

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie électrique et de génie informatique



# Revêtements antireflets pour améliorer les propriétés optiques des cellules photovoltaïques à concentration

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie électrique

Philippe ST-PIERRE

Sherbrooke (Québec) Canada

Août 2020





# MEMBRES DU JURY

Simon FAFARD

---

Directeur

Abdelatif JAOUAD

---

Codirecteur

Maxime DARNON

---

Évaluateur

Vincent AIMEZ

---

Évaluateur



# RÉSUMÉ

Le photovoltaïque concentré (CPV) est une technologie de production d'énergie solaire au coût potentiellement moins élevé que le photovoltaïque standard dans certaines régions, et ce, avec un impact réduit sur l'environnement. Pour augmenter l'efficacité de conversion énergétique du CPV, nous visons à réduire les pertes par réflexion et absorption à la surface des cellules. Ce mémoire présente les travaux de recherche effectués pour étudier cette problématique et proposer deux solutions innovantes pour augmenter les performances des cellules solaires CPV.

Les revêtements antireflets (ARC) utilisés dans l'industrie du CPV sont connus pour offrir une mauvaise isolation contre l'humidité, l'oxygène et autres contaminants. Ce mémoire propose l'utilisation de nitrure de silicium à indice de réfraction élevé et basse absorption pour une meilleure encapsulation par l'ARC. En outre, cette étude s'intéresse aux avantages de l'élimination de la couche de fenêtre absorbante en AlInP grâce à la passivation par effet de champ à partir de charges fixes dans le nitrure. Le remplacement de la couche de fenêtre par un ARC à base de SiN augmente la réponse spectrale dans l'UV et la lumière bleue, mais réduit la réponse dans le visible, en raison d'une passivation de surface plus faible qui augmente la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires à la surface. Ceci pourrait avoir le potentiel d'augmenter l'efficacité des cellules solaires mais n'a pas pu être démontré.

Un ARC microstructuré peut aussi réduire les réflexions pour une large gamme d'angles d'incidence en créant un gradient d'indice de réfraction effectif qui lisse la transition optique entre l'air et un milieu transparent à haut indice. Un revêtement de microbilles déposées développé dans cette étude a permis d'augmenter le courant produit par des cellules solaires de 2,26 % pour des billes de 1000 nm sur une couche de silicone. Ces résultats ont été mesurés à partir du spectre d'efficacité quantique externe.

**Mots-clés :** Revêtement antireflet (ARC), photovoltaïque concentré (CPV), passivation, dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), nitrure de silicium, nanostructures biomimétiques, structure de sous-longueur d'onde



# ABSTRACT

## **Antireflection Coatings for Improving Optical Properties of Concentrated Photovoltaics**

Concentrating Photovoltaics (CPV) is a less expensive solar power generation technology than standard photovoltaics in some regions, with a reduced environmental impact. To increase the energy conversion efficiency of CPV, we aim to reduce reflection and absorption losses at the cell surface. This report presents the research work carried out to study this problem and to propose two innovative solutions to increase the performance of CPV solar cells.

Anti-reflection coatings (ARC) used in the CPV industry are known to provide poor insulation against moisture, oxygen and other contaminants. This research proposes the use of silicon nitride with a high refractive index and low absorption for a better encapsulation by ARC. In addition, this paper investigates the benefits of removing the absorbent AlInP window layer by field effect passivation from fixed charges in the nitride. Replacing the window layer with an SiN-based ARC increases the spectral response in UV and blue light but reduces the response in the visible due to lower surface passivation. This could have the potential to increase the efficiency of solar cells but could not be demonstrated.

A microstructured ARC can also reduce reflections over a wide range of incidence angles by creating an effective refractive index gradient that smoothes the optical transition between air and a transparent high-index medium. A coating of deposited microbeads developed in this study increased the current produced by solar cells by 2.26 % for 1000 nm beads on a silicone layer. These results were measured from the external quantum efficiency spectrum.

**Keywords:** Antireflection coating (ARC), concentrated photovoltaic (CPV), passivation, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), silicon nitride, biomimetic nanostructures, subwavelength structures



*À ma sœur*

qui m'a enseigné que l'univers est fait de poésie, pas d'atomes. Si un jour mes genoux ne sont pas verts à la fin de la journée, je te promets de réévaluer sérieusement ma vie.





# REMERCIEMENTS

J'aimerais avant tout remercier chaleureusement mes directeurs, Simon Fafard et Abdelatif Jaouad. Abdelatif a joué pour moi le rôle d'un guide inconditionnel par son soutien constant et son appui scientifique.

Je remercie également Maxime Darnon et Maïté Volatier pour leur aide précieuse tout au long de mon projet de recherche.

Je tiens à souligner l'aide inestimable de mes camarades étudiants avec qui j'ai eu un réel plaisir à travailler : Xavier, Clément, Mathieu, Olivier, Farah, Konan et une mention spéciale pour Gwénaëlle et Arnaud, mes mentors, coéquipiers et véritables amis.

J'étends ma gratitude à tout le personnel technique et scientifique du 3IT pour leur ardeur et pour leur travail d'une qualité irréprochable, en réservant un grand merci à Artur Turala. Merci à Marie-Josée, Étienne, Renée, Pierre, Daniel, Guillaume et Félix.

J'aimerais ensuite exprimer toute ma reconnaissance à Isabelle et Joanie, qui ont vivement cru en moi, ainsi que mes parents et ma soeur, à qui je dois énormément. Ces remerciements seraient incomplets sans une mention chaleureuse à mes amis qui m'ont encouragé avec entrain.

Je termine ces remerciements en soulignant la contribution vitale de STACE pour leur collaboration, leur soutien financier et leur ambition. Un merci à MITACS qui ont permis le financement de ce projet de recherche. Je remercie aussi le LN2, un laboratoire de recherche international franco-canadien (Unité Mixte Internationale de recherche UMI 3463) financé et codirigé par le CNRS, l'Université de Sherbrooke, l'Université de Lyon incluant en particulier l'INSA de Lyon, l'École Centrale de Lyon (ECL) et CPE Lyon ainsi que par l'Université Grenoble-Alpes (UGA) ; le LN2 est principalement localisé à l'Institut Interdisciplinaire d'Innovations Technologiques à Sherbrooke.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVUE DE LA THÉORIE ET DES TECHNIQUES DE REVÊTEMENTS ANTIREFLETS ET DE PASSIVATION POUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À HAUTE EFFICACITÉ</b>	<b>5</b>
2.1	Revêtements antireflets pour les cellules solaires . . . . .	5
2.1.1	Revêtements antireflets en couches minces . . . . .	6
2.1.2	Revêtements antireflets microstructurés . . . . .	9
2.1.3	Caractérisation des propriétés optiques de la face avant . . . . .	11
2.2	Passivation des cellules multijonctions III-V/Ge . . . . .	14
2.2.1	Mécanismes de recombinaison . . . . .	14
2.2.2	Passivation de la surface . . . . .	15
2.2.3	Passivation du périmètre . . . . .	17
2.2.4	Caractérisation de la passivation . . . . .	17
2.3	Dépôt et caractéristiques du nitrure de silicium . . . . .	19
2.3.1	Méthodes de dépôt . . . . .	19
2.3.2	Propriétés optiques . . . . .	20
2.3.3	Propriétés chimiques . . . . .	21
2.3.4	Propriétés mécaniques . . . . .	22
<b>3</b>	<b>ARC/PASSIVATION PAR NITRURE DE SILICIUM</b>	<b>25</b>
3.1	Modélisation numérique . . . . .	25
3.2	Développement du revêtement antireflet . . . . .	27
3.3	Fabrication de cellules solaires avec ARC/passivation à base de $\text{SiN}_x$ . . . . .	30
3.4	Caractérisation électrique des cellules solaires avec ARC/passivation à base de $\text{SiN}_x$ . . . . .	33
3.5	Perspectives . . . . .	42
<b>4</b>	<b>ARC PAR COUCHE DE MICROBILLES DÉPOSÉES</b>	<b>45</b>
4.1	Concept de l'ARC à base de microbilles . . . . .	46
4.1.1	Modélisation d'un sous-module CPV pour simuler les performances attendues . . . . .	47
4.2	Développement du procédé de fabrication d'un ARC par couche de microbilles déposées . . . . .	49
4.2.1	Taille optimale de billes . . . . .	53
4.3	Caractérisation et résultats . . . . .	54
4.3.1	Caractérisation morphologique de la couche de microbilles . . . . .	54
4.3.2	Caractérisation optique de l'ARC de microbilles . . . . .	54
4.3.3	Caractérisation électrique des cellules munies d'un ARC de microbilles . . . . .	56
4.4	Perspectives . . . . .	60

---

<b>5</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>63</b>
5.1	Résultats principaux . . . . .	63
5.1.1	ARC/passivation par nitrure de silicium PECVD . . . . .	63
5.1.2	ARC par couche de microbilles déposée . . . . .	64
5.2	Perspectives . . . . .	65
5.2.1	ARC/passivation par nitrure de silicium PECVD . . . . .	65
5.2.2	ARC par couche de microbilles déposée . . . . .	66
<b>A</b>	<b>PROCÉDÉ DE FABRICATION DES CELLULES SOLAIRES AVEC ARC À BASE DE <math>\text{SiN}_x</math> PECVD</b>	<b>67</b>
<b>B</b>	<b>MODÉLISATION NUMÉRIQUE</b>	<b>73</b>
B.1	Package Python arc . . . . .	73
B.2	Calcul des épaisseurs optimales des couches d'un ARC . . . . .	73
B.3	Indices optiques des matériaux du modèle . . . . .	73
B.4	Correction des artéfacts de l'EQE . . . . .	74
<b>C</b>	<b>LAMPES AU XÉNON</b>	<b>75</b>
	<b>LISTE DES RÉFÉRENCES</b>	<b>77</b>

---

# LISTE DES FIGURES

1.1	Structure typique d'une cellule solaire triple jonction . . . . .	2
2.1	Réflexion aux interfaces d'une couche antireflets. . . . .	6
2.2	Spectre de réflectance calculé pour un ARC de SiN et un ARC bicouche de SiO <sub>2</sub> /SiN . . . . .	9
2.3	Les réseaux de pointes cornéennes du paon-de-jour ( <i>Inachis io</i> ), un papillon nymphalide, vus au MEB . . . . .	10
2.4	Circuit équivalent d'une cellule solaire à simple jonction (modèle à une diode). . . . .	13
2.5	Couches et diagramme des bandes d'énergies d'une couche fenêtre d'AlInP. . . . .	16
3.1	Indices optiques du SiN <sub>x</sub> développé. . . . .	29
3.2	Schéma des séries de cellules solaires fabriquées pour cette étude . . . . .	30
3.3	Schéma des échantillons pour mesure de réflectivité fabriqués pour cette étude . . . . .	31
3.4	Un échantillon de la série de cellules solaires fabriquées dans cette étude . . . . .	31
3.5	Démarche pour le dépôt de l'ARC . . . . .	33
3.6	Courbes $I(V)$ typiques des cellules solaires mesurées. . . . .	34
3.7	Relation entre le $V_{oc}$ et le rapport périmètre sur aire des cellules solaires de cette étude . . . . .	36
3.8	Efficacité quantique externe d'une cellule par configuration . . . . .	39
3.9	Spectres de réflectivité des cellules fabriquées selon le type d'ARC et la présence de la couche fenêtre. . . . .	40
3.10	Efficacité quantique de la jonction <i>top</i> de cellules avec et sans couche fenêtre . . . . .	40
3.11	Absorption dans la sous-cellule de GaInP lorsque la couche fenêtre est présente ou retirée comparée à l'absorption dans la couche fenêtre. . . . .	41
4.1	Schématisation de la couche microstructurée et du gradient d'indice de réfraction . . . . .	47
4.2	À gauche : structure moléculaire d'une chaîne de polydiméthylsiloxane (PDMS). À droite : Exemple de polyphénylméthylsiloxane. . . . .	47
4.3	Gain en $J_{sc}$ en fonction de la profondeur des billes dans le PDMS (simulation) . . . . .	49
4.4	Épaisseur du PDMS étalé en fonction de la durée et de la vitesse angulaire d'étalement . . . . .	51
4.5	Profondeur des billes dans le PDMS en fonction de son degré de réticulation . . . . .	52
4.6	Vue latérale de microbilles de 500 nm déposées sur du PDMS réticulé à (a) $\rho = 13\%$ et à (b) $\rho = 15\%$ . . . . .	53
4.7	Topologie du PDMS après dissolution du film. $\rho = 5\%$ . . . . .	53
4.8	Micrographies du revêtement de microbilles à différentes échelles . . . . .	55
4.9	Spectre de transmission du revêtement de microbilles sur quartz comparé au spectre de transmission de quartz et de quartz avec PDMS. . . . .	56
4.10	Schéma du sous-module considéré dans cette étude . . . . .	57
4.11	Distribution angulaire de la lumière sur la cellule, $J_{sc}$ et gain en fonction de l'angle d'incidence . . . . .	60

4.12	Courbes $J(V)$ d'une cellule avec microbilles comparée à la courbe $J(V)$ d'une cellule de référence sous l'illumination d'une lampe au xénon filtrée pour s'approcher du spectre AM1.5D. . . . .	61
4.13	Couche de microbilles sur PDMS avant et après manipulation par la buse d'aspiration d'un bras de transfert . . . . .	62
A.1	Masque Meknès utilisé pour la fabrication des échantillons de la série O139	68
C.1	Irradiance spectrale de quelques lampes à arc au xénon. La lampe utilisée dans le simulateur solaire est une lampe de 150 W sans ozone (6255). Image tiré de [74] . . . . .	75

---

# LISTE DES TABLEAUX

2.1	Indices de réfraction optimaux et matériaux correspondants pour des ARC de 1 à 3 couches sur une cellule solaire triple-jonction dans l'air. . . . .	8
2.2	Revue de l'état de l'art en ARC microstructuré . . . . .	11
2.3	Facteur d'idéalité $n$ pour les principaux mécanismes de recombinaison . . .	18
2.4	Résumé de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques du $\text{SiN}_x$ PECVD . . . . .	21
3.1	Couches du modèle numérique . . . . .	26
3.2	Conditions PECVD des tests réalisés pour le développement d'un LFSiN à basse réflectivité et propriétés optiques . . . . .	28
3.3	Propriétés simulées de l'ARC développé à base de LFSiN comparées aux propriétés d'autres ARC standards pour une cellule triple jonction <i>top-limited</i> . . . . .	30
3.4	Procédé de fabrication des cellules solaires conçues dans cette étude . . . .	32
3.5	$J_{sc}$ moyen des cellules solaires de cette étude regroupées par configuration .	35
4.1	Procédé développé pour le dépôt du revêtement de microbilles . . . . .	50
4.2	Gain en densité de courant exprimé en % entre la cellule et la cellule de référence (en gras). $\Delta J_{sc} = [J_{sc}(\text{cellule}) - J_{sc}(\text{ref})]/J_{sc}(\text{ref})$ , moyenné sur le nombre de cellules indiqué entre parenthèses. $T = 25^\circ\text{C}$ . . . . .	59
A.1	Échantillons de la série O139 . . . . .	67
A.2	Procédé de fabrication des cellules solaires avec ARC/passivation par $\text{SiN}_x$ PECVD . . . . .	69
A.3	Épaisseurs réelles de diélectriques déposés par PECVD pour les ARC . . .	72
B.1	Sources des indices optiques utilisés dans le modèle numérique développé .	74





# LEXIQUE

**Adsorption** Phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide.

**Current-matching** Condition sous laquelle deux sous-cellules ont un courant de puissance maximale identique (voir p. 5).

**Efficacité quantique** Rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de photons incidents sur un matériau photovoltaïque.

**Hétérojonction** Jonction entre deux semi-conducteurs dont les bandes interdites sont différentes.

**Photoconductance** Technique permettant de mesurer le temps de vie effectif des porteurs minoritaires en mesurant la conductance dans contact après une courte impulsion laser.

**Photoluminescence** Phénomène par lequel un électron de la bande de valence est excité par un photon d'énergie supérieure au gap. L'électron excité libère son énergie par l'émission d'un photon après un court temps.

**Photovoltaïque** Désigne un composant électronique qui utilise l'effet photoélectrique pour convertir le rayonnement lumineux en énergie électrique.

**Recombinaison** Processus par lequel une paire électron-trou échange de place entre la bande de valence et la bande de conduction

**Thermalisation** Processus par lequel un porteur de charge perd de l'énergie par ses interactions avec le réseau cristallin.



# LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Unité	Définition
$\varnothing$	[m]	Diamètre
$A$	[s.u.]	Coefficient d'absorption
$A$	[m <sup>2</sup> ]	Aire des cellules solaires
$E_g$	[eV]	Largeur de la bande interdite
$I$	[A]	Courant
$I(\lambda)$	[W/m <sup>2</sup> ]	Irradiance (éclairage énergétique)
$K_{Ic}$	[Pa√m]	Ténacité mode I d'un film
$\lambda$	[nm]	Longueur d'onde
$P$	[mTorr]	Pression
$P$	[W]	Puissance de la source RF du réacteur PECVD
$P$	[m]	Périmètre
$q$	[C]	Charge élémentaire
$\rho$	[%]	Degré de réticulation du PDMS au moment du dépôt des microbilles
$R$	[s.u.]	Réflectance
$R_W$	[s.u.]	Réflectance pondérée par l'IQE
$\sigma_f$	[Pa]	Contrainte dans un film
$\tau_{\text{eff}}$	[s]	Temps de vie effectif des porteurs
$T$	[s.u.]	Coefficient de transmission (transmittance)
$U$	[s <sup>-1</sup> ]	Taux de recombinaison des porteurs
$V$	[V]	Tension
$Z$	[s.u.]	Coefficient de géométrie de fissure



# LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Definition	Définition
III-V	Abbrev. for III-V semiconductor compound	Abrév. de semiconducteur composé III-V
3IT	Interdisciplinary Institute for Technological Innovation	Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique
3JSC	Triple-junction solar cell	Cellule solaire triple jonction
AFM	Atomic Force Microscope	Microscope à force atomique
ARC	Anti-reflection coating	Revêtement antireflet
CEA-LITEN	Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies nouvelles et les Nanomatériaux du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives	
CPV	Concentrated photovoltaics	Photovoltaïque à concentration
CVD	Chemical vapor deposition	Dépôt chimique en phase vapeur
DNI	Direct Normal Irradiance	Éclairement énergétique normal direct
EQE	External quantum efficiency	Efficacité quantique externe
HF-PECVD	High-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à haute fréquence
IQE	Internal quantum efficiency	Efficacité quantique interne
IR	Infrared	Infrarouge
LF-PECVD	Low-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à basse fréquence
LN2	Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes	
LPCVD	Low-pressure chemical vapor deposition	Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression
MEB	Scanning electron microscope	Microscope électronique à balayage
PCD	Photoconductance decay	Décroissance de la photoconductance
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polydimethylsiloxane
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PV	Photovoltaic	Photovoltaïque
SRH	Shockley-Read-Hall	Shockley-Read-Hall
UV	Ultraviolet	Ultraviolet



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

Dans le contexte actuel de développement durable, les technologies solaires photovoltaïques sont au centre des efforts de recherche dans le domaine des énergies renouvelables. À ce jour, la majorité des cellules solaires photovoltaïques (PV) sont constituées d'une photodiode en silicium. Le silicium étant abondant et peu cher, cette technologie a fait l'objet de la plupart des développements commerciaux. De nombreuses approches existent pour réduire au minimum le prix de l'énergie photovoltaïque. L'une de ces méthodes est le photovoltaïque à concentration (CPV), qui peut être moins cher que le PV à base de silicium dans les régions à fort ensoleillement direct (DNI) [40, 89] avec des impacts similaires [69] ou inférieurs [30] sur le cycle de vie et un temps de retour énergétique (LCOE) plus court [29].

Un module photovoltaïque à concentration est composé d'un ou de plusieurs dispositifs de concentration optique (lentille ou miroirs) focalisés sur des cellules photovoltaïques à haute efficacité. La concentration de la lumière solaire permet d'utiliser pour une même quantité de lumière une plus petite surface de semi-conducteur où la lumière est convertie en énergie électrique. La surface de semi-conducteur nécessaire, qui est comparativement coûteuse [20], est ainsi réduite d'un facteur de 2 à plus de 1000 selon le système de concentration. Ceci permet l'utilisation de cellules photovoltaïques à haute efficacité. Les cellules standard dans l'industrie CPV sont des cellules monolithiques triple-jonction à base de GaInP/GaInAs/Ge. Ces cellules consistent fondamentalement en trois cellules solaires empilées et connectées en série. Chacune des trois jonctions de la cellule est optimisée de manière à absorber une portion différente du spectre solaire, tel que schématisé à la figure 1.1 qui montre également les principales couches d'une structure triple jonction.

Des progrès technologiques soutenus ont permis de réduire considérablement les coûts du CPV en augmentant l'efficacité du système, principalement en réduisant les pertes [58]. Parmi les pertes les plus importantes, les pertes optiques par réflexion de Fresnel sont généralement minimisées par l'utilisation de revêtements antireflets (ARC) déposés sur la surface des cellules photovoltaïques.

La plupart des ARC dans l'industrie CPV sont fabriqués à partir d'oxydes métalliques (par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) déposés par pulvérisation cathodique. Les oxydes métalliques sont connus pour offrir une faible qualité d'isolation contre les facteurs environnementaux (vapeur

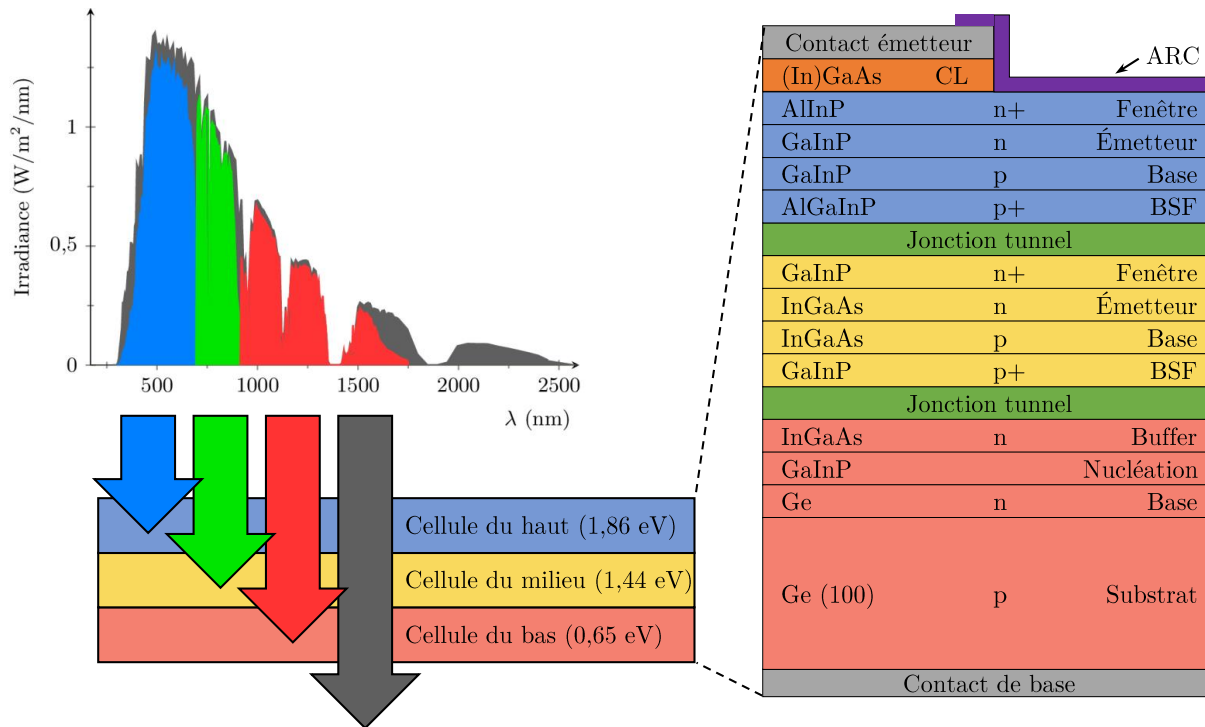


Figure 1.1 À gauche : spectre solaire AM1.5D et portions du spectre absorbées par chaque sous-cellule d'une cellule solaire triple jonction. À droite : la structure typique d'une cellule solaire triple jonction. Les largeurs de bandes interdites optiques sont indiquées pour chaque sous-cellule.

d'eau, oxygène, contaminants) [3] par rapport au nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ), largement utilisé en microélectronique pour l'encapsulation. Le nitrure de silicium est utilisé pour l'ARC sur les cellules solaires au silicium, mais n'a pas été utilisé pour les cellules à triple jonction car il absorbe la lumière à de courtes longueurs d'onde dans la plage d'absorption de la jonction de GaInP.

Sous le revêtement antireflet, la face avant des cellules est également munie d'une couche appelée couche fenêtre. La couche fenêtre est essentielle par son rôle de passivation de la surface [65], c'est-à-dire la réduction de la recombinaison des porteurs minoritaires qui dissipent leur énergie et ne peuvent plus contribuer à la tension générée par la cellule. Cependant, la couche fenêtre absorbe une fraction importante de la lumière pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm avant qu'elle ne soit convertie en énergie électrique par la jonction du haut [50].

La présente étude vise à déterminer s'il est possible d'améliorer les propriétés optiques d'une cellule solaire photovoltaïque à concentration à l'aide d'un ARC à base de nitrure de



---

silicium capable de passiver suffisamment la surface pour pouvoir s'affranchir de la couche fenêtre.

Dans un autre ordre d'idées, en photovoltaïque à haute concentration, la lumière est focalisée à une grande ouverture numérique sur des cellules photovoltaïques munies de revêtements antireflet (ARC). Or, les ARC conventionnels à deux ou trois couches minces diélectriques ne peuvent être efficaces sur une large plage de longueurs d'onde et pour tout le spectre solaire. À titre d'exemple, un ARC double couche est efficace dans un cône de 15 à 20° en dehors duquel sa réflectivité augmente rapidement pour des angles croissants. Afin d'améliorer la tolérance des modules CPV, la majorité des systèmes de concentration incluent une optique secondaire (SOE) qui collimate la lumière sur la cellule. La SOE permet de rediriger les rayons qui arrivent en dehors de la surface active de la cellule. Toutefois, l'utilisation d'une optique secondaire ajoute une interface qui produit des pertes par réflexions supplémentaires de 2,8 à 4 % [34].

À cet égard, d'autres recherches se sont penchées sur l'incorporation dans les ARC de structures aux dimensions micro et nanométriques qui se révèlent efficaces sur une large bande spectrale et insensibles à la polarisation de la lumière incidente. De plus, elles augmentent significativement l'acceptation angulaire des cellules [19]. Cependant, les premières méthodes proposées pour structurer la surface à l'échelle des longueurs d'ondes du spectre solaire sont associées à une forte recombinaison en face avant avec la plus grande surface effective offrant des sites de recombinaison.

Une équipe du CEA-LITEN a développé un procédé d'assemblage sol-gel d'une couche de microsphères sous la forme d'une monocouche hexagonale compacte [22]. Ce procédé, appelé *Boostream*<sup>®</sup>, permet d'assembler rapidement et à moindre coût des microsphères de matériaux et dimensions variées, allant d'environ 100 nm à plus de 2,5 µm.

En plus du premier objectif énoncé précédemment, ce projet de recherche vise également à déterminer s'il est possible d'améliorer les propriétés optiques d'une cellule solaire CPV à l'aide d'un ARC constitué d'une couche de microbilles de silice déposées.

La présente étude a pour objectif de quantifier le gain en efficacité apporté par les deux types de revêtements proposés. De plus, l'étude vise à valider les résultats prédits par les simulations de Homier [42] pour le revêtement ARC/passivation à base de  $\text{SiN}_x$  et les simulations de Forcade [26] pour l'ARC microstructuré. Pour ce faire, la technique de fabrication des revêtements devra être développée de sorte à optimiser leurs caractéristiques tout en respectant des impératifs de coûts et de simplicité.

---

Pour répondre aux questions de recherche formulées, une étude de la théorie et une recension des techniques de revêtement antireflets et de passivation des cellules multijonctions sera présentée au chapitre 2. Pour cette étude, un revêtement ARC/passivation par nitrure de silicium PECVD a été développé expérimentalement avec l'appui d'un modèle numérique (chapitre 3). Des cellules solaires munies de ce revêtement ont été fabriquées et caractérisées pour déterminer l'impact sur leurs performances électriques (chapitre 3). Un ARC microstructuré à base de microbilles déposées a aussi été développé avec l'appui de simulations (chapitre 4). Un procédé de fabrication a été développé de manière à contrôler et optimiser les caractéristiques du revêtement. Ce procédé a ensuite été employé pour équiper des cellules solaires avec le revêtement microstructuré et déterminer l'impact sur leurs performances optiques. Aux chapitres 3 et 4, la méthodologie utilisée pour développer et caractériser les deux types d'ARC est présentée, suivie des résultats principaux et de leur analyse. La section perspective met en lumière les limites de cette étude ainsi que les potentiels de travaux subséquents. Enfin, une conclusion fait la synthèse de l'étude (chapitre 5)

Les références sont présentées en suivant les normes bibliographiques pour les transactions, les revues et les publications de conférences de l'*Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE).

---

## CHAPITRE 2

# REVUE DE LA THÉORIE ET DES TECHNIQUES DE REVÊTEMENTS ANTIREFLETS ET DE PASSIVATION POUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À HAUTE EFFICACITÉ

De nombreuses études se sont déjà intéressées aux revêtements antireflets et à la passivation de cellules solaires multijonctions. Cette section a pour objectif de présenter les principaux travaux publiés et l'état des recherches dans un premier temps sur les revêtements antireflets des cellules solaires III-V et, dans un deuxième temps, sur la passivation des cellules solaires multijonctions. Les méthodes de caractérisation standard pour ces techniques feront également l'objet d'une revue.

### 2.1 Revêtements antireflets pour les cellules solaires

Une cellule photovoltaïque convertit la lumière solaire en énergie électrique selon une efficacité définie par le ratio entre la puissance électrique produite sur la puissance lumineuse incidente. La densité de puissance électrique produite correspond au produit  $J \times V(J)$ . Pour augmenter la puissance d'une cellule PV, on peut augmenter  $J$  en diminuant les pertes de lumière dans le trajet optique. On peut notamment réduire les réflexions dans le système de concentration, réduire l'ombrage de la métallisation en face avant ou réduire les réflexions à la surface de la cellule. Afin de réduire ces réflexions, un revêtement antireflet (ARC) est déposé à la surface des cellules.

Dans une cellule solaire multijonction constituée d'un ensemble de sous-cellules connectées en série, la tension  $V(J)$  de l'ensemble correspond à la somme des tensions  $V_i(J)$  de chaque sous-cellule. En contrepartie, le courant traversant l'ensemble est constant. Il en découle que la puissance du dispositif total est la somme des puissances des sous-cellules. Puisque chaque sous-cellule a son propre point de puissance maximale  $\{V_{\text{mp},i}, J_{\text{mp},i}\}$  qui maximise  $J \times V_i(J)$ , elle ne pourra fonctionner à son point de puissance maximale que si  $J_{\text{mp},i}$  est le même pour chaque sous-cellule, condition appelée *current-matching* ou adaptation de courant. Dans le cas contraire, certaines sous-cellules doivent fonctionner loin de leur point de puissance maximale.

Pour maximiser la puissance électrique produite, il est par conséquent important de munir la cellule solaire d'un ARC qui ajuste la puissance lumineuse dans chaque sous-cellule (balance spectrale) de sorte à s'approcher de conditions de *current-matching*.

Deux méthodes principales existent pour réaliser un ARC sur une surface : un empilement de couches minces diélectriques ou une microstructuration de la surface. Les techniques liées à ces deux méthodes sont présentées dans cette section.

### 2.1.1 Revêtements antireflets en couches minces

#### Réflexion de Fresnel sur une couche mince

Lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre (par exemple lorsqu'elle passe de l'air au matériau constituant la surface de la cellule solaire), elle subit une réflexion. La fraction de lumière réfléchie peut être calculée à l'aide des équations de Fresnel.

Pour une onde plane  $e^{j(\omega t - kz)}$  qui rencontre une interface à incidence normale, l'amplitude des ondes réfléchies et transmises sont données par les coefficients de Fresnel :

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \qquad t_{ij} = 1 + r_{ij} \qquad (2.1)$$

Par convention, le signe du champ électrique de l'onde est défini par sa direction (négatif pour l'onde réfléchie).

La réflectance  $R$  correspond à la puissance lumineuse réfléchie et vaut  $R = |r|^2$ . Si l'on ajoute une couche mince d'indice  $n_1$  entre le milieu incident ( $n_0$ ) et le substrat ( $n_2$ ), l'onde subit une infinité de réflexions tel que schématisé à la figure 2.1.

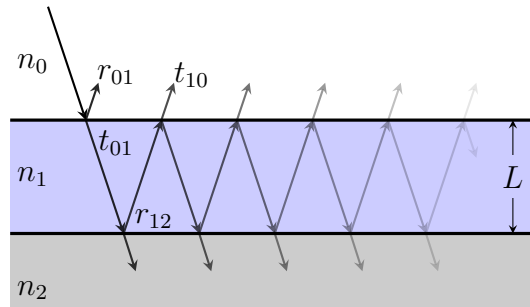


Figure 2.1 Réflexion aux interfaces d'une couche antireflets.

Le coefficient de réflexion de Fresnel devient alors la somme de tous les rayons sortants :

$$r_{\text{tot}} = r_{01} + t_{01}t_{10}e^{-2i\Delta\phi} \sum_{n=0}^{\infty} (r_{01}r_{12}e^{-2i\Delta\phi})^n, \qquad (2.2)$$

où  $\Delta\phi = kn_1L$ . La somme géométrique peut être simplifiée de manière à obtenir

$$r_{\text{tot}} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}e^{-2i\Delta\phi}}{1 - r_{01}r_{12}e^{-2i\Delta\phi}} \quad (2.3)$$

D'après l'équation (2.3),  $r_{\text{tot}}$  s'annule lorsque

$$r_{01} = -r_{12}e^{-2i\Delta\phi} \quad (2.4)$$

Pour des indices de réfraction  $n_0, n_1, n_2 \in \mathbb{R}$  et différents, alors  $e^{-2i\Delta\phi} = -1$  (le cas  $+1$  correspond à  $n_0 = n_2$ ). On a donc

$$e^{-2i\Delta\phi} = -1 \quad (2.5)$$

$$\implies 2\Delta\phi = \pi + 2m\pi, \quad m \in \mathbb{N} \quad (2.6)$$

$$\implies L = \frac{\lambda}{4n_1}(1 + 2m), \quad m \in \mathbb{N} \quad (2.7)$$

En remplaçant (2.5) dans l'équation (2.4), on a obtenu

$$r_{01} = r_{12} \quad (2.8)$$

$$\implies \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.9)$$

$$\implies n_1^2 = n_0n_2 \implies n_1 = \sqrt{n_0n_2} \quad (2.10)$$

On constate donc que l'on peut choisir une couche d'épaisseur  $\frac{\lambda}{4n_1}$  et d'indice  $n_1 = \sqrt{n_0n_2}$  pour supprimer efficacement toute réflexion pour une onde de longueur d'onde  $\lambda$ . En utilisant plusieurs couches intermédiaires d'épaisseurs différentes, il est possible de diminuer davantage la réflexion en agissant sur une plus grande plage de longueurs d'onde ou d'angles d'incidence. En extrapolant le raisonnement précédant à un revêtement à  $M$  couches entre un milieu incident  $n_0$  et un substrat  $n_{\text{sub}}$ , l'indice de réfraction de la couche  $i$  est [96] :

$$n_i = n_0 \left( \frac{M+1-i}{M+1} \right) n_{\text{sub}} \left( \frac{i}{M+1} \right) \quad (2.11)$$

À partir de cette équation, les indices de réfraction optimaux pour des ARC sur cellules multijonctions à  $\lambda = 600$  nm ont été calculés et sont montrés au tableau 2.1. Des matériaux diélectriques correspondant à ces indices sont donnés à titre d'exemple.

Tableau 2.1 Indices de réfraction optimaux et matériaux correspondants pour des ARC de  $M = 1$  à 3 couches sur une cellule solaire triple-jonction dans l'air.

M	Indices de réfraction ( $\lambda = 600$ nm)	Matériaux correspondants
1	1,805	$\text{Al}_2\text{O}_3$
2	1,483 ; 2,198	$\text{SiO}_2$ , $\text{SiN}_x$
3	1,344 ; 1,805 ; 2,426	$\text{MgF}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnS}$

Les ARC sur les cellules multijonctions doivent aussi répondre à des contraintes de durabilité et de fabrication. Les ARC les plus répandus sont constitués d'une double couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ <sup>1</sup>. Les ARC double couche à base de  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  sont aussi fréquemment utilisées.

### ARC standards en couches minces

Le problème principal des ARC standards est que les oxydes métalliques pulvérisés absorbent l'humidité et perdent alors leur performance exceptionnelle avec le temps [36]. En industrie, les cellules sont généralement protégées par une couche d'oxyde de silicium ou isolées dans une enceinte scellée. Ceci ajoute cependant encore d'autres couches ayant chacune le défaut d'absorber et réfléchir une petite fraction de la lumière. D'autres matériaux ont été étudiés afin de fabriquer des ARC plus résistants à l'environnement.

### ARC en couches minces à base de nitrure de silicium

Le nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) est un diélectrique à indice de réfraction élevé ( $n$  proche de 2) et très transparent. Il est largement utilisé en industrie de la microélectronique pour l'encapsulation [21] puisqu'il constitue une barrière efficace contre l'humidité et l'oxygène [57].

Des simulations réalisées par Ram Homier pendant sa maîtrise au 3IT/LN2 ont montré le potentiel d'un ARC double couche composé d'une couche de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) déposée sur une couche de nitrure de silicium [42]. La figure 2.2 tirée de [42] montre la réflectance calculée numériquement en fonction de la longueur d'onde pour trois types de structures de cellules solaires triple jonction selon si la cellule est limitée par la jonction du haut (*top-limited*), limitée par la jonction du milieu (*middle-limited*) ou si les deux premières jonctions délivrent le même courant (*current-matched top and middle subcells*). La réflectance d'une monocouche de LFSiN (rouge) est comparée à celle d'une double couche  $\text{SiO}_2/\text{LFSiN}$  (bleu), où LFSiN désigne du SiN déposé par PECVD à basse fréquence. On voit que l'ajout de la couche de  $\text{SiO}_2$  permet de nettement minimiser la réflectance pour les longueurs d'onde inférieures à 600 nm. On constate que la réflexion est basse sur

1. La notation en barre oblique est utilisée dans ce mémoire pour désigner un empilement de couches, de la couche de surface à la couche la plus profonde.

une large plage de longueur d'onde et qu'il est possible d'ajuster précisément le minimum de la réflectance à une longueur d'onde désirée en modifiant uniquement l'épaisseur des couches de l'ARC.

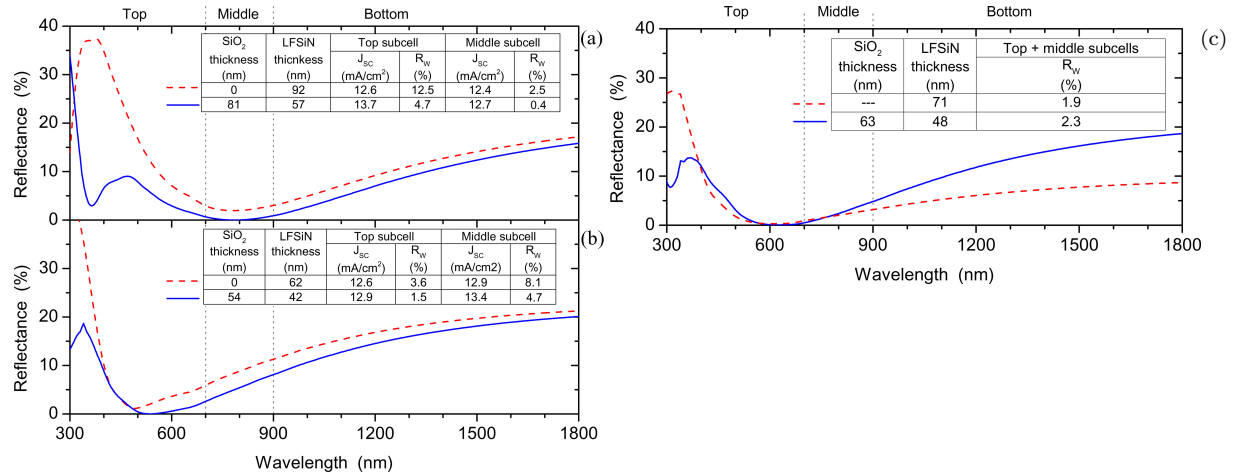


Figure 2.2 Spectre de réflectance calculé pour un ARC de LFSiN et un ARC bicouche de SiO<sub>2</sub>/SiN optimisés pour une cellule triple jonction (a) *middle-limited*, (b) *top-limited* et (c) *current-matched top and middle subcells*. [42].

La section 2.3 présentera la méthode de dépôt par plasma du SiN<sub>x</sub> et l'influence des conditions du dépôt sur les propriétés du nitrure.

### 2.1.2 Revêtements antireflets microstructurés

Une couche microstructurée peut réduire les réflexions sur une large gamme d'angles d'incidence en créant un gradient d'indice de réfraction effectif qui lisse la transition optique entre l'air et la cellule solaire à indice de réfraction élevé. Pour obtenir un gradient d'indice de réfraction effectif, un motif dont l'échelle est inférieure à la longueur d'onde de la lumière est appliqué sur la surface ou gravé à même la surface. Plusieurs insectes présentent des structures nanométriques servant à réfléchir une couleur particulière – telles les ailes de papillons – ou à minimiser la réflexion – comme les yeux des papillons de nuit, comme le révèle les images MEB de la figure 2.3. Ce type de revêtement antireflet fonctionne parce que les aspérités sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière visible, de sorte que la lumière voit la surface comme ayant un gradient d'indice de réfraction continu entre l'air et le milieu, ce qui diminue la réflexion en éliminant l'interface air-cellule. Les ARC microstructurés sont efficaces sur une large bande spectrale et sont insensibles à la polarisation de la lumière incidente. Plusieurs méthodes ont été étudiées pour réaliser cette microstructuration de la surface. Le tableau 2.2 résume quelques-unes de ces approches.

On distingue deux familles d'approches : les approches ascendantes où on ajoute des matériaux à la surface (sol-gel, GLAD) et les approches descendantes où la surface est

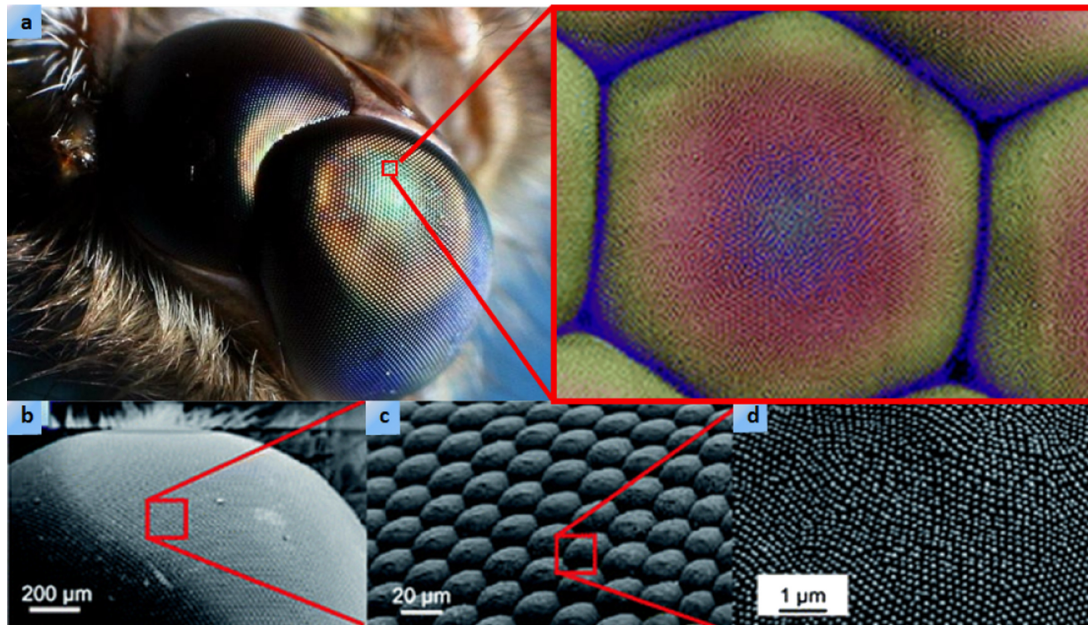


Figure 2.3 Les réseaux de pointes cornéennes du paon-de-jour (*Inachis io*), un papillon nymphalide, vus au MEB. (a) L'œil complet et sa topographie locale agrandie. (b) L'ensemble des pointes dans une lentille à facettes. (c) Détail, montrant la disposition locale des domaines avec des réseaux de pointes très ordonnés. (d) Amplifié à nouveau. Reproduit de [39]

gravée (lithographie par nanosphères colloïdales et gravure, lithographie par interférence laser). Les approches ascendantes classiques ne sont pas vraiment appropriées pour les cellules solaires et elles n'offrent pas les meilleures performances [39]. Les approches par lithographie et gravure RIE offrent des performances exceptionnelles, mais elles exigent une opération sous vide, ce qui est coûteux en industrie. Il en va de même pour la lithographie par interférence laser.

La méthode ascendante proposée par García-Linares et coll. promet d'excellentes performances (+1,5% d'efficacité) sans avoir recours à des procédés coûteux de microfabrication. Dans leur étude, ils ont déposé des microbilles de  $\text{SiO}_2$  sur des cellules triple jonctions avec et sans encapsulation de silicone (PDMS) et mesuré un impact positif sur la réflectance jusqu'à une incidence de 0 à 60°. L'amélioration s'est avérée meilleure pour les sphères déposées sur du PDMS. Ils ont montré numériquement qu'il est possible d'améliorer davantage les performances en optimisant la dimension des sphères, avec des gains potentiels d'environ 3%. Il est important de noter que les gains calculés ou projetés dans leur étude sont définis entre les cellules encapsulées de PDMS avec et sans les microbilles. Ce faisant, ils n'ont pas quantifié la différence en courant entre une cellule sans PDMS et une cellule avec billes/PDMS.



Tableau 2.2 Revue de l'état de l'art en ARC microstructuré

Méthode	Matériaux
Méthode sol-gel [18]	Céramique en carbure de Si, Ti ou Zr [79]
Dépôt PVD à angle oblique (GLAD) [53, 88]	SiO <sub>2</sub> [68, 103, 104], TiO <sub>2</sub> [12, 68]
Couche nanométrique déposée	Microsphères de silice [33]
Lithographie par nanosphères colloïdales et gravure par ions réactifs (RIE)	Nanosphères de SiO <sub>2</sub> /Si [70]; nanosphères de polystyrène/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [19, 106]
Lithographie par nanosphères colloïdales et gravure électrochimique	Nanosphères de polystyrène/Si [6]
Lithographie par interférence laser	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [13]

Tout bien considéré, la microstructuration de la surface des cellules solaires est une méthode qui permet de produire des ARC à très basse réflectance sur une large bande de longueurs d'onde et pour une grande distribution angulaire. Pourtant, les ARC microstructurées ne sont pas utilisés systématiquement en raison de la complexité de leur fabrication, de leur fragilité et de l'augmentation des recombinaisons de surface induite par la surface plus grande en face avant (pour les méthodes descendantes). Les phénomènes de recombinaison et les méthodes pour les diminuer feront l'objet de la section 2.2. Une couche de microbilles déposée à la surface permet quant à elle d'éviter les enjeux de recombinaisons causés par une surface plus grande. En effet, la surface de semi-conducteur demeure plane étant donné que le revêtement microstructuré est seulement déposé sur la surface.

En somme, les traitements antireflets pour les surfaces des cellules solaires permettent à plus de lumière d'être absorbée dans les cellules en diminuant la part réfléchie tout en demeurant le moins absorbants possible. L'augmentation de la quantité de lumière sur une cellule augmente son  $J_{sc}$  et donc la puissance maximale qu'elle peut délivrer.

### 2.1.3 Caractérisation des propriétés optiques de la face avant

Que l'on choisisse de déposer un revêtement antireflet en couches minces ou une couche microstructurée, l'objectif est d'augmenter la puissance lumineuse captée par la cellule. L'augmentation de la puissance lumineuse absorbée se traduit par une augmentation du courant produit par la cellule. La densité de courant [ $A m^{-2}$ ] dans une cellule solaire est donnée par

$$J_{sc} = q \int \frac{I(\lambda)}{E(\lambda)} (1 - R(\lambda)) IQE(\lambda) d\lambda \quad (2.12)$$

où  $q$  est la charge élémentaire,  $I$  est l'éclairement énergétique solaire [ $\text{W m}^{-2}$ ],  $E(\lambda)$  est l'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ ,  $R(\lambda)$  est la réflectance et IQE est l'efficacité quantique interne de la cellule. Comme le  $J_{\text{sc}}$  est limité par la jonction limitante, l'équation (2.12) ne doit être intégrée que sur l'IQE de cette jonction.

Pour quantifier la performance d'une couche antireflet indépendamment de l'IQE de la cellule solaire, on peut normaliser le  $J_{\text{sc}}$  par le courant d'une cellule à réflexion nulle ( $J_{\text{sc},R=0}$ ). C'est ainsi qu'on définit la réflectance pondérée, notée  $R_W$  (parfois SWR) :

$$R_W = 1 - \frac{J_{\text{sc}}}{J_{\text{sc},R=0}} \quad (2.13)$$

$R_W$  décrit la fraction d'énergie lumineuse incidente perdue en réflexion pondérée par l'IQE de la cellule. Une ARC idéale aurait donc une  $R_W = 0$ .

La mesure de l'IQE normalise l'efficacité de génération de photocourant par l'efficacité d'absorption de la lumière. Elle permet donc de séparer les propriétés électroniques des propriétés optiques de la cellule. Cela fournit des informations utiles sur les propriétés électriques des cellules que les mesures d'efficacité quantique externe ne peuvent pas donner. La grandeur de l'IQE est inversement liée à la quantité de recombinaisons qui se produisent dans la cellule. La forme spectrale de la courbe peut fournir des informations sur l'efficacité de la récupération d'excitons dans la cellule ou sur la dépendance spatiale de la recombinaison de charge [14].

La méthode pour calculer l'IQE est en mesurant l'efficacité quantique externe (EQE), puis en soustrayant l'énergie perdue par réflexion qui peut être mesurée par une sphère intégratrice :

$$\text{IQE}(\lambda) = \frac{\text{électrons/s}}{\text{photons absorbés/s}} = \frac{\text{EQE}(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (2.14)$$

L'EQE est mesurée en divisant le photocourant généré par le flux de photons incidents mesuré par une photodiode calibrée :

$$\text{EQE}(\lambda) = \frac{\text{électrons/s}}{\text{photons incidents/s}} = \frac{I/q}{\Phi/(\frac{hc}{\lambda})} \quad (2.15)$$

Le  $J_{\text{sc}}$  de chaque jonction peut donc être déterminé en intégrant l'équation (2.12) avec le spectre d'IQE mesuré. On utilise le spectre d'éclairement énergétique  $I(\lambda)$  standard AM1.5D [31] qui représente la lumière provenant d'un disque de  $5,8^\circ$  autour du Soleil et traversant 1,5 épaisseur d'atmosphère, correspondant à un angle solaire zénithal de  $48,19^\circ$ .

---

Finalement, pour être plus exacte, l'équation (2.12) doit tenir compte de la dépendance angulaire de  $I(\lambda)$  et  $R(\lambda)$ . Cependant ce traitement dépend du système de concentration utilisé pour  $I(\lambda)$ .

Le  $J_{sc}$  peut aussi être mesuré à l'aide d'un simulateur solaire. Un simulateur solaire éclaire la cellule à caractériser à l'aide d'une lampe filtrée. La tension aux bornes de la cellule est augmentée graduellement et le courant produit est mesuré. Les caractéristiques  $I-V$ , soit le  $J_{sc}$  ainsi que la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et le facteur de remplissage (FF), peuvent être tirées de la courbe  $I(V)$ . Pour une cellule solaire idéale, le courant  $I$  produit à une tension  $V$  correspond au courant d'une diode additionné du courant photogénéré  $I_L$  tel que :

$$I(V) = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (2.16)$$

où  $q$ ,  $k$  et  $T$  prennent leur sens habituel et  $n$  est le facteur d'idéalité. En réalité, il faut tenir compte des résistances dans le circuit des cellules solaires. D'une part, la résistivité des semi-conducteurs, des contacts semi-conducteurs-métaux et des contacts métalliques cause une résistance en série ( $R_S$ ). D'autre part, des défauts de fabrication entraînent une résistance en parallèle de la diode, la résistance de shunt ( $R_{SH}$ ). La cellule solaire peut alors être représentée par le circuit à la figure 2.4.

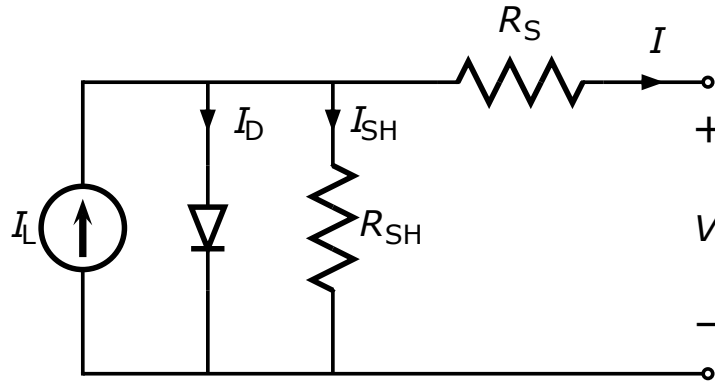


Figure 2.4 Circuit équivalent d'une cellule solaire à simple jonction (modèle à une diode).

Les résistances influencent la courbe  $I(V)$  qui devient alors :

$$I(V) = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V + IR_S)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (2.17)$$

On peut donc estimer les résistances de séries et de shunt à partir de la courbe  $I(V)$ . La pente à haute tension s'approche de  $-1/R_S$  tandis que la pente près du point de courant en court-circuit s'approche de  $-1/(R_{SH} + R_S)$ .

En résumé, le  $J_{sc}$  des cellules solaires est utilisé pour caractériser leur performances électriques et évaluer la performance de l'ARC. Le  $J_{sc}$  peut être mesuré par une intégration du spectre d'efficacité quantique ou directement par la mesure de la courbe  $I(V)$  dans un simulateur solaire. Les deux techniques ont leurs avantages et leur inconvénients et devraient être utilisées de façon complémentaire.

## 2.2 Passivation des cellules multijonctions III-V/Ge

Comme énoncé en introduction, les cellules multijonctions comportent une couche veillant à la passivation de la cellule. À la surface de la cellule, le semi-conducteur termine et la périodicité du réseau cristallin est brisée. Ceci favorise l'émergence de sites localisés avec des liaisons électroniques pendantes non appairées. Ces liaisons pendantes sont hautement réactives sur le plan des recombinaisons. La recombinaison désigne le processus par lequel une paire électron-trou échange de place entre la bande de valence et la bande de conduction. Les liaisons pendantes introduisent des niveaux d'énergie discrets au travers de la bande interdite que les paires électrons-trous peuvent alors utiliser pour faciliter leur recombinaison [65]. Des liaisons pendantes peuvent également être introduites par des impuretés adsorbées en surface. Les recombinaisons ne sont pas souhaitables, car les électrons qui recombinent perdent alors leur énergie et ne peuvent plus contribuer à la tension de la cellule. Chaque événement de recombinaison baisse l'efficacité de la cellule. La section qui suit présentera les mécanismes de recombinaison présents au sein d'une cellule solaire et les méthodes utilisées pour minimiser leur apparition.

### 2.2.1 Mécanismes de recombinaison

Les mécanismes mentionnés précédemment sont regroupés dans la catégorie des recombinaisons de surface. Dans le volume des semi-conducteurs, trois mécanismes de recombinaison existent. On distingue la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH). La recombinaison radiative et la recombinaison Auger sont des mécanismes de recombinaisons dits intrinsèques. Un événement de recombinaison radiative se produit lorsqu'un électron et un trou recombinent spontanément dans le volume et émettent un photon. Ce mécanisme est négligeable pour les semi-conducteurs à gap indirect, mais domine dans les semi-conducteurs à gap directs, dont la plupart des III-V présents dans les cellules CPV. La recombinaison Auger débute également par la recombinaison spontanée d'un électron et d'un trou, mais plutôt que de libérer l'énergie par

l'émission d'un photon, l'énergie est transférée à un électron dans la bande de conduction qui peut ensuite thermaliser. La recombinaison Auger est plus importante à grande densité de porteurs, causée par un fort dopage ou une forte injection sous concentration.

Le mécanisme de recombinaison extrinsèque principal est la recombinaison de Shockley-Read-Hall. Ce mécanisme désigne la recombinaison en passant par des niveaux d'énergie intermédiaires introduits le long de défauts<sup>2</sup> dans le volume. Ces trois mécanismes participent par conséquent à réduire l'efficacité de la cellule et sont encore plus importants sous concentration. Dans ce projet, nous allons principalement nous intéresser aux recombinaisons en surface liées à la présence de liaisons pendantes. Les recombinaisons en volume ne feront pas l'objet de cette étude.

Différentes variables servent à quantifier l'ampleur des recombinaisons de surface. La vitesse de recombinaison à la surface ( $S$ ) exprimée en cm/s et le taux de recombinaison ( $U$ ) exprimé en  $s^{-1}$  permettent de quantifier la recombinaison. Ces deux variables sont reliées par la densité de porteurs en excès à la surface ( $\Delta n_s$ ), tel que  $U_s = S\Delta n_s$ .

Le temps de vie effectif ( $\tau_{\text{eff}}$ ) des porteurs minoritaires est également utilisé pour quantifier la recombinaison.  $\tau_{\text{eff}}$  représente le temps moyen pendant lequel un porteur minoritaire photogénéré demeure libre avant de recombiner. Un temps de vie élevé est donc associé à un taux de recombinaison plus bas.

## 2.2.2 Passivation de la surface

Tout procédé cherchant à diminuer l'occurrence des recombinaisons est un procédé de passivation. Ces procédés utilisent deux stratégies principales : **1**) réduire le nombre de sites de recombinaison à la surface et **2**) réduire la densité de porteurs minoritaires à la surface. La première stratégie, nommée passivation chimique, consiste à remplir les liaisons pendantes, souvent avec des atomes d'hydrogène.

D'autres procédés entrent dans la seconde stratégie nommée passivation par effet de champ. Elle consiste à courber les bandes d'énergies par un profil de dopage en surface de sorte à repousser les porteurs minoritaires de la surface. Il est aussi possible de repousser les porteurs minoritaires en incorporant des charges électrostatiques dans une couche isolante à la surface. Des couches minces de  $\text{SiN}_x$  et de  $\text{AlO}_x$  permettent d'introduire des charges positives et négatives à l'interface et dans leur volume, ce qui en justifie l'usage répandu pour passiver des surfaces  $n$  et  $p$  respectivement. Dans une cellule solaire, on incorpore

---

2. Exemples de défauts : 0D (dopants, impuretés, lacunes), 1D (dislocations coin ou vis), 2D (joints de grains, défaut d'empilement) ou 3D (pores, macles, inclusions).

---

aussi des couches fenêtre et *back-surface field* (BSF) qui offrent une passivation par effet de champ.

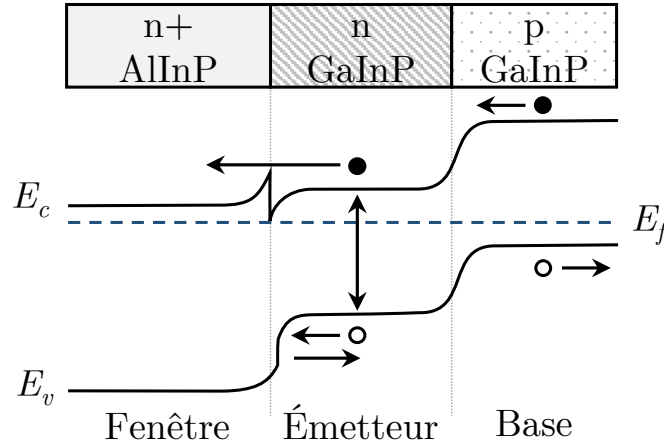


Figure 2.5 Couches et diagramme des bandes d'énergies d'une couche fenêtre d'AlInP.

La figure 2.5 illustre les bandes d'énergies et la barrière de potentiel d'une couche fenêtre d'AlInP sur une jonction p-n de GaInP. La couche fenêtre n'est rien d'autre qu'une hétérojonction dont les matériaux sont choisis de sorte à avoir un large écart d'énergie des bandes de valences entre les deux matériaux, ce qui crée une barrière de potentiel. De plus, la barrière de la bande de conduction doit être la plus étroite possible pour laisser passer les porteurs majoritaires par effet tunnel. Grâce à la barrière de potentiel de la couche fenêtre, les porteurs ne peuvent pas recombiner et ne diffusent pas à travers la barrière. La couche fenêtre est généralement constituée d'AlInP, semi-conducteurs III-V sans nitrure à la largeur de bande la plus élevée [10]. À une interface AlInP/GaInP de bonne qualité, les porteurs ont une vitesse de recombinaison aussi basse que  $10^3$  cm/s en comparaison à environ  $10^7$  cm/s pour une jonction de GaInP non passivée [65, Ch. 8].

Pour une simple jonction de semi-conducteurs III-V, plusieurs matériaux ont fait leurs preuves comme couche de passivation de surface. L'un d'eux, le nitrure de silicium, a fait l'objet de plusieurs études qui ont su démontrer sa capacité à passiver la surface *n* des jonctions de semi-conducteurs III-V. On note les résultats de Jaouad et coll. dans notre laboratoire, qui ont démontré la passivation du GaAs [47] et de l'AlGaAs [46] par  $\text{SiN}_x$  déposé par PECVD à basse fréquence (LFSiN). Le nitrure de silicium déposé par PECVD a l'avantage de permettre un meilleur contrôle sur les charges fixes à l'interface par rapport à une couche fenêtre épitaxiée.

### 2.2.3 Passivation du périmètre

Bien que les couches développées serviront à passiver la surface de la face avant des cellules, elles seront également utilisées pour améliorer la passivation des surfaces latérales des cellules. Le périmètre des cellules est négligeable pour des cellules de grandes tailles, comme dans la majorité des applications PV. Cependant, la technologie CPV se distingue par l'utilisation croissante de très petites cellules de dimensions de l'ordre du dixième de millimètre (microcellules) jusqu'au centimètre; les plus petites cellules commerciales sont de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Ce faisant, le rapport du périmètre par rapport à l'aire ( $P/A$ ) de la cellule devient important et les mécanismes de recombinaison au périmètre sont non négligeables. Pour une cellule de côté  $a$ ,  $P/A = 4/a$ , donc le rapport devient très important pour de petites dimensions.

Espinet-González et coll. [23] ont montré que la recombinaison au périmètre est négligeable pour les sous-cellules de GaInP et de Ge pour des dimensions supérieures à  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ . Pour la sous-cellule de GaAs, la recombinaison au périmètre n'est pas négligeable à basse tension.

Le plus souvent, les flancs des cellules solaires sont passivés par un procédé chimique. Un traitement de passivation chimique efficace doit être chimiquement stable, protéger la surface de l'oxydation indésirable, éliminer les états de recombinaison induits en surface et présenter une faible densité de charges d'interface. Plusieurs procédés existent pour répondre à ces contraintes, dont le traitement au soufre par exemple. En effet, la face (0 0 1) d'un semi-conducteur en structure diamant/zinc-blende (dont la plupart des III-V ainsi que le Ge) a deux liaisons pendantes par atomes de surface, donc un élément du groupe VI (O, S, Se, Te) peut à priori satisfaire toutes les liaisons pendantes. C'est pourquoi l'oxygène forme rapidement un oxyde sur les semi-conducteurs IV ou III-V.

Les flancs peuvent également être passivés par effet de champ par une couche de  $\text{SiN}_x$  par exemple, gardant les trous loin des surfaces des côtés de la cellule.

### 2.2.4 Caractérisation de la passivation

La plupart des méthodes standard développées pour la caractérisation de la passivation et utilisées pour le silicium ne sont pas transposables aux matériaux III-V. En effet, les ordres de grandeur des phénomènes sont assez différents. Par exemple, la mesure de la décroissance de la photoconductance (PCD) permet de mesurer le temps de vie effectif des porteurs minoritaires. Dans cette technique, la conductance de l'échantillon est mesurée sans contact après une courte impulsion. Or,  $\tau_{\text{eff}}$  est de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-7}$  s dans le silicium et de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-12}$  s dans les semi-conducteurs III-V [2, 41]. Les appareils

ne sont donc pas assez résolus pour pouvoir mesurer  $\tau_{\text{eff}}$ . De plus, la longueur d'onde utilisée pour l'excitation dans les appareils de PCD standard est sous le gap des semi-conducteurs III-V [87].

Pour mesurer le temps de vie des porteurs minoritaires dans les jonctions de III-V, on peut ajuster des simulations à des mesures expérimentales de dépendance en fréquence de la capacité de diffusion  $C(f)$  [37], de mesures  $J(V)$  à 1 soleil et sous concentration [35], de la relation entre la dimension des dispositifs et leurs caractéristiques  $J-V$  [76, 77] ou de mesures de l'efficacité quantique interne [60, 73]. Certaines études utilisent des méthodes de photoluminescence à résolution temporelle pour caractériser les recombinaisons dans des structures à double et triple jonctions de GaInP/GaAs/Ge [51, 72, 94]. Des mesures d'absorption optique, de réflexion et de commutation photoconductrice à résolution femtoseconde ont aussi été démontrées pour mesurer directement la dynamique des porteurs ultrarapides dans ces matériaux [38].

La passivation des flancs peut être quantitativement caractérisée par l'analyse du  $J_{\text{sc}}$  et du  $V_{\text{oc}}$  de cellules de dimensions différentes [23]. La pente de la courbe  $I(V)$  en obscurité permet de calculer le facteur d'idéalité  $n$  de la jonction p-n. Ce facteur permet d'identifier les mécanismes de recombinaison présents. Il est possible de fabriquer des cellules monojonction reproduisant chacune des jonctions de la cellule multijonction. La caractérisation de ces cellules dites isotypes permet d'isoler les mécanismes de recombinaison présents à chaque jonction en s'affranchissant de l'influence des autres jonctions [23].

Pour une cellule solaire idéale, le facteur d'idéalité  $n$  vaut 1. La dérivation de l'équation de la diode idéale (2.16) en considérant le nombre de porteurs impliqués dans chaque mécanisme de recombinaison permet de calculer les facteurs d'idéalité associés indiqués au tableau 2.3.

Tableau 2.3 Facteur d'idéalité  $n$  pour les principaux mécanismes de recombinaison

Mécanisme de recombinaison	$n$
SRH à bas niveau d'injection	1
SRH à haut niveau d'injection	2
Auger	2/3
Recombinaison dans la zone de déplétion	2



Le facteur d'idéalité est calculé à partir de la pente de la courbe  $I(V)$  en obscurité. Pour  $V \gtrsim 50$  mV et en l'absence d'illumination, l'équation (2.16) devient :

$$I(V) = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (2.18)$$

La régression linéaire du logarithme naturel de (2.18) permet de trouver  $I_0$  et  $n$  sachant  $q$ ,  $k$  et  $T$ .

$$\ln(I) = \ln(I_0) + \frac{q}{nkT}V \quad (2.19)$$

Les résultats de ce calcul sont très sujets au bruit, car ils proviennent du différentiel d'un signal. Pour réduire le bruit, la pente est généralement prise sur plusieurs points. Pour s'affranchir de la résistance shunt qui domine le signal à basse tension et de la résistance série qui domine à haute tension, la pente est calculée entre 2,5 et 2,8 V.

De nombreuses études ont apporté des contributions importantes pour les techniques de passivation de jonctions de semi-conducteurs III-V et la caractérisation des phénomènes de recombinaison. La présente étude s'appuie sur les conclusions de ces études pour démontrer la pertinence d'une couche de passivation antireflet à base de nitrure LF PECVD en partant des résultats montrant que le nitrure de silicium peut avoir d'excellentes propriétés optiques et de passivation.

## 2.3 Dépôt et caractéristiques du nitrure de silicium

### 2.3.1 Méthodes de dépôt

Plusieurs méthodes existent afin de déposer des couches minces en ayant un contrôle sur leurs propriétés à l'aide des conditions de dépôt. Une des familles de méthodes les plus communes pour ce genre d'applications est la famille des dépôts en phase vapeur (CVD). Dans les procédés de CVD, le substrat est introduit dans un réacteur contenant un gaz. Ce gaz est formé de molécules qui, lorsqu'elles entrent en contact avec la surface, participent à une réaction chimique de manière à produire la couche désirée. Ces molécules sont appelées précurseurs. Il existe plus d'une dizaine de variantes de CVD selon les paramètres du dépôt et la méthode par laquelle les réactions sont initiées. Deux de ces variantes sont utilisées de façon standard dans la fabrication de revêtements antireflets et de couches de nitrure avec d'excellentes propriétés optiques en transmission, soit les procédés *low-pressure* CVD (LPCVD) et *plasma-enhanced* CVD (PECVD) [107].

Les dépôts LPCVD désignent les dépôts réalisés à pression plus faible que le procédé CVD standard, réalisé à pression atmosphérique. Cela a l'avantage de réduire les réactions en phase gazeuse, ce qui améliore généralement l'uniformité des dépôts par conséquent. Le

procédé PECVD, quant à lui, utilise un plasma pour initier les réactions. Les plasmas sont généralement maintenus à des pressions de l'ordre de quelques millitorr à quelques torr. L'intérêt de cette méthode de dépôt est que la température du procédé est nettement moins élevée ( $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  et peuvent se faire même à des températures sous  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que dans un procédé CVD classique (jusqu'à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ceci est crucial lorsque des couches métalliques sont présentes par exemple, car celles-ci sont particulièrement sensibles aux hautes températures. Le PECVD est aussi utilisé lorsque d'autres types de structures sensibles à la température sont en présence ou pour minimiser le budget thermique, car chaque exposition à des températures élevées fait diffuser les atomes plus mobiles entre les couches (les dopants et l'or des contacts métalliques par exemple). De surcroît, les différents matériaux de chaque couche ont des coefficients d'expansion thermique différents, ce qui favorise la propagation de défauts dans la structure cristalline lorsqu'ils sont exposés à de fortes variations de température. Le procédé PECVD est aussi connu pour produire une couche de bonne qualité et plus dense que d'autres variantes de CVD, et ce, même à des taux de dépôt élevés par rapport aux techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) [28]. Dans le cas des cellules solaires multijonctions, le PECVD est préféré au LPCVD en raison de la basse température du procédé [107].

Le plasma formé à partir des gaz d'un réacteur PECVD est créé par une décharge électrique générée par une source à haute fréquence de  $13,56\text{ MHz}$  (HF) ou par une source basse fréquence de  $380\text{ kHz}$  (LF). L'excitation à haute fréquence est trop rapide pour que les ions, ayant une plus grande inertie que les électrons, puissent suivre le champ électromagnétique. Du côté de la source basse fréquence, les ions légers tels les ions  $\text{H}^+$  peuvent suivre le champ électromagnétique de sorte à traverser la gaine du plasma et bombarder la surface avec une haute énergie. Ce bombardement ionique peut aider à augmenter la densité du film et à éliminer des contaminants, améliorant ainsi les propriétés électriques et mécaniques du film. Le bombardement ionique peut participer à dissocier en surface les nano-cristaux de silicium qui se créent lors du dépôt.

### 2.3.2 Propriétés optiques

Normalement, le nitrure de silicium est absorbant dans le spectre visible et dans l'UV, ce qui est indésirable pour une couche antireflet. L'absorption du SiN dans le spectre visible est causée par les liens Si-Si et peut être minimisée en ajustant le ratio des gas précurseurs, ainsi que la puissance et la fréquence de la source RF [107]. L'absorption dans l'UV est attribuable aux amas de Si [52]. Ceci dit, il est possible de fabriquer du nitrure avec d'excellentes propriétés optiques en transmission sur toute la largeur du spectre des cellules triple jonctions [107].

En fonction de la proportion des gaz précurseurs, la diminution de la puissance de la source peut augmenter [100] ou diminuer [107] l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ . L'augmentation du ratio  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$  cause une augmentation de  $n$  et  $k$  [36]. L'indice de réfraction tend à augmenter avec l'augmentation de l'énergie des ions [78]. Le tableau 2.4 résume l'influence des paramètres de dépôt PECVD du  $\text{SiN}_x$  sur ses propriétés optiques.

Il est possible d'ajuster les propriétés du nitrure en faisant un dépôt plasma à radiofréquence pulsée [98, 100] où de courts dépôts HF sont alternés avec de plus longs dépôts LF.

Tableau 2.4 Résumé de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques du  $\text{SiN}_x$  PECVD. ↗ : augmentation, ↘ : diminution.

Paramètre PECVD	$n$	$k$
↗ puissance de la source	↗ (HF), ↘ (LF) [107]	↗[107]
↗ ratio $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$	↗[36]	↗[36]
↗ énergie du bombardement ionique	↘[107], ↗[78]	↘[107]

### 2.3.3 Propriétés chimiques

La composition et la structure chimique du nitrure de silicium influence significativement ses propriétés optiques et ses propriétés de passivation. D'un côté, les liaisons atomiques qui sont présentes définissent les plages d'absorption optique. De l'autre côté, les incorporations d'hydrogène influencent à la fois l'absorption optique et les propriétés de passivation par effet de champ en agissant comme charges fixes dans le matériau.

L'incorporation d'hydrogène dans une couche de  $\text{SiN}_x$  PECVD dépend de trois principaux facteurs [99] :

1. **La nature et le flux des gaz réactifs.** L'utilisation de  $\text{NH}_3$  avec le  $\text{SiH}_4$  donne lieu à plus d'H qu'un dépôt  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  [49, 56].
2. **La température du substrat.** On observe une diminution de la concentration d'hydrogène avec une température de dépôt croissante [64].
3. **Le bombardement ionique.** La relation entre le bombardement ionique et la concentration d'hydrogène est beaucoup plus complexe car elle dépend de nombreux phénomènes dont certains ont des actions contraires. Par exemple, un bombardement ionique croissant diminue la concentration d'hydrogène à la surface par la pulvérisation des groupements Si-H et N-H faiblement liés [59], mais contribue également à augmenter la concentration d'hydrogène par l'incorporation d'ions hydrogénés sous la surface [66].

### 2.3.4 Propriétés mécaniques

Le bombardement ionique lors du dépôt plasma du nitrure de silicium est fortement corrélé aux propriétés mécaniques du film obtenu. Les propriétés mécaniques des films doivent être prises en compte lors de la fabrication d'ARC en couches minces.

Les ARC développés à base de de nitrure PECVD basse-fréquence sont généralement en tension et déposées sur des couches en compression. Les contraintes sont accentuées par les différences de coefficients de dilatation thermique. Ces contraintes peuvent se relaxer par décollement ou fissuration dans une rupture. Il faut donc veiller à optimiser la couche de sorte à éliminer la propagation de fissures et le décollement pour assurer sa durabilité.

Les films déposés avec des énergies ioniques élevées ont à la fois une plus grande dureté et un plus grand stress intrinsèque [80, 95]. Le bombardement ionique a pour effet de diminuer la porosité du film en augmentant la densité de tassement. En outre, l'augmentation de l'énergie ionique entraîne la stabilisation de l'interface film-substrat et un effet de nettoyage, deux éléments qui induisent une amélioration de l'adhésion [80].

#### Caractérisation de la résistance mécanique des couches minces

L'adhérence d'un revêtement peut être mesurée par pelage pour des couches avec une faible adhérence. La méthode de microrayure (*micro-scratch test*) est une méthode de caractérisation de l'adhérence plus systématique qui offre davantage de détails dans l'interprétation des caractéristiques de la couche mince étudiée [99]. Pendant un test de microrayure, un stylet en diamant soumis à une charge linéairement croissante ou décroissante est déplacé sur le film jusqu'à ce qu'une rupture d'adhérence soit induite à une charge critique. La géométrie des fissures et la charge associée permettent de calculer la résistance à la rupture du film [108].

La ténacité d'un film est une des propriétés mécaniques importantes qui décrit son habileté à absorber de l'énergie pendant la déformation jusqu'à la rupture. La ténacité correspond à l'intensité de contrainte la plus élevée que le matériau peut supporter sans se rompre sous une contrainte plane.

Dans une couche mince, une contrainte se relâche en propageant une fissure si le taux de restitution d'énergie du film ( $G$  [J/m<sup>2</sup>]) dépasse un seuil critique ( $G_c$ ). Cette condition peut être réécrite sous la forme suivante :

$$Z(1 - \nu_f)\sigma_f^2 h_f \geq K_{IC}^2, \quad (2.20)$$

où les paramètres ont les définitions suivantes :

$Z$  : Coefficient qui dépend de la géométrie de la fissure. Il peut prendre des valeurs entre 0 et environ 4 pour des fissures typiques.

$\nu_f$  : Coefficient de poisson du film. [90] donne  $\nu_f = 0,24$  pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

$\sigma_f$  : Contrainte du film [Pa]

$h_f$  : Épaisseur du film [m]

$K_{I_c}$  : Ténacité mode I du film [ $\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$ ], aussi appelé facteur d'intensité de contraintes. Le mode I désigne un mode de sollicitation de fissure en ouverture, par opposition aux modes II et III qui désignent les modes de sollicitation en cisaillement parallèles et perpendiculaires au plan de la fissure. Une valeur de  $K_{I_c}$  de  $(1,8 \pm 0,7) \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour un dépôt de  $\text{SiN}_x$  HF-PECVD a été déterminé par King et coll. [55]. À ma connaissance, aucune étude n'a mesuré  $K_{I_c}$  pour une couche de nitrure déposée par LF-PECVD.

La contrainte résiduelle moyenne  $\sigma_f$  peut être déterminée à l'aide d'un profilomètre en utilisant la formule de Stoney [81]. La ténacité d'une couche mince est mesurée par nanoindentation. Cette méthode robuste de caractérisation consiste à enfoncer une pointe prismatique dans la couche mince et à mesurer la courbe charge-profondeur (la charge désigne la force appliquée par la pointe) lors de l'indentation et de la désindentation [108].

En utilisant les valeurs ci-haut, on peut calculer le seuil maximal de contrainte dans une couche de 70 nm de  $\text{SiN}_x$  avant une rupture en mode I. On obtient  $\sigma_f = (3,92 \pm 0,02) \text{GPa}$ .

Cette revue de la théorie et des techniques de fabrication et caractérisation de couches minces met en lumière l'intérêt de développer des types de revêtements antireflets plus efficaces, plus durables et moins coûteux que les alternatives existantes. D'une part, le nitrure de silicium possède des propriétés intéressantes qui en font un matériau prometteur pour encapsuler la surface en faisant partie d'un revêtement antireflet multicouche offrant une passivation de la surface. D'autre part, un ARC microstructuré constitué de microbilles de silice a démontré une performance intéressante qui mérite de s'y intéresser davantage. Dans cette étude, cette technique sera développée plus en profondeur conjointement avec des simulations de manière à produire un ARC microstructuré optimisé.



# CHAPITRE 3

## ARC/PASSIVATION PAR NITRURE DE SILICIUM

Ce chapitre a pour objectif de présenter les expériences réalisées afin de répondre à la première question de recherche, à savoir s'il est possible d'améliorer les propriétés optiques d'une cellule CPV par un revêtement unique antireflet à passivation par effet de champ à base de nitrure de silicium.

La première étape de l'expérience a été de développer la méthode de dépôt du  $\text{SiN}_x$  pour obtenir les meilleures propriétés optiques, mécaniques et de passivation conjointement avec un modèle numérique pour prédire l'efficacité d'un ARC réalisé avec ces conditions. La phase suivante a consisté à déposer ce  $\text{SiN}_x$  sur des cellules solaires, puis de le recouvrir d'une couche de  $\text{SiO}$  pour en faire un ARC double couche. L'ARC a été déposé sur des cellules avec et sans couche fenêtre pour quantifier la passivation du  $\text{SiN}_x$ . Finalement, les propriétés électriques des cellules ont été mesurées.

Le modèle numérique, la fabrication d'échantillons et les résultats obtenus feront l'objet des prochaines sections.

### 3.1 Modélisation numérique

Un modèle numérique a été développé pour : 1) déterminer les conditions de matériau offrant les performances optiques optimales et 2) calculer les épaisseurs des couches d'un ARC pour maximiser le courant produit par la cellule.

Le modèle développé permet de calculer le  $J_{sc}$  ou le  $R_W$  d'une cellule multijonction à partir des équations (2.12) et (2.13). L'IQE des cellules a été mesuré sur une station Oriel IQE-200 au SUNLAB avec trois sources de lumière pour la polarisation : une DEL de 405 nm, une DEL de 880 nm et une lumière blanche filtrée passe-haut pour la polarisation des jonctions de GaInP, GaAs et Ge respectivement. Les coefficients de réflexion ( $R$ ), d'absorption ( $A$ ) et de transmission ( $T$ ) sont calculés par la méthode des matrices de transfert (TMM). Plus de détails sur la TMM sont donnés dans l'annexe B. Le tableau 3.1 décrit le matériau, le dopage, la largeur de bande interdite et l'épaisseur des couches dans le modèle TMM. Le tableau indique aussi les références desquelles sont tirées les relations de dispersion pour l'indice de réfraction. Le niveau de dopage est pris en compte dans le calcul

de la relation de dispersion pour l'AlInP, le GaInP, l'AlGaInP et le Ge. Les épaisseurs des couches de l'ARC sont variables dans le modèle de manière à trouver les meilleures conditions.

Tableau 3.1 Couches du modèle numérique

Couche	Matériau	Dopage	Bande interdite (eV)	Épaisseur (nm)	Indice de réfraction
Air				Infini	$n = 1, k = 0$
ARC 1	HFSiO		9	$t_1$	
ARC 2	LFSiN		$\sim 1,2$ [93]	$t_2$	
Fenêtre	AlInP	$n^+$	2,30	40	[71]
Émetteur	GaInP	$n$	1,85	100	[71]
Base	GaInP	$p$	1,85	750	[71]
BSF	AlGaInP	$p^+$	1,88	50	[71]
Tunnel	AlGaAs	$p^{++}$	1,90	35	[1]
	GaInP	$n^{++}$	1,90	35	[71]
Fenêtre	GaInP	$n^+$	1,85	12	[71]
Émetteur	(In)GaAs	$n$	1,39	100	[1]
Base	(In)GaAs	$p$	1,39	3800	[1]
BSF	GaInP	$p^+$	1,85	125	[71]
Tunnel	InGaAs		0,80	105	[1]
Buffer	(In)GaAs	$n$	1,39	2700	[1]
Nucléation	GaInP	$n$	1,85	130	[71]
Émetteur	Ge	$n$	0,67	100	[7]
Base	Ge	$p$	0,67	Infini	[48]

Les matériaux sont modélisés comme des couches homogènes d'épaisseur uniforme. Puisque leur épaisseur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière et que leurs surfaces sont lisses, le modèle considère que la cohérence de la lumière est préservée. Le modèle fait aussi l'hypothèse que la lumière qui parvient à la surface de la cellule est non polarisée et arrive à incidence normale. Ceci reproduit les conditions expérimentales de caractérisation des cellules solaires utilisées dans cette étude. Par contre, en conditions réelles la lumière du ciel a une polarisation non nulle qui varie selon les conditions météorologiques et selon l'angle zénithal du soleil. De plus, l'optique de concentration du module peut introduire une polarisation de la lumière. L'angle d'incidence réel des rayons incidents peut être compris entre 0 et 15° pour une lentille 500X sans optique secondaire avec une longueur focale de 93 mm.

Un algorithme d'optimisation est utilisé pour calculer les épaisseurs des couches d'un ARC maximisant le  $J_{sc}$  (détails à l'annexe B.2).



À l'aide de ces outils numériques, nous avons pu déterminer une combinaison de paramètres du nitrure offrant d'excellentes performances optiques, ce que présentera la prochaine section.

## 3.2 Développement du revêtement antireflet

L'ARC proposé consiste en une double couche de SiO/SiN<sub>x</sub> PECVD. Les indices de réfraction offrant les meilleures performances théoriques sont 1,483/2,198 à  $\lambda = 600$  nm (tableau 2.1). Il est aisé d'obtenir un SiO déposé par HF-PECVD avec un indice  $n(600 \text{ nm}) = 1,483$  et  $k = 0$  sur toute la plage de longueurs d'onde de la multijonction. Tel qu'expliqué précédemment, pour le SiN<sub>x</sub>, généralement plus l'indice de réfraction est élevé, plus son coefficient d'extinction l'est aussi. On cherche donc les conditions du nitrure où  $n$  est le plus près de 2,198 et  $k$  est le plus bas possible de sorte à minimiser  $R_W$ .

Pour y parvenir, on fait varier le ratio des gaz précurseurs, la puissance de la source et la pression. Puis, on mesure  $n$  et  $k$  du dépôt par ellipsométrie pour calculer numériquement le  $R_W$  de l'ARC avec les épaisseurs optimisées.

Les dépôts PECVD sont réalisés avec un réacteur à plaques parallèles MESC Multiplex STS. La source basse fréquence est ajustée à 380 kHz et la source haute fréquence à 13,56 MHz. La température de dépôt est toujours fixée à 300 °C. Bien que l'on souhaite minimiser le budget thermique des échantillons, l'exposition à cette température durant les dépôts d'une durée d'au plus 8 minutes ne détériore pas significativement l'intégrité des dispositifs. Pour la couche de SiN<sub>x</sub>, le dépôt est réalisé à partir d'une atmosphère composée de silane (SiH<sub>4</sub>), d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et d'azote (N<sub>2</sub>) dans des proportions précises et contrôlées. Les pressions partielles sont automatiquement ajustées pour obtenir la composition désirée. Le tableau 3.2 récapitule les conditions PECVD des tests réalisés, notamment les flux de gaz réactifs, la puissance, la pression dans la chambre et le temps de dépôt  $t$ . L'épaisseur  $e$  et l'indice de réfraction sont calculés à partir de mesures ellipsométriques ajustées par une relation de dispersion Tauc-Lorentz. L'erreur quadratique moyenne du modèle ellipsométrique est indiqué au tableau. À partir de la relation de dispersion, les réflectances pondérées  $R_W$  sont calculées pour les cas avec et sans couche fenêtre (c.f.) pour une cellule triple jonction *top-limited*.

Tableau 3.2 Conditions PECVD des tests réalisés pour le développement d'un LFSiN à basse réflectivité.  $e$  et  $n$  sont calculés par une relation de dispersion Tauc-Lorentz. Les  $R_W$  sont calculées avec et sans couche fenêtre (c.f.)

SiH <sub>4</sub> (sccm)	NH <sub>3</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)	$P$ (W)	$P$ (mTorr)	$t$ (m:ss)	$e$ (nm)	$n$ (633 nm)	MSE	$R_W$ avec c.f.	$R_W$ sans c.f.
50	10	1960	50	600	4:00	147,6	2,002	2,88	0,07289	0,02975
50	10	1960	80	600	2:00	135,4	2,010	3,544	0,07298	0,03002
50	10	1960	50	600	1:38	61,3	1,996	1,566	0,07329	0,03061
50	10	1960	50	600	1:38	69,6	1,959	1,285	0,07359	0,03190
50	10	1960	40	600	1:38	50,7	1,970	2,172	0,07331	0,03112
50	10	1960	40	600	1:56	62,1	1,966	1,901	0,07337	0,03134
45	15	1960	40	600	1:56	67,3	1,930	1,29	0,07379	0,03267
40	20	1960	50	600	1:56	77,8	1,919	1,2	0,07403	0,03318
50	10	1960	50	300	1:56	72,8	1,923	1,108	0,07399	0,03300
50	10	1960	80	300	1:56	101,6	1,955	3,4	0,07373	0,03170
50	10	1960	80	400	1:08	81,4	1,970	1,308	0,07324	0,03092
50	10	1960	80	500	0:53	71,4	1,992	1,071	0,07285	0,03021
55	5	1960	50	400	1:00	45,8	1,947	1,811	0,07279	0,03016

Initialement, la structure triple jonction utilisée était présumée limitée par la jonction du milieu. Le nitrure choisi a donc été celui minimisant le  $R_W$  de la jonction du milieu (deuxième ligne du tableau). Les mesures d'EQE réalisées ultérieurement sur la structure triple-jonction ont révélé que la jonction du haut était limitante, contrairement à l'hypothèse de départ. Le nitrure choisi est déposé à une puissance de 80 W, avec une pression de 600 mTorr et un ratio de  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3 = 5$ . La figure 3.1 montre l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du nitrure déposé dans ces conditions. À  $\lambda = 600$  nm,  $n = 2,0072$  et  $k = 0$ .

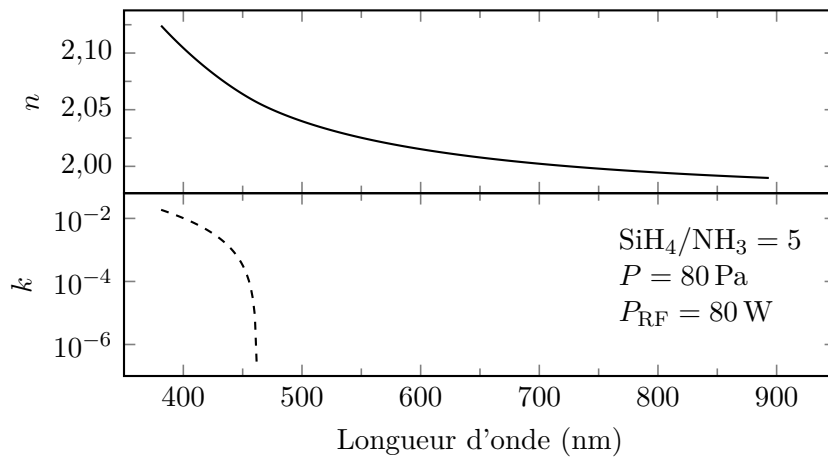


Figure 3.1 Indices optiques du  $\text{SiN}_x$  développé.

Les épaisseurs de l'ARC développé sont montrées au tableau 3.3 avec le  $R_W$  résultant et le  $J_{\text{sc}}$  simulé pour une cellule triple jonction limitée par la jonction du haut. Les caractéristiques de l'ARC développé sont comparées à celles d'un ARC identique sans absorption pour quantifier l'impact de l'absorption optique dans le nitrure. On constate que l'absorption dans le nitrure a un impact globalement négligeable. Le tableau montre aussi les caractéristiques d'ARC HFSiO/HFSiN et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  à titre de comparaison. L'ARC développé a des performances attendues excellentes, et permet un  $J_{\text{sc}}$  aussi élevé que l'ARC standard  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  avec une couche fenêtre. Les résultats de simulations montrent un  $J_{\text{sc}}$  plus bas sans la couche fenêtre, ce qui s'oppose à l'hypothèse initiale selon laquelle le retrait de la couche fenêtre augmente le  $J_{\text{sc}}$ .

Grâce aux simulations, il a donc été possible de développer un ARC à double couche de SiO/SiN<sub>x</sub> avec de bonnes propriétés optiques. La prochaine section présente les expériences qui ont été réalisées avec des couches de nitrure déposées sur des cellules solaires pour valider ces résultats de simulations.

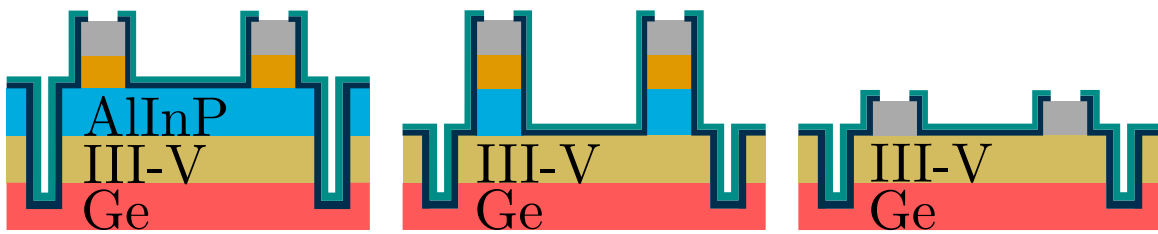
Tableau 3.3 Propriétés simulées de l'ARC développé à base de LFSiN comparées aux propriétés d'autres ARC standards pour une cellule triple jonction *top-limited*.

ARC	Avec couche fenêtre			Sans couche fenêtre		
	Épaisseurs (nm)	$R_W$	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Épaisseurs (nm)	$R_W$	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
HFSiO/LFSiN	56/45	0,0184	14,08	45/47	0,0286	13,93
HFSiO/LFSiN <sub>k=0</sub>	56/46	0,0188	14,07	45/47	0,0291	13,93
HFSiO/HFSiN	46/49	0,0214	14,04	33/53	0,0345	13,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	65/30	0,0187	14,08	58/31	0,0201	14,06
Sans ARC	-/-	0,2718	10,45	-/-	0,3356	9,53

### 3.3 Fabrication de cellules solaires avec ARC/passivation à base de SiN<sub>x</sub>

Des cellules solaires ont été fabriquées afin de valider les performances prévues par les simulations pour l'ARC développé. Cette expérience avait aussi pour objectif de sonder les propriétés de passivation du SiN<sub>x</sub> ainsi déposé sur la surface. À cette fin, les cellules solaires ont été fabriquées avec et sans couche fenêtre d'AlInP. Des cellules ont aussi été fabriquées avec un ARC à base de nitrure haute fréquence (HFSiN) de manière à comparer les propriétés optiques et de passivation du nitrure basse fréquence développé (LFSiN) et d'offrir une base de référence. Toutes les cellules ont ensuite été mesurées pour déterminer les configurations optimales et l'effet du revêtement sur les performances des cellules.

La première étape fut la fabrication d'une série de 18 cellules solaires divisées en 9 sous-séries correspondant à la combinaison des configurations A, B et C de la figure 3.2 et de trois types d'ARC : HFSiO/LFSiN, HFSiO/HFSiN et aucun ARC. Comme le montre la figure, la couche fenêtre est dans sa configuration originale dans la sous-série A et a été retirée partiellement et complètement aux sous-séries B et C respectivement.



(A) Couche fenêtre partout (B) Couche fenêtre seulement sous les contacts métalliques (C) Aucune couche fenêtre

Figure 3.2 Schéma des séries de cellules solaires fabriquées pour cette étude

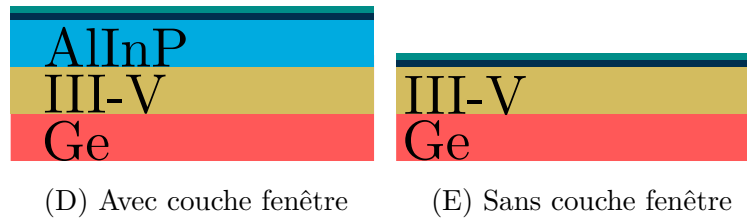


Figure 3.3 Schéma des échantillons pour mesure de réflectivité fabriqués pour cette étude

Les cellules solaires ont été fabriquées à partir d'une hétérostructure d'épitaxie à triple jonction GaInP/(In)GaAs/Ge en accord de maille. La jonction d'(In)GaAs contient des super-réseaux de boîtes quantiques favorisant la conversion spectrale autour de 900 nm [24, 25]. L'hétérostructure est crue par épitaxie sur un substrat de 170  $\mu\text{m}$  de germanium (100) et a été fournie par Cyrium Technologies Inc.

Chaque échantillon, d'une taille de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ , contient une cellule hexagonale de  $7,64 \text{ mm}^2$  et des cellules carrées de  $0,25$ ;  $1$ ;  $4$  et  $9 \text{ mm}^2$ . Un exemple d'échantillon est montré à la figure 3.4. Les échantillons sont réalisées à partir d'un masque de photolithographie présenté à la figure A.1 (en annexe, page 68). Le procédé de fabrication des échantillons de cette étude est présenté sommairement au tableau 3.4 (le procédé est détaillé à l'annexe A).

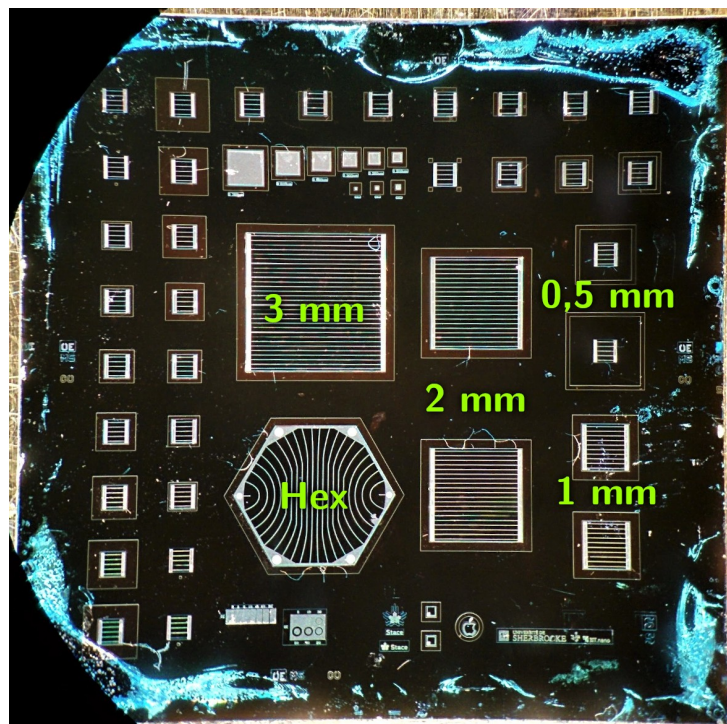


Figure 3.4 Un échantillon de la série de cellules solaires fabriquées dans cette étude

Tableau 3.4 Procédé de fabrication des cellules solaires conçues dans cette étude (c.c. : couche contact, c.f. : couche fenêtre)

A	B	C
		Gravure humide c.c.
		Gravure humide c.f.
Contacts face avant		
Isolation des cellules		
Gravure humide c.c.		
Gravure humide c.f.		
Dépôt de l'ARC		
Ouverture de l'ARC sur les contacts		
Contacts face arrière		

### Gravures humides de la couche contact et de la couche fenêtre

Le procédé débute par la gravure humide de toute la couche contact de GaAs et de toute la couche fenêtre pour la sous-série C. Pour les sous-séries A et B, les contacts en face avant sont d'abord réalisés de manière à les utiliser comme masque de gravure auto-aligné. La couche contact (c.c.) est gravée par immersion dans une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (3:3:80) et la couche fenêtre (c.f.) a été gravée par immersion dans  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:5). Idéalement, ces gravures doivent être réalisées juste avant le dépôt de l'ARC pour minimiser l'oxydation des surfaces exposées ( $\text{AlInP}$  ou  $\text{GaInP}$ ) avant qu'elles ne soient protégées par le  $\text{SiN}_x$ .

### Contactes métalliques en face avant

Les contacts métalliques en face avant sont constitués d'un empilement de Pd/Ge/Ti/Pd/Al évaporé, choisi pour ses excellentes performances [45]. Des lignes de 6  $\mu\text{m}$  espacées de 100  $\mu\text{m}$  reliant les barres collectrices de 70  $\mu\text{m}$  de large sont définies par soulèvement. Les métaux sont déposés à l'aide d'un évaporateur à faisceau d'électrons.

### Isolation des cellules

Les cellules sont isolées électriquement grâce à une gravure plasma à couplage inductif  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Cl}_2$ .

### Dépôt de l'ARC

Le revêtement antireflet/passivation  $\text{SiO}/\text{SiN}$  est ensuite déposé en suivant le protocole schématisé à la figure 3.5. Les épaisseurs optimales des couches de  $\text{SiN}$  et de  $\text{SiO}$  de l'ARC ont été déterminées par simulation (1). Les épaisseurs optimales sont différentes selon la présence de la couche fenêtre et la nature du nitrure (voir tableau 3.3). Puisque l'épaisseur réelle déposée par PECVD peut varier de près de 10 nm par rapport à la valeur visée,



Figure 3.5 Démarche pour le dépôt de l'ARC. Le hachuré désigne les couches simulées et le plein les couches déposées. 1) Simulation des épaisseurs optimales. 2) Dépôt du  $\text{SiN}$  et mesure de l'épaisseur réelle. 3) Simulation de l'épaisseur optimale de  $\text{HFSiO}$  compte tenu de l'épaisseur réelle de  $\text{SiN}$ . 4) Dépôt du  $\text{HFSiO}$ .

on ajuste l'épaisseur visée de  $\text{SiO}$  selon l'épaisseur réelle de  $\text{SiN}_x$  déposée. On dépose d'abord le  $\text{SiN}_x$  selon les conditions initialement déterminées (2) et on mesure son épaisseur réelle par ellipsométrie sur un échantillon témoin de silicium. On peut alors déterminer par simulation (3) l'épaisseur optimale ajustée de  $\text{HFSiO}$  à déposer, puis procéder à son dépôt (4).

#### Ouverture de l'ARC sur les contacts

Afin de pouvoir contacter les cellules pour les mesurer, les barres collectrices sont révélées par une gravure ionique réactive (RIE) de l'ARC au  $\text{CF}_4$ .

Chaque étape de photolithographie est suivie d'un nettoyage aux solvants pour assurer l'absence de contaminants sur les échantillons.

#### Contacts métalliques en face arrière

La métallisation de la face arrière se fait par évaporation de  $\text{Ni/Au}$  sur toute la surface.

Ces étapes de fabrication ont permis de fabriquer 18 échantillons comprenant 37 cellules solaires pour un total de 666 cellules solaires.

### 3.4 Caractérisation électrique des cellules solaires avec ARC/passivation à base de $\text{SiN}_x$

Une fois les cellules fabriquées, leurs courbes  $I(V)$  ont été mesurées. Un simulateur solaire Oriel SOL1A de Newport connecté à une unité de source et mesure (SMU) Keithley 2601 a été utilisé pour réaliser les courbes  $I(V)$ . La source de ce simulateur est une lampe au xénon filtrée de manière à se rapprocher du spectre AM1.5D. Un module Peltier maintient les cellules à  $25^\circ\text{C}$  pendant les mesures et un thermocouple permet de connaître la température exacte lors de la mesure. La figure 3.6 montre quatre courbes  $J(V)$  typiques des courbes mesurées. On constate que deux des cellules du graphique ont un  $V_{oc}$  très faible et un  $J_{sc}$  anormalement élevé, ce qui indique un shunt. La forme de ces courbes correspond toujours à celle d'une diode largement dominée par la sous-cellule du bas (Ge). Le  $V_{oc}$  autour de

1,3 V montre cependant que les jonctions du haut et du milieu ne sont pas complètement court-circuitées. Ces deux cellules sont donc toujours fonctionnelles, mais leur court-circuit complique grandement leur analyse.

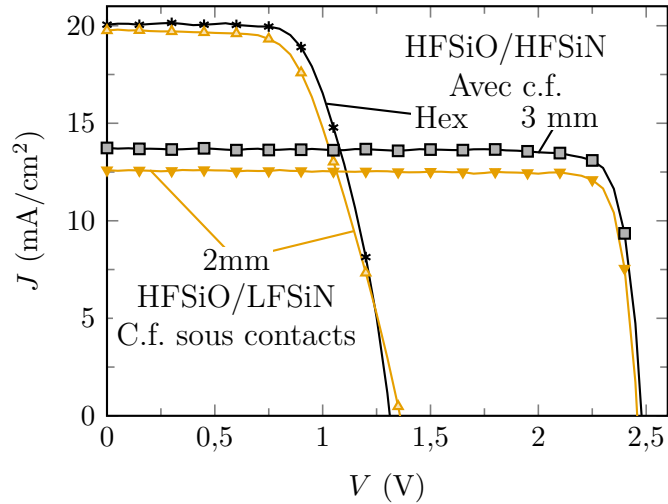


Figure 3.6 Courbes  $I(V)$  typiques des cellules solaires mesurées.

67 des 119 cellules mesurées se sont révélées shuntées et ont donc été exclues de l'analyse. L'origine de ces nombreux shunts n'a pas été déterminée. L'hypothèse la plus probable est un mauvais alignement entre la photolithographie des contacts métalliques et celle de la gravure sèche des mésas. Un tel désalignement aurait exposé des zones de métal qui auraient alors été pulvérisées, conduisant à un éventuel dépôt métallique sur les flancs exposés des mésas.

Des courbes  $I(V)$  sont tirées les caractéristiques  $I-V$  des cellules, dont le courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert, le facteur de remplissage et le facteur d'idéalité. Le  $J_{sc}$  moyen des cellules fonctionnelles est présenté au tableau 3.5. L'incertitude sur les mesures (notée  $\Delta_{J_{sc}}$ ) est estimée par la moyenne des écart-types des  $J_{sc}$  des cellules de même combinaison (couche fenêtre, ARC et dimension).

On constate au tableau 3.5 que le  $J_{sc}$  est maximal pour les cellules ayant le revêtement de LFSiN. Tel qu'attendu, le  $J_{sc}$  pour les cellules sans ARC est nettement plus bas. D'un autre côté, on constate aussi que le  $J_{sc}$  est plus bas pour les cellules desquelles la couche fenêtre d'AlInP a été retirée. Les simulations prévoient une diminution de 1 à 8 %, plutôt que la diminution de 8 à 19 % qui est mesurée.

Une explication plausible du faible  $J_{sc}$  des cellules avec couche fenêtre partielle et sans couche fenêtre est que la gravure humide de l'AlInP sur ces échantillons a été réalisé trois mois avant le dépôt de l'ARC. Par conséquent, la surface de l'émetteur de GaInP a pu se



Tableau 3.5  $J_{sc}$  moyen ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) des cellules solaires de cette étude regroupées par configuration

	Couche fenêtre			Moyenne
	Partout	Sous les contacts	Non	
ARC	$\Delta J_{sc} = 0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$			
HFSiO/LFSiN	13,4	12,3	11,5	12,4
HFSiO/HFSiN	13,4	11,7	11,5	12,2
Sans ARC	11,3	9,3	9,1	9,9
Moyenne	12,7	11,1	10,7	

dégrader par oxydation. Il aurait en effet fallu que l'ARC soit réalisé immédiatement après les gravures pour protéger l'AlInP ou le GaInP exposé. Dans le cadre de cette étude, de nombreuses interruptions de service du réacteur PECVD ont causés ces délais.

Les cellules solaires fabriquées étaient de cinq dimensions différentes. Ceci permet de distinguer les effets de passivation du périmètre de ceux de la surface. Pour les plus petites cellules, le ratio du périmètre ( $P$ ) par rapport à leur aire ( $A$ ) augmente et les effets de recombinaison au périmètre deviennent plus important. Le  $V_{oc}$  des cellules en fonction du ratio  $P/A$  est montré à la figure 3.7. La figure du haut regroupe les cellules par configuration de couche fenêtre en retenant le  $V_{oc}$  maximal tout ARC confondu. La figure du bas regroupe les cellules par ARC et trace le  $V_{oc}$  maximal de toutes les configurations de couche fenêtre pour un type d'ARC.

On observe que le  $V_{oc}$  des cellules diminue lorsque le ratio du périmètre par rapport à l'aire augmente. Ceci est dû aux phénomènes de recombinaison à la surface du périmètre des cellules dont la proportion augmente par rapport aux phénomènes de recombinaison dans le volume des cellules (voir explication à la section 2.2.3). On voit au graphique du haut que les cellules sans couche fenêtre ont un  $V_{oc}$  plus faible que les cellules avec couche fenêtre, ce qui indique que la couche fenêtre a une meilleure passivation de la surface que le nitrure de silicium. Les échantillons sans couche fenêtre ont été exposés à l'air pendant plus de trois mois et par conséquent possiblement contaminés. L'interface à la surface étant très sensible, un excellent contrôle est nécessaire pour obtenir des conditions de passivation de surface optimales. De l'autre côté, les cellules de petites dimensions où le rapport périmètre/aire est élevé, ouvrent une fenêtre sur la recombinaison sur les flancs. On observe que l'ajout d'un ARC à base de HFSiN ou de LFSiN sur les cellules de  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  augmente le  $V_{oc}$  de respectivement 7 et 12%. On en déduit que le LFSiN permet de passiver le périmètre

et de réduire les recombinaisons afin d'augmenter les performances électriques des cellules de petite taille.

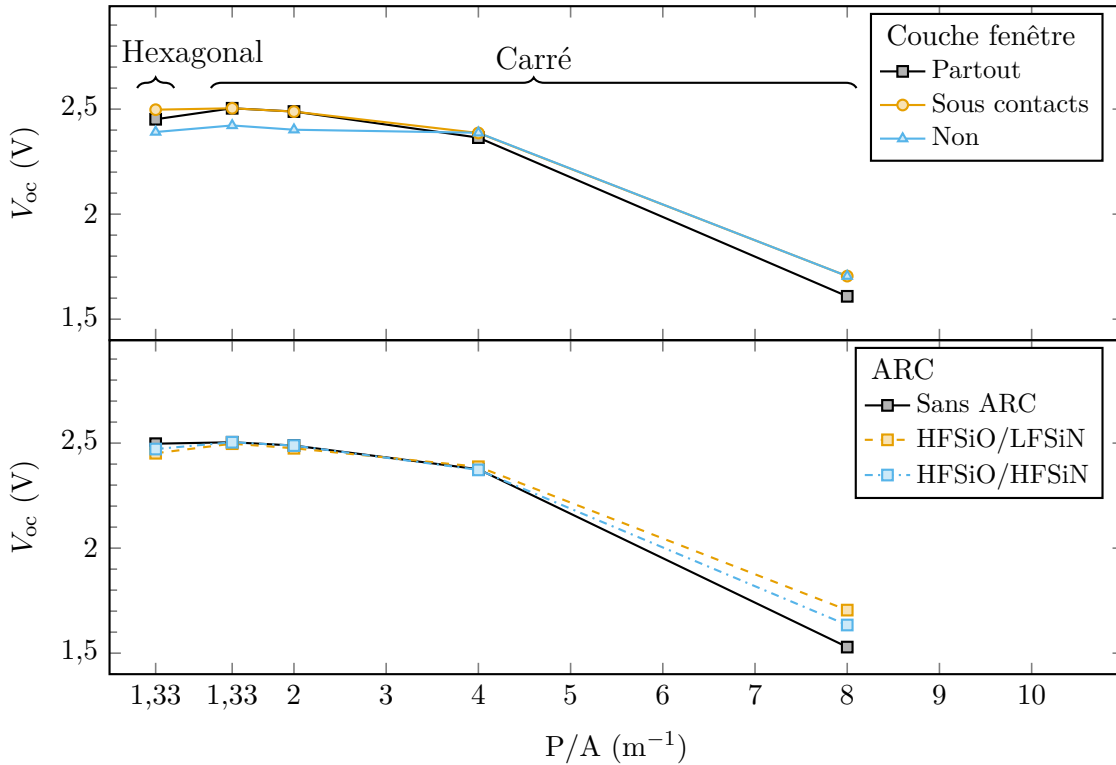


Figure 3.7 Relation entre le  $V_{oc}$  et le rapport périmètre sur aire des cellules solaires de cette étude. Les marqueurs désignent les séries et le style de trait désigne l'ARC.

De tous les échantillons caractérisés, un échantillon se détache du lot par son  $J_{sc}$  très faible. Les cinq cellules mesurées sur cet échantillon ont des courbes  $I(V)$  normales et leur  $V_{oc}$  moyen de 2,39 V ainsi que que leur facteur de remplissage (FF) moyen de 89 % sont similaires à ceux des autres échantillons. Or, le  $J_{sc}$  moyen est nettement plus faible, à 1,84 mA/cm<sup>2</sup>. Les caractéristiques  $I(V)$  montrent que les cellules de l'échantillon sont fonctionnelles. Une inspection visuelle de l'échantillon ne montrent pas d'irrégularités à la surface qui pourraient causer de l'ombrage. L'ARC sur ces cellules est une bicouche HFSiO/HFSiN et la couche fenêtrée est retirée partout. L'hypothèse la plus plausible de ce phénomène est que l'émetteur de GaInP a été partiellement gravé lors de la gravure humide de l'AlInP au HCl. Le GaInP se grave à une vitesse estimée à 2 nm/min dans HCl:H<sub>2</sub>O (1:5) à partir des vitesses calculées à différentes concentrations par S.J. Pearton [75]. Ceci pourrait potentiellement expliquer le  $J_{sc}$  plus bas pour tous les échantillons desquels la couche fenêtrée d'AlInP a été gravée. Plusieurs alternatives au HCl permettent la gravure sélective de l'AlInP sur le GaInP, notamment, l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),

l'acide fluorhydrique (HF), l'acide citrique ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7$ ) et l'acide iodhydrique (HI) [62]. Un test de gravure de l'AlInP révèle une vitesse de 104 nm/min à 25 °C pour une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  (1:5), ce qui en ferait une solution intéressante.

Tout compte fait, bien que les caractéristiques  $I(V)$  des cellules sans couche fenêtre sont loin de performances idéales, elles montrent tout de même que certaines cellules fonctionnent. Un des premiers résultats est donc qu'il est possible de fabriquer une cellule solaire sans couche fenêtre sur la face avant. De plus, nous croyons qu'il serait possible d'atteindre des performances encore meilleures en contrôlant mieux les étapes de fabrication. Voici les principales embûches rencontrées et les implications pour les échantillons :

- La photolithographie niveau 1 (contacts émetteurs) a été recommencée cinq fois, entraînant un budget thermique non négligeable et de nombreuses traces à la surface des échantillons. Le budget thermique plus élevé a pu détériorer les performances électriques. Les traces sur la surface peuvent créer de l'ombrage et des sites de recombinaison.
- Certains échantillons ont été échappés et la surface de certains a été touchée par des pinces possiblement sales. Les manipulations laborieuses ont donc pu contaminer quelques échantillons, ce qui aurait tendance à affecter les performances électriques.
- Certains échantillons ont des lignes métalliques incomplètes ou trop minces étant donné les difficultés rencontrées avec la photolithographie. Ceci peut augmenter la résistance série et affecter les performances électriques étant donné une distribution inégale de la collection de courant.
- Entre la gravure de la couche fenêtre et le dépôt de la couche de  $\text{SiN}_x$  de l'ARC, trois mois se sont écoulés. Par conséquent, la surface des cellules solaires s'est probablement dégradée par oxydation.
- Des tests réalisés après cette expérience ont révélés que le réacteur PECVD n'opérait pas dans des conditions optimales. Il n'a donc pas été possible de fabriquer du  $\text{SiN}_x$  avec les aussi bonnes propriétés optiques obtenues précédemment [36, 107]. De plus, le réacteur ayant été en réparation durant plus d'un an, le développement d'un  $\text{SiN}_x$  ayant une bonne densité de charges fixes positives pour la passivation du GaInP a été impossible.

L'efficacité quantique externe (EQE) de la meilleure cellule de chaque échantillon a aussi été mesurée. Les mesures d'EQE sont prises à une station QEX7 de PV measurements. Dans ce montage, les cellules sont éclairées par une lampe de xénon filtrée par un monochromateur et polarisées par une lumière blanche filtrée. La polarisation en tension assure que la

---

sous-cellule mesurée est en circuit ouvert. Les échantillons sont maintenus à 25 °C pendant les mesures.

À partir des EQE et des spectres de réflexion mesurés par spectrophotométrie, les efficacités quantiques internes (IQE) ont été calculées. Les figures 3.8 et 3.9 montrent respectivement l'EQE et la réflectivité d'une cellule par configuration fabriquée. La figure 3.10 montre l'IQE des cellules avec et sans couche fenêtre selon le type d'ARC. On observe que les cellules sans couche fenêtre ont une réponse spectrale moins élevée au centre, ce qui révèle que la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires à la surface de ces échantillons est plus élevée. Ce résultat qualitatif n'est pas surprenant et montre que la passivation par le nitrure de silicium est moins efficace que celle offerte par la couche d'AlInP. Il peut aussi être causé par la dégradation de l'émetteur de GaInP mentionnée précédemment. Il est possible de quantifier la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires en modélisant le spectre d'EQE et en faisant un ajustement de courbe. J'ai élaboré à cette fin un modèle à partir des équations présentées dans la thèse d'O. Thériaut [92], mais je ne suis pas parvenu à reproduire fidèlement les EQE mesurées en raison entre autres du trop grand nombre d'inconnus dans les paramètres des cellules utilisées, notamment les niveaux de dopages réels et les mobilités des porteurs minoritaires.

On observe également sur les courbes d'IQE à la figure 3.10 que la réponse spectrale des cellules sans couche fenêtre est plus élevée dans l'ultraviolet que celles avec couche fenêtre. On attribue ceci à la lumière qui n'est pas absorbée par la couche fenêtre, comme en témoignent les courbes d'absorption simulées à la figure 3.11. On voit sur cette figure que la couche fenêtre d'AlInP n'est pas totalement transparente et absorbe jusqu'à plus de 50 % de la lumière incidente sous 350 nm. Lorsque la couche fenêtre est retirée, la lumière sous 550 nm et qui n'est pas réfléchiée est donc totalement absorbée par la sous-cellule de GaInP en l'absence de la couche fenêtre (courbe pointillée). La réponse plus élevée dans l'UV ne compense pas pour la perte en réponse spectrale dans le reste de la plage de longueurs d'onde. On observe que l'IQE est plus faible entre 425 et 650 nm, ce qui peut être signe d'une vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires à la surface plus élevée [105]. En effet, on constate d'ailleurs que le  $J_{sc}$  mesuré des sous-cellules de GaInP est plus faibles pour les cellules sans couche fenêtre.

En résumé, nous avons démontré qu'une bicouche d'oxyde de silicium sur nitrure de silicium PECVD constitue un revêtement antireflet efficace pour des cellules multijonctions. Le nitrure de silicium basse fréquence donne un meilleur  $J_{sc}$  que le nitrure déposé à haute fréquence. Les résultats de cette expérience montrent que le nitrure de silicium PECVD développé ne permet pas de passiver aussi efficacement la face avant qu'une couche fenêtre

---

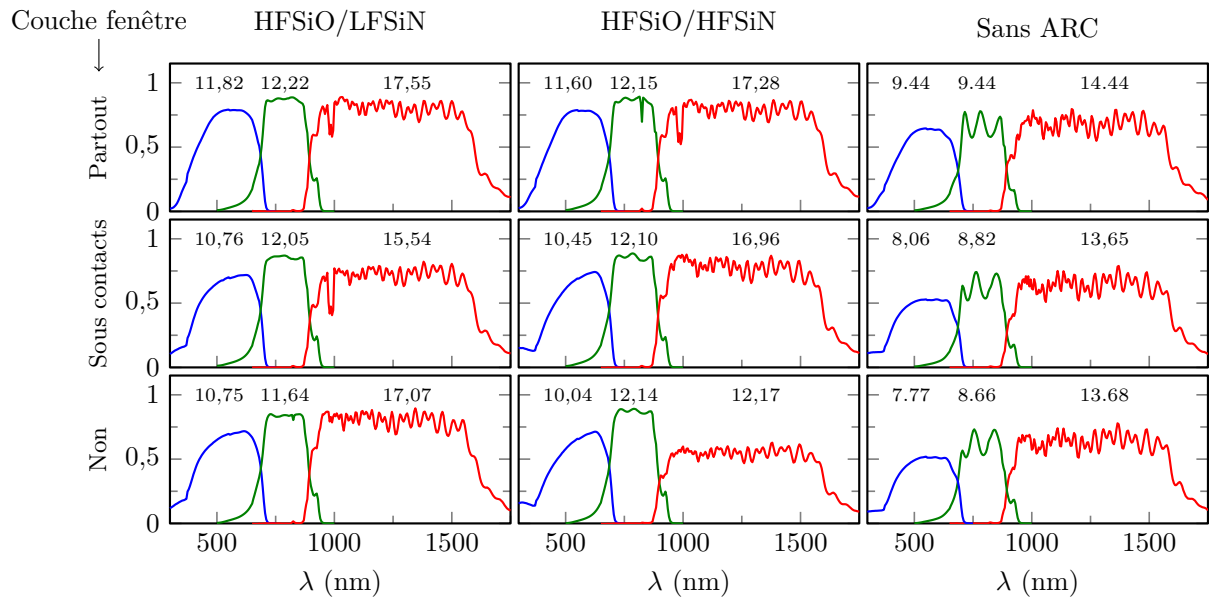


Figure 3.8 Efficacité quantique externe d'une cellule par configuration. Les  $J_{sc}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) de chaque sous-cellule ont été calculé par intégration de l'EQE avec le spectre AM1.5D et sont indiqués au dessus de la cloche de la jonction sous-cellule correspondante.

d'AlInP, comme le montre le  $V_{oc}$  plus faible et l'IQE réduite entre 425 et 650 nm. Toutefois, le nitrure a démontré sa capacité de passivation sur les flancs des cellules. Le nitrure basse fréquence donne une meilleure passivation sur les flancs que le nitrure haute fréquence. En définitive, nous aurions aimé pouvoir tirer des conclusions plus claires quant au gain en efficacité que permet d'obtenir un ARC à base de LFSiN ainsi qu'aux pertes ou aux gains en efficacité causées par le retrait de la couche fenêtré en face avant. Pour obtenir des conclusions plus claires, il est nécessaire d'avoir un plus grand nombre de cellules fonctionnelles et d'avoir un meilleur contrôle sur leur fabrication afin de diminuer les écarts entre les performances des cellules.

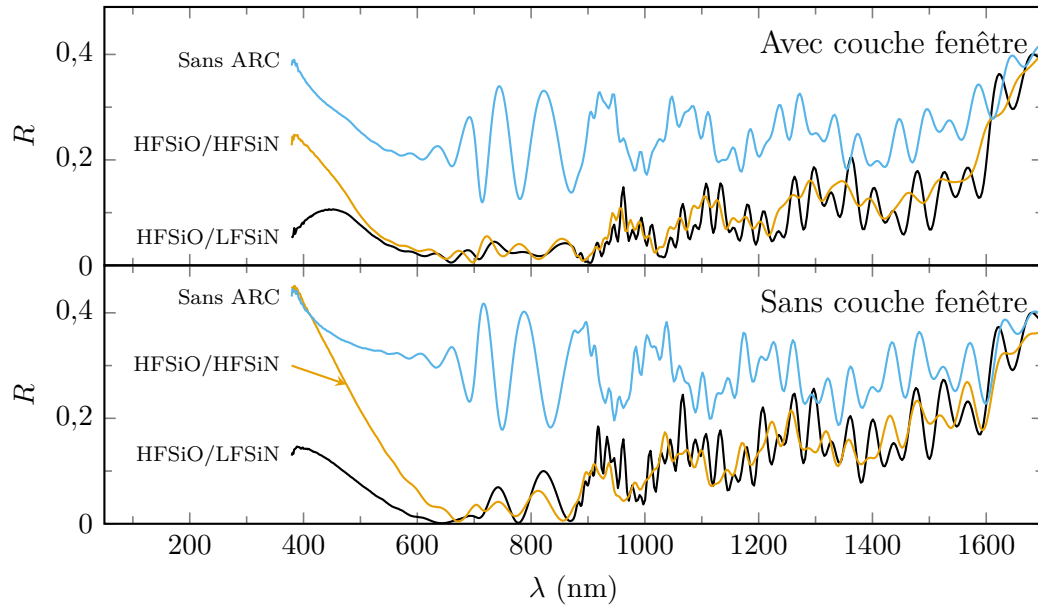


Figure 3.9 Spectres de réflectivité des cellules fabriquées selon le type d'ARC et la présence de la couche fenêtre.

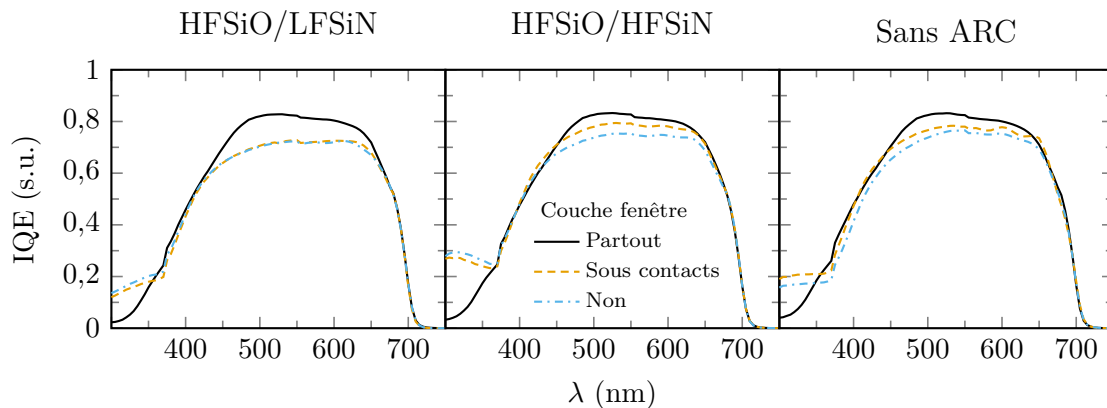


Figure 3.10 Efficacité quantique interne de la jonction de GaInP (*top-cell*) de cellules avec et sans couche fenêtre selon l'ARC.

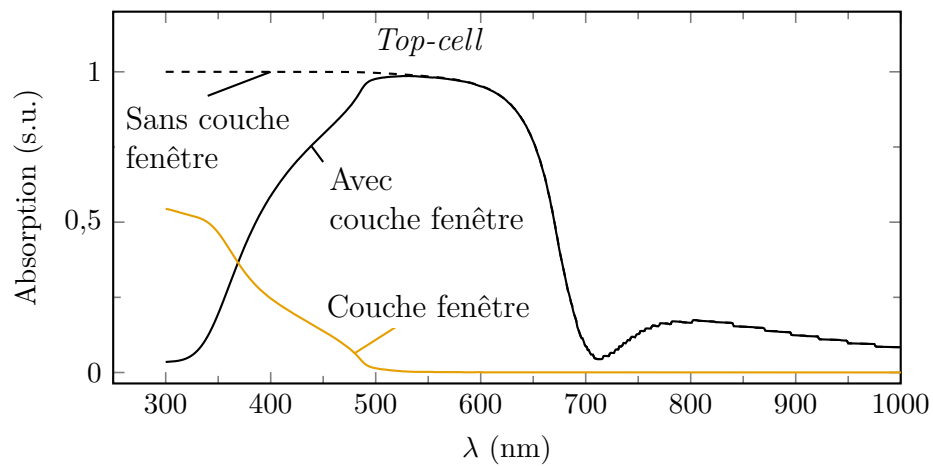


Figure 3.11 Fraction de la lumière incidente absorbée dans la sous-cellule de GaInP lorsque la couche fenêtre est présente ou retirée comparée à l'absorption dans la couche fenêtre (sans ARC). L'absorption est calculée par la méthode des matrices de transfert.

### 3.5 Perspectives

Cette étude doit être considérée comme une étude préliminaire. Grâce à un modèle numérique polyvalent développé dans le cadre de cette étude, une recette de dépôt PECVD a été identifiée pour créer un nitrure de silicium à haut indice de réfraction et très basse absorption. Avec un réacteur PECVD en bonne condition, on s'attend à pouvoir obtenir un indice de réfraction plus élevé et un coefficient d'absorption plus faible. Les simulations montrent qu'il serait possible d'améliorer les propriétés optiques d'une cellule solaire CPV à l'aide d'un ARC à base de nitrure de silicium PECVD. Un procédé de fabrication a été développé pour fabriquer des cellules solaires munies d'un revêtement ARC et de passivation à base de  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ . Avec ce procédé, des cellules solaires ont été fabriquées, non sans quelques erreurs et embûches qui ont contribué à miner la fiabilité des performances obtenues en entraînant de larges écarts au sein des résultats. Aussi, puisque le deux tiers des cellules fabriquées n'étaient pas fonctionnelles, les statistiques sur les résultats se sont avérées incomplètes. Les résultats expérimentaux ne montrent pas d'aussi bonnes performances que les simulations, mais les erreurs identifiées et leur impact sur les performances expliquent en majorité pourquoi les cellules PV fabriquées ont des performances inférieures à celles attendues. Le procédé de fabrication a été ajusté de sorte à ce que ces erreurs ne se reproduisent pas.

Pour valider ces observations et parvenir à des conclusions plus claires, une étude successive est proposée. Cette étude serait réalisée à partir du même masque de photolithographie que la série préliminaire. Pour diminuer la quantité de matériau utilisé, les échantillons mesurent  $11 \times 11 \text{ mm}^2$  et sont alignés sur la portion en bas à droite du masque dans le référentiel de la figure A.1. Trois séries d'échantillons seraient fabriquées selon les mêmes trois configurations pour la couche fenêtre, soit avec une couche fenêtre d'AlInP, avec couche fenêtre seulement sous les contacts métalliques et sans couche fenêtre. À partir d'une gaufre de 4 po d'hétérostructure épitaxiée sur germanium, il est possible de découper 52 échantillons de  $11 \times 11 \text{ mm}^2$  de manière à avoir 16 échantillons par configuration (en en réservant quatre pour des mesures de spectrophotométrie). Ceci permet de tester jusqu'à 14 variations d'ARC en conservant deux échantillons sans ARC pour référence. Il serait donc possible de faire varier les conditions de PECVD du nitrure de silicium et d'obtenir un revêtement optimal pour ses propriétés antireflets et qui permet une bonne passivation de la surface. Il serait alors important de réaliser des tests préalables pour valider que le réacteur PECVD fonctionne totalement dans des conditions connues et prévisibles.

Chaque ARC développé dans des conditions PECVD différentes pourrait conjointement faire l'objet d'une étude de durabilité mécanique. Pour se faire, nous proposons de déposer

---



---

le revêtement dans les mêmes conditions sur des échantillons de silicium à partir desquels la contrainte interne et la ténacité peuvent être mesurées. Un test par micro-rayure pourrait renseigner sur l'adhérence du film ainsi que sa résistance à la fissuration et à la délamination. Cette étude parallèle permettrait de comparer la résistance mécanique des revêtements étudiés les uns avec les autres et éventuellement à discriminer un revêtement qui serait trop fragile.

---



# CHAPITRE 4

## ARC PAR COUCHE DE MICROBILLES DÉPOSÉES

Ce chapitre présente les travaux de recherche et les expériences réalisées afin de développer une autre solution novatrice pour un revêtement antireflet. Ce chapitre s'intéresse à un type d'ARC qui peut être appliqué par dessus les ARC standards en couches minces de diélectrique pour améliorer leurs performances optiques.

En photovoltaïque concentré, les lentilles de Fresnel en silicone sur verre (SoG) offrent une solution peu coûteuse et hautement performante pour la concentration solaire, mais souffrent d'erreurs de focalisation dues aux variations de température. Ces erreurs de focalisation résultent d'une différence de deux ordres de grandeur entre les coefficients de dilatation thermique du silicone et du verre, en plus de la dépendance en température des indices de réfraction des matériaux [82]. Ces effets réduisent le rendement énergétique annuel des systèmes CPV, atteignant une réduction absolue calculée de 8% pour les régions avec de grandes variations de température [44]. Le durcissement du silicone à la température de fonctionnement de la lentille minimise les erreurs de mise au point [5], mais adapter les modules pour un déploiement régional augmente considérablement les coûts de fabrication. Hornung et coll. [43] ont plutôt optimisé numériquement la structure de lentilles de Fresnel SoG afin de réduire la variation thermique de l'efficacité optique de 11,6% à 3,1% (absolue) pour des températures de lentilles de 10 à 60 °C. Les performances peuvent être encore améliorées en plaçant un élément optique secondaire (SOE) sur la cellule solaire [4], mais cela augmente le coût et la complexité des modules CPV.

Dans le cadre d'un projet de recherche réalisé conjointement avec l'Université d'Ottawa, le CEA-LITEN et STACE, un nouveau procédé de revêtement microstructuré économique est développé pour améliorer l'efficacité et la dépendance à la température des cellules solaires CPV. Le but de ce projet commun est d'étudier et de comprendre l'effet d'une microstructure ordonnée produite avec des billes de SiO<sub>2</sub> déposées par un procédé sol-gel, sur la performance électrique des cellules solaires CPV encapsulées. Les travaux couverts dans ce mémoire couvrent le développement du nouveau procédé de dépôt ainsi que la caractérisation expérimentale du revêtement microstructuré à l'échelle des cellules. L'objectif de ce projet était de développer un procédé de dépôt répétable, économique et facilement

industrialisable qui permet de produire un ARC performant par microstructuration de surface. L'enjeu central de cet objectif est le contrôle des paramètres de l'ARC pour maximiser ses performances.

Ce projet de recherche vise à poursuivre une première étude [33] qui s'était intéressée à un ARC du même type et déposé par une méthode développée par Délléa et coll. [22]. Ces travaux exploratoires n'ont pas étudié l'optimisation des paramètres des revêtements. Le présent chapitre présentera donc une nouvelle méthode de dépôt des billes qui permet plus de précision ainsi qu'une appropriation facile dans un cadre de recherche ou de production étant donné qu'elle ne requiert ni équipement ni savoir-faire complexes. Les travaux de ce chapitre ont également pour objectif de valider les performances prévues par la simulation numérique de cet ARC [26].

Le présent chapitre présentera d'abord le développement du procédé de fabrication du revêtement microstructuré. Les caractérisations visuelles, spectrales et électriques de l'ARC seront ensuite présentées avec les résultats qui en découlent. La section 4.4 offrira finalement une synthèse des résultats obtenus et des conclusions à tirer en regard de ces résultats. Cette section proposera aussi les prochaines étapes à suivre pour répondre complètement à la question de recherche.

## 4.1 Concept de l'ARC à base de microbilles

Les revêtements antireflets microstructurés permettent de réduire les réflexions en introduisant un gradient effectif d'indice de réfraction qui lisse la transition entre l'air et la surface. La figure 4.1 illustre comment une monocouche hexagonale compacte de microbilles de silice sur une couche mince de silicone (PDMS) à la surface d'une cellule solaire permet de créer un gradient d'indice effectif.

Le PDMS (polydiméthylsiloxane) est utilisé largement en microfabrication pour protéger des composantes électroniques grâce à sa bonne compatibilité, à sa grande résistance thermique et à son excellente durabilité mécanique [83]. Le silicone est un matériau intéressant en raison de sa stabilité thermique et de sa capacité à absorber les contraintes subies lors des cycles thermiques. C'est un matériau approprié pour l'encapsulation des cellules solaires grâce à sa très basse absorption optique [17] et à son indice de réfraction proche de celui du verre ( $n_{\text{PDMS}}(650 \text{ nm}) = 1,4289$  [83]). Les silicones sont également généralement hydrophobes et sont connus pour leur perméabilité à la vapeur d'eau, à l'oxygène, à l'azote et à d'autres gaz de faible masse moléculaire. La portion gauche de la figure 4.2 montre la structure moléculaire d'une chaîne de PDMS polymérisée.

---

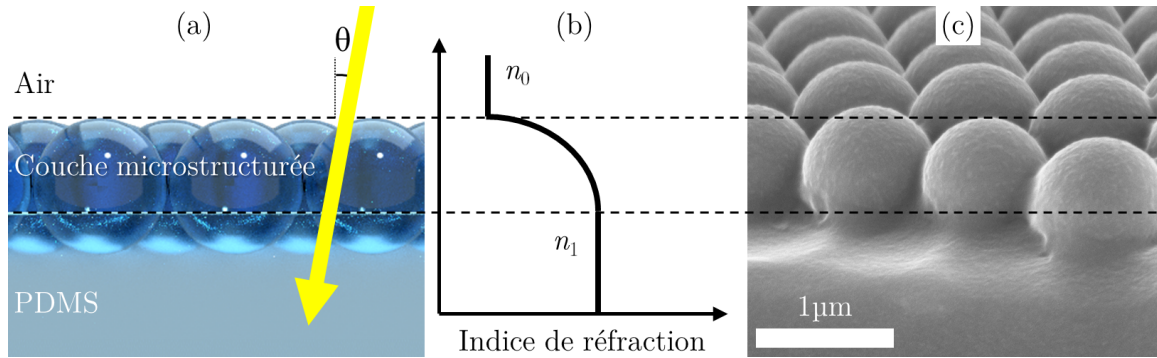


Figure 4.1 (a) Une couche ordonnée et compacte de microbilles enfoncées dans le PDMS.  $\theta$  représente l'angle d'incidence de la lumière par rapport à la normale à la surface. (b) Les billes agissent comme un revêtement antireflet en faisant varier progressivement l'indice de réfraction de l'air ( $n_0$ ) au PDMS ( $n_1$ ). (c) Vue MEB de la couche avec des billes de  $1\ \mu\text{m}$ .

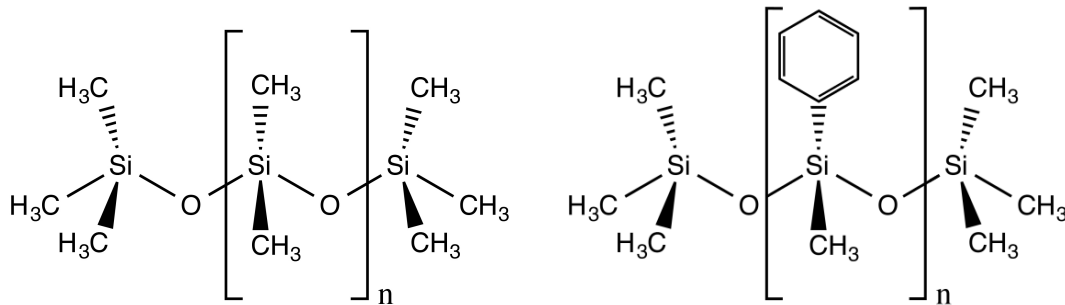


Figure 4.2 À gauche : structure moléculaire d'une chaîne de polydiméthylsiloxane (PDMS). À droite : Exemple de polyphénylméthylsiloxane.

La partie droite de la figure montre une molécule de PDMS sur laquelle certains groupements méthyles ont été remplacés par des phényles, ce qui permet d'augmenter l'indice de réfraction du PDMS de 1,41 à 1,58 [54]. Le PDMS à haute teneur en phényle est moins perméable à la vapeur d'eau, mais il se dégrade davantage à l'exposition aux UV et à la chaleur [97, 101].

#### 4.1.1 Modélisation d'un sous-module CPV pour simuler les performances attendues

Afin de quantifier l'impact sur les performances de cellules apportées par un ARC de microbilles déposées sur PDMS, des simulations ont été réalisées. Ces simulations ont aussi permis d'identifier les paramètres optimaux de l'ARC. Les simulations comparent une cellule triple jonction commerciale ayant un ARC à trois couches avec une cellule ayant un ARC adapté au PDMS et muni de l'ARC à base de microbilles.

Notre modèle élaboré en collaboration avec Gavin Forcade de l'Université d'Ottawa simule le comportement optique d'un sous-module CPV, en combinant la méthode de la matrice

de transfert (TMM), l'analyse rigoureuse des ondes couplées (RCWA) et le traçage des rayons. Nous utilisons la méthode des matrices de transfert (TMM) pour tenir compte des effets de cohérence dus aux couches d'épaisseur optique de la cellule solaire. La couche de PDMS ajoute une interface avec réflexion de Fresnel. Puisqu'il est très difficile d'avoir du PDMS à moins de  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, la couche est incohérente pour les longueurs d'onde absorbées par la jonction du haut. Comme la conception exacte de la 3JSC n'est pas connue, les paramètres utilisés dans la TMM ont été extraits en faisant des ajustements sur les courbes des spectres de réflexion de la 3JSC mesurés par spectrophotométrie. Pour simuler avec précision les effets optiques de la structure nanométrique formée par la couche de billes, nous appliquons un code ouvert de simulations rigoureuses d'analyse d'onde couplée (RCWA), RETICOLO, qui fournit la transmission, la réflexion et la diffusion résolue en longueur d'onde et en angle pour l'interface air-billes-PDMS. Les résultats des deux simulations sont insérés comme conditions limites dans un logiciel commercial de tracé de rayons, Zemax, ce qui permet de simuler correctement les propriétés optiques de l'ensemble du sous-module, y compris les couches de la 3JSC et les structures à l'échelle des longueurs d'onde de la monocouche de billes.

Le gain en courant a été simulé en fonction de la température de la lentille, de la taille des billes et de leur profondeur dans le PDMS. La figure 4.3 montre le gain en  $J_{sc}$  simulé en fonction de la profondeur des billes et de leur diamètre. Le gain est calculé pour une cellule  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  avec et sans revêtement de microbilles. La profondeur correspond à la fraction de leur diamètre sous la surface.

---

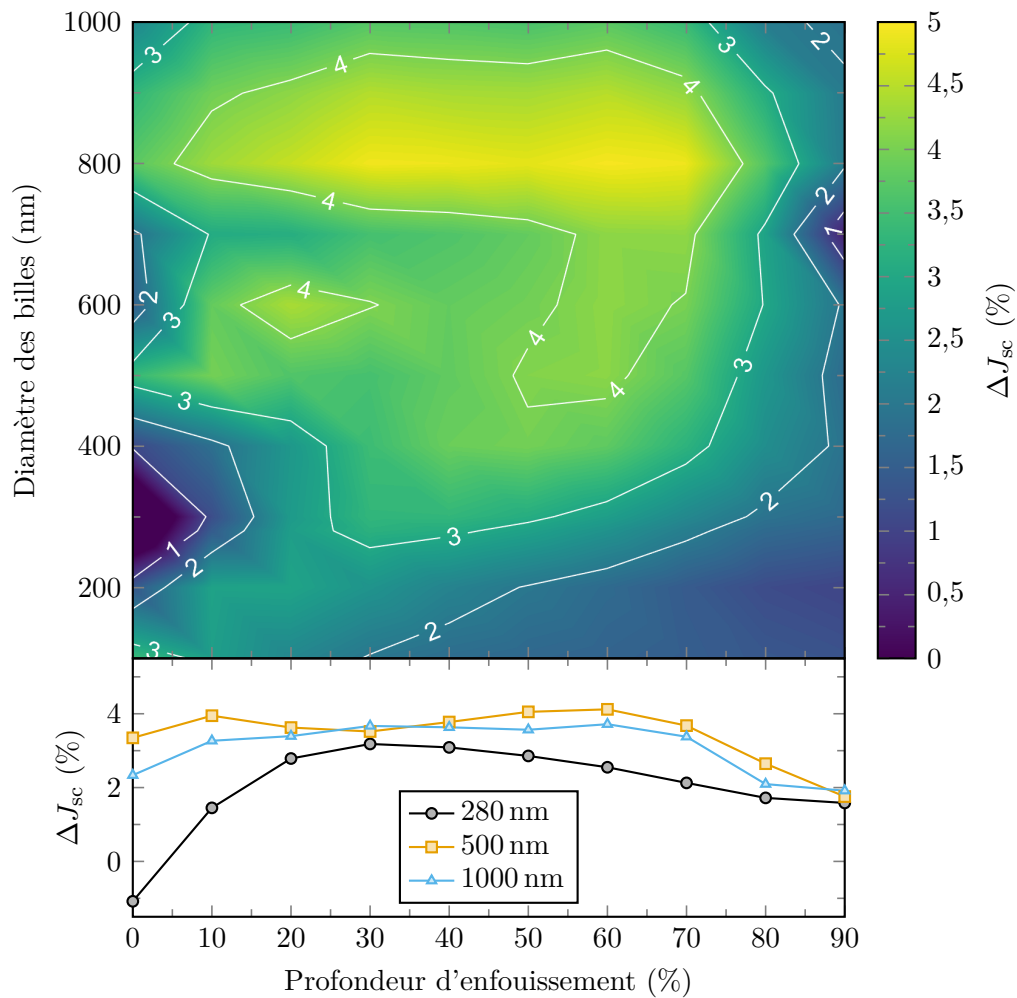


Figure 4.3 Gain en  $J_{sc}$  [%] simulé en fonction de la taille des billes et de la profondeur d'enfouissement [%] [27]. Le graphique du bas explicite le gain simulé pour les trois tailles de billes disponibles. Le gain est calculé entre une cellule avec billes sur PDMS et une cellule sans billes ni PDMS.

## 4.2 Développement du procédé de fabrication d'un ARC par couche de microbilles déposées

En parallèle des simulations décrites précédemment, un procédé a été développé de manière à pouvoir fabriquer de manière fiable et répétable la couche de microbilles sur des cellules solaires, et ce, avec un bon contrôle sur les caractéristiques de la couche.

Le tableau 4.1 résume toutes les étapes du procédé d'assemblage du revêtement de microbilles sur des cellules solaires. Les étapes sont détaillées et justifiées dans les paragraphes qui suivent.

Tableau 4.1 Procédé développé pour le dépôt du revêtement de microbilles

Préparation du PDMS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peser et mélanger la base et l'agent durcisseur à un ratio massique de 10:1.</li> <li>• Agiter le mélange pendant 2 minutes.</li> <li>• Dégazer le PDMS sous vide pendant 20 à 30 minutes. Briser le vide à intervalle de 2 minutes.</li> </ul>
Préparation de la surface	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nettoyer aux solvants.</li> <li>• Étaler une mince couche d'apprêt.</li> <li>• Recuire l'apprêt selon les instructions du fabricant.</li> </ul>
Étalement du PDMS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dispenser le PDMS sur la surface.</li> <li>• Étaler le PDMS à 6000 tr/min pendant 120 s (ajuster la rampe d'accélération en fonction de la taille du substrat).</li> </ul>
Recuit initial du PDMS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuire à l'étuve à 125 °C pour <math>t_1 = 6</math> minutes.</li> <li>• Laisser refroidir 5 minutes.</li> </ul>
Dépôt des billes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Déposer les billes sur la surface.</li> </ul>
Repos pour l'enfouissement des billes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laisser reposer 3h (<math>t_{\text{repos}}</math>).</li> </ul>
Recuit final du PDMS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuire à l'étuve à 125 °C pour <math>t_2 = 14</math> minutes.</li> </ul>
Repos final	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laisser reposer 24h.</li> </ul>



### Dépôt du PDMS

Le PDMS est préparé selon les indications de la fiche technique du PDMS sylgard 184 [91]. Pour augmenter son adhérence, une couche d'apprêt<sup>1</sup> peut être étalée avant le PDMS. On cherche à obtenir la couche de PDMS la plus uniforme possible. Puisqu'il est pratiquement impossible d'obtenir une couche de PDMS d'épaisseur optique par étalement, on minimise l'épaisseur de la couche tout en demeurant en dehors du domaine des épaisseurs optiques ( $> 2\ \mu\text{m}$ ) pour éviter les phénomènes d'interférence. La figure 4.4 montre l'épaisseur du PDMS pour quelques conditions d'étalement. Un étalement à 6000 tr/min pendant 120 s résulte en une couche de PDMS de  $6\ \mu\text{m}$  avec des variations d'au plus  $0,2\ \mu\text{m}$  sur une surface de  $2,25\ \text{cm}^2$ . Les variations d'épaisseurs sont naturellement plus prononcées sur les bords où il se forme un bourrelet latéral. Les simulations de G. Forcade ne montrent toutefois aucune sensibilité à l'épaisseur de la couche de silicone.

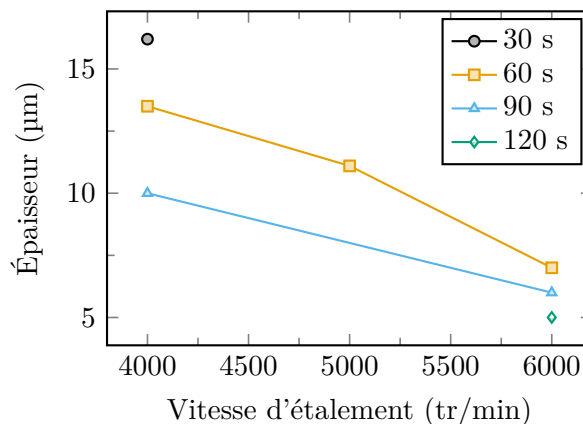


Figure 4.4 Épaisseur du PDMS étalé en fonction de la durée et de la vitesse angulaire d'étalement.

### Profondeur des billes et impacts sur le PDMS

Les simulations (voir figure 4.3) montrent que les gains potentiels en courant sont les plus élevés quand les billes sont enfouies sur entre 10 et 60 % de leur diamètre et qu'entre ces valeurs, la profondeur n'influence pas le gain de façon significative.

Pour tenter d'enfouir les billes dans le PDMS complètement réticulé, des échantillons ont été exposés pendant différentes durées à des vapeurs de toluène (solvant du PDMS [63]). Une pression uniforme a également été appliquée sur les billes de ces échantillons afin de tester si les billes pouvaient être enfoncées dans le PDMS assoupli. Le toluène a aussi une action de dilatation sur le PDMS, ce qui peut entraîner des fissures dans celui-ci après l'exposition aux vapeurs. La modification de la surface du PDMS par exposition à un

1. MCC Primer 80/20 à base de HMDS

plasma d'oxygène ou à une combinaison d'ozone et de lumière UV remplace les groupements méthyles par des groupes silanols à sa surface, ce qui permet des liaisons covalentes Si-O-Si fortes avec le SiO<sub>2</sub>. Nos expériences ne montrent cependant aucune corrélation entre le traitement de la surface du PDMS réticulé et l'enfoncement des billes.

Des tests sur substrat de silicium révèlent cependant qu'il est possible d'augmenter la profondeur d'encastrement en réduisant le degré de réticulation du PDMS au moment où les billes sont déposées. Pour ce faire, le PDMS est recuit partiellement pour un temps  $t_1$  avant le dépôt des billes, puis subit un recuit final d'une durée  $t_2$  pour terminer sa réticulation une fois les billes déposées. La figure 4.5 montre la profondeur des billes mesurée à partir d'images MEB par rapport au degré de réticulation du PDMS sur silicium ( $\rho = t_1/(t_1 + t_2)$ ). On observe que le temps de repos ( $t_{\text{repos}}$ ) a peu d'effet sur la profondeur. Les conditions

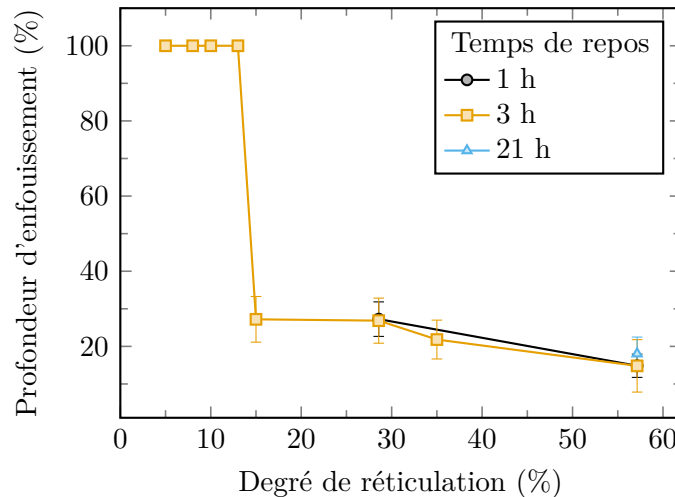
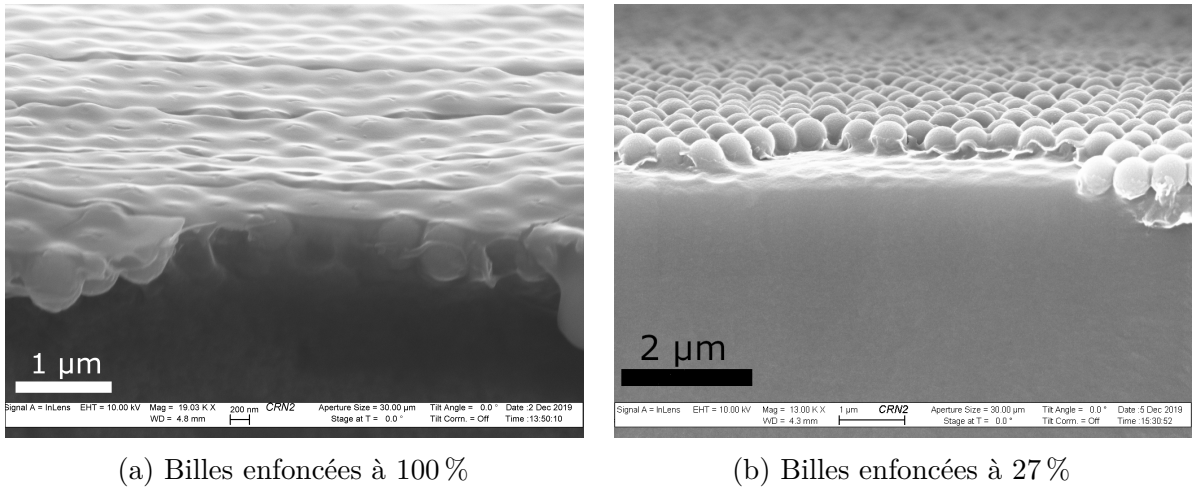


Figure 4.5 Profondeur des billes de 500 nm de diamètre (fraction du diamètre des billes) dans le PDMS en fonction de son degré de réticulation. Les trois courbes correspondent aux différents temps de repos, temps pendant lequel les billes ont été laissées sur le PDMS avant la fin de la réticulation du PDMS.

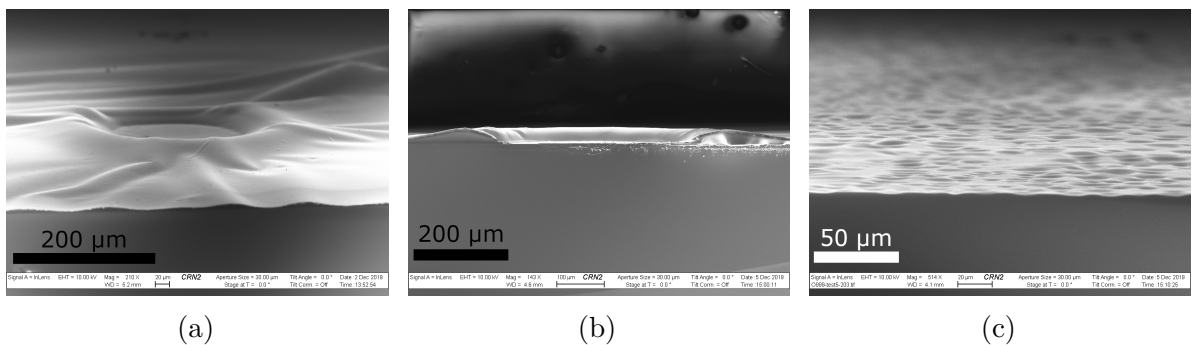
retenues pour un enfouissement de 25 % sont un premier recuit à 125 °C pendant 6 minutes et d'un deuxième recuit à 125 °C pendant 14 minutes.

La figure 4.5 met aussi en lumière un phénomène de seuil à  $\rho < 15\%$  auquel les billes s'enfoncent totalement dans le PDMS. La figure 4.6 montre comment les billes s'encastrent totalement ou partiellement selon le degré de réticulation autour du seuil.

L'explication de ce phénomène de seuil n'est pas connue. Nous avons observé une corrélation entre l'enfoncement total des billes et une déformation significative de la couche de PDMS, tel que visible à la figure 4.7. On observe une forte topologie à grande échelle (cratères



(a) Billes enfoncées à 100 % (b) Billes enfoncées à 27 %  
 Figure 4.6 Vue latérale de microbilles de 500 nm déposées sur du PDMS réticulé à (a)  $\rho = 13\%$  et à (b)  $\rho = 15\%$ .



(a) (b) (c)  
 Figure 4.7 Topologie du PDMS après dissolution du film.  $\rho = 5\%$ .

de plus de 120  $\mu\text{m}$  de diamètre et 25  $\mu\text{m}$  de haut) et à petite échelle (creux larges de 10 à 20  $\mu\text{m}$ ). Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est que lorsque  $\rho$  est assez bas, les chaînes du polymère hydrosoluble s'entrelacent dans le PDMS peu réticulé de sorte à créer à l'interface un polymère hybride et moins soluble dans l'eau. Cette hypothèse n'a pas été confirmée.

Dans l'ensemble, il est donc possible de contrôler la fabrication du revêtement de manière à obtenir une couche de PDMS uniforme et lisse avec des billes encastrées de 0 à 25 %.

### 4.2.1 Taille optimale de billes

Le procédé développé permet de déposer des billes de taille micrométrique. Au moment de faire ce projet, les tailles de billes disponibles étaient : 280 nm, 500 nm et 1000 nm.

Le gain simulé présenté à la figure 4.3 montre que les meilleurs gains sont obtenus pour des billes de 800 nm. La taille de bille disponible offrant les meilleurs gains est 500 nm, pour des

billes enfoncées à 60 %. Pour des billes enfoncées de 15 à 25 %, les billes de 500 nm et de 1000 nm sont associés à des gains simulés similaires et peuvent être utilisées indifféremment.

À partir de ces résultats de simulations, des expériences ont été conçues pour mesurer expérimentalement le gain en  $J_{sc}$  en fonction des différents paramètres du système, soit la taille des billes, leur profondeur, la température de la lentille et l'angle d'incidence de la lumière. La prochaine section présentera ces expériences et les résultats obtenus.

## 4.3 Caractérisation et résultats

### 4.3.1 Caractérisation morphologique de la couche de microbilles

La couche de microbilles a été inspectée au microscope optique, au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope à force atomique (AFM) pour déterminer son uniformité et déceler des défauts. Les images rassemblées à la figure 4.8 montrent l'apparence du revêtement de microbilles. Le revêtement en a) est constitué de billes de 2,5  $\mu\text{m}$ , ceux en b), c) et d) de billes de 1  $\mu\text{m}$  et ceux en e), f), g) et h) de billes de 500 nm.

D'après toutes les observations effectuées, la taille des billes ne semble pas avoir d'influence sur l'uniformité du revêtement.

Les billes déposées sur du PDMS tiennent mieux sur la surface que les billes déposées directement sur un semi-conducteur. On voit à la figure 4.8a une zone où les billes se sont décollées sur un échantillon sans PDMS alors que la figure 4.8b montre l'uniformité typique des revêtements sur PDMS sur une cellule solaire identique. On constate aux figures 4.8 c), d) et f) que la couche de microbilles est généralement uniforme et monocouche. On voit que l'alignement hexagonal compact des billes a une faible cohérence spatiale et forme des domaines s'étendant spatialement sur environ  $(7 \pm 2)$  fois le diamètre des billes. En dépit de la bonne couverture de la surface par les billes, les jonctions de ces domaines engendrent parfois des « lacunes » comme celle au centre de la figure g). Certaines lacunes plus grandes sont visibles à la figure h). On observe également des défauts de plus grande superficie comme celui en haut de la figure b) et celui au centre de la figure e). Les défauts observés sont parfois localisés près des lignes métalliques (a), mais ces dernières ne semblent pas poser problème lorsqu'elles sont couvertes de PDMS (h). Le PDMS étant fluide lors de l'étalement, celui-ci peut recouvrir uniformément les lignes métalliques d'environ 2,3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [9].

### 4.3.2 Caractérisation optique de l'ARC de microbilles

Le spectre de transmission de quatre échantillons de quartz a été mesuré par spectrophotométrie et est tracé par la courbe noire à la figure 4.9. Ces échantillons ont ensuite été

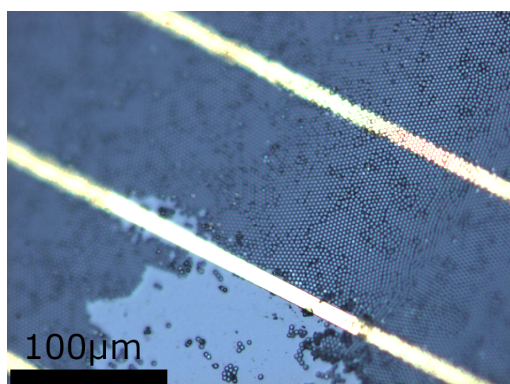
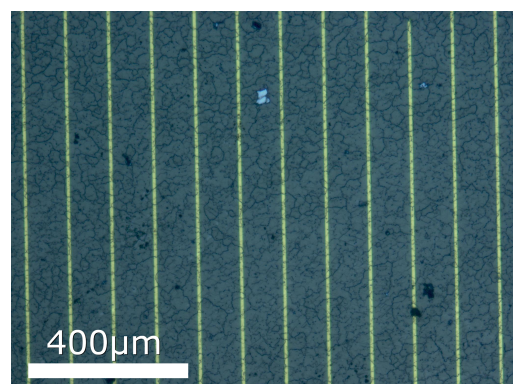
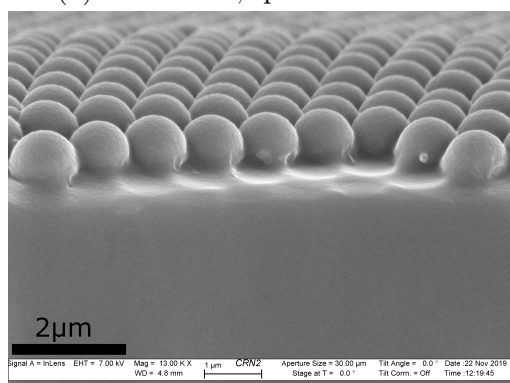
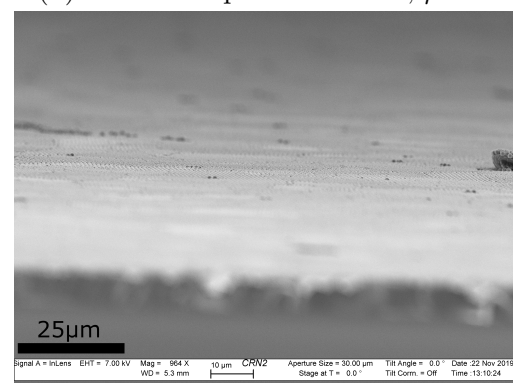
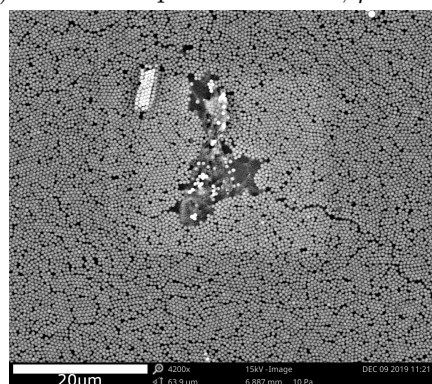
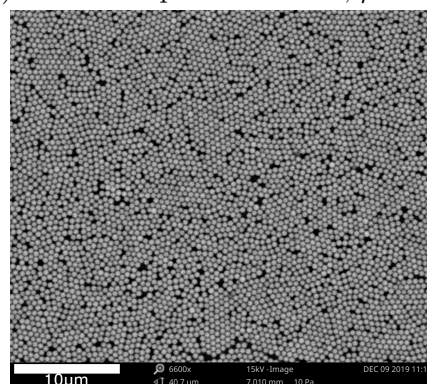
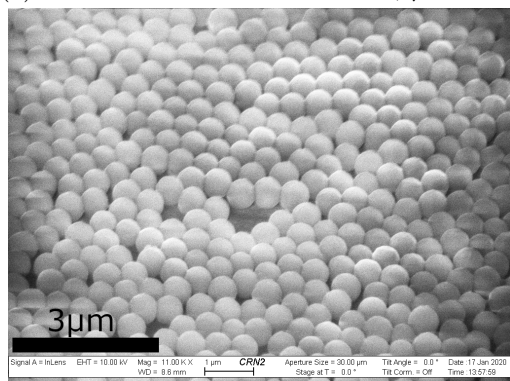
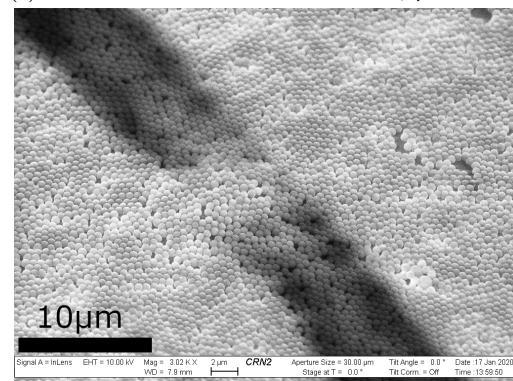
(a) Billes de 2,5  $\mu\text{m}$  sans PDMS(b) Billes de 1  $\mu\text{m}$  sur PDMS,  $\rho = 0$ (c) Billes de 1  $\mu\text{m}$  sur PDMS,  $\rho = 29\%$ (d) Billes de 1  $\mu\text{m}$  sur PDMS,  $\rho = 29\%$ (e) Billes de 500 nm sur PDMS,  $\rho = 15\%$ (f) Billes de 500 nm sur PDMS,  $\rho = 15\%$ (g) Billes de 500 nm sur PDMS,  $\rho = 30\%$ (h) Billes de 500 nm sur PDMS,  $\rho = 30\%$ 

Figure 4.8 Micrographies du revêtement de microbilles à différentes échelles



couverts de  $6\ \mu\text{m}$  de PDMS et le revêtement microstructuré de billes de  $1\ \mu\text{m}$  a été ajouté à deux d'entre eux. Les spectres de transmission de ces échantillons sont aussi montrés à la figure 4.9. Puisque le PDMS a un indice de réfraction très proche de celui du quartz ( $n_{\text{quartz}}(600\ \text{nm}) = 1,543$ ), son spectre de transmission pour des longueurs d'onde loin de  $6\ \mu\text{m}$  est très proche de celui du quartz. La courbe en bleu montre que la transmission augmente jusqu'à 6% de plus que les échantillons sans microbilles, confirmant que les microbilles permettent efficacement de lisser la transition optique alors que plus de 97% de la lumière est transmise dans la plage de longueurs d'onde absorbée par les jonctions *top* et *mid*.

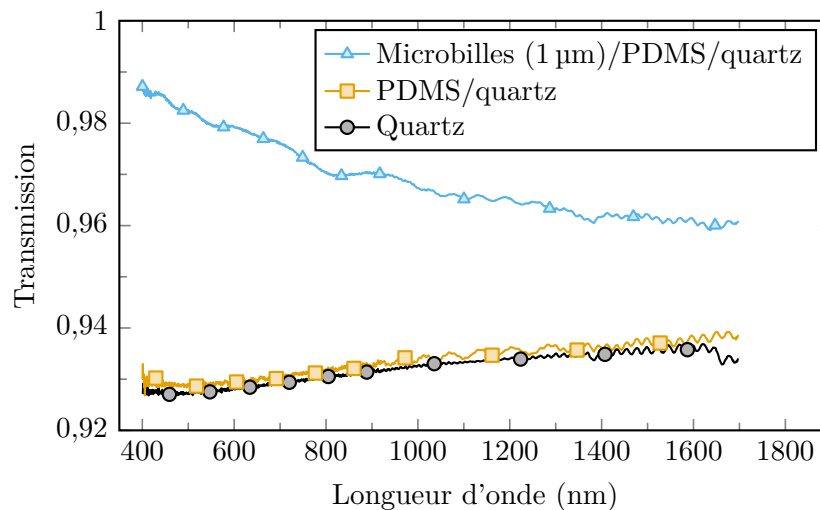


Figure 4.9 Spectre de transmission du revêtement de microbilles sur quartz comparé au spectre de transmission de quartz et de quartz avec PDMS.

### 4.3.3 Caractérisation électrique des cellules munies d'un ARC de microbilles

#### Méthodologie de caractérisation électrique

Dans notre étude, nous nous intéressons au train optique d'un concentrateur CPV  $500\times$  montré à la figure 4.10. Une seule lentille de Fresnel primaire en silicone sur verre d'une ouverture de  $50 \times 50\ \text{mm}^2$  concentre la lumière solaire directe sur la cellule à une distance focale de 93 mm. Des cellules commerciales à triple jonction (GaInP/GaInAs/Ge) *current-matched* ont été utilisées dans cette étude. Les cellules hexagonales de 3 mm sont dotées d'un ARC triple couche SiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub> dont la couche de SiO est déposée par plasma atmosphérique.

On cherche à quantifier le gain en performance apporté par le revêtement de microbilles sur des cellules solaires. Un revêtement antireflet agit en augmentant le courant électrique

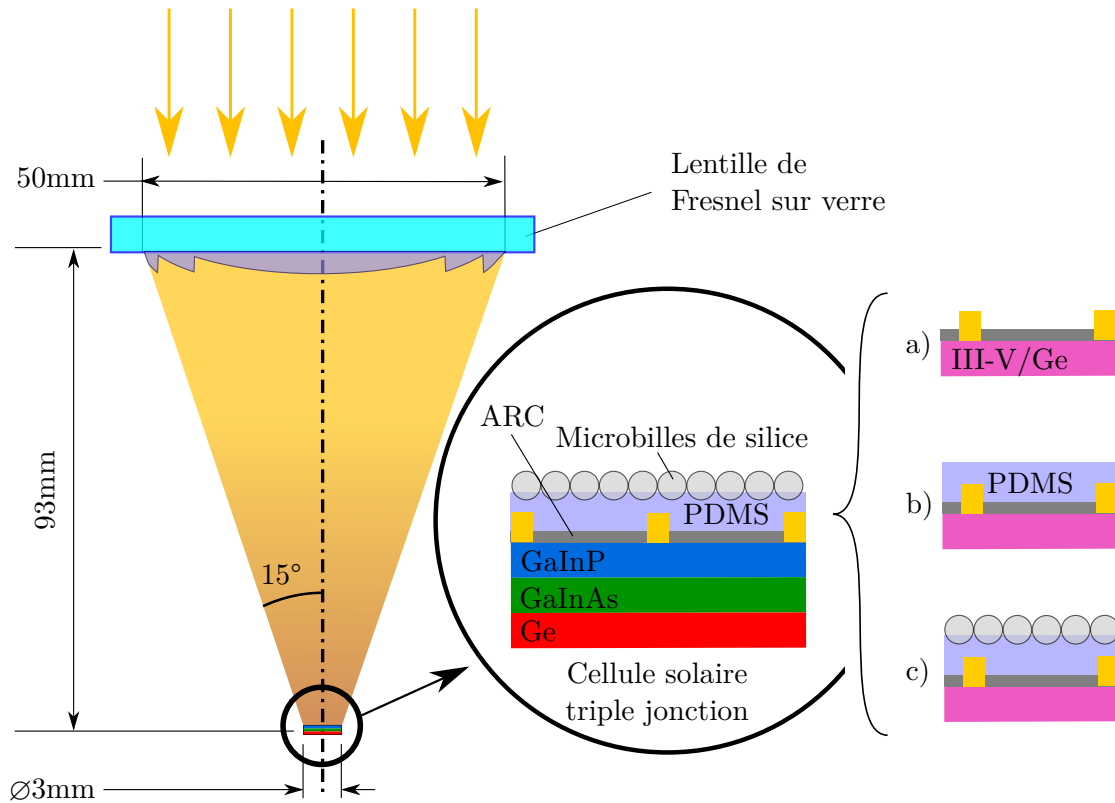


Figure 4.10 Coupe transversale schématique du sous-module CPV avec des billes. Le sous-module est composé d'une lentille de Fresnel en silicone sur verre et d'une cellule solaire à triple jonction a) sans ARC microstructuré ; b) avec un encapsulant de PDMS ou c) avec une couche ordonnée de microbilles reposant sur le PDMS.

produit. On a donc voulu mesurer le gain en  $J_{sc}$  en fonction de la taille des billes et en fonction de l'angle d'incidence. L'étude du gain en courant en fonction de la température de la lentille (influençant sa longueur focale) fera l'objet d'une étude future en conditions extérieures.

Pour mesurer un gain en courant, le  $J_{sc}$  est mesuré avant et après l'application de l'ARC de microbilles sur chaque cellule solaire. Le gain est alors défini comme la différence relative  $[J_{sc}(\text{cellule}) - J_{sc}(\text{ref})]/J_{sc}(\text{ref})$ , où ref désigne une cellule dans sa configuration initiale sans PDMS ni microbilles.

Le  $J_{sc}$  est mesuré de deux manières. Dans un premier temps, le montage de simulateur solaire décrit à la section 3.4 permet une mesure rapide du  $J_{sc}$  et des autres caractéristiques  $I(V)$ . Le montage est assez stable et simple à calibrer, ce qui donne une bonne idée du courant de la cellule. Il faut cependant garder à l'esprit que le simulateur solaire éclaire les cellules à l'aide d'une lampe à arc au xénon sans ozone de 150 W filtrée pour imiter le

spectre AM1.5D, tout en ayant des écarts significatifs. Ce montage n’offre aucun contrôle ni information sur le comportement spectral. Les trois jonctions n’opèrent pas forcément en *current-matching*. Dans le cas où l’ARC aurait un comportement différent selon la plage de longueurs d’onde, le simulateur solaire ne permet pas de le distinguer.

Pour ce faire, on utilise le montage d’EQE décrit à la section 3.4 pour mesurer la réponse spectrale avant et après l’ajout de l’ARC. Cette méthode est beaucoup plus fastidieuse et sujette aux artéfacts de mesure. Elle permet cependant d’obtenir un portrait complet sur les trois jonctions de la cellule ainsi que d’obtenir le  $J_{sc}$  de chaque sous-cellule en intégrant l’EQE et le spectre AM1.5D. La procédure de mesure de l’EQE suit le protocole proposé par Meusel et al. dans [67]. La station EQE utilisée permet aussi de mesurer la réponse spectrale pour différents angles d’incidence à l’aide de blocs triangulaires métalliques permettant d’incliner la cellule mesurée tandis que seul le  $J_{sc}$  à incidence normale peut être mesuré avec notre simulateur solaire. Toutes les mesures sont réalisées à 25 °C.

### Performances électriques des cellules munies d’un ARC de microbilles

Dans cette étude, six types de cellules triple-jonction ont été fabriquées avec des ARC différents afin de comparer leurs propriétés électriques. Les billes déposées sont des billes de 1  $\mu\text{m}$  enfoncées d’environ 25 % dans le PDMS. Le tableau 4.2 montre le gain en  $J_{sc}$  ( $\Delta J_{sc}$ ) pour chaque sous-cellule des six types de cellules fabriquées. Le gain est calculé par rapport aux cellules de référence (en gras dans le tableau) et moyenné sur plusieurs cellules dont le nombre est indiqué entre parenthèses au tableau. Le gain série correspond au gain entre le  $J_{sc}$  de la jonction limitante et celui de la cellule de référence (jonction *top*). L’incertitude sur le  $J_{sc}$  correspond à l’écart-type des valeurs mesurées. L’incertitude sur  $\Delta J_{sc}$  est calculée en prenant l’écart-type du premier degré de l’expansion de Taylor de la différence relative, tel que  $\sigma_{\Delta J_{sc}} = \sqrt{[J_{sc}(\text{cellule}) \sigma(\text{ref})]^2 + [J_{sc}(\text{ref})\sigma(\text{cellule})]^2} / J_{sc}(\text{ref})^2$ .

Le  $J_{sc}$  de la cellule de référence est  $(12,9 \pm 0,1)$ ,  $(13,3 \pm 0,2)$  et  $(17,3 \pm 0,2)$  mA/cm<sup>2</sup> respectivement pour les jonctions du haut, du milieu et du bas.

On voit dans un premier temps au tableau 4.2 que l’ajout du revêtement de billes et PDMS sur les cellules triple-jonction de référence a un effet pratiquement nul, avec une incertitude de 1 % sur le gain en  $J_{sc}$ . Bien que les billes augmentent la transmission à l’interface du PDMS, le PDMS lui-même cause une perte de  $(2,3 \pm 1,6)$  % causé par la réflexion de Fresnel. Or, pour les cellules avec un ARC double couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> et un revêtement de microbilles, le  $J_{sc}$  est  $(2,2 \pm 1,0)$  % plus élevé que la cellule de référence.

Pour comparer avec les simulations, on calcule le gain en prenant l’ARC double couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> comme référence et on mesure alors un gain de  $(3,6 \pm 0,2)$  %, ce qui concorde



Tableau 4.2 Gain en densité de courant exprimé en % entre la cellule et la cellule de référence (en gras).  $\Delta J_{sc} = [J_{sc}(\text{cellule}) - J_{sc}(\text{ref})]/J_{sc}(\text{ref})$ , moyenné sur le nombre de cellules indiqué entre parenthèses.  $T = 25^\circ\text{C}$

ARC	Nb	Gain en $J_{sc}$ (%)			
		Top	Mid	Bot	Série
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (5)		+0,02	-4,07	-8,15	-1,28
<b><math>\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2</math></b> (4)		-	-	-	-
PDMS/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (3)		+2,60	-2,13	-1,62	+0,72
PDMS/ $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (2)		-2,30	-4,61	-3,84	-2,30
billes/PDMS/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (2)		+4,75	-0,62	-2,11	+2,27
billes/PDMS/ $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (2)		-0,06	-0,92	+0,17	-0,06

à l'intérieur de l'incertitude avec le gain simulé de 3,53% pour des billes de 1000 nm enfoncées de 25%. On en conclut un excellent accord entre les mesures expérimentales et les simulations. La très bonne concordance est aussi observée entre les spectres de réflectivité simulés et mesurés.

L'EQE a été mesuré à quelques angles d'incidence pour une cellule de référence et une cellule avec des billes de 1  $\mu\text{m}$ . Le  $J_{sc}$  en fonction de l'angle est montré à la figure 4.11. Le gain en  $J_{sc}$  est tracé en dessous. Le gain en courant augmente de 2,3 à 4,4% à 20° et redescend à 2,2% à 30°. L'histogramme dans le haut de la figure 4.11 montre la distribution angulaire de l'irradiance sur la cellule. Puisque la majorité de la lumière est incidente entre 10 et 20°, le revêtement de microbilles devrait permettre un gain important sous concentration. L'étude de cellules munies d'un revêtement de microbilles dans un module CPV fera l'objet d'une étude ultérieure.

Les courbes  $I(V)$  des cellules ont aussi été mesurées au simulateur solaire. La figure 4.12 montre les courbes de densité de courant  $J(V)$  d'une cellule de référence comparée à celle d'une cellule avec billes sur un ARC double couche. Les courbes montrent un gain en  $J_{sc}$  de 13,1%, beaucoup plus grand que le gain calculé à partir de l'efficacité quantique. L'ajout des microbilles augmente l'efficacité de 14,4%<sub>rel</sub>, grâce à l'augmentation non seulement du courant, mais également du  $V_{oc}$  et du facteur de remplissage. Ces résultats doivent être nuancés étant donné que la balance spectrale de la lampe au xénon utilisée est inconnue, empêchant l'interprétation du gain mesuré sachant que le revêtement agit différemment sur chaque sous-cellule de la triple jonction.

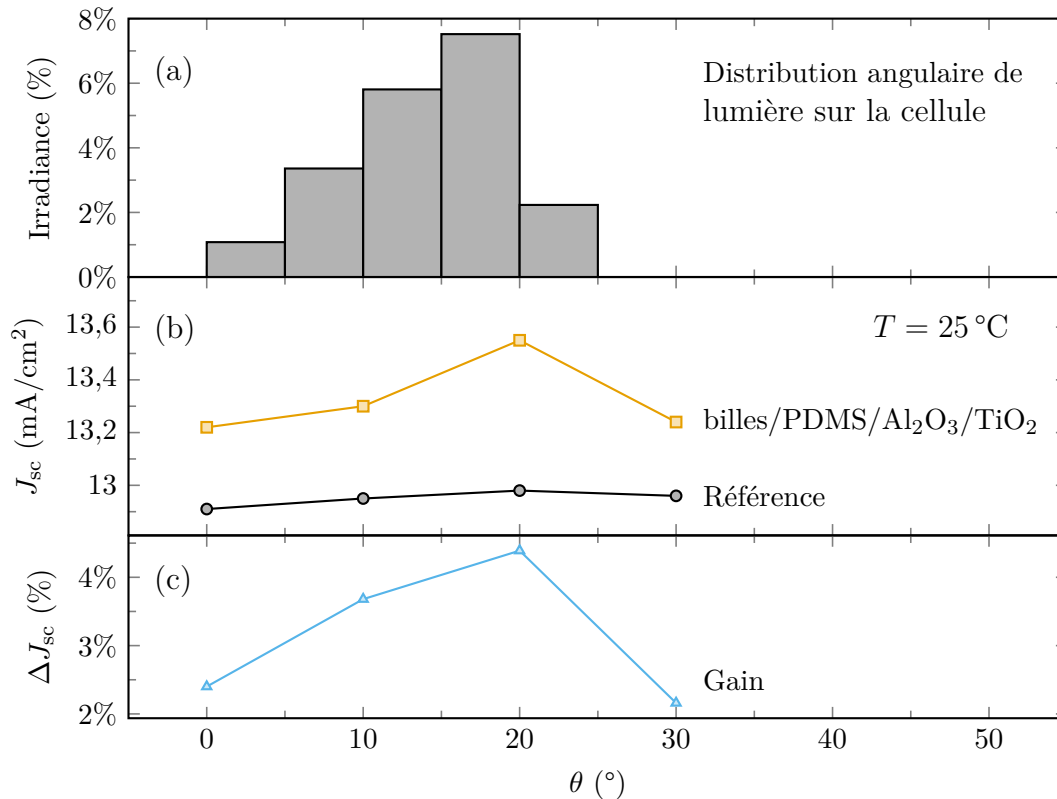


Figure 4.11 a) Distribution angulaire de l'irradiance sur une cellule dans le sous-module CPV étudié. b)  $J_{sc}$  en fonction de l'angle d'incidence pour une cellule avec microbilles et une cellule de référence. Le  $J_{sc}$  est calculé en intégrant l'EQE et le spectre AM1.5D. c) Différence relative entre les deux courbes du graphique b).

## 4.4 Perspectives

Dans l'ensemble, j'ai développé une méthode de fabrication fiable pour fabriquer un revêtement microstructuré de microbilles de silice sur des cellules solaires. Le procédé de fabrication produit des résultats reproductibles rapidement sans recours à des méthodes ou des équipements de microfabrication coûteux. Les revêtements microstructurés produits à l'aide de cette méthode augmentent la transmission à la surface des cellules solaires, ce qui permet en retour d'augmenter le courant de court-circuit d'au moins 2,27 % avec un ARC adapté à incidence normale, ce qui concorde avec le gain simulé. Au moment de cette étude, seules des billes de 280 nm, 500 nm et 1000 nm étaient disponibles. Les simulations montrent qu'en utilisant des billes de 800 nm de diamètre, les gains à incidence normale pourraient atteindre 3,41 % à 25 % d'enfouissement et jusqu'à 3,59 % pour des billes encastrées à 60 %. Le gain en courant mesuré est encore plus important lorsque l'incidence s'éloigne de la normale jusqu'à atteindre 4,39 % à 20°.

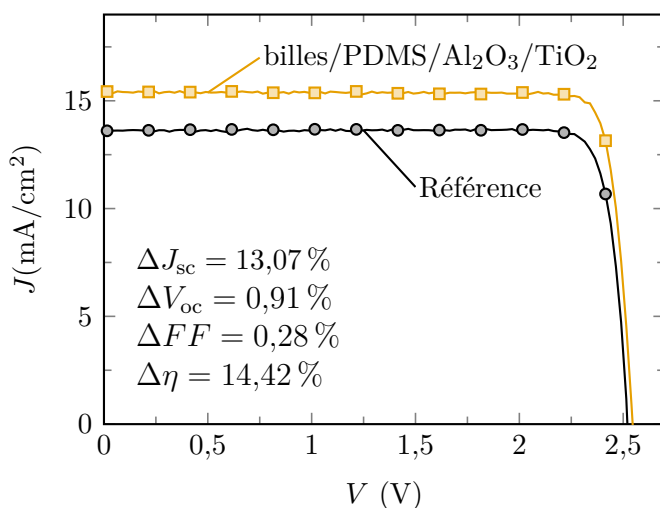


Figure 4.12 Courbes  $J(V)$  d'une cellule avec microbilles comparée à la courbe  $J(V)$  d'une cellule de référence sous l'illumination d'une lampe au xénon filtrée pour s'approcher du spectre AM1.5D.

Afin de compléter cette étude expérimentale, des tests en conditions extérieures seront nécessaires. Un module CPV complet monté sur un dispositif de suivi du soleil sera utilisé pour mesurer en conditions réelles le gain en courant en fonction de la température de la lentille. Comme la longueur focale de la lentille de Fresnel varie avec sa température, les billes devraient permettre de collecter plus de lumière provenant du faisceau défocalisé et augmenter le courant jusqu'à 2,6 % pour des températures inférieures à  $-20^\circ\text{C}$ .

Jusqu'à maintenant, les billes n'ont été déposées que sur une cellule à la fois. Il serait envisageable de déposer le film de microbilles sur toute la surface d'une plaque de 4 po de manière à accélérer le processus et réduire au minimum la manutention. Le procédé pourrait être directement appliqué sans modification à un substrat de 4 po ou plus. Une nouvelle étude serait nécessaire pour vérifier que le revêtement n'empêche pas la découpe laser pour la singulation des cellules. Les cellules peuvent alors ensuite être manipulées selon les normes de l'industrie par la buse d'aspiration d'un bras de transfert sans être abîmées comme le montre la figure 4.13 où l'on voit une couche de microbilles enfoncées dans le PDMS avant et après manipulation par une buse d'aspiration. La couche de microbilles conserve son intégrité à l'exception d'une trace en coin mise en évidence dans l'agrandissement. Cette trace est superficielle et ne devrait pas affecter les performances de la cellule. Bien que de pouvoir déposer le revêtement microstructuré à l'échelle de la tranche permettrait des gains en manutention, le procédé développé à l'échelle des cellules est compatible avec des méthodes de fabrication automatisées.

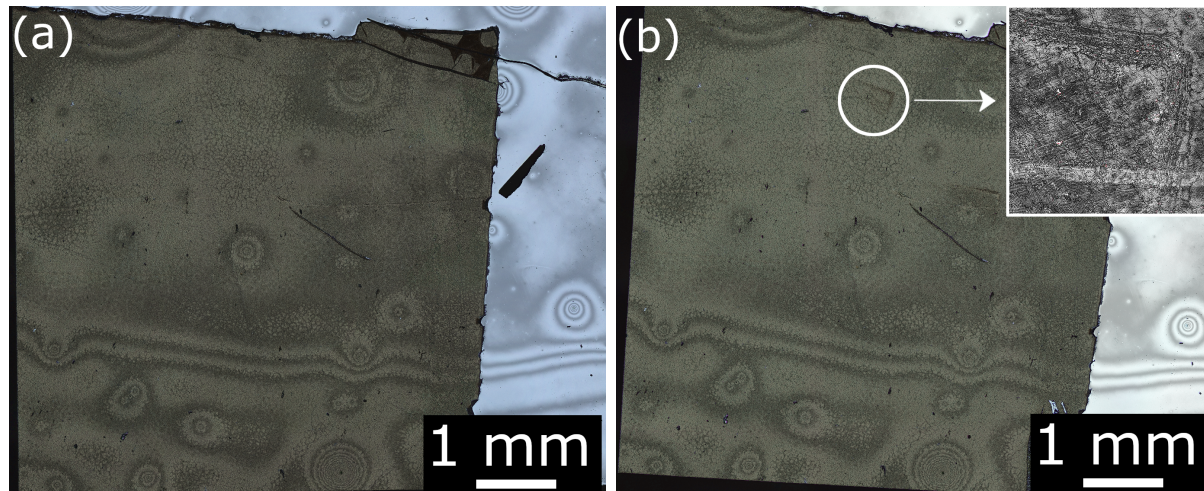


Figure 4.13 Superposition d'une image optique et d'une image laser à 404 nm montrant une couche de microbilles sur PDMS a) avant et b) après manipulation par la buse d'aspiration à tête carrée d'un bras de transfert. L'encadré montre un agrandissement de la trace laissée par le coin de la buse.

Les microbilles ont démontré leur capacité à lisser une transition optique. Elles pourraient donc être utilisées pour réduire les pertes par réflexion sur diverses surfaces. Par exemple, certains modules CPV utilisent des optiques secondaires (SOE) au niveau des cellules pour concentrer la lumière davantage, mais surtout pour augmenter l'acceptance angulaire ou la tolérance au désalignement ainsi que pour homogénéiser la lumière sur la cellule pour augmenter le facteur de remplissage. Les SOE réfringents souffrent intrinsèquement de pertes par réflexion à leur surface. L'application d'un revêtement de microbilles permettrait d'améliorer le couplage optique et possiblement d'améliorer les performances d'un SOE.

# CHAPITRE 5

## CONCLUSION

Le photovoltaïque à concentration (CPV) constitue une solution technologique intéressante sur le plan théorique pour répondre aux enjeux de demande énergétique croissante. Son excellente performance permet d'atteindre un coût énergétique inférieur au photovoltaïque à base de silicium dans certaines régions à fort ensoleillement direct et son empreinte sur le cycle de vie est inférieure à la plupart des systèmes photovoltaïques (PV) comparables. Pourtant le CPV est peu présent sur le marché de la production d'énergie à grande échelle et son adoption se fait très lentement. Faisant compétition à des technologies éprouvées depuis plusieurs décennies, le CPV doit démontrer que ses performances et sa fiabilité dépassent substantiellement les risques liés à l'adoption d'une technologie moins mature. À ce jour, la durabilité en condition réelle n'a été étudiée que sur une période de 10 ans [102].

Ce projet de recherche visait donc à combler cet écart en augmentant la performance électrique, la durabilité et la tolérance au désalignement des cellules solaires CPV. Deux types de revêtements antireflets ont été développés afin de répondre à deux aspects de cette problématique.

### 5.1 Résultats principaux

#### 5.1.1 ARC/passivation par nitrure de silicium PECVD

Une bicouche PECVD d'oxyde de silicium sur nitrure de silicium a démontré sa capacité à constituer un revêtement antireflet (ARC) à très haute transmission sur tout le spectre d'absorption d'une triple jonction GaInP/GaInAs/Ge. Pour se faire, la méthode des matrices de transfert a été utilisée au sein d'un modèle numérique pour optimiser les paramètres d'un ARC optimal à base de SiO/SiN<sub>x</sub>. Un procédé de nitrure de silicium PECVD à basse fréquence a ensuite été développée pour s'approcher d'un indice de réfraction de 2,198 et de l'absorption la plus petite possible. Le SiN<sub>x</sub> basse fréquence développé a un indice  $n(600\text{ nm}) = 2,007$  et  $k(600\text{ nm}) = 0$ . Le modèle numérique a permis de calculer les épaisseurs optimales des couches de l'ARC pour maximiser la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), soit 56 nm SiO sur 45 nm SiN<sub>x</sub> avec la couche fenêtre et 45 nm SiO sur 47 nm SiN<sub>x</sub> sans couche fenêtre. Nous avons fabriqué trois types de cellules solaires, certaines avec une couche fenêtre normale, d'autres avec la couche fenêtre uniquement sous les contacts avant et d'autres sans la couche fenêtre.

Leur  $J_{sc}$  et leur  $V_{oc}$  ont été mesurés dans un simulateur solaire et leur réponse spectrale a été mesurée dans un montage de caractérisation de l'efficacité quantique (EQE). Il a été démontré que le nitrure de silicium déposé par PECVD basse fréquence permet un  $J_{sc}$  supérieur ou égal à un ARC à base de nitrure haute fréquence. L'excellent  $J_{sc}$  est comparable aux meilleurs ARC pour cellules triple-jonction. Nous avons observé un  $J_{sc}$  inférieur pour les cellules avec une couche fenêtre partielle ou sans couche fenêtre, attribuable à la dégradation de la surface de GaInP avant l'encapsulation avec l'ARC.

Il est possible de contrôler la densité de charges fixes dans le nitrure de silicium PECVD en ajustant les paramètres du dépôt. Nous avons tenté d'utiliser ce principe pour utiliser le  $SiN_x$  comme couche de passivation de surface dans l'objectif de s'affranchir de la couche fenêtre d'AlInP qui absorbe dans l'UV et le bleu. En étudiant la relation entre la tension maximale en circuit ouvert et le rapport périmètre/aire, nous avons démontré que notre recette de LFSiN ne permet pas une passivation de surface aussi performante que la couche fenêtre d'AlInP. Le LFSiN PECVD a tout de même un effet de passivation mis en lumière par la comparaison de cellules de petites dimensions où l'on mesure un  $V_{oc}$  plus élevé pour les cellules avec un ARC à base de LFSiN comparativement aux cellules sans ARC. On en déduit que le LFSiN produit une certaine passivation des flancs.

Les mesures de l'efficacité quantique confirment que le remplacement de la couche fenêtre par un ARC à base de nitrure augmente la réponse spectrale dans l'UV et la lumière bleue tout en diminuant la réponse dans la lumière visible, en raison d'une passivation de surface plus faible. Il en ressort qu'une double couche d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium peut être utilisée comme ARC pour le CPV grâce à ses bonnes propriétés de transmission, de passivation et d'encapsulation.

Des dysfonctionnements et des arrêts de service du réacteur PECVD ont empêché le développement d'une recette de nitrure de silicium ayant à la fois un haut indice de réfraction, un bas coefficient d'absorption et une densité suffisante de charges fixes positives à l'interface pour la passivation de surface.

### 5.1.2 ARC par couche de microbilles déposée

Nous cherchions à démontrer expérimentalement l'amélioration des propriétés optiques d'une cellule solaire CPV à l'aide d'un ARC constitué d'une couche de microbilles de silice déposée. Des simulations prévoyaient une augmentation du  $J_{sc}$  variable selon l'angle d'incidence, la taille des microbilles et leur profondeur dans une couche de silicone structurante.

Cette étude constitue une avancée par rapport à l'étude de Garcia-Linares et coll. [33] qui s'est intéressée à l'impact d'une couche de microbilles de silice déposée par la méthode

---

*Boostream* directement sur des cellules CPV encapsulées dans une couche épaisse de silicone. Ils ont montré une augmentation de 1,83 % du courant de court-circuit avec des billes de 530 nm et suggéré que des billes à moitié encapsulées dans le silicone fourniraient potentiellement des gains plus importants selon une simulation.

La présente étude est allée plus loin en développant une nouvelle méthode de fabrication rapide qui permet d'obtenir des résultats reproductibles sans avoir recours à des méthodes ou des équipements de microfabrication coûteux. Cette nouvelle méthode repose sur une couche mince de PDMS déposée sur les cellules et faisant partie intégrante du revêtement. Les conditions de recuit de la couche mince de PDMS permet un contrôle de la profondeur d'encastrement des billes avec une précision suffisante pour atteindre un gain en courant maximisé. Pour des billes enfoncées de 25 %, on mesure un gain en courant de court circuit de 2,26 % à incidence normale et jusqu'à 4,39 % à une incidence de 20°. Les gains de courant mesurés s'écartent de moins de 0,07 % des gains simulés. Ce gain en courant se traduit par un gain en efficacité prometteur pour l'avenir du CPV.

## 5.2 Perspectives

### 5.2.1 ARC/passivation par nitrure de silicium PECVD

Dans le contexte où les cellules solaires multi-jonction deviennent de plus en plus performantes en absorbant une plage croissante de longueurs d'onde et en se rapprochant de plus en plus d'opération en *current-matching*, une pression significative est mise sur les ARC qui doivent avoir une très grande transmission de l'ultraviolet à l'infrarouge. En *current-matching*, des pertes réfléchives dans n'importe quelle portion du spectre d'absorption conduisent en effet à une réduction du courant.

La présente étude au sujet du nitrure de silicium comme ARC/passivation serait plus complète si une expérience similaire était menée avec un meilleur contrôle sur le procédé de fabrication et sur le fonctionnement du réacteur PECVD afin de minimiser la dégradation de la cellule du haut avant l'encapsulation. Cette future expérience serait alors l'occasion de modifier la densité de charges fixes à l'interface du nitrure pour améliorer ses propriétés de passivation de la surface dans la visée de réduire la vitesse de recombinaison suffisamment pour offrir de meilleures performances électriques qu'une cellule avec couche fenêtre. Ce serait également l'occasion d'étudier la durabilité mécanique des couches de nitrure PECVD à basse fréquence en utilisant des tests de microrayures.

Il faut donc trouver un point de conditions optimales entre d'excellentes propriétés optiques (haut indice  $n$ , très basse absorption), propriétés de passivation (basse vitesse de recombinaison).

raison produisant un haut  $V_{oc}$ ) et une bonne durabilité mécanique. Un des enjeux dans cet équilibre est que pour augmenter l'indice de réfraction du LFSiN, on doit augmenter sa densité, ce qui augmente les contraintes internes et le rend très sensible à la délamination ou aux fractures. Une couche à gradient de module d'Young pourrait être utilisée entre le substrat et le nitrure afin d'obtenir un ARC au profil mécanique optimisé [84], mais ceci éloigne le nitrure de la surface et complique par conséquent son action de passivation.

Un filtre interférentiel de type *rugate* par alternance de couches permettrait d'obtenir un indice de réfraction plus élevé en alternant du nitrure et un diélectrique à fort indice tel le  $TiO_2$ . Si la proportion de nitrure demeure suffisante, son effet de passivation serait possiblement encore suffisant.

### 5.2.2 ARC par couche de microbilles déposée

Le second volet de ce projet de recherche sera complété par une expérience en conditions extérieures. Cette expérience permettra de mesurer le gain en efficacité dans un sous-module CPV complet, et ce, en fonction de la température de la lentille. Il sera alors possible de valider les simulations qui prévoient des gains allant jusqu'à +2,6% lorsque la lentille est à  $-25^\circ C$  (longueur focale plus courte).

Comme énoncé précédemment, la capacité des microbilles de lisser une transition optique permet d'envisager de nombreuses applications où une grande transmission est importante à une interface qui n'est pas soumise à des contraintes tribologiques (frottements). Étant donné l'effet de diffusion des billes, ces dernières ne peuvent être appliquées qu'à des éléments d'optique non imageante. Un exemple d'application intéressante pour le CPV serait à la surface des éléments d'optique secondaire (SOE) utilisés pour homogénéiser la lumière sur les cellules.



# ANNEXE A

## PROCÉDÉ DE FABRICATION DES CELLULES SOLAIRES AVEC ARC À BASE DE $\text{SiN}_x$ PECVD

La série O139 était constituée de 18 échantillons correspondant aux 9 configurations différentes présentées au tableau A.1 ci-dessous. Chaque échantillon était un carré de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  contenant :

- 1 cellule hexagonale de  $7,65 \text{ mm}^2$
- 1 cellule carrée de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$
- 2 cellules carrées de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$
- 2 cellules carrées de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$
- 31 cellules carrées de  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$
- 11 diodes de 50 à  $750 \mu\text{m}$
- TLM linéaires et Corbino sur les contacts émetteurs.

Tableau A.1 Échantillons de la série O139

Couche fenêtre	ARC		
	HFSiO/LFSiN	HFSiO/HFSiN	Aucun
A) Partout	A, B	C, D	E, F
B) Sous les contacts	G, H	I, J	K, L
C) Non	M, N	O, P	Q, R <sup>a</sup>

<sup>a</sup> L'échantillon O139R a été cassé lors d'une manipulation.

Les différents niveaux de photolithographie du masque Meknès sont montrés à la figure A.1.

Le procédé de fabrication détaillé se trouve à la page 69. Les épaisseurs réelles de HFSiO, de HFSiN et de LFSiN déposés sur les échantillons sont compilées au tableau A.3

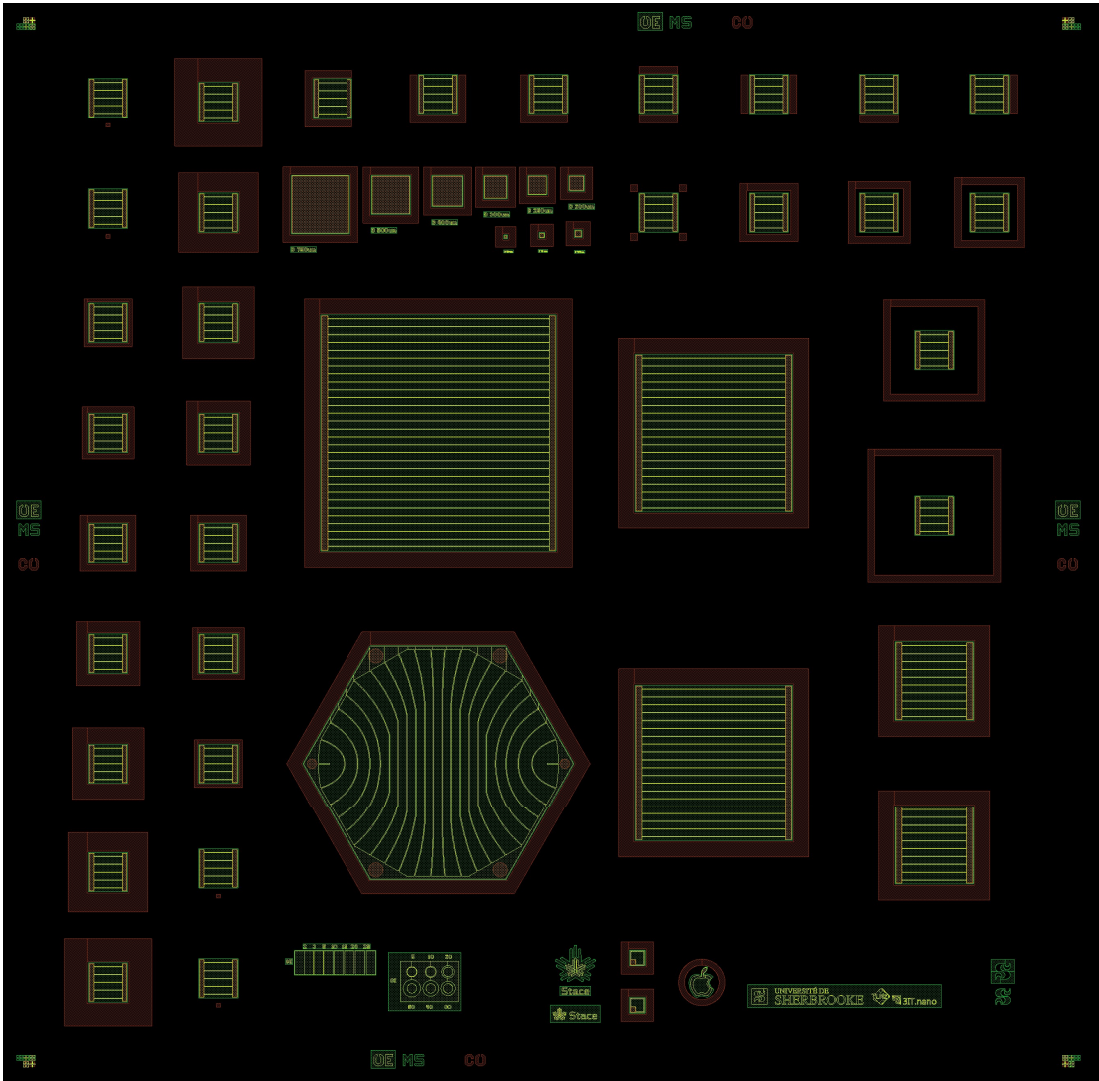


Figure A.1 Masque Mekkès utilisé pour la fabrication des échantillons de la série O139 (niveaux OE, MS et CO)

Tableau A.2 Procédé de fabrication des cellules solaires avec ARC/passivation par  $\text{SiN}_x$  PECVD

Dicing	
Nettoyage solvants	1. Acétone, IPA, $\text{H}_2\text{O}$
Protection face avant	1. Étalement résine de protection (AZMIR) 2. Étalement 2000 tr/min, 30s 3. Soft bake 115°C, 2 min
Dicing	1. Dicing 15x15 mm <sup>2</sup> aligné par rapport au méplat 2. Rinçage $\text{H}_2\text{O}$ et nettoyage solvants
Gravure du nitrure en face arrière	
Gravure humide	1. Gravure par immersion 3 min dans HF 49% 2. Rinçage $\text{H}_2\text{O}$
Gravures humides de la couche contact et de la couche fenêtre	
CT-etch	1. Gravure humide $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (3:3:80), 400 nm/min <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gravure jusqu'au changement de couleur + 5 s</li> </ul> 2. Double rinçage $\text{H}_2\text{O}$
Window-etch	1. Gravure humide $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (1:5), 34nm/min à 25°C <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gravure jusqu'au changement de couleur + 5 s</li> </ul> 2. Double rinçage $\text{H}_2\text{O}$
Contacts émetteurs	
Étalement Futurrex	1. Déshydratation à 135°C sur plaque chauffante 2. Étalement statique de Futurrex NR4-8000P <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utiliser 2 grosses pipettes en alternance pour laisser aux bulles le temps de remonter</li> </ul> 3. Étalement 3500 tr/min, 45s <ul style="list-style-type: none"> <li>• Retirer les filaments avec un coton-tige imbibé d'acétone</li> <li>• Frotter sur chiffon imbibé d'acétone</li> </ul> 4. Soft bake 130°C, 2 min, plaque chauffante, couvercle fermé <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vérifier au thermomètre la température de la plaque</li> </ul>
Exposition	1. Exposition OAI 806 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposer à 450 mJ/cm<sup>2</sup> avec masque Meknès niveau 1</li> <li>• Avoir un bon contact est critique. Les meilleurs résultats sont obtenus en mode <math>\text{N}_2</math> hard contact.</li> </ul>
Post exposure bake	1. Plaque chauffante 85°C, 5 min 2. Laisser refroidir 2 minutes

Développement	<ol style="list-style-type: none"> <li>Développement par immersion 3 min 30 s dans MF-319 <ul style="list-style-type: none"> <li>Bien rincer le porte échantillon et les béciers</li> <li>Développer 4 échantillons à la fois pour avoir une gravure uniforme pour chaque échantillon</li> <li>Agiter verticalement</li> <li>Développer en segments de ~1 min pour observer le développement au microscope.</li> </ul> </li> <li>Rincer (agiter verticalement), puis séchage <math>\text{N}_2</math></li> </ol>
Décapage plasma	<ol style="list-style-type: none"> <li>Plasma <math>\text{O}_2</math> 2 min à 75 W</li> </ol>
Désoxydation	<ol style="list-style-type: none"> <li>Immersion dans BOE 20s puis rinçage très rapide</li> </ol>
Évaporation	<ol style="list-style-type: none"> <li>Face avant : Pd 50 nm/ Ge 100 nm/ Ti 50 nm/ Pd 50 nm/ Al 1000 nm</li> </ol>
Soulèvement	<ol style="list-style-type: none"> <li>&gt; 4h dans MR1165 à 70°C</li> </ol>
Nettoyage solvants	<ol style="list-style-type: none"> <li>Acétone, IPA, <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>
<b>Isolation mésas</b>	
Étalement	<ol style="list-style-type: none"> <li>Déshydratation à 115°C sur plaque chauffante</li> <li>Étalement statique de AZP4903</li> <li>Étalement 4500 tr/min, 30s</li> <li>Soft bake 115°C, 2 min, plaque chauffante, couvercle fermé <ul style="list-style-type: none"> <li>Vérifier la température au thermomètre</li> </ul> </li> </ol>
Exposition	<ol style="list-style-type: none"> <li>Exposition OAI 806 <ul style="list-style-type: none"> <li>Exposer à 550 mJ/cm<sup>2</sup> avec masque Meknès niveau 2 (MS)</li> </ul> </li> </ol>
Développement	<ol style="list-style-type: none"> <li>Développement par immersion 3min 30s dans AZ400K 1:4 <ul style="list-style-type: none"> <li>Agiter verticalement</li> <li>Rincer (agiter verticalement), puis séchage <math>\text{N}_2</math></li> </ul> </li> </ol>
Décapage plasma	<ol style="list-style-type: none"> <li>Plasma <math>\text{O}_2</math> 2 min à 100 W</li> </ol>
Gravure plasma III-V	<ol style="list-style-type: none"> <li>Gravure sèche des mésas jusqu'au Ge</li> </ol>
Retrait de la résine	<ol style="list-style-type: none"> <li>Immersion dans eau à 70°C pendant 10 minutes</li> <li>Plasma <math>\text{O}_2</math> 5min à 100W</li> <li>MR1165 à 70°C pendant 2h</li> <li>Nettoyage solvants : Acétone 10 min, IPA 5 min, <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>Plasma <math>\text{O}_2</math> 5min à 150W</li> </ol>
<b>Gravures humides de la couche contact et de la couche fenêtre</b>	
CT-etch	<ol style="list-style-type: none"> <li>Gravure humide <math>\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}</math> (3:3:80), 400 nm/min</li> <li>Double rinçage <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>
Window-etch	<ol style="list-style-type: none"> <li>Gravure humide <math>\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}</math> (1:5), 34nm/min à 25°C</li> <li>Double rinçage <math>\text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>
<b>ARC (à faire tout de suite après les gravures)</b>	

Dépôt ARC face avant PECVD	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Calibrer le temps de dépôt</li> <li>2. Dépôts LFSiN</li> <li>3. Dépôts HFSiN</li> <li>4. Calculer les épaisseurs de HFSiO adaptées aux épaisseurs réelles de SiN déposées</li> <li>5. Dépôts HFSiO</li> </ol>
<b>Ouverture de l'ARC sur les contacts</b>	
Étalement Futurrex	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Déshydratation à 135°C sur plaque chauffante</li> <li>2. Étalement statique de Futurrex NR4-8000P</li> <li>3. Étalement 3500 tr/min, 45s <ul style="list-style-type: none"> <li>• Retirer filaments avec un coton-tige imbibé d'acétone</li> <li>• Frotter sur chiffon imbibé d'acétone</li> </ul> </li> <li>4. Soft bake 130°C, 2 min, plaque chauffante, couvercle fermé</li> </ol>
Exposition	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Exposition OAI 806 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposer à 500 mJ/cm<sup>2</sup> avec masque Meknès niveau 4</li> </ul> </li> </ol>
Post exposure bake	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. PEB 90°C, 5 min</li> <li>2. Laisser refroidir 2 minutes</li> </ol>
Développement	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Développement par immersion 3 min 30 s dans MF-319 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Agiter verticalement</li> <li>• Rincer (agiter verticalement), puis séchage N<sub>2</sub></li> </ul> </li> </ol>
Décapage plasma	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Plasma O<sub>2</sub> 2 min à 75 W</li> </ol>
Gravure ARC dans RIE	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. CF<sub>4</sub>, 74%, 2 min à 200 W</li> </ol>
Retrait de la résine	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Plasma O<sub>2</sub> 5 min à 125 W</li> <li>2. MR1165 70°C + rinçage</li> <li>3. Plasma O<sub>2</sub> 150 W, 5min</li> </ol>
Nettoyage solvants	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Acétone, IPA, H<sub>2</sub>O</li> </ol>
<b>Contacts de base</b>	
Évaporation	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ni 200 nm / Or 100 nm sur face arrière</li> </ol>

Tableau A.3 Épaisseurs réelles de diélectriques déposés par PECVD pour les ARC. Les épaisseurs sont calculées à partir d'un modèle Tauc-Lorentz sur des mesures ellispométriques.

Couche fenêtre	ARC	Épaisseurs visées (nm/nm)	Épaisseurs réelles (nm/nm)
Partout	HFSiO/LFSiN	77/59	83/63
	HFSiO/HFSiN	54/67	54/74
Sous les contacts	HFSiO/LFSiN	63/70	64/71
	HFSiO/HFSiN	24/82	19/91
Non	HFSiO/LFSiN	63/70	64/71
	HFSiO/HFSiN	24/82	19/91

---

# ANNEXE B

## MODÉLISATION NUMÉRIQUE

### B.1 Package Python arc

Le modèle numérique développé pour cette étude fait partie du *package* Python `arc` développé par P. St-Pierre. Ce *package* regroupe une banque d'outils numériques utiles dans les calculs relatifs aux revêtements antireflets sur cellules solaires multijonctions.

Le module `arc.materials` donne accès aux indices de réfraction ( $\mathbf{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$ ) de 8 matériaux diélectriques, 16 semi-conducteurs et 4 métaux. Il est possible d'ajouter de nouveaux matériaux en utilisant la fonction `arc.materials.nk2n(...)`. Chaque fonction est documentée de façon systématique dans l'espoir que le *package* puisse être utilisé et repris facilement par d'autres utilisateurs.

### B.2 Calcul des épaisseurs optimales des couches d'un ARC

On cherche à calculer les épaisseurs des couches de l'ARC qui maximisent le  $J_{sc}$  d'une cellule solaire. On transforme le problème en un problème de minimisation que l'on résout à l'aide de l'algorithme L-BFGS-B (*Boxed Limited-memory* Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [15, 109]. La fonction à minimiser est  $f(t_1, t_2, \dots, t_n) = -J_{sc}(t_1, t_2, \dots, t_n)$  où  $t_i$  est l'épaisseur de la couche  $i$  de l'ARC.  $J_{sc}(t_1, t_2, \dots, t_n)$  est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$J_{sc}(t_1, t_2, \dots, t_n) = q \int \frac{I(\lambda)}{E(\lambda)} (1 - R(\lambda, t_1, t_2, \dots, t_n)) \text{IQE}(\lambda) d\lambda, \quad (\text{B.1})$$

où  $q$  est la charge élémentaire,  $I$  est l'éclairement énergétique solaire [ $\text{W m}^{-2}$ ] et  $E(\lambda)$  est l'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ . L'IQE est mesurée pour la structure de cellule simulée.  $R(\lambda, t_1, t_2, \dots, t_n)$  est la réflectance et représente la fraction de lumière de longueur d'onde  $\lambda$  qui est réfléchi avant d'atteindre la jonction p-n pour laquelle on calcule le  $J_{sc}$ .  $R$  est calculée par la méthode de la matrice de transfert dont les dérivations peuvent être trouvées, en tout ou en partie, dans un certain nombre de manuels et de références. Les notes rédigées par S. J. Byrnes [16] sont un excellent point de départ et expliquent en détail la méthode de matrice de transfert dans un contexte de calcul numérique.

### B.3 Indices optiques des matériaux du modèle

Les simulations utilisent un modèle numérique des propriétés optiques des matériaux de la structure des cellules solaires simulées. Hormis les matériaux diélectriques des ARC développés dont les propriétés ont été mesurées par ellipsométrie, les indices optiques ont été tirés des publications qui figurent au tableau B.1.

Tableau B.1 Sources des indices optiques utilisés dans le modèle numérique développé

Matériau	Source
SiO	[32]
SiN <sub>x</sub> (LFSiN, HFSiN)	Données non publiées <sup>1</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[11]
TiO <sub>2</sub>	[86]
PDMS	[91]
GaAs	[1]
AlGaAs	[1]
InGaAs	[1]
AlInP (n <sup>+</sup> )	[71]
GaInP (n, p, p <sup>+</sup> )	[71]
AlGaInP (p)	[71]
Ge (non dopé)	[48]
Ge (n)	[7]

<sup>1</sup> Mesuré par ellipsométrie dans le cadre de cette étude.

## B.4 Correction des artéfacts de l'EQE

Les mesures d'efficacité quantique externe (EQE) sont affectées par des artéfacts. Un des artéfacts les plus importants est présent sur la mesure de la jonction de Ge en raison de sa plus faible résistance de shunt. Cet artéfact se présente comme l'addition de la réponse spectrale d'une autre sous-cellule avec le signal atténué de la sous-cellule de Ge. L'explication de cet artéfact est développée dans [67]. Le package Python `arc` inclut un outil de correction automatisé des spectres d'EQE en suivant la méthode décrite dans [85].



# ANNEXE C

## LAMPES AU XÉNON

La figure C.1 montre le spectre d'irradiance de quelques lampes au xénon de Newport. Les lampes utilisées dans les montages de caractérisation de cette étude sont des lampes de 150 W sans ozone.

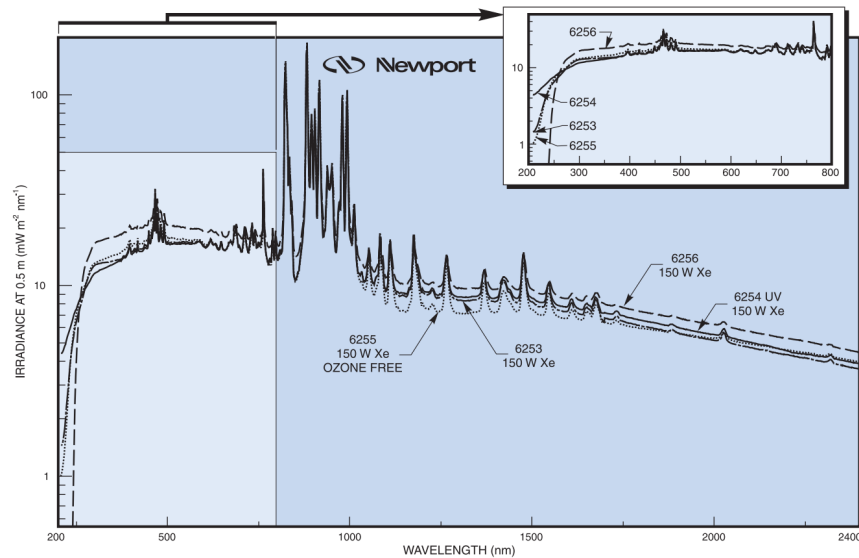


Figure C.1 Irradiance spectrale de quelques lampes à arc au xénon. La lampe utilisée dans le simulateur solaire est une lampe de 150 W sans ozone (6255). Image tiré de [74]



# LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] S. ADACHI, « Optical Dispersion Relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, and In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> », *Journal of Applied Physics*, t. 66, n° 12, p. 6030-6040, 15 déc. 1989, ISSN : 0021-8979. DOI : 10.1063/1.343580.
- [2] R. K. AHRENKIEL, B. M. KEYES et D. J. DUNLAVY, « Intensity-dependent minority-carrier lifetime in III-V semiconductors due to saturation of recombination centers », *Journal of Applied Physics*, t. 70, n° 1, p. 225-231, juill. 1991, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.350315.
- [3] C. ALGORA, « Reliability », in *Handbook of Concentrator Photovoltaic Technology*, 1<sup>re</sup> éd., Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons, Ltd, 2016, p. 521-588.
- [4] S. ASKINS, M. VICTORIA, R. HERRERO et C. DOMÍNGUEZ, « Optimizing CPV Systems for Thermal and Spectral Tolerance », *Proc. 27th EU PVSEC*, p. 194-198, 2012.
- [5] S. ASKINS, M. VICTORIA, R. HERRERO, C. DOMÍNGUEZ, I. ANTÓN et G. SALA, « Effects of Temperature on Hybrid Lens Performance », in *AIP Conference Proceedings*, t. 1407, American Institute of Physics, 2011, p. 57-60.
- [6] H. ASOH, A. OIDE et S. ONO, « Formation of microstructured silicon surfaces by electrochemical etching using colloidal crystal as mask », *Electrochemistry Communications*, t. 8, n° 12, p. 1817-1820, 1<sup>er</sup> déc. 2006, ISSN : 1388-2481. DOI : 10.1016/j.elecom.2006.08.021.
- [7] D. E. ASPNES et A. A. STUDNA, « Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV », *Physical Review B*, t. 27, n° 2, p. 985-1009, 15 jan. 1983. DOI : 10.1103/PhysRevB.27.985.
- [8] F. AY et A. AYDINLI, « Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides », *Optical Materials*, t. 26, n° 1, p. 33-46, 1<sup>er</sup> juin 2004, ISSN : 0925-3467. DOI : 10.1016/j.optmat.2003.12.004.
- [9] AZUR SPACE SOLAR POWER GMBH POUR SOITEC SOLAR GMBH, « Material Specification, Multijunction Solar Cell (80690) », Azur Space Solar Power GmbH pour Soitec Solar GmbH, Freiburg, Allemagne, Fiche technique confidentielle MS-ENG-001c-10-CHA, 11 fév. 2013.
- [10] D. A. BEATON, T. CHRISTIAN, K. ALBERI, A. MASCARENHAS, K. MUKHERJEE et E. A. FITZGERALD, « Determination of the Direct to Indirect Bandgap Transition Composition in Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P », *Journal of Applied Physics*, t. 114, n° 20, p. 203504, 22 nov. 2013, ISSN : 0021-8979. DOI : 10.1063/1.4833540.
- [11] R. BOIDIN, T. HALENKOVIČ, V. NAZABAL, L. BENEŠ et P. NĚMEC, « Pulsed laser deposited alumina thin films », *Ceramics International*, t. 42, p. 1177-1182, 1, Part B 1<sup>er</sup> jan. 2016, ISSN : 0272-8842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2015.09.048.
- [12] J. A. BRITTEN et I. M. THOMAS, « Sol-Gel Metal Oxide and Metal Oxide/Polymer Multilayers Applied by Meniscus Coating », in *Laser-Induced Damage in Optical Materials : 1993*, t. 2114, International Society for Optics and Photonics, 1994, p. 244-250.

- 
- [13] J. BUENCUERPO, L. TORNE, R. ALVARO, J. M. LLORENS, M. L. DOTOR et J. M. RIPALDA, « Antireflective nanostructures for CPV », présenté à 13th International Conference On Concentrator Photovoltaic Systems (CPV-13), Ottawa, Canada, 2017, p. 030 002. DOI : 10.1063/1.5001413.
- [14] G. F. BURKHARD, E. T. HOKE et M. D. MCGEHEE, « Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells », *Advanced Materials*, t. 22, n° 30, p. 3293-3297, 10 août 2010, ISSN : 1521-4095. DOI : 10.1002/adma.201000883.
- [15] R. H. BYRD, P. LU, J. NOCEDAL et C. ZHU, « A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization », *SIAM Journal on scientific computing*, t. 16, n° 5, p. 1190-1208, 1995.
- [16] S. J. BYRNES, *Multilayer Optical Calculations*, version 4, 17 nov. 2019. arXiv : 1603.02720.
- [17] D. K. CAI, A. NEYER, R. KUCKUK et H. M. HEISE, « Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication », *Optical Materials*, Selected Papers from the 1st International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, t. 30, n° 7, p. 1157-1161, 1<sup>er</sup> mars 2008, ISSN : 0925-3467. DOI : 10.1016/j.optmat.2007.05.041.
- [18] A. CANNAVALE, F. FIORITO, M. MANCA, G. TORTORICI, R. CINGOLANI et G. GIGLI, « Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses », *Building and Environment*, t. 45, n° 5, p. 1233-1243, 1<sup>er</sup> mai 2010, ISSN : 0360-1323. DOI : 10.1016/j.buildenv.2009.11.010.
- [19] M.-Y. CHIU, C.-H. CHANG, M.-A. TSAI, F.-Y. CHANG et P. YU, « Improved optical transmission and current matching of a triple-junction solar cell utilizing sub-wavelength structures », *Optics Express*, t. 18, n° S3, A308, 13 sept. 2010, ISSN : 1094-4087. DOI : 10.1364/OE.18.00A308.
- [20] H. COTAL, C. FETZER, J. BOISVERT, G. KINSEY, R. KING, P. HEBERT, H. YOON et N. KARAM, « III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics », *Energy & Environmental Science*, t. 2, n° 2, p. 174-192, 2009, ISSN : 1754-5692, 1754-5706. DOI : 10.1039/B809257E.
- [21] D. R. COTE, S. V. NGUYEN, A. K. STAMPER, D. S. ARMBRUST, D. TOBBEN, R. A. CONTI et G. Y. LEE, « Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Dielectric Thin Films for ULSI Semiconductor Circuits », *IBM Journal of Research and Development*, t. 43, n° 1.2, p. 5-38, jan. 1999, ISSN : 0018-8646. DOI : 10.1147/rd.431.0005.
- [22] O. DELLÉA et O. LEBAGUE, « Boostream : a dynamic fluid flow process to assemble nanoparticles at liquid interface », *Mechanics & Industry*, t. 18, n° 6, p. 602, 2017, ISSN : 2257-7777, 2257-7750. DOI : 10.1051/meca/2017026.
- [23] P. ESPINET-GONZÁLEZ, I. REY-STOLLE, M. OCHOA, C. ALGORA, I. GARCÍA et E. BARRIGÓN, « Analysis of perimeter recombination in the subcells of GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, t. 23, n° 7, p. 874-882, 1<sup>er</sup> juill. 2015, ISSN : 1099-159X. DOI : 10.1002/pip.2501.
- [24] S. FAFARD, « Solar Cell with Epitaxially Grown Quantum Dot Material », brev. amér. 7,863,516 B2, 4 jan. 2011.
-

- [25] S. FAFARD et B. J. RIEL, « Solar Cell with Epitaxially Grown Quantum Dot Material », brev. amér. 9018515B2, 28 avr. 2015.
- [26] G. P. FORCADE, C. VALDIVIA, P. ST-PIERRE, M. DARNON et K. HINZER, « Nanostructured Surfaces in Concentrator Photovoltaic Systems To Improve Temperature-Dependent Energy Output », in *Canadian Semiconductor Science and Technology Conference*, Saskatoon, Canada, juill. 2019.
- [27] G. P. FORCADE, « Economical Microstructured Coating to Improve Short-Circuit Current and Temperature Dependency of High Efficiency Solar Cells », Données non publiées, Données non publiées, 2020.
- [28] S. FRANSSILA, *Introduction to Microfabrication*, 2e édition. Chichester, UK : Wiley, 2010.
- [29] FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS, « Photovoltaics Report », Fraunhofer ISE, Freiburg, (Germany), 14 mars 2019, p. 47.
- [30] V. M. FTHENAKIS et H. C. KIM, « Life cycle assessment of high-concentration photovoltaic systems », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, t. 21, n° 3, p. 379-388, 1<sup>er</sup> mai 2013, ISSN : 1099-159X. DOI : 10.1002/pip.1186.
- [31] G03.09 COMMITTEE, « Tables for Reference Solar Spectral Irradiances : Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface », ASTM International, West Conshohocken, PA, Standard G173-03, 2012. DOI : 10.1520/G0173-03R12.
- [32] L. GAO, F. LEMARCHAND et M. LEQUIME, « Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering », *Optics Express*, t. 20, n° 14, p. 15 734-15 751, 2 juill. 2012, ISSN : 1094-4087. DOI : 10.1364/OE.20.015734.
- [33] P. GARCÍA-LINARES, C. DOMINGUEZ, O. DELLEA, T. KÄMPFE, Y. JOURLIN, P. BESSON, C. WEICK et M. BAUDRIT, « Improving Optical Performance of Concentrator Cells by Means of a Deposited Nanopattern Layer », in *AIP Conference Proceedings*, t. 1679, 28 sept. 2015, p. 040 004. DOI : 10.1063/1.4931515.
- [34] P. GARCÍA-LINARES, P. VOARINO, C. DOMINGUEZ, O. DELLEA, P. BESSON, P. FUGIER et M. BAUDRIT, « Reduction of front-metallization grid shading in concentrator cells through laser micro-grooved cover glass », présenté à 11th International Conference On Concentrating Photovoltaic Systems : CPV-11, Aix-les-Bains, France, 2015, p. 060 001. DOI : 10.1063/1.4931535.
- [35] M. GHANNAM, J. POORTMANS, J. NIJS et R. MERTENS, « Theoretical Study of the Impact of Bulk and Interface Recombination on the Performance of GaInP/GaAs/Ge Triple Junction Tandem Solar Cells », in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*, t. 1, mai 2003, 666-669 Vol.1.
- [36] A. GORIN, A. JAOUAD, E. GRONDIN, V. AIMEZ et P. CHARETTE, « Fabrication of silicon nitride waveguides for visible-light using PECVD : a study of the effect of plasma frequency on optical properties », *Optics Express*, t. 16, n° 18, p. 13 509, 1<sup>er</sup> sept. 2008, ISSN : 1094-4087. DOI : 10.1364/OE.16.013509.
- [37] A. GUDOVSKIKH, K. ZELENTSOV, N. KALYUZHNYI, V. LANTRATOV, S. MINTAIROV et J. KLEIDER, « Characterization of GaInP/Ge heterostructure solar cells by capacitance measurements at forward bias under illumination », in *Energy Procedia*, t. 3, Elsevier, 2011, p. 76-83. DOI : 10.1016/j.egypro.2011.01.013.
- [38] S. GUPTA, J. WHITAKER et G. MOUROU, « Ultrafast Carrier Dynamics in III-V Semiconductors Grown by Molecular-Beam Epitaxy at Very Low Substrate
-

- Temperatures », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, t. 28, n° 10, p. 2464-2472, oct. 1992, ISSN : 1558-1713. DOI : 10.1109/3.159553.
- [39] Z. W. HAN, Z. WANG, X. M. FENG, B. LI, Z. Z. MU, J. Q. ZHANG, S. C. NIU et L. Q. REN, « Antireflective surface inspired from biology : A review », *Biosurface and Biotribology*, t. 2, n° 4, p. 137-150, 1<sup>er</sup> déc. 2016, ISSN : 2405-4518. DOI : 10.1016/j.bsbt.2016.11.002.
- [40] J. E. HAYSOM, O. JAFARIEH, H. ANIS et K. HINZER, « Concentrated photovoltaics system costs and learning curve analysis », présenté à 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONCENTRATOR PHOTOVOLTAIC SYSTEMS : CPV-9, Miyazaki, Japan, 2013, p. 239-243. DOI : 10.1063/1.4822240.
- [41] J. N. HEYMAN, A. M. SCHWARTZBERG, K. M. YU, A. V. LUCE, O. D. DUBON, Y. J. KUANG, C. W. TU et W. WALUKIEWICZ, « Carrier Lifetimes in a III-V-N Intermediate-Band Semiconductor », *Physical Review Applied*, t. 7, n° 1, 24 jan. 2017, ISSN : 2331-7019. DOI : 10.1103/PhysRevApplied.7.014016.
- [42] R. HOMIER, A. JAOUAD, A. TURALA, C. E. VALDIVIA, D. MASSON, S. G. WALLACE, S. FAFARD, R. ARES et V. AIMEZ, « Antireflection Coating Design for Triple-Junction III-V/Ge High-Efficiency Solar Cells Using Low Absorption PECVD Silicon Nitride », *IEEE Journal of Photovoltaics*, t. 2, n° 3, p. 393-397, juill. 2012, ISSN : 2156-3381, 2156-3403. DOI : 10.1109/JPHOTOV.2012.2198793.
- [43] T. HORNUNG, M. NEUBAUER, A. GOMBERT et P. NITZ, « Fresnel Lens Concentrator with Improved Thermal Behavior », in *AIP Conference Proceedings*, t. 1407, American Institute of Physics, 2011, p. 66-69.
- [44] T. HORNUNG, M. STEINER et P. NITZ, « Estimation of the Influence of Fresnel Lens Temperature on Energy Generation of a Concentrator Photovoltaic System », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, t. 99, p. 333-338, 2012.
- [45] P. HUO et I. REY-STOLLE, « Al-based front contacts for HCPV solar cell », présenté à 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONCENTRATOR PHOTOVOLTAIC SYSTEMS (CPV-13), Ottawa, Canada, 2017, p. 040 004. DOI : 10.1063/1.5001426.
- [46] A. JAOUAD et V. AIMEZ, « Passivation of air-exposed AlGaAs using low frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride », *Applied Physics Letters*, t. 89, n° 9, p. 092125, 28 août 2006, ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.2345030.
- [47] A. JAOUAD, V. AIMEZ et Ç. AKTIK, « GaAs passivation by low-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride », *Electronics Letters*, t. 40, n° 16, p. 1024, 2004, ISSN : 00135194. DOI : 10.1049/e1:20045328.
- [48] G. E. JELLISON JR, « Optical Functions of GaAs, GaP, and Ge Determined by Two-Channel Polarization Modulation Ellipsometry », *Optical Materials*, t. 1, n° 3, p. 151-160, 1992.
- [49] C. JUANG, J. H. CHANG et R. Y. HWANG, « Properties of Very Low Temperature Plasma Deposited Silicon Nitride Films », *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, t. 10, n° 3, p. 1221-1223, 1<sup>er</sup> mai 1992, ISSN : 1071-1023. DOI : 10.1116/1.585892.
-

- [50] D.-H. JUN, S. H. PARK, Y. PARK, C. Z. KIM, H. K. KANG, W.-K. PARK, C. G. KO, A. W. BETT, R. D. MCCONNELL, G. SALA et F. DIMROTH, « Numerical Simulation of GaInP/AlInP Window Layer For High Concentration Photovoltaic Cells », présenté à 6th International Conference On Concentrating Photovoltaic Systems : CPV-16, Freiburg, (Germany), 2010, p. 32-35. DOI : 10.1063/1.3509224.
- [51] N. KARAM, R. KING, B. CAVICCHI, D. KRUT, J. ERMER, M. HADDAD, L. CAI, D. JOSLIN, M. TAKAHASHI, J. ELDRIDGE, W. NISHIKAWA, D. LILLINGTON, B. KEYES et R. AHRENKIEL, « Development and Characterization of High-Efficiency Ga/Sub 0.5/In/Sub 0.5/P/GaAs/Ge Dual- and Triple-Junction Solar Cells », *IEEE Transactions on Electron Devices*, t. 46, n° 10, p. 2116-2125, oct. 1999, ISSN : 1557-9646. DOI : 10.1109/16.792006.
- [52] B. KARUNAGARAN, S. J. CHUNG, S. VELUMANI et E.-K. SUH, « Effect of rapid thermal annealing on the properties of PECVD SiNx thin films », *Materials Chemistry and Physics*, t. 106, n° 1, p. 130-133, 15 nov. 2007, ISSN : 0254-0584. DOI : 10.1016/j.matchemphys.2007.05.028.
- [53] S. KENNEDY et M. BRETT, « Porous Broadband Antireflection Coating by Glancing Angle Deposition », *Applied Optics*, t. 42, n° 22, p. 4573-4579, 2003. DOI : 10.1364/AO.42.004573.
- [54] B. KETOLA, K. R. MCINTOSH, A. NORRIS et M. K. TOMALIA, « Silicones for Photovoltaic Encapsulation », in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2008, p. 1-5.
- [55] S. KING, R. CHU, G. XU et J. HUENING, « Intrinsic Stress Effect on Fracture Toughness of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited SiNx :H Films », *Thin Solid Films*, t. 518, n° 17, p. 4898-4907, 30 juin 2010, ISSN : 0040-6090. DOI : 10.1016/j.tsf.2010.03.031.
- [56] T. M. KLEIN, T. M. ANDERSON, A. I. CHOWDHURY et G. N. PARSONS, « Hydrogenated Silicon Nitride Thin Films Deposited between 50 and 250 °C Using Nitrogen/Silane Mixtures with Helium Dilution », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 17, n° 1, p. 108-112, 1<sup>er</sup> jan. 1999, ISSN : 0734-2101. DOI : 10.1116/1.582104.
- [57] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, O. M. KÜTTEL et M. R. WERTHEIMER, « Transparent Gas Barrier Coatings Produced by Dual-Frequency PECVD », in *Proc. of the 36th Ann. Tech. Conf. of the Society of Vacuum Coaters, SVC*, nov. 1993, p. 445-449.
- [58] C. KOST, S. SHAMMUGAM, V. JÜLCH, H.-T. NGUYEN et T. SCHLEGL, « Levelized Cost of Electricity- Renewable Energy Technologies », Fraunhofer ISE, Freiburg, Germany, Rapport de recherche, mars 2018, p. 42.
- [59] Y. KUO, « Etch Mechanism in the Low Refractive Index Silicon Nitride Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition Process », *Applied Physics Letters*, t. 63, n° 2, p. 144-146, 12 juill. 1993, ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.110380.
- [60] S. R. KURTZ, J. M. OLSON, D. J. FRIEDMAN, J. F. GEISZ, K. A. BERTNESS et A. E. KIBBLER, « Passivation of Interfaces in High-Efficiency Photovoltaic Devices », *MRS Proceedings*, t. 573, p. 95, 1999, ISSN : 0272-9172, 1946-4274. DOI : 10.1557/PROC-573-95.
-

- [61] W. A. LANFORD et M. J. RAND, « The Hydrogen Content of Plasma-deposited Silicon Nitride », *Journal of Applied Physics*, t. 49, n° 4, p. 2473-2477, 1<sup>er</sup> avr. 1978, ISSN : 0021-8979. DOI : 10.1063/1.325095.
- [62] J. W. LEE, S. J. PEARTON, C. R. ABERNATHY, W. S. HOBSON, E. RAN et C. S. WU, « Wet Chemical Etching of Al<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P », *Journal of the Electrochemical Society*, t. 142, n° 6, p. 3, juin 1995.
- [63] J. N. LEE, C. PARK et G. M. WHITESIDES, « Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices », *Analytical Chemistry*, t. 75, n° 23, p. 6544-6554, déc. 2003, ISSN : 0003-2700, 1520-6882. DOI : 10.1021/ac0346712.
- [64] Z. LU, S. S. HE, Y. MA et G. LUCOVSKY, « Control of bonded-hydrogen in plasma-deposited silicon nitrides : Combined plasma-assisted deposition and rapid thermal annealing for the formation of device-quality nitride layers for applications in multilayer dielectrics », *Journal of Non-Crystalline Solids, Amorphous Insulating Thin Films II*, t. 187, p. 340-346, 1<sup>er</sup> juill. 1995, ISSN : 0022-3093. DOI : 10.1016/0022-3093(95)00161-1.
- [65] A. LUQUE et S. HEGEDUS, éd., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed. Chichester, West Sussex, U.K : Wiley, 2011, 1132 p., ISBN : 978-0-470-72169-8.
- [66] L. MARTINU, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, O. M. KÜTTEL, A. RAVEH et M. R. WERTHEIMER, « Critical Ion Energy and Ion Flux in the Growth of Films by Plasma-enhanced Chemical-vapor Deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 12, n° 4, p. 1360-1364, 1<sup>er</sup> juill. 1994, ISSN : 0734-2101. DOI : 10.1116/1.579322.
- [67] M. MEUSEL, C. BAUR, G. LÉTAY, A. W. BETT, W. WARTA et E. FERNANDEZ, « Spectral response measurements of monolithic GaInP/Ga(In)As/Ge triple-junction solar cells : Measurement artifacts and their explanation », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, t. 11, n° 8, p. 499-514, 2003, ISSN : 1099-159X. DOI : 10.1002/pip.514.
- [68] S.-H. NAM, J.-W. CHOI, S.-J. CHO, K. KIM et J.-H. BOO, « Growth of TiO<sub>2</sub> Anti-Reflection Layer on Textured Si (100) Wafer Substrate by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Method », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, t. 11, n° 8, p. 7315-7318, 2011. DOI : 10.1166/jnn.2011.4813.
- [69] A. NISHIMURA, Y. HAYASHI, K. TANAKA, M. HIROTA, S. KATO, M. ITO, K. ARAKI et E. J. HU, « Life cycle assessment and evaluation of energy payback time on high-concentration photovoltaic power generation system », *Applied Energy*, Special Issue of the IGEC-IV, the 4th International Green Energy Conference (IGEC-IV), Beijing, China, October 20–22, 2008, t. 87, n° 9, p. 2797-2807, 1<sup>er</sup> sept. 2010, ISSN : 0306-2619. DOI : 10.1016/j.apenergy.2009.08.011.
- [70] W. A. NOSITSCHKA, C. BENEKING, O. VOIGT et H. KURZ, « Texturisation of multicrystalline silicon wafers for solar cells by reactive ion etching through colloidal masks », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, t. 76, n° 2, p. 155-166, 1<sup>er</sup> mars 2003, ISSN : 0927-0248. DOI : 10.1016/S0927-0248(02)00214-3.
- [71] E. OCHOA-MARTÍNEZ, L. BARRUTIA, M. OCHOA, E. BARRIGÓN, I. GARCÍA, I. REY-STOLLE, C. ALGORA, P. BASA, G. KRONOME et M. GABÁS, « Refractive Indexes and Extinction Coefficients of N- and p-Type Doped GaInP, AlInP and AlGaInP



- for Multijunction Solar Cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, t. 174, p. 388-396, 1<sup>er</sup> jan. 2018, ISSN : 0927-0248. DOI : 10.1016/j.solmat.2017.09.028.
- [72] J. M. OLSON, R. K. AHRENKIEL, D. J. DUNLAVY, B. KEYES et A. E. KIBBLER, « Ultralow Recombination Velocity at Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaAs Heterointerfaces », *Applied Physics Letters*, t. 55, n<sup>o</sup> 12, p. 1208-1210, 18 sept. 1989, ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.101656.
- [73] A.-A. S. AL-OMAR, « The collection probability and spectral response in isotype heterolayers of tandem solar cells », *Solid-State Electronics*, t. 50, n<sup>o</sup> 9, p. 1656-1666, 1<sup>er</sup> sept. 2006, ISSN : 0038-1101. DOI : 10.1016/j.sse.2006.07.009.
- [74] ORIEL INSTRUMENTS (NEWPORT), *Oriel Product Training – Spectral Irradiance*, 2012.
- [75] S. J. PEARTON, « Critical Issues of III–V Compound Semiconductor Processing », *Materials Science and Engineering : B*, 3rd International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies, t. 44, n<sup>o</sup> 1, p. 1-7, 1<sup>er</sup> fév. 1997, ISSN : 0921-5107. DOI : 10.1016/S0921-5107(96)01744-8.
- [76] S. J. PEARTON, F. REN, W. S. HOBSON, C. R. ABERNATHY et U. K. CHAKRABARTI, « Comparison of surface recombination velocities in InGaP and AlGaAs mesa diodes », *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, t. 12, n<sup>o</sup> 1, p. 142-146, 1<sup>er</sup> jan. 1994, ISSN : 1071-1023. DOI : 10.1116/1.587171.
- [77] —, « Effects of Wet and Dry Etching and Sulphide Passivation on Surface Recombination Velocities of InGaP P-n Junctions », in *Proceedings of 1994 IEEE 6th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM)*, mars 1994, p. 186-189. DOI : 10.1109/ICIPRM.1994.328193.
- [78] D. POITRAS, P. LEROUX, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, S. C. GUJRATHI et L. MARTINU, « Characterization of Homogeneous and Inhomogeneous Si-Based Optical Coatings Deposited in Dual-Frequency Plasma », *Optical Engineering*, t. 35, n<sup>o</sup> 9, p. 2693-2700, sept. 1996, ISSN : 0091-3286, 1560-2303. DOI : 10.1117/1.600833.
- [79] C. R. RAMBO, J. CAO, O. RUSINA et H. SIEBER, « Manufacturing of biomorphic (Si,Ti,Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing », *Carbon*, t. 43, n<sup>o</sup> 6, p. 1174-1183, 1<sup>er</sup> mai 2005, ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/j.carbon.2004.12.009.
- [80] D. RATS, V. HAJEK et L. MARTINU, « Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates », *Thin Solid Films*, t. 340, n<sup>o</sup> 1, p. 33-39, 26 fév. 1999, ISSN : 0040-6090. DOI : 10.1016/S0040-6090(98)01338-8.
- [81] D. RATS, D. POITRAS, J. M. SORO, L. MARTINU et J. von STEBUT, « Mechanical properties of plasma-deposited silicon-based inhomogeneous optical coatings », *Surface and Coatings Technology*, t. 111, n<sup>o</sup> 2, p. 220-228, 29 jan. 1999, ISSN : 0257-8972. DOI : 10.1016/S0257-8972(98)00812-3.
- [82] V. D. RUMYANTSEV, N. Y. DAVIDYUK, E. A. IONOVA, P. V. POKROVSKIY, N. A. SADCHIKOV et V. M. ANDREEV, « Thermal Regimes of Fresnel Lenses and Cells in “All-Glass” HCPV Modules », in *AIP Conference Proceedings*, t. 1277, American Institute of Physics, 2010, p. 89-92.
-

- [83] F. SCHNEIDER, J. DRAHEIM, R. KAMBERGER et U. WALLRABE, « Process and Material Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS », *Sensors and Actuators A : Physical*, t. 151, n° 2, p. 95-99, 29 avr. 2009, ISSN : 0924-4247. DOI : 10.1016/j.sna.2009.01.026.
- [84] N. SCHWARZER, « Coating design due to analytical modelling of mechanical contact problems on multilayer systems », *Surface and Coatings Technology*, t. 133-134, p. 397-402, 1<sup>er</sup> nov. 2000, ISSN : 0257-8972. DOI : 10.1016/S0257-8972(00)00894-X.
- [85] G. SIEFER, C. BAUR et A. W. BETT, « External quantum efficiency measurements of Germanium bottom subcells : Measurement artifacts and correction procedures », in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Honolulu, HI, USA : IEEE, juin 2010, p. 000 704-000 707, ISBN : 978-1-4244-5890-5. DOI : 10.1109/PVSC.2010.5616919.
- [86] T. SIEFKE, S. KROKER, K. PFEIFFER, O. PUFFKY, K. DIETRICH, D. FRANTA, I. OHLÍDAL, A. SZEGHALMI, E.-B. KLEY et A. TÜNNERMANN, « Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers Further into the Deep Ultraviolet Spectral Range », *Advanced Optical Materials*, t. 4, n° 11, p. 1780-1786, 2016.
- [87] SINTON INSTRUMENTS, « Sinton-Instruments-WCT-120-product-note », Note de produit, Note de produit, Boulder, CO É.-U., 2011.
- [88] J. STEELE et M. BRETT, « Nanostructure Engineering in Porous Columnar Thin Films : Recent Advances », *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, t. 18, n° 4, p. 367-379, 2007. DOI : 10.1007/s10854-006-9049-8.
- [89] D. TALAVERA, P. PÉREZ-HIGUERAS, J. RUÍZ-ARIAS et E. FERNÁNDEZ, « Levelised cost of electricity in high concentrated photovoltaic grid connected systems : Spatial analysis of Spain », *Applied Energy*, t. 151, p. 49-59, août 2015, ISSN : 03062619. DOI : 10.1016/j.apenergy.2015.04.072.
- [90] A. TARRAF, J. DALEIDEN, S. IRMER, D. PRASAI et H. HILLMER, « Stress investigation of PECVD dielectric layers for advanced optical MEMS », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, t. 14, n° 3, p. 317, 2004, ISSN : 0960-1317. DOI : 10.1088/0960-1317/14/3/001.
- [91] THE DOW CHEMICAL COMPANY, *SYLGARD 184 Silicone Elastomer*, 2017.
- [92] O. THÉRIAULT, « Analysis of the External Quantum Efficiency of Quantum Dot-enhanced Multijunction Solar Cells », Thèse de doctorat, Université d'Ottawa / University of Ottawa, 2015. DOI : <http://dx.doi.org/10.20381/ruor-2748>.
- [93] F. TIOUR, B. BENYAHIA, N. BRIHI, A. SARI, B. MAHMOUDI, A. MANSERI et A. GUENDA, « Opto-structural properties of Si-rich SiNx with different stoichiometry », *Applied Physics A*, t. 126, n° 1, p. 59, 1<sup>er</sup> jan. 2020, ISSN : 1432-0630. DOI : 10.1007/s00339-019-3258-5.
- [94] C.-Y. TSENG et C.-T. LEE, « Mechanisms of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Treated III-V Compound Triple-Junction Solar Cells Incorporating with Hybrid Electrode », *Applied Physics Letters*, t. 101, n° 3, p. 033 902, 16 juill. 2012, ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.4737396.
- [95] A. TURALA, A. JAOUAD, D. P. MASSON, S. FAFARD, R. ARÈS et V. AIMEZ, « Isolation of III-V/Ge Multijunction Solar Cells by Wet Etching », *International Journal of Photoenergy*, t. 2013, p. 1-7, 2013, ISSN : 1110-662X, 1687-529X. DOI : 10.1155/2013/583867.
-

- [96] C. E. VALDIVIA, E. DESFONDS, D. MASSON, S. FAFARD, A. CARLSON, J. COOK, T. J. HALL et K. HINZER, « Optimization of Antireflection Coating Design for Multijunction Solar Cells and Concentrator Systems », in *Photonics North 2008*, t. 7099, International Society for Optics and Photonics, 2008, p. 709 915.
- [97] M. VELDERRAIN, F. DIMROTH, S. KURTZ, G. SALA et A. W. BETT, « Choosing a Silicone Encapsulant for Photovoltaic Applications », présenté à 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONCENTRATING PHOTOVOLTAIC SYSTEMS : CPV-7, Las Vegas, Nevada, (USA), 2011, p. 79-83. DOI : 10.1063/1.3658299.
- [98] R. VERNHES, O. ZABEIDA, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Pulsed radio frequency plasma deposition of a-SiNx:H alloys : Film properties, growth mechanism, and applications », *Journal of Applied Physics*, t. 100, n° 6, p. 063308, 15 sept. 2006, ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.2349565.
- [99] R. VERNHES, « Fabrication et analyse de revêtements de nitrure de silicium déposés par plasma pour de nouvelles applications optiques », Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada, 2007, 202 p.
- [100] R. VERNHES, O. ZABEIDA, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma-deposited silicon nitride », *Applied Optics*, t. 43, n° 1, p. 97-103, 1<sup>er</sup> jan. 2004, ISSN : 2155-3165. DOI : 10.1364/AO.43.000097.
- [101] M. VICTORIA, S. ASKINS, I. ANTÓN, G. SALA et G. DUGGAN, « Temperature Effects on Two-Stage Optics Made of Silicone », *AIP Conference Proceedings*, t. 1616, n° 1, p. 92-96, 26 sept. 2014, ISSN : 0094-243X. DOI : 10.1063/1.4897036.
- [102] M. WIESENFARTH, M. STEINER, T. DÖRSAM, G. SIEFER, F. DIMROTH, P. NITZ et A. W. BETT, « FLATCON® CPV Module Technology : A New Design Based on the Evaluation of 10 Years of Outdoor Measurement Data », *AIP Conference Proceedings*, t. 2149, n° 1, p. 030007, 26 août 2019, ISSN : 0094-243X. DOI : 10.1063/1.5124184.
- [103] J.-Q. XI, J. KIM, E. SCHUBERT, D. YE, T.-M. LU, S.-Y. LIN et J. JUNEJA, « Very Low-Refractive-Index Optical Thin Films Consisting of an Array of SiO<sub>2</sub> Nanorods », *Optics Letters*, t. 31, n° 5, p. 601-603, 2006. DOI : 10.1364/OL.31.000601.
- [104] J.-Q. XI, M. SCHUBERT, J. KIM, E. SCHUBERT, M. CHEN, S.-Y. LIN, W. LIU et J. SMART, « Optical Thin-Film Materials with Low Refractive Index for Broadband Elimination of Fresnel Reflection », *Nature Photonics*, t. 1, n° 3, p. 176-179, 2007. DOI : 10.1038/nphoton.2007.26.
- [105] W. J. YANG, Z. Q. MA, X. TANG, C. B. FENG, W. G. ZHAO et P. P. SHI, « Internal Quantum Efficiency for Solar Cells », *Solar Energy*, t. 82, n° 2, p. 106-110, 1<sup>er</sup> fév. 2008, ISSN : 0038-092X. DOI : 10.1016/j.solener.2007.07.010.
- [106] P. YU, M.-Y. CHIU, C.-H. CHANG, C.-Y. HONG, Y.-L. TSAI, H.-V. HAN et Y.-R. WU, « Towards high-efficiency multi-junction solar cells with biologically inspired nanosurfaces », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, t. 22, n° 3, p. 300-307, 2014, ISSN : 1099-159X. DOI : 10.1002/pip.2259.
- [107] P.-J. ZERMATTEN, A. JAOUAD, S. BLAIS, A. GORIN, V. AIMEZ et P. G. CHARETTE, « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Si-Rich Silicon Nitride Films Optimized for Waveguide-Based Sensing Applications in the Visible Range », *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 51, p. 110 205, 25 oct. 2012, ISSN : 0021-4922, 1347-4065. DOI : 10.1143/JJAP.51.110205.
-

- [108] S. ZHANG et X. ZHANG, « Toughness evaluation of hard coatings and thin films », *Thin Solid Films*, t. 520, n° 7, p. 2375-2389, 31 jan. 2012, ISSN : 0040-6090. DOI : 10.1016/j.tsf.2011.09.036.
- [109] C. ZHU, R. H. BYRD, P. LU et J. NOCEDAL, « Algorithm 778 : L-BFGS-B : Fortran Subroutines for Large-Scale Bound-Constrained Optimization », *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, t. 23, n° 4, p. 550-560, 1997.
-