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

> UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : N° de série :

> MEMOIRE PRESENTE POUR OBTENTION LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE ECOLE DOCTORALE « ENERGIES RENOUVELABLES »

THEME

ÉTUDE DU SILICIUM POREUX DESTINE AUX CELLULES SOLAIRES

Par:

OUDDAH MOURAD

zinouski@gmail.com

Soutenue le : mai 2009



DEVANT LE JURY :

Présidente :	Mme.	A. CHAKER	Prof	Université de Mentouri Constantine
Rapporteur :	Mr.	A. NOUIR I	Prof	Université d'Ome EL-Bouaghi
Examinateur :	Mr.	M. DJEZZAR	M.C	Université de Mentouri Constantine
Examinateur :	Mr.	M.S. AIDA	Prof	Université de Mentouri Constantine

Je dédie ce travail :

Aux deux personnes qui me sont les plus chers.

Et à tous ceux que j'aime.

REMERCIEMENTS

Tous d'abord, merci pour le grand **DIEU** qui m'a donné le courage et la volonté pour achever ce travail.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à monsieur **A. NOUIRI**, Professeur à l'université d'Ome EL-Bouaghi, pour ses encouragements, et d'avoir mis à ma disposition les outils nécessaires pour l'étude.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à **Mme A. CHAKER**, professeur à l'université de Mentouri, qui m'a fait le privilège de présider ce jury.

Mes vifs remerciement vont aussi à :

- Mr M. DJEZZAR, maître de conférences à l'université de Mentouri.
- Mr M.S. AIDA, professeur à l'université de Mentouri.

Pour avoir accepté de me faire l'honneur de juger de travail et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également :

S. RAHMOUNI, étudiant en magister à l'université de Skikda, pour son aide dans la fabrication du silicium poreux, aussi leur promoteur **Mme ZIGHAD**, maître de conférences à l'université de Skikda, pour ses encouragements.

Mr D. BOUHAFS, directeur de recherche 'équipe de silicium poreux' au centre UDTS d'Alger, pour son aide et pour le temps qu'il m'a consacré pendant les trois jours de ma visite au centre.

Je remercie l'équipe de silicium poreux UDTS, pour son aide:

Mr OUADAH YAHIA, attaché de Recherche UDTS (attaque électrochimique).

Mr A. MESSAOUD, ingénieur principal UDTS (technique de la pointe chaude).

Mr A.W. DAHMANI, ingénieur industriel (simulateur solaire, mesure I-V).

Mr H. MENARI, ingénieur de spécialisation (mesure de la réflectivité).

Mr L. HADADA, ingénieur industriel (MEB).

Mr B. MAHMOUDI, ingénieur de spécialisation (spectroscopie IR).

Mr A. SAIBI, ingénieur industriel (résistivimètre, C-V)

Mme FELLALI OUARDA, attachée de Recherche UDTS (attaque électrochimique).

Toute la promo 2007/2008 de l'école doctorale des énergies renouvelables université Mentouri, WALID, LYES, MOUIZ et les deux KHALED, pour ses encouragements continus.

Je ne peux oublier de remercier très vivement ma famille, particulièrement : **MON PÈRE**, pour le soutien moral.

Je désire à la fin exprimer mes reconnaissances les plus particulières à toute personne m'ayant aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, surtout mon ami intime « NASRO ».

Sommaire :

INTRODUCTION	01
Chapitre I : La Cellule Photovoltaïque En Silicium	04
I.1 Introduction	05
I.2. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire	05
I.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	07
I.3.1. L'interaction photon/semiconducteur	07
I.3.2. Fonctionnement de la cellule photovoltaïque	10
I.3.3. Schéma électrique équivalent	12
I.3.4. Caractéristiques électriques et paramètres de la cellule photovoltaïque	13
I.4. Pertes physiques et technologiques	15
I.4.1. Pertes physiques	16
I.4.2. Pertes technologiques	18
I.5. Rendement quantique et réponse spectrale	19
I.6. Technologies pour la réduction des pertes optiques	20
I.6.1. Constantes optiques et réflectivité	21
I.6.2. Texturisation	25
I.6.3. Couche antireflet (CAR)	26
I.6.4. Réflecteur arrière (BSR : Back Surface Reflector)	28
I.7. Méthode standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium multicristallin	29
I.8. Le coût des cellules photovoltaïques	35
I.9. Conclusion	36
Chapitre II : Le Silicium Poreux	37
II.1. Introduction	38
II.2. Historique du silicium poreux	38
II.3. Méthodes de fabrication du silicium poreux	40
II.3.1. Anodisation électrochimique	40
II.3.2. Paramètres d'anodisation	43
II.3.2.1. Nature du substrat	43
II.3.2.2. Densité de courant	44
II.3.2.3. Composition de l'électrolyte	47
II.3.3. Différents paramètres caractérisent le silicium poreux	48

II.3.3.1. Porosité et épaisseur	48
II.3.3.2. Surface spécifique	49
II.4. Conclusion	50
Chapitre III : Expériences, Simulation et Discussions	51
III.1. Introduction	52
III.2. Mesure de la caractéristique courant - tension	52
III.2.1. Principe et montages de mesures	52
III.3. Fabrication de silicium poreux et mesure de la réflectivité	59
III.3.1. Conditions expérimentales pour produire la couche poreuse de silicium	59
III.3.1.1. Dissolution du silicium poreux	59
III.3.1.2. Les conditions expérimentales	60
III.3.2. Résultats obtenus de silicium poreux	60
III.3.3. La réflectivité des différents échantillons	65
III.3.4. Électropolissage et calcule de porosité de chaque échantillon	66
III.4. La simulation des paramètres d'une texturation connaît	68
III.4.1. Principe de la simulation	68
III.4.2. Simulation de la surface texturée (une seule pyramide par rangé)	69
III.4.3. Simulation de la surface texturée (plusieurs pyramides par rangé)	71
III.4.4. Organigrammes développés pour le calcul numérique de la surface texturé	74
III.4.5. Résultats de la simulation	76
III.5. Inconvénients de la texturation (simulation par PC1D)	78
III.5.1. Logiciel PC1D	78
III.5.2. Paramètres généraux utilisés pour la simulation	78
III.5.3. La simulation (influence de la hauteur h_p et l'angle Φ sur la génération et la	
recombinaison)	79
III.6. Conclusion	80
Conclusion	81
Bibliographie	85
Annexe 1	92
Annexe 2	93
Annexe 3	94
Résumé	97

Notation Lati	nes	
Symbole	Désignation	Unité
AM	Air Mass	
С	vitesse de propagation de la lumière dans le vide	$m. s^{-1}$
D	coefficient de diffusion du matériau	$m^2.s^{-1}$
Ε	énergie du photon,	eV
EQE	rendement quantique externe	%
FF	facteur de forme de la cellule	%
G	taux de génération optique	$m^{-3}. s^{-1}$
h	constante de Planck	eV
h_p	épaisseur de la couche poreuse	μm
I_0	courant de saturation en inverse de la diode	Α
I_{cc}	courant de court circuit de la diode	Α
I_D	intensité reçue à la surface en	$W. m^{-2}$
Im	courant maximum	A
Iobs,	courant d'obscurité	A
I_{ph}	photocourant	A
IQE	rendement quantique interne	%
Κ	constante de Boltzmann	J. K^{-1}
k	coefficient d'extinction	%
L_D	longueur de diffusion	m
Ν	indice optique complexe	sans
n	facteur d'idéalité de la diode	sans
n	indice de réfraction	%
P _{inc}	puissance incidente	$W.m^{-2}$
q	charge élémentaire	C
R	coefficient de réflexion	%
R_p	résistance parallèle	Ω
R_s	résistance série	Ω
S	surface de la cellule	m^2
SR	réponse spectrale	sans
S_p	Surface spécifique	m^2/m^3
Т	température	K
Т	coefficient de transmission	%
V	tension aux bornes de la jonction	Volt
v	vitesse dans le milieu étudié	$m . s^{-2}$
Vm	tension maximum	A
V_{oc}	tension de circuit ouvert	Volt

Caractères Grecs

Symbole	Désignation	Unité
α	coefficient d'absorption	cm^{-1}
З	constante diélectrique complexe	sans
ε1	constante diélectrique complexe réelle	sans
ε2	constante diélectrique complexe imaginaire	sans
η	rendement	%
Φ	flux lumineux incident	$W.m^{-2}$
θ	angle d'inclinaison	degré
λ	longueur d'onde	μm
τ	durée de vie des porteurs minoritaires	S

Introduction

INTRODUCTION

En raison du développement de l'industrie, du transport et des moyens de communication, une croissance de la consommation mondiale d'électricité a été observée pendant les dernières décennies. Cependant, la plupart de l'énergie électrique est produite par combustion de ressources non renouvelables (carbone, pétrole, gaz, nucléaire) dont le délai d'épuisement est estimé à quelques décennies. De plus, ce type de production d'énergie est très polluant. Le développement des sources d'énergies renouvelables et non polluantes est donc d'actualité.

Parmi les sources d'énergies renouvelables, on compte le vent, les flux marins et océaniques, la géothermie, le solaire (cellules photovoltaïques), etc.... Ce dernier est une source d'énergie très puissante. En effet, la puissance du rayonnement solaire au niveau du sol est d'environ 950 Watt/m² ^[1]. La quantité totale d'énergie solaire reçue au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz et d'uranium. Mais dans la plupart des cas, une conversion (transformation) de l'énergie du rayonnement solaire en électricité est nécessaire.

L'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité, au moyen de cellules photovoltaïques. La production d'électricité photovoltaïque connaît une croissance importante depuis les années 1990-95, pour dépasser les 2500 MWc^[1] en 2006 (figure 1).



Figure 1 : Evolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques (en MWc)^[1].

Les projections les plus courantes prévoient un marché annuel est de l'ordre de 3 GWc pour l'année 2010, et entre 9 et 21 GWc pour 2020. Pour faire face à cette croissance, la recherche dans le domaine s'oriente sur deux axes essentiels, qui peuvent sembler opposés : augmenter le rendement des cellules, tout en diminuant les coûts de production.

Le matériau le plus commercialisé dans l'industrie photovoltaïque est le silicium cristallin (abondant, facile à processeur, non toxique). Cependant, dans le coût du module, le prix du matériau intervient pour environ 50% et de nombreuses études visent donc à réduire les coûts relatifs à la préparation des substrats^[2].

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur la conception, la réalisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

 ✓ dans le premier chapitre, nous décrivons la structure et le fonctionnement des cellules photovoltaïques industrielles et les pertes physiques et technologiques qui limitent le rendement des cellules photovoltaïques.

 ✓ dans le second chapitre nous utilisons le matériau silicium poreux pour améliorer les pertes optiques on joue sur les paramètres d'attaque chimique pour l'obtention d'une texturisation souhaitable.

✓ de rendements élevés pour les cellules photovoltaïques à contacts arrière interdigités ;

 ✓ le troisième chapitre concerne des méthodes et dispositifs de caractérisation des composants photovoltaïques (pratique), des expériences pour obtenir le silicium poreux (amélioration de la réflectivité), simulation de tel texturisation et pour obtenir la corrélation (texture, rendement), interprétation des résultats obtenues.

Chapitre I : La Cellule Photovoltaïque En Silicium

I.1. Introduction :

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur la source d'énergie que représentent le soleil, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques principales, les pertes physiques et technologiques limitent le rendement des cellules photovoltaïques. On se base sur les pertes optiques.

I.2. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire :

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée (le soleil). La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800*K*. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de 0,5 μ m pour une puissance d'environ 60 *MW/m*², soit un total de 9,5.10²⁵ *W*^[3]. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclairement moyen dans l'année de 1,36 *kW/m*² hors atmosphère.

Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM), elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \tag{1.1}$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta=0^{\circ}$, AM=1 : la notation utilisée est AM1. AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules pour applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est AM1.5G, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à AM1.5D qui ne tient compte que des directes. AM1.5G donne une irradiance de 970 *W/m*², mais a été arrondi à 1 *kW/m*².

L'intensité I_D reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule

empirique suivante ^[3]: $I_D = 1,353.(0,7^{AM})^{0,678}$ (1.2) Avec I_D en kW/m^2 , pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents. Les spectres AM0 et AM1.5 sont représentés sur la figure *I.1*.



Figure *I.1* : Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5^[3]. Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence.

Il apparaît que la partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la terre concerne le domaine du visible et du proche infrarouge.

Les irradiances définies par le nombre AM ne tiennent toutefois pas compte de la variété des conditions climatiques, et de l'altitude du lieu. La terre présente ainsi de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire :

Les pays du Maghreb ont un potentiel solaire élevé. Les taux d'irradiation solaire effectués par satellites par l'Agence Spatiale Allemande (DLR), montrent des niveaux d'ensoleillement exceptionnels de l'ordre de 1200 kWh/m²/an dans le Nord du Grand Sahara. Par contre, les meilleurs taux d'irradiation solaire en Europe sont de l'ordre de 800 kWh/m²/an limités à la partie sud de l'Europe ^[4].

Suite à une évaluation par satellites, l'Agence Spatiale Allemande (ASA) a conclu, que l'Algérie représente le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen, soit: 169.000 TWh/an pour le solaire thermique, 13,9 TWh/an pour le solaire photovoltaïque et 35 TWh/an pour l'éolien ^[5]. La répartition du potentiel solaire par région climatique au niveau du territoire algérien est présentée dans le Tableau *I.1*, selon l'ensoleillement reçu annuellement ^[6, 7].

Régions	Littoral	Hauts Plateaux	Sahara
Superficie (%)	4	10	86
Ensoleillement (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue $(kWh/m^2/an)$	1700	1900	2650

Tableau 1: Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région climatique

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

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par E. Becquerel en 1839, il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912, mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque en silicium d'un rendement de 4,5% ^[8]. Nous présentons ici les mécanismes de la génération de porteurs électroniques au sein d'un semiconducteur sous l'impact de photons.

I.3.1. L'interaction photon/semiconducteur :

L'écart entre la bande de valence et de conduction, ou *gap*, représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs. La figure *1.2* présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k, il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (cf. figure *1.2.(a)*). Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs binaires, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable

absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (cf. figure I.2.(b)). Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 *eV* à 300 *K* (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 *nm*), mais celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).



Figure *I.2* : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect ^[3].

L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La figure *I.3* nous donne celui du silicium. Nous constatons que pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 *nm*, la majorité des photons incidents est absorbée dans les 100 premiers Å du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment, ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'ondes plus grandes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de transition. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.



Figure *I.3* : Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde ^[9].

L'interaction photon/électron au sein du semiconducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. Notons que nous nous situons dans un régime de faible injection, c'est à dire que la densité de porteurs photogénérés est faible devant celle des porteurs majoritaires au sein du matériau. Ainsi cet excès de porteurs est plus sensible dans le cas des porteurs minoritaires (trous dans la région dopée n et électrons dans celle dopée p). La cellule photovoltaïque se comportant comme un générateur, il s'agit à présent de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu'ils ne se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur.

L'absorption est caractérisée par le taux de génération optique, noté G : il s'agit taux de création de paires électron-trou (en $cm^{-3}.s^{-1}$). Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type p et trous dans un matériau de type n) sont métastables et n'existeront, en moyenne, que pour un temps égal à la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Cette grandeur définit la durée de vie moyenne avant que les porteurs ne se recombinent et est liée à la longueur de diffusion L_D et au coefficient de diffusion D du matériau par la relation :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \qquad (I.3)$$

I.3.2. Fonctionnement de la cellule photovoltaïque :

Une cellule PV est formée d'une jonction p-n qui permet de séparer spatialement l'électron et le trou photogénérés grâce à la variation du potentiel électrochimique au sein de la structure. Une paire électron-trou photogénérée dans la zone de charge d'espace (ZCE) est immédiatement dissociée par le champ électrique : les trous sont accélérés vers la zone p et les électrons vers la zone N, (voir Figure *I.4*). On a un photocourant de génération.

Dans les zones n ou p, les porteurs minoritaires photogénérés diffusent et ceux qui atteignent la ZCE (dépendant de la longueur de diffusion L_D de ces porteurs) sont propulsés vers la région dans laquelle ils deviennent majoritaires, où ils peuvent être collectés par les contacts ohmiques. On a un photocourant de diffusion. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé courant d'obscurité I_{obs} , qui résulte de la polarisation du composant. Le courant résultant I est :

$$I = I_{obs} - I_{ph} \tag{I.4}$$

Avec :

$$I_{obs} = I_0 \left(exp\left(\frac{q.V}{nkT}\right) - \mathbf{1} \right)$$
 (1.5)

Où : q : charge élémentaire ($q = 1.6.10^{-19} C$)

K : constante de Boltzmann ($k = 1.38.10^{-23} J.K^{-1}$)

T: température (K°)

V: tension aux bornes de la jonction (Volt)

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



Figure *I.4* : Structure (a) et diagramme de bande (b) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.

La longueur de diffusion des électrons photogénérés est plus grande que celle des trous.

La base présente une épaisseur relativement grande ($\approx 250-300 \ \mu m$) et elle est donc le plus souvent de type p : elle va fournir le plus de porteurs. Afin de limiter les recombinaisons avec les porteurs majoritaires, elle est faiblement dopée (environ 10^{16} cm^{-3}). L'émetteur, de type n, est de faible épaisseur ($\approx 0.2 \ \mu m$) et fortement dopé (environ $10^{20} \ cm^{-3}$) afin d'obtenir un champ électrique suffisant dans la ZCE ($\approx 0.3 \ \mu m$). L'épaisseur de la cellule doit être choisie de manière à ce qu'un maximum de photons soient absorbés par le silicium, tout en tenant compte des contraintes de découpe du matériau.

Même si nous ne l'aborderons pas dans ce travail, il est intéressant de noter que les cellules photovoltaïques en silicium de type n suscitent actuellement un intérêt important et que de nombreuses recherches sont menées sur ce matériau jusqu'ici sous-estimé ^[10].

I.3.3. Schéma électrique équivalent :

L'équation *I.4*, correspond à un cas idéal du fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

Pour tenir compte des limitations de la cellule et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série et une résistance parallèle. Ce modèle est représenté par le schéma électrique suivant (Figure *I.5*) :



Figure I.5 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

L'équation du courant devient :

$$I = I_{1} + I_{2} + \frac{V - IR_{s}}{R_{p}} - I_{ph}$$

$$I = I_{01} \left(exp\left(\frac{q(V - IR_{s})}{n_{1}kT}\right) - 1 \right) + I_{02} \left(exp\left(\frac{q(V - IR_{s})}{n_{2}kT}\right) - 1 \right) + \frac{V - IR_{s}}{R_{p}} - I_{ph}$$
(1.6)

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La source de courant modélise le courant photogénéré I_{ph} . La première diode (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur. I_{01} est le courant de saturation de ce phénomène. I_2 est le courant de génération/recombinaison ou d'effet tunnel dans la zone de charge d'espace, avec I_{02} le courant de saturation et n_2 le facteur d'idéalité de la seconde diode ($n_2 \approx 2$).

Afin de modéliser les courants de fuite existant dans la structure, la résistance parallèle R_p est ajoutée. Ces courants de fuite peuvent avoir lieu par exemple sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur. La résistance parallèle doit être la plus élevée possible.

La résistance série R_s modélise les pertes résistives dans la structure (base et émetteur), les résistances de contact aux interfaces métal/semiconducteur et celles du métal à proprement parler. Afin de limiter son influence sur le courant de la cellule, R_s doit être minimisée en optimisant les contacts métal/semiconducteur et en diminuant la résistivité du matériau. Un compromis est à trouver entre cette dernière et la recombinaison des porteurs : un dopage trop élevé entraîne des recombinaisons trop importantes. Les valeurs de résistivité retenues sont comprises en général entre 0.5 et 5 Ω .cm pour le substrat initial.

I.3.4. Caractéristiques électriques et paramètres de la cellule photovoltaïque :

Afin d'obtenir un générateur électrique autonome, il faut donc, selon l'équation *I.6*, que la diode soit polarisée en direct. L'effet photovoltaïque est à la fois une création d'un photocourant et d'une tension qui auto-polarise la diode en direct : on a génération d'une puissance électrique.

En effet, en circuit ouvert, la photogénération de porteurs entraîne une augmentation du nombre d'électrons du côté n de la jonction et de trous du côté p. La séparation de ces charges induit un champ électrique opposé à celui déjà existant à la jonction. Un nouvel équilibre est obtenu pour lequel une tension existe entre les terminaux du circuit extérieur. C'est la tension de circuit ouvert V_{oc} , pour laquelle le courant photogénéré et le courant d'obscurité se compensent exactement (I = 0). C'est la tension maximale délivrable par la cellule solaire, permettant d'évaluer le nombre de recombinaisons dans la structure (plus V_{oc} est faible, plus il y a de recombinaisons.

Un autre paramètre important de la cellule est le courant de court-circuit I_{cc} . C'est le courant maximum que l'on peut extraire de la structure et correspond idéalement au courant photogénéré.

Ce courant dépend fortement du taux de génération optique G et de la longueur de diffusion L_D des porteurs (et donc des recombinaisons).

La caractéristique I(V) d'une cellule solaire est la superposition de celle de la diode sous obscurité et du courant photogénéré (voir Figure *I.6.a*). L'éclairement de la structure a pour effet de déplacer la courbe I(V) de la diode vers les courants inverses. Puisque la photodiode est considérée comme un générateur, la convention est d'inverser l'axe des courants, comme illustré par la Figure *I.6.b*. Notons que la cellule photovoltaïque n'impose ni le courant ni la tension de fonctionnement, seule la courbe I(V) est fixée. C'est la valeur de l'impédance de la charge aux bornes de la cellule qui va imposer le point de fonctionnement. Il est donc essentiel de choisir une charge telle que la puissance délivrée soit maximale.



Figure I.6: (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe I(V).

Le maximum de puissance disponible est défini par la tension V_m et le courant I_m . La qualité électrique de la cellule est déterminée par le facteur de forme *FF*, donné par l'équation suivante :

Le point de fonctionnement de la cellule sur la courbe I(V) est déterminé par l'impédance de la charge, qui, mal adaptée, n'utilisera pas toute la puissance disponible. Il est donc important de pouvoir travailler avec les valeurs V_m et I_m afin d'utiliser la puissance maximale. Le rendement η est un autre paramètre important pour comparer les performances des photopiles. Il est défini par le rapport de la puissance fournie sur la puissance incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{FF. V_{oc} I_{cc}}{P_{in}}$$
(1.8)

Pour comparer de manière objective le rendement des cellules solaires, la puissance incidente doit être prise comme identique, par convention sous AM1.5 et à $25^{\circ}C$.

Enfin, afin de comparer la production photovoltaïque avec les autres sources d'énergie, la littérature utilise souvent l'unité Watt crête (W_c ou W_p en anglais pour peak Watt). Elle correspond à la puissance nominale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque dans des conditions d'ensoleillement standard (AM1.5).

I.4. Pertes physiques et technologiques :

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en prenant en compte les facteurs de pertes ^[10]:

$$\eta = \frac{\int_{0}^{\lambda_{g}} P(\lambda) d\lambda}{\int_{0}^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \times \frac{E_{g} \int_{0}^{\lambda_{g}} N(\lambda) d\lambda}{\int_{0}^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \times \frac{qV_{oc}}{E_{g}} \times FF \times (1 - R) \times \frac{S - S_{métal}}{S} \times \eta_{\alpha} \times \eta_{col} (l.9)$$
Facteurs : ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾

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

I.4.1. Pertes physiques :

(1) Pertes par les photons de grande longueur d'onde :

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semiconducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paire électron/trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium ^[12]). Sous un éclairement de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium ^[13].

(2) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons :

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation – Figure *I.7*). Sous un éclairement de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium ^[13].

(3) Facteur de tension :

C'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{oc}) par la tension de gap E_g/q . La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction. Les meilleures valeurs obtenues de V_{oc} sont de l'ordre de 700 mV, pour les cellules à haut rendement.

(4) Facteur de forme FF :

L'équation courant-tension est régie par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle $\left(e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)}\right)$. La courbe I(V) ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.89^[11]. Ce terme dépend également fortement des paramètres technologiques modélisés par

les résistances série et parallèle.

Le rendement est donc limité par ces différents facteurs à une valeur théorique maximale.

D'après les travaux de Schokley et Quiesser ^[14], une limite d'environ 30% peut être démontrée, valeur qui a été affinée depuis à 29% ^[15]. De nouveaux concepts, dits de 3^{ème} génération ^[16], permettraient cependant de contourner cette limite théorique en exploitant notamment les photons de hautes et basses énergies (facteurs (1) et (2)). Comme illustré par la Figure *I.7*, ces deux phénomènes entraînent une chute du rendement maximal à 44% et de nombreuses recherches sont menées afin de développer des systèmes offrant une meilleure conversion énergétique. Nous n'aborderons dans ce chapitre que les cellules photovoltaïques de 1^{ère} génération (cellules en silicium massif).



Figure *I.7* : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. (1) Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. (2) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons ^[13]. L'insert illustre le phénomène de thermalisation ^[17].

Ces deux facteurs physiques (facteurs (1) et (2)) étant considérés comme invariables, les facteurs technologiques tels que la réflectivité et le rendement de collecte prennent alors une part importante dans l'objectif d'améliorer le rendement de la cellule solaire.

I.4.2 Pertes technologiques :

(5) Réflectivité :

Une partie de l'énergie incidente est réfléchie par la surface (non métallique) de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre de traitements de surface adéquats et de couche antireflet.

(6) Taux d'ombrage :

Les contacts métalliques (de surface $S_{métal}$) présents sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent une partie de la surface *S* de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liée à la largeur de la métallisation.

(7) Rendement d'absorption :

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines.

(8) Rendement de collecte :

C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Ces recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements, abordés plus loin dans ce rapport.

Ces différents facteurs peuvent être optimisés à l'aide de procédés technologiques

utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques et détaillés dans les parties suivantes de ce chapitre.

I.5. Rendement quantique et réponse spectrale :

Le facteur de forme et le rendement renseignent sur les performances globales de la structure. Pour détailler ces caractéristiques en fonction de la longueur d'onde utilisée, le rendement quantique est introduit.

Le rendement quantique externe est le rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre de photons incidents d'une énergie donnée. Si chaque photon d'une longueur d'onde précise génère un porteur de charge effectivement collecté, le rendement quantique vaut l'unité. Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient d'absorption du silicium varie avec la longueur d'onde du rayonnement. Les photons de faible longueur d'onde sont absorbés près de la surface (vers la zone d'émetteur) alors que ceux de forte longueur d'onde sont plus en profondeur du dispositif (au niveau de la base). On peut donc accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, ce paramètre est diminué par plusieurs facteurs : les phénomènes de recombinaison en surface et en volume y jouent une part importante. La réflexion sur la face avant et la faible longueur de diffusion des porteurs ont pour conséquence de diminuer le rendement quantique sur toute la gamme de longueurs d'onde (Figure *1.8*).

Le paramètre présenté ici tient compte des pertes optiques comme la réflexion ou la transmission à travers la cellule : c'est le rendement quantique externe (EQE pour external quantum efficiency). Il peut être corrigé des pertes optiques pour donner le rendement quantique interne (IQE) qui tient compte des caractéristiques propres de la cellule (longueur de diffusion, recombinaisons en surface et en volume) :

$$IQE = \frac{EQE}{(1-R)}$$
 (1.8)

- 19 -



Figure I.8: Rendement quantique externe d'une cellule photovoltaïque ^[3].

La réponse spectrale (*SR* pour spectral response) est, de manière analogue, le rapport de l'intensité $I(\lambda)$ générée par la cellule sur la puissance incidente $P_{inc}(\lambda)$, pour chaque longueur d'onde:

$$SR = \frac{I(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} = \frac{I(\lambda)}{\Phi(\lambda).S}$$
(1.10)

où $\Phi(\lambda)$ est le flux lumineux incident $(W.m^{-2})$ et *S* est la surface de la cellule (m^2) . C'est en général cette grandeur qui est mesurée et qui permet de calculer le rendement quantique, en prenant en compte l'énergie des photons :

$$SR = \frac{q\lambda}{hc} EQE \qquad (1.11)$$

I.6. Technologies pour la réduction des pertes optiques :

Les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, alors qu'ils auraient pu générer des paires électron/trou. Elles affectent ainsi fortement le courant de court-circuit I_{cc} . Mise à part la minimisation du recouvrement de la surface avant par les contacts

métalliques, qui doit être un compromis avec l'obtention d'une bonne résistance série, la réflectivité de la face avant peut être réduite grâce à la texturisation et à l'utilisation d'une couche antireflet (CAR). Enfin, le chemin optique dans la cellule peut être allongé par la combinaison de la texturisation et de l'utilisation d'un réflecteur sur la face arrière, augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons. Avant de présenter ces techniques, nous ferons un rappel sur les notions de constantes optiques et de réflectivité.

I.6.1. Constantes optiques et réflectivité ^{«1»}:

Les propriétés optiques de tout milieu peuvent être décrites par l'indice optique complexe N :

$$N = n + ik \tag{I-12}$$

La partie réelle *n* est l'indice de réfraction, c'est-à-dire le rapport entre la vitesse *c* de propagation de la lumière dans le vide et la vitesse *v* dans le milieu étudié (n = c/v). La partie imaginaire *k* est le coefficient d'extinction et traduit l'absorption du rayonnement par le matériau (Figure *I.9* pour le cas du silicium). Il est lié au coefficient d'absorption α , pour chaque longueur d'onde λ , par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$
 (1.13)

« 1 » Les notions relatives aux propriétés optiques des solides sont largement développées dans la référence ^[18].



Figure I.9: Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k du silicium ^[3].

De manière analogue, les propriétés optiques peuvent également être décrites par la constante diélectrique complexe ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$
 (1.14)

Avec :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon = N^2 \\ \varepsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 = 2nk \end{vmatrix}$$
 (1.15)

Les constantes optiques d'un milieu sont donc *n*, *k*, ε_1 , ε_2 et α . Ces valeurs dépendent de l'énergie du photon, $E = hv = hc/\lambda$, et les relations N(E), $\varepsilon(E)$ et $\alpha(E)$ sont appelées fonctions de dispersion optiques.

Ces constantes permettent de décrire la propagation d'une onde électromagnétique, et notamment à l'interface entre deux matériaux. A partir des équations de Maxwell, les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique d'une onde électromagnétique permettent de démontrer qu'il n'y a pas de changement de longueur d'onde à la réflexion sur un dioptre et que les rayons réfléchis et transmis sont dans le plan d'incidence. La déviation de l'onde entre un milieu d'indice optique N_1 et un milieu d'indice N_2 est calculée selon la loi de Snell-Descartes (Figure *I.10*) :

$$N_1 \sin\theta_1 = N_2 \sin\theta_2 \qquad (I.16)$$

où θ_1 est l'angle d'incidence (et de réflexion)

 θ_2 est l'angle de réfraction



Figure I.10: Illustration des phénomènes de réflexion et de réfraction à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 .

Cette équation caractérise le chemin optique de l'onde transmise dans le deuxième milieu, pour laquelle on définit le coefficient de transmission T : c'est le rapport entre les intensités transmise et incidente, qui est donc compris entre 0 et 1. De manière analogue, la part de l'onde réfléchie est définie par le coefficient de réflexion R. On a donc à l'interface :

R + T = 1 (1.17)

Le coefficient de réflexion R présente deux composantes : une dans le plan de polarisation parallèle au rayonnement incident $(R_{II}$, aussi dénotée R_P) et l'autre dans le plan perpendiculaire $(R_{\perp} \text{ ou } R_s)$. Elles sont définies par :

$$R = \frac{R_{\perp} + R_{\prime\prime}}{2}$$
 (1.18)

Et

$$R_{II} = |r_{II}|^2, R_{\perp} = |r_{\perp}|^2$$
 (1.19)

Où : r_{II} et r_{\perp} sont les amplitudes des coefficients de réflexion dans chacune des deux directions.

Celles-ci sont déterminées par les équations de Fresnel :

$$\begin{cases} r_{\prime\prime} = \frac{N_2 cos\theta_1 - N_1 cos\theta_2}{N_2 cos\theta_1 + N_1 cos\theta_2} \\ r_{\perp} = \frac{N_1 cos\theta_1 - N_2 cos\theta_2}{N_1 cos\theta_1 + N_2 cos\theta_2} \end{cases}$$
(1.20)

Si nous considérons une interface air-silicium ^{« 1 »} ($N_1 = 1$ et $N_2 = n_{Si} + ik_{Si}$) en incidence proche de la normale ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 0$), ces équations deviennent donc:

$$R = R_{II} = R_{\perp} = \left| \frac{N_2 - N_1}{N_2 + N_1} \right|^2 = \frac{(n_{Si} - \mathbf{1})^2 + k_{Si}^2}{(n_{Si} + \mathbf{1})^2 + k_{Si}^2} \quad (I.21)$$

Dans le cas du silicium, le coefficient d'extinction k_{Si} devient négligeable pour des longueurs d'onde supérieures à 400 *nm* (Figure *I.9*) et on peut alors ne considérer que l'indice de réfraction. Ainsi, la réflectivité du silicium nu sera de 39% pour les longueurs d'onde correspondant au maximum de rayonnement solaire ($\lambda = 500 \text{ nm}$; $n_{Si} = 4.29$; $k_{Si} \approx 0$), entraînant une perte équivalente pour le courant de court-circuit.

De manière à pouvoir comparer les propriétés de réflexion de différents échantillons en s'affranchissant de l'effet de la longueur d'onde, la réflectivité effective est introduite. Elle est définie comme étant l'intégrale de la réflectivité Rpondérée par rapport à l'irradiance J_0 du spectre étudié :

$$R_{eff} = \frac{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} R.J_0 d\lambda}{\int_{\lambda_{inf}}^{\lambda_{sup}} J_0 d\lambda} \qquad (I.22)$$

Où : λ_{inf} et λ_{sup} sont les limites inférieure et supérieure du domaine spectral étudié. Dans le cas du silicium photovoltaïque, ces valeurs sont prises en général entre 350 et 1100 *nm*.

« 1 » Les vitesses de la lumière dans le vide et dans l'air sont sensiblement égales, d'où l'approximation $N_1 = 1$.

I.6.2. Texturisation :

Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière de se réfléchir sur le matériau. L'opération de texturisation vise à développer en surface un relief micrométrique (typiquement 5-10 μ m), permettant des réflexions multiples (Figure *I.11*). La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. Par exemple, un rayon arrivant en incidence normale par rapport au plan de la cellule est réfléchi sur la face d'une « pyramide » adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion de *R* à *R*². De plus, le rayon transmis dans la cellule l'est avec un angle de réfraction différent de 0°, augmentant son parcours au sein du silicium par rapport au cas d'une surface plane. La probabilité d'absorption des photons en est donc améliorée (c'est une partie du but de cette manuscrite). Enfin, la texturisation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière au sein de la cellule.



Figure *I.11* : Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surfaces plane et texturée. I est l'intensité lumineuse incidente, *R* est le coefficient de réflexion et *T* celui de transmission.

Parmi les différentes méthodes de texturisation, les attaques chimiques sont particulièrement utilisées dans l'industrie photovoltaïque basée sur le silicium. La texturisation basique, à l'aide de solutions telles que la soude (NaOH), va entraîner la formation de pyramides à la surface du silicium. Cependant, elle est fortement anisotrope, la gravure des plans (100) étant cinquante fois plus rapide que celle des plans (111). La forte disparité de l'orientation des grains à la surface du silicium multicristallin a pour résultat une efficacité de texturisation d'environ 50%. Néanmoins, son coût relativement faible fait que cette solution est encore utilisée par bon nombre d'industriels.

Une technique plus adaptée est la texturisation acide qui présente l'avantage d'attaquer la surface de façon isotropique. Un exemple est une solution dénommée AFN, en référence à ses constituants : acides acétique (CH₃COOH), fluorhydrique (HF) et nitrique (HNO₃). Le premier permet d'augmenter la mouillabilité de surface et le deuxième décape l'oxyde formé par le dernier. Cette combinaison permet de silicium multicristallin poreuse d'obtenir une surface et homogène, indépendamment de l'orientation cristallographique, et donc une réflectivité plus faible. Les vitesses d'attaque varient selon les proportions des différents acides et sont accélérées par la présence de défauts en surface (dislocations). Cependant, un contrôle rigoureux de la réaction (exothermique) est nécessaire engendrant une opération plus lente et moins reproductible que la texturisation basique.

D'autres techniques, comme la texturation mécanique (laminage à froid sous un peigne dentelé) ou la gravure plasma (RIE pour Reactive Ion Etching), la gravure par laser, peuvent également être utilisées.

I.6.3. Couche antireflet (CAR) :

Afin de diminuer d'avantage la réflectivité, l'utilisation d'une couche antireflet (CAR) s'est imposée. Il s'agit ici d'exploiter les phénomènes d'interférences par division d'amplitude résultants de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur (d'indice n_0) et le substrat (silicium d'indice n_{Si}) ^{«1»}. Comme illustré par la Figure *I.12*, le choix de l'indice de réfraction n_C et de l'épaisseur d_C de la couche mince peut conduire aux cas limites des interférences destructives ou constructives à la réflexion.

^{«1»} Aux longueurs d'ondes considérées (~600 nm), nous pouvons négliger l'absorption de la couche et du substrat.



Figure *I.12* : L'introduction d'une couche mince entraîne la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis ^[3].

Les amplitudes des coefficients de réflexion aux interfaces extérieur/couche et couche/Si, sont, par analogie avec les équations *I.19* et *I.21* :

$$r_{0/C} = \frac{n_0 - n_C}{n_0 + n_C}$$
 et $r_{C/Si} = \frac{n_C - n_{Si}}{n_C + n_{Si}}$ (1.23)

D'où l'on déduit le coefficient de réflectivité complexe entre le milieu extérieur et le silicium:

$$r_{0/Si} = \frac{r_{0/C} + r_{C/Si}e^{-i\varphi}}{\mathbf{1} + r_{0/C}r_{C/Si}e^{-i\varphi}}$$
(1.24)

 φ est le déphasage entre les deux ondes réfléchies ^{«1»}, donné par la relation :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \tag{1.25}$$

où δ est la différence de marche ($\delta = 2.n_C.d_C.cos \theta_2$). En considérant que les angles d'incidences (et donc de réfraction θ_2) sont faibles, le déphasage devient :

$$\varphi = 4\pi \frac{n_C d_C}{\lambda} \qquad (I.26)$$

« 1 » Nous pouvons considérer que seuls les deux premiers rayons réfléchis interfèrent, les autres ayant des intensités trop faibles
Le but de la couche antireflet est d'obtenir des interférences destructives entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, entraînant l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée. Cela se traduit par $r_{0/C} = -r_{C/Si} e^{-i\varphi}$, d'où les deux conditions suivantes :

• Il faut que les rayons aient des amplitudes identiques pour obtenir une intensité résultante nulle, ce qui équivaut à $r_{0/C} = r_{C/Si}$. On obtient donc l'indice de réfraction optimal n_{CAR} :

$$n_{CAR} = \sqrt{n_0 n_{Si}} \qquad (I.27)$$

 D'autre part, il faut φ = (2m+1)π, avec m entier. Ainsi, les épaisseurs possibles d_{CAR} de la couche antireflet sont :

$$d_{C} = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_{CAR}} \qquad (1.28)$$

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

I.6.4. Réflecteur arrière (BSR : Back Surface Reflector) :

L'absorption de tout le rayonnement pénétrant dans la cellule solaire est essentielle pour obtenir le meilleur rendement possible. La quantité de lumière absorbée est fonction de la longueur du chemin optique et du coefficient d'absorption. Ainsi, plus l'épaisseur de la cellule est faible, plus il est nécessaire d'accroître le chemin optique au sein du silicium. La texturisation de la face arrière (effectuée en même temps que la face avant) va dans cette direction. Cependant, l'utilisation d'une couche en aluminium sur toute la surface arrière élimine la texturisation et les propriétés optiques de ce métal ne sont pas satisfaisantes pour faire office de réflecteur arrière [^{19]}. De plus, la diminution souhaitable de l'épaisseur de la cellule, pour des raisons de coût et de rendement, engendre des contraintes mécaniques trop importantes au niveau de cette couche métallique. L'utilisation d'un BSF en aluminium localisé diminuerait ces contraintes. Néanmoins, il deviendrait nécessaire d'ajouter une couche supplémentaire entre les contacts afin de passiver la surface arrière. Le nitrure de silicium pourrait, en conjugaison avec ses propriétés passivantes, jouer le rôle de réflecteur arrière. Un indice de réfraction bien choisi permettrait d'augmenter la probabilité de réflexion interne totale, maintenant un long chemin optique même pour des cellules très minces.

I.7. Méthode standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium multicristallin :

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de 90% ^[1] sur l'utilisation du silicium comme matériau de base (figure *I.21*). Ce semiconducteur présente en effet : ✓ Différents avantages : il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable.

✓ Il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs.

✓ Il possède un oxyde naturel (SiO₂) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore).

Son seul véritable inconvénient est :

✓ Gap indirect à 1,1 *eV*. Ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct : pour absorber 90% du spectre solaire, il faudra utiliser une épaisseur de 100 μm pour le silicium, alors que seulement 1 μm de GaAs suffit.

✓ De plus, la largeur de bande interdite du silicium fait qu'il n'est pas le mieux adapté pour capter la part optimale du spectre solaire (entre 1 et 1,7 eV) : le GaAs, avec une largeur de bande interdite de 1,38 eV, permet d'accéder à des rendements théoriques plus élevés.



Figure *I.21* : Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003^[1].

Le silicium reste cependant le matériau le plus utilisé dans le photovoltaïque (figure *I.21*). Outre les avantages précités, il bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique.

Nous allons présenter le processus standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin, qui est un compromis entre le coût de production et le rendement. Les différentes étapes sont résumées sur la Figure I.24. Afin d'appréhender au mieux les contraintes liées au matériau, nous commencerons par la méthode de fabrication du silicium multicristallin.

• Elaboration des lingots de Silicium multicristallin – exemple du POLIX

Parmi les différents procédés de production du silicium multicristallin, nous prendrons l'exemple du POLIX® développé par PHOTOWATT ^[20]. Cette technique est basée sur la méthode HEM (Heat Transfer Method). Le lingot est obtenu par cristallisation orientée dans un creuset fixe en graphite soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel.

Le silicium est d'abord porté à fusion dans un double creuset en graphite et en silice calorifugé

(Figure *I.22*). Afin de faciliter la récupération ultérieure du lingot et éviter la contamination du silicium par le creuset, un agent encapsulant a préalablement été ajouté. La température du bain, légèrement supérieure à la température de fusion du silicium (1420°C), est stabilisée avant de retirer la partie inférieure du creuset réfractaire. La chaleur s'évacue par cette voie entraînant une solidification dirigée verticalement. Une structure colonnaire perpendiculaire au fond du creuset est obtenue, avec des sections de grains cristallins pouvant atteindre plusieurs cm^2 . Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans le matériau brut, du silicium de type p dopé à environ $10^{16} cm^{-3}$ au bore, sont de l'ordre de 120 à 150 μm .



Figure *I.22* : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX ^[21]. Les photos ^[20] montrent le creuset avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu.

• Découpe

Les lingots sont découpés en briques grâce à une scie à ruban, puis en plaques minces à l'aide d'une scie à fil. Les substrats obtenus, d'épaisseur ~ 250-300 μm et de section 10×10, 12.5×12.5 ou 15×15 cm^2 , sont ensuite nettoyés (Figure *I.23.a*).

• Traitement de surface et texturisation

L'étape de sciage entraîne des dommages en profondeur à la surface des wafers, de l'ordre du rayon du fil de la scie. Un fort décapage à la soude retire la zone perturbée. Puis, l'étape de texturisation est entreprise sur les faces avant et arrière à l'aide d'une solution acide ou basique.

• Formation de la jonction n

Dans l'étape suivante, le substrat est placé dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N₂, O₂ et de POC₁₃. Un verre au phosphore (P₂O₅) se forme sur tout le pourtour de la plaque, à partir duquel le phosphore va diffuser sur une profondeur moyenne de 0.2 μm . On obtient donc une structure n+/p/n+. On procède ensuite à la désoxydation, c'est-à-dire l'élimination du verre conducteur, par acide fluorhydrique (HF à 10%). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée.

• Ouverture de la jonction

Les plaquettes sont superposées les unes sur les autres (~ 400 à la fois) et gravées latéralement par plasma (CF₄ + O2 – 15 *min* – \approx 100°*C*). L'émetteur n'est ainsi plus en contact avec la face arrière de la cellule.

• Couche antireflet (CAR) et passivation de la face avant

Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x :H) est ensuite déposé par PECVD afin de faire office de couche antireflet et de passivation. On peut noter également que la couche de SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction, pendant les étapes ultérieures, d'impuretés métalliques pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénétreront moins profondément dans l'émetteur ^[18]. La technique PECVD ^[22] permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement élevées, à basse température (< 400°C).

Métallisation avant

Les contacts avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte à l'argent au travers d'une grille. Puis, ils sont séchés dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure (Figure *I.23.b*).

• Métallisation arrière

Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur le quasi totalité de la face arrière. De même, le métal est séché dans une étuve à air à 150° C pendant un quart d'heure (Figure *I.23.c*).

• Cofiring : formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière

La cuisson simultanée des contacts « cofiring » permet de combiner la formation des contacts avant (à travers le SiN) et arrière (BSF), ainsi que les effets getter (Al) et passivation par hydrogénation (SiN). Elle se fait par cuisson rapide sous air à environ 800°C pendant quelques secondes.

• Soudures et test des cellules

Les rubans de connexion sont ensuite soudés à température ambiante sur les faces avant et arrière. Finalement, les cellules sont testées et classifiées selon les résultats.



Figure *I.23* : (a) Substrat de silicium multicristallin ; (b) Face avant d'une cellule photovoltaïque ; (c) Face arrière d'une cellule photovoltaïque ^[20].



Figure *I.24* : Schéma des différentes étapes de fabrication de cellules photovoltaïques en silicium multicristallin (les dimensions ne sont pas respectées).

I.8. Le coût des cellules photovoltaïques :

En 1974, le prix d'un module photovoltaïque en silicium était de 30 % Wc^[23], et il est actuellement de 1,3 % Wc^[1]. A partir de ces chiffres, on voit que d'énormes progrès ont été réalisés pour réduire le coût des cellules photovoltaïques. Néanmoins, l'énergie photovoltaïque reste trop coûteuse pour pouvoir être compétitive par rapport aux énergies fossiles et nucléaires.

Pour réduire le coût des cellules photovoltaïques, différentes approches peuvent être adoptées. Tout d'abord, la taille des cellules en silicium cristallin est passée de $10x10 \text{ cm}^2$ à 12,5 x 12,5 cm^2 puis à $15x15 cm^2$ en production. Plusieurs travaux ont également été menés pour implanter les recuits rapides thermiques à toutes les étapes où des cuissons sont nécessaires lors de l'élaboration des cellules PV (émetteur, BSF, croissance de l'oxyde de passivation, recuit des contacts et des interfaces) ^[24]. En effet les temps de cuissons, la contamination et les coûts sont nettement réduits. Néanmoins, les recuits thermiques rapides sont essentiellement utilisés pour la cuisson des contacts et la formation du BSF.

La figure *I.25* représente la répartition du prix du module photovoltaïque constitué de cellules PV en silicium multicristallin ^[25].



Figure *I.25* : Répartition du prix du module photovoltaïque à base de silicium multicristallin^[26].

Le prix des plaques de silicium (c'est à dire le prix de la matière première, de la mise en forme des lingots et de la découpe des lingots) constitue la part la plus importante du prix des cellules photovoltaïques. Il est donc clair que la réduction du coût du module nécessite de réduire le coût de l'élaboration du substrat. La méthode la plus accessible pour les industriels est la réduction de l'épaisseur des plaques de silicium tout en améliorant la passivation des surfaces et le confinement optique ^[26]. Il est cependant difficile de descendre en dessous de 150 μm d'épaisseur sur des plaques de grande surface car il y a de risque de casse lors de la réalisation de la cellule.

Une autre possibilité pour réduire le prix du substrat de manière importante est la réalisation des cellules photovoltaïques sur couches minces de silicium. Cette approche est très prometteuse, mais dans ce travaille on base sur la texturisation.

I.9 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales ainsi que les paramètres limitant leur rendement et leur coût. Puis nous avons abordé les technologies réduisant les pertes optiques et en fin la technique de fabrication de la cellule photovoltaïque en silicium et leur coût.

Alors le chapitre suivant, nous nous attacherons la méthode de texturisation utilisée dans ce travail pour optimiser les pertes optiques. Dûe à la facilité de fabrication et la contrôlabilité pour cela on utilise le silicium poreux.

Chapitre II : Le Silicium Poreux

II.1. Introduction :

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière générale le matériau servant de base à cette étude. Après une rapide historique du silicium poreux une première partie traitera de l'attaque électrochimique du silicium monocristallin aboutissant à la formation du silicium poreux. Ce matériau, a la morphologie spongieuse et nanostructurée (Figure *II.1*), alors les parties suivantes seront consacrées à ces propriétés morphologiques.



Figure *II.1* : Coupe schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium monocristallin.

II.2. Historique du silicium poreux :

C'est en 1956 que Uhlirs ^[27] à Bell Labs aux USA découvre une forme microstructurée du silicium. Au cours d'une étude sur l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe que la surface des wafers est entièrement recouverte d'un dépôt noir assimilé alors à une forme particulière d'oxyde.

En 1957, Fuller et Ditzemberg ^[28] font la même observation mais dans une solution de HF-HNO₃ soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du matériau : Le silicium poreux est né.

Watanabe et al. ^[29] en 1975 réalisent un film épais de SiO_2 depuis un film de silicium poreux qu'ils oxydent.

La première utilisation concrète des caractéristiques du silicium poreux a été faite par Imai ^[30] au NTT labs à Tokyo en 1981 qui réalise une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux.

C'est cette utilisation comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) du silicium poreux qui prédomine jusqu'au début des années 90 ^[31, 32, 33, 34]. En 1990, seuls 200 papiers environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte (Figure *II.2*).

Dès 1990, Canham et al. ^[35] et Lehman et Gösele ^[36] s'intéressent aux propriétés de photoluminescence du silicium poreux. Ils rapportent que le silicium poreux présente une bande de gap améliorée par rapport au silicium monolithique qui influe sur les effets quantiques liés aux dimensions.

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été ensuite étudiées en détail par Vial et Derrien ^[37] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photo-luminescent ^[38], couches sacrificielles pour la micro-structuration des microsystèmes ^[39], couche sensible de capteur de gaz ou dispositifs photovoltaïques.



Figure *II.2*: nombres de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996 (Source Canham et al ^[35]).

II.3. Méthodes de fabrication du silicium poreux :

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées : la dissolution chimique ou « stain etching » ^[40], la structuration de surface par gravure plasma ou « spark etching » ^[41] et l'anodisation électrochimique ^[36, 42], aussi il y a la gravure par laser « laser grooved » ^[43]. Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres. La principale méthode est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies. Cette méthode a été utilisée pour ce travail et sa mise en œuvre est décrite dans ce chapitre.

II.3.1. Anodisation électrochimique :

Le silicium poreux est réalisé par gravure électrochimique du silicium dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF). Les Figure *II.3.a* et *II.3.b* représentent respectivement les cellules d'anodisation « simple bain » et « double bain » pour la fabrication du silicium poreux. Dans la cellule « simple bain », une face de la plaquette de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte dans laquelle plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). Dans la cellule « double bain », les deux faces sont en contact avec des électrolytes dans lesquelles plongent deux électrodes. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation.



Figure *II.3.a* : Schéma d'une cellule d'anodisation « simple bain » avec contact métallique en face arrière.



Figure *II.3.b* : Schéma d'une cellule d'anodisation « double bain » avec contact liquide sur les deux faces.

L'électrochimie de la dissolution du silicium reste sujette à interprétations et plusieurs théories ont été avancées ^[42]. Lehmann et Gôsele proposent le mécanisme détaillé sur la Figure *II.4* ^[36] : La réaction électrochimique de dissolution du silicium monocristallin est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant celle de la liaison Si-F. La dissolution est initiée par la polarisation qui induit l'arrivée d'une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F (figure *II.4*, A).

La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène par un ion fluore avec la production d'une molécule de dihydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode (figure *II.4*, B et C). Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'acide fluorhydrique ou l'eau entraînant la libération d'une molécule de SiF₄ et la passivation de la surface par des atomes d'hydrogène (figure *II.4*, D et E). La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor.



Figure *II.4* : Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique, selon^[36].

Ce mécanisme entraîne la production de la molécule SiF₄ laissant à la surface une lacune de la taille d'un atome de silicium. La nouvelle topographie de la surface influence la répartition du champ électrique local. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisée à ces zones (Figure *II.5*). Les flans des pores sont passivés par des liaisons Si-H qui sont faiblement polarisées et donc insensibles à l'attaque des ions fluores. Une zone de charge d'espace (ZCE) se crée à l'interface silicium/électrolyte, sur les flans des pores passivés. L'épaisseur de cette zone de déplétion dépend du dopage du silicium.



Figure *II.5* : Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique :a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, b) Propagation du pore.

Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux telles que la porosité, la taille des pores et des cristallites ou encore l'épaisseur de la couche poreuse, sont contrôlées par les paramètres d'anodisation. La nature du substrat (type, niveau de dopage, orientation cristalline), la densité de courant, la composition de l'électrolyte ou encore l'illumination sont les principaux paramètres qui influencent la gravure électrochimique du silicium.

II.3.2. Paramètres d'anodisation :

II.3.2.1. Nature du substrat :

La formation du silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu. Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse. Par morphologie nous entendons principalement deux types de caractéristiques qui sont la taille et la forme des pores. Le silicium poreux se divise en trois familles dépendant du diamètre moyen *d* des trous: le macroporeux (d > 50 nm), le mésoporeux (2 < d < 50 nm) et le nanoporeux (d < 2 nm). Précisons que cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse. (Figure *II.6*).



Figure *II.6* : Clichés de microscopie électronique à balayage de différentes morphologies de couches poreuses : a) Silicium nano-poreux (type n⁺) ^[44], b) Silicium méso-poreux (type p+) ^[45], c) Silicium macro-poreux (type n, éclairé en face arrière) ^[46].

L'anodisation du silicium dopé n⁺, dont la résistivité est supérieure ou égale à $1\Omega.cm$, génère un réseau de nanocristallites interconnectées de manière aléatoire dont le diamètre est compris entre 1 et 5 *nm* Les pores sont de taille comparable à celle des nanocristallites. On obtient ainsi du silicium nano-poreux représenté sur la Figure *II.6. a.*

Comme la taille des pores augmente avec le niveau de dopage, la microstructure du silicium poreux préparé à partir d'un substrat de type p⁺ (résistivité $\rho \sim 10^{-3}$ - $10^{-2} \Omega.cm$) est constituée par un réseau de cristallites de tailles nanométriques ayant un diamètre moyen compris entre 10 et 100 *nm*, séparées par des pores de dimensions équivalentes. Les pores se propagent de manière anisotrope dans une direction privilégiée et présentent de multiples ramifications annexes. On obtient du silicium méso-poreux illustré par la Figure *II.6.b*.

En ce qui concerne le substrat de type n ($\rho \sim 1 \ \Omega.cm$), la morphologie du silicium poreux dépend fortement de l'éclairement au cours de l'anodisation.

En absence d'éclairement, l'interface silicium / électrolyte est un contact Schottky polarisé en inverse. Un faible nombre de porteurs s'accumulent au fond des pores et une gravure fortement anisotrope perpendiculaire à la surface du silicium est amorcée. Un réseau de cristallites de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μ m est ainsi formé. Le matériau obtenu est le silicium macro-poreux, représenté sur Figure II.6.c.

✓ Si on éclaire une des faces de la plaquette de silicium, des paires électron/trou sont générées dans le substrat et affectent le caractère anisotrope de la gravure. Une couche de faible épaisseur de silicium nano-poreux est formée en surface. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, des macro-pores se forment.

II.3.2.2. Densité de courant :

La densité de courant d'anodisation du silicium est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux. Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant (Figure *II.7*).



Figure II.7. Variation de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation (courant continu, silicium monocristallin (100), dopé p+, électrolyte (1:1) : HF (48%): éthanol).

L'interface silicium / électrolyte peut être représentée comme un contact Schottky en série avec la résistance de l'interface. Comme nous l'avons vu dans le modèle de Lehmann et Gösele, une zone de charge d'espace dont l'épaisseur dépend du dopage du substrat est présente tout le long de l'interface et son épaisseur est fonction du dopage du substrat.

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

✓ Le régime de nano-structuration : Pour une faible densité de courant, le nombre d'ions fluor à la surface est supérieur à celui des trous. Les trous peu nombreux s'accumulent préférentiellement au fond des pores sous l'action du champ électrique local plus élevé. La gravure est alors prépondérante au fond des pores (Figure II.8.a). Pour une densité de courant plus élevée, la résistance de l'interface diminue et une plus large surface des pores est polarisée en direct favorisant une gravure latérale plus importante et par conséquent un accroissement de la porosité (Figure II.8.b).

✓ Le régime d'électropolissage : Au-delà d'un certain seuil de courant, la dissolution anodique est contrôlée par la densité de charges fournies par le substrat et non plus par la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte. Les trous migrent sur

toute la surface du silicium et la dissolution est alors tétravalente et non plus divalente comme dans le régime de nano-structuration. Les ions fluors sont attirés préférentiellement au niveau des défauts de la surface sous l'action d'effets de pointe du champ électrique, tendant à graver ces aspérités et ainsi à lisser la surface du substrat (Figure II.8.c).

Comme l'illustre la Figure II.9, la frontière en terme de densité de courant entre ces deux régimes d'anodisation dépend de la concentration en HF.



Figure II.8. Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation : a) Faible densité de courant : gravure localisée au fond des pores, b) Moyenne densité de courant : élargissement des pores, c) Forte densité de courant : régime d'électropolissage.



Figure II.9. Régimes de gravure : nano-structuration ou électropolissage du silicium poreux ^[47].

II.3.2.3. Composition de l'électrolyte :

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

Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion de HF augmente dans l'électrolyte. Pour une faible concentration en HF, la quantité d'ions fluor participant à la gravure est limitée et induit ainsi une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement (Figure II.10.a). Tandis que pour une concentration en HF forte, la gravure est rapide, ce qui favorise une croissance anisotrope des pores par une gravure au fond des pores. En terme de porosité, la couche constituée de pores filiformes est moins poreuse que celle ayant des pores « arrondis » (Figure II.10.b).



Figure II.10. Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constante : a) avec une forte [HF] : gravure anisotrope au fond des pores, b) avec une faible [HF] : gravure isotrope des pores.

II.3.3. Différents paramètres caractérisant le silicium poreux :

II.3.3.1. Porosité et épaisseur :

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

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \qquad II.1$$

Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues. On contrôle la porosité du matériau via les paramètres de formation telle que la densité de courant d'anodisation j ou la concentration en HF. Comme le montre la figure *II.12* à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée. On observe notamment que la porosité augmente en fonction de la densité de courant, ceci pouvant s'expliquer par une dissolution privilégiée en volume plutôt qu'en épaisseur ^[48].







Figure *II.13*: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type p+^[49].

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. On observe une linéarité remarquable entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés. Ceci est illustré sur la Figure *II.13*. Le nombre d'atomes de silicium dissout est donc directement proportionnel à la quantité de charge échangée (Q = j x le temps de dissolution) montrant que la valence de dissolution est invariante en temps. Dans la limite du régime de formation du silicium poreux on observe des comportements similaires quels que soient le courant d'anodisation et la concentration en acide fluorhydrique. D'une manière plus générale les tendances observées sont valables quel que soit le type de substrat utilisé.

II.3.3.2. Surface spécifique :

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche.

La Figure *II.14* montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité ^[49]. Les différentes valeurs de porosité sont obtenues par dissolution chimique à intervalles réguliers d'un même échantillon après sa formation. En effet la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique. On constate que le matériau présente une surface interne très importante de l'ordre de 500 m^2/cm^3 pour une porosité de 75%.

Figure *II.14*: Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% (•) et 65% (○)^[49].



II.4. Conclusion :

Le silicium poreux apporte de nouvelles perspectives pour son utilisation dans le domaine photovoltaïque. Ses propriétés morphologiques et physico-chimiques sont le moteur de l'apparition de nouvelles améliorations du rendement des cellules solaires.

La porosité est dépendante de :

- ✓ la concentration d'acide Fluorhydrique
- ✓ la densité de courant
- ✓ la duré d'anodisation
- ✓ le type (p ou n et l'orientation de cristalline), et la résistivité du silicium

Ces propriétés sont liées aux trois principaux paramètres qui caractérisent le silicium poreux : la taille des pores, la porosité et la surface spécifique.

La possibilité de contrôler et d'optimiser ces paramètres en agissant sur les conditions d'anodisation électrochimique (concentration de HF, densité de courant, et le temps d'anodisation) permet la réalisation des surfaces texturées pour minimiser la réfection et piéger la lumière incidente.

Dans le chapitre suivant nous étudions la réflectivité en fonction de la porosité ainsi quelques expériences, en plus quelques simulations renforcent le sujet.

Chapitre III : Expériences, Simulation et Discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu une expérience rappelle des méthodes de caractérisation électrique ainsi calculer le rendement d'une cellule, puis en passe à la fabrication de silicium poreux, et voir les améliorations obtenues, par suivre en passe à la simulation numérique d'une texturation simple, et en fin une simulation avec le logiciel PC1D montre les inconvénients causaux de la texturisation.

III.2. Mesure de la caractéristique courant - tension :

Pour plonger bien dans le domaine photovoltaïque et apprendre les principes de bases il faut seulement comme un début mesurer la caractéristique courant-tension, aussi connaitre les techniques générales de caractérisation d'une cellule solaire, Cette rappelle montre comment on peut relever expérimentalement la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sans avoir à définir tous les paramètres de l'équation : I = f(V), pour cet effet nous avons passé par cette mesure.

III.2.1. Principe et montages de mesures:

Une cellule photovoltaïque est assimilable à une diode photosensible, son fonctionnement est basé sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs.

Dans l'obscurité, la cellule photovoltaïque se comporte comme une jonction PN (diode). Alors pour mesurer le courant I_{obs} d'obscurité en cache la cellule solaire par un isolateur de lumière (dans une boite fermée ou sous une couverte épais) puis en mis la cellule sous une tension continue (générateur G) et on fait varie la tension de 0 à quelque volts et on mesure le courant traversant la cellule immédiatement (cf. figure *III.1.a*).

Quand la cellule est illuminée, elle produit un courant d'autant plus élevé que l'éclairement est intense. Ce courant est proportionnel à l'éclairement. On retrouve donc la même caractéristique que celle d'obscurité, mais décalée vers le bas d'un courant I_{ph} (photocourant) correspondant à l'intensité de l'éclairement.

Pour obtenir le courant sous éclairement $I_{\acute{e}cl}$, on prend le même montage que celle d'obscurité mais cette fois la cellule est illuminée, l'utilisateur peut relever la caractéristique courant-tension de la cellule en faisant varier la tension de 0 à quelque volts et on mesure le courant traversant la cellule immédiatement (cf. figure *III.1.b*).



Figure *III.1* : Schéma et principe générale de mesure *I-V*. (a) Montage de mesure dans l'obscurité. (b) Montage de mesure sous éclairement.

Dans nos expériences nous avons fait deux mesures de la caractéristique couranttension, une traditionnelle par des appareils de mesure comme le voltmètre et l'ampèremètre, la deuxième est sophistiquée où les données *I-V* sont pilotées par un micro-ordinateur et la source de la lumière est un simulateur solaire.

III.2.1.1. 1^{er} Montage de mesure :

Dans ce montage nous avons utilisé une cellule solaire petite d'une calculatrice chinoise de référence KSC089-400 dont les dimensions sont $43.5 \times 12.3 \times 3.5 \text{ mm}^3$ et leur matériau est le silicium ^[50].cette cellule est similaire à celui de la figure *III.2.a.*



Figure *III.2.a* : Cellule solaire utilisée dans la 1^{ère} mesure.

La figure *III.2.b* montre le montage de mesure courant-tension (sous éclairement), et dans le cas où la mesure fait dans l'obscurité en couverte la cellule (§III.2.2).

Dans ce montage la résistance de 470 Ω , mit en série avec la cellule, est une protection conseillée pour ce genre de circuit à faible puissance.



Figure $III.2.b: 1^{er}$ montage de mesure avec une petite cellule solaire (Alimentation d'une calculatrice).

La source de la lumière est une lampe à incandescence de puissance 75 W, elle peut donner une puissance lumineuse de 12,5 W/cm^{2} ^[51], Le courant est affiché sur l'ampèremètre, et le voltmètre pour la tension aux bornes de la cellule, les résultats sont tracés à l'aide du logiciel connu Origine V6, la figure *III.3.a* montre la caractéristique courant-tension, On peut aussi obtenir la caractéristique en puissance P = f(V), qui pour des conditions d'éclairement et de température données met en évidence un point de fonctionnement à puissance maximum (cf. figure *III.3.b*) ^{«1»}.

«1» Cette expérience est réalisée à l'université de Mentouri Constantine (le montage et les mesures sont dirigés par le Prof NOUIRI).



Figure *III.3* : caractéristiques électriques de la 1^{ère} cellule : (a) Caractéristiques I-V, (b) Caractéristique P-V.

Il est clair d'après la figure *III.3.a* que cette cellule solaire a mauvaise qualité, et que son facteur de forme est trop faible, la fonction I = f(v) est une exponentiel gaussienne sa forme proche de celle d'un rectangle (cf. figure *I.6*), mais ce n'est pas le cas notre graphe est déformé, cette déformation dû à une mauvaise technologie de cette cellule précisément la grande résistance série et faible résistance de shunt.

Le facteur de forme *FF* est calculé selon l'équation *I*.7, le rendement selon l'équation *I*.8, les paramètres de mesure et les résultats sont tout écrit dans le tableau *III*.1.

V _{oc}	Ι _{sc}	V _{max}	I _{max}	P _{max}	$S_{\acute{e}cl}$ [cm^2]	P_{inc}	Т	FF	η
[V]	[μΑ]	[V]	[μA]	[µW]		[W/cm ²]	[С•]	[%]	[%]
2.74	40.0	1.7	24.8	42.16	4.32	12,5	25.0	38.46	7.8

Tableau III.1 : calcul *FF* et η de la 1^{ère} cellule :

III.2.1.2. 2^{ème} Montage de mesure :

Dans ce montage sophistiqué comme nous avons indiqué précédemment, la cellule solaire utilisée a une surface éclairée de $100 \ cm^2$ (similaire de celle de la figure *I.23.b*), la source de la lumière c'est un simulateur solaire oriel $1000 \ W/cm^2$ avec un filtre AM1.5G, les bornes de la cellule sont reliées directement avec un ordinateur (accessoire avec le simulateur), les points de mesure sont stockés sous forme de vecteurs de points, obtenus avec le logiciel de simulateur solaire lui-même (Expérience est fait dans le centre UDTS ^{«1»}), la figure *III.4* montre le schéma du montage.



Figure $III.4:2^{\text{ème}}$ montage de mesure (*I-V*, *P-V*), cellule sous un simulateur solaire et cellule solaire pilotée par un PC.

« 1 » UDTS : Unité de Développement des Technologies du Silicium (Alger).

Le traçage des points stockés est figuré dans les figures III.5.a, III.5.b et III.5.c suivantes :



La figure *III.5.a* illustre la caractéristique courant-tension de la jonction PN (dans l'obscurité), la courbe est bien proche de la caractéristique de la diode, à cause de la précision de mesure numérique.

La figure *III.5.b* illustre la caractéristique courant-tension sous éclairement, le rectangle est bien clair, ce rectangle dû à la grande résistance de shunt et faible résistance série.

Comme en peut sortir la caractéristique puissance-tension (figure *III.5.c*), d'après les courbes b et c on peut calculer le facteur de forme et le rendement pour cela le tableau *III.2* est fait :

Voc	I _{sc}	V _{max}	I _{max}	P _{max}	S _{écl}	Pinc	Т	FF	η
[V]	[A]	[V]	[A]	[W]	[cm ²]	$[W/cm^2]$	[C°]	[%]	[%]
0.577	2.7617	0.450	2.401	1.08	100	1000.0	26.0	67.9	10.8

Tableau III.2 : calcul *FF* et η de la 2^{ème} cellule :

Et voila, le facteur de forme FF = 67,9% est considérable (résistance série faible, résistance de shunt grande) et le rendement 10,8% aussi favorisant bien cette technologie de fabrication de la 2^{ème} cellule.

Nous avons aussi créer un simple logiciel à l'aide de Visual Basic 6, il permis facilement de calculer et afficher le facteur de forme FF et le rendement de la cellule, après une injection directe des valeurs (V_{oc} , I_{cc} , V_{max} , I_{max} , P_{inc} et la surface de la cellule solaire utilisée), l'interface de ce logiciel est figurée dans la figure cicontre (figure *III.6*).

🔟 Mourad Ouddah PV 2008				
Voc (Volt)	Effacer			
Icc (A)	Effacer			
Vmax (Volt)	Effacer			
lmax (A)	Effacer			
Pinc (W/m^2)	Effacer			
🗂 Scellule (m^2) 📔	Effacer			
	Effacer Tout			
Calculer				
FF %:				
Rendement %				
Créer Par Ouddah Mourad 2008 skikda_zinou@yahoo.fr V0.0.0.1	Quitter			

III.3. Fabrication de silicium poreux et mesure de la réflectivité:

III.3.1. Conditions expérimentales pour produire la couche poreuse de silicium :

Le silicium poreux est une forme particulière de silicium monocristallin obtenu par l'anodisation du silicium dans les solutions acides fluorhydriques concentrées ^[52]. Ce matériaux montre un réseau des pores très petits, entre 1.5 et 20 nanomètre, correspondant aux porosités qui peuvent être variés jusqu'à 80% selon des paramètres de formation (§II.3.2).

III.3.1.1. Dissolution du silicium poreux :

La synthèse du silicium poreux repose sur l'attaque électrochimique d'une couche de silicium monocristallin dopé (cf. Figure *III.7*).



Figure *III.7* : Protocole de synthèse d'une couche de silicium poreux par attaque électrochimique.

La couche du silicium monocristallin dopé est placée dans une cellule en Téflon contenant un mélange de solutions d'éthanol et d'acide fluorhydrique de concentration connait.

Deux électrodes (d'or en haut et métal en bas) permettant d'appliquer une tension *V* entre les deux électrodes. Le contact entre le substrat et l'électrode métallique est assuré par aluminisation.

III.3.1.2. Les conditions expérimentales :

Nos fabrication de silicium poreux a été faite au sein de laboratoire d'université de SKIKDA ^{«1»}, nous avons utilisé des substrats monocristallins d'épaisseur d'environ 1,2 mm de type p d'orientation cristalline [100], fortement dopé au bore avec une concentration de $10^{19} at.B/cm^3$ de résistivité égale à $1.12 \ \Omega.cm \pm 2\%$ ^{«2»}. Pour obtenir des échantillons de différentes porosités, en change à chaque opération d'attaque les paramètres densité de courant et la durée de l'anodisation avec une concentration de HF/Éthanol fixe à 2/3, à la fin de cette opération d'anodisation il faut nettoyées les échantillons par l'eau distillée, puis on les séchés.

Le tableau *III.3* montre les paramètres courant et temps d'anodisation de chaque échantillon. (Ech.i indique l'échantillon N° i)

Symbole	Concentration	Temps
d'échantillon	de courant [mA]	d'anodisation [min]
Ech.1	5	2
Ech.2	10	2
Ech.3	20	2
Ech.4	30	2
Ech.5	40	2
Ech.6	50	3

Tableau *III.3* : paramètres de l'attaque électrochimique.

III.3.2. Résultats obtenus de silicium poreux :

Les échantillons de silicium poreux obtenus sont illustrés dans le tableau *III.4* arrangé suivant la densité de courant et le temps d'anodisation ^{« 3 »}.

«1» le montage de l'attaque a été fabriqué par Mr. S. RAHMOUNI étudiant en magister université de Skikda.

« 2 » La mesure de la résistivité est fait au centre UDTS (Alger) à l'aide d'un résistivimètre MAPING-CMT-SR200N.

« 3 » Les images des échantillons sont capturées grâce à un microscope optique piloté par un ordinateur au sein de département de physique université Mentouri de Constantine.



Tableau III.4 : Images des échantillons de silicium poreux.



L'image (a) du tableau *III.4* montre que le silicium pur (avant l'attaque électrochimique) utilisé dans nos expériences est déjà texturé d'origine.

Les images de (b.1) jusqu'à (b.12) du tableau *III.4* montrent la géométrie des pores obtenues de silicium poreux, ces pores obtenues sont comme des voies avec des branches dirigées vers des différentes directions sur la surface de silicium, mais il est bien claire que la taille des voies s'augmente avec l'augmentation de la densité de courant, en plus le nombre de branches augmente aussi, et l'épaisseur plus profonde comme l'illustré sur la figure *III.8.a*^{«1»}.



Figure *III.8.a* : Image MEB d'une surface de silicium poreux (Ech.5), vue transversal montre d'épaisseur de la couche poreuse.

« 1 » Les images des figures III.8.a, b et c sont capturées avec un microscope électronique à bailliage MEB au sein de centre UDTS (leur principe est bien détaillé dans l'annexe 3).


Figure *III.8.b* : Image MEB d'une surface de silicium poreux (Ech.5), vue plane montre une frontière de la zone poreuse.



Figure *III.8.c* : Image MEB d'une surface de silicium poreux (Ech.5), vue plane montre la taille des voies et branches de la zone poreuse.



Figure *III.8.d* : Explications des codes indiqués au-dessous des images du MEB : A: Tension d'accélération du faisceau d'électrons, B: Agrandissement 5700 X, C: Date de l'analyse

III.3.3. La réflectivité des différents échantillons :

A l'aide d'un réflectomètre ^{«1»}, l'ordinateur bronché sur l'appareille de mesure permit de stocker les données dans des vecteurs, puis nous avons tracé les réflectivités des six nos échantillons, et une mesure pour le silicium pur utilisé.



Figure *III.9* : Réflectivité de silicium pur (courbe Si.Pur), et de silicium poreux (courbes Ech.1 à Ech.6).

Pour la gamme des longueurs d'ondes les plus nécessaires du spectre solaire (λ entre 400 et 1000 *nm*), l'aperçu des courbes sur la figure *III.9* montre qu'il y a une grande amélioration et diminution de la réflectivité, à causse de la texture de silicium poreux, la réflectivité la plus faible est de l'Ech.6.

Dans le paragraphe suivant en détaillons plus, et l'explication des résultats deviennent plus claires.

«1» La mesure de la réflectivité fait au centre UDTS (voir Annexe 1).

III.3.4. Électropolissage et calcul de porosité de chaque échantillon :

Après l'analyse des échantillons, on passe à l'étape dite électropolissage ou suppression de la couche poreuse pour facilité le calcul de la masse de cette couche, l'électropolissage se fait avec la même technique d'attaque chimique, mais avec une forte densité de courant.

Alors, les résultats des masses obtenus sont nommés m_3 , la porosité est calculée suivant l'équation *II.1* (§ II.3.3.1).

Le tableau III.7 présente les résultats de calcul.

Symbole d'échantillon	Masse avant anodisa m ₁ [g]	Masse après anodisa m ₂ [g]	Masse après Electropolissage m3 [g]	Porosité [%]
Ech.1	0,1290	0,1288	0,1275	13,33
Ech.2	0,1122	0,1119	0,1102	15,00
Ech.3	0,1118	0,1114	0,1097	19,05
Ech.4	0,1133	0,1128	0,1119	35,71
Ech.5	0,1260	0,1257	0,1253	42,86
Ech.6	0,1232	0,1223	0,1219	69,23

Tableau *III.7* : calcul de porosité des échantillons.

Pour bien comprendre l'influence de la densité de courant d'attaque sur la porosité en trace la courbe de la porosité en fonction de courant (cf. Figure *III.10*).



Figure III.10 : Variation de la porosité en fonction du courant d'anodisation.

La porosité augmente avec l'augmentation de courant à cause de l'élévation de la vitesse d'attaque, ainsi que le temps d'anodisation a le rôle de prolonger l'attaque ou inversement, et il est bien confirmé sur le point où le temps est 3 *min* un pas de 26,37% considérable de 40 *mA* à 50 *mA*, contrairement des 5 premières échantillons la porosité s'augmente avec un pas presque uniforme de 7,4%, (pour bien comprendre le mécanisme voir § II.3.2).

Maintenant on veux voire qu'elle est la relation entre la porosité et l'amélioration passée de la réflectivité de silicium poreux, pour cela en trace deux courbe montrent la réflectivité en fonction de la porosité, la première courbe montre la réflectivité de silicium pur et celle des échantillons poreux à la longueur d'onde dit le cœur de spectre solaire où $\lambda = 600 \text{ nm}$, la deuxième courbe est pour une réflectivité moyenne des longueurs d'onde compris entre 400 et 1000 nm, la Figure *III.11* présente les deux courbes.



Figure III.11 : réflectivité en fonction de la porosité.

Le silicium que nous avons utilisé dans l'élaboration de silicium poreux, il est déjà texturé comme nous avons vu dans la figure (a) du tableau III.4, malgré cette texturation mais sa réflectivité est trop élevée.

- 67 -

Mais, pour les échantillons de silicium poreux on a faibles réflectivités moyennes, et surtout pour λ = 600 nm, il est claire aussi que la réflectivité est une fonction proportionnelle à la porosité (ou bien de la texturation) de la surface éclairée, mais attention il y a un cas critique, où la porosité est très grande mais la réflectivité est aussi très élevée, ce cas dit le début de l'électropolissage (recouverte de la couche poreuse), dans ce cas les surfaces planes entre les pores sont grandes que les surfaces texturée, alors c'est un retour au silicium pur (lisse).

III.4. La simulation des paramètres d'une texturation connaît :

Pour bien comprendre l'influence de la texturation sur la réflectivité, et pour minimiser les pertes optique (réflectivité) de la cellule comme nous avons vu pour le silicium poreux, dans ce cadre des questions, nous avons fait une simulation numérique à l'aide de logiciel de simulation MATLAB V.7, nous avons choisi MATLAB à cause de leur simplicité de programmation, et ses instructions simples comme celles de PASCAL.

III.4.1. Principe de la simulation :

Dans cette simulation nous avons basé sur deux paramètres principaux d'une texture (pyramides), ce sont la hauteur de la pyramide h, et la densité (nombre) N_{pyr} des pyramides par unité de surface.

Premièrement nous avons utilisé une texture a une forme des pyramides, car cette forme est simple à simuler, il y a aussi une grande uniformité des paramètres et grande symétrie, il est possible de réaliser cette forme avec une attaquer chimique par une solution sur le silicium pour obtenir cette forme pyramidale.

La deuxième chose, on a considéré deux cas (le cas d'une seule pyramide dans chaque rangé, et le cas où il y a plusieurs pyramides dans chaque rangé).

Dans chaque cas, on étudie la corrélation entre la superficie de la couche texturée, et la hauteur de pyramide, ainsi la densité des pyramides par unité de surface.

III.4.2. Simulation de la surface texturée (une seule pyramide par rangé) :

On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée (texture) et le volume de la couche (voir § II. 3.4.2).

$$S_p = \frac{S}{V}$$
 III. 1

Où, S_p est la surface spécifique en $[m^2/cm^3]$, S surface texturée $[m^2]$, V le volume de la couche $[cm^3]$, dans tout nos calculs on trace la surface texturée et pas la surface spécifique.

La hauteur h, est considérée comme une hauteur moyenne de l'ensemble des pyramides.

Le schéma de la figure *III.12* présente tous les dimensions et les paramètres d'une pyramide (une pyramide dans chaque rangé).



Figure *III.12* : Schéma présente tous les paramètres d'une pyramide (une dans chaque rangé).

On souhaite calculer la surface éclairée en fonction de la hauteur h et en fonction du nombre de pyramides N_{pyr} , pour cela, on calcule la surface éclairé d'une seule pyramide, puis on la multipliée par le nombre de pyramides existants.

 S_a est la surface du côté extérieur d'une pyramide (surface de triangle), cette surface n'est pas considérable dans cette simulation par ce que généralement elle est cachée par les contactes ohmiques de la cellule :

$$s_a = h \times \frac{a}{2N_{pyr}} \Longrightarrow s_a = h \times \frac{a}{N_{pyr}}$$

 $S_{\frac{1}{2}pyr}$, est la surface d'un demi pyramide, alors :

$$\begin{cases} S_{\frac{1}{2}pyr} = b \times h' \\ h' = \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2N_{pyr}}\right)^2} \quad \Rightarrow \quad S_{\frac{1}{2}pyr} = b \times \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2N_{pyr}}\right)^2} \end{cases}$$

Alors, la surface S_{pyr} d'une seule pyramide équivalant à :

$$S_{pyr} = 2 \times S_{\frac{1}{2}pyr} = 2 \times b. \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2N_{pyr}}\right)^2}$$

Si le nombre des pyramides N_{pyr} (dans ce cas N_{pyr} = le nombre de rangés), par multiplication, la surface totale S_{tot} devienne:

$$S_{tot} = N_{pyr} \times S_{pyr} \Rightarrow S_{tot} = N_{pyr} \times 2. b \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2N_{pyr}}\right)^2}$$

La surface plane (sans textures), simplement : $S_{plane} = a \times b$ Pour simplifier les calculs on considère : a = b

Après les remplacements on obtient la relation de S_{tot} :

$$S_{tot} = 2.a.N_{pyr}\sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2N_{pyr}}\right)^2}$$
$$S_{tot} = 2aN_{pyr} \times \frac{a}{2N_{pyr}}\sqrt{\left(\frac{2h.N_{pyr}}{a}\right)^2 + 1}$$

$$\implies S_{tot} = a^2 \cdot \sqrt{\left(\frac{2h.N_{pyr}}{a}\right)^2 + 1}$$

Alors en peut écrire la surface de la cellule comme suite :

$$S_{tot} = \begin{cases} a^2 & ; (h = 0, N_{pyr} = 1) \text{ surfece plane} \\ a^2 \cdot \sqrt{\left(\frac{2 \cdot h \cdot N_{pyr}}{a}\right)^2 + 1} & ; (h \neq 0, N_{pyr} \gg 1) \text{ surface texturée} \end{cases}$$
III.2

Comme nous avons dit déjà on étudie deux cas $S_{tot} = f(h)$, $S_{tot} = f(N_{pyr})$.

III.4.2.a. $1^{\text{ère}} \cos S_{tot} = f(h)$:

On fixe N_{pyr} et on fait varie h, on obtient :

$$S_{tot}(h) = a^2 \sqrt{\left(\frac{2N_{pyr}}{a}\right)^2 h^2} + 1$$
 III.3

III.4.2.b. $2^{\text{ème}} \cos S_{tot} = f(N_{pyr})$:

On fixe h et on fait varie N_{pyr} , on obtient :

$$S_{tot}(N_{pyr}) = a^2 \sqrt{\left(\frac{2h}{a}\right)^2 N_{pyr}^2} + 1$$
 III.4

III.4.3. Simulation de la surface texturée (plusieurs pyramides par rangé) :

Le schéma de la figure *III.13* présente tous les dimensions et les paramètres d'une pyramide (plusieurs pyramides dans chaque rangé).



Figure *III.13* : Schéma présente les notations de différentes dimensions d'une pyramide (plusieurs pyramides / rangé).

 S_a et S_b , sont la surface de triangle côté « a » et côté « b », respectivement :

$$\begin{cases} S_a = \frac{a}{2m} \times L_a \\ L_a = \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2n}\right)^2} \quad \Rightarrow \quad S_a = \frac{a}{2m} \times \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2n}\right)^2} \\ \begin{cases} S_b = \frac{b}{2n} \times L_b \\ L_b = \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2m}\right)^2} \quad \Rightarrow \quad S_b = \frac{b}{2n} \times \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2m}\right)^2} \end{cases}$$

 S_{pyr} est la surface complète d'une pyramide, alors :

$$S_{pyr} = 2(S_a + S_b) = \frac{a}{m} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2n}\right)^2} + \frac{b}{n} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2m}\right)^2}$$

Le nombre des pyramides $N_{pyr} = m \times n$ alors la surface totale S_{tot} est :

$$S_{tot} = N_{pyr} \times S_{pyr} \Rightarrow S_{tot} = m \cdot n \cdot \left(\frac{a}{m} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2n}\right)^2} + \frac{b}{n} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2m}\right)^2}\right)$$

Pour faciliter le calcul on fait : a = b, $m = n = \sqrt{N_{pyr}}$, on obtient la relation suivante :

$$S_{tot} = N_{pyr} \cdot \left(\frac{2a}{\sqrt{N_{pyr}}} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2\sqrt{N_{pyr}}}\right)^2}\right)$$

$$\Rightarrow S_{tot} = 2.a \cdot \sqrt{N_{pyr}} \cdot \sqrt{h^2 + \left(\frac{a}{2\sqrt{N_{pyr}}}\right)^2}$$

$$\Rightarrow S_{tot} = 2.a \cdot \sqrt{N_{pyr}} \times \frac{a}{2 \cdot \sqrt{N_{pyr}}} \sqrt{\left(\frac{2.h \cdot \sqrt{N_{pyr}}}{a}\right)^2 + 1}$$

$$\Rightarrow S_{tot} = a^2 \cdot \sqrt{\left(\frac{2.h \cdot \sqrt{N_{pyr}}}{a}\right)^2 + 1}$$

Et en général la surface de la cellule est la suivante:

$$S_{tot} = \begin{cases} a^2 & ; (h = 0, N_{pyr} = 1) \text{ surfece plane} \\ a^2 \cdot \sqrt{\left(\frac{2 \cdot h \cdot N_{pyr}}{a}\right)^2 + 1} & ; (h \neq 0, N_{pyr} \neq 1) \text{ surface texturée} \end{cases}$$
III. 5

Nous avons étudie les deux cas $S_{tot} = f(h)$, $S_{tot} = f(N_{pyr})$.

III.4.3.a. $1^{\text{ère}} \cos S_{tot} = f(h)$:

On fixe N_{pyr} et on fait varie h, on obtient :

$$S_{tot}(h) = a^2 \sqrt{\left(\frac{2N_{pyr}}{a}\right)^2 h^2} + 1$$
 III.6

III.4.3.b. $2^{\text{ème}} \cos S_{tot} = f(N_{pyr})$:

On fixe h et on fait varie N_{pyr} , on obtient :

$$S_{tot}(N_{pyr}) = a^2 \sqrt{\left(\frac{2h}{a}\right)^2 N_{pyr}^2 + 1} \quad III.7$$

On voit d'après la comparaison entre les équations III.3, III.4, III.6 et III.7, qu'on a le même résultat (formule), alors, pour tracer les courbes des quatre équations et évaluer la corrélation entre S_{tot} et h et la corrélation entre S_{tot} et N_{pyr} , deux simples programmes en MATLAB (algorithmes) sont suffisants. III.4.4. Organigrammes développés pour le calcul numérique de la surface texturé:

III.4.4.a. Organigramme $S_{tot} = f(N_{pyr})$:



III.4.4.b. Organigramme $S_{tot} = f(h)$:



III.4.5. Résultats de la simulation :



III.4.5.1. La courbe $S_{tot} = f(h)$:

La courbe de la figure *III.14*, présente bien que l'augmentation de la hauteur *h* moyenne des pyramides, augmente la surface éclairée par des valeurs considérables, plus que deux fois la surface plane, alors c'est un bénéfice gratuit en surface sans consommation de matériau (Si).

Mais c'est bien sur il y a toujours, limitation ou un cas critique pour cette opération, lorsque la hauteur *h* dépasse la longueur L_D de diffusion du silicium (entre 100 et 300 μm ^[52]), là où il faut arrêté l'augmentation de *h*, sinon les porteur minoritaires seront recombinent à la surface, et surtout dans le volume (diminution de I_{cc}).

III.4.5.2. La courbe $S_{tot} = f(N_{pyr})$:



Figure III.15 : la courbe $S_{tot} = f(N_{pyr})$.

Dans ce cas aussi, la figure *III.15* présente, qu'une forte densité de pyramides (N_{pyr} grand) sur la surface, augmente la surface éclairée par des valeurs aussi considérables, il y a aussi une limitation, l'augmentation est tout dépend de la technique de fabrication des pyramides, la recombinaison à la surface a une grande cause de limite la densité des pyramides, le titre suivre va monterai par une simulation cet inconvénient, en fin dès que le taux d'ombrage et faible dans la texturation (plusieurs pyramides par rangé) par apport à celle d'une pyramide par rangé, on dit que le rendement quantique de la première texture est meilleur que celle de la deuxième.

Qu'on dit N_{pyr} ou h sont très grands, les formules des équations précédentes (III.3, III.4, III.6 et III.7), seront des droites, dont les pentes sont 2.*a*.*h* et 2.*a*. N_{pyr} pour $S_{tot}(N_{pyr})$ et $S_{tot}(h)$ respectivement, (cf. équations III.8 et III.9).

$$\lim_{N_{pyr} \to +\infty} S_{tot}(N_{pyr}) = a^2 * \sqrt{\left(\frac{2h}{a}\right)^2 N_{pyr}^2}$$
$$S_{tot}(N_{pyr} \gg) \cong 2. a.h * N_{pyr} \qquad III.8$$

$$\lim_{h\to+\infty} S_{tot}(h) = a^2 \times \sqrt{\left(\frac{2N_{pyr}}{a}\right)^2 h^2}$$

 $S_{tot}(h \gg) \cong 2. a. N_{pyr} \times h$ III.9

III.5. Inconvénients de la texturation (simulation par PC1D): III.5.1. Logiciel PC-1D :

PC-1D est un logiciel de simulation électrique commercialisé qui résout les équations décrivant le transport des électrons et des trous dans une dimension dans les dispositifs à matériaux semiconducteurs cristallins. Ce logiciel est plus particulièrement conçu pour la simulation des dispositifs photovoltaïques.

Les paramètres d'entrée du logiciel sont donnés dans le paragraphe suivant, certains paramètres variables peuvent être saisis à partir de fichiers externes ; c'est le cas pour le taux de réflectivité en fonction de la longueur d'onde ou des profils de dopage.

III.5.2. Paramètres généraux utilisés pour la simulation :

La figure *III.8*, regroupe les paramètres utilisés par PC-1D pour la simulation d'une cellule photovoltaïque en silicium multicristallin à structure simple.



Figure III.8: Paramètres de simulation par PC-1D de cellules (Si).

III.5.3. La simulation (influence de la hauteur h_p et l'angle Φ sur la génération et la recombinaison):

On va simuler les deux caractéristiques photogénérations et recombinaisons, en fonction de l'épaisseur (profondeur de la texturation) h_p , et l'influence de l'angle d'inclinaison des pyramides Φ , figure *III.9*.



Figure III.9 : l'angle Φ d'inclinaison des pyramides.

On trace pour $\Phi = 80^{\circ}$ et autre pour $\Phi = 10^{\circ}$, et on fait varie h_p entre 0 et 300 µm, les courbe de simulation sont présentées sur la figure *III.10*.



Figure *III.10* : simulation des caractéristiques (photogénérations & recombinaisons) en fonction de l'épaisseur de la couche texturée et l'angle d'inclinaison des pyramides.

On a, pour des épaisseurs infermières à 50 μm moins de génération ainsi pour la recombinaison, au dessus de 50 μm les deux caractéristique s'augmentes avec les couches les plus épais, mais on peut diminuer la recombinaison devant la génération si on joue sur l'angle d'inclinaison, comme les montrent sur la figure III.10, pour un angle de 10° la recombinaison sera diminue, contrairement pour 80° les porteurs photogénérations sera recombinaient totalement.

III.6. Conclusion :

D'après ce chapitre, nous avons plaines des choses claires autour de la texturisation de la surface avant de la cellule photovoltaïque, le silicium poreux diminue bien l'effet de réflectivité qui sera augmente l'absorption d'une grande partie de spectre solaire, la simulation de la surface texturée montre vraiment l'augmentation de la surface éclairée sans augmenter les dimensions de la cellule, les technologies de texturisation et les phénomènes physiques dans les semiconducteurs tel que les techniques et les moyennes de texturisation, la langueur de diffusion de la lumière dans le semiconducteur, la recombinaison en surface des porteurs minoritaires ... limitent l'augmentation de la surface par une seuil, en fin l'avantage de cette surface plus est d'améliorer le rendement optique.

Conclusion Générale

9

Conclusion

L'objectif de ce travail de recherche, est de voir l'influence de la texturation de la surface des cellules solaires sur l'augmentation de leur rendement, et de définir les meilleurs paramètres de texturation.

Pour ce faire, nous avons utilisé le silicium poreux comme matériaux de base ou comme un moyen de passage à la texturation de la surface, la réalisation de plusieurs échantillons de silicium poreux avec des conditions de fabrication différentes par la méthode de l'attaque électrochimique, nous a permis de voir des différentes formes de texture.

La mesure de la caractéristique courant-tension pratiquement permit de voir les techniques de mesure, et de voir aussi l'influences des appareilles de mesure et la source d'énergie solaire sur la mesure.

Nous avons réalisé six échantillons de silicium poreux, par l'attaque électrochimique de silicium monocristallin dopé p , placée dans une cellule de téflon contenant un mélange de solution d'éthanol et d'acide fluorhydrique avec une concentration de HF/Éthanol fixe à 2/3, avec une augmentation de la densité de courant dans chaque anodisation d'échantillon par apport à celle du précédente, et avec duré d'attaque de 2 min sauf 3 min pour le dernier échantillon, après, une aperçu des surfaces des échantillons sous un microscope optique, permit de voir clairement les différentes paramètres géométriques des texturations, les images MEB montrent bien la forme géométrique des ports et leur hauteur environ de 4 μ m pour l'échantillon N°5.

Après une mesure par un réflectomètre de la réflectivité des six échantillons plus un échantillon de silicium pur, prouver la diminution de la réflectivité dans le silicium poreux, où, pour le silicium pur la réflectivité est 38%, et entre 24 et 29% autour de la longueur d'onde 600nm pour les porosités obtenues entre 13,33 et 69,23%.

La diminution de la réflectivité va augmenter le rendement optique des cellules.

Puis nous avons fait des modélisations, d'une surface texturée a une forme pyramidale, une texture avec pyramide par rangé et autre plusieurs pyramides par rangé.

Dans cette modélisation, nous somme basé sur deux paramètres, la densité des pyramides par unité de surface et la hauteur de pyramide, et nous avons vu quelle est l'influence des deux paramètres sur l'augmentation de la surface éclairée des cellules photovoltaïques.

Les résultats obtenus par les programmes des modélisations rédigent en Matlab, montrent que l'augmentation de la hauteur des pyramides va augmenter une surface éclairée plane de 100 cm² vers une surface de 220 cm² texturée, pour une hauteur d'environ 10 μ m, sachant que cette augmentation est limitée par la longueur de diffusion de la lumière dans les matériaux, entre 100 et 300 μ m pour le silicium. La densité de pyramides aussi augmente la surface plane de 100 cm² jusqu'à 140 cm², pour une densité de 100 pyr/cm², cette augmentation aussi est limitée par l'inconvénient de recombinaison des porteurs en surface et les technologies de texturisation et la nature de matériaux de base, on a aussi la configuration de plusieurs pyramides par rangé est meilleure que celle d'une seule pyramide par rangé de point de vu de diminution de taux d'ombrage. Une dernière modélisation par le simulateur des semiconducteurs PC1D, a montré un inconvénient de la texturation, qui est la recombinaison en surface, la modélisation de cette recombinaison en fonction de l'épaisseur de la couche texturée et l'ongle d'inclinaison des pyramides, par le logiciel PC1D, a montré que pour des épaisseurs supérieurs à 250 μ m les porteurs photogénérés se recombinent totalement, conteraient pour des épaisseurs petites entre 10 et 170 μ m, où la photogénération est de 20.10¹⁸ s⁻¹, avec l'angles d'inclinaison de 10°, mais la recombinaison va être supérieur à la photogénération quelque soit l'épaisseur de la couche quand l'angle d'inclinaison est supérieure à 75°.

Alors, on conclue que, pour augmenter le rendement optique des cellules solaires il faut prendre en considérations les points suivant :

- Faire une texturation de la surface de telle façon on augmente la surface éclairée.
- Il faut que la hauteur de pyramide soit inférieure à la longueur de diffusion des porteurs photogénérés.
- Il faut choisir l'angle d'inclinaison des pyramides de telle façon on diminue la réflexion et la recombinaison en surface.

Perspectives:

En perspective, on va étudier les nanotexturations (nanopyramides) et leur rôle dans l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques :

- [1] OBSERV'ER. Baromètre du Solaire Photovoltaïque, Systèmes Solaires, Avril 2004, N° 160, pp.69-83.
- ^[2] **OLEKSIY NICHIPORUK.** Thèse en physique : Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, INSA de Lyon, 2005, page 14
- ^[3] HONSBERG C. and BOWDEN S. Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]. Sydney, Australia : University of New South Wales, 1998.
- [4] D.R. di Valdalbero, 'La Recherche Energétique Européenne: Pont de Coopération sur la Méditerranée', Liaison Energie-Francophonie, N°71, Energie et Développement Durable en Méditerranée, pp. 71 76, 2^{ème} Trimestre 2006.
- [5] Document, Liaison Energie-Francophonie. 'Energie et Développement Durable en Méditerranée', N°71, p. 95, 2^{ème} Trimestre 2006.
- [6] S. Bentouba, A. Slimani et M.S. Boucherit, 'Les Energies Renouvelables dans le Cadre d'un Développement Durable en Algérie, Wilayas du Grand Sud par Exemple', 8^{ème} Séminaire International sur la Physique Energétique, SIPE'06, Centre Universitaire de Béchar, Algérie, 11 - 12 Novembre 2006.
- [7] A. Ainouche, 'Natural Gas and Algerian Strategy for Renewable Energy', 23rd World Gas Conference, Amsterdam, 2006.
- [8] CHAPIN D.M., FULLER C.S., PEARSON G.L. A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. J. Appl. Phys., 1954, Vol. 25, pp. 676-677.
- ^[9] Sze S.M. Semiconductor Devices. New York : John Wiley, 1981, 867 p.
- [10] MARTINUZZI S., PALAIS O., PASQUINELLI M. and FERRAZZA F. *N-type* multicrystalline silicon wafers and rear junction solar cells. The European Physical Journal – Applied Physics, 2005,vol. 32, pp. 187-192.
- [11] SZLUFCIK J. et al. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. Proc. of the IEEE, vol. 85, No. 5, 1997, pp. 711-729.
- [12] GREEN M.A. Silicon Solar Cells : Advanced Principles and Practice. Sydney, Australia : Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 1995, 366 p.

- ^[13] **RICAUD A.** Photopiles solaires. Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997, 332 p.
- [14] SHOCKLEY W. and QUEISSER H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics, 1961, vol. 32, n°3, pp. 510-519.
- [15] SWANSON M. Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. Proc. of the 20th European Solar Energy Conference, June 2005, Barcelona, Spain, pp. 584-589.
- [16] GREEN M.A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. Physica E, 2002, vol. 14, pp. 65-70.
- [17] NOZIK A. Third Generation Solar Photon Conversion: High Efficiency through Multiple Exciton Generation in Quantum Dots [en ligne]. Energy & Nanotech. Workshop II: Prospects for Solar Energy in the 21st Century, Oct. 2004, Rice University, Houston, USA. Disponible sur: http://cnst.rice.edu/conference_energy.cfm (consulté le 01/02/07).
- [18] ABELES F. Optical properties of solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972, 1026p.
- ^[19] LÖLGEN Peter. Surface and volume recombination in silicon solar cells. Thèse. Utrecht, Pays-Bas: Universiteit Utrecht, Faculteit Natuur en Sterrenkunde, 1995, 152 p.
- [20] PHOTOWATT TECHNOLOGIES 2007, http://www.phowatt.com/, consulté le: 03/02/2009.
- [21] EHRET E. Caractérisation du silicium multicristallin élaboré en creuset froid inductif : influence des paramètres et de traitements thermiques ultérieurs sur les propriétés électriques du matériau. Thèse, Lyon : INSA de Lyon, 1996, 192 p.
- [22] RICARD A. plasmas réctifs. Paris: SFV, 1995, 156 p.
- [23] Hamakawa Y. Solar PV energy conversion and the 21st Century civilization. Tech. Digest of 12th PVSEC, Jeju, Corée du Sud, 2001, pp. 15-18.
- [24] J. Horzel, S. Sivoththaman, J. Njs. Screen-printed rapide thermal processes (RTP) selective emitter solar cells using a single diffusion step, 16th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (UK), 2000, pp.1087-1090.
- [25] Riccardo Battisti, Annalisa Corrado. Evaluation of technical improvements of photovoltaic systems through life cycle assessment methodology. Energy, 2005, Vol. 30, pp. 952–967.

- [26] K.A. Münzer, K.T. Holdermann, R.E. Schlosser, S. Sterk. Improvements and benefits of thin crystalline silicon solar cells. 2nd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna (Autriche), 1998, pp. 1214-1219.
- [27] Uhlir A. Electronic shaping of germanium and silicon, Bell Syst. Tech. J., 1956, Vol 35, 333-347.
- [28] Fuller C. S. and Ditzenberger J. A. Diffusion of donor and acceptor element in silicon, J. Appl. Phys., 1956, Vol 27, 544-553.
- ^[29] Watanabe Y. and Sakai T., Application of a thick anode film to semiconductor devices, Rev. Electron. Commun. Labs., 1971, Vol 19, 899-903.
- ^[30] Imai K. and Yoriume Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1979, Vol 18, 281.
- [31] Barla K., Herino R., Bomchil G. Stress in oxidized porous silicon layers, J. Appl. Phys., 1986, Vol 59, 439-441.
- [32] Tsao S. S. Porous silicon techniques for SOI structures, IEEE Circuits Devices Mag., 1987, Vol 3, 3-7.
- ^[33] Thomas N. J., Davis J. R., Keen J.M., Castledine J. G., Brumhead D., Goulding M., Alderman J., Farr J. P. G., Earwaker L. G., Ecuyer J. L., Sturland I. M. and Cole J. M. High-performance thin film silicon-on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon, IEEE Electron. Device Lett., 1989, Vol 10, 129-131.
- ^[34] Bomchil G., Halimaoui A. and Herino R. Porous silicon: The material and its applications in SOI technologies, Appl. Surf. Sci. 1989, Vol 41/42, 604-613.
- ^[35] Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett., 1990, Vol 57, 1046-1048.
- [36] Lehman V. and Gösele U. Porous silicon formation: a quantum effect, Appl. Phys. Lett., 1991, Vol 58, 856-858.
- [37] Vial J. C. and Derrien J. (eds) Porous Silicon : Science and Technology, Berlin, Springer
 Verlag, and Les Ulis, Les Editions de Physique, 1995, 355p.
- [38] Chen Q., Zhu J., Li X.G., Fan C.G., Zhang Y.H. Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etchning, Phys. Lett. A, 1996, Vol 220, 293-296.

- [39] Ohji H., Trimp P.J., French P.J., Fabrication of free standing structure using single step electrochemical etching in hydrofluoric acid, Sensors and Actuators A, 1999, Vol 73, 95-100.
- [40] DIMOVA-MALINOVSKA D., SENDOVA-VASSILEVA M., TZENOV N., KAMENOVA M. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. Thin Solid Films, 1997, 297, pp. 9-12.
- ^[41] HUMMEL R.E., MORRONE A., LUDWIG M., CHANG S.-S. On the origin of photoluminescence in the spark-eroded silicon. J. Appl. Phys., 1993, 63, pp. 2771-2773.
- [42] SMITH R.L., COLLINS S.D. Porous silicon formation mechanisms. J.A.P., 1992, 71, 8, pp. R1-R7.
- [43] M. A. Green, C. M. Chong, F. Zhang, A. B. Sproul, J. C. Zolper and S. R. Wenham, 20% Efficient laser grooved, buried contact silicon solar cell, *Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., Las Vegas, NV, September, 1988, IEEE, New York, 1988, pp. 411 - 414.*
- [44] R. L. Smith and S. D. Collins, Porous silicon formation mechanisms, J. Appl. Phys. 71 (8), R1 (1992).
- [45] FEYH A., LAERMER F., KRONMÙLLER S., MOKWA W. A novel process for the preparation of thick porous silicon layers. Phys. Stat. sol. (a), 2005, 202, 8, pp. 15971601.
- [46] LEHMANN V. Electrochemistry of Silicon. Instrumentation, Science, Materials and Applications. WILEY-VCH. Weinheim, 2002, 277 p.
- [47] PERICHON S. Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux : applications aux microsystèmes thermiques. Thèse, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, 2001, 175 p.
- ^[48] **Gilles LERONDEL**, Propagation de la lumière dans le silicium poreux : Application à la photonique. Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I CNRS (UMR 5588), 1997, 13p.
- [49] A. Halimaoui, Porous silicon material processing properties and applications, in Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique Springer, p 33 (1994).
- [50] HENGYANG, site: http://www.diytrade.com/china/2/products-catalogs/09.html, ou : ShenZhen HengYang TongSolar Industrial : http://www.szautech.cn/english/product/GB/product_detail.asp?catalogid=2&productid=43, consulté le 12/05/08

- [51] Cégep l'Abitibi-Témiscamingue, Lumière sur la lumière, département de physique : http://www.cegepat.qc.ca/tphysique/sebas/page%20accueil/Lumi%E8re.htm, consulté le 08 /05/2008
- ^[52] G.Bomchil, R.Hérino, L'Echo des RECHERCHES, 131, 25, (1988).
- ^[53] **SOPHIA ANTIPOLIS**, Matériaux, procédés et systèmes pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, novembre 2005, page 52.
- ^[54] **BEAULIEU J.** A guide to integrating sphere theory and applications, Labsphere, 19 p. Disponible sur : http://labsphere.com/tecdocs.aspx

Annexes

ANNEXE 1: MESURE DE RÉFLECTIVITÉ

La Figure A1 présente le dispositif expérimental de la mesure de réflectivité. L'échantillon est placé sur une ouverture de la sphère intégrante située à l'opposé du faisceau incident monochromatique (incidence quasi-normale : 9°). A chaque longueur d'onde, l'intensité réfléchie est mesurée par un photodétecteur (diode PIN en silicium).



Figure A1 : Dispositif expérimental de la mesure de réflectivité.

La source de lumière est une lampe halogène reliée à une alimentation en courant stabilisée.

Un monochromateur Jobin-Yvon, d'une résolution de 1 Å, permet de sélectionner la longueur d'onde (domaine spectral de 350 à 1100 nm). L'intensité émise par la lampe dans l'UV est toutefois assez faible, ce qui peut entraîner un signal assez bruité pour des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. Le flux en sortie est modulé sous forme d'un signal carré par un hacheur à 167 Hz, de manière à utiliser une détection synchrone. Ceci permet de rejeter le bruit de fond et d'obtenir un signal plus net.

L'état de surface de l'échantillon entraîne une réflexion diffuse du rayonnement incident, qui lui-même peut présenter une inhomogénéité dans sa distribution spatiale. Ceci est d'autant plus vrai que nous sommes amenés à mesurer la réflectivité d'échantillons texturés. Cela conduit à utiliser une sphère intégrante (Labsphère®)

qui permet d'intégrer spatialement un flux lumineux divergent et de faire converger la (quasi) totalité des rayons réfléchis vers le photodétecteur ^[54].

Afin de corréler les valeurs de tension délivrées par ce capteur avec celles de réflectivité proprement dites, une méthode comparative est appliquée Cela permet notamment d'éviter les erreurs dues à un mauvais alignement des optiques ou à une variation de l'intensité de l'éclairement. Dans ce cas, un premier balayage du spectre est effectué sur l'échantillon et les valeurs de tension délivrées sont enregistrées. Puis un deuxième passage est effectué sur un étalon, dont la réflectivité est connue et constante. Il suffit ensuite de corréler les mesures avec les valeurs de réflectivité de l'étalon.

ANNEXES 2 : AUTRE METHODES DE CALCUL DE LA POROSITE

On peut calculer la porosité comme suite :

$$\rho = \frac{m_i - m_f}{\rho_{Si} \cdot e \cdot S} \qquad (A2. Eq. 1)$$

Avec;

m_i: La masse avant anodisation [g].

m_f: La masse après anodisation [g].

 ρ_{Si} : La masse volumique du silicium [g.cm⁻³].

e : L'épaisseur de la couche poreuse [cm].

S: La surface anodisée [cm²].

ANNEXE 3: MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

A3.1. Principe de base :

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

A3.2. Principaux organes :

La Figure A3.1 représente un schéma général du microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite.



Figure A3.1 : Schéma de base d'un MEB.

A3.2.1. Le canon à électrons :

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits au niveau du "Wehnelt" qui a aussi pour fonction, grâce au dessin de ses lignes de champ, de focaliser les électrons en un point ("cross over") qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle.

A3.2.2. L'optique de focalisation :

On sait que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée quand il traverse un champ électrique [F =-e.E] ou magnétique [F=m.dv/dt =-ev^B]. Dans le microscope électronique, on utilise habituellement des bobines magnétiques qui introduisent moins d'aberrations. Elles sont constituées d'un enroulement enfermé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture (Figure A3.2). La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge plus par rapport à l'axe du système qui se comporte donc comme une lentille convergente : on parle donc de lentilles magnétiques, dont on peut faire varier aisément la distance focale en variant le courant passant dans la bobine.



Figure A3.2 : Représentation schématique d'une bobine magnétique.

La longueur focale varie avec la vitesse (énergie) des électrons : un diaphragme placé à proximité du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou qui divergent trop par rapport à l'axe du système.

La première lentille (cf. Figure A3.1) s'appelle "condenseur" car son réglage permet de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence.

A3.2.3. Le balayage :

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviation en x) et un courant en escalier (déviation en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles mêmes selon la direction y (Figure A3.3).



Figure A3.3 : Principe du balayage d'un MEB.



Figure A3.4 : Relation entre les balayages d'un MEB.

Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : on applique simplement un courant provenant de la même source aux bobines de déflexion de la colonne et de l'oscilloscope. Il y a donc une relation biunivoque entre un point de l'échantillon et un point de l'écran. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran (Figure A3.4) ; il peut atteindre 400 000 sur les instruments récents. On le contrôle simplement à l'aide d'une boite de résistances qui permettent de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne.

A3.2.4. La mise au point :

Une bobine finale (cf. Figure A3.1) permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de le focaliser exactement sur la surface de l'échantillon : en effet la résolution maximale (capacité à séparer deux points) est directement liée au diamètre du faisceau à la surface. De petites bobines supplémentaires permettent de corriger les aberrations, en particulier l'astigmatisme.



الهدف من هذا البحث، هو معرفة تأثير مختلف الخصائص الهندسية لشكل نسيج سطح الخلايا الكهر وضوئية، لتحسين مردوديتها.

اختيارنا كان معتمد على السليكون المثقب (الأسفنجي)، كطريقة للوصول إلى نسج سطح الخلايا، و قد اعتمدنا على طريقة الهجوم الكهروكيميائي لصناعة السليكون المثقب.

محاكاة شكل الهرم كشكل لنسيج السطح، كان لمعرفة زيادة المساحة المضاءة بدلالة الخصائص الهندسية لهذا الشكل.

محاكاة ثانية باستعمال البرنامج PC1D، قد اختيرت لنقد نسيج السطح في تحسين مردودية الخلايا، و لهذا قمنا بمحاكاة ارتباط الحوامل الناتجة بدلالة سمك الطبقة المنسوجة و ميل الأهرامات.

الكلمات الأساسية: سطح منسوج، خلايا كهروضوئية، مردودية، سليكون مثقب، محاكاة، ارتباط الحوامل الناتجة.

Résumé

Le but de cette thèse, est de voir l'influence des différents paramètres géométriques de la texture sur la surface éclairée des cellules photovoltaïques, pour améliorer ses performances.

Notre choix s'est basé sur le silicium poreux comme un passage à une texture, nous avons choisi l'attaque électrochimique pour fabriquer le silicium poreux, puis nous avons fait une mesure de la réflectivité de la surface poreuse obtenues.

Une simulation de la forme pyramidale a été choisi Comme une forme d'une texture a étudier, pour voir l'augmentation de la surface éclairée en fonction des paramètres géométriques de cette texture.

Une deuxième simulation par le logiciel PC1D, à été choisi pour critiquer la texture devant l'amélioration de rendement des cellules, pour cela nous avons fait une simulation de la recombinaison des porteurs générés en fonction de l'épaisseur de la couche texturée et l'angle d'inclinaison des pyramides.

Mots clés : texture, cellules photovoltaïques, performance, silicium poreux, simulation, rendement, recombinaison, porteurs générés, pyramides.
Abstract

The aim of this thesis is to see the influence of the different geometrical parameters of texture on the enlightened surface of the photovoltaic cells, to improve its performances.

Our choice was based on porous silicon like a passage to a texture, we chose the electrochemical attack to manufacture porous silicon, and then we made a measurement of the reflectivity of porous surface obtained.

A simulation of the shape of pyramid was selected like a form of a texture, to see the increase in the surface lit according to the geometrical parameters of this form.

The second simulation by software PC1D, was selected to criticize texture in front of the improvement of the efficacy of the cells, for that we made a simulation of the recombination of the carriers generated according to the thickness of the textured layer and the angle of inclination of the pyramids.

Key words: texture, cells photovoltaic, performance, porous silicon, simulation, efficacy, recombination, carriers generated, pyramids.