

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie électrique et de génie informatique



Fabrication de cellules triple-jonction à multi-terminaux

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie électrique

Farah AYARI

Sherbrooke (Québec) Canada

Juin 2022

Résumé

Dans l'industrie du photovoltaïque à concentration, les cellules utilisées sont des cellules à jonctions multiples vu qu'elles permettent d'atteindre des efficacités élevées. Celles qui nous intéressent sont des cellules monolithiques triple-jonction à base d'InGaP/ InGaAs/Ge pouvant atteindre un rendement plus que 40 % sous concentration. Communément, on dépose deux contacts sur la face avant et en dessous de la face arrière qui constituent consécutivement le contact émetteur et le contact base, d'où l'architecture à deux terminaux. Dans cette architecture, les sous-cellules sont électriquement interconnectées en série. Si on veut améliorer les performances de la cellule triple-jonction, il est primordial d'avoir des informations électriques sur chaque sous-cellule, d'où la nécessité de les caractériser individuellement. Cependant, avec l'architecture à deux-terminaux, les caractérisations des sous-cellules ne sont pas évidentes. D'où l'idée de fabriquer des cellules triple-jonction à multi-terminaux telles que les sous-cellules sont électriquement indépendantes, ce qui permet d'avoir un accès direct à chacune d'elles et les caractériser sur une base individuelle. Dans le cadre de cette recherche, un procédé de gravure chimique sélective des différentes couches d'empilement à base d'InGaP/InGaAs/Ge a été développé en utilisant des solutions chimiques à base de $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ et HCl/H_3PO_4 . Ce procédé a visé à réaliser une architecture permettant, par la suite, le dépôt des contacts métalliques Pd/Ge/Ti/Pd/Al, Pt/Ti/Au, Cu/Pt/Ti/Au and Ni/Au sur chacune des sous-cellules en utilisant les techniques de fabrication souvent utilisées telles que la photolithographie et l'évaporation. Finalement, des caractérisations en obscurité des différentes sous-cellules indépendantes électriquement ont été effectuées afin de montrer la fiabilité du procédé de fabrication proposé.

Mots-clés : multi-terminaux, cellules solaires, CPV, gravure sélective, matériaux III-V, triple-jonction, monolithique.

Abstract

In the concentrated photovoltaic industry, cells often used are multi-junction cells as they can achieve high efficiencies. Cells of interest are monolithic triple-junction cells based on InGaP/InGaAs/Ge that can achieve efficiencies higher than 40% under concentration. Commonly, two contacts are deposited on the front side and underneath the back side which consecutively constitutes the emitter contact and the base contact, hence the two-terminal architecture. In this architecture, the sub-cells are electrically interconnected in series. To improve the performance of the triple-junction cell, it is essential to have electrical information about each sub-cell, hence the need to characterize them individually. However, with the two-terminal architecture, characterizations of sub-cells are not straightforward. Hence, the idea of fabricating multi-terminal triple-junction cells such that sub-cells are electrically independent, allowing direct access to each of them and characterizing them on an individual basis. In this research, a process for wet selective etching of the InGaP/InGaAs/Ge's stack layers was developed using chemical solutions based on $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$. This process aimed to achieve an architecture allowing the subsequent deposition of Pd/Ge/Ti/Pd/Al, Pt/Ti/Au, Cu/Pt/Ti/Au and Ni/Au metal contacts on each of the sub-cells using commonly used fabrication techniques such as photolithography and evaporation. Finally, dark characterisations of different electrically independent sub-cells were carried out to test the reliability of the proposed fabrication process.

Keywords: multi-terminal, solar cells, CPV, selective etching, III-V materials, triple-junction, monolithic.

Baba, Mama, Amira et Fakir
Sans vous, je n'arrivais pas à réussir
Je vous aime !

Remerciements

C'est avec un grand plaisir que je réserve cette page en signe de gratitude et de profonde reconnaissance à tous ceux qui m'ont apporté collaboration et soutien durant la réalisation de ce projet.

J'adresse mes sincères remerciements à mes superviseurs Maxime Darnon et Vincent Aimez qui m'ont accepté pour effectuer le projet de ma maîtrise au sein du laboratoire LN2 et qui m'ont offert l'occasion d'être un membre de leur équipe de recherche. Aussi, je les remercie pour leurs conseils précieux tout au long du projet. Je remercie également Abdelatif Jaouad et Maïté Volatier.

Je rends hommage à Gwenaëlle Hamon et Thomas Bidaud qui m'ont beaucoup aidé pour élaborer mon projet par leurs aides précieuses et remarques pertinentes.

J'exprime mes reconnaissances à tout le staff de 3IT pour leurs conseils aisés et leur bonne humeur.

Je ne saurais terminer sans exprimer mes sincères remerciements à tous mes collègues dans l'équipe de CPV-microfab

Merci à tous ..

Sommaire

Liste des Figures	xi
Liste des Tables.....	xii
Liste des abréviations	xiii
CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE 2 : ÉTAT DE L'ART.....	21
1. Cellule triple-jonction standard	21
1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule triple-jonction à 2-terminaux.....	21
1.2. Différentes couches d'une cellule triple jonction 3JSC standard.....	22
1.3 Mesures électriques d'une cellule triple-jonction standard.....	23
2. Revue des cellules solaires à multi-terminaux existantes.....	25
3. Techniques de fabrication envisagées.....	28
3.1.Gravure	29
3.1.1.Gravure humide.....	30
3.2.Métallisation.....	31
Avant-propos	34
CHAPITRE 3: MULTI-TERMINAL TRIPLE-JUNCTION SOLAR CELLS FOR SUB-CELLS CHARACTERIZATION	35
1. Introduction	36
2. Experimental.....	37
2.1. Process flow.....	37
2.2. Selective etching process development	39
2.3. Ohmic contact development	43
3. Electric results	46
4. Conclusion.....	49
Appendix	49
Acknowledgements.....	49
References	50
CHAPITRE 4 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES	54
Références	62

Liste des Figures

Figure 1: (a) Le spectre solaire AM1.5D et portions du spectre absorbé par les différentes sous-cellules d'une cellule solaire triple-jonction à base d'InGaP/InGaAs/Ge (b) l'architecture standard d'une cellule solaire triple-jonction [3].....	18
Figure 2: Structure basique d'une cellule solaire. Image tirée de [6]	21
Figure 3: Structure standard d'une cellule triple-jonction monolithique à accord de maille sur Ge. Image tirée de [6].....	22
Figure 4: Configuration d'une cellule triple-jonction à deux-terminaux. Image tirée de [6]	23
Figure 5: Schéma des courbes IV pour différentes configurations de limitation.: bleu = cellule supérieure, vert = cellule médiane, rouge = cellule inférieure. Les lignes pleines : les photo-courants induits de l'extérieur. Externes, les lignes pointillées : décalage dû au couplage luminescent. Couplage luminescent, les gros points indiquent le point de fonctionnement de chaque jonction et du tandem. Les lignes pointillées noires montrent la courbe IV d'équilibre pour le tandem. Tiré de [7]	24
Figure 6: Efficacité Quantique Externe (EQE) d'une cellule triple jonction à base d'InGaP/InGaAs/Ge. Image tirée de [11].....	25
Figure 7: Schéma d'une cellule avec multiple bandes interdites et à jonctions verticales [14]	26
Figure 8 : Schéma d'une cellule à trois-terminaux ayant une structure d'un transistor bipolaire à base d'InGaP/ GaAs [16]	26
Figure 9 : Cellule monolithique double jonction à 3-terminaux à base d'InGaAsP / InGaAs [17]	26
Figure 10: Cellule double-jonction à multi-terminaux à base d'InGaP2/GaAs [13]	27
Figure 11: Une cellule solaire utilisant des nanofils transparents métalliques [18].....	27
Figure 12 : Structure d'une cellule III-V sur Ge (a) standard (b) à 4-terminaux	28
Figure 13: Image MEB de la structure des couches obtenue après gravure méso, tirée du rapport de stage de Solène Morin	31
Figure 14: Architecture typique de la métallisation en face avant. Image tirée de [23]	31
Figure 16: Cross-section scanning-electron microscope image of the III-V structure.....	37
Figure 17: Main steps in the multi-terminal triple-junction solar cell fabrication process..	38
Figure 18: Optical image of a fabricated InGaP/InGaAs/Ge MTJSC.....	39
Figure 19: Cross-section electron-scanning microscope image of the epitaxial structure after etching GaAs-containing cap layer using the H₂SO₄:H₂O₂: H₂O (1:10:20) for 25s	40
Figure 20: GaAs-containing layer etched thickness measured by the Scanning Electron Microscope SEM VS etching time using H₂SO₄:H₂O₂: H₂O (1:10:20)	40
Figure 21: Cross-section electron-scanning microscope image of the epitaxial structure after 40 s of P-containing window layer and top cell etching using HCl:H₃PO₄(4:1).....	41
Figure 22: AlInP-containing layers thickness measured by Scanning Electron Microscope SEM VS etching time using HCl:H₃PO₄(4:1) with an ultrasonic bath.....	42
Figure 23 : I-V curve of (a)PtTiAu (b)PdGeTiPtAu/ heavily p-doped AlGaAs composition	44

Figure 24: I-V measurements of standard 2-terminal triple-junction solar cell and a fabricated multi-terminal solar cell	47
Figure 25: IV dark measurements of the triple-junction (a) Top cell (b)middle cell (c) bottom cell.....	48
Figure 26: I-V curve of the contact on the two tunnel junctions.....	49

Liste des Tables

Table 2 :Cross-section scanning-electron microscope image of the III-V structure	38
Table 3 : III-V/Ge selective wet etching process flow with process A is HCl: H₃PO₄ (4:1) and process B is H₂SO₄: H₂O₂:H₂O(1:10:20)	43
Table 4: Impact of temperature on specific contact resistivities of metallic compositions Pt/Ti/Au(75nm/50nm/175nm) AND Pd/Ge/Ti/Pt/Au(20nm/40nm/50nm/150nm)	45
Table 5 :Impact of temperature on specific contact resistivities of metallic compositions Pd/Ge/Ti/Pt/Au(20nm/40nm/50nm/50nm/50nm/150nm), Ti/Pt/Au (50nm/75nm/175nm AND Cu/Pt/Ti/Pt/Au (20nm/ 40nm/50nm/50nm/150nm)	46
Table 6 : Procédé de fabrication détaillé	56

Liste des abréviations

PV : Photovoltaïque

CPV : Photovoltaïque à Concentration

3IT : Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique

ZCE : Zone de Charge d'Espace

3JSC: 3-Junction Solar Cell

BSF: Back Surface Field

IV: Current-Voltage

EQE : External Quantum Efficiency

IQE : Internal Quantum Efficiency

MTMJSC: Multi-Terminal Multi-Junction Solar Cells

FF: Fill Factor

ICP: Inductively Coupled Plasma

RIE: Reactive Ion Etching

LCL: Lateral Conductive Layer

MLCL: Middle Lateral Conduction Layer

TLM: Transmission Line Method

CHAPITRE 1: INTRODUCTION

Dans le cadre de l'amélioration continue en matière de l'énergie et de développement, les technologies photovoltaïques (PV) constituent un sujet connaissant une majeure croissance grâce à l'amélioration considérable des moyens de fabrication. Vu que le Silicium est un matériau très abondant et peu coûteux, il est le plus utilisé dans le domaine du photovoltaïque PV pour la fabrication des cellules solaires. Ces dispositifs peuvent atteindre, par exemple dans le cas des cellules à base de Silicium polycristallin, des efficacités aux alentours de 20.9 % [1]. Une efficacité record de 26.6 % a été atteinte par une équipe de recherche du laboratoire de Kaneka corporation en 2017 [2] en utilisant le Silicium monocristallin.

Si des travaux de recherche consistent à améliorer les rendements des cellules solaires, d'autres visent l'optimisation du captage de l'énergie solaire et sa conversion. Ceci a abouti au développement des cellules multi-jonction constituées de jonctions multiples de semi-conducteurs conçues pour absorber des portions spécifiques du spectre solaire et augmenter l'efficacité. Les cellules qui nous intéressent dans ce projet sont des cellules triple-jonction composées de trois sous-cellules à base d'InGaP, InGaAs et Ge empilées et reliées en série par des jonctions tunnels telles que ses principales couches sont schématisées dans la Figure.1.b. L'intérêt d'utiliser ces cellules réside dans le fait qu'elles convertissent une partie plus importante du spectre solaire (voir Figure.1. a).

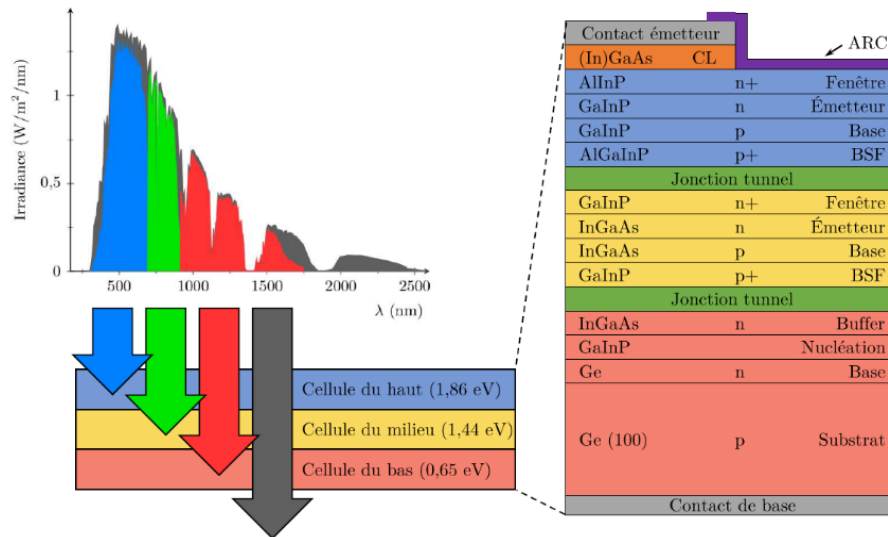


Figure 1: (a) Le spectre solaire AM1.5D et portions du spectre absorbé par les différentes sous-cellules d'une cellule solaire triple-jonction à base d'InGaP/InGaAs/Ge (b) l'architecture standard d'une cellule solaire triple-jonction [3]

Ces cellules peuvent dépasser des efficacités de 40% sous concentration [4]. Ce qui dépasse non seulement les efficacités expérimentales atteintes par des cellules mono-jonction mais aussi la limite théorique d'une valeur de 33.7% postulée par Shockley et Queisser en 1961 pour le cas des cellules à une jonction [5]

Dans une architecture cellule monolithique à deux-terminaux standard, les trois sous-cellules qui la constituent sont électriquement interconnectées en série par des jonctions tunnels qui servent à assurer une conduction électrique optimale entre deux sous-cellules consécutives. Dans le but d'optimiser les cellules triple-jonction et améliorer leurs performances, il est pertinent de caractériser les sous-cellules sur une base individuelle. Cependant, avec l'architecture à deux-terminaux, les caractérisations électriques (IV, EQE) ne sont pas évidentes. D'où, l'idée de fabriquer des cellules triple-jonction à multi-terminaux avec des sous-cellules électriquement indépendantes, ce qui permet d'avoir un accès direct à chacune des sous-cellules et les caractériser indépendamment.

L'objectif principal de ce projet de recherche est de développer un procédé de fabrication permettant de réaliser une cellule triple-jonction à 4-terminaux à partir d'un empilement de couches épitaxiales à accord de maille à base d'InGaP /InGaAs/Ge. Il s'agit donc de répondre à la question de recherche « comment fabriquer une cellule triple-jonction à 4-terminaux à partir d'un empilement monolithique de couches épitaxiales à accord de maille

à base d'InGaP/InGaAs/Ge telles que les trois sous-cellules sont électriquement indépendantes ? »

Cette réponse prendra la forme d'une cellule fonctionnelle fabriquée avec les équipements de salle blanche, accompagnée du détail du protocole utilisé pour la fabriquer. Ce résultat devra être facilement réalisable et reproductible pour assurer le fonctionnement du procédé dans un environnement industriel. Ainsi, ce projet permettra de répondre à un besoin de l'industrie du photovoltaïque à concentration.

Plus concrètement, le projet peut être séparé en deux objectifs intermédiaires subséquents. Il faut d'abord proposer un procédé de fabrication en se basant sur la théorie permettant la gravure sélective des couches épitaxiales et le dépôt des contacts métalliques. Par suite, il faudra développer expérimentalement ces étapes en travaillant sur les paramètres clés (sélectivité, temps de gravure, types de métallisation à déposer, largeur de métallisations, etc.). Finalement, il faudra démontrer la possibilité de mesurer les caractéristiques électriques de chaque sous-cellule indépendamment.

Toutes les différentes étapes de ce projet de recherche ont été réalisées à l'Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT) de l'Université de Sherbrooke.

Comme première étape, un procédé de fabrication préliminaire est à établir. Plusieurs techniques de fabrication pourront être utilisées dans ce projet. Parmi celles-ci : la photolithographie, la gravure chimique, l'évaporation pour réaliser les contacts ohmiques, etc.

Afin de développer ce procédé, des tests sur des échantillons de III-V/Ge ont été lancés. Ces phases de tests ont pris du temps puisqu'ils requièrent des observations destructives (clive pour observation) induisant par suite le lancement d'autres échantillons. Le développement de ces tests s'effectuait par itération : on les effectue avec des paramètres préliminaires, on étudie le résultat et on refait les tests avec des paramètres jugés adéquats. Lorsque le résultat est jugé acceptable, on peut se permettre de passer à l'étape suivante.

La fabrication de la cellule à multi-terminaux a été faite en suivant le procédé de fabrication retenu. Avant de lancer l'étape de fabrication, on a testé si on peut assurer un bon contact ohmique sur chacune des sous-cellules.

Dans ce mémoire, nous allons présenter dans le chapitre 2 l'état de l'art dans le but de prouver la convenance du projet et proposer les approches qui pourront être employées. Cela comprendra un bref aperçu de fonctionnement théorique d'une cellule solaire triple-jonction standard, ainsi que l'analyse des cellules à multi-terminaux existantes dans la littérature. Finalement, on comprendra les techniques de microfabrication et les approches qui vont être utilisées afin de fabriquer la cellule à multi-terminaux visée.

Le chapitre 3 comportera un article contenant tous les résultats et les discussions à la suite de cette étude effectuée. Cet article a été soumis dans IEEE Journal of Photovoltaics.

On conclura dans le chapitre 4 ce que nous avons appris au cours de la démonstration des cellules à multi-terminaux, tout en présentant les perspectives du projet.

CHAPITRE 2 : ÉTAT DE L'ART

1. Cellule triple-jonction standard

1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule triple-jonction à 2-terminaux

Les cellules solaires qui nous intéressent dans ce projet sont des cellules triple-jonction à accord de maille à base d'InGaP/InGaAs/Ge.

Commençons tout d'abord, par une courte présentation du fonctionnement d'une cellule solaire mono-jonction. Une cellule solaire est constituée, comme le montre par exemple la Figure 2, à base d'une jonction p-n. Le dopage de la partie supérieure, appelée émetteur, est de type N. Celui de la partie inférieure, appelée base, est de type P.

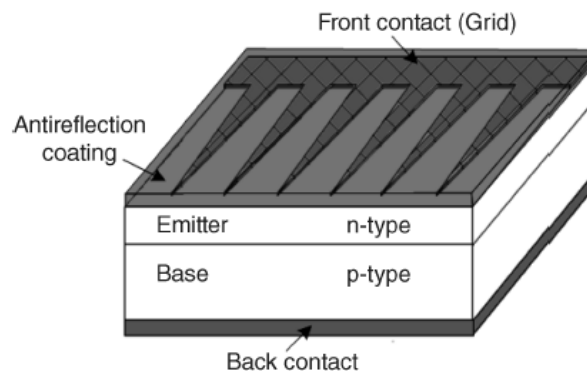


Figure 2: Structure basique d'une cellule solaire. Image tirée de [6]

Sous illumination, le matériau absorbe les photons ayant des énergies qui dépassent celle du gap de celui-ci. L'absorption de ces photons engendre la photogénération des porteurs de charges (e^- , trous). Plus concrètement, un photon est absorbé par un électron e^- en état de repos dans la bande de valence qui passe à la bande de conduction en laissant derrière lui un h^+ et devient par suite un e^- libre. Si leur génération s'effectue dans la Zone de Charge d'Espace ZCE, ils se séparent par le champ électrique existant dans cette zone. Si leur génération s'effectue dans les autres parties de la jonction, ils subissent une diffusion dans le matériau jusqu'à ce qu'ils atteignent la ZCE qui assure, ainsi, leur séparation. Néanmoins, si après l'une de ces deux mécanismes (diffusion et séparation par le champ électrique de la ZCE) le porteur de charge atteint une électrode avant de se rencontrer avec

un porteur de charge de signe opposé, l'électrode extrait ce porteur qui peut circuler par suite dans le circuit extérieur connecté en formant un courant électrique.

Néanmoins, les photons ayant des énergies inférieures à celle du gap ne sont pas absorbés et ceux qui ont des énergies supérieures ne génèrent pas des porteurs de charge plus efficaces non plus mais au contraire, elles engendrent l'échauffement de la cellule. Dans ce contexte, les cellules simple-jonction à base du Silicium peuvent être remplacées par des cellules multi-jonction composées de plusieurs jonctions ayant un gap décroissant ce qui permettra de minimiser l'échauffement de la cellule et réduire le nombre des photons non-absorbés. Donc, les cellules multi-jonction permettent d'avoir des hautes efficacités. Cependant, elles demandent des procédés de fabrication plus compliqués. Les cellules triple-jonction monolithiques à accord de maille sont les plus utilisées et elles sont composées de trois sous-cellules (*top cell*, *middle cell*, et *bottom cell*).

1.2. Différentes couches d'une cellule triple jonction 3JSC standard

La Figure 3 présente les matériaux utilisés pour la réalisation de la cellule triple-jonction standard ainsi que les différentes couches qui la composent.

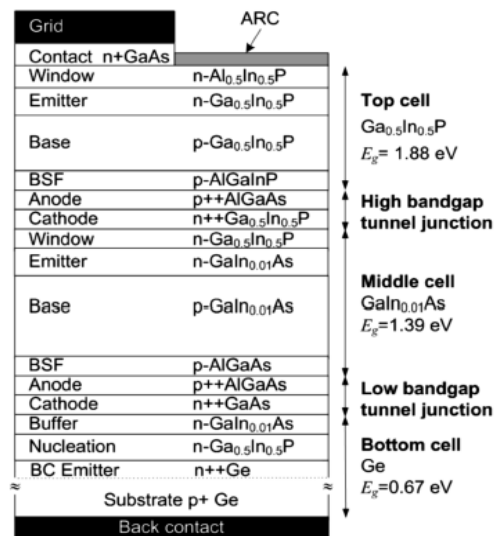


Figure 3: Structure standard d'une cellule triple-jonction monolithique à accord de maille sur Ge. Image tirée de [6]

Les couches autres que l'émetteur et la base servent à améliorer les performances de la cellule. La couche fenêtre « *Window* » vise à éloigner les trous de la surface supérieure, les BSF servent à éloigner les électrons e- de la surface inférieure, les jonctions tunnels

permettent d'assurer une très bonne conductivité électrique et éviter de reformer une jonction PN entre deux sous-cellules consécutives et la couche contact assure le transport des porteurs de charge vers les électrodes en formant un contact ohmique avec les contacts métalliques.

Dans une cellule triple-jonction monolithique, les sous-cellules interconnectées en série, sont conçues pour produire le même courant lorsque la cellule est exposée au spectre solaire de référence. Cependant, ce spectre solaire change en fonction des saisons, des localisations géographiques, des conditions météorologiques et d'autres facteurs. Par suite, une correspondance de courant entre les sous-cellules se produit rarement. En conclusion, avec une approche standard de deux terminaux, comme le montre la Figure 4, le courant généré par la cellule triple-jonction est limité par la sous-cellule qui produit le moins de courant.

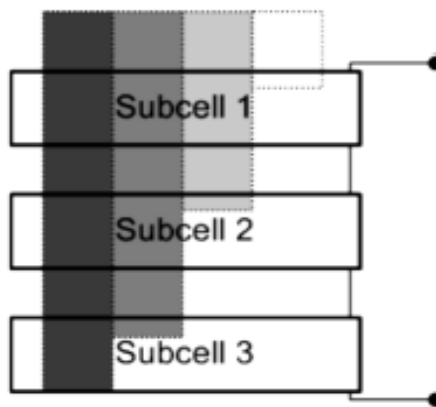


Figure 4: Configuration d'une cellule triple-jonction à deux-terminaux. Image tirée de [6]

1.3. Mesures électriques d'une cellule triple-jonction standard

Mesurée sous un éclairage calibré, nous pouvons déterminer sans ambiguïté les paramètres de fonctionnement des cellules solaires tels que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et le facteur de remplissage (FF). Cependant, les cellules solaires à bande interdite directe de haute qualité émettent une luminescence importante lorsqu'elles sont forcées de fonctionner en polarisation directe, en créant ainsi une source de photo-courant dans les jonctions à bande interdite inférieurs de cellule. Figure 5 montre une tension de polarisation qui s'ajoute au tandem qui déplace le point de fonctionnement de J_{sc} à $J(V_{bias})$. Donc, on peut conclure que l'extraction des paramètres électriques

individuels de chaque sous-cellule nécessite des modélisations complexes [7] [8] [9] [10]. À titre d'exemple, Steiner et al [7] proposent une technique qui utilise un ensemble de LEDs et d'une source de lumière blanche, une lampe au xénon pour déterminer les photocourants des sous-cellules sous un spectre de référence, en prenant en compte le courant de couplage luminescent. En effet cette technique permettait de quantifier les efficacités de couplage luminescent et compense tout chevauchement spectral entre les LED's et les autres jonctions.

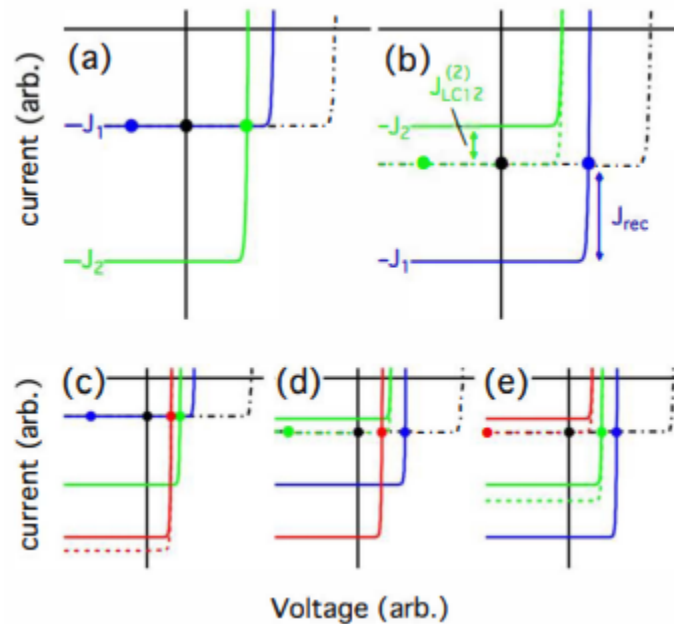


Figure 5: Schéma des courbes IV pour différentes configurations de limitation.: bleu = cellule supérieure, vert = cellule médiane, rouge = cellule inférieure. Les lignes pleines : les photocourants induits de l'extérieur. Externes, les lignes pointillées : décalage dû au couplage luminescent. Couplage luminescent, les gros points indiquent le point de fonctionnement de chaque jonction et du tandem. Les lignes pointillées noires montrent la courbe IV d'équilibre pour le tandem. Tiré de [7]

En outre, une autre mesure expérimentale importante d'une cellule solaire est l'efficacité quantique externe (EQE) qui caractérise l'efficacité de collecte d'une cellule solaire.

Les mesures de la réponse spectrale ou l'efficacité quantique externe EQE des sous-cellules sont traitées par plusieurs équipes de recherche qui proposent des solutions basées sur l'effet de limitation de courant. Pour les cellules multi-jonction, afin de mesurer la réponse spectrale d'une sous-cellule spécifique, on varie la distribution spectrale de la lumière de polarisation. En effet, l'idée s'agit de l'ajuster de telle sorte que la sous-cellule visée génère

le photo-courant le plus faible et est donc limiteur de courant. Néanmoins, il a été démontré dans plusieurs études comme celle effectuée par M. Meusel et al [11], qu'il y avait des artefacts de mesure observés lors des mesures EQE de la *Bottom cell* en Ge. La Figure 6 montre un faible signal de la sous-cellule en Ge en comparant avec celui de la *Top cell* et celui de la *bottom cell*. Aussi, on remarque bien qu'il y'a des interactions indésirables entre les sous-cellules.

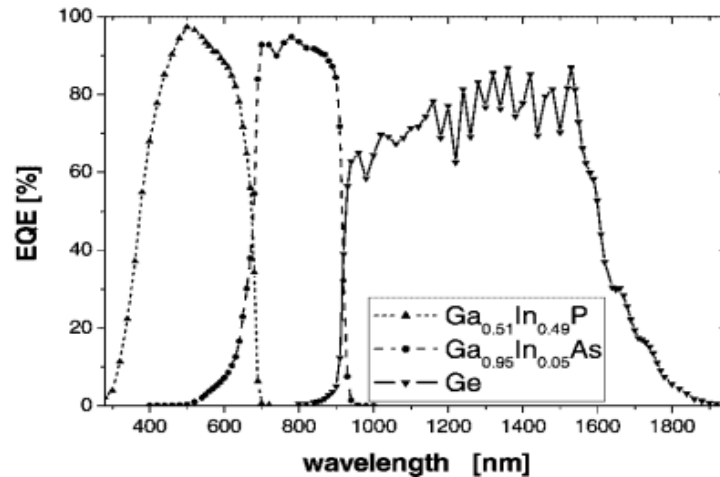


Figure 6: Efficacité Quantique Externe (EQE) d'une cellule triple jonction à base d'InGaP/InGaAs/Ge. Image tirée de [11]

En conclusion, la caractérisation électrique (IV, EQE) des sous-cellules indépendamment n'est pas évidente. Ce qui encourage à fabriquer des cellules à multi-terminaux telles que les sous-cellules sont électriquement indépendantes.

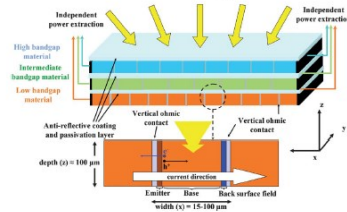
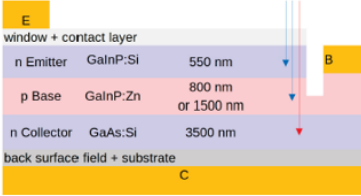
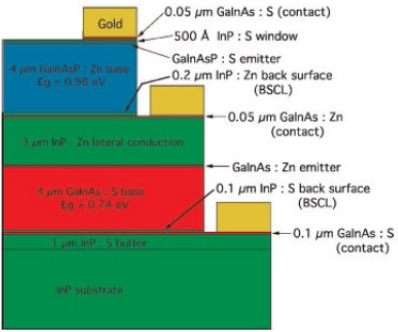
2. Revue des cellules solaires à multi-terminaux existantes

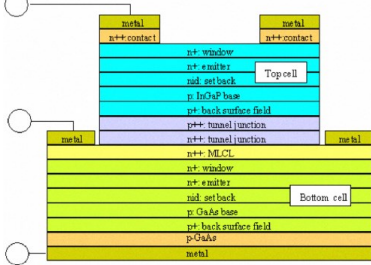
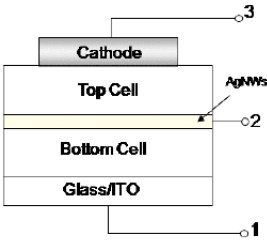
Explorons les travaux de recherche qui ont été déjà réalisés et qui nous serviront de base afin de justifier notre objectif visant la fabrication d'une cellule monolithique triple-jonction à multi-terminaux.

L'idée est connue car la multiplication des terminaux constitue un intérêt pour plusieurs types de cellules solaires.[12] [13] [14] [15] [16]

Le tableau 1 montre les différentes architectures des cellules solaires, assurant l'accès indépendant à chacune de leurs sous-cellules, proposées par plusieurs équipes de recherche.

Tableau 1: Différentes architectures de cellules solaires à multi-terminaux proposées par les autres équipes de recherche

Cellules solaires à multi terminaux	Caractéristiques	Différences par rapport à notre cellule à multi-terminaux
 <p>Figure 7: Schéma d'une cellule avec multiple bandes interdites et à jonctions verticales [14]</p>	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation des semi-conducteurs avec gap indirect (Si, Ge, GaP) en constituant des jonctions p-n verticales à plusieurs niveaux couplés optiquement par des anti-reflets et l'extraction de courant s'effectue à côté de chacune d'elles [15] 	<ul style="list-style-type: none"> Cette architecture crée des défis qui concernent les revêtements anti-reflets à faible absorption optique entre les sous-cellules.[15]
 <p>Figure 8 : Schéma d'une cellule à trois-terminaux ayant une structure d'un transistor bipolaire à base d'InGaP/ GaAs [16]</p>	<ul style="list-style-type: none"> Structure simple à double-jonction avec seulement 6 couches ayant une conception similaire à celle d'un transistor bipolaire. La couche la plus critique est la base qui permet d'extraire le courant latéralement sans l'introduction de la résistance série (R_s). [17] 	<ul style="list-style-type: none"> Des pertes résistives dans la couche constituant la base. [17]
 <p>Figure 9 : Cellule monolithique double jonction à 3-terminaux à base d'InGaAsP / InGaAs [17]</p>	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation des couches latérales de conduction : couches de confinement hautement dopées à base d'InP avant et arrière par rapport aux deux sous-cellules. La couche intermédiaire est constituée d'une couche latérale LCL hautement dopée P++ et d'une autre couche fine de contact à base d'InGaAs. [18] 	<ul style="list-style-type: none"> Intégration par croissance épitaxiale des couches additionnelles pour protéger la couche contact à base d'InGaAs [18]

 <p>Figure 10: Cellule double-jonction à multi-terminaux à base d'InGaP2/GaAs [13]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • La <i>Top cell</i> est à base d'homojonction d'InGaP2 et la <i>bottom cell</i> est composée d'hétérojonction de GaAs et une couche latérale de conduction à base d'InGaP2 • La couche latérale de conduction doit répondre à plusieurs critères : Son énergie de gap $E_g > E_g$ de la sous-cellule en dessous pour minimiser les pertes par absorption. Elle doit avoir une conductivité élevée pour minimiser les pertes par résistances en série. Elle doit être à base d'un matériau cristallin de haute qualité [14] 	<ul style="list-style-type: none"> • Intégration d'une couche intermédiaire [14]
 <p>Figure 11: Une cellule solaire utilisant des nanofils transparents métalliques [18]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation des nanofils transparents en Ag utilisés comme des électrodes intermédiaires entre la <i>top cell</i> et la <i>bottom cell</i> [19] 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation des nanofils [19]

Dans le cas de notre projet, les jonctions tunnels vont être utilisées comme des couches de conduction latérales sur lesquels les contacts métalliques vont être déposés.

Pour conclure, l'étude des cellules solaires à multi-terminaux est un sujet en développement continu.

Il a été évoqué dans les parties précédentes que le but de notre projet est de réaliser une cellule triple-jonction à base d'InGaP / InGaAs/ Ge à multi-terminaux. L'idée de multiples terminaux n'est pas nouvelle mais elle n'a jamais été mise en pratique sur les cellules qui nous intéressent, au meilleur de nos connaissances.

3. Techniques de fabrication envisagées

Dans le cadre de notre projet, on utilise un empilement de couches épitaxiales à base d'InGaP/ InGaAs/ Ge, sans modifications de couches de base dans le but de fabriquer une cellule à multi-terminaux (voir Figure 12).

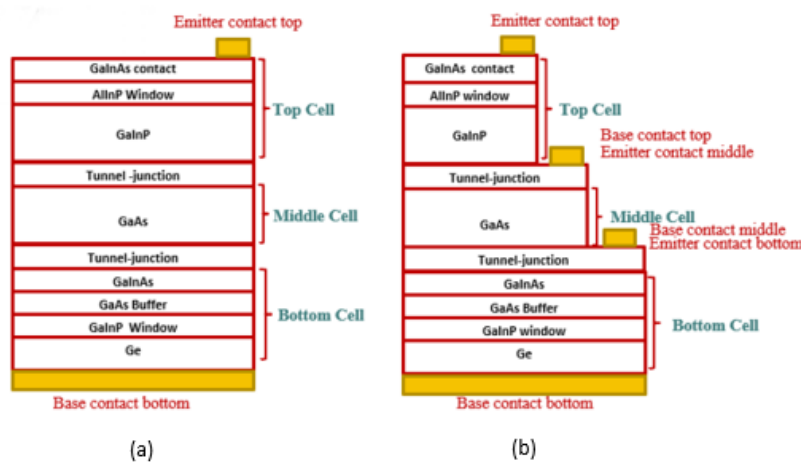


Figure 12 : Structure d'une cellule III-V sur Ge (a) standard (b) à 4-terminaux

Dans cette partie, nous allons passer en revue les différentes techniques possibles afin de réaliser les différentes étapes primordiales pour fabriquer notre cellule à multi-terminaux. Nous allons les évoquer dans l'ordre suivant lequel ils seront mis en pratique dans le procédé que nous envisageons.

La première étape sera la gravure des empilements de couches épitaxiales afin de réaliser une structure adéquate permettant le dépôt des contacts métalliques non seulement sur la *Top cell* et en dessous de la *Bottom cell* mais aussi sur les jonctions tunnels. Pour ce faire, nous aborderons d'abord les gravures humides adéquates. On poursuivra par une étude des différents matériaux possibles pour l'étape de dépôt des contacts métalliques en assurant un bon contact ohmique ainsi que la technique à suivre.

3.1. Gravure

Le principe de la technique de gravure consiste à transférer d'une façon permanente les motifs d'un masque de lithographie sur la couche superficielle d'une plaquette. Ses différents paramètres critiques sont comme suit :

- Le taux de gravure : profondeur gravée par unité de temps. Il est en fonction de la température T , l'énergie d'activation E_a , une constante de vitesse R_0 et la constante de Boltzman K comme le montre l'équation d'Arrhenius :

$$R = R_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (1)$$

- L'anisotropie : un paramètre régit par un facteur $A=1-R_L/R_v$ avec R_L : taux de gravure latérale et R_v : taux de gravure verticale.
 - ❖ Gravure anisotrope : la vitesse de gravure latérale est plus rapide que celle de la gravure horizontale. Anisotropie idéale est tel que $A=1$
 - ❖ Gravure isotrope : même taux de gravure dans toutes les directions. Isotropie idéale est tel que $A=0$
- La sélectivité, constituant un paramètre très important dans notre projet, est définit par le rapport entre le taux de gravure de la couche en cours de gravure et celui de la couche sous-jacente.

En effet, si le processus de gravure est limité par la réaction, le taux de gravure dépendra plus fortement de la température que dans un processus de gravure limité par la diffusion et l'agitation ne modifiera pas le taux de gravure. Si le processus de gravure est limité par la diffusion, des agitations adéquates aideront à générer une vitesse de gravure importante. Si les produits d'un processus de gravure sont des gaz, des bulles se forment dans la solution induisant la réduction de la vitesse de transport des agents de gravure. Dans ce cas, des agitations adéquates peuvent faciliter le transport des agents de gravure vers les surfaces.

3.1.1. Gravure humide

En général, la gravure humide est basée sur le principe d'immersion dans une solution chimique qui réagit à son tour avec la zone immergée pour produire des sous-produits solubles. Elle est souvent isotrope.

Plusieurs études ont montré que les couches à base de GaAs peuvent être sélectivement gravées par rapport à InGaP par des solutions chimiques basées sur l'acide sulfurique H_2SO_4 , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le H_2 . Hiroshi Ito et Tadao Ishibashi [20] ont prouvé dans leur travail que la sélectivité change avec le ratio de mélange et qu'un mélange approprié de deux agents de gravure sélectifs différents d'InGaP par rapport à GaAs et de GaAs par rapport à InGaP agit comme réactif d'attaque non sélectif pour InGaP et GaAs. Aussi, ils ont révélé dans leur article que les solutions basées sur l'acide chloridrique HCl et l'eau grave sélectivement les couches à base d'InGaP par rapport à celles à base de GaAs.

D'autres travaux de recherche ont traité la gravure sélective des couches à base d'InGaP par rapport à celles à base de GaAs. Parmi ces travaux, celui réalisé par J. Skriniarova et al. [21] et leur équipe qui utilise des solutions chimiques basées sur l'acide chloridrique HCl, l'acide phosphorique H_3PO_4 , H_2O avec des diverses combinaisons et ratios tels que $(HCl : H_3PO_4)$ (1 :1), $(HCl : H_2O)$ (1 :1) et $(HCl : H_3PO_4 : H_2O)$ (1 :1 :1).

Un guide de référence sur la gravure des matériaux III-V proposé par A.R. Clawson [22] en 2000 confirme d'ailleurs la sélectivité de ces solutions chimiques. Certains membres de l'équipe CPV-microfab au sein du 3it ont étudié la sélectivité de ces chimies. En effet, le projet de Solène Moreau a permis de confirmer leur sélectivité tout en ayant une structure des couches épitaxiales (voir Figure 13), obtenue après les différentes gravures méso, qui a été considérée comme un résultat prometteur pour le lancement de ce projet.

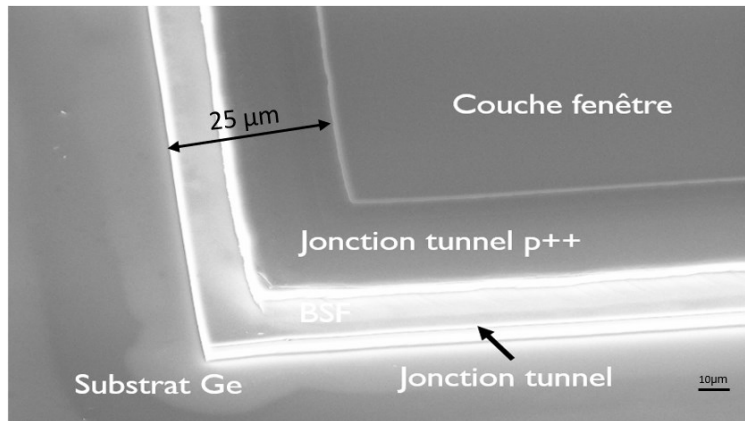


Figure 13: Image MEB de la structure des couches obtenue après gravure méso, tirée du rapport de stage de Solène Morin

En conclusion, nous avons choisi la gravure humide plutôt que la gravure par plasma pour sa meilleure sélectivité.

3.2. Métallisation

Les cellules standards ont généralement une métallisation en face avant (contact émetteur) et un contact en face arrière (contact base).

L'architecture communément utilisée est celle en peigne comme le montre la Figure 14. Dans ce design, les doigts (*fingers*) collectent les porteurs et les acheminent dans les *busbars* qui permettent les interconnexions entre les cellules.

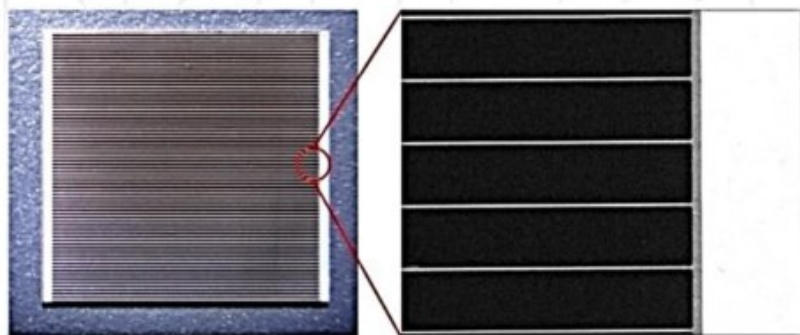


Figure 14: Architecture typique de la métallisation en face avant. Image tirée de [23]

La formation de ces métallisations s'effectue par les techniques standards de photolithographie, évaporation et *lift-off*. Cependant, la métallisation en face arrière ne

demande pas les étapes de photolithographie et *lift-off* puisque l'évaporation de métal se réalise sur toute la surface.

Le défi dans notre projet consiste de déposer la métallisation non seulement sur la *top cell* et en dessous de la *bottom cell* mais aussi sur les jonctions tunnels à base d'AlGaAs dopé p.

Les contacts ohmiques avec AlGaAs dopé n ont été largement étudiés et testés. Les contacts avec les AlGaAs de type p, le matériau de la jonction tunnel, cependant, sont plus difficiles en raison de la résistivité plus élevée du matériau de type p. Pour cela, nous avons visé à étudier les contacts ohmiques avec du p-AlGaAs fortement dopé. En se basant sur la littérature, nous avons révélé trois empilements métalliques candidats qui sont le PtTi, AuBe et le PdGeTiPt. Des métallisations en PtTi et AuBe ont été étudiées principalement par A. Katz et al [24]. En effet, le TiPt et le p-AlGaAs fortement dopé formaient un excellent contact ohmique avec des valeurs de résistance de contact de 0.016 et 0.025 Ω mm², pour des concentrations de dopage respectives 1×10^{20} et 1×10^{19} cm⁻³, après une température de recuit appliquée de valeur 450 °C. Cependant, la résistance de contact de l'AuBe et le p-AlGaAs fortement dopé était plus élevée en comparant avec le PtTi, atteignant une valeur de 0.025 Ω .mm² pour un dopage de 1×10^{20} cm⁻³ et de 0.05 Ω .mm² pour un dopage de 1×10^{19} cm⁻³, pour une température de recuit égale à 425 °C. Néanmoins, il a été démontré que des températures de recuit supérieures à 450 °C entraînaient une dégradation de l'interface métal-semi-conducteur, une diffusion des différents éléments de la couches épitaxiale, ainsi qu'une formation d'une structure de contact multicouche et une dégradation des performances électriques du contact. L'empilement métallique PdGeTiPt a été le candidat de plusieurs travaux de recherche [25] [26] [27] [28]. Il a été démontré que, par rapport aux contacts à base du TiPt et AuBe, les températures de recuit et les résistances de contact étaient plus élevées. En effet, il a été démontré que le contact entre PdGeTiPt et le p-AlGaAs fortement dopé avait une résistance spécifique de contact aussi faible que 1.7×10^{-7} Ω .cm² après un recuit de 600 °C. Pour des températures de recuit moins élevées aux alentours de 500 °C, des résistances spécifiques de contact aussi faibles que 0.79×10^{-5} Ω .cm² étaient atteintes. En effet, la résistance de contact minimale, obtenue par recuit à 600 °C, s'accompagnait d'une région interfaciale uniforme composée de deux composants qui sont le TiAs et le PdGaGe. Cela a été attribué à la création des sites vacants

d'As en réponse à sa diffusion à des températures très élevées et à l'occupation ultérieure de ces sites par le Ge qui a servi à rendre le contact plus p-type. Les résistances de contact, dans les 3 cas des températures de recuit comprises entre 530 °C et 550 °C, étaient environ un ordre de grandeur plus élevé. Cela s'explique par la diffusion incomplète d'As à ces basses températures. De plus, le recuit à des températures supérieures à 600 °C a entraîné une élévation de la résistance spécifique de contact due à la dégradation de la couche de Ti permettant au Pt de se diffuser vers la région d'interface inférieure. Ce recuit améliore l'adhérence du métal sur le semi-conducteur.

Expérimentalement, les compositions métalliques seront testées en utilisant la mesure de longueur de transfert (TLM), qui est une technique utilisée pour qualifier la qualité électrique des contacts ohmiques.

Avant-propos

Le chapitre 3 présente un article qui s'intitule ' Multi-terminal triple-junction solar cells for sub-cells characterization'. Dans cet article, nous étudions les cellules solaires monolithiques à triple jonction avec une cellule supérieure en InGaP, une cellule intermédiaire en (In)GaAs et une cellule inférieure en Ge interconnectées par des jonctions tunnel. Nous montrons comment fabriquer des cellules solaires à triple jonction multi-terminaux (MT3JSC). Les dispositifs MT3JSC fabriqués sont constitués de trois sous-cellules électriquement indépendantes. Les connexions pertinentes sont déposées sur la face avant, les deux jonctions tunnel et la face arrière du substrat Ge. La gravure humide a été réalisée à l'aide de diverses solutions, notamment HCl/H₃PO₄ et H₂SO₄/H₂O₂/H₂O. Le MEB a été utilisé pour confirmer la sélectivité de la gravure (MEB). Des empilements métalliques de Pd/Ge/Ti/Pd/Al, Pt/Ti/Au, Ni/Au et Cu/Pt/Ti/Pt/Au ont été choisis pour être déposés sur les contacts de l'émetteur de la cellule supérieure (TC), de l'émetteur de la cellule intermédiaire (MC), de la base de la cellule inférieure (BC) et de l'émetteur de la cellule inférieure. La qualité des contacts ohmiques a été testée en utilisant la technique de mesure de ligne de transmission (TLM). Pour estimer la fiabilité de la technique de fabrication, les mesures I-V sous obscurité de chaque sous-cellule ont également été mesurées et ajustées en suivant le modèle d'une diode idéale afin d'estimer les propriétés électriques des sous-cellules.

CHAPITRE 3: MULTI-TERMINAL TRIPLE-JUNCTION SOLAR CELLS FOR SUB-CELLS CHARACTERIZATION

F. Ayari^{1,2}, S. Moreau^{1,2}, M. de Lafontaine^{1,2}, A. Turala^{1,2}, T. Bidaud^{1,2},
M. Volatier^{1,2}, V. Aimez^{1,2}, S. Fafard^{1,2}, A. Jaouad^{1,2}, M. Darnon^{1,2}, G.
Hamon^{1,2},

¹ *Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada*

² *Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada*

Abstract— Multi-terminal solar cells (MTSC) present a promising architecture to characterize independently sub-cells of multi-junction solar cells. Here, we study monolithic triple-junction solar cells with a InGaP top cell, (In)GaAs middle cell and a Ge bottom cell interconnected by tunnel junctions. We demonstrate a fabrication process for multi-terminal triple-junction solar cells (MT3JSC). Fabricated MT3JSC devices consist in three electrically independent sub-cells. The related contacts are deposited on the front side, the two tunnel-junctions, and in the back of the Ge substrate. Wet etching has been carried out using a range of various solutions, including HCl/H₃PO₄ and H₂SO₄/H₂O₂/H₂O. The etching selectivity was verified by scanning-electron microscopy (SEM). Metal stacks of Pd/Ge/Ti/Pd/Al, Pt/Ti/Au, Ni/Au, Cu/Pt/Ti/Pt/Au were chosen to be respectively deposited at the top cell (TC) emitter, middle cell (MC) emitter, bottom cell (BC) base, and bottom cell emitter contacts. Transmission Line Measurement (TLM) were performed to qualify the electrical quality of ohmic contacts. I-V measurements under illumination of two terminals and MTJSC have been compared to assess for the reliability of our fabrication process. Dark current of each sub-cells have also been measured and fitted with an ideal-diode model to determine the sub-cells electrical parameters.

Index Terms—Multi-terminal, monolithic triple-junction, ohmic-contact, selective etching, III-V/Ge.

1. Introduction

Epitaxially grown III-V monolithic multijunction devices under concentrated illumination reached efficiencies as high as 44.4% [29], 46% [29] and 47.1 % [4] respectively for three-, four- and six-junction multi-junction solar cells (MJSCs), and efficiencies greater than 60% for laser power converters [30]. These cells have two terminals (front and back contact) and are made of several sub-cells interconnected in series by tunnel junctions. To optimize solar cells performances, there is a need for individual characterization of each sub-cell constituting multi-junction solar cells [7][8] [9] [10].

Another important experimental measurement of a solar cell is the External Quantum Efficiency (EQE) which characterizes the collection efficiency of a solar cell [31]. During the evaluation of the spectral response of each individual sub-cells, measurement artefacts can be observed due to complex interactions between sub-cells during the measurement [11] [18].

A multi-terminals MJSC (MTMJSC) with electrically independent sub-cells can enable independent characterization of each sub-cells, while other sub-cells polarisation is controlled (e.g. short circuit or open circuit conditions). Therefore, it would enable independent determination of sub-cells electrical parameters and measurement of EQE without artefacts. In that context, III-V 3T tandem solar cells [17] [32] [33] fabricated by a single epitaxial procedure and using lateral conductive layers as middle contacts and mechanically stacked III-V 4T [19] [34] have been investigated. The latter approach requires a dedicated epitaxial structure. It cannot be directly applied to the monolithic triple-junction solar cells, and it makes the analysis more complicated.

In our study, we are focusing on triple-junction lattice matched InGaP/InGaAs/Ge solar cells. We selected a commercial triple-junction design and etch selectively different III-V epitaxial layers to get direct access to each sub-cell. Afterwards, we deposit contacts on each tunnel junction. Contrary to multi-terminals with specific epitaxial structures, the independently electrical accessible sub-cells are identical to those integrated within the

two-terminal triple-junction solar cells. Selective etching of III-V materials is required for precisely stopping on the tunnel-junctions. We chose wet chemical etching[35] [36] [37] over plasma etching[35], [38] for its better selectivity.

In this paper, we present a complete process flow to fabricate InGaP/InGaAs/Ge MTMJSC. Afterwards, we introduce the selective wet etching and the ohmic contact process development. Finally, independent characterization of subcells is presented to validate the approach.

2. Experimental

2.1. Process flow

We developed a microfabrication process using a commercial III-V/Ge triple junction (3J) heterostructure design. The 3J comprise an InGaP top, an (In)GaAs middle cell and a Ge bottom cell, which were used as the starting epiwafers [39]. Figure 16 shows the cross-section SEM image of the epitaxial structure and its different layers thicknesses. The epitaxial structure used in this study are designed with AlInP, InGaP, AlInGaP, (In)GaAs, and AlGaAs lattice-matched or pseudomorphic alloys. We can observe here that the contact layer is 400 nm-thick, the top cell is 860 nm-thick, the middle cell and buffer thicknesses are 3,700 nm and 930 nm-thick, respectively. Different designs with other layer thicknesses are expected to produce similar results, but the design below is used to exemplify the concepts.

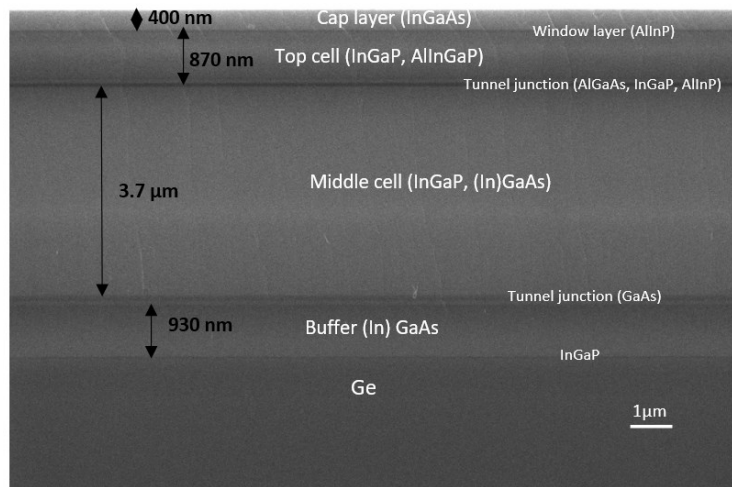


Figure 15: Cross-section scanning-electron microscope image of the III-V structure

The fabrication process presented in Figure 17 is based on two wet chemical etching processes. A first process (so-called process A) uses $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4(4:1)$ [22] to etch P-containing layers selectively to GaAs-containing layers. A second process (so-called process B) uses $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}(1:10:20)$ [22] to etch GaAs-containing layers selectively to P-containing layers. Starting from epi-wafers (Figure 17.A), we define a mesa in the top cell using photolithography and wet etching (Figure 17.B). A second photolithography step is used to define a mesa in the middle cell which is then followed by a wet etching (Figure 17.C). Then a mesa in the buffer and the bottom cell is etched using a third photolithography step and partial wet etching (Figure 17.D). This results in a 3-stage mesa with pedestals at each tunnel junction. Thereafter, we deposited ohmic contact by e-beam evaporation and lift-off on the top cell (Figure 17.E), the pedestal of the top tunnel junction (Figure 17.F) and the pedestal of the bottom tunnel junction (Figure 17.G). Finally, the back contact is deposited on the back side of the wafer (Figure 17.H), completing the process. Metallic compounds used in this study are shown in table 2.

Table 1 :Cross-section scanning-electron microscope image of the III-V structure

Contact	Top cell emitter	Middle cell emitter/Top cell base	Bottom cell emitter/Middle cell base	Bottom cell base
Metallic compound	Pd/Ge/Ti/Pd/Al (50nm/100nm/50nm/50nm/1 μm)	Pt/Ti/Au (75nm/50nm/175nm)	Cu/Pt/Ti/Pt/Au (20nm/40nm/50nm/50nm/150nm)	Ni/Au (50nm/150nm)

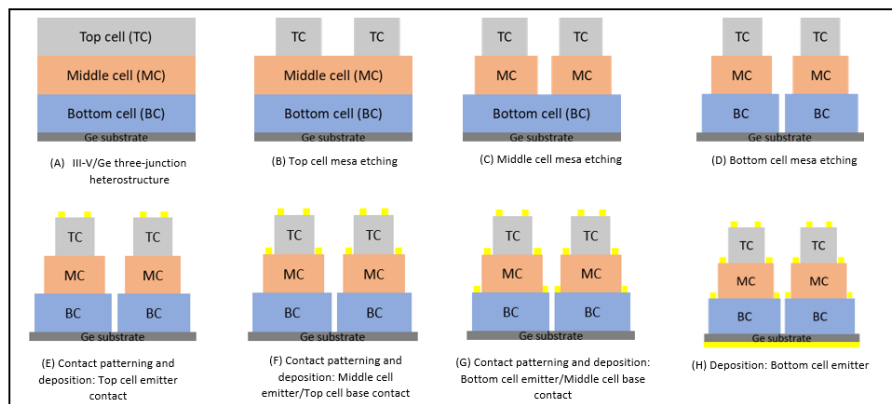


Figure 16: Main steps in the multi-terminal triple-junction solar cell fabrication process.

The photolithography masks are designed to obtain $3 \times 3 \text{ mm}^2$ solar cells with a pedestal width of about $140 \text{ }\mu\text{m}$ at each tunnel junction and $100 \text{ }\mu\text{m}$ -wide ohmic contacts on each tunnel junction (as shown in Figure 18).

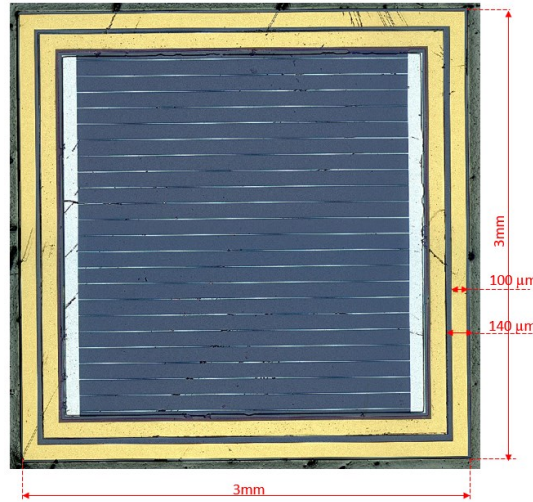


Figure 17: Optical image of a fabricated InGaP/InGaAs/Ge MTJSC

The challenges of this approach are to develop selective wet etching process to precisely stop on the tunnel junction, and to fabricate ohmic contact on the thin tunnel junctions with a low specific contact resistivity. We used $\rho_c < 10^{-4} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ as a quality criterion of the contact resistivity [40]. These challenges are addressed in the next two sections.

2.2. Selective etching process development

For wet etching process development, we performed first etch tests on blanket samples (without photolithography mask). The objective is to identify chemical solutions that etch the different layers of the triple-junction solar cell while selectively stopping on the layer below. We then immersed our samples in these solutions and noted changes in colour characteristic of the transition from one layer to another. Finally, we observed our samples in cross-section using the SEM to confirm the selectivity of our processes.

In Figure 19, we compare cross-sectional SEM images of a reference cell and a structure immersed during 25 s in a $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20)[22] solution to selectively etch GaAs-containing layers. We can see that after wet etching, the cap layer was etched, and the window layer remains on the surface.

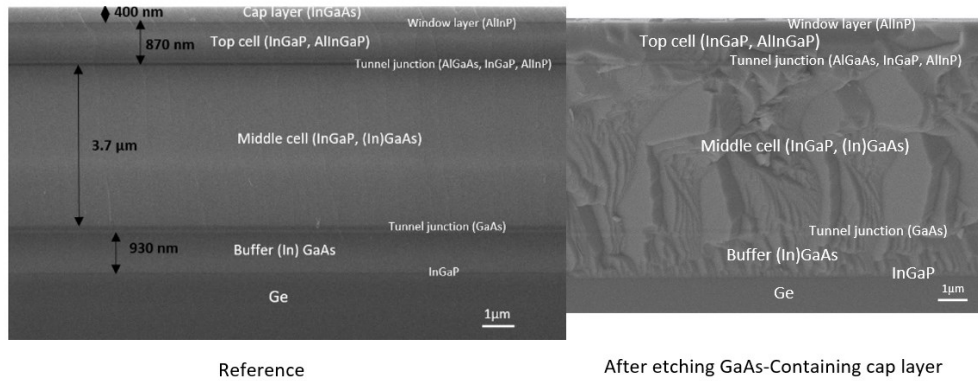


Figure 18: Cross-section electron-scanning microscope image of the epitaxial structure after etching GaAs-containing cap layer using the $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20) for 25s

To prove the selectivity between GaAs- and P-based layer wet etching in $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20), we performed the etching of GaAs-containing front-side layer for several etching times. Figure 20 displays the GaAs-containing layer's etched thickness as a function of etching time. We can notice that after 25s the layer is no longer etched, attesting for the selectivity of the etching solution.

Consequently, we can conclude that we succeeded in etching the targeted 400 nm, and the underneath P-containing window layer was the etch stop layer, with a colour change after 25s.

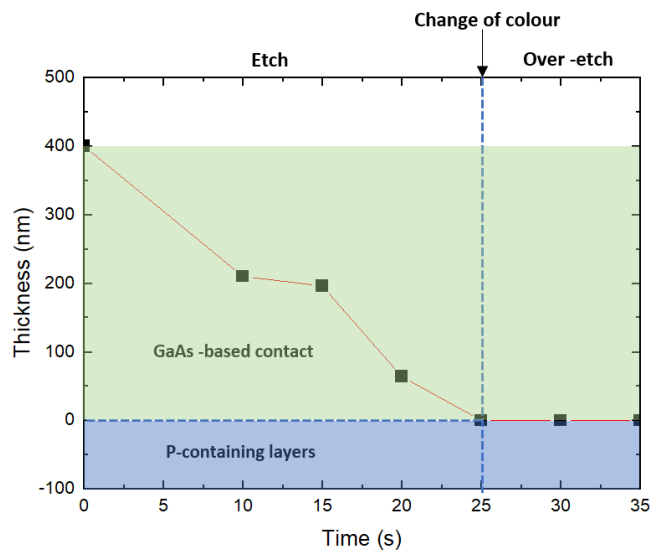


Figure 19: GaAs-containing layer etched thickness measured by the Scanning Electron Microscope SEM VS etching time using $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20)

Due to their similarity in terms of alloy chemistry (P-containing layers), the same chemical solution has been used to etch InGaP and AlInGaP layers. We used HCl:H₃PO₄ (1:1) which etches P-containing III-V materials[22]. When we etched the P-containing top cell, we noticed the appearance of bubbles during etching. This phenomenon has already been reported by Notten et al.[41] and attributed to phosphine resulting from chemical reaction between phosphorous (P) and chlorhydric acid (HCl). These bubbles created a local mask that prevents the etching of areas where they were formed, leading to circular marks on the sample after etching. To avoid the formation of bubbles, we increased the ratio of HCl by 4[17] and we performed etching in an ultrasonic bath. Marks of bubbles, over all the sample surface (1.3×1.3 cm²), are no longer observed after this process modification.

Figure 21 shows the cross-section SEM images of the epitaxial structure after 40 s P-containing top cell etching using HCl:H₃PO₄ (4:1) with an ultrasonic bath, compared to the reference cell. We can see that the whole targeted layer has been etched.

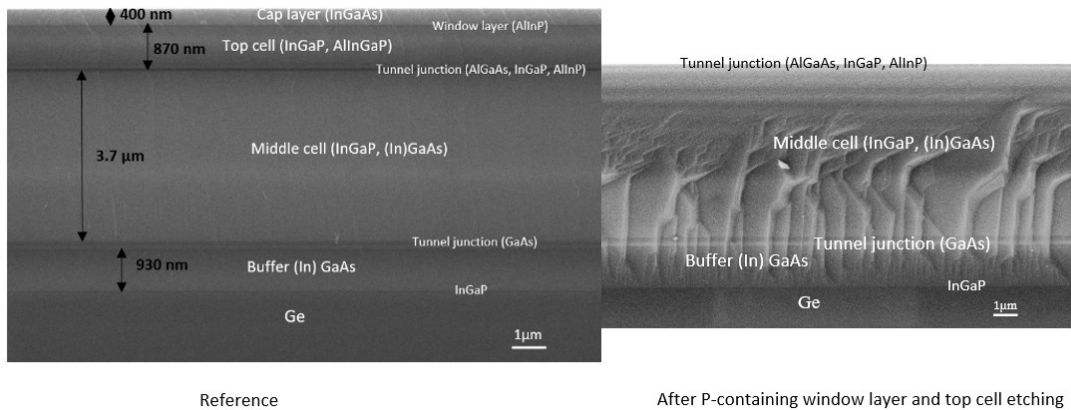


Figure 20: Cross-section electron-scanning microscope image of the epitaxial structure after 40 s of P-containing window layer and top cell etching using HCl:H₃PO₄(4:1)

To prove the selectivity of the chemistry HCl:H₃PO₄(4:1), we applied four different etching times (20s, 30s, 40s, 50s) to etch the AlInP-containing window layer (shown in the reference structure in Figure 20) and the P-containing top cell. Figure 22 illustrates the etched thickness of P-containing layers measured by SEM versus applied etching times. We can see that (1) ~850 nm were etched in less than 20s, (2) between 20 and 35s, there was almost no etch, and (3) ~50 nm were etched in 5s between 35s and 40s and (4) no more etching is observed after 40s of process. Two changes of colors are observed after 20s and

after 40s. This non-linear behaviour indicates an intermediate layer that is slowly etched ~50 nm before the GaAs-base layer is reached. Nonetheless, we can conclude that we succeeded in etching the 870 nm and that the underneath GaAs-containing tunnel junction was the etch stop.

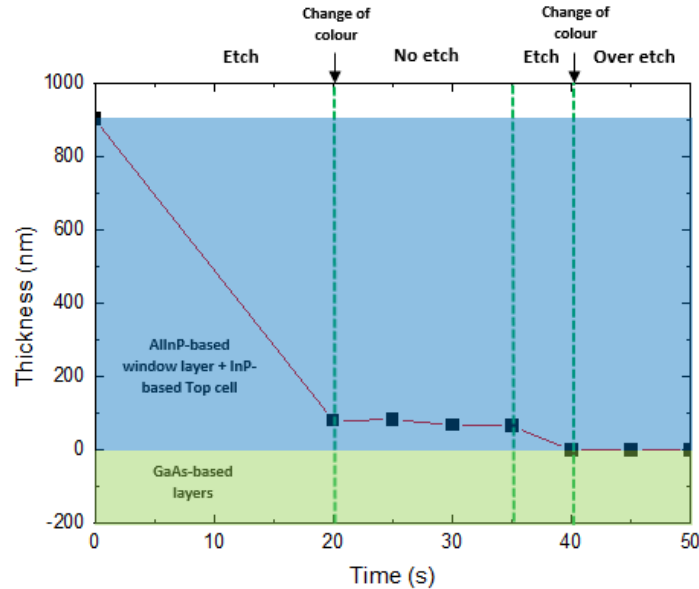


Figure 21: AllnP-containing layers thickness measured by Scanning Electron Microscope SEM VS etching time using HCl:H₃PO₄(4:1) with an ultrasonic bath

We were therefore able to etch P-containing layers selectively to GaAs-based ones using the chemistry HCl:H₃PO₄ (4:1) with an ultrasonic bath (process A) and GaAs-based layers selectively over P-containing layers using the chemical solution H₂SO₄:H₂O₂:H₂O (1:10:20) (process B). As shown in table 3, the TC mesa etching process (Figure 17.B) will therefore be 40 s of process A. The MC mesa wet etching process (Figure 17.C) will be a 3 s of process B followed by 3s of process A, 4 min of process B and 7s of process A. The BC mesa process (Figure 17.D) will be 3 min of process B followed by 2 s of process A and will be completed by 40 min of 50°C H₂O₂ process for partial Ge wet etching.

Table 2 : III-V/Ge selective wet etching process flow with process A is HCl: H₃PO₄ (4:1) and process B is H₂SO₄: H₂O₂:H₂O(1:10:20)

	Material	Thickness (nm)		Chemistry	Etching time
contact layer	InGaAs	350-400		process B	25 s
Window layer	AlInP	30-40		process A	40 s
Top cell emitter	InGaP	800		process A	
Top cell base	InGaP				
Top cell BSF	AlInGaP				
Tunnel junction (p++)	AlGaAs	50		process B	3 s
Tunnel junction (n++)	InGaP	50-60		process A	3 s
Tunnel junction n-clad	InGaP				
InGaP-containing layer	InGaP				
Middle cell emitter	InGaAs	3700		Process B	4 min
Middle cell base	InGaAs				
BSF	InGaP	156		Process A	7 s
Tunnel junction (p++)	GaAs	70		process B	3 min
Tunnel junction (n++)	GaAs				
Buffer	InGaAs	2900			
Window layer	InGaP	20		process A	2 s

2.3. Ohmic contact development

To develop ohmic contacts, we fabricated TLM structures. It consists of rectangular contacts of $300 \times 120 \mu\text{m}^2$ spaced from 5 to $30 \mu\text{m}$.

For the top cell emitter contact, the metallic compound is deposited on the GaAs-based contact layer. For this purpose, we used the metallic compound based on Pd/Ge/Ti/Pd/Al,

which is known to provide a contact resistance below $10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ after annealing at a 300°C for 20s [42].

For the base contact on the Ge substrate, the standard metallization consists of an ohmic contact made of Ti or Ni (thickness between 10 and 50 nm) on which a thicker layer of Au, Ag, an alloy of these two or Al is deposited (between 100 nm and $1 \mu\text{m}$). In our study, we deposited Ni/Au (50 nm/ $1 \mu\text{m}$).

For the middle cell emitter/top cell base contact, the metallic compound would be placed on the thin heavily p-doped AlGaAs-based tunnel junction. We tested two candidate metal stacks which are Pt/Ti/Au[24] and Pd/Ge/Ti/Pt/Au[25]. For this purpose, we prepared our samples by selectively etching different InP/GaAs-based layers using the top mesa wet etching process. Metals evaporation was done with an Edwards electron gun evaporator. Figure 23 presents the IV characteristics measured between two adjacent TLM pads for both metal stacks, illustrating an ohmic contact. We evaluated a specific contact resistivity of $3.8 \times 10^{-4} \pm 9 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ for the Pt/Ti/Au-based metal composition and $1.2 \times 10^{-5} \pm 1.5 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ for the Pd/Ge/Ti/Pt/Au-based one. Then, we split the samples into four pieces, which were annealed at $300^\circ\text{C}/30\text{s}$, $350^\circ\text{C}/30\text{s}$ and $400^\circ\text{C}/30\text{s}$ respectively using an RTA (Rapid Thermal Annealing) oven.

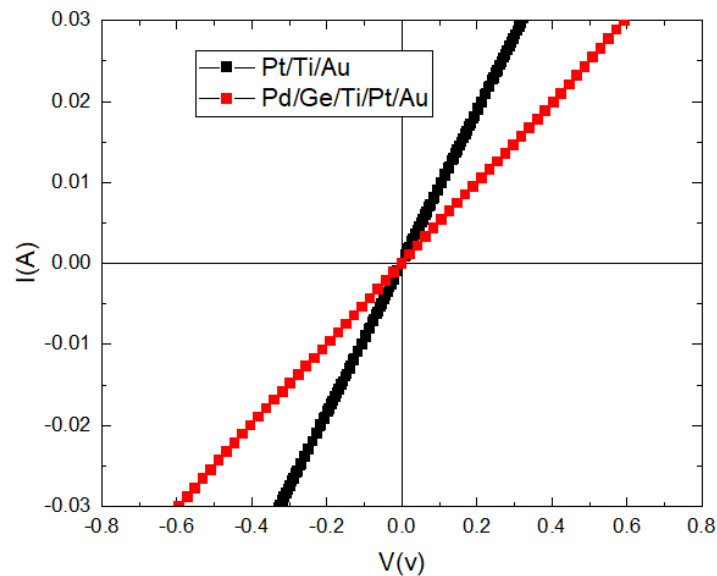


Figure 22 : I-V curve of (a)PtTiAu (b)PdGeTiPtAu/ heavily p-doped AlGaAs composition

After the annealing, we noticed a change in specific contact resistivity values of both metal stacks as a function of temperature as shown in Table 4, with a slight degradation of the Pd/Ge/Ti/Pt/Au contact resistance and a slight improvement of the Pt/Ti/Au below $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Therefore, except for Pt/Ti/Au without annealing, any ohmic contact investigated here verified the quality criterion of $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ we defined before. As we can see, Pd/Ge/Ti/Pt/Au has the lowest specific contact resistivity without annealing with a value of $1.2 \times 10^{-5} \pm 1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. However, in our process flow, we need to apply annealing to improve the quality of the top cell emitter contact based of Pd/Ge/Ti/Pt/Al [42]. In that case, Pt/Ti/Au has the lowest specific contact resistivity with a value of $1.8 \pm 0.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ after an annealing of about $350^\circ\text{C}/30\text{s}$. Note that the MC emitter/TC base contact could be deposited after annealing to avoid this effect. For first fabricated MT3JSC, we used Pt/Ti/Au without annealing.

Table 3: Impact of temperature on specific contact resistivities of metallic compositions Pt/Ti/Au(75nm/50nm/175nm) AND Pd/Ge/Ti/Pt/Au(20nm/40nm/50nm/150nm)

Metallic composition	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
	No annealing	T=300°C/30s	T=350°C/30s	T=400°C/30s
Pt/Ti/Au (75nm/50nm/175nm)	3.8×10^{-4}	6×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.5×10^{-5}
	$\pm 9 \times 10^{-5}$	$\pm 9.2 \times 10^{-6}$	$\pm 9.2 \times 10^{-6}$	$\pm 9.2 \times 10^{-6}$
Pd/Ge/Ti/Pt/Au (20nm/40nm/50nm/50nm/150nm)	1.2×10^{-5}	7.9×10^{-5}	2.5×10^{-4}	1.9×10^{-5}
	$\pm 1.5 \times 10^{-5}$	$\pm 1.5 \times 10^{-5}$	$\pm 5.4 \times 10^{-5}$	$\pm 1.5 \times 10^{-5}$

For the BC emitter/MC base, we tested three different metallic compositions which are Pd/Ge/Ti/Pt/Au [43], Ti/Pt/Au [44] and Cu/Pt/Ti/Pt/Au [45]. We applied the same methodology as for selecting the MC emitter contact.

Before applying any annealing, only the Cu/Pt/Ti/Pt/Au-based metallic composition showed an ohmic contact behavior with a specific contact resistance of about $1.9 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

The impact of annealing on these different metal compositions is shown in Table 5. An ohmic contact with $>10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ specific contact resistance is obtained for Pd/Ge/Ti/Pt/Au after annealing at $>300^\circ\text{C}$, making it not suitable for our application (target of $<10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$). The Ti/Pt/Au is also not suitable with ohmic contact obtained only with

350°C/30s annealing and specific contact resistance $>10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. The lowest specific contact resistance of $2.9 \times 10^{-5} \pm 5.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ is obtained for Cu/Pt/Ti/Pt/Au after an annealing at 350°C/30s. This ohmic contact was therefore chosen to be deposited as the bottom cell emitter / middle cell base contact.

Table 4 :Impact of temperature on specific contact resistivities of metallic compositions Pd/Ge/Ti/Pt/Au(20nm/40nm/50nm/50nm/50nm/150nm), Ti/Pt/Au (50nm/75nm/175nm AND Cu/Pt/Ti/Pt/Au (20nm/ 40nm/50nm/50nm/150nm)

Metallic composition	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ No annealing	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ T=300°C/30s	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ T=350°C/30s	$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ T=400°C/ 30s
Pd/Ge/Ti/Pt/Au (20nm/40nm/50nm/50nm/50nm/150nm)	Schottky	Schottky	1.9×10^{-4}	4×10^{-4}
			$\pm 4.3 \times 10^{-5}$	$\pm 4.3 \times 10^{-5}$
Ti/Pt/Au(50nm/75nm/175nm)	Schottky	Schottky	1.8×10^{-3}	Schottky
Cu/Pt/Ti/Pt/Au (20nm/ 40nm/50nm/50nm/150nm)	1.9×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.9×10^{-5}	8.9×10^{-5}
	$\pm 2.7 \times 10^{-6}$	$\pm 2.7 \times 10^{-6}$	$\pm 1.2 \times 10^{-5}$	$\pm 1.2 \times 10^{-5}$

3. Electric results

After fabricating MTMJSCs, we characterized the entire solar cell as well as its sub-cells, under one sun AM1.5D illumination and in dark conditions.

Figure 24 shows a comparison between IV characteristics of a standard 2-terminal MJSC and a MTMJSCs from the same epi-wafer (all metal contacts being at floating potential apart from TC front and BC base contact). We can notice that the two characteristics are comparable which proves that the applied microfabrication process had no drastic impact on the performance of the solar cell.

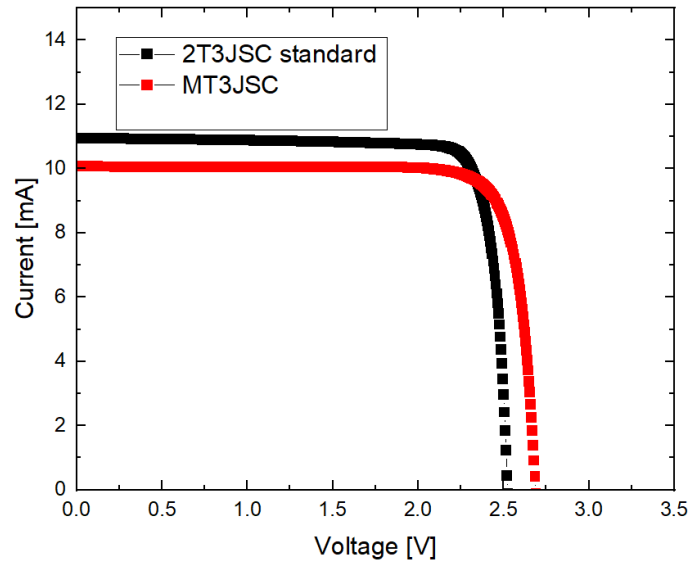


Figure 23: I-V measurements of standard 2-terminal triple-junction solar cell and a fabricated multi-terminal solar cell

The dark IV measurements have also been performed for each sub-cells on an individual basis and plotted in Figure 25.

Figure 25 demonstrates that each sub-cell exhibits the characteristics of PN junctions (black dots). The dark IV characteristics have been fitted with a 1-diode model (Equation 1) allowing us to determine physical quantities such as diode ideality factor n and saturation current J_{01} :

$$J(V) = J_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{nKT} \right) - 1 \right) + \frac{V - R_s I}{R_p} \quad (3)$$

Figure 25 shows a good agreement between data (black dots) and the model (red curves).

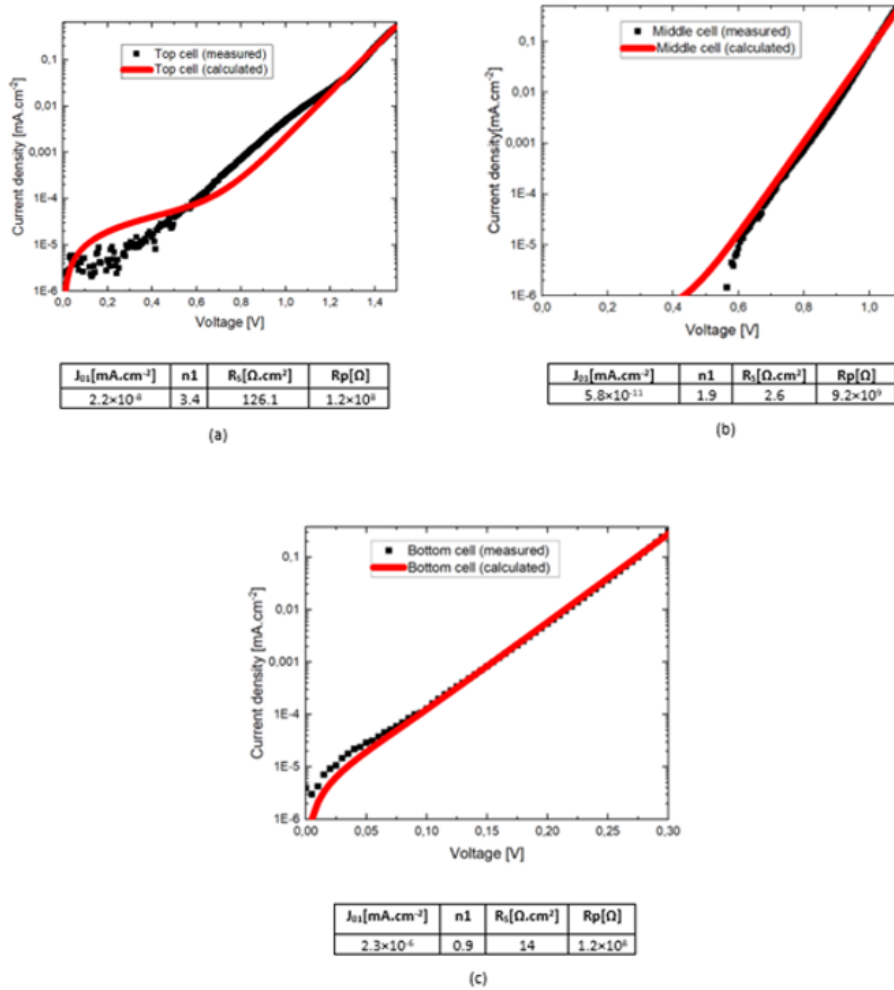


Figure 24: IV dark measurements of the triple-junction (a) Top cell (b)middle cell (c) bottom cell

No current limitation from series resistance is observed on the sub-cell's characteristics in our measurement range (up to 25 mA). We can notice a voltage shift on the MC IV curve. At first, it was assumed that contacts on tunnel junctions are not ohmic, but this hypothesis was rejected after addition TLM measurements were performed on the same sample (see Figure 26 in appendix).

This result suggests that this shift must be attributed to potential barrier induced by a tunnel junction. This shift being not observed on the top and bottom cell, either the tunnel junctions are shunted by the ohmic contact process or the contact is taken on the emitter of the top tunnel junction and the base of the bottom tunnel junction [46].

4. Conclusion

In this research study, we developed a process to fabricate multi-terminal triple-junction solar cells on a commercial triple-junction InGaP/InGaAs/Ge heterostructure design, to enable individual sub-cell characterization. We have set up a protocol to selectively etch different epitaxial layers composing the monolithic triple-junction solar cell. We employed wet chemical techniques using two different chemical solutions composed of $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HCl}$ (4:1) to etch Phosphorous-containing layers and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:10:20) to etch GaAs-based layers. We demonstrated ohmic contacts with $< 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ with Pd/Ge/Ti/Pd/Al, Pt/Ti/Au, Cu/Pt/Ti/Au and Ni/Au for top cell emitter, top cell base / middle cell emitter, middle cell base / bottom cell emitter and bottom cell base contacts, respectively. We succeeded to obtain a functional four terminal triple-junction solar cell with functional sub-cells and without having a drastic impact on the triple-junction solar cell performances.

Appendix

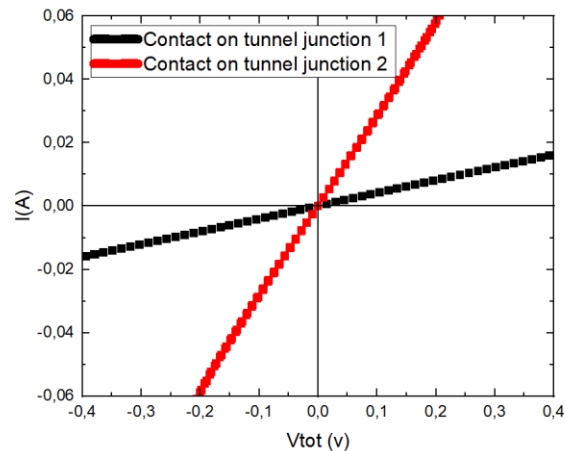


Figure 25: I-V curve of the contact on the two tunnel junctions

Acknowledgements

LN2 is a joint International Research Laboratory (IRL 3463) funded and co-operated in Canada by Université de Sherbrooke (UdeS) and in France by CNRS as well as ECL, INSA Lyon, and Université Grenoble Alpes (UGA). It is also supported by the Fonds de

Recherche du Québec Nature et Technologie (FRQNT). The support from STACE, NSERC and Prompt in the MARS-CPV project is also acknowledged.

References

- [1] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, et X. Hao, « Solar cell efficiency tables (Version 58) », *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 29, n° 7, p. 657-667, juill. 2021, doi: 10.1002/pip.3444.
- [2] K. Yoshikawa *et al.*, « Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% », *Nat Energy*, vol. 2, n° 5, p. 17032, mai 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [3] « St_Pierre_Philippe_MScA_2020.pdf ».
- [4] J. F. Geisz *et al.*, « Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration », *Nat Energy*, vol. 5, n° 4, p. 326-335, avr. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0598-5.
- [5] S. Rühle, « Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells », *Solar Energy*, vol. 130, p. 139-147, juin 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [6] C. Algora et I. Rey-Stolle, « Handbook of concentrator photovoltaic technology », 2016, p. 772.
- [7] J. F. Geisz, R. M. France, J. M. Olson, S. R. Kurtz, et D. J. Friedman, « Measuring IV curves and subcell photocurrents in the presence of luminescent coupling », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, n° 2, p. 11.
- [8] S. Fafard, C. E. Valdivia, et S. G. Wallace, « The “fill-factor bias measurement” for advanced triple-junction solar cell characterization and quality control », Toledo, Spain, 2012, p. 118-121. Consulté le: 6 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4753848>
- [9] A. Ben Or et J. Appelbaum, « Estimation of multi-junction solar cell parameters: Estimation of multi-junction solar cell parameters », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, p. n/a-n/a, févr. 2012, doi: 10.1002/pip.2158.
- [10] 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: Analysis of perimeter recombination », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 23, n° 7, p. 874-882, juill. 2015, doi: 10.1002/pip.2501.
- [11] 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: Spectral Response Measurements Of Monolithic Triple-Junction Cells », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, n° 8, p. 499-514, déc. 2003, doi: 10.1002/pip.514.
- [12] M. A. Steiner *et al.*, « A monolithic three-terminal GaInAsP/GaInAs tandem solar cell », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 17, n° 8, p. 587-593, déc. 2009, doi: 10.1002/pip.913.

- [13] M. H. Zehender *et al.*, « Demonstrating the GaInP/GaAs Three-Terminal Heterojunction Bipolar Transistor Solar Cell », in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Chicago, IL, USA, juin 2019, p. 0035-0040. doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8980563.
- [14] A. L. Gray *et al.*, « Multi-terminal dual junction InGaP₂/GaAs solar cells for hybrid system », in *2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego, CA, USA, mai 2008, p. 1-4. doi: 10.1109/PVSC.2008.4922575.
- [15] A. Braun, A. Vossier, E. A. Katz, N. J. Ekins-Daukes, et J. M. Gordon, « Multiple-bandgap vertical-junction architectures for ultra-efficient concentrator solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 8523, 2012, doi: 10.1039/c2ee22167e.
- [16] J.-Y. Lee *et al.*, « Transparent and tandem solar cells using solution-processed metal nanowire transparent electrodes », in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Philadelphia, PA, USA, juin 2009, p. 002200-002203. doi: 10.1109/PVSC.2009.5411386.
- [17] A. Duda, S. Ward, et M. Young, « Inverted Metamorphic Multijunction (IMM) Cell Processing Instructions », NREL/TP-5200-54049, 1036035, févr. 2012. doi: 10.2172/1036035.
- [18] 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, juin 2010, p. 000704-000707. doi: 10.1109/PVSC.2010.5616919.
- [19] K. T. VanSant *et al.*, « Toward Low-Cost 4-Terminal GaAs/Si Tandem Solar Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, n° 4, p. 2375-2380, avr. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00018.
- [20] H. Ito et T. Ishibashi, « Selective and Nonselective Chemical Etching of InGa (As) P / GaAs Heterostructures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 10, p. 3383-3386, oct. 1995, doi: 10.1149/1.2049991.
- [21] « SM325.pdf ».
- [22] A. R. Clawson, « Guide to references on III–V semiconductor chemical etching », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 31, n° 1-6, p. 1-438, janv. 2001, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00027-9.
- [23] G. Jiang, J. Bi, M. Song, J. Liu, W. Xiong, et M. Huang, « III-V Multi-Junction Solar Cells », in *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices*, S. Pyshkin, Éd. InTech, 2013. doi: 10.5772/50965.
- [24] A. Katz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, B. E. Weir, et W. Savin, « Ohmic contacts to heavily carbon-doped p -Al_xGa_{1-x}As », *Journal of Applied Physics*, vol. 69, n° 4, p. 2276-2279, févr. 1991, doi: 10.1063/1.348707.
- [25] W. Y. Han *et al.*, « PdGeTiPt Ohmic contacts to p^+ -Al_xGa_{1-x}As », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 2, p. 273-275, juill. 1995, doi: 10.1063/1.114780.
- [26] M. W. Cole, W. Y. Han, et K. A. Jones, « The Effects of Thermal Processing on Interfacial Microstructure for Thin Multilayered Metal Ohmic Contacts to p^+ -AlGaAs », *MRS Proc.*, vol. 382, p. 431, 1995, doi: 10.1557/PROC-382-431.
- [27] M. W. Cole, W. Y. Han, L. M. Casas, et K. A. Jones, « A materials study of PtTiGePd ohmic contacts to p^+ -AlGaAs as a function of annealing temperature », *Journal of Applied Physics*, vol. 77, n° 10, p. 5225-5230, mai 1995, doi: 10.1063/1.359272.

- [28] M. W. Cole, W. Y. Han, L. M. Casas, D. W. Eckart, T. Monahan, et K. A. Jones, « The mechanisms of formation of ohmic contacts to AlGaAs: A microstructural, elemental diffusion and electrical investigation: International effects on electron properties », *Scanning*, vol. 18, n° 5, p. 379-384, août 1996, doi: 10.1002/sca.1996.4950180509.
- [29] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 42): Solar cell efficiency tables », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 21, n° 5, p. 827-837, août 2013, doi: 10.1002/pip.2404.
- [30] S. Fafard et D. P. Masson, « Perspective on photovoltaic optical power converters », *Journal of Applied Physics*, vol. 130, n° 16, p. 160901, oct. 2021, doi: 10.1063/5.0070860.
- [31] K. Emery, « Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules », in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque et S. Hegedus, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. 797-840. doi: 10.1002/9780470974704.ch18.
- [32] T. Nagashima, K. Okumura, K. Murata, et Y. Kimura, « Three-terminal tandem solar cells with a back-contact type bottom cell », in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, Anchorage, AK, USA, 2000, p. 1193-1196. doi: 10.1109/PVSC.2000.916102.
- [33] M. Zehender *et al.*, « GaInP/GaAs three-terminal heterojunction bipolar transistor solar cell », In Review, preprint, déc. 2020. doi: 10.21203/rs.3.rs-113488/v1.
- [34] S. Essig *et al.*, « Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions », *Nat Energy*, vol. 2, n° 9, p. 17144, sept. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.144.
- [35] M. de Lafontaine *et al.*, « Multijunction Solar Cell Mesa Isolation: A Comparative Study », *Hal open science*, p. 7.
- [36] A. V. Malevskaya, N. D. Il'inskaya, et V. M. Andreev, « Developing Methods for Wet Chemical Etching of a Separation Mesa Structure during Creation of Multijunction Solar Cells », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 45, n° 12, p. 1230-1232, déc. 2019, doi: 10.1134/S1063785019120241.
- [37] 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*, vol. 2013, p. 1-7, 2013, doi: 10.1155/2013/583867.
- [38] M. de Lafontaine *et al.*, « Influence of plasma process on III-V/Ge multijunction solar cell via etching », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 195, p. 49-54, juin 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.01.048.
- [39] S. Fafard, « Solar Cell With Epitaxially Grown Quantum Dot Material », US 7,863,516 B2
- [40] M. Ochoa *et al.*, « Limiting factors on the semiconductor structure of III-V multijunction solar cells for ultra-high concentration (1000-5000 suns): Limiting factors of multijunction solar cells for ultra- 135 high concentration », p. 332-1345, octobre 2016.
- [41] P. H. L. Notten, « The Etching of InP in HCl Solutions: A Chemical Mechanism », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, n° 11, p. 2641-2644, nov. 1984, doi: 10.1149/1.2115375.

- [42] P. Huo et I. Rey-Stolle, « Al-based front contacts for HCPV solar cell », Ottawa, Canada, 2017, p. 040004. doi: 10.1063/1.5001426.
- [43] S. Yu, S. H. Kim, et T. I. Kim, « PtTiPtAu and PdTiPtAu ohmic contacts to p-InGaAs », *Compound Semiconductors*, p. 4.
- [44] H. A. Hoff *et al.*, « Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, n° 12, p. 1450-1456, déc. 1996, doi: 10.1016/S0925-9635(96)00566-3.
- [45] C.-H. Hsu, E. Y. Chang, H.-J. Chang, J.-S. Maa, et K. Pande, « The reliability study of III-V solar cell with copper based contacts », *Solid-State Electronics*, vol. 114, p. 174-177, déc. 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.09.017.
- [46] N. Moulin, M. Amara, F. Mandorlo, et M. Lemiti, « Tunnel junction $I(V)$ characteristics: Review and a new model for p-n homojunctions », *Journal of Applied Physics*, vol. 126, n° 3, p. 033105, juill. 2019, doi: 10.1063/1.5104314.

CHAPITRE 4 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

On a visé dans ce projet à fabriquer des cellules triple-jonction à multi-terminaux avec des sous-cellules indépendantes électriquement qui permettent d'avoir un accès direct à chacune d'elles et les caractériser sur une base individuelle. Pour ce faire, nous sommes partis avec des empilements de couches épitaxiales à base d'InGaP/InGaAs/Ge qu'on utilise souvent pour fabriquer les cellules triple-jonction à multi-terminaux standards. L'idée était de graver les différentes couches de cet empilement pour s'arrêter sélectivement sur les jonctions tunnels sur lesquelles on déposait les contacts électriques.

Les gravures ont été performées en utilisant $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ pour graver les couches à base d'InP sélectivement par rapport à celles à base de GaAs et $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour graver les couches à base de GaAs sélectivement par rapport à celles à base d'InP. La sélectivité des gravures a été vérifiée en utilisant le microscope électronique à balayage MEB. **Pd/Ge/Ti/Pd/Al**, **Pt/Ti/Au**, **Ni/Au**, **Cu/Pt/Ti/Pt/Au** ont été choisis respectivement en tant que les contacts *Top cell* émetteur, *middle cell* émetteur, *bottom cell* base et *bottom cell* émetteur. La qualité des contacts ohmiques de **Pt/Ti/Au** et **Cu/Pt/Ti/Pt/Au** a été testée en utilisant la méthode de longueur de transfert TLM. Ils ont démontré respectivement une résistance de contact de $3.8 \times 10^{-4} \pm 9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 2.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Nous avons effectué des mesures sous illumination de la cellule à multi-terminaux au complet et nous avons comparé sa caractéristique avec celle d'une cellule à deux-terminaux standard et nous avons trouvé que les deux caractéristiques sont comparables et par la suite, nous avons constaté que le procédé n'affecte pas drastiquement les performances de la cellule triple-jonction. Aussi, nous avons effectué les caractérisations en obscurité des sous-cellules et nous les ont analysées en se basant sur un modèle d'une diode avec effets résistifs. Nous avons constaté que les sous-cellules ont les caractéristiques d'une diode, ce qui prouve qu'elles sont bien fonctionnelles et qu'on a atteint l'objectif principal de ce projet qui est la fabrication des cellules triple-jonction à multi-terminaux indépendantes et fonctionnelles.

Comme perspectives, à court-termes, on cherche à caractériser les sous-cellules sous illumination pour extraire les différents paramètres des sous-cellules (J_{sc} , V_{oc} , FF, etc.).

En plus, pour les mesures IV avec le simulateur solaire, on utilise des isotypes qui sont des cellules triple-jonction ayant une seule jonction active électriquement dans le but de contrôler le spectre solaire. Donc, dans ce cas, les cellules à multi-terminaux peuvent jouer le même rôle que les isotypes.

À long-termes, on cherche à encapsuler les cellules à multi-terminaux pour faciliter leur caractérisation. Finalement, on vise à adapter le procédé de fabrication avec d'autres structures épitaxiales pour qu'il soit utilisé pour les autres types de cellules solaires.

Table 5 : Procédé de fabrication détaillé

N° étape	Nom	Paramètres	Description/ remarque
0	État de départ		On utilise un wafer (un empilement de couches à base d'InGaP, InGaAs épitaxiées sur un substrat en Ge)
1	Découpe		Obtenir des échantillons de $1.3 \times 1.3 \text{ cm}^2$ portant un film plastique collant
2	Nettoyage solvants	5 min Acétone 5min IPA (2-propanol) 5 min H ₂ O Séchage N ₂	On met les échantillons dans l'acétone afin de les séparer du film plastique collant
3	Descum	150 W / 5min	Retrait des restes après le nettoyage solvants
4	Retrait de la couche de nitrure (face arrière)	Gravure avec du HF jusqu'à disparition de la couleur et rajouter 20 s pour faire sortir les échantillons	Retirer la couche de nitrure déposée sur la face arrière des échantillons
5	Photolithographie 1		On veut graver la couche contact, la couche fenêtre et la top cell jusqu'à atteindre la jonction tunnel
5_1	Déshydratation	Utiliser la plaque chauffante, T = 115°C/ 10min	Le recuit s'effectue sur un wafer en Si propre afin d'éviter la contamination de la face arrière des échantillons par les traces sur la plaque chauffante

5_2	Étalement du primer et de la résine photosensible	MC primer : 4000rpm/1min Recuit : 110°C / 1min Résine photosensible positive : AZ4903 4000 rpm / 60 s, Recuit 115°C/50s	Les photo-résines utilisées devraient résister aux différents bains de gravure de la couche contact, couche fenêtre et top cell
5_3	Exposition	On utilise l'aligieuse OAI 806MBA et un masque désigné et préparé au préalable.	La durée dépend de la puissance de la lampe Pour le AZ4903 pour une dose de 590 mJ/cm ² et une puissance de la lampe de 10 mW /cm ² , on a une durée
5_4	Développement	AZ400k pendant 1min	
5_4	Descum	Pas plus que 50 W/ 1min	
5_5	Contrôle microscopique	Microscope optique	S'assurer du bon déroulement de la photolithographie
6	Gravure de la couche contact (Ga(In)As)	Bain de gravure: H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ :H ₂ O(1:10:20) Environ 25s	Graver jusqu'à que la couleur de la surface de l'échantillon devienne bleu foncé
7	Gravure de la couche fenêtre (AlInP)	Bain de gravure : HCl :H ₃ PO ₄ (4 :1)	Le changement de couleur se voit après le séchage de l'échantillon

8	Gravure de la Top cell (GaInP)	Bain de gravure : H ₃ PO ₄ : HCl (4 :1) Environ 40 s avec la couche fenêtre	
9	Contrôle microscopique	Microscope électronique à balayage	
10	Photolithographie 2		On veut graver la 1 ^{ère} jonction tunnel et la middle cell jusqu'à atteindre la 2 ^{ème} jonction tunnel
10_1	Déshydratation	Utiliser la plaque chauffante, T = 115°C/ 10min	
10_2	Étalement du primer et de la résine photosensible	MC primer : 4000rpm/1min Recuit : 110°C / 1min Résine photosensible positive : AZ4903 4000 rpm / 60 s, Recuit 115°C/50s	Les photo-résines utilisées devraient résister au bain de gravure de la 1 ^{ère} jonction tunnel et la middle cell

10_3	Exposition	On utilise l'aligieuse OAI 806 MBA et un masque désigné et préparé au préalable.	La durée dépend de la puissance de la lampe Pour le AZ4903, pour une dose de 590 mJ/cm ² et une puissance de la lampe de 10 mW /cm ² , on a une durée
10_4	Développement	AZ400K pendant 1 min	
10_5	Descum	Pas plus que 50W/ 1min	
10_6	Contrôle microscopique	Microscope optique	S'assurer du bon déroulement de la photolithographie
11	Gravure de la jonction tunnel (p++) à base d'AlGaAs	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O (1 :10 :20) pendant 3s	
12	Gravure de la jonction tunnel (n++), n-clad er une couche à base d'InGaP	HCl :H ₃ PO ₄ (4 :1) pendant 3s	
13	Gravure de la middle cell (émetteur et base) à base d'InGaAs	Bain de gravure: H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O (1 :10 :20) pendant 4 min	
14	Contrôle microscopique	Microscope électronique à balayage	
15	3X Photolithographie 3		Dépôt des contacts métalliques

15_1	Déshydratation	Utiliser la plaque chauffante, T = 115°C/ 10min	
15_2	Étalement et recuit de la résine Lor3B	Étaleuse Brewer MC primer : 4000rpm/1min et recuit : 110°C / 1min Résine : 3000rpm/ 30 s et recuit avec T =150°C/ 3min	
15_3	Étalement de la résine négative AZnLOF2020	4000 rpm / 60 s, recuit: 115°C/50s	
15_4	Exposition		
15_5	Développement	Immersion dans le MF319 pendant 1 min	
15_6	Contrôle microscopique		S'assurer du bon déroulement de la photolithographie
16	Dépôt du métal par évaporation		
16_1	Désoxydation de la surface	Buffered Oxyde ETCH (BOE) pendant 20s	On désoxyde la surface recevant le dépôt pour assurer le meilleur contact électrique et la meilleure adhésion possible

16_2	Dépôt de métaux par évaporation	Pd/Ge/Ti/Pd/Al (émetteur Top cell) Pt/Ti/Au (base Top Cell, émetteur middle cell) Cu/Pt/Ti/Pt (base middle cell, émetteur bottom cell) Ni/Au (base bottom cell)	
16_3	Soulèvement	Remove 1165, chauffer à 60°C pendant à peu près 6 heures	
16_4	Nettoyage solvants	5min Acétone 5min IPA 5min H ₂ O et séchage N ₂	
16_5	Descum	Plasmaline 150W/ 5min	
16_6	Contrôle microscopique	Observation microscopique du Lift-off	
17	Gravure de Ge	H ₂ O ₂ chauffé à 50 °C	
18	Mesure 1-soleil et EQE des cellules solaires		Le dispositif est fini et doit être caractérisé

Références

- [1] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, et X. Hao, « Solar cell efficiency tables (Version 58) », *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 29, n° 7, p. 657-667, juill. 2021, doi: 10.1002/pip.3444.
- [2] K. Yoshikawa *et al.*, « Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% », *Nat Energy*, vol. 2, n° 5, p. 17032, mai 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [3] « St_Pierre_Philippe_MScA_2020.pdf ».
- [4] J. F. Geisz *et al.*, « Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration », *Nat Energy*, vol. 5, n° 4, p. 326-335, avr. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0598-5.
- [5] S. Rühle, « Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells », *Solar Energy*, vol. 130, p. 139-147, juin 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [6] C. Algora et I. Rey-Stolle, « Handbook of concentrator photovoltaic technology », f2016, p. 772.
- [7] J. F. Geisz, R. M. France, J. M. Olson, S. R. Kurtz, et D. J. Friedman, « Measuring IV curves and subcell photocurrents in the presence of luminescent coupling », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, n° 2, p. 11.
- [8] S. Fafard, C. E. Valdivia, et S. G. Wallace, « The “fill-factor bias measurement” for advanced triple-junction solar cell characterization and quality control », Toledo, Spain, 2012, p. 118-121. Consulté le: 6 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4753848>
- [9] A. Ben Or et J. Appelbaum, « Estimation of multi-junction solar cell parameters: Estimation of multi-junction solar cell parameters », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, p. n/a-n/a, févr. 2012, doi: 10.1002/pip.2158.
- [10] 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: Analysis of perimeter recombination », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 23, n° 7, p. 874-882, juill. 2015, doi: 10.1002/pip.2501.
- [11] 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: Spectral Response Measurements Of Monolithic Triple-Junction Cells », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 11, n° 8, p. 499-514, déc. 2003, doi: 10.1002/pip.514.
- [12] M. A. Steiner *et al.*, « A monolithic three-terminal GaInAsP/GaInAs tandem solar cell », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 17, n° 8, p. 587-593, déc. 2009, doi: 10.1002/pip.913.
- [13] M. H. Zehender *et al.*, « Demonstrating the GaInP/GaAs Three-Terminal Heterojunction Bipolar Transistor Solar Cell », in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Chicago, IL, USA, juin 2019, p. 0035-0040. doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8980563.

- [14] A. L. Gray *et al.*, « Multi-terminal dual junction InGaP₂/GaAs solar cells for hybrid system », in *2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego, CA, USA, mai 2008, p. 1-4. doi: 10.1109/PVSC.2008.4922575.
- [15] A. Braun, A. Vossier, E. A. Katz, N. J. Ekins-Daukes, et J. M. Gordon, « Multiple-bandgap vertical-junction architectures for ultra-efficient concentrator solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 8523, 2012, doi: 10.1039/c2ee22167e.
- [16] J.-Y. Lee *et al.*, « Transparent and tandem solar cells using solution-processed metal nanowire transparent electrodes », in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Philadelphia, PA, USA, juin 2009, p. 002200-002203. doi: 10.1109/PVSC.2009.5411386.
- [17] A. Duda, S. Ward, et M. Young, « Inverted Metamorphic Multijunction (IMM) Cell Processing Instructions », NREL/TP-5200-54049, 1036035, févr. 2012. doi: 10.2172/1036035.
- [18] 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, juin 2010, p. 000704-000707. doi: 10.1109/PVSC.2010.5616919.
- [19] K. T. VanSant *et al.*, « Toward Low-Cost 4-Terminal GaAs//Si Tandem Solar Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, n° 4, p. 2375-2380, avr. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00018.
- [20] H. Ito et T. Ishibashi, « Selective and Nonselective Chemical Etching of InGa (As) P / GaAs Heterostructures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 10, p. 3383-3386, oct. 1995, doi: 10.1149/1.2049991.
- [21] « SM325.pdf ».
- [22] A. R. Clawson, « Guide to references on III–V semiconductor chemical etching », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 31, n° 1-6, p. 1-438, janv. 2001, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00027-9.
- [23] G. jiang, J. Bi, M. Song, J. Liu, W. Xiong, et M. Huang, « III-V Multi-Junction Solar Cells », in *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices*, S. Pyshkin, Éd. InTech, 2013. doi: 10.5772/50965.
- [24] A. Katz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, B. E. Weir, et W. Savin, « Ohmic contacts to heavily carbon-doped p -Al_xGa_{1-x}As », *Journal of Applied Physics*, vol. 69, n° 4, p. 2276-2279, févr. 1991, doi: 10.1063/1.348707.
- [25] W. Y. Han *et al.*, « PdGeTiPt Ohmic contacts to p^+ -Al_xGa_{1-x}As », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 2, p. 273-275, juill. 1995, doi: 10.1063/1.114780.
- [26] M. W. Cole, W. Y. Han, et K. A. Jones, « The Effects of Thermal Processing on Interfacial Microstructure for Thin Multilayered Metal Ohmic Contacts to p^+ -AlGaAs », *MRS Proc.*, vol. 382, p. 431, 1995, doi: 10.1557/PROC-382-431.
- [27] M. W. Cole, W. Y. Han, L. M. Casas, et K. A. Jones, « A materials study of PtTiGePd ohmic contacts to p^+ -AlGaAs as a function of annealing temperature », *Journal of Applied Physics*, vol. 77, n° 10, p. 5225-5230, mai 1995, doi: 10.1063/1.359272.
- [28] M. W. Cole, W. Y. Han, L. M. Casas, D. W. Eckart, T. Monahan, et K. A. Jones, « The mechanisms of formation of ohmic contacts to AlGaAs: A microstructural, elemental diffusion and electrical investigation: International effects on electron

- properties », *Scanning*, vol. 18, n° 5, p. 379-384, août 1996, doi: 10.1002/sca.1996.4950180509.
- [29] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 42): Solar cell efficiency tables », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 21, n° 5, p. 827-837, août 2013, doi: 10.1002/pip.2404.
- [30] S. Fafard et D. P. Masson, « Perspective on photovoltaic optical power converters », *Journal of Applied Physics*, vol. 130, n° 16, p. 160901, oct. 2021, doi: 10.1063/5.0070860.
- [31] K. Emery, « Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules », in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque et S. Hegedus, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. 797-840. doi: 10.1002/9780470974704.ch18.
- [32] T. Nagashima, K. Okumura, K. Murata, et Y. Kimura, « Three-terminal tandem solar cells with a back-contact type bottom cell », in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, Anchorage, AK, USA, 2000, p. 1193-1196. doi: 10.1109/PVSC.2000.916102.
- [33] M. Zehender *et al.*, « GaInP/GaAs three-terminal heterojunction bipolar transistor solar cell », In Review, preprint, déc. 2020. doi: 10.21203/rs.3.rs-113488/v1.
- [34] S. Essig *et al.*, « Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions », *Nat Energy*, vol. 2, n° 9, p. 17144, sept. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.144.
- [35] M. de Lafontaine *et al.*, « Multijunction Solar Cell Mesa Isolation: A Comparative Study », *Hal open science*, p. 7.
- [36] A. V. Malevskaya, N. D. Il'inskaya, et V. M. Andreev, « Developing Methods for Wet Chemical Etching of a Separation Mesa Structure during Creation of Multijunction Solar Cells », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 45, n° 12, p. 1230-1232, déc. 2019, doi: 10.1134/S1063785019120241.
- [37] 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*, vol. 2013, p. 1-7, 2013, doi: 10.1155/2013/583867.
- [38] M. de Lafontaine *et al.*, « Influence of plasma process on III-V/Ge multijunction solar cell via etching », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 195, p. 49-54, juin 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.01.048.
- [39] S. Fafard, « Solar Cell With Epitaxially Grown Quantum Dot Material », US 7,863,516 B2
- [40] M. Ochoa et al, « Limiting factors on the semiconductor structure of III-V multijunction solar cells for ultra-high concentration (1000-5000 suns): Limiting factors of multijunction solar cells for ultra- 135 high concentration », p. 332-1345, octobre 2016.
- [41] P. H. L. Notten, « The Etching of InP in HCl Solutions: A Chemical Mechanism », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, n° 11, p. 2641-2644, nov. 1984, doi: 10.1149/1.2115375.
- [42] P. Huo et I. Rey-Stolle, « Al-based front contacts for HCPV solar cell », Ottawa, Canada, 2017, p. 040004. doi: 10.1063/1.5001426.

- [43] S. Yu, S. H. Kim, et T. I. Kim, « PtTiPtAu and PdTiPtAu ohmic contacts to p-InGaAs », *Compound Semiconductors*, p. 4.
- [44] H. A. Hoff *et al.*, « Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, n° 12, p. 1450-1456, déc. 1996, doi: 10.1016/S0925-9635(96)00566-3.
- [45] C.-H. Hsu, E. Y. Chang, H.-J. Chang, J.-S. Maa, et K. Pande, « The reliability study of III–V solar cell with copper based contacts », *Solid-State Electronics*, vol. 114, p. 174-177, déc. 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.09.017.
- [46] N. Moulin, M. Amara, F. Mandorlo, et M. Lemiti, « Tunnel junction $I(V)$ characteristics: Review and a new model for p-n homojunctions », *Journal of Applied Physics*, vol. 126, n° 3, p. 033105, juill. 2019, doi: 10.1063/1.5104314.