'exemple, dans le cas d'un miroir ZnO/ μ c-Si:H/ZnO de 60/24/60 nm (cas du "compromis" cité ci-dessus), une imprécision de 4 nm sur chaque couche fait chuter le gain en courant de moitié (de 0.8 mA/cm² à 0.4 mA/cm²). L'utilisation d'un miroir multicouches peut cependant être envisagée dans les cas où les spécificités requises, en terme de gain en courant dans la cellule frontale par exemple, ne peuvent plus être remplies. Il serait également intéressant de voir dans quelle mesure un miroir multicouche permet des gains en courant supplémentaires (par rapport au miroir ZnO à une couche) dans les cellules dont les interfaces sont texturées.

3.7.3 Problématique des shunts dans la cellule frontale

La question des éventuels shunts dans la cellule frontale devrait encore être étudiée. Les shunts sont des phénomènes indésirables, apparentés à des fuites électriques, vraisemblablement dues à de très légers courts-circuits entre les contacts avant et arrière d'une cellule. Ils peuvent être assimilés à des résistances qui se trouvent électriquement en parallèle avec la cellule. Ce problème se pose régulièrement dans les cellules relativement minces; les cellules simples (pin ou nip) "standard" - dont l'épaisseur est supérieure à 300-400 nm - y sont moins exposées, bien qu'elles y restent sensibles quand on parle de grandes surfaces.

Dans les cellules tandem, la cellule frontale peut être très mince et donc possède une probabilité accrue de présenter des shunts. Cependant, la faible conductivité des couches composant la jonction (en regard des conductivités métalliques des contacts avant ou arrière) restreint l'action de ces shunts à une très petite surface (figure 3.29 a). Lors de l'insertion du miroir ZnO tel que celui utilisé dans ce travail (similaire au ZnO utilisé pour les contacts transparents, donc optimisé en terme de conduction électrique, i.e. trois ordres de grandeur en dessous de la conduction des couches de la jonction), ce champs d'action s'étend et c'est une plus grande partie de la cellule tandem qui voit sa cellule frontale court-circuitée (figure 3.29 b).

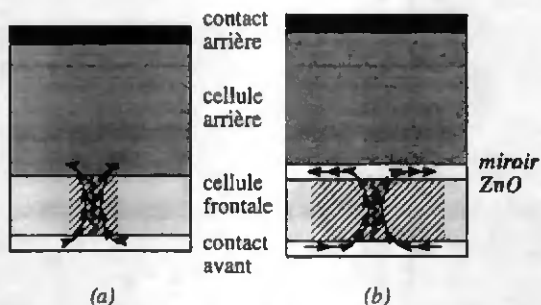


Figure 3.29: Effet d'un shunt dans la cellule frontale dans le cas d'une cellule tandem sans (a) et avec (b) miroir ZnO conducteur entre les cellules frontale et arrière. La plage hachurée représente la surface d'action du shunt.

L'importance de ce phénomène n'a pas été mis en évidence dans le cadre de ce travail, la plupart des résultats étant purement optiques et donc peu sensibles à ce problème. Il faudrait en mesurer l'ampleur. Au cas où il serait majeur, il faudrait travailler sur la conductivité de la couche de ZnO du miroir, qui n'a nullement besoin d'être élevée. Il doit se trouver un compromis dans cette conductivité pour que la résistivité de la cellule tandem reste basse, mais que le rayon d'action des shunts soit faible. Si l'introduction d'une couche trop peu conductrice juste à l'interface entre les deux cellules s'avérait poser problème pour le fonctionnement de la jonction de recombinaison, il pourrait être question de légèrement déplacer ce miroir et de le loger à l'intérieur d'une des couches dopées par exemple, comme il a été fait, pour d'autres raisons, pour les cellules de type pinpin d'ailleurs (§3.5).

Chapitre 4:

Sensibilité spectrale des cellules tandem

4.1 Introduction

Le rendement d'une cellule est généralement donné sous des conditions de test standardisées (STC), notamment en ce qui concerne la distribution spectrale de la lumière incidente [ASTM]. Pour les cellules tandem et triples à deux terminaux, les épaisseurs sont ajustées en fonction de ces conditions standard afin d'obtenir la distribution optimale de courants dans les cellules frontale, év. médiane, et arrière, à savoir proche de l'équilibre mais légèrement limité par la cellule la plus performante. En situation réelle, le spectre d'illumination (distribution spectrale et intensité globale) dépend fortement de la latitude du lieu d'opération et subit de plus des variations journalières et saisonnières. Chaque type de cellules, selon sa sensibilité spectrale (donc le gap du matériau dont elle est faite), est différemment sensible à ces variations. Dans le cas des cellule tandem ou triples, une variation du spectre d'illumination se répercutera différemment sur les courants des différentes cellules la composant, chacune étant sensible à une gamme distincte restreinte de longueurs d'onde. Or, c'est le plus faible des courants des cellules composant la cellule tandem qui détermine le courant global (voir §1). Ce type de cellules sera donc vraisemblablement plus sensible aux variations spectrales [GLA87A]. Dans ce chapitre, nous tentons d'évaluer cette sensibilité aux variations spectrales pour des cellules simples en silicium amorphe et pour des cellules tandem (à deux et trois étages)

de différents types: entièrement a-Si:H (a-Si:H/a-Si:H), micromorphes (a-Si:H/ μ c-Si:H), et avec des alliages au germanium (a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H). Pour comparaison, une cellule cristalline (c-Si) est également prise en considération.

4.1.1 Variations spectrales de l'illumination

Le spectre solaire incident à la surface terrestre est déterminé par le spectre solaire hors atmosphère (proche de l'émission d'un corps noir) et par la couche d'atmosphère qu'il traverse. Il dépend donc de l'altitude du lieu concerné, de sa latitude, de l'heure, du jour, qui déterminent l'angle d'incidence des rayons solaires et ainsi l'épaisseur d'atmosphère qu'ils ont traversé, mais aussi de la couverture nuageuse, de l'humidité, de l'épaisseur de la couche d'ozone etc. qui influencent la composition de cette atmosphère.

La couche d'atmosphère traversée par le rayon solaire est définie comme AMX (figure 4.1), X étant le rapport entre la masse d'air se trouvant sur le chemin observateur-soleil et celle qu'il y aurait si l'observateur se trouvait au niveau de la mer, à pression atmosphérique standard et avec le soleil au zénith (AM0 hors atmosphère, AM1 lorsque le soleil est au zénith). Le spectre défini comme standard par l'"American Society for Testing Materials" (ASTM E 892, [ASTM]) correspond à AM1.5 (c'est à dire à un angle d'incidence de 48.2° à pression standard) "parce qu'il est représentatif des conditions moyennes dans les 48 états contigus des Etats Unis" [ORI93]. C'est celui qui est utilisé pour mesurer le rendement des cellules photovoltaïques (pour des applications terrestres) sous conditions standard.

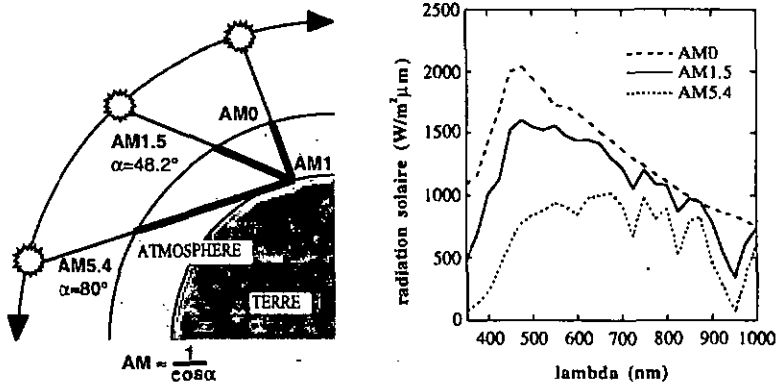


Figure 4.1: Définition de la valeur de AM, et spectres solaires correspondants (ASTM, [BUR90]).

La diffraction de la lumière dans l'atmosphère a pour conséquence une diminution de la puissance de la lumière solaire à la surface terrestre, spécialement dans les courtes longueurs d'onde (diffraction de Rayleigh sur les molécules, proportionnelle à λ^{-4} et diffraction sur les aérosols, proportionnelle à $\lambda^{-3} - \lambda^{-1}$ [FRO79]). De plus, l'absorption moléculaire (par l'ozone, la vapeur d'eau et divers autres gaz) provoque des diminutions de la radiation pour des longueurs d'onde caractéristiques. Les spectres hors atmosphère et à la surface terrestre avec un angle d'incidence de 48° (AM1.5) et 80° (AM5.4) sont présentés dans la figure 4.1.

Au cours de la journée, la variation de l'angle d'incidence produit donc des variations de spectre d'illumination ("plus rouge" au soleil couchant ou levant lorsque la masse d'air traversée est plus importante, "plus bleu" à midi). La figure 4.2 montre un exemple de ces variations, pour un jour clair d'avril, en Floride [NREL].

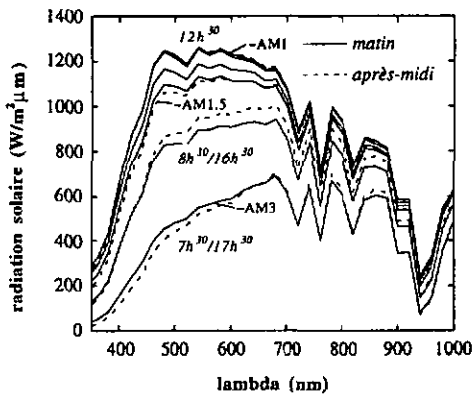


Figure 4.2: Evolution du spectre solaire au cours de la journée, mesurée au Centre d'Énergie Solaire de Floride (FSEC), le 21 avril 1987 [NREL].

Lorsque le temps est nuageux (figure 4.3 sans soleil, [HEN77]), ou que la masse d'air est inférieure à 1.5 (figure 4.2), le spectre de la lumière solaire est alors "plus bleu" que celui de AM1.5.

Pour une évaluation précise des performances de différentes cellules en conditions réelles en Suisse (comme ailleurs), il serait nécessaire d'avoir des données mesurées de spectres solaires toutes les heures de la journée par exemple et sur toute une année, ce dans différents endroits représentatifs: haute montagne, plateau (à cause du brouillard), Jura. Malheureusement, de telles bases de données manquent; seules des données d'intensité globale du rayonnement existent pour l'évaluation des installations solaires (p. ex. Météonorm).

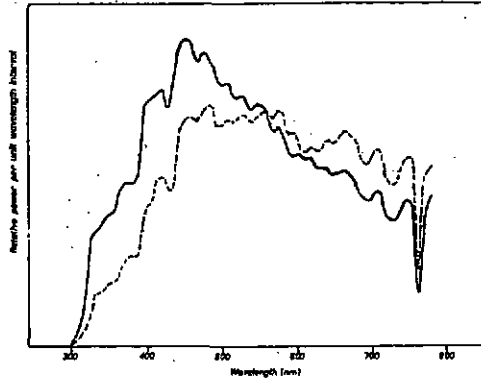


Figure 4.3: Spectres solaires normalisés, avec (ligne traitillée) et sans soleil (ligne pleine) [HEN77].

Pour la comparaison des différentes cellules décrites au §4.1.2, nous allons donc nous limiter à l'évaluation de leurs performances sous trois spectres que l'on veut représentatifs de situations normale d'une part et extrêmes d'autre part: le spectre standard AM1.5, et deux spectres fictifs arbitraires, l'un "plus bleu" (que l'on veut correspondant aux ciels nuageux ou dans une moindre mesure aux masses d'air <1.5) et l'autre "plus rouge" (pour le soleil levant ou couchant), comme définis et présentés dans la figure 4.4.

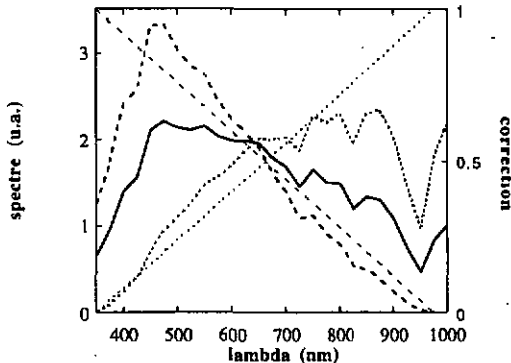


Figure 4.4: Spectres utilisés pour la comparaison des cellules: AM1.5 (ligne pleine), "plus bleu" (ligne traitillée) et "plus rouge" (ligne pointillée). Les droites représentent les corrections apportées à AM1.5 pour obtenir ces deux spectres. Ils sont ensuite normalisés afin d'avoir la même intensité dans la plage 350-1000 nm.

Formellement, ces spectres sont décrits comme suit:

$$\text{"plus bleu"}(\lambda) = \frac{1000-\lambda[\text{nm}]}{650} AM1.5(\lambda) * \frac{\int AM1.5(\lambda)d\lambda}{\int \frac{1000-\lambda[\text{nm}]}{650} AM1.5(\lambda)d\lambda}$$

$$\text{"plus rouge"}(\lambda) = \frac{-350+\lambda[\text{nm}]}{650} AM1.5(\lambda) * \frac{\int AM1.5(\lambda)d\lambda}{\int \frac{-350+\lambda[\text{nm}]}{650} AM1.5(\lambda)d\lambda}$$

4.1.2 Eventail des structures considérées

Nous avons choisi de considérer dans cette étude des cellules, basées sur le silicium, représentatives des diverses tendances: cellules simples c-Si et a-Si:H, cellules tandem a-Si:H/a-Si:H, cellules micromorphes a-Si:H/ μ c-Si:H et cellules triples a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H (d'après [YAN97]). Les réponses spectrales de ces cellules sont présentées dans la figure 4.5. A l'exception de la cellule triple et de la cellule cristalline, toutes ont été déposées et mesurées ici. Les courants qu'elles fournissent sous AM1.5 sont présentés dans la table 4.1. On définit les sensibilités spectrales des cellules individuelles comme la gamme de longueurs d'onde dans laquelle leur réponse spectrale prend des valeurs supérieures à 0.2 (figure 4.5). Les réponses spectrales sont influencées par le gap de la couche, son épaisseur et sa place dans la cellule:

- cellule a-Si:H/a-Si:H: la cellule frontale est peu épaisse, mais bénéficie d'une partie de la lumière réfléchi sur le contact arrière, donc d'une réponse spectrale accrue pour la lumière rouge (600-700 nm). La cellule arrière est similaire à la cellule simple a-Si:H, mais avec une réponse spectrale nulle dans les courtes longueurs d'onde, toute la lumière ayant été absorbée par la cellule frontale. Sous AM1.5, la cellule présente un léger déséquilibre de courants entre la cellule frontale (limitante) et la cellule arrière (+8%), ce afin d'augmenter le FF (voir §1.2.4 a).

- cellule micromorphe: la cellule frontale est relativement épaisse afin d'atteindre un équilibre de courant. Sa sensibilité est donc élevée pour des longueurs d'onde "moyennes" (autour de 600 nm), en comparaison de la cellule frontale de la cellule a-Si:H/a-Si:H. La cellule arrière, en silicium microcristallin, absorbe la lumière de plus faible énergie; sa sensibilité s'étend donc jusqu'à 1000 nm. Comme pour la cellule a-Si:H/a-Si:H, le courant de cellule micromorphe sous AM1.5 est limité par celui de la cellule frontale (+4.5% dans la cellule arrière)

- cellule triple a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H: la cellule frontale est comparable à celle d'une cellule tandem a-Si:H/a-Si:H, mais elle ne bénéficie pas de la lumière réfléchie sur le contact arrière, les cellules lui succédant (en a-SiGe) ayant un grand pouvoir d'absorption de la lumière à laquelle elle aurait pu être sensible. La cellule médiane a une réponse spectrale comparable à une cellule arrière a-Si:H jusqu'à 700 nm, mais le germanium qu'elle contient lui permet d'absorber aussi une partie des photons de plus faible énergie ($\lambda=700-900$ nm). La réponse spectrale de la cellule arrière ne devient significative que pour des photons de basse énergie (plus basse que pour la cellule micromorphe en raison de la cellule médiane contenant du germanium) et s'étend elle aussi jusqu'à 1000 nm, avec une sensibilité plus élevée que la cellule microcristalline. Là encore le courant sous AM1.5 est limité par celui de la cellule frontale (cellule moyenne: +7%, cellule arrière: +13%).

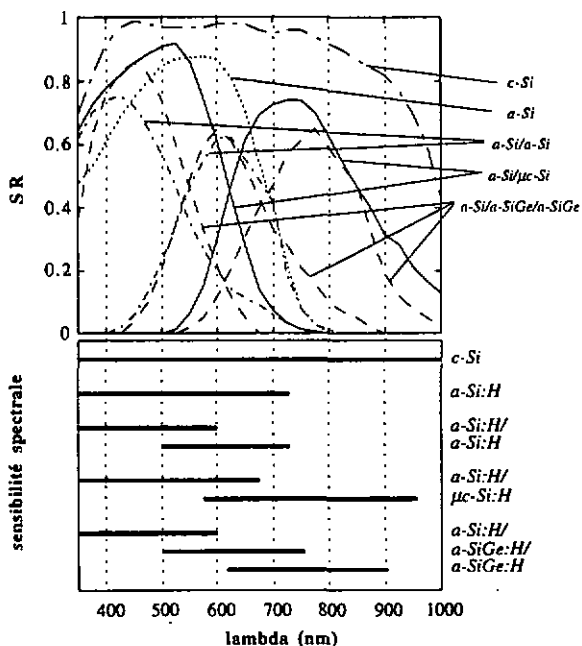


Figure 4.5: En haut: réponses spectrales des différentes cellules utilisées dans cette étude de sensibilité spectrale. Les réponses spectrales de la cellule triple a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H est reprise de [YAN97], les autres ont été mesurés. En bas: plages des sensibilités spectrales de ces cellules (SR>0.2)

Type de cellule	Courant sous AM1.5 (mA/cm ²)
c-Si	33.93
a-Si:H simple	15.91
a-Si:H/a-Si:H	7.61 / 8.22
a-Si:H/ μ c-Si:H	12.87 / 13.46
a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H	8.36 / 8.94 / 9.45

Table 4.1: Courant dans les cellules prises en considération, sous AM1.5. Pour les cellules à jonction multiples, le potentiel de courant de chaque cellule est donné, avec en gras le courant limitant, donc celui de la cellule complète.

4.2 Evaluation de l'effet des variations spectrales sur les performances des cellules

Il s'agit maintenant d'évaluer les performances des cellules des diverses structures (§4.1.2) sous les divers spectres d'illumination (§4.1.1). Pour ce faire, nous allons calculer les courants générés dans les cellules (§4.2.1) et discuter l'effet de cette variation dans les courants sur les FF des cellules (§4.2.2). On pourra alors tirer de ces évaluations une prédiction sur les rendements de ces cellules dans ces conditions extrêmes (§4.2.3), le V_{oc} étant beaucoup moins sensible à une variation spectrale de l'illumination que le sont le I_{sc} et le FF. Nous discuterons ensuite dans quelle mesure ces résultats sur les caractéristiques instantanées peuvent prédire l'influence des variations spectrales sur la puissance fournie par les cellules, sur une base journalière ou même annuelle (§4.3). Pour finir, nous ferons un résumé des résultats de la littérature sur ce sujet (§4.4).

4.2.1 Le courant de court circuit (I_{sc})

Les courants dans chaque composant des cellules simples, tandem et triples sont calculés, pour chaque spectre mentionné, par convolution puis intégration des réponses spectrales avec les spectres d'illumination:

$$I = \frac{e}{hc} \int p(\lambda) SR(\lambda) \lambda d\lambda$$

$p(\lambda)$ étant le spectre d'illumination.

Les courants sont ensuite normalisés par rapport à leur valeur sous AM1.5.

Les résultats des courants normalisés ainsi obtenus sont présentés dans la table 4.2 et dans la figure 4.6. On y voit que, pour les spectres définis dans le §4.1.1, qui sont, rappelons-le, extrêmes, les diverses cellules présentent des performances bien différentes.

Pour la lumière "plus rouge", c'est les cellules simples qui présentent les meilleures performances, et, parmi elles, c'est le c-Si, dont la sensibilité spectrale est la plus étendue, qui réagit le mieux à ce changement de spectre. Parmi les cellules à jonctions multiples, c'est la cellule micromorphe qui souffre le moins, alors que la cellule triple et la cellule tandem amorphe se comportent de façon similaire.

Pour la lumière "plus bleu", c'est la cellule simple a-Si:H qui est favorisée par rapport à la cellule c-Si, ce qui n'est pas surprenant puisque la plage de sensibilité spectrale de la première est essentiellement limitée à la région où le spectre "plus bleu" est supérieur à celui de AM1.5 (voir figure 4.4 et 4.5). En ce qui concerne les cellules tandem et triples, la cellule a-Si:H/a-Si:H, bien que moins bonne que la cellule simple, voit encore son courant nettement augmenté. Le courant des autres cellules (micromorphe et triple) est, comme dans le cas du spectre "plus rouge", passablement plus bas que sous AM1.5.

I_{sc}	+bleu	+rouge
c-Si	0.91	1.10
a-Si:H	1.25	0.72
a-Si/a-Si	1.43 / 1.09 1.18	0.51 / 0.90 0.51
<i>a-Si/a-Si</i>	<i>1.43 / 1.09</i> <i>1.09</i>	<i>0.51 / 0.90</i> <i>0.51</i>
a-Si/ μ c-Si	1.36 / 0.69 0.72	0.60 / 1.37 0.60
<i>a-Si/μc-Si</i>	<i>1.36 / 0.69</i> <i>0.69</i>	<i>0.60 / 1.37</i> <i>0.60</i>
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	1.45 / 1.04 / 0.64 0.73	0.48 / 0.96 / 1.41 0.48
<i>a-Si/a-SiGe/a-SiGe</i>	<i>1.45 / 1.04 / 0.64</i> <i>0.64</i>	<i>0.48 / 0.96 / 1.41</i> <i>0.48</i>

Table 4.2: Courants fournis par les différentes cellules considérées, sous les spectres de la figure 4.4, normalisés par rapport aux courants sous AM1.5. En écriture droite: cellules réelles, possédant les courants reportés dans la table 4.1. En italique: cellules telles qu'elles seraient si elles étaient équilibrées en courant sous AM1.5 (correction mathématique uniquement, les cellules n'existent pas).

Une différence dans la distribution spectrale de la lumière incidente n'a d'influence sur le courant la cellule que dans la mesure où ce changement intervient dans sa plage de

sensibilité spectrale. Dans le cas des cellules simples, la situation est claire: toute augmentation / diminution de l'intensité lumineuse dans "son domaine" se répercute directement sur son courant.

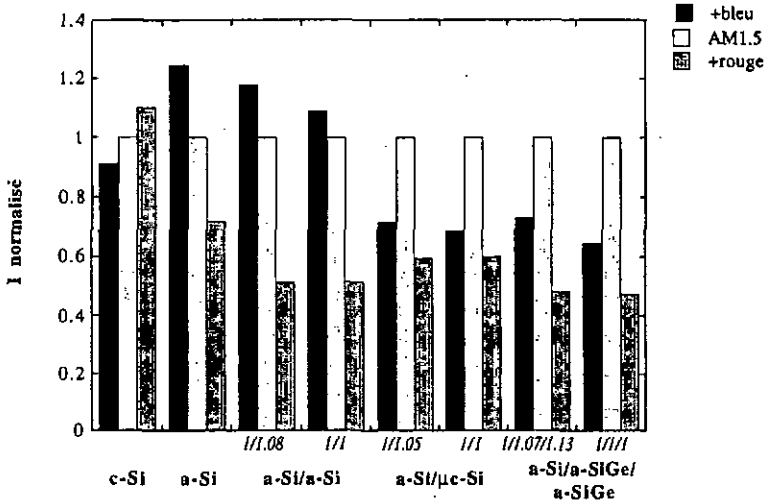


Figure 4.6: Bilan des courants donnés dans le table 4.2. En italique sur l'axe horizontal sont reportés les déséquilibres de courant sous AM1.5.

Pour les cellule tandem ou triples par contre, une augmentation de l'intensité lumineuse ne peut leur être utile que lorsque celle-ci apparaît sur les plage de sensibilité spectrale des deux, resp. trois cellules les composant. Par contre une diminution de l'intensité lumineuse apparaissant dans les plages de sensibilité spectrale d'une cellule ou plus, est forcément ressentie dans le courant de la cellule (comme d'ailleurs dans les cellules simples). Ceci rend les cellules à jonction multiples plus sensibles que les cellules simples aux variations spectrales de l'illumination.

De manière générale, les cellules qui souffrent le plus du spectre "plus bleu" sont celles dont la sensibilité spectrale de la cellule arrière s'étend le plus vers les grandes longueurs d'onde, là où il y a déficit de photons. De même, pour le spectre "plus rouge", c'est les cellules dont la cellule frontale est mince (plage de sensibilité spectrale étroite), qui voient leur courant diminuer le plus. Il n'y a donc pas de cellule à jonctions multiples qui soit *a priori* idéale, vu qu'une cellule à jonction multiple ayant une cellule arrière dont la sensibilité spectrale est peu étendue dans le rouge (sensibilité réduite au spectre "plus bleu") possède forcément une cellule frontale mince (sensibilité accrue au spectre "plus rouge").

4.2.2 Le facteur de remplissage (FF)

Si le FF d'une cellule simple est en soi peu affecté par un changement de la distribution spectrale de la lumière, celui d'une cellule tandem ou triple le sera sensiblement, de façon indirecte, à cause du changement dans l'équilibrage des courants.

Comme on l'a vu au chapitre 1, la détermination précise de la variation du FF de la cellule tandem en fonction du déséquilibre de courant dans les cellules simples la composant requiert de connaître les courbes IV de chaque cellule (frontale, arrière ou médiane), ce qui n'est pas le cas ici. Il est cependant possible de manière simple de se faire une idée des tendances de cette effet en considérant pour chaque cellule le même type très simple de courbe IV, tel que présenté dans la figure 4.7. Les FF et V_{oc} pris en considération dans ce calcul pour les cellules individuelles à l'état dégradé sont présentés dans la table 4.3. Ils sont considérés indépendants du courant photogénéré. Les résultats pour les FF des cellules tandem sont présentés dans la table 4.4: les FF augmentent jusqu'à 20% au delà de leur valeur sous AM1.5 lorsque le déséquilibre de courant est élevé.

	FF	V_{oc} (V)
a-Si/a-Si	0.7 / 0.65	0.9 / 0.85
a-Si/ μ c-Si	0.65 / 0.7	0.85 / 0.55
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	0.7 / 0.6 / 0.6	0.9 / 0.65 / 0.55

Table 4.3: Valeurs considérées pour les FF et de V_{oc} des cellules composant les cellules tandem / triples, à l'état dégradé.

FF	AM1.5	+bleu	+rouge
c-Si	0.8	0.8	0.8
a-Si:H	0.6	0.6	0.6
a-Si/a-Si	0.69	0.71	0.76
a-Si/a-Si	0.67	0.71	0.75
a-Si/ μ c-Si	0.67	0.77	0.74
a-Si/ μ c-Si	0.66	0.77	0.73
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	0.66	0.75	0.78
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	0.64	0.76	0.77

Table 4.4: FF dans les différentes cellules considérées, sous les spectres de la figure 4.4, calculés en considérant les valeurs de FF et de V_{oc} de la table 4.3 pour les cellules individuelles, et des formes de courbes IV comme présentées dans la figure 4.7. En italique: cellules à jonction multiples telles qu'elles seraient si elles étaient équilibrées en courant sous AM1.5.

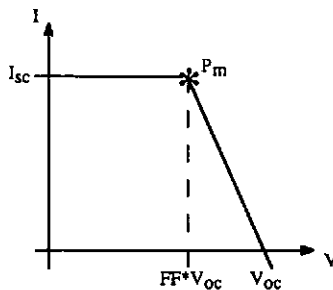


Figure 4.7: Courbes IV simplifiées des cellules composant les cellules tandem ou triples, considérées dans l'évaluation de l'effet du déséquilibre de courant sur le FF de la cellule tandem ou triple.

4.2.3 Le rendement

Rappelons ici que les valeurs de FF sous les spectres "plus bleu" et "plus rouge" ne sont que des estimations de tendances et donc que les valeurs données ci-dessous sont à considérer avec une certaine marge d'erreur.

<i>rendement</i>	+bleu	+rouge
c-Si	0.91	1.10
a-Si:H	1.25	0.72
a-Si/a-Si	1.21	0.57
a-Si/a-Si	1.16	0.58
a-Si/ μ c-Si	0.83	0.66
a-Si/ μ c-Si	0.81	0.66
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	0.83	0.57
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	0.76	0.57

Table 4.5: Variations du rendement (i.e. du facteur $I_{sc} * FF$) des cellules en fonction des différences de distribution spectrale de la lumière, sous les spectres de la figure 4.4. Les rendements sont considérés comme valant 1 sous AM1.5. En italique: cellules à jonction multiples telles qu'elles seroient si elles étaient équilibrées en courant sous AM1.5.

Les variations de I_{sc} (§4.2.1) et de FF (§4.2.2) vont déterminer la variation du rendement des cellules sous les différents spectres (§4.1.1). La dépendance du V_{oc} avec la distribution spectrale peut en effet être considérée négligeable en regard de celles des courants et du FF, et n'est en tous cas pas plus prononcée pour des cellules tandem que pour des cellules simples. La figure 4.8 présente les corrections amenées aux courants à cause de l'effet du déséquilibre des courants sur le FF et par là l'effet du changement de la

distribution spectrale de l'illumination sur le rendement des cellules. On voit qu'en se limitant à l'évaluation du courant on surestimerait l'importance de la distribution spectrale sur le rendement des cellules tandem ou triples, même si les tendances sont conservées. Néanmoins, l'incidence du spectre sur le rendement reste importante: par rapport à la cellule simple a-Si:H, moins 35% pour la cellule micromorphe et la cellule triple sous le spectre "plus bleu", et moins 8%, resp. moins 20% pour la cellule micromorphe, resp. les cellules tandem amorphe et triple, sous le spectre "plus rouge".

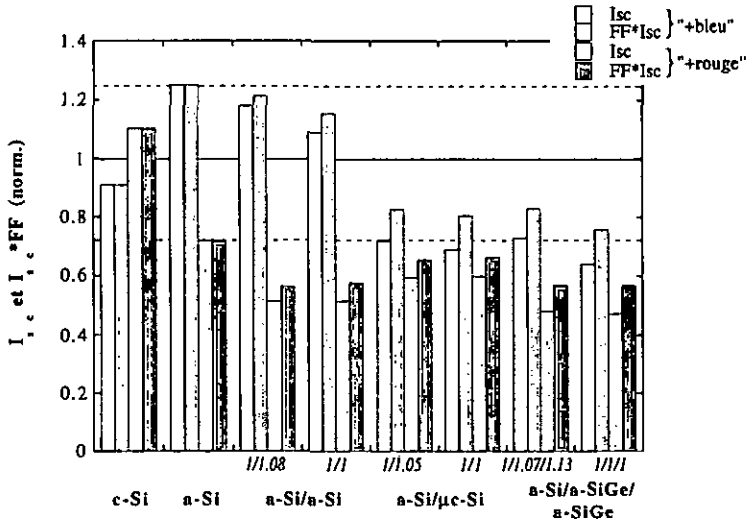


Figure 4.8: Corrections apportées aux données de la figure 4.6 par l'effet du déséquilibre de courants sur les FF des cellules tandem et triples. Pour chaque cellule, I_{sc} et $I_{sc} * FF$ (correspondant au rendement) sont normalisés à 1 sous AM1.5. En italique sur l'axe horizontal sont reportés les déséquilibres de courant sous AM1.5.

On l'a vu, les cellules à jonctions multiples sont toutes défavorisées par rapport à la cellule simple amorphe en ce qui concerne leur sensibilité aux variations spectrales. Il serait cependant hâtif de conclure que les cellules simples sont plus performantes, en valeur absolue. La table 4.6 montre les rendements de ces diverses structures, après dégradation, mesurés sous AM1.5 et calculés sous les autres spectres selon les valeurs présentées dans la table 4.5. L'intensité de l'illumination n'affectant pas le rendement des cellules de bonne qualité jusqu'à 200 W/m^2 (20% de AM1.5) au moins [MIN98], [KLE92], ces rendements sont valables indépendamment de l'illumination. Là encore, l'écart entre les performances de la cellule simple et des cellules à jonctions multiples diminue, et s'inverse pour certains cas (cellules triple et micromorphe pour le spectre "plus rouge"; cellule tandem amorphe pour le spectre "plus bleu"). Il faut prendre note

qu'aucune cellule à jonction multiple n'est plus mauvaise que la cellule simple a-Si:H, en rendement absolu, pour les deux types de spectre extrêmes.

<i>rendement absolu</i>	AM1.5	+bleu	+rouge
c-Si	24.0 [GRE98]	21.8	26.6
a-Si:H	9.3 [GUH98]	11.6	6.7
a-Si/a-Si	10.1 [GUH98]	12.2	5.8
a-Si/ μ c-Si	10.7 [FIS97]	8.88	7.0
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	13.0 [YAN97]	10.8	7.4

Table 4.6.: Rendements stabilisés absolus des cellules simples et à jonctions multiples sous AM1.5 (valeurs les plus élevées publiées à ce jour à notre connaissance), et rendements évalués sous les spectres de la figure 4.4.

4.3 Discussion

Dans le §4.2, on a montré la sensibilité aux variations spectrales des cellules simples ou à jonctions multiples. Pour ce faire, différents spectres ont été pris en compte: le spectre standard AM1.5 et des spectres extrêmes: l'un "plus bleu" représentatif des ciels sans soleil et, dans une moindre mesure, des valeurs de AM supérieures à 1.5; l'autre "plus rouge" représentatif des hautes valeurs de AM, typiquement au lever et au coucher du soleil. Il a été montré que les écarts entre les performances des différentes cellules (en valeur relatives à leur rendement sous AM1.5) sont importants. Il serait nécessaire, pour une évaluation objective, de connaître la probabilité d'apparition ainsi que la puissance lumineuse de chaque type de spectre au cours de l'année. Cependant, de telles données n'existent malheureusement pas à notre connaissance. Nous sommes donc dans l'impossibilité de faire une évaluation précise.

En ce qui concerne l'événement prévisible et inévitable qu'est le début ou la fin de journée, les cellules micromorphes réagissent mieux que leurs consœurs tandem amorphes ou triples. Pour les moments sans soleil ou avec des valeurs de AM supérieures à 1.5, c'est la cellule tandem amorphe qui est la plus performante (en valeurs relatives toujours). On peut donc prédire qu'en conditions réelles, les cellules triples vont voir leur rendement diminuer plus que les cellules tandem, amorphe ou micromorphe.

Pour une journée ensoleillée, dont les spectres au cours de la journée sont présentés dans la figure 4.2, la puissance fournie par chaque type de cellule, normalisée par la puissance

nominale, a été calculée selon les discussions ci-dessus (calcul du courant et des corrections de FF dues au déséquilibre de courants, puis intégration sur la journée). Les résultats sont montés dans la table 4.7. La différence entre les cellules simples amorphe et cristalline est de 6% seulement. Par rapport à la cellule simple, les cellules à jonction multiples sont plus basses de 2% (cellule micromorphe), 3% (cellule triple) et 5% (cellule tandem amorphe). Ces chiffres sont confirmés par ceux mesurés par Glatfelter et Burdick pour diverses cellules à jonction multiples amorphes (avec et sans germanium) ([GLA87A], voir §4.4), tant pour les puissances instantanées que pour la puissance journalière. On voit à nouveau ici que la cellule micromorphe se présente mieux que les cellules tandem et triple amorphes dans une journée ensoleillée.

<i>FSEC 21.4.87</i>	Puissance intégrée sur la journée (normalisée par la puissance nominale) [Wh/W _p]
c-Si	6.84
a-Si:H	6.46
a-Si/a-Si	6.12
a-Si/μc-Si	6.32
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	6.26

Table 4.7: Puissance fournie par chaque type de cellules le 21.4.87 en Floride, calculée selon les spectres de la figure 4.4, puis normalisés par rapport à la puissance nominale.

Pour une journée "sans soleil", nous n'avons pas moyen d'évaluer la puissance intégrée sur la journée, ne disposant pas des spectres nécessaire. On sait néanmoins que, même si la journée reste intégralement sans soleil, le spectre en fin de journée deviendra plus rouge à cause de l'épaisseur d'atmosphère traversée par la lumière avant la pénétration dans la couche nuageuse. Les tendances sur la puissance instantanée de la table 4.5 seront donc elles aussi atténuées sur une base journalière. De plus, la puissance lumineuse lors d'une telle journée est bien plus faible (de l'ordre de 10% en cas de brouillard). En considérant p. ex. un quart des jours sans soleil sur l'année, la puissance fournie sous ces conditions ne sera que de 1/30 env. de la puissance totale fournie sur l'année. Ceci met en évidence le faible poids qu'il faut donner aux variations instantanées dues au spectre "plus bleu". Ce type de fluctuations peut ainsi être estimé à moins de -1% sur une moyenne annuelle pour les différents types de cellules.

4.4 Littérature

Les premières études (théoriques) menées sur le sujet par Fan et Palm [FAN83] et Chambouleyron [CHA84] avaient jeté un pavé dans la mare en prédisant que la variation de la distribution spectrale de l'illumination en conditions réelles produirait, sur le rendement des cellules à jonctions multiples, un effet négatif qui compenserait les avantages que celles-ci apportent par rapport aux cellules simples.

Les études qui suivirent s'accordent pour dire que, sous des conditions extrêmes, typiquement les hautes valeurs de AM (en début et en fin de journée), les différences de performance (que ce soit le courant ou le rendement) entre les cellules simples et les cellules à jonction multiples sont effectivement relativement élevées. Il s'agit notamment d'une étude de Glatfelter et al sur des cellules installées à l'extérieur et mesurées systématiquement, reportant sous AM5 des rendements jusqu'à env. 25% plus bas pour des cellules à jonctions multiples que pour des cellules simples, malgré l'effet positif du déséquilibre du courant sur le FF [GLA87A]. Cette différence, mais sur le courant uniquement, est évaluée à 20% sous AM9 par Gorn et Curran, dans une étude plus théorique basée sur des données optiques expérimentales du silicium et de ses alliages [GOR91].

Cependant, en considérant la puissance ou le courant (normalisés par rapport à leur valeur sous AM1.5) fournis par les cellules de différentes structures intégrée sur une base journalière ou annuelle, la baisse de performance des cellules à jonction multiples par rapport aux cellules simples est faible, typiquement 3-5% [GLA87A], [GOR91], [WIL89], [KLE92], [BER94], [BUR90]. Burdick, qui a mesuré de cellules de différents types sur un simulateur à spectre ajustable, trouve même des performances meilleures, en intégration journalière, pour les cellules tandem a-Si:H/a-Si:H que pour les cellules simples [BUR90].

Les légères différences observées ci-dessus sur la puissance effectivement fournie en une journée par rapport à celle donnée sous AM1.5 pour les cellules simples ou à jonctions multiples sont trouvées ne compenser en aucune mesure les différences de rendement sous conditions standard. En terme de puissance absolue donc, les cellules tandem ou triples surpassent toujours les cellules simples [BUR90], [GOR91].

4.5 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'évaluer, malgré l'absence de données systématiques, la sensibilité des cellules tandem et triples, en comparaison des cellules simples, aux variations spectrales de la lumière solaire de façon momentanée et au cours de l'année. Pour ce faire, nous avons utilisés des spectres imaginaires mais représentatifs de conditions extrêmes. Les cellules évaluées comprennent une cellule tandem entièrement amorphe, une cellule micromorphe et une cellule triple amorphe avec alliages au germanium. Il en ressort les points suivants:

↳ Le courant n'est pas un paramètre suffisant pour l'évaluation de la sensibilité au spectre d'illumination de cellules tandem ou triples. Car si le facteur $V_{oc} \cdot FF$ ne dépend ni du spectre ni de la puissance d'illumination dans les cellules simples, celui-ci doit être corrigé dans les cellules tandem ou triples à cause du déséquilibre de courant dans les cellules qui la composent. Cette correction va toujours dans la direction d'un affaiblissement de l'effet du déséquilibre tel qu'observé sur le courant seulement. Une évaluation se limitant au courant surestimé donc la sensibilité au spectre d'illumination des cellules à jonctions multiples.

↳ De manière instantanée, et ce malgré l'effet du FF, la baisse de performance des cellules tandem ou triples par rapport aux cellules simples peut être importante (jusqu'à -35% pour les spectres et les cellules considérés comparées à une cellule simple amorphe).

↳ Sur une base annuelle cependant, cette baisse de performance sera beaucoup plus faible en raison d'une part du laps de temps restreint durant lequel le spectre est très différent du spectre standard, et d'autre part de la faible puissance d'illumination dans ces conditions (ciel nuageux, début et fin de journée). Pour une journée ensoleillée, les cellules à jonction multiples s'avèrent fournir 2-5% de puissance en moins seulement, par rapport à leur puissance nominale, que les cellules simples a-Si:H. En ce qui concerne le temps nuageux, en considérant qu'un jour sur quatre soit entièrement couvert, cette baisse de puissance par rapport aux cellules simples a-Si:H, peut être estimée ne dépassant pas 1%.

↳ En terme de puissance absolue, cette sensibilité accrue au spectre ne balance pas l'avantage des cellules à jonctions multiples (+9% pour a-Si:H/a-Si:H, +15% pour a-Si:H/ μ c-Si:H, +40% pour a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H par rapport à une cellule simple a-Si:H, sous conditions de test standard). Dans le cas de la cellule tandem

a-Si:H/a-Si:H, il vaudrait cependant la peine de discuter si l'avantage qui persiste en conditions réelles par rapport aux cellules simples (env. 4% selon ce qui ressort de cette étude) mérite la complication à la fabrication.

► De manière générale, la cellule simple cristalline réagit mieux aux changements de spectre que sa consœur amorphe (+5% sur une journée à cause du spectre "plus rouge", < -1% sur l'année à cause du temps nuageux).

Chapitre 5:

Conclusion générale

Nous avons abordé ce travail dans l'idée de résoudre les questions spécifiques aux cellules à jonctions multiples basées sur le silicium amorphe. Il s'agissait de la jonction entre les cellules, de la distribution des courant dans les cellules, et de leur viabilité en conditions réelles d'exposition. Les résultats principaux sont les suivants:

↳ Les problèmes liés à la jonction de recombinaison peuvent être considérés comme résolus. L'astuce consiste à diviser la première couche dopée (la couche n, resp. p pour les cellules de type pinpin, resp. nipnip) en une partie amorphe, pour soutenir le champ électrique dans la cellule, suivie d'une très fine partie microcristalline, pour la recombinaison à la jonction. Le dépôt de cette dernière est rendu possible grâce à un traitement de surface de la couche amorphe qui la précède par un plasma CO_2 . La force de cette solution est sa simplicité: il n'est nullement besoin d'optimisations délicates pour les diverses étapes, que ce soit les dépôts, qui n'exigent que le recours aux conditions de dépôt typiques pour une couche amorphe ou microcristalline, ou le traitement de surface, où seule la présence de l'oxygène semble importante. De cette manière, aucune perte supplémentaire due à la jonction n'apparaît dans le rendement des cellules tandem.

↳ L'insertion d'un miroir sélectif entre les cellules composant la tandem permet une redistribution de la lumière dans le système qui avantage la cellule frontale. Il est ainsi possible de diminuer de façon significative l'épaisseur de cette dernière (de 40% pour le cas étudié de la cellule micromorphe), et ainsi la stabilité de la cellule tandem. Cet effet est

fortement dépendant de la texturation des interfaces, et en particulier du type de rugosité de part et d'autre de la cellule frontale. Avec une rugosité favorable, il est même possible d'améliorer le couplage optique entre l'air et la cellule. L'insertion d'un miroir sélectif dans une cellule tandem permet donc d'alléger les contraintes sur les gaps des deux cellules et par là de profiter plus efficacement de la lumière du soleil.

➡ Les effets des variations spectrales de la lumière solaire en soirée et lorsque le ciel est nuageux affectent relativement peu les cellules tandem ou triples. Même si leur rendement est passablement diminué, par rapport à celui des cellules simples, lorsque le soleil est bas sur l'horizon ou lorsque le ciel est couvert, la faible puissance lumineuse dans ces circonstances ainsi que leur durée limitée fait que, en estimation annuelle, les cellules à jonctions multiples fournissent presque autant de puissance, normalisée par leur puissance nominale, que les cellules simples: les variations dues au début et à la fin de la journée comptent pour 2-5% de perte de puissance, alors que celles dues au temps nuageux sont estimées de l'ordre de 1%. Parmi les cellules à jonction multiples étudiées, c'est la cellule micromorphe qui montre la plus faible sensibilité aux variations spectrales, sur une base annuelle. En terme de puissance absolue, les cellules à jonctions et gaps multiples conservent nettement leur avantage sur les cellules simples; cet avantage, bien que conservé, n'est cependant plus si net dans le cas des cellules tandem a-Si:H/a-Si:H.

La structure tandem dans les cellules photovoltaïques en couches minces à base de silicium amorphe est donc très avantageuse, puisqu'elle permet une augmentation du rendement en conditions standard et réelles, cumulable avec une meilleure utilisation du spectre solaire par l'ajustement du gap des matériaux dans un fourchette élargie grâce au miroir interne, et ceci sans complications technologiques majeures, ni pour la réalisation d'une jonction efficace entre les cellules, ni pour l'insertion du miroir interne.

*... Et le chemin est long du
projet à la chose...*

Molière

Liste des constantes, symboles et abréviations utilisés

Constantes

c	vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s)
e	charge de l'électron ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C = 1 eV)
h	constante de Plank ($6.62 \cdot 10^{-34}$ Js)
m_n	masse de l'électron ($9.1 \cdot 10^{-31}$ kg)
ϵ_0	constante d'influence (8.85 As/Vm)
μ_0	constante d'induction ($4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am)

Symboles

E	champ électrique
E_C	niveau d'énergie de la bande de conduction
E_F	niveau de Fermi
E_g	largeur de la bande interdite ("gap") ($E_C - E_V$)
E_r	niveau d'énergie des états localisés
E_V	niveau d'énergie de la bande de valence
FF	facteur de remplissage ("fill factor") ($I_m V_m / I_{sc} V_{oc}$)
H	champ magnétique
I_m	courant au point de puissance maximale
I_{sc}	courant de court-circuit
k	coefficient d'extinction ($\alpha \lambda / 4\pi$), ou nombre d'onde ($2\pi/\lambda$)
n	indice de réfraction réel (matériaux non absorbants)

N	indice de réfraction complexe (n-ik)
N_A	densité d'accepteur
N_D	densité de donneurs
N_{db}	densité d'états profonds (liaisons pendantes, "dangling bonds")
r	réflexion
R	réflectance
R_p	résistance parallèle ($\partial V/\partial I _{V=0}$)
R_s	résistance série ($\partial V/\partial I _{V=0}$)
t	transmission
T	transmittance
U_0	énergie de Urbach, énergie caractéristique de la queue de bande
V_{bi}	potentiel interne ("built in potential")
V_m	tension au point de puissance maximale
V_{oc}	tension de circuit ouvert
α	coefficient d'absorption
ϕ	phase d'une onde électromagnétique
η	admittance du milieu
λ	longueur d'onde
ω	fréquence d'une onde électromagnétique

Abréviations

AM1.5	spectre solaire standard
AMX	masse d'air (X = épaisseur d'atmosphère traversée en fraction de la couche d'atmosphère)
a-SiC:H ou a-SiC	alliage silicium-carbone amorphe
a-SiGe:H ou a-SiGe	alliage silicium-germanium amorphe
a-Si:H ou a-Si	silicium amorphe
ASTM	"American Society for Testing Materials"
cross-TEM	TEM en section
c-Si	silicium cristallin
gap	largeur de la bande interdite
IV	courbe tension-courant
NREL	"National Renewable Energy Laboratory"
p ⁺	couche p fortement dopée
SEM	microscopie électronique à balayage
SR	réponse spectrale
STC	conditions de mesure standard ("standard testing conditions")

TCO	oxyde transparent conducteur
TEM	microscopie électronique en transmission
VHF	très haute fréquence d'excitation
$\mu\text{c-Si:H}$ ou $\mu\text{c-Si}$	silicium microcristallin, ou fraction cristalline dans le silicium microcristallin
$\mu\text{c-SiC:H}$ ou $\mu\text{c-SiC}$	alliage silicium-carbone microcristallin

Références

- [ARY93] R. R. Arya, L. Yang, M. Bennett, J. Newton, Y. M. Li, B. Fiesemann, L. F. Chen, K. Rajan, G. Wood, C. Poplawski, A. Wilczynski, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1993, p 790
- [ASTM] Standard Tables for Terrestrial Direct Normal Solar Spectral Irradiance for Air Mass 1.5
- [BAN94] A. Banerjee, J. Yang, T. Glatfelter, K. Hoffman, S. Guha, Appl. Phys. Lett. 64 (12), 1994, p 1517
- [BEN88] M. S. Bennett, K. Rajan, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1988, p 67
- [BER94] R. van den Berg, M. Bölingen, F. W. Schulze, Proc. 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1994, p 1206
- [BÖH96] E. Böhmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking, H. Wagner, MRS Symp. Proc., 426, 1996, p 519
- [BUC91] K. Bücher, A. Schönecker, Proc. 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1991, p 107
- [BUR86] J. Burdick, T. Glatfelter, Solar Cells 18, 1986, p 301
- [BUR90] J. Burdick, T. Glatfelter, Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1990, p 1403

- [CAT91] A. Catalano, R. R. Arya, M. Bennett, L. Yang, Y. Li, B. Fieselmann, S. Wiederman, J. Newton, J. Morris, K. Rajan, G. Wood, C. Poplawski, B. Goldstein, *Solar Cells* 30, 1991, p 261
- [CHA84] I. Chambouleyron, *Solar cells*, 12, 1984, p 393
- [DAW92] R. M. Dawson, Y. Li, M. Gunes, S. Nag, R. W. Collins, C. R. Wronski, M. Bennett, Y.-M. Li, 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1992, p 691
- [DEN95] X. Deng, W. Luft, *Annual Technical Progress Report*, 1995
- [FAN83] J. C. C. Fan, B. J. Palm, *Solar Cells*, 10, 1983, p 81
- [FAV95] M. Favre, P. Roca i Cabarrocas, N. Pellaton Vaucher, M. Goerlitzer, C. Hof, N. Wyrsh, A. Shah, *Proc. 13th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1995, p 1662
- [FIN96] F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, M. Luysberg, M. Tzolov, *MRS Symp. Proc.*, 452, 1997, p 725
- [FIS94] D. Fischer, *thèse de doctorat, Université de Neuchâtel*, 1994
- [FIS96] D. Fischer, S. Dubail, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, R. Platz, Ch. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, K.-D. Ufert, *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 1996, p 1053
- [FIS97] D. Fischer, H. Keppner, U. Kroll, P. Torres, J. Meier, R. Platz, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Y. Ziegler, R. Tschärner, Ch. Hof, N. Beck, M. Goetz, P. Pernet, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, J. Vuille, J. Cuperus, A. Shah, *Proc. 14th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1997, p 2347
- [FLÜ92] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, U. Kroll, A. Shah, D. Greim, M. Morris, J. Pohl, P. Hapke, R. Carius, *Proc. 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1992, p 617
- [FLÜ95] R. Flückiger, *thèse de doctorat, Université de Neuchâtel*, ISBN 3-89191-965-4
- [FRO79] C. Frölich, *Vortrag Schweiz. Lichttechnische Gesellschaft*, 1979

- [FUJ92] S. Fujikake, H. Ohta, A. Asano, Y. Ichikawa, H. Sakai, MRS Symp. Proc., 258, 1992, p 875
- [GLA87A] T. Glatfelter, J. Burdick, J. Fournier, L. Boman, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1987, p 194
- [GLA87B] T. Glatfelter, J. Burdick, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1987, p 1187
- [GOT97] M. Götz, Thèse de Doctorat, EPFL Lausanne, 1997
- [GOR91] M. Gom, C. Curran, Proc. 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1991, p 346
- [GRE82] M. A. Green, "Solar cells", Prentice Hall, 1982
- [GRE98] M. A. Green, K. Emery, K. Bücher, D. L. King, S. Igari, Progress in Photovoltaic: Research and Application, 6, 1998, p 35
- [GUH98] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, S. Sugiyama, MRS Symp. Proc., 1998, to be published.
- [HAT87] Y. Hattori, D. Kruangam, K. Katoh, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Tech. Dig. of the 3rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, 1987, p 171
- [HEG95] S. S. Hegedus, F. Kampas, J. Xi, Appl. Phys. Lett. 67 (6), 1995, p 813
- [HEN77] S. T. Henderson, "Daylight and its spectrum", 1977, Adam Hiliger Ltd., Bristol
- [HOU91] J.Y. Hou, J.K. Arch, S.J. Fonash, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1991, p 1260
- [HOU94] J. Hou, J. Xi, F. Kampas, S. Bae, S. Fonash, MRS Symp. Proc., 336, 1996, p 717
- [ILE92] M. Ilegems, "Processus Electroniques et Photoniques dans les semiconducteurs", cours, EPFL, 1992
- [KAN89] M. Kanciwa, K. Nomoto, M. Itoh, Y. Yamamoto, Y. Nakata, T. Inoguchi, Proc. 4th Photovoltaic Science and Engineering Conference, 1989, p 673

- [KLE92] G. Kleiss, K. Bücher, A. Raicu, K. Heidler, Proc. 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1992, p 578
- [KOL93] M. Koltter, C. Beneking, D. Pavlov, T. Eickhoff, P. Hapke, S. Frohnhoff, H. Münder, H. Wagner, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1993, p 1031
- [KUB96] M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking, H. Wagner, Sol. En. Mat. & Sol. Cells 41/42, 1996, p 485
- [KUR94] S. R. Kurtz, K. Emery, J. M. Olson, Proc. 1st World Conference on Potovoltaic Solar Energy Conversion, 1994, p 1733
- [LEB94] F. Leblanc, J. Perrin, J. Schmitt, J. Appl. Phys 75 (2) 1994, p 1074
- [MA93] W. Ma, T. Horiuchi, C. C. Lim, K. Goda, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1993, p 833
- [MAC86] H. A. Macleod, "Thin-film optical filters", Second edition, Adam Hilger Ltd, Bristol, 1986
- [MAD88] A. Madan, M. P. Shaw, "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductor", Academic Press, San Diego, 1988
- [MEI94] J. Meier, S. Dubail, R. Flückiger, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, Proc. 1st World Conference on Potovoltaic Solar Energy Conversion, 1994, p 409
- [MEI 98] J. Meier, H. Keppner, S. Dubail, U. Kroll, P. Torres, P. Pernet, Y. Ziegler, J. A. Anna Selvan, J. Cuperus, D. Fischer, A. Shah, MRS Symp. Proc., 1998 (to be published)
- [MIN98] R. Mindcr, Symp. Photovoltaic National Suisse, 1998
- [NAG97] J.-L. Nagel, projet de semestre, Université de Neuchâtel, 1997
- [NEB96] C. E. Nebel, D. Dahlheimer, S. Schöniger, M. Stutzmann, Phys. Stat. Sol. (b) 194, 1996, p 55
- [NREL] "Spectral Solar Radiation Data Base, vol. 1&2", NREL (<http://redc.nrel.gov/solar/>)
- [ORI93] Oriel Corp., "Solar Simulation", 1993

- [PER96] P. Pernet, M. Goetz, H. Keppner, A. Shah, MRS Symp. Proc., 452, 1996, p 889
- [PLA97A] R. Platz, D. Fischer, S. Dubail, A. Shah, Solar Energy Mat. and Solar Cells 46, 1997, p 157
- [PLA97B] R. Platz, N. Pellaton Vaucher, D. Fischer, J. Meier, A. Shah, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997, p 691
- [PLA97C] R. Platz, J. Meier, D. Fischer, S. Dubail, A. Shah, MRS Symp. Proc. 467, 1997, p 699
- [PLA98] R. Platz, communication privée
- [PRA90] K. Prasad, F. Finger, H. Curtins, A. Shah, J. Baumann, MRS Symp. Proc., 164, 1990, p 27
- [PRA91] K. Prasad, U. Kroll, F. Finger, A. Shah, J.-L. Dorier, A. Howling, J. Baumann, M. Schubert, MRS Symp. Proc., 219, 1991, p 469
- [REC96] B. Rech, thèse de doctorat, Forschungszentrum Jülich, 1996
- [ROC95] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, T. Heitz, B. Drévilion, Appl. Phys. Lett. 66, 1995, p 3609
- [SAK88] Y. Sakai, K. Fukuyama, M. Matsumura, Y. Nakato, H. Tsubomura, J. Appl. Phys. 64 (1), 1988, p 394
- [SAL91] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, "Fundamentals of Photonics", John Wiley & Sons, Inc., 1991
- [SEL98] J. A. Anna Selvan, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1998
- [SHA94] A. Shah, "Matériaux électroniques amorphes", cours, EPFL-IMT, 1994
- [SHE90] D.S. Shen, R.E.I. Schropp, H. Chatham, R.E. Hollingsworth, J. Xi, P.K. Bhat, Proc. 21th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1990, p 1471
- [SHI89] I. Shimizu, J. Non-Cryst. Solids, 114, 1989, p 145
- [STU87] M. Stutzmann, Phys. Rev. B35, 1987, p 735
- [STU89] M. Stutzmann, Phil. Mag. B60, 1989, p 531

- [SZE85] S. M. Sze, "Semiconductor Devices, Physics and Technology", John Wiley & sons, 1985
- [TAO94] G. Tao, thèse de doctorat, Technische Universiteit Delft, 1994, ISBN 90-407-1063-5
- [TAR87] H. Tarui, T. Matsuyama, S. Okamoto, Y. Hishikawa, H. Dohjo, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi, Y. Kuwano, Proc. 3rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, 1987, p 41
- [TAW86] Y. Tawada, J. Takada, N. Fukada, M. Yamaguchi, H. Yamagishi, K. Nishimura, M. Kondo, Y. Hosokawa, K. Tsuge, T. Nakayama, I. Hatano, Appl. Phys. Lett. 48 (9), 1986, p 584
- [THO96] D. Thorp, P. Campbell, S. R. Wenham, Progress in Photovoltaic: Research and Application, 4, 1996, p 205
- [TOR95] P. Torres, R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, U. Kroll, V. Shklover, A. Shah, Proc. 13th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1995, p 1638
- [TSU90] Y. S. Tsuo, Y. Xu, R. S. Crandall, D. Han, C. Qiu, J. I. Pankove, Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1990, p 1416
- [UCH86] Y. Uchida, Proc. 7th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, 1986, p 395
- [VAN98] M. Vanecek, 1998, communication privée
- [VIR90] G. F. Virshup, Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p 1249
- [WAN96] H. N. Wanka, G. Bilger, M. B. Schubert, Appl. Surf. Sci. 93 (4), 1996, p 339
- [WIL89] H. R. Wilson, M. Hennes, Solar Energy 42/3, 1989, p 273
- [WIN97] K. Winz, thèse de doctorat, Forschungszentrum Jülich, 1997
- [YAM89] H. Yamagishi, K. Asaoka, W.A. Nevin, T. Fujihara, H. Nishio, T. Endoh, K. Tsuge, Y. Tawada, Proc. 4th Photovoltaic Science and Engineering Conference, 1989, p 415

- [YAM98] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Tawada, T. Okamoto, A. Nakajima, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1998, to be published.
- [YAN93] L. Yang, L. Chen, S. Wiedeman, A. Catalano, MRS Symp. Proc., 283, 1993, p 463
- [YAN97] J. Yang, A. Banerjee, S. Guha, MRS Symp. Proc., 1997, p 693
- [YOS87] T. Yoshida, K. Maruyama, O. Nabeta, Y. Ichikawa, H. Sakai, Y. Uchida, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1987, p 1095

Remerciements

Voici venu le plus beau moment, celui d'exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont accompagné dans cette aventure, souvent belle, parfois dure.

Merci à mon directeur de thèse le prof. Shah pour m'avoir offert de travailler au sein de ce groupe pendant quelques agréables années et pour m'avoir toujours soutenue et honorée de sa confiance. Je lui suis très reconnaissante aussi pour son humanisme sans lequel il ne m'aurait été possible de concilier dans les meilleures conditions ma vie de femme et de scientifique.

Merci aux experts, MM. Beneking, Nowak et Herzig, pour le temps et l'attention consacrés à la lecture de ces quelques 230'000 caractères.

Merci à Diego, mon conseiller et ami des tous les instants, jamais avare de son temps et de sa patience, toujours partant pour une discussion ou une excursion, et qui a su si bien me transmettre sa fougue pour l'énergie solaire.

Merci à Yvan pour ses précieux conseils (et causeries) et pour m'avoir fait généreusement profiter de son expérience sur les couches minces; à Duduche, avec qui travailler ne peut être qu'un plaisir, grâce à sa disponibilité et sa complicité; à Mitch et Pascal pour le montage et l'entretien du système de dépôt... La liste serait trop longue de tous ceux qui, par leur aide, leurs discussions et leurs conseils, ont rendu ce travail possible. Merci.

C'est toujours avec bonheur que je me suis enrichie de l'expérience des autres, ici et ailleurs. Merci donc à MM. Sakai et Ichikawa de Fuji Electric de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires une année durant, et à l'ASST de m'y avoir envoyée. Merci aussi à Claus, Bernd, Stephan et les autres à Jülich, et à Charles à Delaware et ici, pour leur collaboration, leur amitié et leur hospitalité.

J'ai bien de la chance d'avoir vécu en tandem idéal, sans résistance et bien équilibré, cette portion de vie et toutes ses aventures. Merci Seb. Et désolée mes "loulous" de vous avoir vous aussi enchaînés à tout ça; un merci particulier à ceux qui m'ont permis de vous savoir heureux en mon absence.

Pour terminer, merci à tous, collègues, famille, amis, pour savoir contribuer à mon bonheur et adoucir les quelques détails moins agréables.

Et le sens de tout ça, si ce n'est le soleil?...