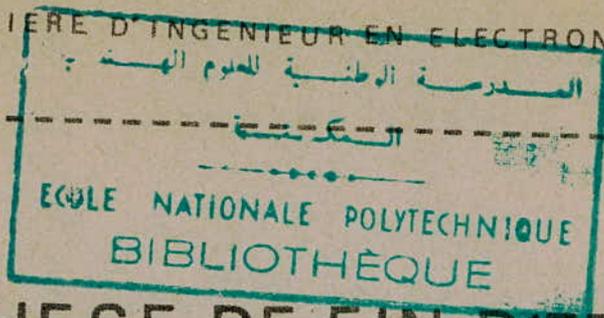


27/79

Ecole Nationale Polytechnique

FILIERE D'INGENIEUR EN ELECTRONIQUE



red

THESE DE FIN D'ETUDES

SUJET:

Etude théorique des hétéro-
jonctions et Realisation de
Cellules Solaires CdS-Cu₂S



PROPOSE PAR

MR ADANE

(Chef du Département Electricité)

ETUDIE PAR

MES A.ABABZI
&

M.MESLEM

Ecole Nationale Polytechnique

FILIERE D'INGENIEUR EN ELECTRONIQUE

THESE DE FIN D'ETUDES

SUJET:

Etude théorique des hétéro-
jonctions et Realisation de
Cellules Solaires CdS-Cu₂S

PROPOSE PAR

ME ADANE

(Chef du Département Electricité)

ETUDIE PAR

MES A. ABABZI

&

M. MESLEM

--- JANVIER 1979 ---

- A la mémoire de mon père
- A ma mère
- A mes frères et ma soeur
- A tous mes Amis

A.ABABZI

- A mes parents
- A tous les miens
- A tous mes Amis

M.MESLEM

Nous dédions aussi cet ouvrage à la mémoire de notre très
cher regretté:Le Président HOUARI BOUMEDIENE.

REMERCIEMENTS

Nous, ABABZI Abderrahmane et MESLEM Mustapha, avons l'honneur de remercier Monsieur ADANE (notre promoteur) et Monsieur HADDADI qui nous ont aidé et encadré dans ce travail de recherche et de réalisation.

Nos remerciements vont aussi à toute l'équipe de la division Cristaux et Couches Minces du C.S.T.N, composée par:

M^r BENMALEK

" DERDOURI

" BENMERKA

" JERIZIAN

M^{me} DRAGOMIR et M^{elle} TAYEBI

Ces derniers nous ont aidé par un apport d'idées, de suggestions et de documentation, lesquelles ont été très précieuses pour l'étude de notre sujet.

A. ABABZI

M. MESLEM

PLAN GENERAL

<u>CHAPITRE I</u>	<u>PAGES</u>
-Introduction et généralités	1
-Effet photovoltaïque	1-2
<u>CHAPITRE II</u>	
§-1-TECHNIQUE DU VIDE	3
1-Principe	
2-Les pompes à vide et leurs caractéristiques	
§-2-MESURES DES BASSES PRESSIONS	6
1-Jauge de PIRANI	
2-Jauge PHILIPS	
§-3-TECHNIQUE DES EVAPORATIONS	7
1-Principe de l'évaporation thermique	
2- Mesure de l'épaisseur des couches évaporées	
§	
<u>CHAPITRE III</u>	
§-1-JONCTIONS PN	12
1-Définition	
2-Jonction abrupte	
3-Jonction graduelle	
§-2-NOTION DE TRAVAIL DE SORTIE	18
1-Définition	
2-Effet SCHOTTKY	
3-Emission thermoélectronique	
§-3-POTENTIEL DU CRISTAL	21
§-4-ETATS DE SURFACE	21
1-Définition	
2-Exemple d'états donneurs	
3-Modification de la hauteur de la barrière par une couche interfaciale	
4-Influence des états de surface et de la couche interfaciale sur la capacité de jonction	

C H A P I T R E VI

§-1-INTRODUCTION	26
1-Aspect et définition	
2-Présentation des hétérojonctions abruptes anisotropes dans la conversion photovoltaïque	
3-Conclusion	
§-2-MODELES DE TRANSPORT DU COURANT DANS UNE HÉTÉROJONCTION.	28
1-Modèle de diffusion	
2-Modèle d'émission	
3-Modèle d'émission-recombinaison	
4-Modèle de l'effet Tunnel	
5-Modèle effet Tunnel-recombinaison	
§-3-PROPRIETES ELECTRIQUES DES HETEROJONCTIONS	40
1-Caractéristiques courant-tension	
2--Caractéristiques Capacité-tension	
§-4-CONCLUSION	45

C H A P I T R E V

§-1-ASPECT	46
§-2-COMPOSITION-SYSTEMES CRISTALLINS	46
§-3-PREPARATION	46
§-4-LIAISONS CHIMIQUES ET PROPRIETES ELECTRIQUES	47
§-5-CONCLUSION	47
§-6-LE SULFURE DE CADMIUM :CdS	47
1-Propriétés cristallographiques	
2-Propriétés électriques et optiques	
§-7-LE SULFURE DE CUIVRE : Cu ₂ S	49
1-Propriétés électriques et optiques du Cu ₂ S massif	

C H A P I T R E VI

-Introduction	
§-1-TRANSPORT DES PORTEURS MINORITAIRES DANS LE Cu ₂ S	53
1-Analyse de la génération	
2-Recombinaison	

§-2-ANALYSE MATHÉMATIQUE DE L'HÉTÉROJONCTION CdS-Cu ₂ S	57
1-Hétérojonction avec une barrière basse	
2-Hétérojonction avec une barrière haute	
3-Conclusion comparative des deux cas	

C H A P I T R E VII

§-1-INTRODUCTION	70
§-2-PREPARATION DU SUBSTRAT	70
1-Découpage des plaquettes	
2-Dégraissage	
3-Décapage	
4-Zingage	
§-3-DEPOT DE LA COUCHE CdS	72
1-Principe	
2-Mise en place des substrats et évaporation	
§-4-DEPOT DE LA COUCHE Cu ₂ S	73
§-5-DEPOT DE LA GRILLE D'OR	74

C H A P I T R E VIII

-Introduction	
§-1-CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION	75
1-Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique $I=f(V)$.	
2-Puissance maximale-Rendement	
§-2-RESULTATS EXPERIMENTAUX	83
1-Caractéristique I-V sous éclairage	
2-Caractéristique I-V à l'obscurité	
§-3-CALCUL DE LA PUISSANCE MAXIMALE, DU RENDEMENT ET EVALUATION DES RESISTANCES SERIE ET SHUNT	88
§-4-INTERPRETATIONS DES RESULTATS	88

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

BIBLIOGRAPHIE

90
93

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET GENERALITES

La prise de conscience, relativement récente par le monde moderne, des problèmes énergétiques a permis la recherche de nouvelles sources d'énergie, en veillant dans la mesure du possible à ce qu'elles soient moins polluantes que les énergies fossiles.

Dans la liste retenue, l'énergie solaire a été considérée comme pouvant apporter une contribution significative. Contrairement à l'énergie-stock dont les réserves sont épuisables et limitées, elle a l'avantage d'être renouvelable et permanente. Par ce fait on assiste aujourd'hui à un regain d'intérêt pour les cellules solaires, qui se distinguent par leur capacité unique d'engendrer de la puissance électrique à partir d'un fuel gratuit: le rayonnement solaire. Cet intérêt a été accru par les récents problèmes et crises énergétiques.

Ces cellules présentent des rendements de conversion qui s'échelonnent de 8% à 22%, selon leur structure (Homojonctions, Hétérostructures, MIS, Hétérojonctions) et leur matériau de base (Si, GaAs, Cu_2S , CdS etc...). Cependant, jusqu'à présent, les considérations économiques et techniques n'ont pas permis de faire un choix définitif sur la structure et le matériau qui permettent la fabrication de cellules solaires pour l'avenir. En effet, les recherches actuelles sur les cellules solaires sont dans le seul but de faire diminuer le coût du watt solaire. D'où la nécessité de la mise en oeuvre d'une technique très bon marché.

En outre, afin de réduire la surface au sol, qui ne saurait être gratuite, on exige de cette technique des rendements de conversion assez convenables pour des applications à grande échelle.

EFFET PHOTOVOLTAIQUE

Le phénomène physique, qui intervient dans la conversion de l'énergie solaire (sous forme de rayonnements) en énergie électrique par photopiles est l'effet photovoltaïque. Ce dernier, fût observé pour la première fois par BECQUEREL en 1839, qui utilisa en guise de cellule une paire d'électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou dans deux couches d'électrolyte capable de réagir l'une sur l'autre. Le principe de l'effet photovoltaïque est simple. Dans un cristal pur, un semi-conducteur en

général, soumis à l'influence d'une action extérieure telle qu'un rayonnement solaire, un électron peut être chassé de sa liaison covalente et produire une paire électron-trou, ceci à condition que l'énergie fournie à l'électron (énergie du photon incident) soit suffisante. L'électron et le trou ainsi créés, sont porteurs de charge; ils peuvent se mouvoir dans le cristal et participer à la conduction électrique. Un phénomène de recombinaison peut avoir lieu évidemment. L'adjonction d'impuretés dans le cristal ou un contact intime avec un autre cristal sur l'une de ses surfaces, altère sa structure et modifie ses propriétés de conductibilité électrique. De cette manière on crée deux régions différentes (jonction) qui permettent l'échange de particules. C'est justement ce principe qui a permis la réalisation des cellules solaires.

De nombreuses recherches théoriques et appliquées, ont montré qu'il était possible de fabriquer des cellules de ^{type} n sur p (n/p) lesquelles se sont avérées plus résistantes aux radiations et effets corpusculaires. C'est dans ce but, qu'on s'est proposé de réaliser des photopiles formées par contact (Hétérojonction) de deux semi-conducteurs composés présentant des propriétés physiques autres que celles de leurs constituants, et réagissant très bien à l'effet photovoltaïque. Les radiations provoquant cet effet, au niveau de ces semi-conducteurs appartiennent à une large plage du système solaire.

C H A P I T R E II : Etude de la technique du vide et des évaporations

1-TECHNIQUE DU VIDE

1-1-Principe: Beaucoup de phénomènes physiques ne peuvent être pratiquement observés que dans un vide plus ou moins poussé. Faire un vide consiste à réduire la pression initiale contenue dans une enceinte (généralement la pression atmosphérique). Il s'est avéré intéressant de voir les procédés ainsi que le matériel nécessaire pour faire et contrôler un vide. Cette technique sera utile pour la réalisation de nos photopiles solaires CdS-Cu₂S.

1-2-Les pompes à vide et leurs caractéristiques.

1-2-1-Caractéristiques

Les principales caractéristiques des pompes à vide sont:

- La pression maximale au dessous de laquelle la pompe peut fonctionner: Pression d'amorçage
- La pression limite (dûe aux fuites, aux espaces nuisibles, et à la pression de vapeur des liquides utilisés) pour laquelle la vitesse de pompage devient nulle.
- La vitesse de pompage: $S = \frac{dV}{dt}$ | P étant le volume d'air extrait pendant le temps dt à cette même pression.

La variation de la pression en fonction du temps est régie par la loi:

$$P = (P_0 - P_1)e^{-\frac{St}{V}} + P_1$$

P_0 : pression initiale
 P_1 : pression limite

La variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression est donnée par la figure II-1

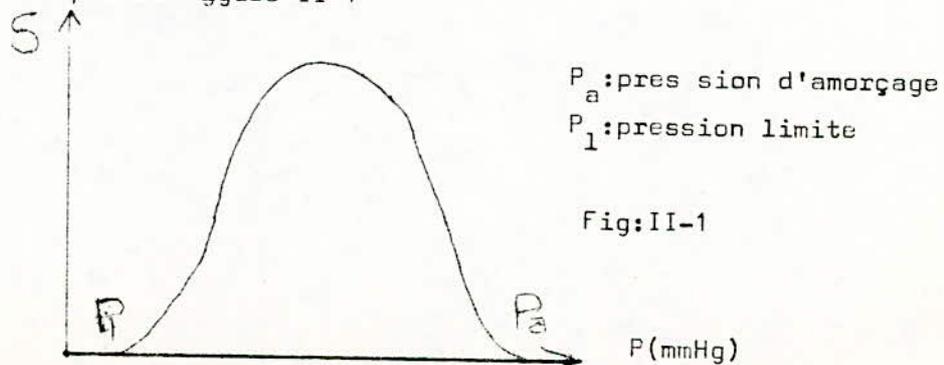


Fig:Variation de la vitesse de pompage

1-2-2-Les pompes à vide

1-2-2-1-Pompe à palettes : principe et fonctionnement.

Une telle pompe comprend une partie fixe ou stator et une partie mobile ou rotor fig:II-3.

Le stator A est un corps de pompe cylindrique et creux communiquant avec la tubulure d'aspiration B et avec l'orifice de refoulement C muni d'une soupape S. Le rotor D est un cylindre à axe horizontal, tangent en T au stator suivant une génératrice. P₁ et P₂ sont deux palettes qui courent sans frottements dans un plan méridien du rotor et qui sont appuyées constamment sur la paroi intérieure de A par deux ressorts.

Lorsque la partie mobile tourne dans le sens de la flèche, le volume de la partie I augmente tandis que celui de la partie J diminue.

La caractéristique de la pompe à palettes, vitesse de pompage en fonction de la pression est donnée à la fig:II-2.

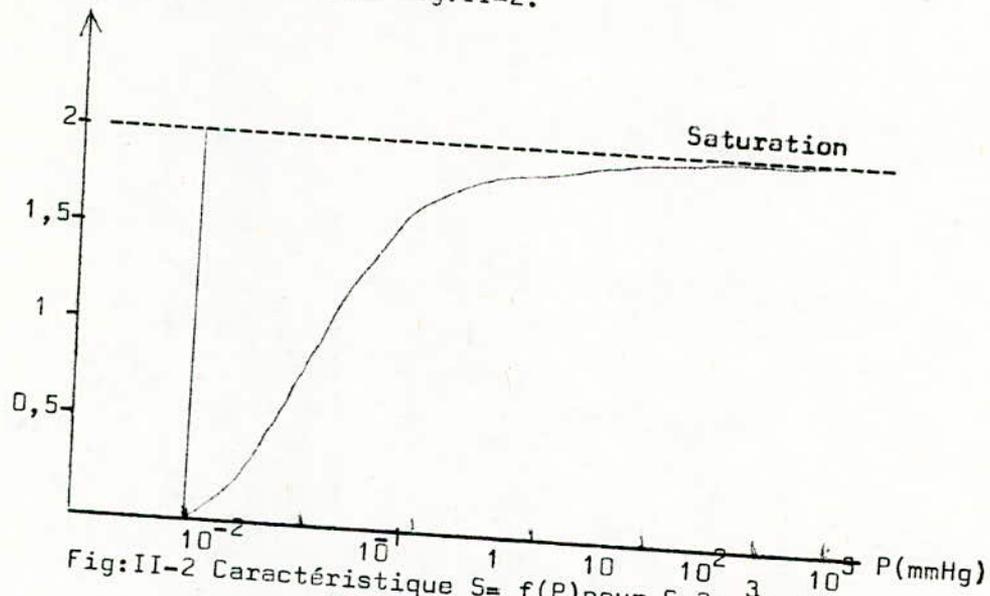


Fig:II-2 Caractéristique $S = f(P)$ pour $S = 2 \text{ m}^3/\text{h}$, il y a saturation

1-2-3-Pompe à diffusion d'huile

Les pompes à diffusion se composent d'un corps de pompe à l'intérieur duquel sont placés des cônes formant tuyère à leur partie supérieure. Le fluide moteur est situé à la partie inférieure de l'appareil formant chaudière fig:II-4 (Une résistance chauffante permet de vaporiser le fluide). Le refroidissement des parois de la pompe est assuré par un serpentin ou une chemise d'eau froide. La puissance de chauffage est de l'ordre de 350watts pour une pompe de 400l/s et 1200watts pour une de 2000l/s.

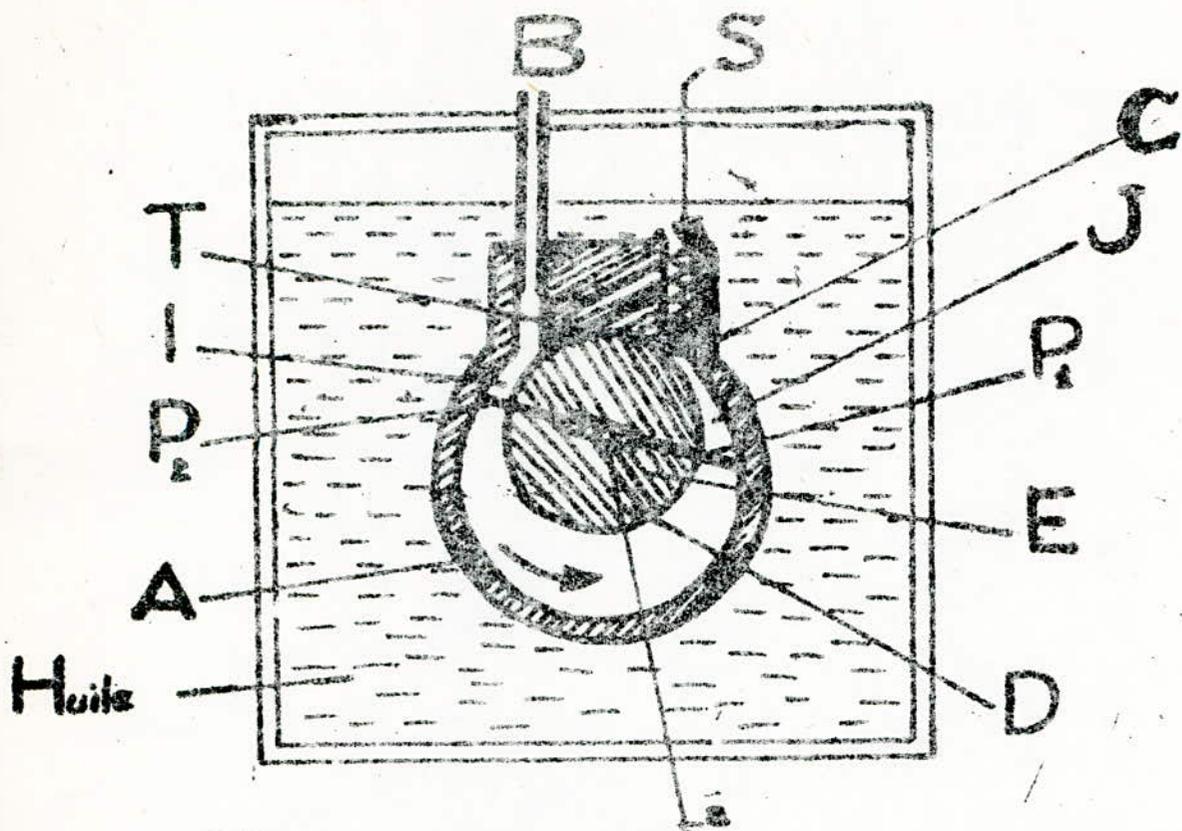


FIG II.3. Pompe à palettes.

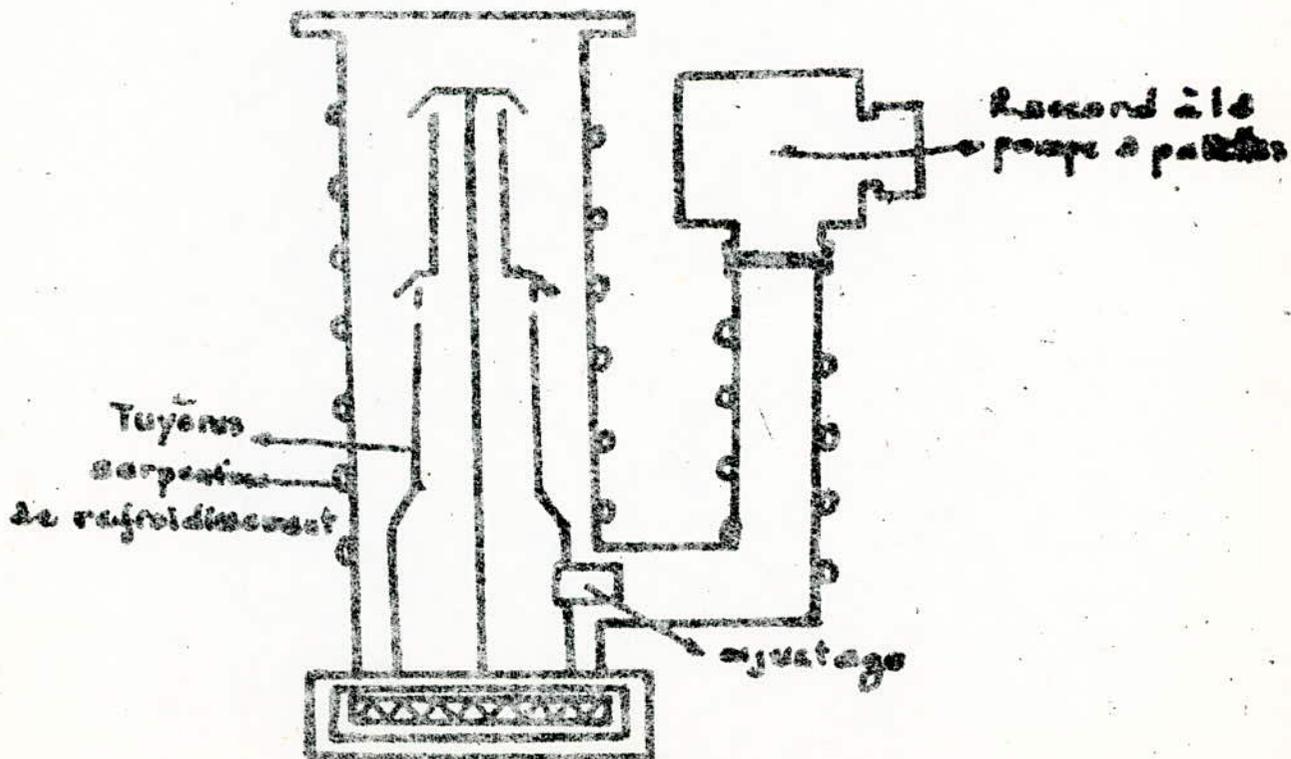


FIG II.4: Pompe à diffusion d'huile.

1-2-4-Tableau comparatif des courbes de vitesses des différentes pompes

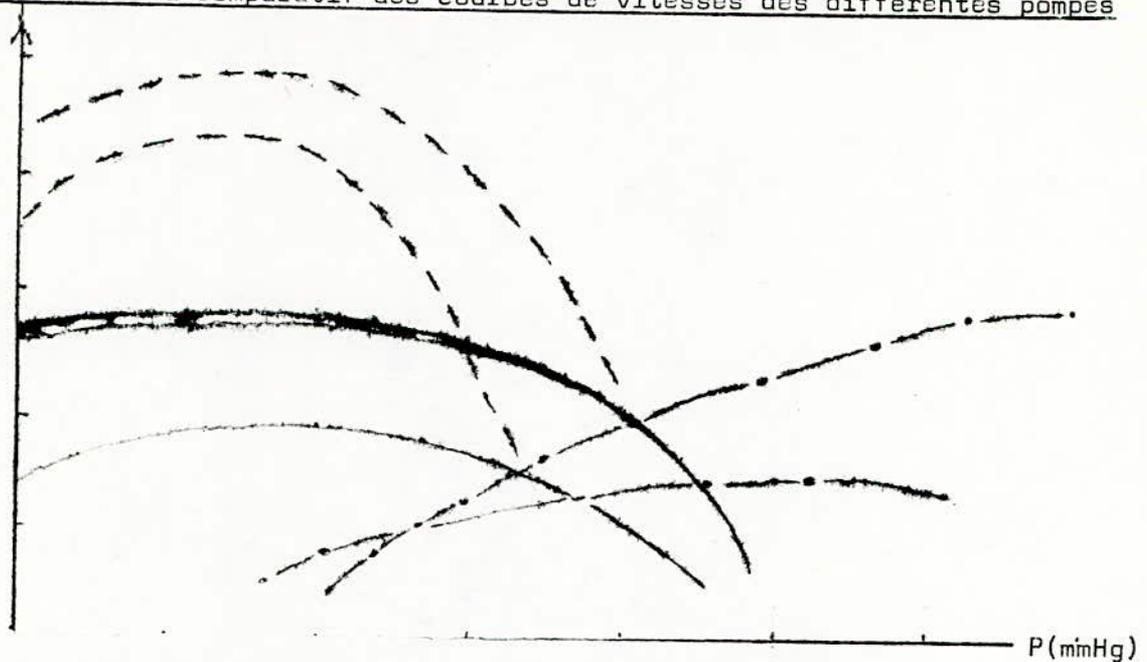


Fig-II-5-Courbes de vitesse des différentes pompes.

- : Pompe à huile
- .-.-.-: Pompe à palettes
- : Pompe à mercure

1-2-5-Conclusion

Cette étude a été faite très sommairement, il ne s'agit pas de connaître le principe de fonctionnement des pompes à vide, mais surtout les précautions à prendre lors des manipulations, le problème d'entretien ainsi que les différentes étapes : amorçage, chauffage etc... Il existe plusieurs types de pompes à vide dont on ne donnera que les noms :

- Pompe rotative à mercure de GAEDE
- Pompe ROOTS (appliquant la loi de MARIOTTE)
- Pompes moléculaires mécaniques (HOLWECK et SIEGBANH)
- Pompes utilisant les phénomènes d'ionisation
- Pompes à adsorption (pour l'ultra-vide).

2-MESURE DES BASSES PRESSIONS

Les mesures des basses pressions sont impératives pour suivre l'évolution du vide au sein d'une cloche. Ces mesures sont effectuées progressivement entre la pression atmosphérique et les pressions les plus basses que l'on puisse atteindre soit environ 10^{-5} Torr. Aussi de nombreux dispositifs

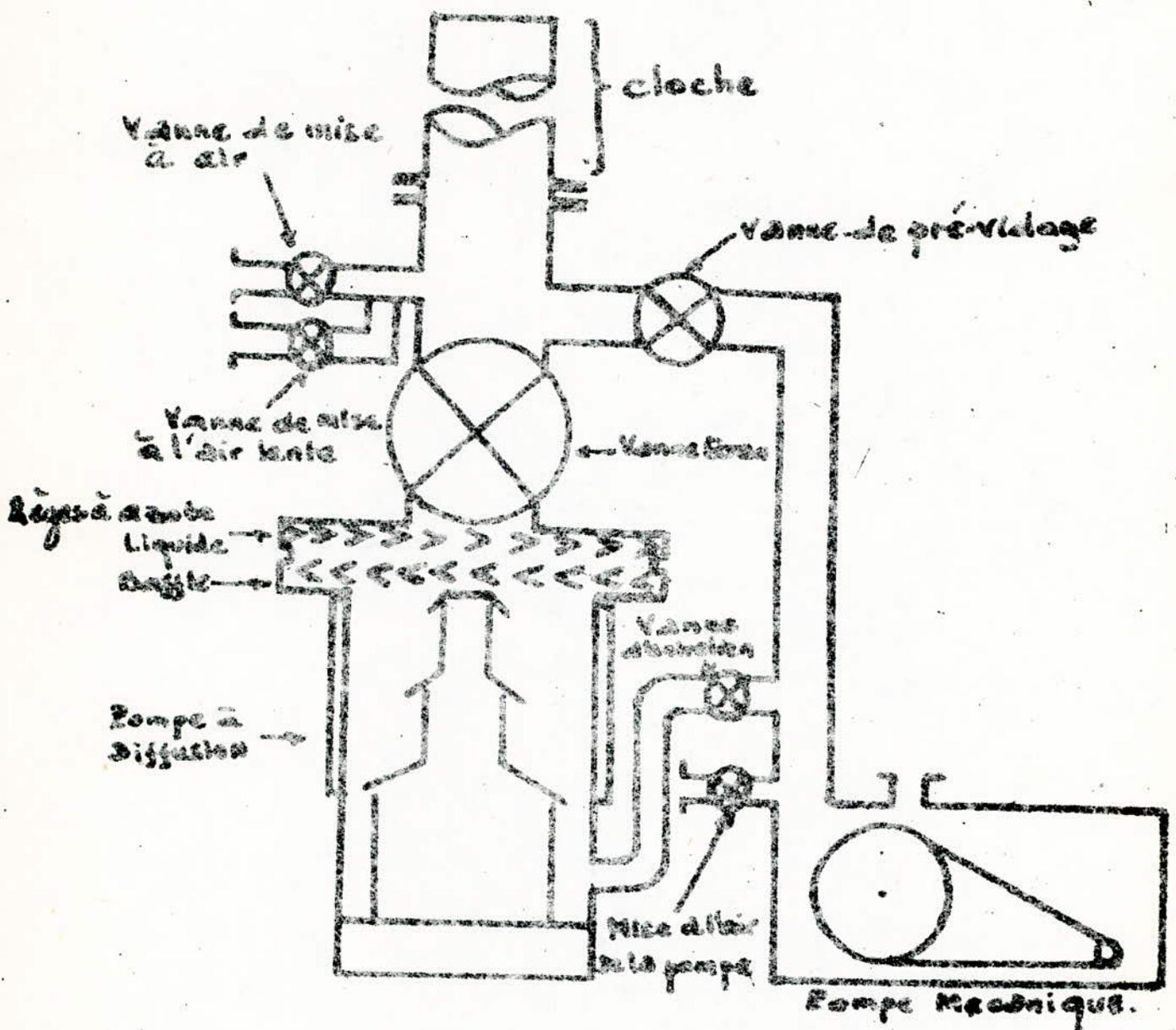


Fig. 1.5. installation générale pour Vide.

sont proposés pour ces mesures : manomètres ou jauges. Pour notre cas, on étudie deux sortes de jauges qui sont actuellement très utilisées.

2-1-Jauge de PIRANI

La jauge de PIRANI est un manomètre à résistances utilisé en régime dynamique fig:II-6. La pression est mesurée d'après la déviation d'un galvanomètre G. En pratique, elle fonctionne normalement entre 10 et 10^{-3} mmHg. Dans une jauge de PIRANI, on peut maintenir une tension constante aux bornes de la jauge. Dans ce cas, c'est l'intensité qui traverse la jauge qui est fonction de la pression. D'autre part, en maintenant la température du fil constante, donc sa résistance, il faut que le coefficient de température de la résistance soit assez grand (α): $R = R_0(1 + \alpha t)$. C'est alors l'énergie fournie qui est fonction de la pression.

2-2-Jauge PHILIPS

Elle possède des électrodes qui au cours du fonctionnement ne sont jamais portées à l'incandescence, d'où l'avantage de robustesse et d'insensibilité aux entrées d'air soudaines. Le tube comprend une anode rectangulaire et deux cathodes. Entre ces électrodes jaillit une décharge électrique grâce à une tension continue (de l'ordre de 1000 v) fig:II-7.

La pression se mesure par l'intensité du courant de décharge. L'entretien de ce courant en ultra-vide nécessite un aimant permanent de part et d'autre du tube de la jauge. Aux faibles pressions, la caractéristique de la jauge a une pente importante: $\log(i) = f(\log P)$, ce qui permet des mesures précises. Figure-II-8.

3-TECHNIQUE DES EVAPORATIONS.

3-1-Principe de l'évaporation thermique

Le phénomène d'évaporation se passe dans une enceinte où l'on a fait préalablement un vide. La technique utilisée dans notre cas est l'évaporation thermique. On chauffe le corps à évaporer en utilisant un fil de tungstène pour les corps métalliques (Au, Al, Ag...). Lorsque les corps à évaporer ne peuvent être mis sous forme de cavaliers, on utilise une coupelle ou un creuset (Corps sous forme de poudre). Les substrats sont généralement chauffés à une température qui dépend du matériau à évaporer. Fig:II-10.

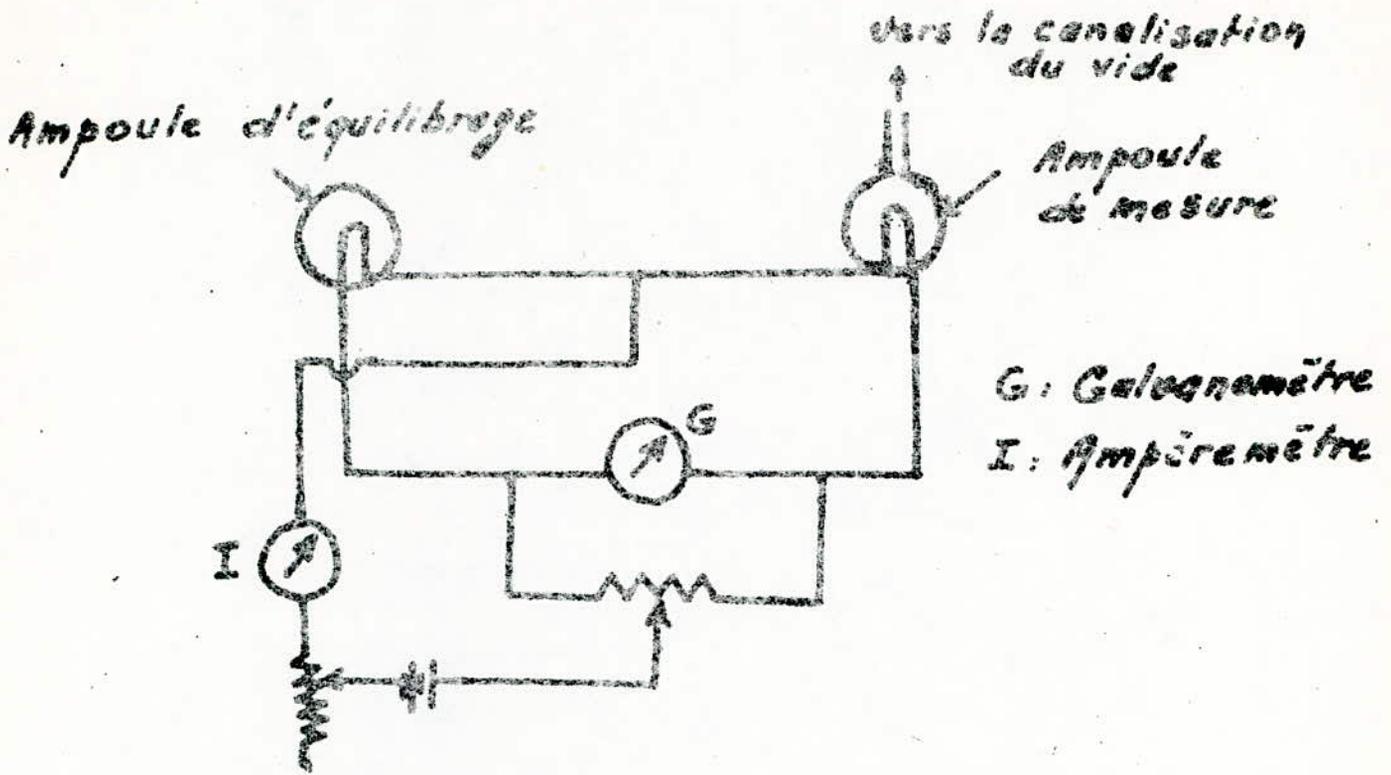


Fig II.6 : Schéma de principe d'une jauge Pirani

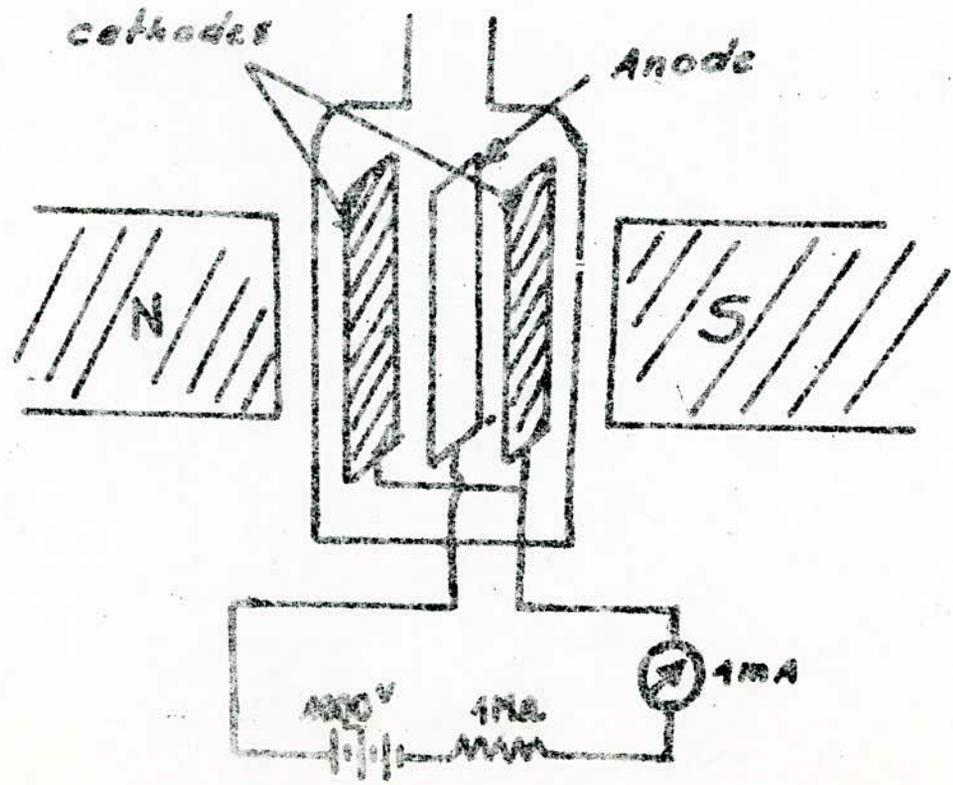


Fig II.7 Jauge Phillips.

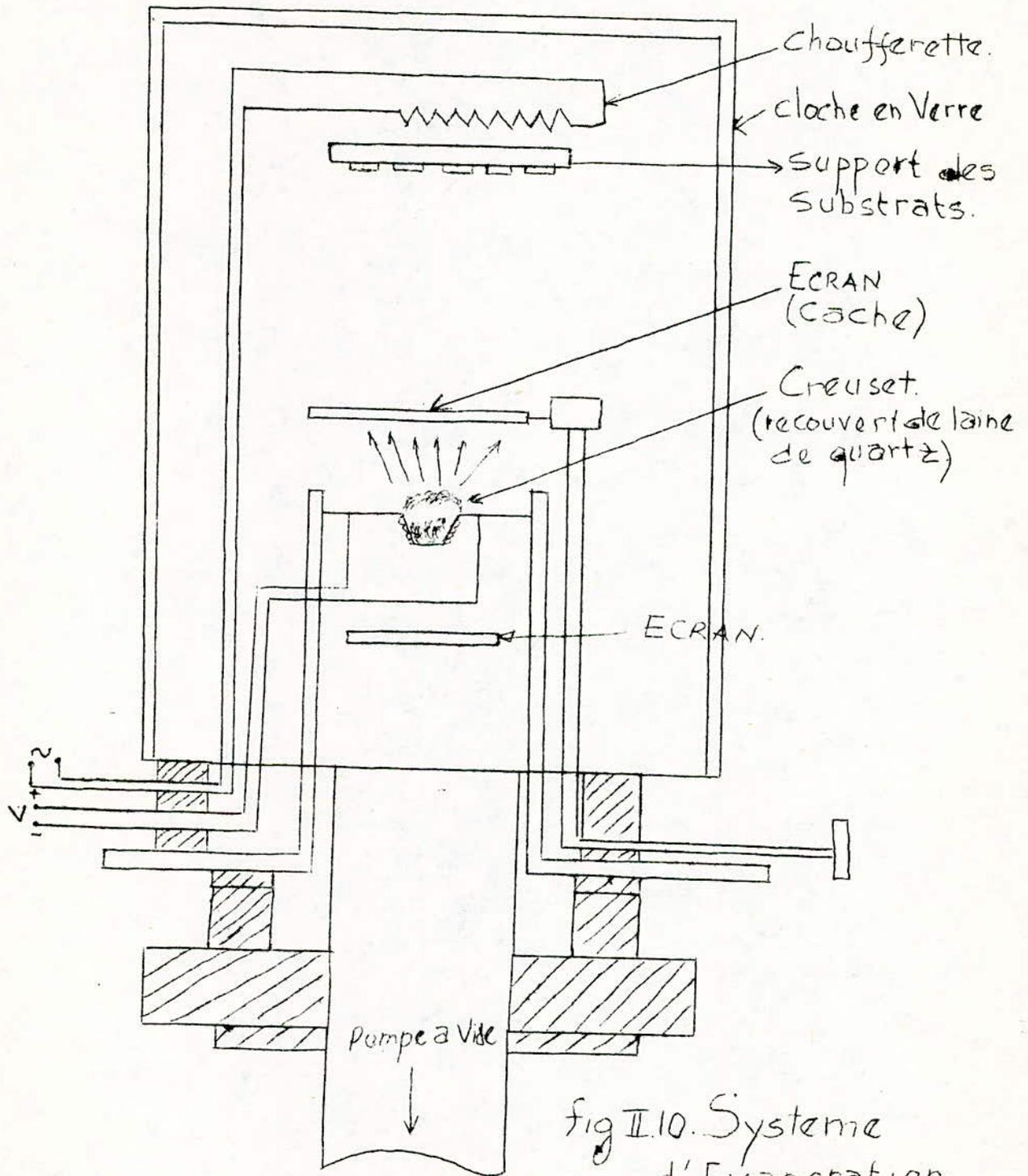


fig II.10. Systeme d'Evaporation.

3-2-Mesure des couches minces évaporées

3-2-1-Mesure de l'épaisseur par pesée couche

La structure de la lacunaire fait que l'on a souvent la résistivité en couches minces inférieure à la résistivité du corps massif. Il serait préférable de mesurer indépendamment la masse et l'épaisseur. Cette méthode de détermination de l'épaisseur n'est pas très exacte. La loi appliquée est

$$P = P_2 - P_1 = 4\pi R d e \rho \quad \text{Rde ce qui donne} \quad e = \frac{\Delta P}{4\pi R d \rho} \quad (3.1)$$

où P_2 = poids du substrat + couche déposée

P_1 = poids du substrat

R = distance source-substrat

d = densité du matériau en couche mince

3-2-2-Méthode des franges d'égal ordre chromatique.

On éclaire le dispositif en lumière blanche. Les franges se produisent pour les longueurs d'ondes telles que: $1/\lambda = Cte$

Si on fait des mesures en incidence normale, la frange d'ordre m pour la longueur d'onde λ_1 et la frange d'ordre (m-1) pour la longueur d'onde λ_2 coïncident lorsque :

$$2ne = m\lambda_1 = (m-1)\lambda_2 \quad \text{soit } m = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Si on opère dans l'air $n=1$ on aurait $2e = m\lambda_1 = \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$

3-2-3-Méthode utilisant une phot cellule étalon.

On place au niveau du substrat une lampe dont l'éclairement converge, à travers une fente, vers une phot cellule placée à la hauteur de la source. Pendant l'évaporation une couche mince se dépose sur la fente, atténuant progressivement l'éclairement envoyé sur la phot cellule.

Cette atténuation permet de contrôler l'épaisseur de la couche qui se dépose sur le substrat. La mesure directe sera donnée en ayant un étalonnage approprié de la phot cellule c.à.d l'éclairement en fonction de l'épaisseur.

Les autres méthodes sont:

- Méthode utilisant l'interféromètre de MICHELSON.
- Emploi du réfractomètre d'ABBE
- Méthode utilisant la fréquence d'oscillation d'un quartz.

C H A P I T R E III: STRUCTURE DES HOMOJONCTIONS ET RAPPEL DE CERTAINS PHENOMENES PHYSIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS.

1-J O N C T I O N P N

1-1-Définition

La surface de contact entre deux semi-conducteurs de types différents (l'un P l'autre N) est ce qu'on appelle une jonction.

1-2-Jonction abrupte

C'est une jonction dans laquelle la concentration en donneurs (N_d) par exemple est indépendante de x (dopage uniforme) et la concentration en accepteurs (N_a) est constante, supérieure à N_d en $x < x_j$: fig III-1.

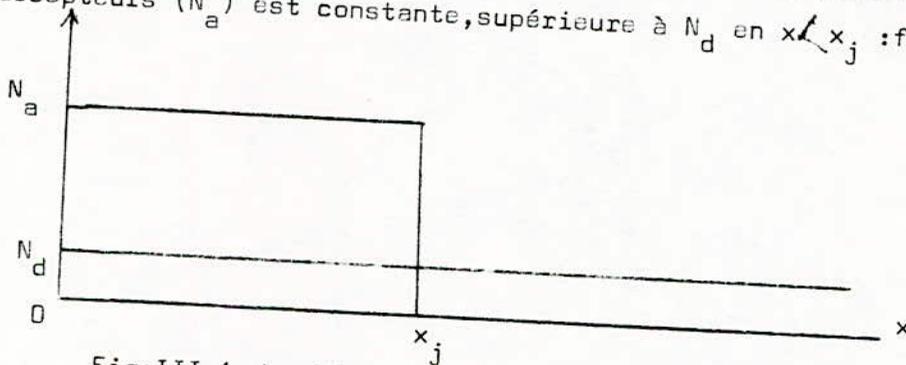


Fig:III-1-Jonction abrupte:représentation des concentrations en fonction de x .

Remarque:L'obtention d'une jonction se fait par:Alliage,diffusion, épitaxie,implantation ionique.

1-2-1-Diagramme énergétique et tension de diffusion.

A l'équilibre,le niveau de Fermi E_f est unique et constant dans tout le volume du cristal.Dans la partie P, E_f est entre E_v (bande de valence) et E_i { niveau intrinsèque);dans la partie N,il est entre E_i et E_c (bande de conduction).Fig III-2.

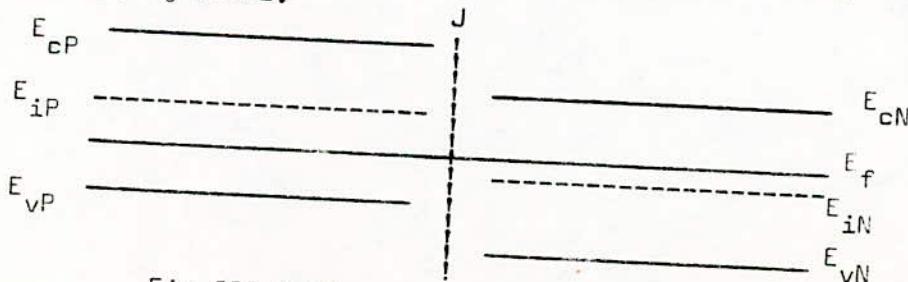


Fig III-2-Diagramme énergétique.

On a: $n = n_i \exp((E_f - E_i)/kT)$

$$n_N = n_i \exp((E_f - E_{iN})/kT) ; n_P = n_i \exp((E_f - E_{iP})/kT)$$

$$n_P = n_i^2 / p_P \quad E_{PN} = E_{iP} - E_{iN} = kT \ln(n_N/n_P) = kT \ln(n_N p_P / n_i^2) \quad (1-1)$$

à E_{PN} correspond une d.d.p

$V_{PN} = (-1/q)E_{PN}$, $V_{PN} < 0$ donc la région N est positive par rapport à la région P.

$$-V_{PN} = V_{NP} = (kT/q) \ln(n_N p_P / n_i^2) \quad (1-2)$$

Si tous les additifs sont ionisés, on a $n_N \approx N_d$ et $p_P \approx N_a$ d'où

$$V_{NP} = (kT/q) \ln(N_a N_d / n_i^2) \quad (1-3) \quad V_{NP} \text{ est appelée la tension de diffusion de la jonction.}$$

1-2-2-Zône de charge d'espace.

Lors de la formation d'une jonction P-N, les porteurs majoritaires diffusent de part et d'autre de la jonction, ce phénomène engendre une zone de charge d'espace. Au niveau de la jonction, dans la P, les ions accepteurs ne sont plus, en moyenne, neutralisés par les trous, ce qui implique une densité de charge négative. Inversement, le départ des électrons de la région N vers la région P engendre une densité de charge positive. On a création d'un champ électrique \vec{E} dirigé de N vers P ($\vec{E} < 0$) et une d.d.p entre N et P ($V_{NP} > 0$), c'est la tension de diffusion V_d . Au début de la diffusion, la densité de charge ρ apparaît, ainsi que \vec{E} dont la direction s'oppose à cette diffusion. Il s'établit alors un équilibre au niveau de la jonction: c'est le zône de charge d'espace. A l'extérieur de cette zône chaque élément de volume est neutre électriquement ($\rho = 0$, $\vec{E} = 0$, $V = \text{cte}$). Fig: III-3.

1-2-3-Hypothèse de SHOCKLEY

SHOCKLEY a introduit une simplification de la variation de $\rho(x)$, il a ainsi défini: l'épaisseur de la zône de charge d'espace, l_P dans P, l_N dans N. Fig: III-4.

En admettant que les additifs sont ionisés :

$$\begin{array}{l}
 -1_p < x < 0 \\
 0 < x < 1_N \\
 x < -1_p \\
 x > 1_N
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \rho_p = -qN_a \\
 \rho_N = qN_d \\
 \rho = 0
 \end{array}
 \quad (1-4)$$

N_a et N_d sont respectivement les concentrations en accepteurs et en donneurs.

Aux densités ρ_p et ρ_N correspondent des charges $Q_p < 0$ et $Q_N > 0$ ce qui donne $Q_N + Q_p = 0$. Si A est l'aire de la jonction on a

$$Q_p = -AqN_a l_p ; Q_N = AqN_d l_N \text{ soit } N_a l_p = N_d l_N \quad (1-5)$$

Généralement la zone de charge d'espace s'étend beaucoup plus dans la région la moins dopée.

1-2-4-Equation de POISSON dans la région de charge d'espace

L'épaisseur de la jonction $l = l_p + l_N$, et les variations du champ électrique E sont données par l'intégration de l'équation de POISSON.

Soit U le potentiel dans l'équation de POISSON, Pour un cristal en équilibre on a:

$$n = n_i \exp(U/U_T) ; p = n_i \exp(-U/U_T)$$

Sur la figure III-4; $\rho = 0$ en $x < -1_p$ et dans cette région $p = p_p = N_a$, le potentiel est $U_p = -U_T \ln(N_a/n_i)$ de même en $x > 1_N$ on a $U_N = U_T \ln(N_d/n_i)$ donc:

$$U_N - U_p = U_T \ln(N_a \cdot N_d / n_i^2) = V_d$$

L'équation de POISSON a donc pour conditions aux limites:

$$\begin{array}{l}
 x \ll -1_p \quad U = U_p = -U_T \ln(N_a/n_i) \\
 -1_p < x < 0 \quad \frac{d^2 U}{dx^2} = qN_a/\epsilon ; \quad U(-1_p) = U_p ; \quad E(-1_p) = 0 \\
 0 < x < 1_N \quad \frac{d^2 U}{dx^2} = -qN_d/\epsilon ; \quad U(1_N) = U_N ; \quad E(1_N) = 0 \\
 x \ll 1_N : \quad U = U_N = U_T \ln(N_d/n_i)
 \end{array}
 \quad (1-6)$$

On déduit:

$$\begin{array}{l}
 -1_p < x < 0 \quad E = -qN_a/\epsilon (x + 1_p) ; U = U_p + (qN_a/2\epsilon)(x + 1_p)^2 \\
 0 < x < 1_N \quad E = (qN_d/\epsilon)(x - 1_N) ; U = U_N - (qN_d/2\epsilon)(x - 1_N)^2
 \end{array}
 \quad (1-7)$$

Par continuité du champ électrique en $x=0$ on a les relations:

$$N_a l_p = N_d l_N \quad \text{et} \quad (q/2\epsilon)(N_a l_p^2 + N_d l_N^2) = V_d \quad (1-8)$$

V_d connu par conséquent l_p et l_N aussi.

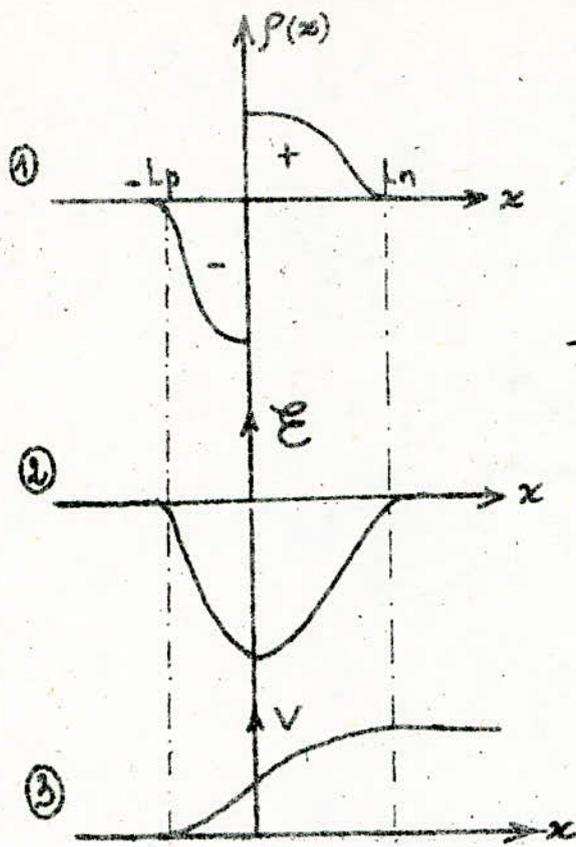


Fig III.3 : ① : densité de charge
 ② : champ électrique
 ③ : potentiel de diffusion

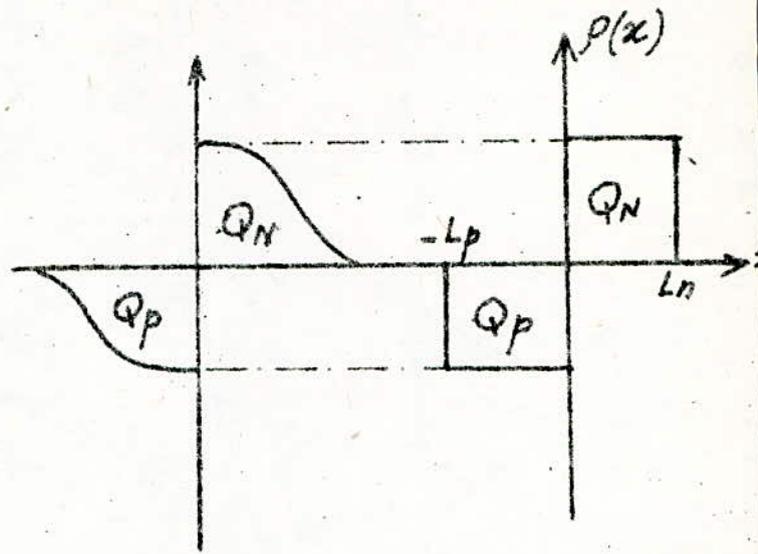


Fig III.4 : simplification de SHOCKLEY

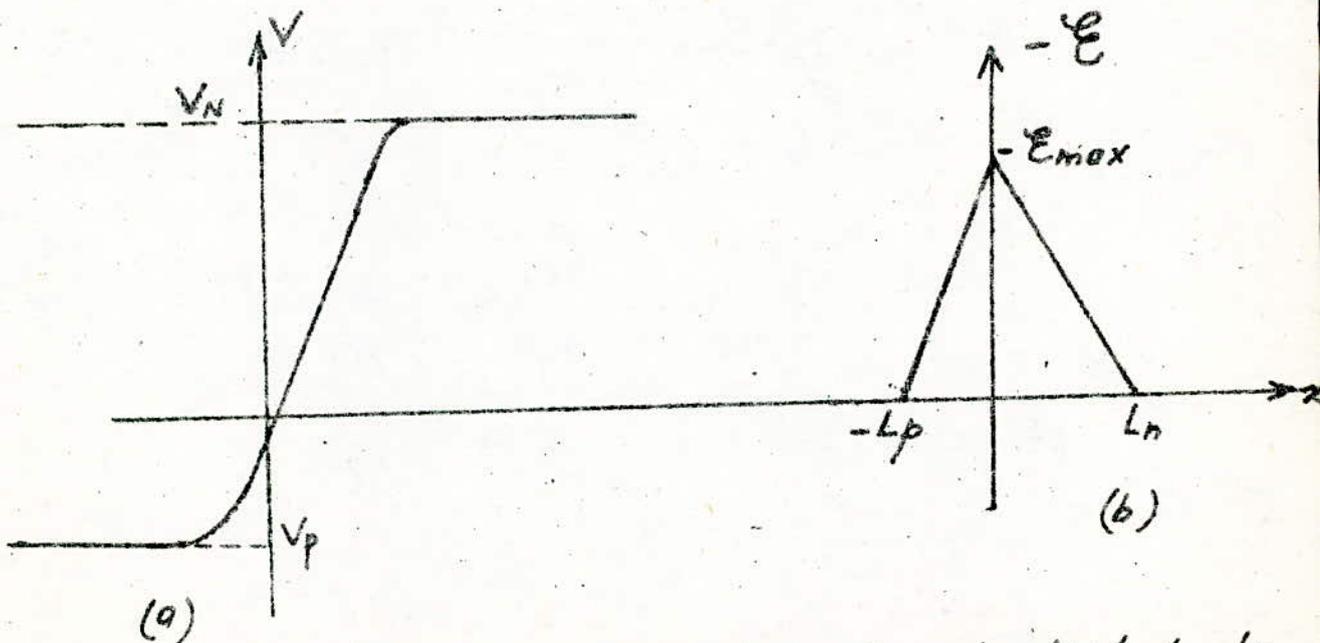


Fig III.5 : (a) : Variation du potentiel de la zone de charge d'espace
 (b) : Variation du champ électrique

1-2-5-Potentiel et champ électrique dans la zone de charge d'espace.

L'expression 1-7 montre que les variations du potentiel sont paraboliques: concavité vers le haut en $-l_p < x < 0$, et vers le bas en $0 < x < l_N$ fig:III-5(a). Le champ électrique est toujours dirigé de N vers P et sa variation est linéaire fig:III-5(b).

1-2-6-Jonction non polarisée.

On déduit des relations(1-8):

$$\begin{aligned} l_N^2 &= (2\epsilon/q) (N_a V_d / N_d (N_a + N_d)) \\ l_P^2 &= (2\epsilon/q) (N_d V_d / N_a (N_a + N_d)) \end{aligned} \quad (1-9)$$

Pour une jonction P^+N (N_a très grand devant N_d)

$$\begin{aligned} l_N &= (2\epsilon/q)^{1/2} \cdot (V_d / N_d)^{1/2} \\ l_P &= (2\epsilon/q)^{1/2} \cdot (N_d V_d / N_a^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (1-10)$$

L'épaisseur de la zone de charge d'espace de la jonction non polarisée est de l'ordre de 1micron, ce qui ne satisfait pas l'hypothèse jonction abrupte dont la transition se fait sur des distances très inférieures à 1 micron.

1-2-7-Jonction polarisée

On remplace seulement la tension de diffusion V_d par la tension de jonction qui est plus générale: $V_j = V_d - V$ avec V : tension de polarisation.

Pour une jonction P^+N en particulier, on a:

$$l_N = (2\epsilon/q)^{1/2} ((V_d - V) / N_d)^{1/2}$$

1-2-8-Capacité de diffusion.

Nous avons admis que la zone de charge d'espace ne contient plus de porteurs libres: c'est donc un diélectrique, d'épaisseur $l_P + l_N$, dont la capacité par unité de surface est:

$$C_d = \frac{\epsilon}{l_P + l_N} = \left(\frac{q\epsilon}{2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{N_d}{N_a}} \cdot \frac{(N_d (1 + \frac{N_d}{N_a}))^{1/2}}{(V_d - V)^{1/2}}$$

qui se réduit à

$$(1-13) \quad C_d = \left(\frac{-q \epsilon}{2} \right)^{1/2} \cdot \frac{(N_d)^{1/2}}{(V_d - V)^{1/2}} \quad \text{pour une jonction } P^+N$$

On remarque que C_d est inversement proportionnelle à la racine carrée de V pour une jonction abrupte.

1-3-Jonction graduelle.

Nous prendront la jonction diffusée comme modèle de jonction graduelle en admettant que la diffusion donne une surface de type P et que le profil de diffusion est : fig:III-6.

$$N_a(x) = N_s \exp(-x^2/4Dt) \quad (1-14)$$

N_s : concentration en surface des additifs

D : constante de diffusion

t : durée de la diffusion

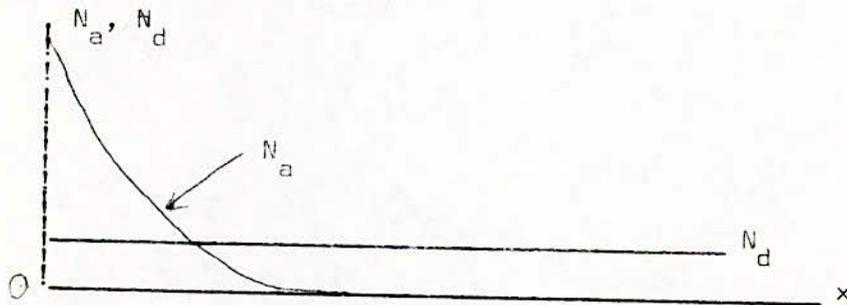


Fig:III-6-Variation de $N_a(x)$ (N_d supposé constant).

L'intégration de l'équation de POISSON donne la tension de diffusion d'une jonction graduelle:

$$(1-15) \quad V_d = \frac{-qa^3}{12 \epsilon} \quad \text{où } a = \text{gradient de concentration.}$$

$a = (N_a - N_d)/x$, l étant l'épaisseur de la zone de charge.

Aussi en connaissant V_d et pour les mêmes raisons que dans une jonction abrupte, une jonction graduelle possède une capacité de diffusion $C_d = A\epsilon/l$ qui s'exprime en fonction de a et V_d par:

$$\epsilon \quad C_d = 4,7 \cdot 10^{-4} A \epsilon_r^{2/3} \frac{|a|^{1/3}}{(V_d - V)^{1/3}} \quad (1-16)$$

A = surface de la jonction

V = tension appliquée

On remarque que pour une jonction graduelle, la capacité de diffusion est inversement proportionnelle à la racine cubique de V .

2-N OT I O N D E T R A V A I L D E S O R T I E .

2-1-Définition : On appelle travail de sortie du métal, la hauteur de la barrière sur la surface du métal, relativement au niveau du vide qui est pris comme référence, W_s . (W_s est positif).

L'énergie maximale des électrons dans le métal étant E_f , il faut que cette dernière soit négative et davantage E_c car E_f est supérieur à E_c . On a donc $E_f = -W_s$.

W_s peut être aussi défini, comme étant la barrière d'énergie sur la surface du cristal qui empêche les électrons de le quitter. (cf fig III-7)

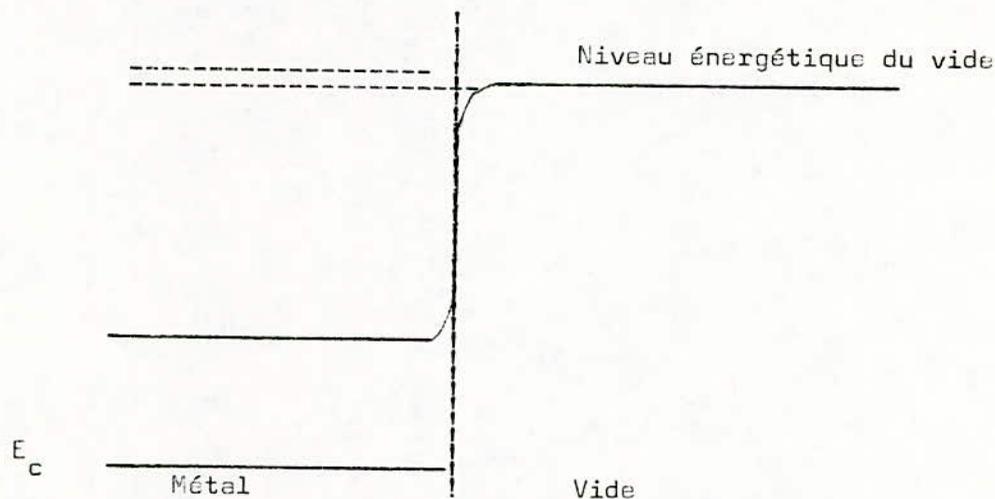


Fig:III-7-Diagramme énergétique des électrons d'un métal au voisinage de la surface.

A 0°K , le niveau le plus haut occupé par les électrons est E_f , par conséquent l'énergie minimale qu'il faut fournir aux électrons pour les extraire du métal est W_s : c'est l'émission photoélectrique

A $T \neq 0^\circ\text{K}$ il existe des électrons sur tout niveau E en particulier sur le niveau du vide $E = E_f + W_s$. Le nombre de ces électrons est proportionnel à :

$$\exp\left(\frac{E_f - (E_f + W_s)}{kT}\right) = \exp(-W_s/kT)$$
 (loi de Fermi-Dirac).

Ces électrons ne peuvent quitter le métal par effet thermique qu'aux hautes températures ($T > 500^\circ\text{C}$) : c'est l'émission thermoélectronique.
 (cf § 2-3)

2-2-Effet SCHOTTKY

Considérons un électron sorti du métal à la distance x , il est soumis à

une force $-qE_1$, dirigée vers le métal en raison de la charge $+q$ qui est apparue dans le métal. Le calcul de cette force se fait en supposant que la charge $+q$ est située à la distance $-x$ (image électrique). On a alors

$$E_1 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 (2x)^2} \quad \text{auquel correspond le potentiel:}$$

$$V = - \int E_1 dx = - \frac{q}{16\pi\epsilon_0 x} + Cte \quad \text{avec } Cte = 0 \text{ car le}$$

potentiel à l'infini dans le vide est nul. D'où $V = - \frac{q}{16\pi\epsilon_0 x}$ (2-1)

L'énergie de l'électron à la distance x est :

$$E = -qV = - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (2-2)$$

L'énergie maximale des électrons dans le métal à $0^\circ K$ étant $E_f = -W_s$, celle des électrons extérieurs est égale à $-W_s$ à la distance x_0 :

$$- \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x_0} = -W_s \quad \text{d'où} \quad x_0 = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 W_s} \quad \text{de sorte qu'on peut}$$

écrire :

$$E = (-x_0/x) W_s$$

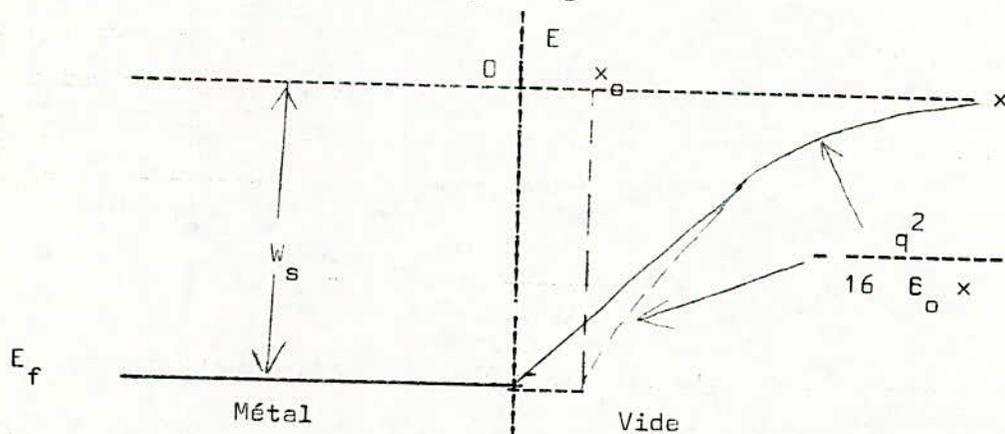


Fig:III-8-Variation de l'énergie des électrons hors d'un métal selon SCHOTTKY.

Supposons maintenant qu'une d.d.p U soit appliquée entre le métal et une électrode parallèle à la surface placée à la distance d . Il apparaît alors un champ électrique $E = \frac{U}{d}$ et l'on peut admettre qu'au potentiel $V = \frac{q}{16\pi\epsilon_0 x}$ s'ajoute le potentiel $x.U/d$ d'où le potentiel total:

$$v = \frac{q}{16\pi\epsilon_0 x} + x.U/d \quad \text{dont la dérivée s'annule en } x_m:$$

$x_m^2 = \frac{q d}{16\pi\epsilon_0} U$ ce qui nécessite U positif (métal négatif par rapport à l'électrode) U

On a alors : $v(x_m) = v_m = \left(\frac{qU}{4\pi\epsilon_0 d} \right)^{1/2}$ et l'ordonnée du maximum dans le diagramme des énergies est $-\Delta W_s$ (ΔW_s positif)

$\Delta W_s = -qv_m = -q \left(\frac{qU}{4\pi\epsilon_0 d} \right)^{1/2}$. Il en résulte donc une diminution du travail de sortie des électrons du métal: fig III-9.

$$W'_s = W_s - \Delta W_s$$

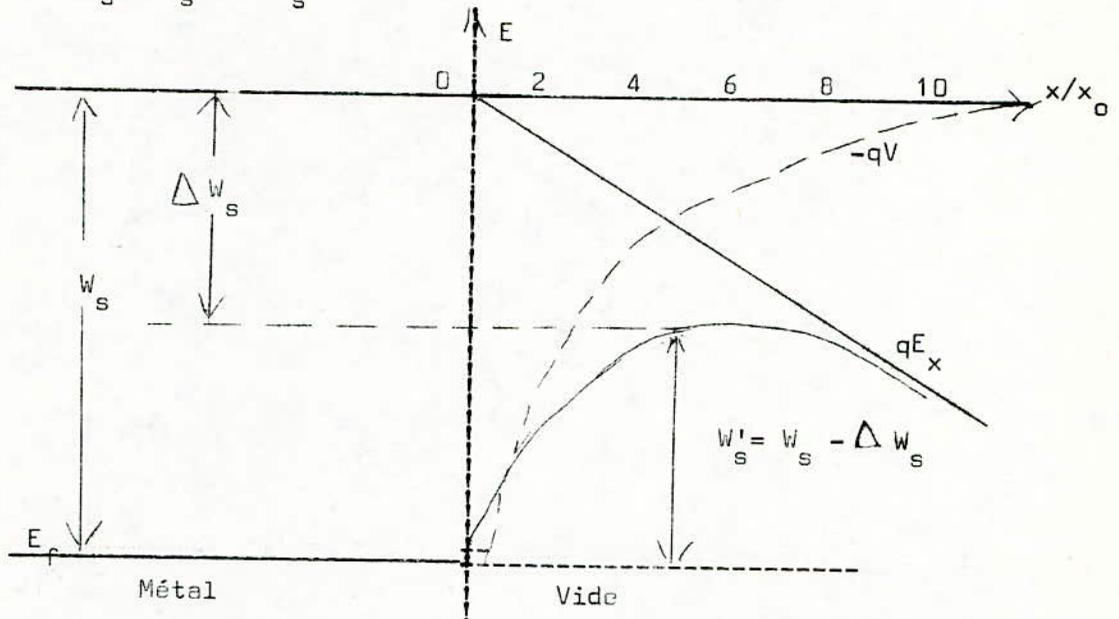


Fig III-9-Diagramme énergétique des électrons hors du métal quand un champ électrique est appliqué.

2-3-L'émission thermoélectronique

Quand un corps est porté à une température suffisante, on peut en extraire un courant électrique dont la densité est donnée par:

$$J = \frac{4\pi qmk^2}{3h} T^2 \exp(-W/kT) \quad (\text{Loi de RICHARDSON -DUSHMANN})$$

La constante $A = 4\pi qmk^2/h^3$ vaut $120m/m_0 (A/cm^2) \cdot \text{deg}^{-2}$

Expérimentalement, on obtient $A(1 - r)$ au lieu de A où r est le coefficient de réflexion. Quand un champ électrique E existe sur la surface du métal (efft SCHOTTKY) on obtient :

$$J = A T^2 \exp(-W_s/kT) \cdot \left(\exp\left(\frac{qE}{kT}\right) \left(1 - \frac{qE}{4\pi\epsilon_0}\right)^{1/2} \right)$$

3-LE POTENTIEL DU CRISTAL

Soit E_i le niveau de Fermi à l'état intrinsèque (il se trouve au milieu de la bande interdite). On définit le potentiel du cristal U comme suit:

$$U = -\frac{1}{q} E_i + \text{Cte} = -\frac{1}{q} (E_i - E_f)$$
, le niveau de Fermi E_f étant pris comme référence. Les concentrations des porteurs s'expriment alors en fonction de U telles que:

$$n = n_i \exp(qU/kT) \quad kT/q = \text{potentiel thermique} = U_T = 8,6 \cdot 10^{-5} T (\text{V})$$

et puisque dans tous les cas (équilibre thermique) on a $n \cdot p = n_i^2$ ce qui donne: en fonction du potentiel réduit U/U_T

$$n = n_i \exp(U/U_T) \quad \text{et} \quad p = n_i \exp(-U/U_T)$$

Remarques:

Cristal intrinsèque: $U = 0$

Cristal extrinsèque N : U Positif

Cristal extrinsèque P : U négatif

4-ETATS DE SURFACE

4-1-Définition

Pour un cristal homogène, les pièges et les centres recombinants sont répartis uniformément en moyenne dans tout le volume. TAMM et SCHOCKLEY ont montré que la rupture du réseau cristallin crée, sur la surface, des niveaux énergétiques dans la bande interdite. Ces niveaux peuvent se comporter comme des atomes donneurs ou accepteurs. On appelle ces niveaux les états de surface.

4-2-Exemple d'états de surface donneurs

En prenant les états de surface du type donneurs, les niveaux d'énergie sont uniformément ou non répartis, dans la bande interdite. La loi de Fermi-Dirac montre que les niveaux situés au dessous du niveau de Fermi contiennent chacun un électron, par contre ceux qui sont au dessus de E_f sont vides, donc possèdent chacun une charge $+q$. On déduit que la surface est chargée positivement (charge superficielle Q_{ss}). Par raison de neutralité électrique globale, une charge négative (charge de surface) se développe sous la surface du cristal: $-Q_{ss}$ (cf fig 3-10). Q_{ss} étant positive elle attire les électrons et repousse les trous. Si le semi-conducteur est

du type P, la concentration en trous (majoritaires) sous la surface p_s sera inférieure à p_0 (concentration d'équilibre), celle des minoritaires n_s est supérieure à n_0 . Le type P du cristal, sera moins marqué que dans le volume et il peut arriver que n_s soit supérieur à p_s , on aura donc une mince couche sous la surface de type N. C'est la couche d'inversion due aux états de surface. Pour des états de surface donneurs: Q_{ss} est positive et Q_{sc} négative, donc $p_s < p_0$ et $n_s > n_0$. Ce phénomène se manifeste par une courbure des niveaux énergétiques E_v, E_i, E_c vers le bas: fig-III-10.

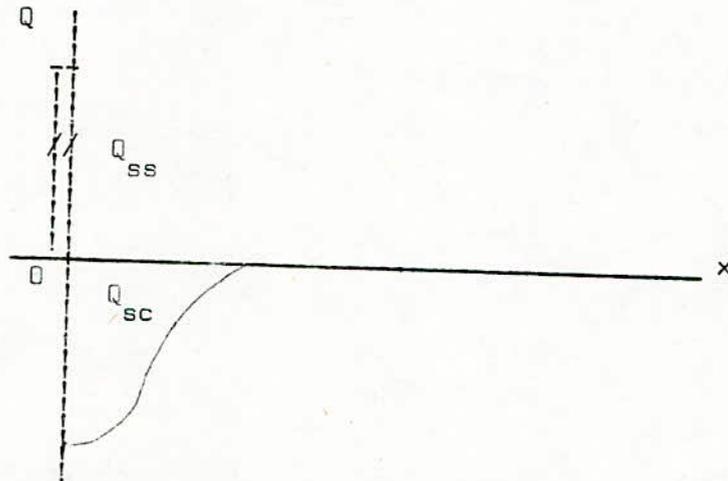


Fig:III-10-L'existence des états de surface:apparition de charge (Q_{ss} positive si les états sont du type donneurs compensée par une charge sous la surface $Q_{sc} = - Q_{ss}$)

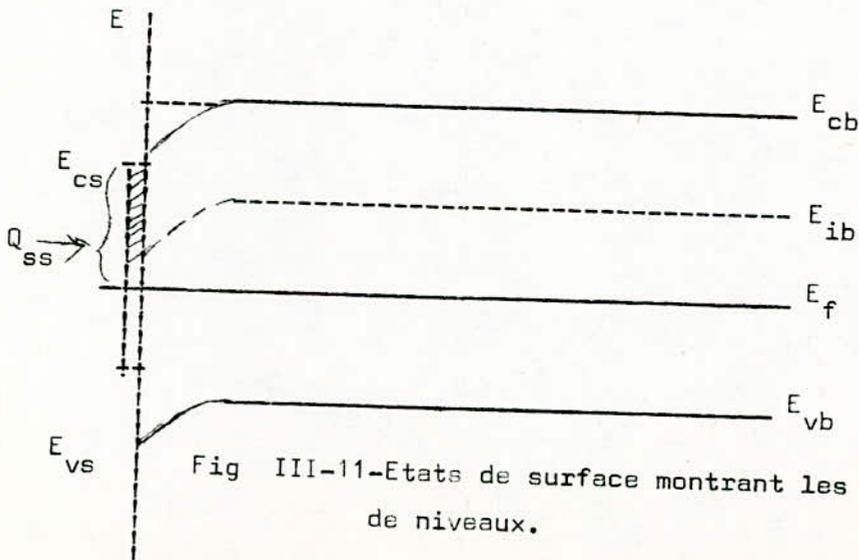


Fig III-11-Etats de surface montrant les courbures de niveaux.

4-3-Modification de la hauteur de la barrière par une couche interfaciale

En réalité, le contact métal-semi-conducteur n'est jamais parfait. La présence d'une couche d'oxyde et des états de surface qui sont propres aux semi-conducteur crée une couche interfaciale qui modifie le schéma de bande d'énergie. Fig-III-12.

On suppose que la densité des états de surface D_s est répartie uniformément dans la bande interdite. La surface sera électriquement neutre si les états sont remplis jusqu'à $q\phi_0$ (eV) de la bande de valence

Soient:

$-Q$ la charge électrique par unité de surface du métal.

Q_{ss} la charge par unité de surface comptée à l'interface oxyde-Sc.

Q_{sc} la charge d'espace positive par unité de surface du S-C.

On doit avoir:

$$-Q + Q_{ss} + Q_{sc} = 0 \text{ avec } Q_{ss} = -qD_s (E_g - q\phi_0 - q\phi_{Bo})$$

$$Q_{sc} = \epsilon E = (2\epsilon q N_d (V_d - kT/q))^{1/2} \quad Q = \frac{\Delta}{\delta} \epsilon_i$$

est la chute de tension dans la couche interfaciale.

Soit $\Delta = \phi_M - (\chi + \phi_{Bo})$ qui s'écrit encore:

$$\Delta = \frac{\delta}{\epsilon_i} (2\epsilon q N_d (V_d - kT/q))^{1/2} - \frac{qD_s \delta}{\epsilon_i} (E_g - q\phi_{Bo} - q\phi_0)$$

Si V_n est la différence $\phi_{Bo} - V_d$ et

$$C_1 = \frac{2q\epsilon N_d \delta^2}{\epsilon_i} \quad C_2 = \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_i + q^2 \delta^2 D_s)} \quad \text{on tire}$$

$$\phi_{Bo} = \left[C_2 (\phi_M - \chi) + (1 - C_2) (E_g/q - \phi_0) \right] + \frac{C_1 C_2^2}{2} - C_2^{3/2} \left[C_1 (\phi_M - \chi) + (1 - C_2) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right) \frac{C_1}{C_2} \right. \\ \left. - \frac{C_1}{C_2} (V_n + kT/q) + C_1 C_2 / 4 \right]^{1/2} \quad \text{qui s'approxime par}$$

$$\phi_{Bo} = C_2 (\phi_M - \chi) + (1 - C_2) \left(\frac{E_g}{q} - \phi_0 \right)$$

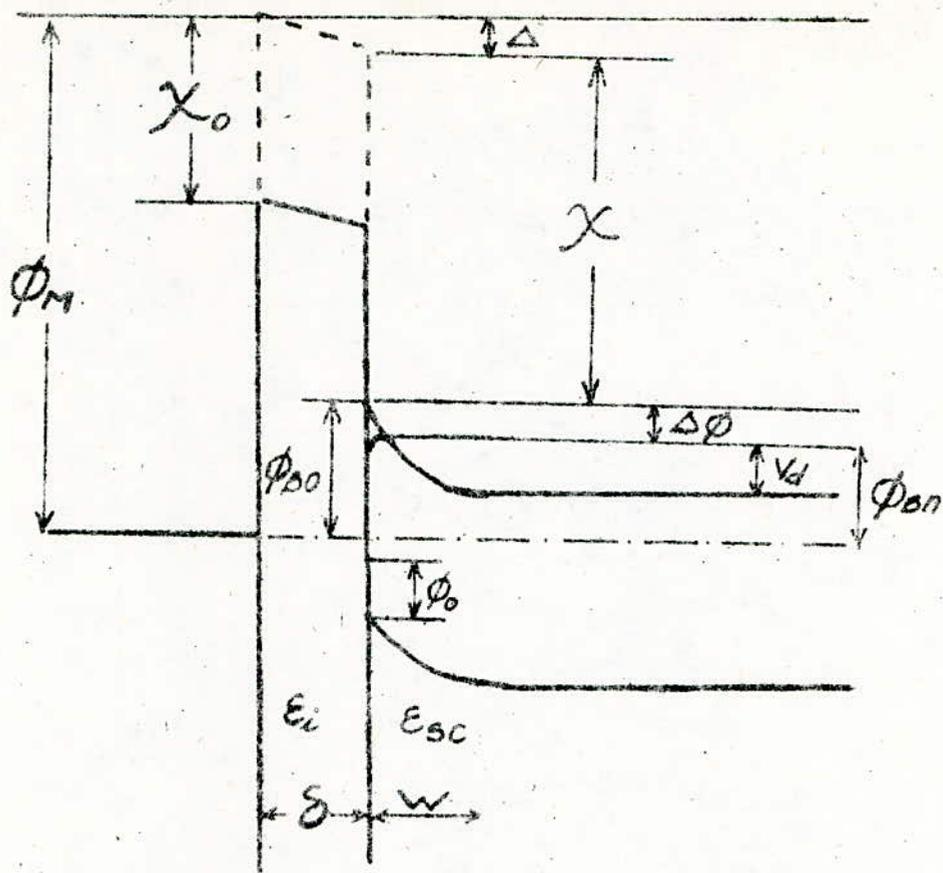


Fig III. 12 schéma de bandes avec une couche interfaciale.

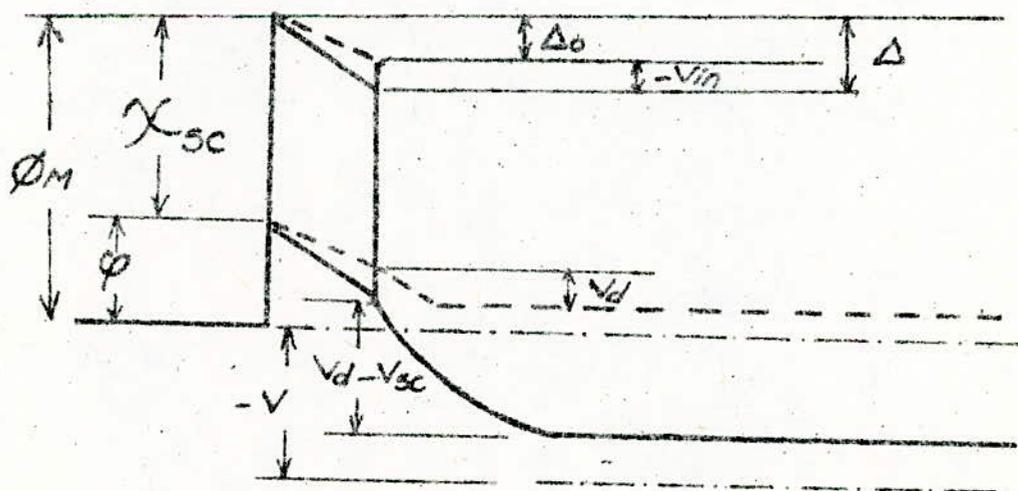


Fig III. 13 modification des bandes avec une polarisation inverse $-V = -(V_{in} + V_{sc})$

{ ————— : Avec polarisation }
 { - - - - - : Sans polarisation }

4-4-Influence des états de surface et de la couche interfaciale sur la capacité de jonction.

La polarisation d'une jonction métal-couche interfaciale-SC, fait que la chute de tension V se décompose en une partie V_{in} dans la couche interfaciale et en une autre V_{sc} dans la de la zone de charge d'espace (ceci en négligeant la chute ohmique dans le semi-conducteur)(cf fig:III-13)

La capacité par unité de surface du contact M-SC est :

$$C = \frac{dQ_M}{dV} = \frac{d(Q_{ss} + Q_{sc})}{dV} \quad \text{avec } Q_{sc} = (2q\epsilon N_d (V_d - V_{sc} - kT/q))^{1/2}$$

La figure III-13 nous donne l'équivalence

$$V_d - V_{sc} = (\phi - \Delta) - (V + V_n) \quad \text{où } \phi = \phi_M - \chi_{sc} \quad \text{et}$$

$$\Delta = \frac{Q_{ss} + Q_{sc}}{\epsilon_i} \delta$$

La charge d'espace du ϵ_i semi-conducteur s'écrit:

$Q_{sc} = (2q\epsilon_{sc} N_d (\phi - V - V_n - Q_{ss} \delta / \epsilon_i - Q_{sc} \delta / \epsilon_i - kT/q))^{1/2}$ dont la solution positive en Q_{sc} est :

$$Q_{sc} = -q\epsilon N_d \delta / \epsilon_i + (q^2 \epsilon^2 N_d^2 \frac{\delta^2}{\epsilon_i^2} + 2q\epsilon N_d (\phi - V_n - V - kT/q - \frac{Q_{ss} \delta}{\epsilon_i}))^{1/2}$$

D'où l'expression simplifiée en considérant $\frac{dQ_{ss}}{dV} \cdot \frac{2\epsilon_i}{q\epsilon N_d \delta} \ll 1$

soit en écrivant que $Q_{ss} = qN_{ss}$, dans ce cas :

$$\frac{dN_{ss}}{dV} \ll \frac{N_d \epsilon_i \delta}{2 \epsilon_i}, \quad 1/C^2 \text{ se réduit à:}$$

$$1/C^2 = (\delta / \epsilon_i)^2 + (2/q\epsilon N_d) (\phi - V_n - V - \frac{Q_{ss} \delta}{\epsilon_i} - kT/q)$$

Pour Q_{ss} variable (lentement) avec V la pente $\frac{d(1/C^2)}{dV}$ aura l'expression de la pente d'un contact M-SC parfait

soit : $- 2/q\epsilon N_d$

A V_{∞} correspond un $1/C^2 = 0$ soit l'expression :

$$V_{\infty} = V_d + \frac{q\epsilon N_d \delta^2}{2\epsilon_i} + \frac{\delta}{\epsilon_i} \left[2q\epsilon N_d (V_d - kT/q) \right]^{1/2} - kT/q$$

C H A P I T R E IV : E T U D E D E S H E T E R O J O N C T I O N S

1-Introduction

1-1-Aspect et définition

Une hétérojonction est définie comme étant un interface entre deux matériaux différents. De telles hétérojonctions peuvent être classées selon la distance de transition d'un matériau à l'autre, en hétérojonctions abruptes ou graduelles. La transition s'effectue au niveau de l'interface. Pour le premier cas (abrupte) la transition se fait sur une distance inter-atomique ($\ll 1$ micron); tandis que pour le deuxième cas, la transition se fait sur des distances de l'ordre de plusieurs longueurs de diffusion. Une autre classification qui est souvent utilisée dans la littérature groupe les hétérojonctions selon leur type de conductivité de part et d'autre de l'interface. Si les deux semi-conducteurs ont la même conductivité, la jonction est appelée hétérojonction isotype. Dans l'autre cas (conductivité différente) l'hétérojonction est anisotype.

Ce fut GUBANOV., qui le premier analysa théoriquement ces hétérojonctions, mais l'étude et la recherche furent reprises plus tard par KROMER.

Les premières hétérojonctions furent mises au point par ANDERSON en 1960. Il présenta un modèle détaillé de l'arrangement des bandes d'énergie près de l'interface. Depuis, plusieurs modèles de différents types d'hétérojonctions furent proposés par différents chercheurs et leur validité a été vérifiée expérimentalement.

Jusqu'à présent, plusieurs phénomènes physiques restent inconnus au niveau de la région de transition d'une hétérojonction. Toutefois, les hétérojonctions abruptes s'avèrent être de bonnes approximations avec plusieurs modèles étudiés expérimentalement.

1-2-Présentation des hétérojonctions abruptes anisotypes dans la conversion photovoltaïque.

Ces types d'hétérojonctions du genre, N-P ou P-N sont des dispositifs à porteurs minoritaires comme les homojonctions N-P ou P-N.

Les hétérojonctions P-N associent deux semi-conducteurs (1) et (2) de largeurs de bande interdite E_{g1} et E_{g2} différentes peuvent être utilisées avec succès dans la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire à condition que:

$$1,1 \langle E_{g1} \langle 1,5 \text{ eV} \text{ et } E_{g2} \rangle E_{g1} + 1\text{eV}$$

En effet, en exposant directement au rayonnement solaire le semi-conducteur à grande largeur de bande interdite (Gap), il absorbe tous les photons d'énergie supérieure à E_{g2} et transmet les autres au semi-conducteur sous-jacent de largeur de bande interdite E_{g1} qui absorbe tous les photons tels que : $E_{g1} \langle h\nu \rangle E_{g2}$. On obtient ainsi un convertisseur photovoltaïque dont la bande passante $(E_{g2} - E_{g1})h^{-1}$ peut être adaptée au spectre solaire par un choix approprié de semi-conducteurs. La phototension dépend directement de E_{g1} , tandis que le photocourant est lié à la bande passante.

Comparées aux homojonctions, de telles hétérojonctions conduisent à des photopiles dont la bande passante est généralement plus étroite, mais dont le coefficient de collection des photoporteurs est voisin de l'unité par suite de l'élimination des recombinaisons superficielles (tous les porteurs créés en surface dans le semi-conducteur (1) sont immédiatement collectés par la jonction).

Les problèmes liés à la résistance série introduite par la fine couche superficielle P ou N des homojonctions sont aussi très atténués.

Bien entendu, les problèmes de recombinaison interfaciale au contact des deux semi-conducteurs doivent être aussi réduits que possible et aucune singularité ne doit exister dans le raccordement des bandes de conduction du modèle des bandes d'énergie de l'hétérojonction.

Ces conditions sont respectées si on choisit des semi-conducteurs dont les paramètres du réseau cristallin et les coefficients de dilatation ne diffèrent que de quelques pourcents, si on limite le plus possible la pollution interfaciale et enfin, si les affinités électroniques des matériaux N et P sont telles que : $\chi_N \gg \chi_P$

1 -3-Conclusion

-Les photopiles à hétérojonctions présentent un coefficient de collection voisin de l'unité et presque constant sur toute l'étendue de la bande passante.

-Une optimisation des régions N et P, l'utilisation d'une couche anti-reflet et l'élargissement de la bande passante doivent conduire à rendements de 8% à 10% pour les photopiles CdS-Cu₂S. (S. MARTINUZZI)

-La stabilité de ces structures n'est pas satisfaisante.

2-MODELES DE TRANSPORT DE COURANT-DANS UNE HETEROJUNCTION.

2-1-Modèle de diffusion:

Le modèle d'une hétérojonction abrupte idéale, sans états d'interfaces, fut proposé par ANDERSON, en se basant sur l'étude de SCHOCKLEY. Dans le cas des états d'interface une légère modification a lieu. Un profil typique de bande d'énergie de deux barreaux semi-conducteurs isolés de types P et N et un profil d'équilibre de bande d'énergie d'une hétérojonction P-N abrupte formée par leur contact intime est montrée à la figure IV-1(a) et IV-1(b). Ces deux semi-conducteurs sont supposés avoir des énergies gap (E_g) différentes, des permittivités (ϵ) différentes, des travaux de sortie (ϕ_M) différents ainsi que des affinités électroniques (χ) distinctes. Le niveau le plus élevé de la bande de valence est E_v , par contre le niveau le plus bas de la bande de conduction est E_c . La figure IV-1(b) montre que la discontinuité des bords de la bande de conduction (ΔE_c) est égale à la différence $\chi_1 - \chi_2$. Dans ce type d'hétérojonctions, des régions de déplétion sont formées de chaque côté de l'interface. Comme les états d'interface sont absents dans ce modèle, les charges d'espace de ces régions sont égales et opposées. La barrière de potentiel V_d due à la différence des travaux de sortie $\phi_{M2} - \phi_{M1}$ est égale à la somme des barrières de potentiel de chaque côté ($V_d = V_{d1} + V_{d2}$). En l'absence de l'effet dipôle, la différence de potentiel électrostatique $\psi(x)$ entre deux points est représentée par un déplacement vertical du niveau du vide. Le champ électrostatique est discontinu au niveau de l'interface à cause des constantes diélectriques différentes des deux semi-conducteurs. Les largeurs de la zone déserte (x_1 et x_2) et la capacité peuvent être obtenues en résolvant l'équation de POISSON pour une jonction abrupte de chaque côté de l'interface.

L'une des conditions aux limites et la continuité du vecteur induction électrique à l'interface: $\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$

$$x_1 = \left[\frac{2N_{a2} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_d - V)}{q N_{d1} (\epsilon_1 N_{d1} + \epsilon_2 N_{a2})} \right]^{1/2} \quad (2-1)$$

$$X_2 = \left[\frac{2 N_{d1} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_d - V)}{q N_{a2} (\epsilon_1 N_{d1} + \epsilon_2 N_{a2})} \right]^{1/2} \quad (2-2)$$

$$C = \left[\frac{q N_{d1} N_{a2} \epsilon_1 \epsilon_2}{2(\epsilon_1 N_{d1} + \epsilon_2 N_{a2})(V_d - V)} \right]^{1/2} \quad (2-3)$$

La tension relative supportée dans chaque semi-conducteur est:

$$\frac{V_{d1} - V_1}{V_{d2} - V_2} = \frac{N_{a2} \epsilon_2}{N_{d1} \epsilon_1} = \quad \text{où } V = V_1 + V_2 \text{ (tension appliquée)}$$

Si les états d'interface sont présents, les conditions idéales ci-dessus sont modifiées. Le niveau d'énergie à l'interface s'élève ou s'abaisse selon la charge apportée par les électrons (ou leur absence) dans les états d'interface. La discontinuité dans la bande de conduction est toujours égale à $(X_1 - X_2)$, cependant la différence de niveaux entre la bande de conduction et le niveau de Fermi, est imposée par les états d'interface. Il est visible que les deux côtés de l'hétérojonction sont désertés, situation possible, vue la nature acceptrice des états d'interface. Ces derniers sont localisés entre les deux régions désertées et peuvent jouer le rôle de centres recombinants-générateurs.

Dans ce modèle, ANDERSON suppose qu'à cause des discontinuités des bandes à l'interface, le courant de diffusion est dû soit aux électrons soit aux trous. Pour cette hétérojonction P-N, les porteurs de courant prédominants seront les électrons car leur barrière est beaucoup plus petite de celle des trous. En négligeant le courant de génération-recombinaison (dû en partie aux états d'interface), la relation entre le courant et la tension serait de la forme :

$$I = A \exp(-qV_{d2}/kT) \cdot \left[\exp(qV_2/kT) - \exp(-qV_1/kT) \right] \quad (2-5).$$

où V_1 et V_2 sont des fractions de la tension appliquée apparaissant dans les deux semi-conducteurs de type P et N. Fig. IV-2.

$$\text{avec } A = aq X N_{d2} (D_{n1} / \tau_{n1})^{1/2} \quad (2-6)$$

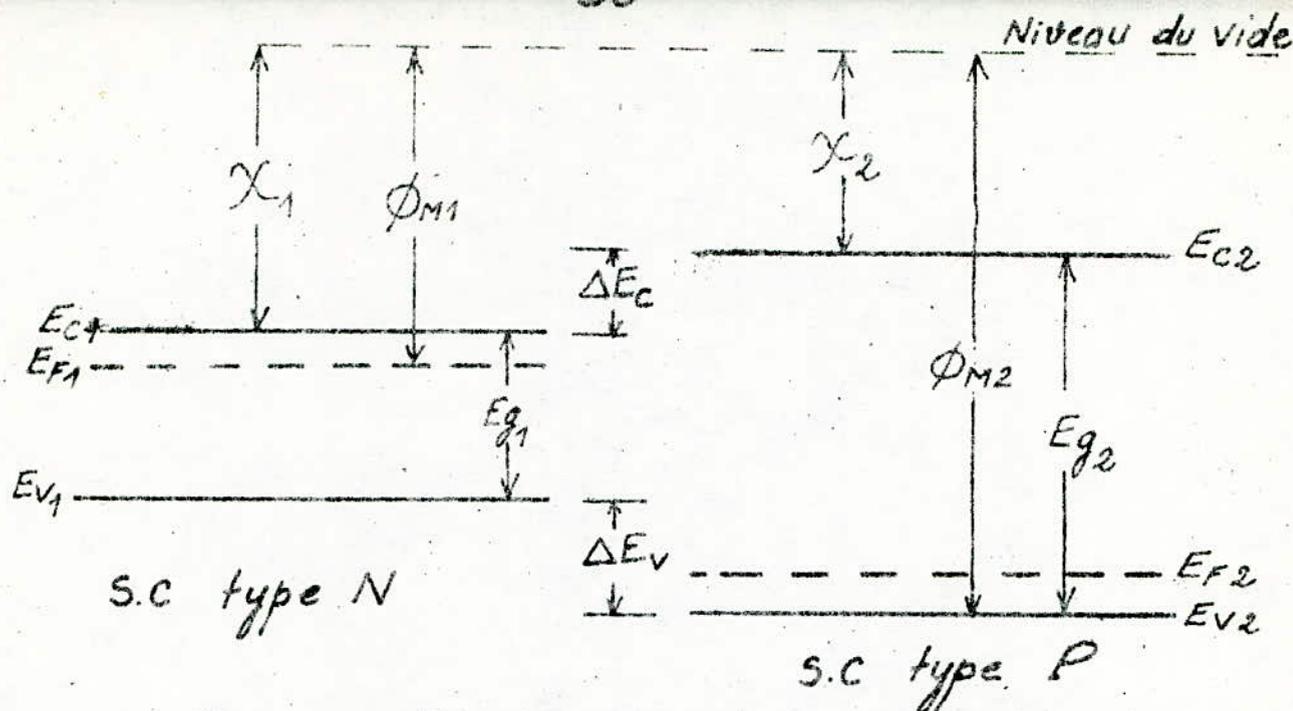


Fig IV. 1.a : Diagramme de bandes d'énergie de 2 S.C isolés.
(la neutralité de charge d'espace étant assurée)

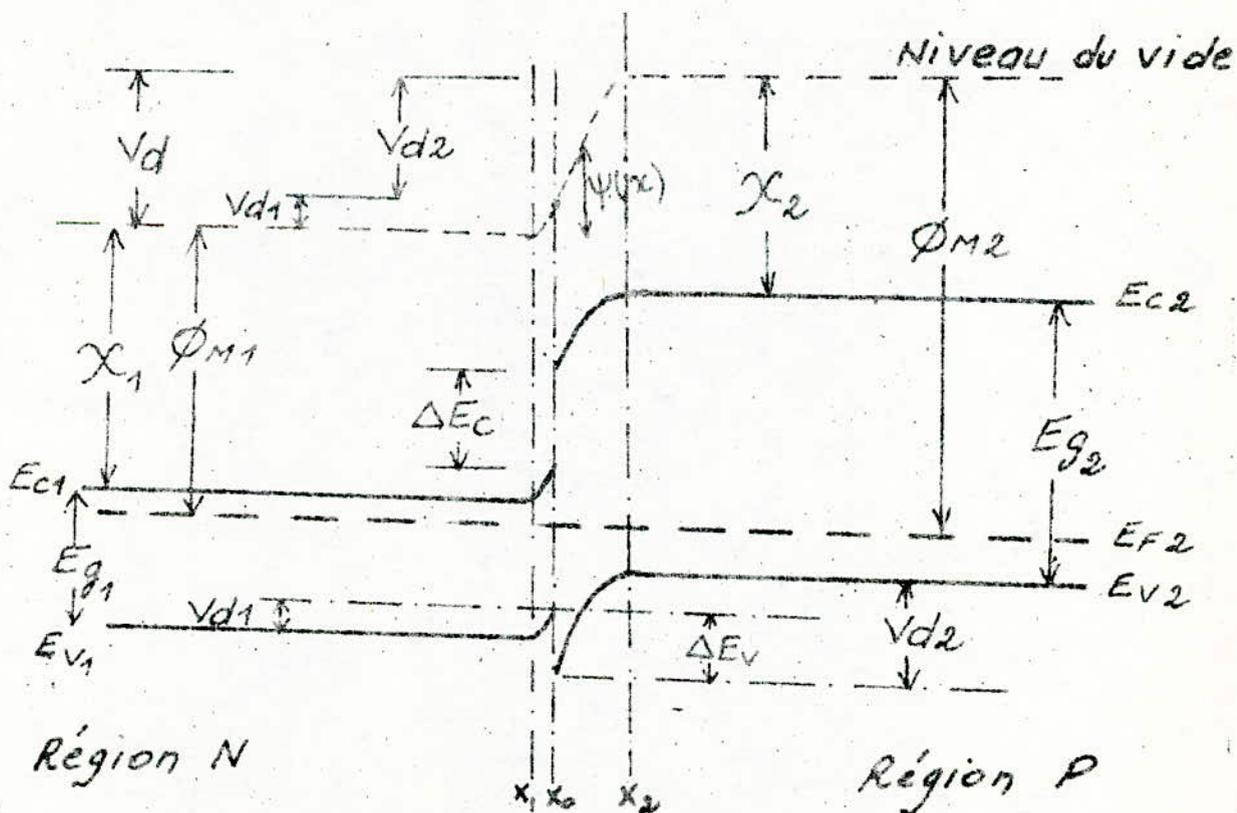


Fig IV 1.b : Diagramme d'énergie d'une hétéro-jonction n/p idéale à l'équilibre.
(D'après ANDERSON)

- X : coefficient de transmission des électrons à travers l'interface.
- a : surface de la jonction
- D_{n1} et τ_{n1} sont respectivement la constante de diffusion et la durée de vie des électrons dans le semi-conducteur de type P.

Il apparait de l'expression ci-dessus que le premier terme entre crochets est important pour une polarisation directe, le second pour une polarisation inverse. Si $V_2 = V/\eta$ alors $V_1 = (1 - 1/\eta)V$ et le courant à peu près exponentiellement avec la tension, ceci en direct et en inverse.

Remarques:

- Ce modèle est utilisé invariablement pour prévoir les diagrammes d'énergie des hétérojonctions anisotypes. Seulement la relation (2-5) ne peut décrire la dépendance réelle en tension et en température.
- En pratique, le courant est plus faible que celui donné par l'équation ANDERSON attribua cette différence à la grande probabilité de réflexion des porteurs de charge incidents au niveau de l'interface.
- L'étude d'une hétérojonction N-P est analogue.
- La dénomination N-P ou P-N provient du fait qu'on place toujours en premier, par convention, le semi-conducteur à gap étroit.

2-2-Modèle d'émission

Dans ce modèle on calcul la densité de courant en écrivant une similaire à l'émission thermoélectronique dans le contact Métal-semi-conducteur. L'expression analytique des caractéristiques courant-tension, négligeant la génération-recombinaison à l'intérieur de la zone de charge d'espace, pour une hétérojonction P-N (Fig-IV-3) est donnée par:

$$I = \frac{I_s \left[\exp(qV/kT) - 1 \right]}{\left(1 + I_s / I_d \right)} \quad \text{où } I_s = q N_{d1} \left(D_{n1} / \tau_{n1} \right)^{1/2} \quad (2-7)$$

I_s est exactement équivalent au courant de saturation électronique étudié par SHOKLEY pour une homojonction P-N et

$$I_d = \frac{1}{2} a q X N_{d2} \bar{v}_{x02} \exp \left[(-q/kT)(V_f + V) \right] \quad (2-8)$$

est l'expression du courant d'émission limité. Avec X coefficient de transmission tenant compte des masses effectives, V tension appliquée et surface de la jonction. N_{d1} N_{d2} concentrations en donneurs dans les

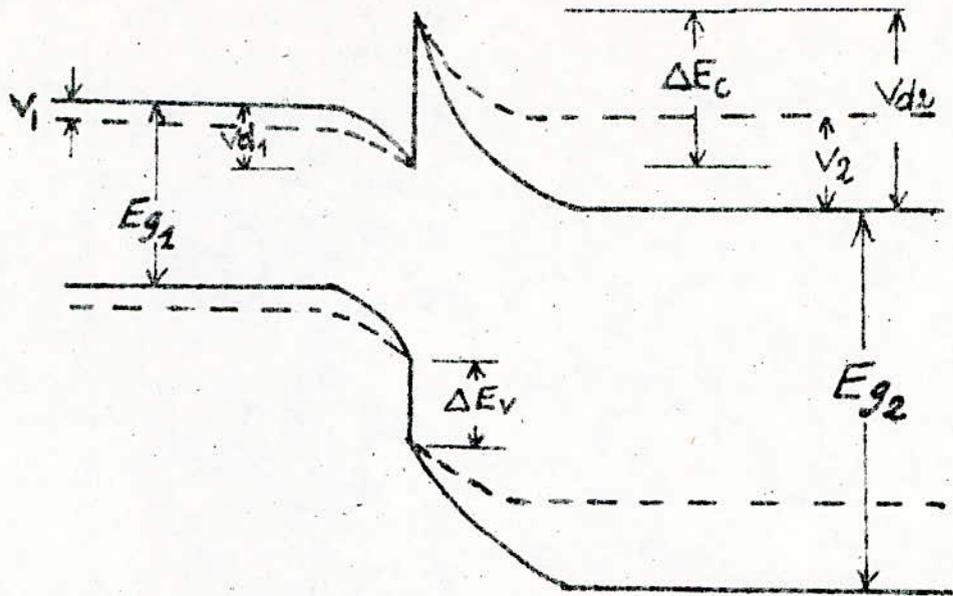


Fig IV.2 : Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérojonction abrupte p-n.
 (— : sans polarisation)
 (- - - : avec ")

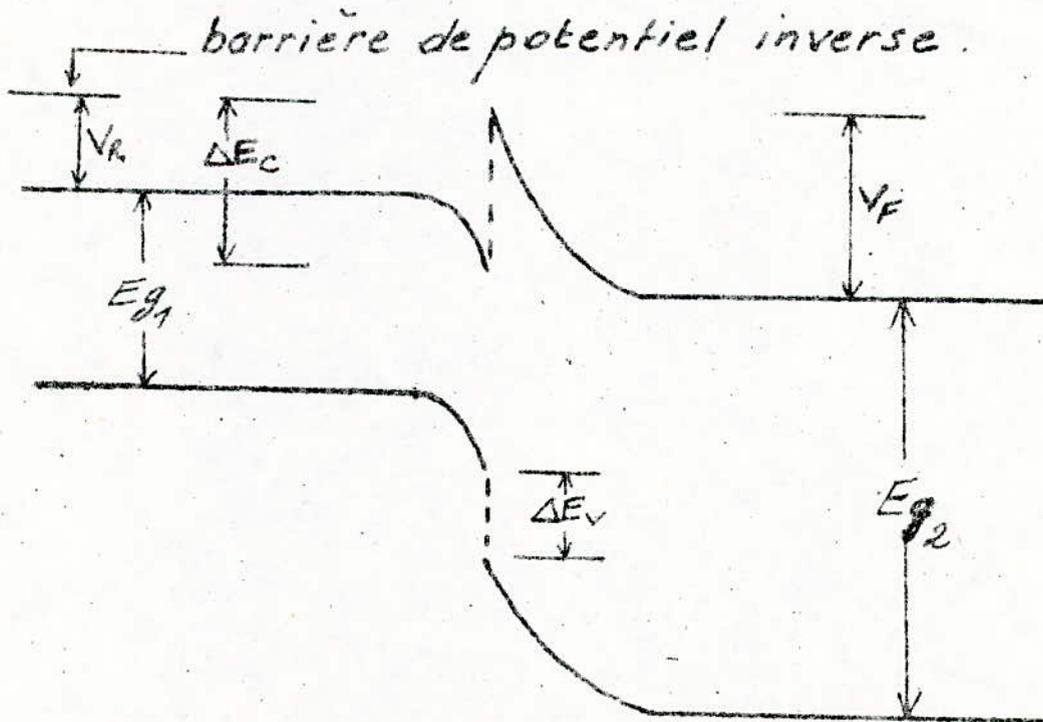


Fig IV.3 : Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérojonction abrupte p-n hors équilibre.

dans les matériaux de type P et N à l'équilibre.

$\bar{v}_{xe2} = (2kT / \pi m_n^*)^{1/2}$ est la composante suivant x de la vitesse moyenne des électrons dans le matériau de type N: (m_n^* = masse effective des électrons dans le matériau de type N).

V_f barrière directe, D_{n1} et τ_{n1} constantes de diffusion et durée de vie des électrons dans le matériau de type P.

Afin de comparer cette expression (2-7) à l'expression d'ANDERSON (2-5), on la réécrit sous la forme :

$$I = \frac{1}{2} a q \times N_{d2} \bar{v}_{xe2} \exp(-q K_2^2 V_d / kT) \cdot \left[\exp(qK_2 V / kT) - \exp(-qK_1 V / kT) \right] \quad (2-9)$$

où $K_2 = (1 + N_{d2} \epsilon_2 / N_{a1} \epsilon_1)^{-1}$ et $K_1 = 1 - K_2$

Le mode de conduction varie selon le rapport I_s / I_d .

-Si $I_s \ll I_d$, le courant total est exactement celui prévu par SCHOKLEY pour une homodiode P-N.

-Si $I_s \gg I_d$, le courant serait analogue à celui d'une diode SCHOTTKY. Les caractéristiques théoriques courant-tension représentées graphiquement à la figure IV-4. montrent qu'au dessus d'une certaine tension critique V_c , l'émission SCHOTTKY a lieu. Cependant, seulement une petite fraction des hétérojonctions anisotypes étudiées est adéquatement décrite par ce modèle car il y a d'autres mécanismes de conduction qui semblent prédominer sur celui de l'émission.

2-3-Modèle d'émission par recombinaison

Ce modèle proposé par DOLEGA est basé sur les hypothèses suivantes:

-Il existe une couche mince à l'interface ayant un réseau fortement perturbé et une recombinaison rapide.

-Les électrons et les trous arrivent au niveau de l'interface par émission thermique en surmontant leur barrière respective.

Une très rapide recombinaison dans la couche interfaciale implique qu'il ne peut y avoir redressement, à moins que la région de charge d'espace ne soit plus large que cette couche. Le diagramme de bande d'énergie, à l'équilibre, pour une hétérojonction abrupte P-N représentant schématiquement ce modèle est montré à la figure IV-5.

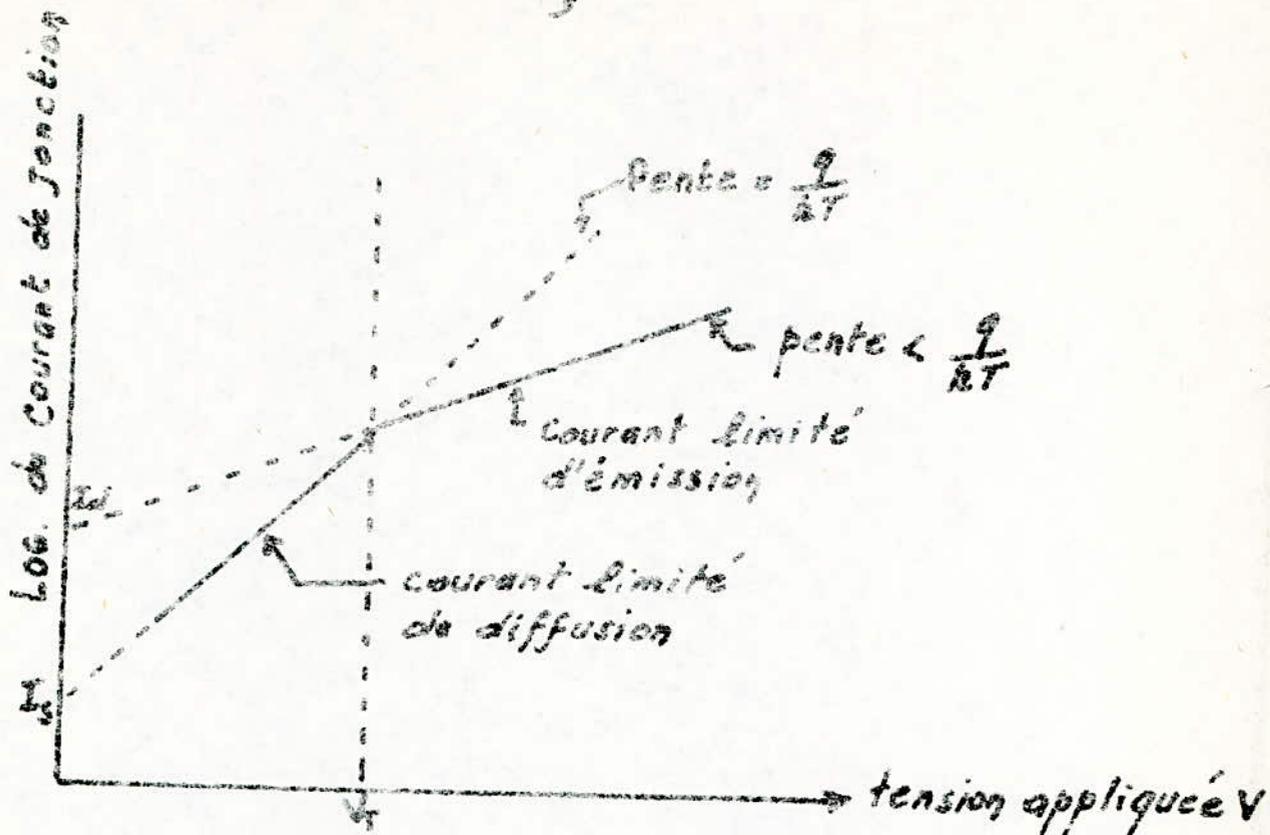


Fig IV. 4 : Caractéristiques semi-logarithmiques courant - tension d'une hétérojonction p-n abrupte

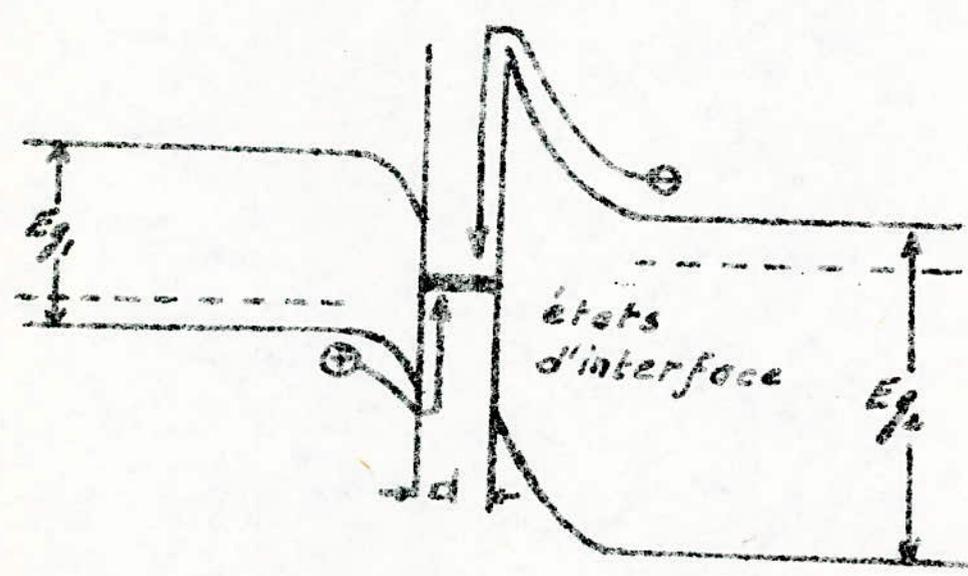


Fig IV. 5 : Représentation schématique du modèle émission - recombinaison pour une hétérojonction p-n.

Selon ce modèle, l'hétérojonction P-N est assimilée à deux contacts M-SC en série ayant des concentrations limites en porteurs de courant dépendant de la tension appliquée. Afin d'expliquer les allures générales des caractéristiques courant-tension directes, l'expression compliquée de DOLEGA a été réécrite par VAN-OPDORP sous une forme simplifiée:

$$I = I_s \left[\exp(qV/nkT) - 1 \right] \text{ avec } I_s = B \exp(-qV_d/nkT) \quad (2-10)$$

où B ne dépend que faiblement de la température. Les valeurs de n dans les deux équations ci-dessus sont identiques et dépendent des densités d'impuretés dans les deux semi-conducteurs. La pente de la région linéaire des caractéristiques logarithmiques directes varie entre q/kT et $q/2kT$ (n varie entre 1 et 2). Le courant inverse prévu par ce modèle croît exponentiellement avec la tension, tandis que la résistance inverse peut avoir un max. Ce modèle est comparable à celui des homojonctions de SAH, NOYCE et SCHOKLEY sauf que dans ce dernier modèle, les états de recombinaison sont uniformément distribués et ont des énergies d'ionisation bien définies, tandis que dans le premier, ils ont une distribution d'énergie continue et sont localisés dans une région très étroite au niveau de l'interface.

2-4-Modèle de l'effet TUNNEL

La mécanique quantique, contrairement à l'électrodynamique classique, montre qu'un électron peut traverser une zone déserte très mince, même si son énergie est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel, avec une certaine probabilité. Ce phénomène porte le nom d'effet TUNNEL. Ce dernier nécessite deux conditions:

- Zone déserte très mince
- Existence d'états d'énergie permis et vides.

On suppose que tous les niveaux d'énergie inférieurs à E_f sont occupés et que tous les niveaux qui lui sont supérieurs sont vides. La probabilité de l'effet TUNNEL ($E \approx 10^6$ V/cm) T est donnée par l'approximation W.K.B (WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN)

$$T = \exp \left[-2 \int \frac{\left[2 m_n^* (E_b(x) - q\alpha V) \right]^{1/2}}{\hbar} dx \right] \quad (2-11)$$

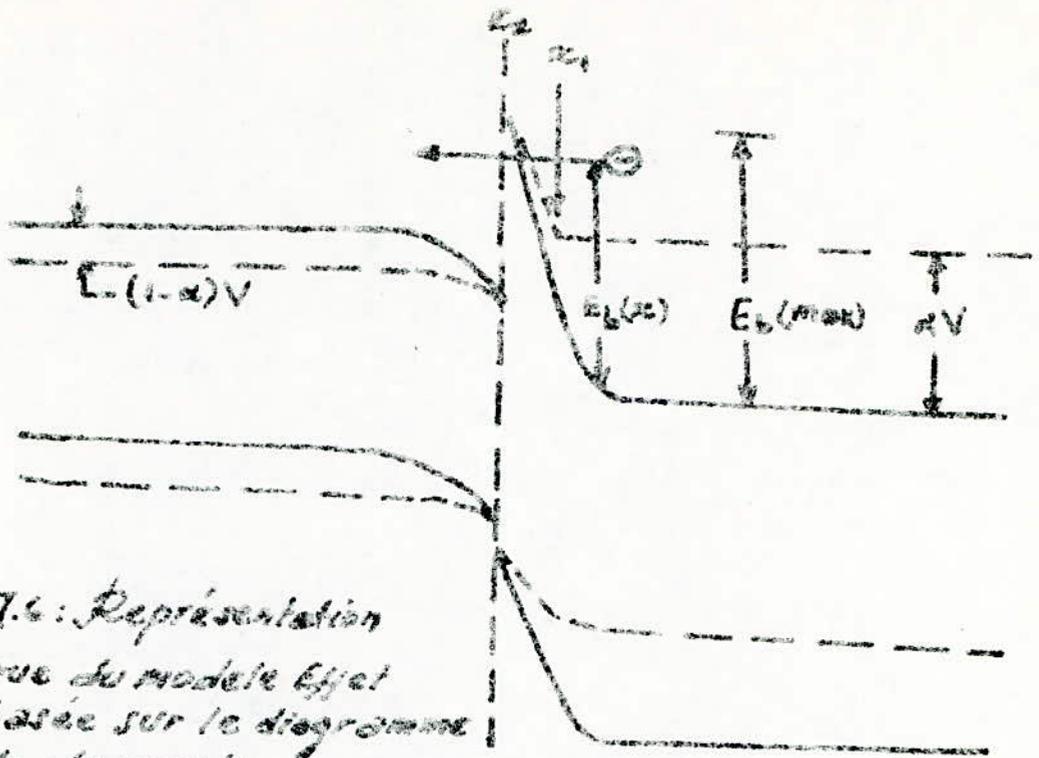


Fig IV.6: Représentation schématisée du modèle Effet TUNNEL basée sur le diagramme de bande d'énergie d'ANDERSON

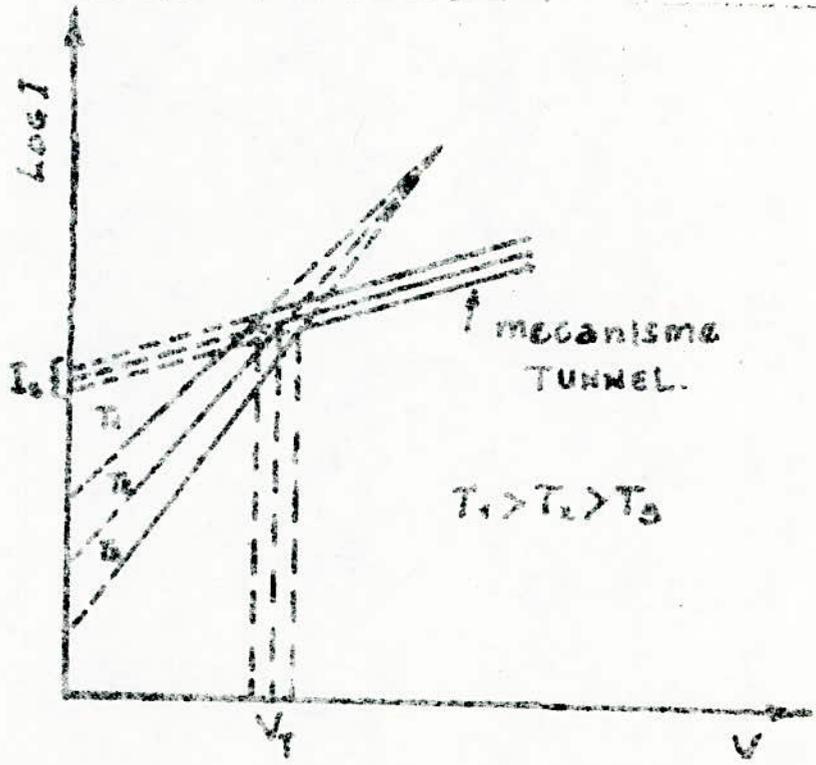


Fig IV.7: Caractéristiques expérimentales de $\ln I$ en fonction de la tension appliquée pour une hétérojonction pn pour trois températures différentes.

où $E_b(x)$ est la hauteur de la barrière à un point x au dessus du bas de la bande de conduction. Fig. IV-6.

V est la tension appliquée au semi-conducteur à large gap (type N), m^* masse effective des électrons, $\hbar = h/2\pi$.
Pour le cas linéaire (champ électrique E constant dans la zone de transition) REDIKER et al ont donné une solution approximative :

$$(2-12) \quad T \approx \exp \left[-\frac{4}{3} (2m_n^*)^{1/2} \frac{E_b(\max)^{3/2}}{q \cdot E \hbar} \right] \exp \left[2(2m_n^*)^{1/2} \frac{E_b(\max)^{1/2}}{q \hbar E} q \propto V \right]$$

$E_b(\max)$ est la hauteur maximale de la barrière pour une tension de polarisation nulle. Dans ce modèle où la diffusion par effet TUNNEL excède l'émission thermique l'expression des caractéristiques I-V directes s'écrit sous la forme :

$$(2-13) \quad I = I_s(T) \exp(V/V_0) \text{ où } V_0 \text{ est une constante.}$$

$I_s(T)$ croît faiblement avec la température. L'équation (2-13) n'est vérifiée expérimentalement qu'à partir d'un certain seuil de tension appliquée V_T comme le montre la figure IV-7.

NEWMANN trouva que $I_s(T)$ est proportionnelle à $\exp(T/T_0)$ d'où l'équation:

$$I = I_{s0} \exp(T/T_0) \exp(V/V_0) \quad (2-14)$$

I_{s0} , T_0 , et V_0 des constantes.

L'expression ci-dessus montre que T et V sont des variables indépendantes ($d(\ln I)/dV$ est indépendante de la température).

2-5-Modèle effet TUNNEL-Recombinaison.

C'est un modèle où la conduction se fait par effet TUNNEL par l'intermédiaire de pièges.

Le courant direct est proportionnel au produit de la densité (D) des pièges par la probabilité (T) du passage d'un électron de ce piège à la bande de valence ou à celle du passage d'un électron de la bande de conduction à ce piège:

$$J = A D T \quad (2-15) \text{ où } A \text{ est un coefficient numérique tenant}$$

compte de la surface de jonction.

La probabilité d'un passage à une bande a été calculée par FRANTZ

$$T = \exp \left[- \frac{4}{3} \frac{(2 m_n^*)^{1/2}}{q \hbar} \frac{E_b^{3/2}}{\mathcal{E}} \right] \quad (2-16)$$

E_b est la barrière que doit franchir l'électron : $E_b = q(V_d - V)$
 \mathcal{E} le champ électrique et est égal à :

$$\mathcal{E} = \frac{(2q(V_d - V)N_{d2})^{1/2}}{\epsilon_2^{1/2}}$$

Ce qui conduit à :

$$I = A D \exp \left[- \frac{4}{3 \hbar} \frac{(m_n^* \epsilon_2)^{1/2}}{(N_{d2})^{1/2}} (V_d - V) \right] \quad (2-17)$$

Ce modèle présente des écarts avec les résultats expérimentaux. RIBEN et FEUTCH l'ont modifié en introduisant plusieurs sauts de niveaux à niveaux. Soit $E_T = E_b / R$ la barrière entre chaque niveau (R est le nombre de transitions) si la probabilité de passage d'un à un autre est la même que celle établit pour le passage d'un piège à une bande et si, d'autre part on considère que les pièges sont suffisamment nombreux pour qu'il ne soit pas nécessaire de tenir compte des pièges vides et occupés, la nouvelle expression du courant est :

$$I = A D T^R \quad (2-18) \text{ où } T \text{ est de la même forme que (2-16) avec}$$

E_b à la place de E_b . Cette expression conduit à la loi suivante :

$$I = A D \exp \left[- (4/3\hbar) \left(\frac{m_n^* \epsilon_2}{N_{d2}} \right)^{1/2} (V_d - V) \right] \quad (2-18)$$

Les caractéristiques I-V montrent que pour des polarisations inverses moyennes, le courant n'atteint pas une valeur de saturation comme dans les modèles d'émission et de diffusion. S. MARTINUZZI propose pour l'hétérojonction CdS-Cu₂S un courant Zener assisté par des niveaux à l'interface, en écrivant le courant pour des tensions supérieures à quelques kT/q comme

$$I = C \exp \left[-A (V_d - V)^{1/2} \right] \quad (2-20) \text{ où}$$

$$A = \frac{4}{3 \hbar q} \left(\frac{m_n^* \epsilon_2}{N_{d2}} \right)^{1/2} V_T^{1/2} (E_{g1} - |\Delta E_c|)$$

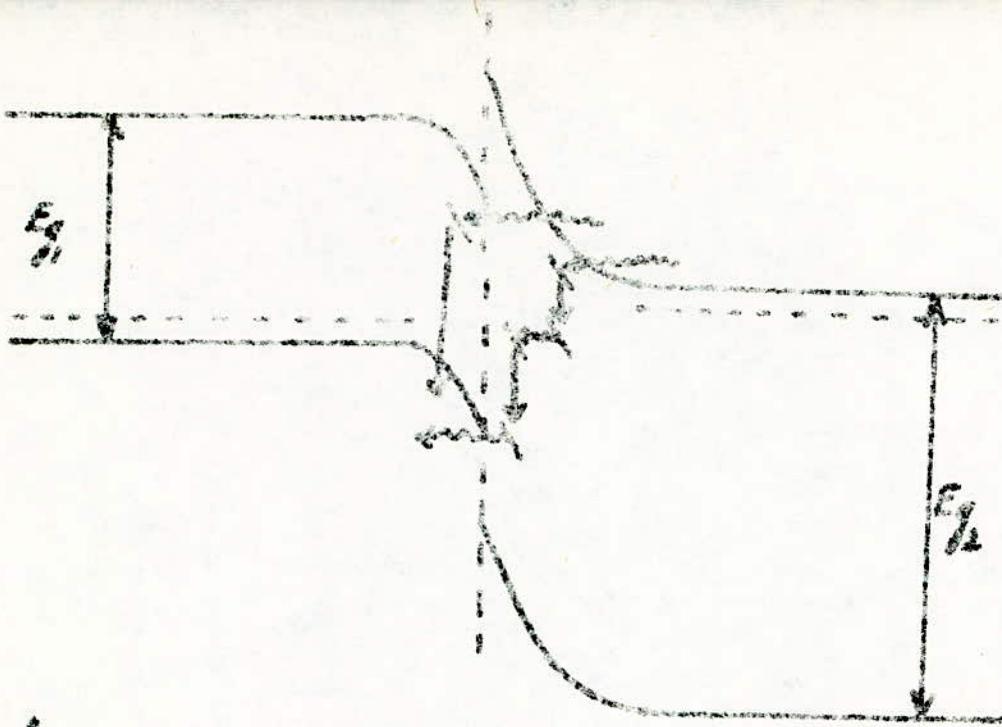


Fig IV. 1 : Diagramme de bande d'énergie pour une hétérojonction p-n abrupte sous polarisation directe, indiquant le processus tunnel-recombinaison à simple niveau ou à multi-niveaux.

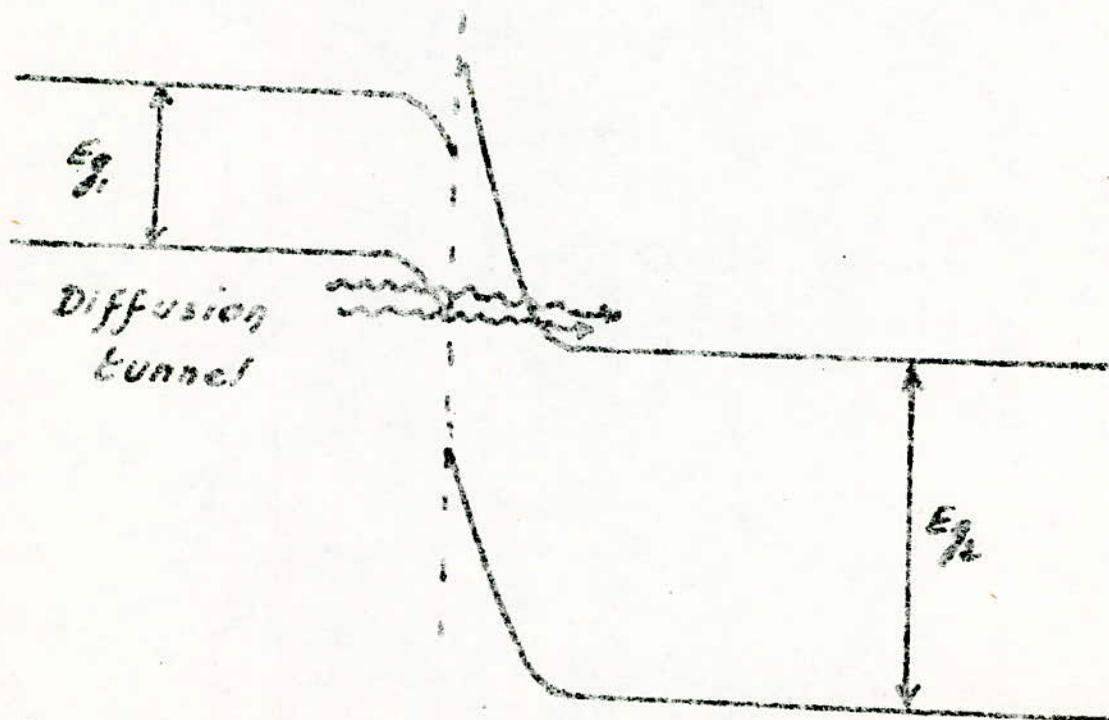


Fig IV. 2 : Diagramme d'énergie pour une hétérojonction abrupte p-n, sous polarisation inverse, indiquant le mécanisme tunnel.

3-PROPRIETES ELECTRIQUES DES HETERO- -JONCTIONS.

Les propriétés électriques principales, qui caractérisent les hétéro-jonctions, sont les caractéristiques $I=f(V)$ et $C=f(V)$. Elles dépendent beaucoup de la méthode de préparation et des concentrations en impuretés des deux semi-conducteurs formant l'hétérojonction.

3-1-Caractéristiques courant-tension des hétérojonctions.

Les caractéristiques courant-tension sont généralement utilisées pour déterminer le potentiel de jonction et les discontinuités d'énergie dans les bandes de conduction et de valence au niveau de l'interface, mise à part le mécanisme de conduction électrique.

3-1-1-Hétérojonctions anisotypes

Dans la plupart des hétérojonctions anisotypes, le courant en fonction de la tension est de la forme: $I \propto \exp(qV/nkT)$ (3-1)
où n est un paramètre relié aux diverses propriétés physiques de l'hétéro-jonction. Il est intéressant de noter que cette expression ressemble beaucoup au termes prédominants dans les expressions théoriques obtenues dans le cas des modèles de diffusion, d'émission et d'émission-recombinaison (§ chp:2)

Newmann a cependant proposé une expression d'une autre forme :

$$I \propto \exp(AV)\exp(BV) \quad (3-2) \quad \text{où } A \text{ et } B \text{ sont des constantes}$$

indépendantes de la tension et de la température. Cette expression, empirique a été justifiée plus tard par DONNELLY et MILNES à partir du mécanisme effet Tunnel-Recombinaison.

L'expression (3-1) s'applique aux faibles valeurs de polarisation, par contre, l'expression (3-2) aux tensions élevées de polarisation.

En général la caractéristique $I-V$ est prise en polarisation directe, en inverse le phénomène d'avalanche, non bien compris, crée des difficultés pour différentes températures. (fig: IV-10).

Les caractéristiques inverses, à différentes températures, obtenues par DAVIS pour des hétérojonctions N-P et P-N suivent une loi du type

$$(3-3) \quad I \propto \exp(V_d - V)^{1/2} \cdot A \quad (A \text{ indépendant de la température}).$$

Les caractéristiques courant-tension des cellules photovoltaïques, à l'obscurité et sous éclairnement sont de la forme (fig IV-11) d'une diode

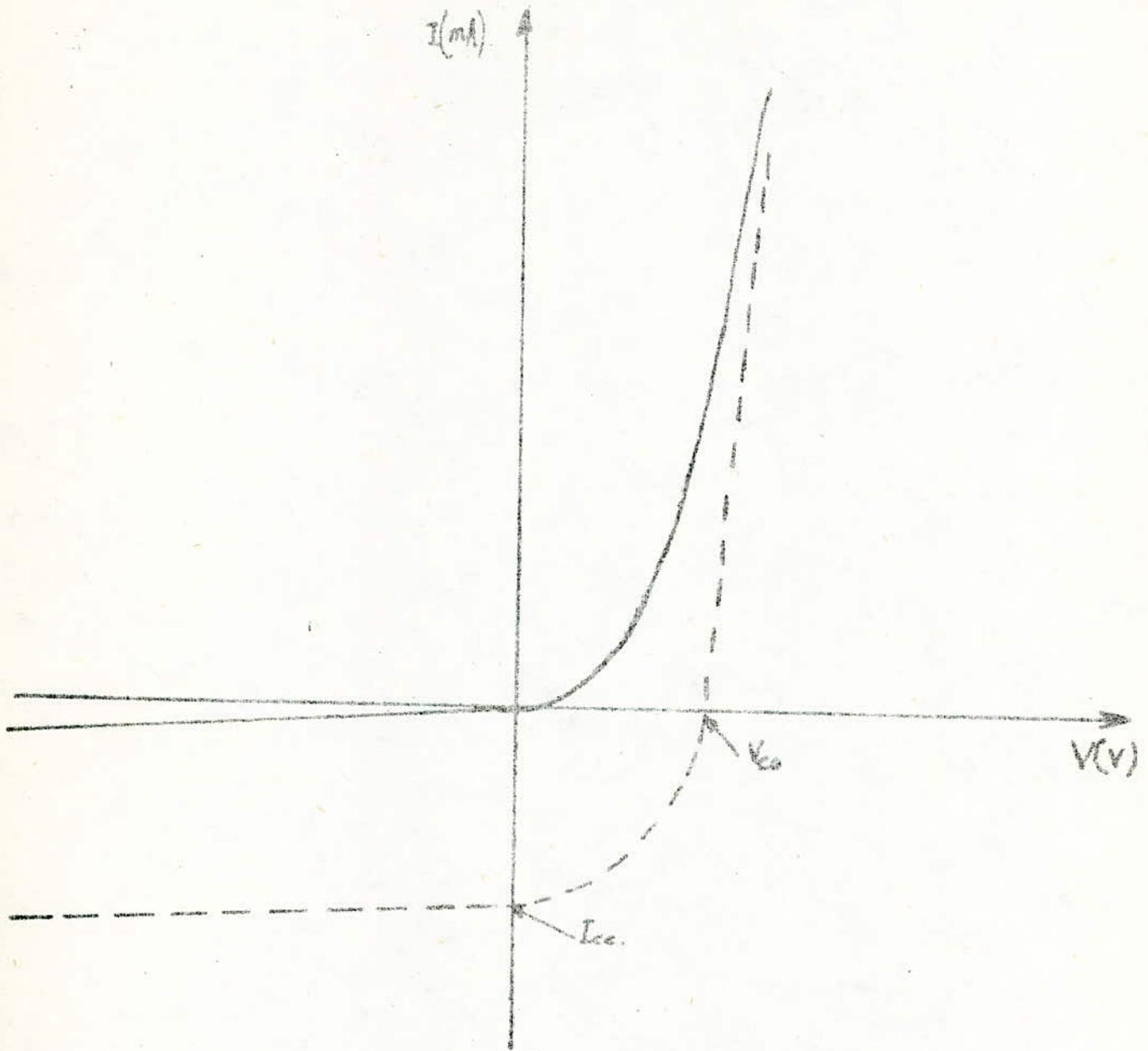


Fig. IV.11. Caractéristique Courant-Tension d'une heterojonction pn anisotype idéale

— : à l'obscurité
 - - - : Sous Eclaircement.

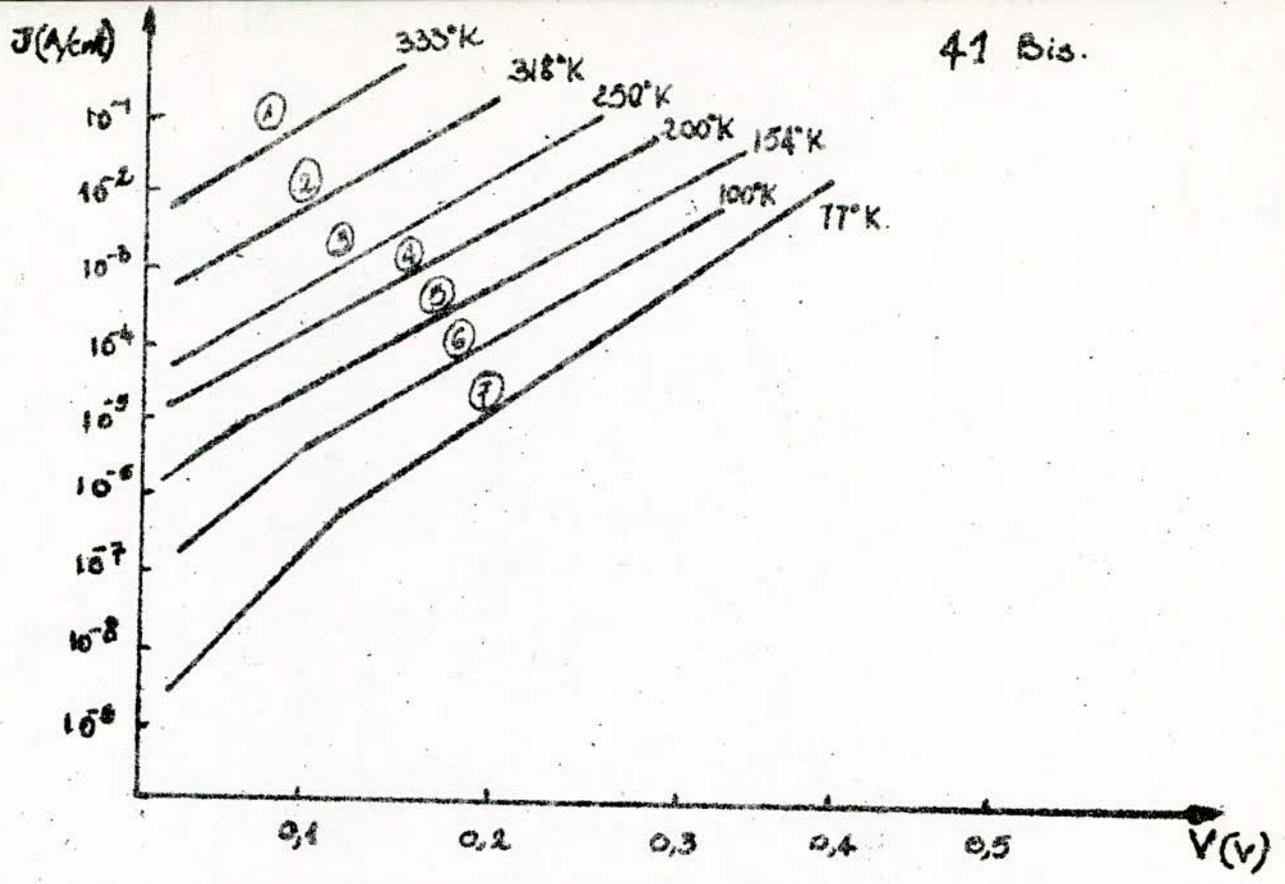


Fig. IV.10 - caractéristique $J=f(V)$ d'une hétérojonction pn pour différentes T° et sous polarisation (Donnahey-Milnes).

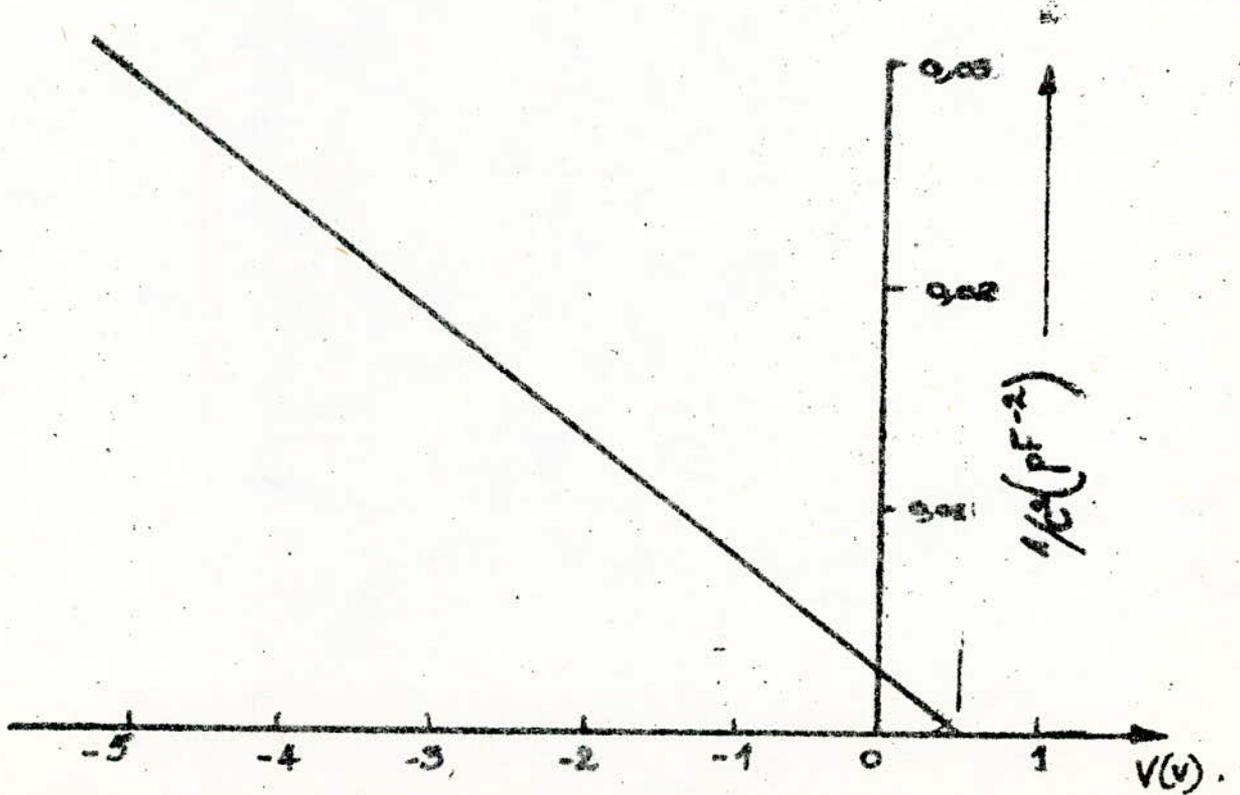


Fig. IV.11 - Caractéristique Capacité-Tension d'une hétérojonction (D'Après ALDHAM - MILNES).

simple. De l'enregistrement I-V sous éclairage, on déduit les paramètres suivants:

- I_{cc} courant de court-circuit
- V_{co} tension de circuit ouvert
- η % rendement maximum
- V_m et I_m tension et courant au point de rendement maximum.

3-2- Caractéristiques capacité-tension des hétérojonctions:

La mesure de la capacité de jonction $C = dQ/dV$ en fonction de la polarisation inverse est souvent utilisée pour déterminer le potentiel de diffusion (V_d) et la distribution de charge dans l'hétérojonction. Quand deux semi-conducteurs, formant une hétérojonction anisotype et ayant des conductivités différentes, sont assemblés, un équilibre s'établit jusqu'à ce que les niveaux de Fermi coïncident. Ceci engendre la formation d'une couche d'épuisement de chaque côté de l'interface. ANDERSON a montré que l'expression de la capacité d'une telle hétérojonction, ayant des états d'interface négligeables, peut être déduite par simple extension, de l'expression donnant la capacité de jonction des homojonctions.

Pour une hétérojonction abrupte anisotype, la capacité de jonction par unité de surface est :

$$C = \left[\frac{q \epsilon_1 \epsilon_2 N_{d2} N_{a1}}{2(\epsilon_2 N_{d2} + \epsilon_1 N_{a1})} \right]^{1/2} (V_d - V)^{-1/2} \quad (3-4)$$

N_{d2}, N_{a1} sont les concentrations en donneurs et en accepteurs.

ϵ_1 et ϵ_2 sont les constantes diélectriques des semi-conducteurs de types P et N respectivement.

V_d, V potentiel de jonction et tension appliquée;

On remarque que la courbe $1/C^2 = f(V)$ est linéaire et que son intersection avec l'axe des tensions donne le potentiel de jonction V_d . La présence d'une variation linéaire de $1/C^2 = f(V)$ est une indication formelle de la présence d'une hétérojonction abrupte. En présence des états d'interface et des effets de dipole électrique, la capacité de jonction par unité de surface pour une hétérojonction P-N abrupte est /

$$(3-5) C = B_1 \left[1 + f(V) \frac{dQ_{1s}}{dV} + \frac{d\phi_M}{dV} \right] \cdot (V_d - V - \phi_M - B_2 Q_{1s}^2)^{-1/2}$$

$$\text{où } f(V) = 2B_2 Q_{Is} + 2 \left[\frac{\epsilon_2 \epsilon_1 N_{d2}}{\epsilon_1 N_{a1}} \right]^{1/2} \cdot (V_d - V - \phi_M - B_2 Q_{Is}^2)^{1/2}$$

$$\text{et } B_1 = \left[\frac{q \epsilon_1 \epsilon_2 N_{d2} N_{a1}}{2(\epsilon_1 N_{a1} + \epsilon_2 N_{d2})} \right]^{-1/2}, \quad B_2 = \left[2q(\epsilon_2 N_{d2} + \epsilon_1 N_{a1}) \right]^{-1}$$

Q_{Is} et ϕ_M sont les charges sur les états d'interface et le dipole électrique respectivement. L'expression cidessus est valable pour un semi-conducteur à gap étroit de type P avec la condition: $0 < dQ_{Is}/dV < -dQ_n/dV$.

Si Q_{Is} est indépendant de V et en l'absence d'effet dipole l'expression se réduit à:

$$C = \left[\frac{q \epsilon_1 \epsilon_2 N_{a1} N_{d2}}{2(\epsilon_1 N_{a1} + \epsilon_2 N_{d2})} \right]^{1/2} \cdot (V_d - V - B_2 Q_{Is}^2)^{1/2} \quad (3-6)$$

L'allure de $1/C^2 = f(V)$ est linéaire mais l'intersection avec l'axe des tensions donne $(V_d - B_2 Q_{Is}^2)$ au lieu de V_d .

VAN DE WIELE et VAN OVERSTRAETEN ont déduit une équation pour la capacité de jonction d'une hétérojonction abrupte P-N (fig-IV-13) dans laquelle l'effet du dipole électrique est négligé mais les états d'interface sont supposés être distribués sur une largeur finie $(l_n + l_p)$.

Avec Q_{Is} indépendant de V , leur expression pour la capacité de jonction par unité de surface est:

$$(3-7) \quad C = \left[\frac{q \epsilon_1 \epsilon_2 N_{a1} N_{d2}}{2(\epsilon_1 N_{a1} + \epsilon_2 N_{d2})} \right]^{1/2} \cdot (V_d - V - \frac{q}{2}(Y + X^2/K))$$

$$\text{où } K = \epsilon_1 N_{a1} + \epsilon_2 N_{d2}$$

$$X = N_{in} l_n + N_{ip} l_p$$

$Y = N_{in} l_n^2 / \epsilon_2 + N_{ip} l_p^2 / \epsilon_2$ (N_{in}, N_{ip} concentrations en électrons et en trous au niveau de l'interface).

CSERVENY a suggéré qu'une couche d'inversion existe près de l'interface dans le cas d'une hétérojonction abrupte anisotype et très asymétrique, il a formulé une expression pour la capacité de jonction qui tient compte de ces effets. Les courbes $1/C^2 = f(V)$ sont linéaires, avec les mêmes pentes que celles prévues par ANDERSON, mais l'intersection avec l'axe de tension ne donne plus V_d .

Pour une hétérojonction graduelle anisotype ANDERSON donne l'expression:

$$C = C_0 (V_d - V)^{-1/\alpha} \quad \text{où } \alpha > 2 \text{ et } 1/C^2 \text{ est linéaire.}$$

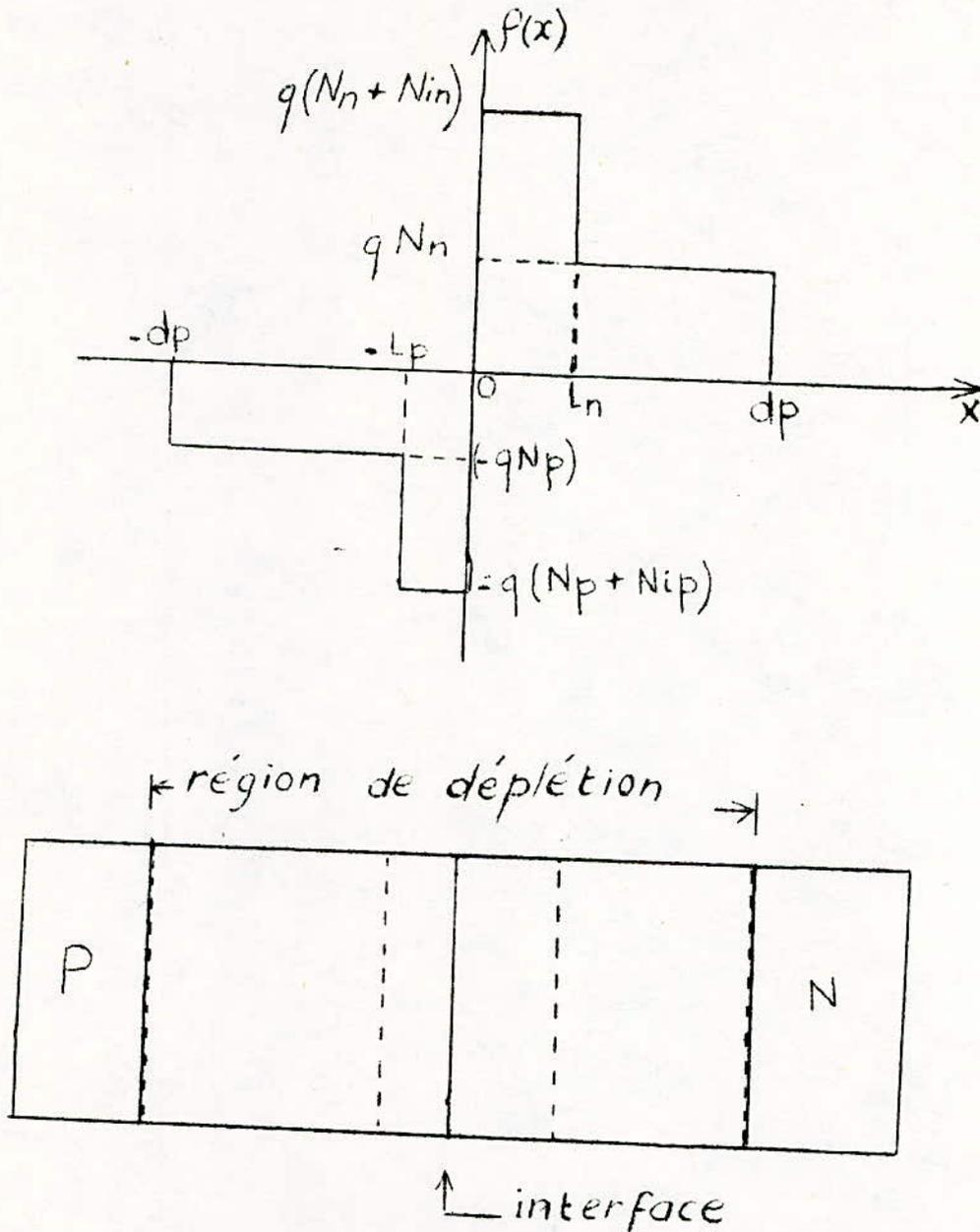


Fig IV.13 : Représentation d'une hétérojonction p-n avec des états d'interface

4-Conclusion

Les caractéristiques I-V dans les hétérojonctions sont influencées par divers mécanismes dépendants des discontinuités de bandes à l'interface et la densité des états d'interface. Par exemple, si la barrière des trous est plus haute que celle des électrons alors, le courant est dû presque entièrement aux électrons; si la densité des états d'interface est trop élevée le courant prédominant serait le courant de génération-recombinaison de l'interface. Le courant prédominant peut aussi être dû à l'effet Tunnel si la largeur de la barrière est très mince, ou à l'émission thermoionique si l'interface se comporte comme un contact métal-semi-conducteur.

C H A P I T R E V : ETUDE DES SEMI-CONDUCTEURS COMPOSES:

CdS :SULFURE DE CADMIUM

Cu₂S:SULFURE DE CUIVRE

1-Aspect

Par opposition aux semi-conducteurs simples, dans lesquels le réseau cristallin ne contient qu'un seul type d'atome (Si ou Ge), les semi-conducteurs composés contiennent en général deux éléments distincts. Une remarque est importante: l'association de ces deux éléments fait que leur valence est égale à huit(8): Semi-conducteurs III-V, II-IV, I-VII .

Leurs études théoriques et techniques furent entreprises à partir de 1950 environ. Leurs particularités essentielles sur les semi-conducteurs simples sont: -Grande variété de largeurs de bandes interdites (0,17 à 2,25 eV)

-Certains possèdent des mobilités de porteurs très grandes .

Malgré les très nombreux travaux qui leur sont consacrés , les semi-conducteurs composés ne sont actuellement utilisés que dans un petit nombre de cas assez spéciaux: diodes SCHOTTKY, diodes Tunnel, oscillateurs U.H.F. à effet Gunn, photopiles solaires etc...). Ce domaine restreint dans leurs applications est dû aux difficultés technologiques bien que certains possèdent des propriétés plus intéressantes que le silicium (GaAs, InP)

2-Composition -systèmes cristallins

Les semi-conducteurs binaires sont des composés et non des solutions solides, correspondant à une formule chimique bien déterminée. Tout excès de l'un des composés, même faible , modifie fortement les propriétés du semi-conducteur. Cette propriété est utilisée pour l'obtention des types N et P . Leur dopage est très facile, par contre l'état intrinsèque est en pratique impossible à obtenir en raison des difficultés de purification et de stoechiométrie.

3-Préparation

Les méthodes utilisées pour les semi-conducteurs (Si, Ge) sont valables en général pour les semi-conducteurs composés (purification, obtention de monocristaux), mais des difficultés apparaissent pour diverses raisons:

-Présence de deux éléments dans le solide , au lieu d'un, en proportions exactes (stoechiométrie)

-Les composés sont, parfois, formés d'éléments volatils aux hautes températures.

4-Liaisons chimiques et propriétés électriques

L'étude des liaisons chimiques est faite suivant les éléments constitutifs du composé. On trouve des liaisons covalentes (ou homopolaires) ou ioniques ou les deux à la fois.

La propriété électrique fondamentale est celle des bandes d'énergie. Les bandes peuvent présenter des structures compliquées, mais en première approximation, l'existence de trois bandes d'énergie est admise (bande de valence, bande interdite, bande de conduction). La théorie des semi-conducteurs simples s'applique aux semi-conducteurs composés (calcul de la concentration, mobilité des porteurs, conductibilités etc...).

5- Conclusion

Pour notre cas, on s'intéresse à la réalisation et la caractérisation des solar cells (cellules solaires) à partir de deux semi-conducteurs CdS et Cu_2S . Le premier appartient au groupe II-VI, le second au groupe I-VI (avec deux atomes de cuivre on aura une structure II-VI). On essaiera de traiter ces semi-conducteurs séparément, en insistant sur leurs propriétés qui interviennent dans la conversion photovoltaïque.

6-Le sulfure de Cadmium : CdS

P 6-1-Propriétés cristallographiques

Le sulfure de cadmium existe sous deux formes allotropiques:

-Structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille

"a" égal à $5,832 \text{ \AA}$

-Structure hexagonale de type wurtzite, la cellule unité contient deux molécules de CdS et a pour dimensions:

$$a = 4,16 \text{ \AA}$$

$$c = 6,756 \text{ \AA}$$

Les films de CdS (couches minces) obtenues par évaporation thermique (cas de notre réalisation) sur support amorphe (substrat) sont polycristallins et présentent la forme hexagonale quelle que soit la température du substrat, la vitesse de l'évaporation ou l'épaisseur du film.

WILSON a montré que ce dernier paramètre (épaisseur) était important pour

l'orientation des cristallites. Lorsque le dépôt augmente, les axes c ont tendance à s'aligner perpendiculairement au substrat.

Le CdS a un coefficient de dilatation relative de $4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire à l'axe c et $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ dans la direction parallèle à c.

6-2-Propriétés électriques et optiques

Le CdS utilisé pour la réalisation des photopiles est rendu très conducteur par l'adjonction d'impuretés à la charge d'évaporation et par la diffusion du substrat (Zn) provenant du contact arrière. La largeur de la bande interdite (transition directe) a été calculée par la mesure des coefficients de réflexion et de transmission: $E_g = 2,42$ à la température ambiante.

La masse effective du trou dans le CdS est de deux types :

- Celle des trous parallèles à l'axe c m_p^* // c qu'on appelle trous lourds
- Celle des trous perpendiculaires à c m_p^* \perp à c qu'on appelle trous légers.

Le tableau 6-1 résume les caractéristiques (constantes) électriques du CdS.

Bande interdite (eV)	$E_g = 2,42$
Masse effective des électrons	$m = 0,204 m_0$
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	350
Masse effective des trous	$m_p^* = 5 m_0$ (// c) $m_p^* = 0,7 m_0$ (\perp c)
Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	15
Constante diélectrique	9 à 9,5

Tableau 6-1

Kazmerski, a étudié la mobilité dans le plan de la couche où les joints de grains agissent comme une barrière de potentiel (ϕ) et d'autre part, il tient compte de l'influence de la surface et écrit la mobilité sous la forme:

$$\mu = \mu_b (1 - \lambda/d) \exp(-q\phi/kT) \quad (6-1)$$

μ_b = mobilité du CdS massif

λ = libre parcours moyen de surface

d = demi épaisseur de la couche

λ est de l'ordre de 1100 \AA et ϕ de l'ordre de 96 eV .

Les mesures de résistivité et de capacité (faites par T.CABOT) ont donné

une mobilité effective de $5,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour des couches évaporées de CdS. D'autre part, pour la conductivité électronique dans la direction parallèle à l'axe c, KARMERZKI suppose que les défauts d'empilement se présentent comme une barrière de potentiel ϕ_{sf} et il écrit

$$\sigma = \sigma_b \exp(-q\phi_{sf}/kT) \quad \text{avec } \phi_{sf} = 34 \text{ MeV} \quad (6-2)$$

σ , σ_b sont les conductivités dans la direction parallèle à l'axe c pour la couche mince et le massif respectivement.

Remarques: Les qualités intrinsèques du CdS dépendent fortement des pressions partielles du soufre et du cadmium lors de la fabrication (évaporation).

La diffusion de corps tels que : Ag, Au, sur une surface de CdS chimiquement polie et soumise à un traitement thermique ne présente pas les caractéristiques habituelles d'une barrière SCHOTTKY. Un excès de Cd dans le CdS diminue la résistivité de ce dernier. D'après KRAYLER et SHAW la présence d'un excès de Cd se traduit par deux défauts ponctuels/

-Lacunes de Soufre V_s , V_s^+ ou V_s^{2+} défauts donneurs à énergie d'activation respectivement 0,042eV et 0,14eV.

-Du cadmium interstitiel Cd_i : Cd_i^+ et Cd_i^{2+}

La densité d'électrons libres dans le CdS dépend de la pression partielle du Cd par la relation: $[e] = K P_{Cd}^{1/3}$ (6-3)

Le cuivre agissant comme un accepteur dans le CdS, peut créer au voisinage de la jonction CdS-Cu₂S, par diffusion une zone faiblement compensée. Celui-ci diffuse suivant deux mécanismes:

-Rapide avec faible solubilité

-lent avec faible haute solubilité

Le CdS est de type N (par suite de la présence d'une forte densité de lacunes de Soufre), sa largeur de bande est de 2,42 eV, son affinité électronique χ_n est de 4,79 eV.

7-Sulfure de Cuivre :Cu₂S

Les systèmes composés Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) sont très complexes, même dans le domaine de composition très voisin de Cu₂S. D'après la littérature, les seuls sulfures qui interviennent dans la structure CdS-Cu₂S sont:

- La chalcocite
- à température ambiante -La djurleite
- La phase tétragonale

Le Cu_2S est la structure chalcocite δ , composé très mal défini à température ambiante.

-Aux environ de 135°C la chalcocite δ se transforme en chalcocite β .

7-1-Propriétés électriques et optiques du Cu_2S massif

7-1-1-Propriétés électriques

Les études de la conductivité et de l'effet HALL sur le composé Cu_2S en fonction de la température montrent qu'il existe deux énergies d'activation de 80meV et 7meV. A partir de ces résultats, F. GUSTAVINO calcula la masse effective et la position du niveau de Fermi.

$$\rho (\Omega \text{ cm}) = 0,4$$

$$p (\text{cm}^{-3}) = 2 \cdot 10^{19}$$

$$\mu (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}) = 4$$

$$m_p^* / m_0 = 1,7$$

$$E_f - E_v = 50 \text{ meV}$$

Ces caractéristiques changent évidemment en fonction de x dans le composé Cu_xS . En effet, EIZENMANN donne pour $x=1,995$ une conductivité de $1 \Omega^{-1} \text{s}^{-1}$ et pour $x=2$ une conductivité de $7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{s}^{-1}$

7-1-2-Propriétés de électriques de Cu_2S dopé Cd ou Zn

Le Cadmium et le Zinc agissent comme des donneurs dans le Cu_2S . La présence de ceux-ci peut changer la composition du mélange Cu_xS .

Ces propriétés se singularisent surtout par l'influence des recuits. Juste après leur préparation, les couches de 0,1 à $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur se distinguent par leur forte résistance ($R_0 = 10 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$), mais après un recuit de 10 à 20mn à 200°C , R_0 chute brusquement à quelques $\text{K}\Omega \text{ cm}^{-2}$. Cet effet semble être dû surtout à un enrichissement en soufre de la couche.

7-1-3-Propriétés électrochimiques

HIRAHARA a mis en évidence la présence d'une conductivité par les ions Cu^+ dans les sulfures de Cuivre, principalement dans la phase hexagonale. En général, pour des tensions supérieures à 386mV, il y a croissance de nodules de cuivre au ^{niveau} de la jonction $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$. Ce nodule court-circuite la jonction et permet la décomposition du Cu_2S .

7-1-4-Propriétés optiques

Dans les photopiles en couches minces au CdS-Cu₂S, les couches de Cu₂S constituent la zone P de l'hétérojonction et sont directement exposées au rayonnement solaire. L'étude de l'absorption optique des cristaux massifs de Cu₂S a conduit à deux résultats différents:

-MARSHALL et MITRA ont mis en évidence une absorption optique par transition électronique indirecte entre les bandes E_c et E_v et ont trouvé E_g' = 1,21 eV à la température ambiante.

-BOROKIN, par contre, a observé une absorption optique par transition directe et a trouvé E_g = 1,90eV à la température ambiante.

-MULDER, sur un échantillon de CdS donne trois valeurs suivant les axes cristallographiques du CdS de départ:

1,13eV suivant "a", 1,09eV suivant "b" et 1,40eV suivant "C".

GILL et BUBE, en déplaçant un faisceau lumineux déterminèrent une longueur de diffusion pour les électrons: l_n = 0,1 --- 0,4 μ

Une variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente pour le composé chalcocite est donnée à la figure V-I.

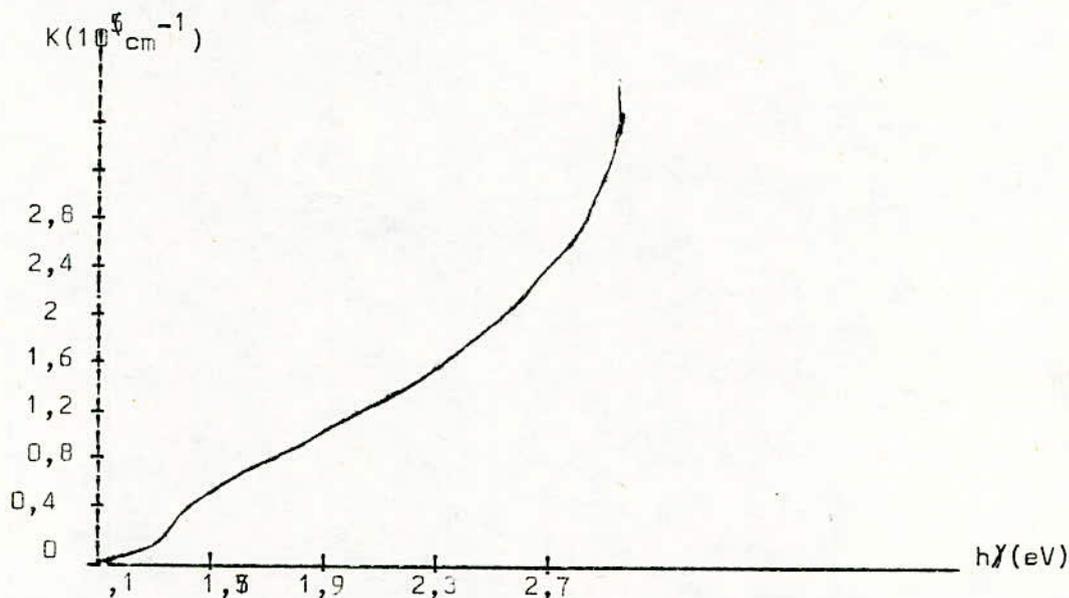


Fig:V-I-Variation du coefficient $K(\text{cm}^{-1})$

C H A P I T R E VI : ETUDE THEORIQUE DE L'HETEROJONCTIONCdS-Cu₂SIntroduction

La cellule solaire CdS-Cu₂S est considérée comme un dispositif à hétéro-jonction abrupte, ayant le CdS comme base et une mince couche de Cu₂S (chalcocite) de type P pour émetteur de photoporteurs (électrons). Les recherches optiques et électriques ont déterminé que parmi les composés Cu_xS, la chalcocite orthorombique (Cu₂S) avait les propriétés les plus favorables pour former une cellule solaire à grande performances avec le CdS. Les électrons (photoporteurs) générés par éclairage sont sujets à un processus combiné: Excitation-Recombinaison-Diffusion. La recombinaison peut avoir lieu soit dans le volume (dans le Cu₂S) soit en surface. Une fraction de porteurs de charge diffuse à l'interface (Jonction CdS-Cu₂S). Ces électrons sont responsables de la majeure partie du photocourant (Une petite quantité est due aux trous générés dans le CdS se déplaçant à travers l'interface dans le Cu₂S). Les caractéristiques sont usuellement décrites comme des caractéristiques de diodes (Diodes SCHOTTKY) traduites par le photocourant de saturation I_{cc}. A travers tous les modèles proposés, et qui sont plus ou moins expliqués expérimentalement, le modèle de SHIOZAWA est le plus apte à décrire presque entièrement les phénomènes physiques à l'interface CdS-Cu₂S. Ce modèle a été analysé mathématiquement par T.S TE VELDE. Cette analyse faite en comparaison avec un contact SHOTTKY (M-S) où le Cu₂S est assilé à un métal vue sa forte conductivité par rapport à celle du CdS.

Les bandes de conduction et de valence du CdS et du Cu₂S contribuent à une discontinuité au niveau de l'interface, menant à un saut d'énergie ΔE du sommet de la barrière du CdS jusqu'à la bande de conduction du Cu₂S. T.S TE VELDE a supposé que la courbure des niveau de bandes se fait du côté du CdS seulement et que dans le Cu₂S les niveaux demeurent horizontaux comme pour un métal (la charge d'espace se développe du côté du semi-conducteur le moins dopé).

Pour cette analyse mathématique on partagera l'étude en trois parties:

- a) - Le sulfure de cuivre (Cu₂S), où la lumière est absorbée (photons d'énergie supérieure à 1,2 eV) excitant ainsi les électrons pour leur passage à la bande de conduction.

A ce niveau les problèmes posés sont:

- Comme les électrons générés seront capables de traverser l'interface.

-Le taux des électrons qui diffusent vers le CdS (de densité J_0), la recombinaison dans le volume et la recombinaison en surface.

b)-L'interface où une partie de J_0 (J_s) est perdue par recombinaison au niveau des états d'interface.

c)-La barrière SCHOTTKY dans le CdS.

Nous calculerons comment le flux d'électrons J_0 est distribué à l'interface (J_s) et dans la barrière (J_b) en fonction du saut d'énergie ΔE .

1-Transport de porteurs minoritaires dans le Cu_2S .

On admet généralement que la plupart des photoporteurs sont des électrons générés dans le Cu_2S de type P. Cependant, le genre de transport des porteurs dans le Cu_2S et de celui-ci vers le CdS est très mal défini.

On suppose que les porteurs sont créés d'une façon homogène (ou suivant une simple loi en exponentielle) dans le Cu_2S et diffusent de ce dernier vers le CdS, ainsi que partiellement à la surface externe. Fig VI-1a.

1-1-Analyse de la génération

Le taux de génération dépend de l'éclairement. Par temps clair on a :

$g = (1,8 \pm 0,3) 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à la surface externe du Cu_2S , il diminue jusqu'à $g = (3 \pm 0,2) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à l'interface.

Pour un éclairement de 100 mW/cm^2 , le taux de génération moyen est :

$g = 6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (en tenant compte de la réflexion causée par l'électrode arrière).

1-2-Recombinaison

La densité des porteurs minoritaires dans le Cu_2S (électrons) est donnée par le résultat de la génération et de la recombinaison.

La recombinaison est composée d'une composante en volume et de plusieurs composantes qui dépendent de la position telles que la recombinaison en surface et la recombinaison à l'interface. L'expression générale de cette densité est de la forme:

$$g(r) = R(n(r)) - \frac{1}{q} \text{Div } J_n \quad (1-1)$$

avec R une fonction de recombinaison.

1-2-1-Recombinaison en surface.

La recombinaison en surface, différente de celle qui se fait en volume, a lieu sur la surface exposée, à l'interface et dans les joints de grains du Cu_2S . Elle est caractérisée par la vitesse S qui s'exprime en unité r.m.s, la vitesse thermique $v_{th} = (3kT/m_n^*)^{1/2}$.

$$S = v_{th} S_f \quad (1-2)$$

avec S_f : facteur de forme de la surface : $S_f = \sigma N_s W \quad (1-3)$

σ section efficace de capture et N_s la densité des centres recombinants en surface, localisés dans une couche de surface d'épaisseur W .

La transparence $T = 1 - S_f$ d'une telle surface donne la fraction de porteurs qui traversent la surface ou se réfléchissent sans recombinaison. La densité de courant de recombinaison des porteurs diffusant à la surface est donnée par:

$$J_{ns} = qn_s \cdot S / (6)^{1/2} \quad (1-4-)$$

où n_s = densité des porteurs à la surface.

Pour le cCu_2S , ces paramètres sont inconnus. Cependant, il est très probable que le produit $N_s W$ soit plus grand en surface qu'en volume, ce qui tend à diminuer la densité des porteurs à la surface.

1-2-2-Recombinaison en volume

Dans le volume du Cu_2S (en négligeant la recombinaison en surface), la distribution des porteurs dans les bandes (bande de conduction, de valence et bande interdite) est déterminée par :

$$\frac{dn}{dt} = g - \beta n(N_d - n_d) + \alpha n_d - \delta n(N_r - n_r) \quad (1-4a)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = \beta n(N_d - n_d) - \alpha n_d \quad (1-4b)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = \beta' p n_a (N_a - n_a) \quad (1-4c)$$

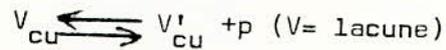
$$\frac{dn_r}{dt} = \delta n(N_r - n_r) - \delta' p n_r \quad (1-4d)$$

$$\frac{dp}{dt} = g + \alpha(N_a - a_n) - \beta'pn_a - \gamma'pn_r \quad (1-4e)$$

Le processus de la cinétique de recombinaison est représenté par la fig:VI-1b); En prenant seulement les conditions stationnaires, le système(1-4) devient un système polynomial. n_i ($i=a, r, d$) est la densité des électrons crée par les impuretés de densité N_i , α est le taux d'ionisation thermique des pièges, β et γ sont les coefficients de transition de la forme σv , σ étant la section efficace de capture et v la vitesse r.m.s. des porteurs libres. α', γ', β' sont les coefficients de transition des trous de la bande de valence.

L'écart de la neutralité de charge (peut avoir lieu sous la condition de non équilibre thermodynamique: une excitation optique et une recombinaison en surface marquée peuvent engendrer une telle condition) cause des changements de champ dans l'équation de POISSON. Pour déterminer la neutralité, il faut connaître le caractère de charge de tous les défauts.

Les pièges de trous sont probablement liés aux lacunes de cuivre dans le Cu_2S et ont des propriétés acceptrices



leur densité est déterminée par:

$$N_a = [V_{Cu}] = (2-x) \frac{2 \times 48}{a \sin \beta b} = 4,38(2-x) \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (1-5)$$

avec x donné par Cu_xS ; a, b, c , les constantes du réseau et β l'angle entre a et c .

$$a = 15,246 \text{ \AA}$$

$$b = 11,884 \text{ \AA}$$

$$c = 13,494 \text{ \AA}$$

$$\beta = 116,35^\circ$$

La chalcocite renferme 48 unités de Cu_2S .

Le cadmium Cd joue le rôle de donneur dans le Cu_2S (atomes intersticiels Cd_i)



La densité de ces centres est inconnue, cependant elle est toujours inférieure à la densité des accepteurs puisque Cu_xS est toujours de type P.

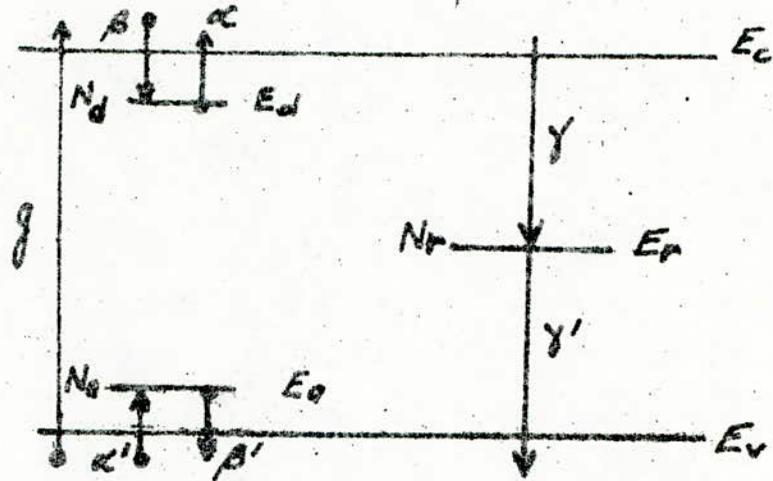


Fig VI.1(a) Modèle Cinétique de recombinaison

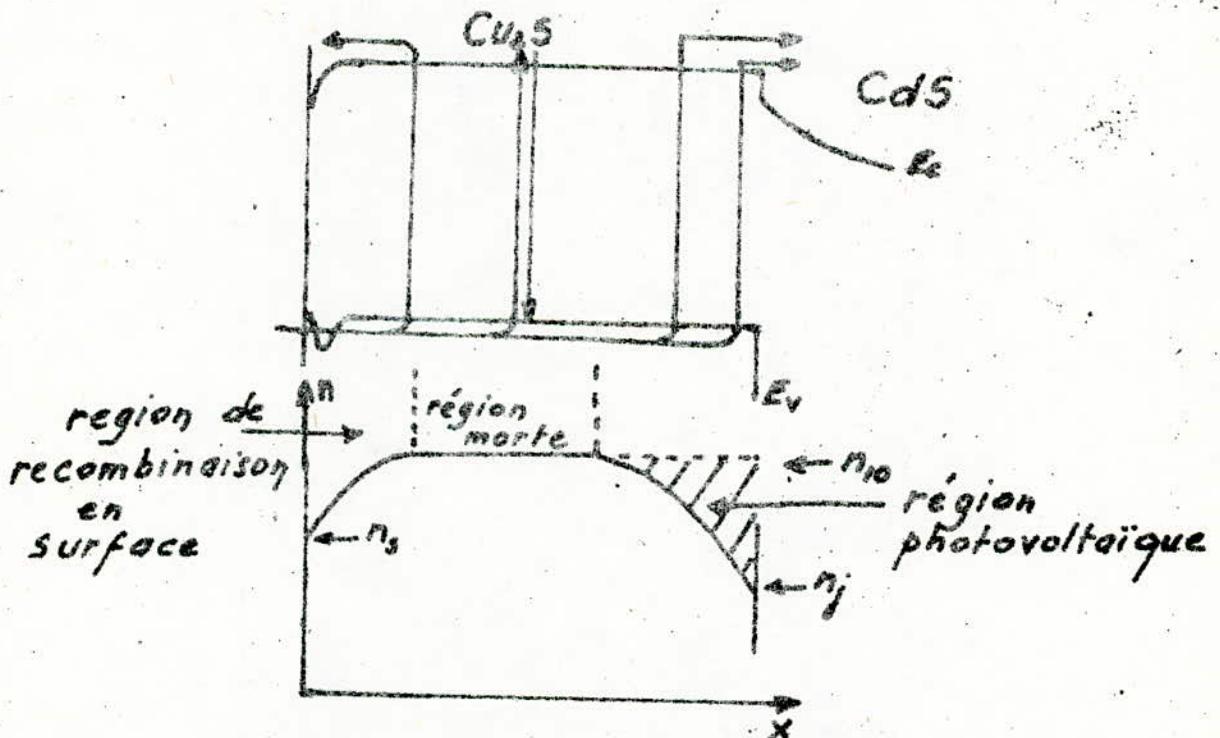


Fig VI.1(b): Schématisation de la génération, recombinaison et diffusion dans le modèle de bandes (en haut). Profil de la densité d'électrons avec $L_n \ll d_1$ (en bas). L'aire hachurée est proportionnelle à J_L .

Ces atomes Cd jouent le rôle de pièges d'électrons dans le Cu_2S . La densité des centres recombinants est linéairement liée à la densité des accepteurs peu profonds (piège de trous).

Il est, en effet possible que le centre V'_{Cu} joue le rôle d'un centre recombinant (V'_{Cu} = centre vacant).

Avec ces hypothèses, le système d'équation (1-4) a comme solution:

$$n = g/\delta n_a = g \tau_n \quad (1-5a)$$

$$p_d = \frac{n_o}{n + n_o} N_d \quad (1-5b)$$

$$n_r = \frac{\delta n_a}{\delta' p} n \quad (1-5c)$$

$$n_a = \frac{p_o}{p + p_o} N_a \quad (1-5d)$$

$$p = \frac{N_a - n_a}{n_a} p_o = g \tau_p \quad (1-5e) \text{ avec}$$

$$n_o = N_c \exp(-(E_c - E_d)/kT) \quad \text{et} \quad p_o = N_v \exp(-(E_a - E_v)/kT)$$

τ_n, n_a sont indépendants de g , aussi longtemps que le taux d'ionisation des accepteurs est indépendant de g .

On déduit de la solution (1-5) la durée de vie des porteurs majoritaires:

$$\tau_p = \frac{1}{\delta n} \cdot \frac{p_o (N_a - n_a)}{n_a^2} = \tau_n p/n \quad (1-6)$$

2.-Analyse mathématique de l'hétérojonction CdS-Cu₂S.

L'analyse mathématique des effets photoélectriques dans l'hétérojonction CdS-Cu₂S combine, comme il a été dit en introduction, le processus excitation-recombinaison-diffusion dans le Cu₂S, la recombinaison interfaciale et le transport d'électrons à travers la barrière dans le CdS.

Dans la structure de l'hétérojonction la couche Cu₂S est celle dans laquelle se produit l'effet photovoltaïque (responsable de l'absorption de la

lumière et de la génération des porteurs minoritaires). Pour cette étude on prendra le modèle de SHIOZAWA.

Le diagramme de bandes de l'hétérojonction (fig:VI-2) nous permettra de comprendre le mécanisme.

Le CdS, dont la bande interdite (énergie gap) est de 2,45eV, est de type N modéré et a à sa gauche un contact injecteur d'électrons (Zn).

A droite de l'interface, en $x=0$, il y a le Cu_2S de type P dégénéré avec un gap de 1,1eV et une épaisseur d . Un contact injecteur en $x=d$ (Au) complète la cellule solaire.

Les propriétés électrochimiques du Cu_2S et CdS, étant différentes (affinité électronique, énergie gap, permittivité, conductivité) ne permettent pas d'avoir un raccordement des bandes sans discontinuité à l'interface.

2-1-Etude de l'hétérojonction complète.

Pour le calcul analytique de la caractéristique J-V, on distingue deux cas différents par le saut d'énergie ΔE entre la bande de conduction du Cu_2S et celle du CdS.

-Le sommet de la barrière de SCHOTTKY dans le CdS demeure en dessous de la bande de conduction du Cu_2S (fig:VI-2).

Dans ce cas, $\Delta E = E_{g1} - V_d$ où E_{g1} est l'énergie gap du Cu_2S et V_d , hauteur de la barrière dans le CdS. (§2 -1-1)

-Le sommet de la barrière de SCHOTTKY se trouve au dessus de la bande de conduction du Cu_2S . Le saut d'énergie ΔE est maintenant

$$\Delta E = V_d - E_{g1}; \quad (\text{\S}2 -1-2)$$

2-1-1-Hétérojonction avec une barrière basse SCHOTTKY dans le CdS.

La barrière caractérisée par la tension intrinsèque de diffusion V_d est localisée entièrement à l'intérieur du CdS.

Soient J_b la densité de courant dans le CdS, J_s le courant de recombinaison par cm^2 de l'interface et J_0 la densité de courant en $x=0$ dans le Cu_2S .

La densité de courant totale J , peut s'écrire:

$$J = J_b = J_s + J_0 \quad (2-1)$$

La densité de courant dans la barrière est formulée par Schottky :

$$J_b = \left[n_c \exp(-q(V_d - V)/kT) - n_{bo} \right] v_b \quad (2-2)$$

avec n_c = concentration d'électrons dans la bande de conduction du CdS.

V_d : tension de diffusion

V : tension externe appliquée

v_b : vitesse des électrons au sommet de la barrière

n_{bo} : concentration des électrons au sommet de la barrière.

Par comparaison au cas normal de SCHOTTKY, on suppose qu'on a pas un équilibre thermique des porteurs entre le haut de la barrière et la bande de valence du Cu_2S . Par contre, on prendra un équilibre de BOLTZMANN avec une concentration d'électrons n_o dans la bande de conduction du Cu_2S en $x=0$ (à cause des états d'interface sur ΔE).

$$n_o = n_{bo} \exp(-\Delta E/kT) \quad (2-3)$$

avec similairement, nous avons pour l'équilibre thermique (sans tension, ni éclairage):

$$n_e = n_{be} \exp(-\Delta E/kT) \quad (2-4)$$

avec n_e = concentration à l'équilibre thermique dans la bande de conduction de Cu_2S

n_{be} = concentration à l'équilibre thermique au sommet de la barrière.

En plus, sans tension ni lumière, n_{be} est lié à n_c par:

$$n_{be} = n_c \exp(-qV_d/kT) \quad (2-5)$$

La densité de courant de recombinaison à l'interface J_s est proportionnelle à la différence $n_{bo} - n_{be}$:

$$J_s = (n_{bo} - n_{be}) \cdot S_b \quad (2-6)$$

où S_b représente la vitesse de recombinaison à l'interface (l'indice b indique que S_b dépend de la hauteur de la barrière ΔE).

La densité de courant dans le Cu_2S en $x=0$ (J_o) a été donnée par DONNELLY-MILNES:

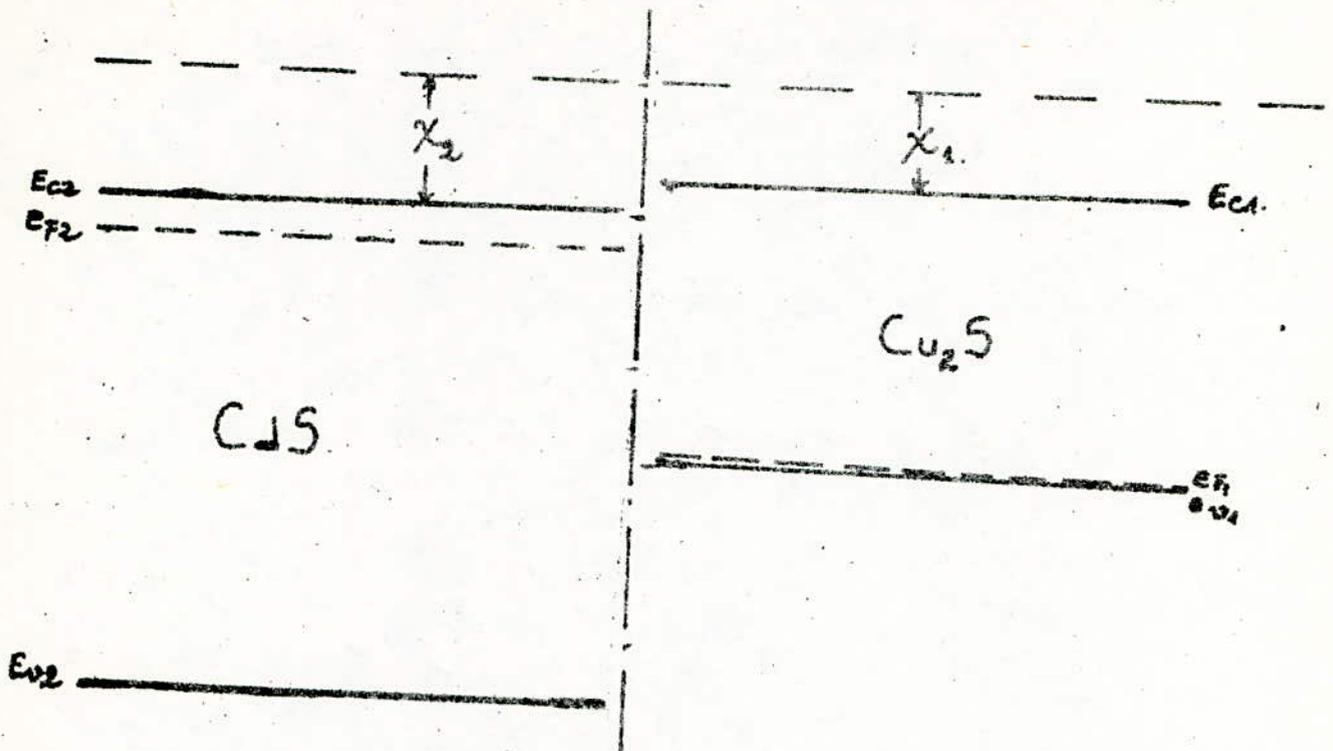


Fig. V.2(a): schéma de bandes $\text{CdS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ avant contact.

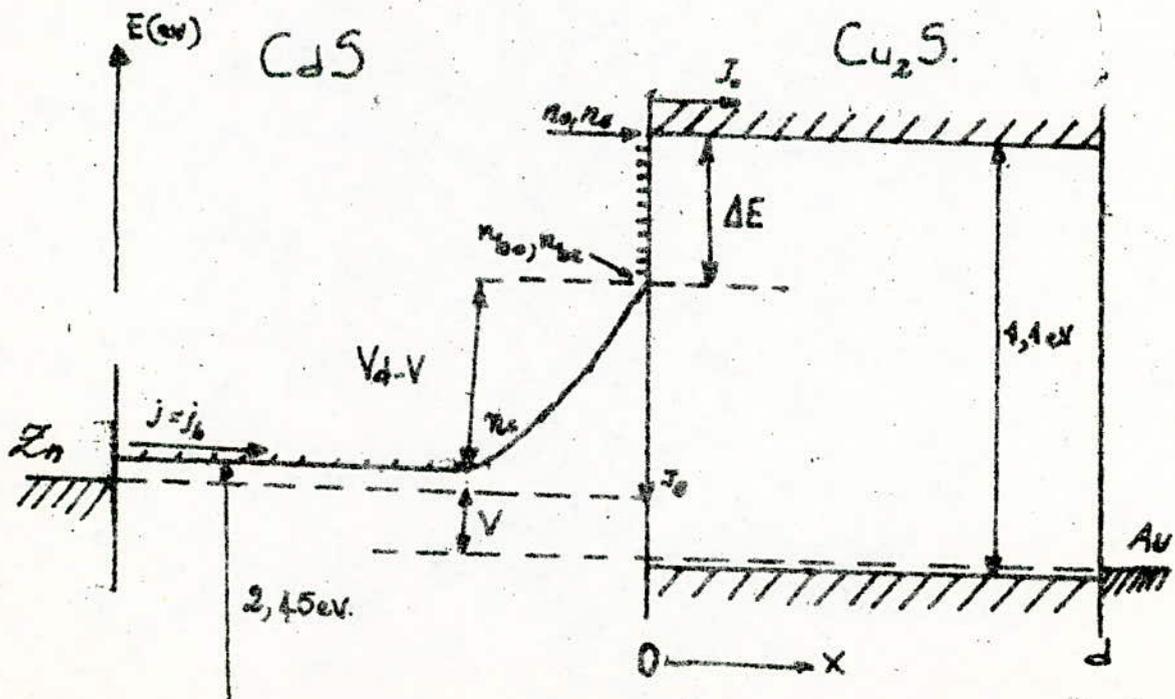


Fig. V.2(b) schéma de bandes $\text{CdS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ après contact.
(basse barrière de SCHOTTKY dans le CdS).

$$J_o = (n_o - n_e) v_{diff} - \gamma r I_o \quad (2-7)$$

avec v_{diff} : vitesse de diffusion donnée par:

$$v_{diff} = \frac{\text{sh}(d/L) + b_d \text{ch}(d/L)}{\text{ch}(d/L) + b_d \text{sh}(d/L)} \cdot D/L \quad (2-8)$$

où d : épaisseur de la couche Cu_2S

D : constante de diffusion des minoritaires

L : longueur de diffusion

b_d : recombinaison spécifique en surface en $x=d$

$$v b_d = S_d \cdot L/D \quad (2-9)$$

avec S_d : vitesse de recombinaison à la surface externe .

Dans le second terme de l'équation (3-7), I_o représente la densité d'énergie optique incidente, r le nombre d'électrons excités par unité d'énergie absorbée γ le rendement de collection .

On distingue γ_o le coefficient de collection si la lumière passe du CdS au Cu_2S en $x=0$ et γ_d si la lumière est incidente de la direction opposée en $x=d$. Les variations de γ_o et γ_d sont respectivement:

$$\gamma_o = \frac{\alpha L}{\alpha^2 L^2 - 1} \cdot \frac{(\alpha L - b_d)(\text{ch}(d/L) - e^{-\alpha d}) - (1 - \alpha L b_d)\text{sh}(d/L)}{\text{ch}(d/L) + b_d \text{sh}(d/L)} \quad (2-10)$$

$$\gamma_d = \frac{\alpha L}{\alpha^2 L^2 - 1} \cdot \frac{(1 - e^{-\alpha d})\text{ch}(d/L)(\alpha L + b_d) - (1 + \alpha L b_d) e^{-\alpha d} \text{sh}(d/L)}{\text{ch}(d/L) + b_d \text{sh}(d/L)} \quad (2-11)$$

où α est le coefficient d'absorption du Cu_2S .

Si on élimine à partir de (1)-(7) le flux des particules et des concentrations à l'interface, on obtient la caractéristique J-V:

$$J = n_e \exp(-qV_d/kT) v_b \frac{S_b + v_{diff} \exp(-\Delta E/kT)}{v_b + S_b + v_{diff} \exp(-\Delta E/kT)} \cdot \exp(qV/kT - 1) - \frac{v_b \gamma r I_o}{v_b + S_b + v_{diff} \exp(-\Delta E/kT)} \quad (2-12)$$

En premier lieu, on note que le premier terme de (2-12) représente l'injection (sans éclaircissement) et le second terme représente la collection. En plus, on voit que le taux de diffusion v_{diff} dans le Cu_2S est toujours accompagné par un facteur $\exp(-\Delta E/kT) \ll 1$.

Ceci rend le taux effectif de diffusion plus petit qu'il ne l'était. Pratiquement dans tous les cas, il est négligeable comparé à v_b et S_b . Si on maintient les pertes en surface $b_d < 1$, on trouve $v_{diff} \ll D/L$. Mais v_b peut augmenter à 10^7 cm/s, tandis la vitesse de recombinaison à l'interface (S_b) peut être plus grande encore. Ainsi ce cas est caractérisé par l'inégalité:

$$v_{diff} \exp(-\Delta E/kT) < v_b + S_b \quad (2-13)$$

La relation (2-13) exprime que le courant d'électrons injectés dans le Cu_2S est petit par rapport au courant à l'interface (de recombinaison).

La densité de courant, J , se simplifie pour les petites valeurs de v_b et S_b . A l'aide d'une tension appliquée, la majorité des électrons surmontent la barrière du CdS.

L'injection des minoritaires peut être négligeable dans le Cu_2S , tandis que la collection des porteurs minoritaires à partir du Cu_2S vers le CdS tend vers 100%: ceci apparait au second terme de l'équation (2-12).

En le comparant avec le second terme de (2-7), on voit qu'il en diffère par un rapport de vitesses:

$$\gamma_t = \frac{v_b}{v_b + S_b + v_{diff} \exp(-\Delta E/kT)} \cdot \gamma \quad (2-14)$$

avec la condition :

$$S_b + v_{diff} \exp(-\Delta E/kT) \ll v_b \quad (2-15)$$

qui avec (2-13) conduit à $S_b \ll v_b$ et on a finalement: $\gamma_t \approx \gamma$.

Le rendement total peut atteindre 100% si toutes les conditions pour que $\gamma = 1$ sont remplies.

Pour avoir $\gamma = \gamma_t$, il faut v_b soit plus grand que S_b , ainsi les électrons collectés choisiront le chemin le plus facile pour surmonter la barrière. D'autre part, si v_b est la plus grande vitesse, alors l'interface ne jouera aucun rôle tant qu'on a une collection.

Pour avoir la condition $v_b \gg S_b$, on doit, naturellement, assurer le meilleur interface possible (S_b petit), en employant des techniques spéciales épitaxiales ou à croissance topotaxiales. La même condition sera obtenue en augmentant le dopage du CdS de type N. Cette opération ne peut se poursuivre indéfiniment car la barrière deviendrait mince et sera transparente aux électrons et entraînerait un très grand ΔE qui, comme nous le verrons, a un effet défavorable sur la tension de circuit ouvert de la cellule solaire. En dehors d'une caractéristique d'une bonne diode et de l'optimisation du courant de court-circuit $J = \delta_t r I_o$, on doit obtenir la plus grande valeur de la tension de circuit ouvert V_{co} . Si on égalise l'équation (2-12) à zéro, on obtient la tension de circuit ouvert en utilisant aussi les équations (2-4) et (2-5):

$$V_{co} = (kT/q) \ln \left(\frac{\delta I_o r}{n_e (S_b \exp(\Delta E/kT) + v_{diff})} + 1 \right) \quad (2-16)$$

$$\text{Si } \frac{\delta I_o r}{n_e (S_b \exp(\Delta E/kT) + v_{diff})} \ll 1$$

on aura une variation linéaire entre V_{co} et I_o et on peut faire une approximation qui sera valable jusqu'à $V_{co} = kT/q = 25\text{mV}$.

Pour les grandes valeurs de I_o :

$$\left(1 \ll \frac{\delta I_o r}{n_e (S_b \exp(\Delta E/kT) + v_{diff})} \right) \quad \text{on aura une variation}$$

logarithmique qui, tend à faire augmenter la tension de circuit ouvert de $60\text{mV}/\text{décade}$ d'éclairement. Pour maximiser V_{co} , nous devons rendre le premier terme du logarithme aussi grand que possible.

Le numérateur du premier terme représente le courant de collection. Dans le dénominateur qui doit être gardé aussi petit que possible, la concentration n_e ne peut être tirée. Celle-ci est déjà déterminée par l'énergie gap du Cu_2S qui est pris au voisinage de la valeur optimale de la distribution spectrale. La présence du terme $S_b \exp(\Delta E/kT) + v_{diff}$ montre que l'interface limite V_{co} . La vitesse de recombinaison à l'interface S_b qui, dans l'hétérojonction est plus importante que v_{diff} , est multipliée par le facteur $\exp(\Delta E/kT) \gg 1$.

Il est évident que pour avoir une grande tension de circuit ouvert, on doit réaliser la condition suivante:

$$S_b \exp(\Delta E/kT) < v_{diff} \quad (2-17)$$

L'inégalité (2-17) représente d'avoir une injection des minoritaires dans le Cu_2S , laquelle ne pourrait être réalisée dans le cas de la barrière basse de Schottky (ΔE grand).

Pour optimiser V_{co} on doit en dehors de la limitation des pertes à l'interface minimiser ΔE .

L'inégalité (2-15) est valable même si $\Delta E = 0$ pour le courant de court-circuit. Le résultat optimal peut être obtenu pour une barrière basse avec $\Delta E = 0$ (2-18). Tout le long du calcul analytique, S_b a été ~~supposé~~ constant. Mais la condition $\Delta E = 0$ demeure valable tant que S_b augmente moins rapidement que $\exp(qV_d/kT)$. Une faible valeur de ΔE se traduit par une grande barrière V_d dans le CdS . Le facteur pré-exponentiel de la caractéristique $J = f(V)$ (2-12) est ainsi rendu maximum, ce qui conduit à une caractéristique de forme rectangulaire.

2-1-2-Hétérojonction à haute barrière Schottky dans le CdS .

Dans ce cas, on suppose que la barrière se projette au dessus de la bande de conduction du Cu_2S (fig: VI-3b). Le saut d'énergie ΔE est inclus dans la bande de conduction Cu_2S et est égal à: $\Delta E \approx V_d - E_{g1}$ (2-19). Pour cette configuration, un échange rapide se fait entre les niveaux d'énergie et on applique la relation

$$n_{bo} - n_{be} = (n_o - n_e) \exp(\Delta E/kT) \quad (2-20)$$

dans laquelle les concentrations ont la même signification qu'en (2-1-1). La différence par rapport au premier cas fait que le courant à l'interface prend naissance dans la bande de conduction du Cu_2S et s'écrit:

$$J_s = (n_o - n_e) S_o \quad (2-21)$$

Le taux de recombinaison à l'interface S_o , ne dépend pas de ΔE .
 En considérant inchangées les équations (2-1)-(2-3)-(2-7) la caractéristique J-V s'écrit:

$$J = n_c \exp(-qV_d/kT) v_b \frac{S_o + v_{diff}}{v_b \exp(-\Delta E/kT) + S_o + v_{diff}} \cdot \exp((qV/kT) - 1) - \frac{v_b \exp(-\Delta E/kT) \gamma_r I_o}{v_b \exp(-\Delta E/kT) + S_o + v_{diff}} \quad (2-22)$$

L'équation (2-22) diffère de (2-12) par la multiplication de v_b par $\exp(-\Delta E/kT)$ ($\Delta E > 0$). Avec $\Delta E \gg kT$ le terme $v_b \exp(-\Delta E/kT)$ devient rapidement inférieur à $S_o + v_{diff}$:

$$v_b \exp(-\Delta E/kT) < S_o + v_{diff} \quad (2-23)$$

On déduit que le courant d'injection est déterminé seulement par la barrière de Schottky et que la collection ne peut atteindre 100%.

Le rendement de collection devient:

$$\gamma_t = \frac{v_b \exp(-\Delta E/kT)}{S_o + v_{diff}} \quad (2-24)$$

La barrière haute dans le CdS est pratiquement insurmontable pour les minoritaires arrivant du Cu_2S en $x=0$. Même si $S_o < v_{diff}$, γ_t reste toujours faible. Les électrons excités, ayant peu de chance de traverser la barrière, se recombinent dans le Cu_2S .

La tension en circuit ouvert (V_{co}) se déduit de (2-22) en identifiant $J=0$

$$V_{co} = (kT/q) \ln \left(\frac{\gamma_r I_o}{n_e (S_o + v_{diff})} + 1 \right) \quad (2-25)$$

On note, contrairement au cas précédent, que V_{co} est indépendant de ΔE ;

2-1-3-Conclusion comparative des deux cas de barrière SCHOTTKY.

A travers l'étude faite, on se rend compte que la collection et l'injection (génération) de porteurs dépendent essentiellement de v_{diff}, v_b, S_b ou S_o . Le tableau (2-1) résume les variations des vitesses effectives en fonction de la hauteur de la barrière.

	v'_b	S'	v_{diff}
Barrière basse	v_b	S_b	$v_{diff} \exp(\Delta E/kT)$
sans discontinuité	v_b	$S_b = S_o$	v_{diff}
Barrière haute	$v_b \exp(-E/kT)$	S_o	v_{diff}

Tableau(3-1)

Généralement on a toujours $v_b \gg v_{diff}$ (2-26)

On a une bonne collection lorsque:

$$v'_b > S' \quad (\text{avec } \gamma = 1)$$

et une bonne injection si

$$v'_{diff} > S'$$

(2-27)

On remarque qu'il est plus facile d'obtenir une bonne collection qu'une bonne injection.

Barrière basse \longrightarrow collection $>$ injection

Barrière haute \longrightarrow injection $>$ collection

Dans le cas d'une barrière basse et un éclairage suffisant la tension de circuit ouvert s'écrit:

$$V_{co} = (kT/q) \ln \frac{\gamma r I_o}{n_e S_b} - \Delta E/q \quad (2-28)$$

avec la condition $v_b \gg v_{diff}$ (2-29)

La tension V n'est plus constante mais décroît linéairement avec ΔE

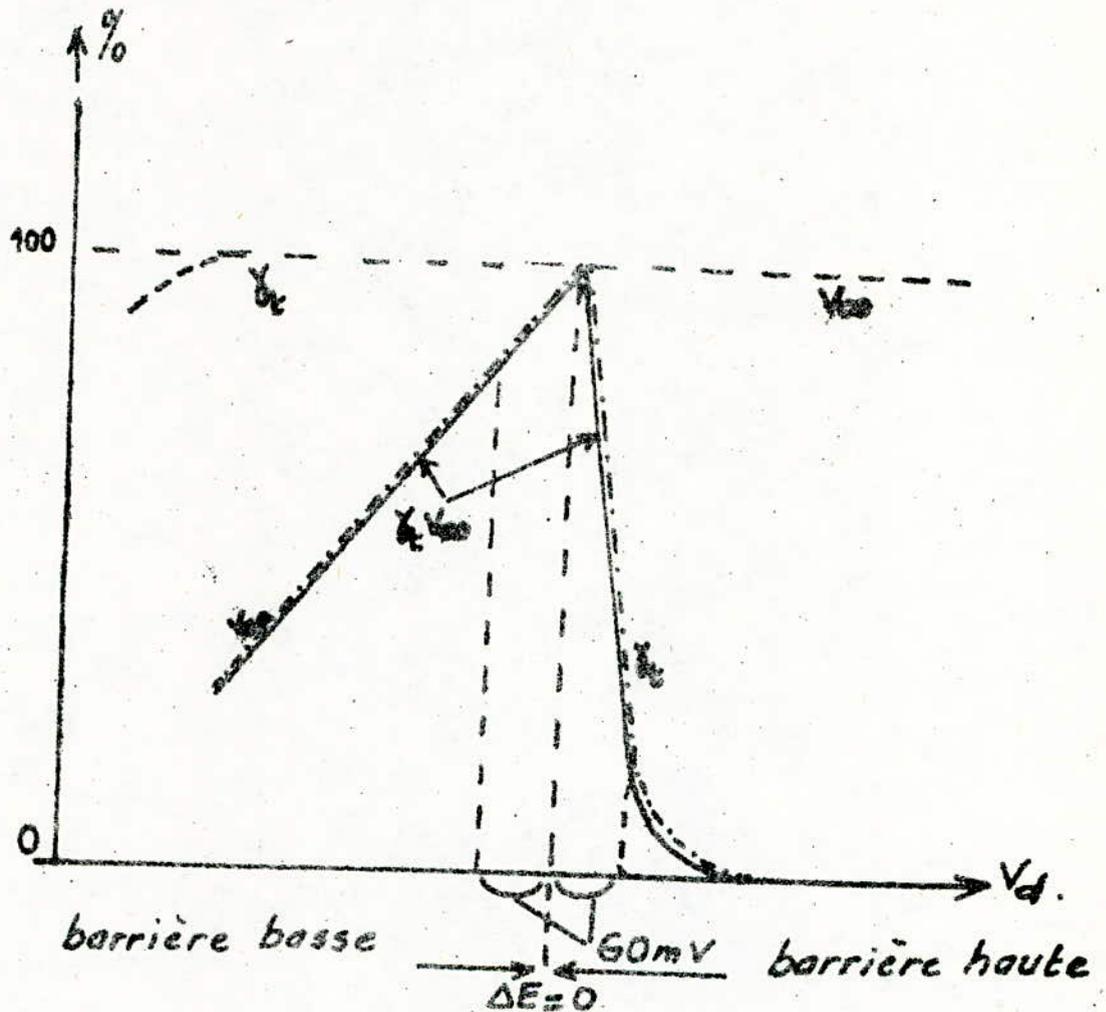


Fig. 4. Courbes du rendement de collection η_c , de la tension de circuit ouvert V_{co} et du rendement de puissance $\eta_c V_{co}$ en fonction de la tension de diffusion V_d .

que $\gamma_t = f(v_d)$.

Pour une barrière basse, avec la condition (2-29), γ_t est constant et égal à 100%; tandis que pour une barrière haute, il décroît exponentiellement jusqu'à s'annuler:

$$\gamma_t = \frac{v_b \exp(-\Delta E/kT)}{v_b \exp(-\Delta E/kT) + S_o + v_{diff}} \cdot \delta \quad (2-30)$$

Les courbes en trait -plein représentent le produit $\gamma_t v_{co}$.

Autour du maximum, où $\Delta E=0$, on voit une dissymétrie bien marquée.

Si, par exemple, on dépasse le maximum de 60mV (du côté de la barrière haute)

γ_t (donc le rendement) serait égal à 10%. Une même variation de 60mV à gauche du maximum mènerait à une perte de 10% uniquement.

On conclut de ceci, qu'il serait préférable d'avoir une barrière basse qu'une barrière haute.

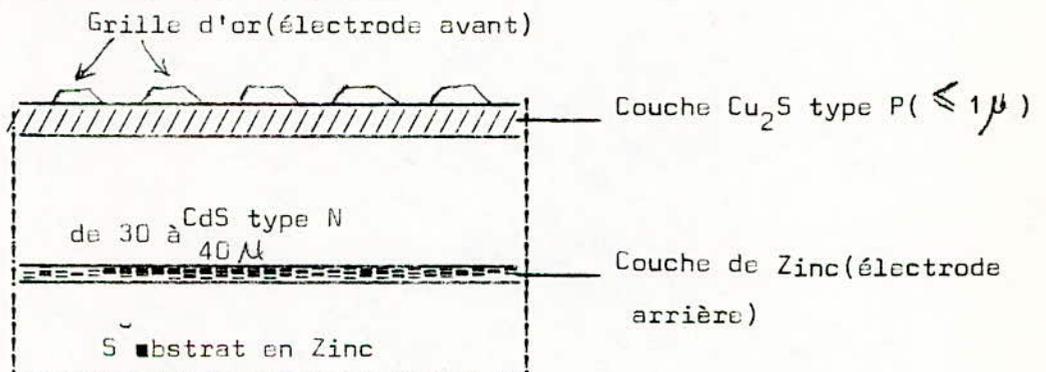
C H A P I T R E : V - II - REALISATION ET MISE AU POINT DES CELLULES
SOLAIRES CdS-Cu₂S.

1-Introduction

La réalisation de nos cellules solaires CdS-Cu₂S a été effectuée au laboratoire des Cristaux et Couches du Minces du C.S.T.N. Atravers ce chapitre on va passer en revue les différentes étapes de cette fabrication. Ces cellules sont formées de quatre couches différentes qui sont:

- Le substrat en Zinc
- La couche semi-conductrice CdS de type N
- La couche semi-conductrice Cu₂S de type P
- La grille en Or (en forme de peigne) servant d'électrode avant.

Schéma en coupe du modèle adopté:



2-Préparation du substrat

Le matériau utilisé est un métal (Zinc), qu'on traite mécaniquement et chimiquement avant de l'employer. Il servira d'électrode arrière par l'adjonction d'une mince couche de Zinc déposée par électrolyse.

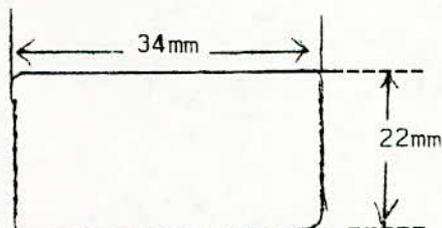
2-1-Découpage des plaquettes

Les plaquettes de Zinc sont découpées à partir d'une grande plaque, suivant des dimensions appropriées au support de substrats.

La plaquette a les dimensions rectangulaires suivantes:

- Largeur 22mm
- Longueur 34mm
- Épaisseur 1mm

Elle est limée sur tout le pourtour et arrondie aux angles

Schéma du substrat2-2-Dégraissage

Une fois les plaquettes découpées, on leur fait subir un dégraissage dans une solution de trichloro-éthylène (C_2HCl_3), dans un bain à ultra-son. Le temps de dégraissage est d'une heure environ. Cette opération a pour but d'enlever toute matière grasse pouvant nuire au traitement suivant, à savoir le décapage.

2-3-Décapage

Le décapage est le polissage peuvent être fait mécaniquement ou chimiquement. On a utilisé le procédé chimique pour supprimer toute impureté se trouvant sur les surfaces des plaquettes, par trempage de celles-ci dans une solution d'acide nitrique (HNO_3): concentration de 30 à 50%. Le temps de décapage est juste égal à la durée de trempage des plaquettes dans la solution (5 s). A leur sortie, les plaquettes sont lavées à l'eau (de préférence de l'eau distillée). On fait suivre ce lavage par un essuyage avec du coton bien propre. A ce stade, les plaquettes sont prêtes pour le zingage.

2-4-Zingage

L'état de surface du substrat devant être bien soigné, on fait une opération d'électrolyse qui permet de déposer des atomes de Zinc pur sur l'une des surface des plaquettes substrat. La solution d'électrolyse est préparée dans les proportions suivantes:

- 20,5g de $ZnSO_4$ (sulfate de Zinc)
- 3,75g de $NaSO_4$ (sulfate de sodium)
- 1g de $AlCl_3$ (chlorure d'aluminium)
- 50 cm^3 d'eau distillée

L'anode est par une plaque de Zinc, la cathode par la plaquette substrat.

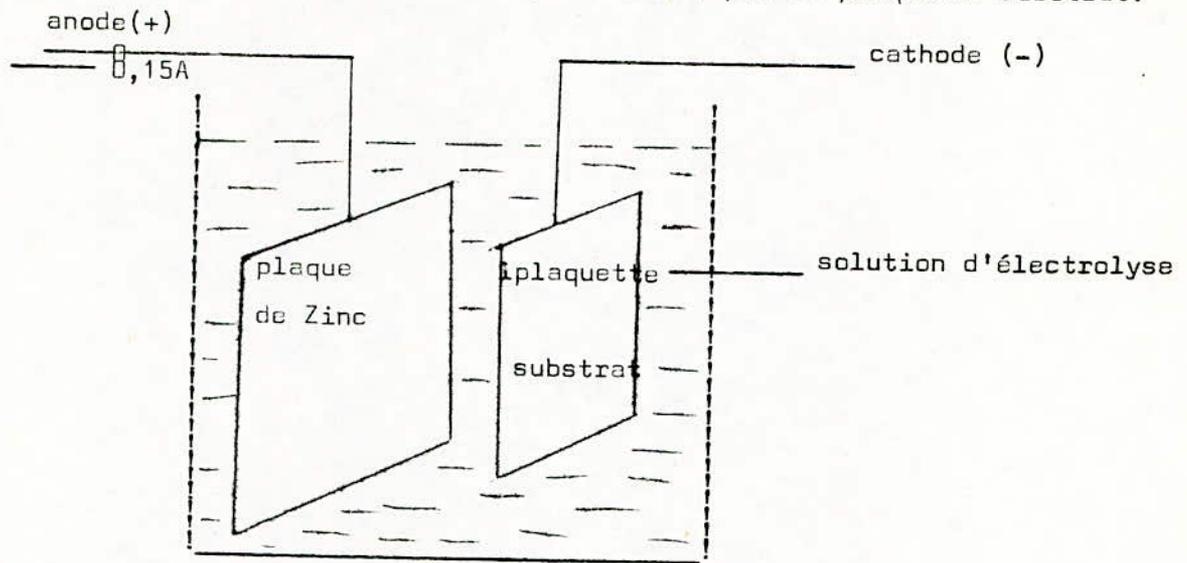


Fig:VII-12 Opération d'électrolyse

Le courant d'électrolyse est maintenu à 0,15A. La durée moyenne pour l'obtention d'une de Zinc pure et uniforme (servant d'électrode arrière) est de 3mn. A leur sortie de la solution d'électrolyse, un lavage des plaquettes est nécessaire (eau distillée). On termine l'opération par un séchage à l'air comprimé.

3-Depôt de la couche CdS par évaporation

3-1-Principe

Une fois le substrat préparé, on procède à un dépôt de CdS par évaporation thermique sous vide. La couche déposée est de l'ordre de 20 à 40 . Le CdS utilisé est sous forme de poudre jaunâtre pure. Il est mis dans un creuset lequel est recouvert par la laine de quartz, afin d'éviter les projections sur les parois de la cloche. En plus des atomes CdS, la poudre contient des corps (impuretés) en proportions suivantes:

- Cl : $5 \cdot 10^{-3}\%$
- Cu : $5 \cdot 10^{-6}\%$
- Ni : $5 \cdot 10^{-6}\%$
- Co : $5 \cdot 10^{-6}\%$
- Fe : $10^{-5}\%$
- Zn : $5 \cdot 10^{-3}\%$

Ces impuretés sont supposées négligeables et on admet que le CdS est pur.

Le vide dans lequel on évapore est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} Torr.

3-2-Mise en place des substrats et évaporation

Les substrats ,au nombre de neuf(9),sont mis sur support adapté,lequel est placé dans l'enceinte et fixé avant de pousser le vide.La distance source-substrat est de l'ordre de 20cm.Le support des substrats est chauffé lors de l'évaporation,à une température de 180°C (cette température,après plusieurs essais,s'avère donner une meilleure adhérence)de la couche CdS sur le Zinc).

Le vide dans l'enceinte est contrôlé par une jauge de PENNING.Aux environs de 10^{-5} Torr,on commence l'évaporation.Cette opération consiste à augmenter le courant dans le filament de tungstène qui entoure le creuset.L'augmentation du courant est progressive,ceci afin d'éviter une évaporation rapide et désordonnée.Ce courant va jusqu'à avec une tension de 10V aux bornes des électrodes du filament de tungstène.Le contact Zn-CdS est stabilisé par un recuit à l'étuve pendant 4h à une température de 100°C .

4-Depôt de la couche Cu_2S

Pour déposer la couche de Cu_2S par évaporation,on suit le même procédé que pour le CdS.Seulement au lieu que ce soit du Cu_2S massif qu'on évapore, on utilise de la poudre CuCl (Chlorure de Cuivre)qui au contact de la couche mince CdS et par déplacement du soufre se transforme en Cu_2S .

La réaction chimique s'effectue comme suit :

Le CdCl_2 se forme à la surface de la cellule .On le dissout par la suite dans une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou dans l'eau distillée. La couche de Cu_2S ainsi obtenue,à une épaisseur de l'ordre de 0,1 à 0,3 μ et sera exposée directement au rayonnement solaire(couche photosehsible). A ce stade,on prévoit un deuxième recuit qui permet de stabiliser la jonction CdS- Cu_2S ,d'une durée de 8h et à une température de 100°C .

5-Depôt de la grille d'or (électrode avant)

Sur la couche Cu_2S , on dépose par évaporation toujours, une grille collectrice qui servira de second électrode. Cette grille est obtenue par un cache en forme de peigne. Les dimensions de la grille sont les suivantes:

- Epaisseur des dents: 0,5mm
- Espace entre dents : 2mm
- Surface de contact: $4 \times 1,9 \text{ (mm}^2\text{)}$.

C H A P I T R E VIII : CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES CdS-Cu₂S

Introduction

Les principales caractéristiques des cellules solaires CdS-Cu₂S (des photopiles en général) sont les représentations Courant-tension ($I=f(V)$) sous éclairement et à l'obscurité, et de Capacité-tension ($C=f(V)$) en polarisation inverse.

Ces deux caractéristiques permettent la détermination des principales propriétés de la photopile .

Du tracé de la première, on évalue la tension de circuit-ouvert (V_{co}) et le courant de court-circuit.

Par une théorie approximative, on détermine aussi la puissance maximale, en calculant I_{pm} et V_{pm} respectivement courant et tension de puissance maximale; ainsi que le rendement de la cellule.

La polarisation en direct et en inverse de la cellule permet de tracer la caractéristique complète, qui nous renseigne sur les limites de fonctionnement (Saturation, type de conduction)

La seconde caractéristique, tracée graphiquement à l'aide de l'expression $1/C^2=f(V)$ donne la tension de diffusion de la jonction V_d et le type de porteurs responsables de la conduction.

A travers cette caractérisation, on essayera de mener en parallèle l'étude théorique et pratique (Sur les cellules réalisées) en commentant les résultats pratiques.

On introduira la notion de calcul de l'impédance équivalente de la photopile, en insistant sur les résistances série et shunt et leur influence sur les caractéristiques.

1- Caractéristiques Courant-tension.

La caractéristique Courant -tension est relevée sous éclairement et à l'obscurité. Sous éclairement, le phénomène physique qu'est l'effet photovoltaïque engendre par excitation des électrons un courant dans la bande de conduction. Ce courant est en général dû à une diffusion des porteurs minoritaires à travers la barrière de potentiel et a pour expression:

$$I = I_s (\exp(qV/kT) - 1) \quad (1-1)$$

I_s : courant de saturation d'une diode idéale

I_L : intensité délivrée, par la source de courant (sous éclairement)

La représentation graphique se situe dans le quatrième quadrant, ce qui signifie que le dispositif fonctionne en générateur (délivre de la puissance).

Fig:VIII-1.

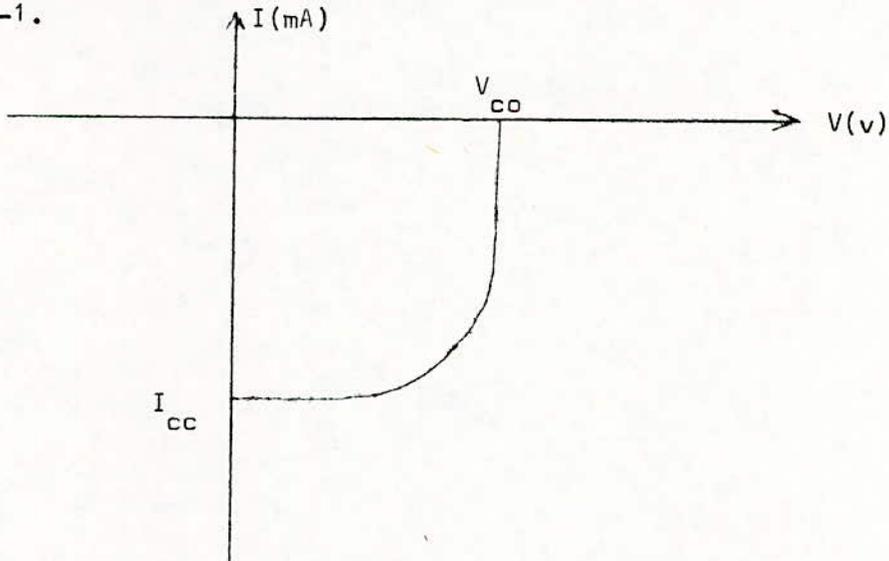


Fig:VIII-1-Caractéristique Courant-tension (sans polarisation)

Cette caractéristique dépend de beaucoup de facteurs:

- L'éclairement (longueur d'onde)
- Température
- Des caractéristiques des porteurs générés (mobilité, longueur de diffusion)
- De l'impédance équivalente de la cellule

La limitation en longueur d'onde pour la création de paires électron-trou dépend du gap du semi-conducteur, ce qui réduit le courant de court-circuit. On pourrait croire que par un choix de semi-conducteurs à faibles énergies gap, on obtiendrait de forts courants I_{cc} (courants de court-circuit) et avoir des rendements élevés.

A température ambiante, la tension de circuit-ouvert est:

$$V_{co} = 0,0575 \text{Log} (I_L / I_s) \quad (\text{V}) \quad (3-2)$$

Le maximum de V_{co} s'obtient au détriment de I_s .

$$I_s = \left\{ q p_n (D_p / \tau_p)^{1/2} + q n_p (D_n / \tau_n)^{1/2} \right\} \cdot \text{surface} \quad (1-3)$$

avec p_n : densité des trous à l'équilibre dans la région N.

n_p : densité d'électrons à l'équilibre dans la région P.

D_p , τ_p : constante de diffusion et durée de vie des trous dans la région N.

On considère une région P fortement dopée en contact avec une région modérément dopée N, ce qui constitue une favorable condition pour avoir un I_s faible; en utilisant la technique de diffusion, on a alors:

$$J_s = I_s / \text{surface} \approx q p_n (D_p / \tau_p)^{1/2} \quad (1-4)$$

en utilisant les relations:

$$p_n = n_i^2 / n_n = \frac{2,23 \cdot 10^{31} T^3 e^{-E_g/kT}}{n_n} \quad \text{et } n_n \approx 1/\rho_n q \mu_n$$

n_i : densité des électrons à l'équilibre dans le semi-conducteur intrinsèque.

n_n : densité des électrons dans la région N.

ρ_n : résistivité de la région N.

μ_n : mobilité des électrons dans la région N.

E_g : énergie gap du semi-conducteur exprimée en volts.

La tension V_{co} à 300°K est alors:

$$V_{co} = 0,0575 \log_{10} J_L \left(\frac{0,062 \cdot e^{39E_g}}{\rho_n \mu_n} (D_p / \tau_p)^{1/2} \right) \quad (1-5)$$

où J_L est la densité de courant sous éclairissement.

A partir de l'équation ci-dessus, on voit que pour obtenir un V_{co} grand, il faut utiliser un semi-conducteur à large gap, à faible résistivité, à faible mobilité et à grande durée de vie de porteurs.

Il est généralement admis que pour obtenir une puissance maximale en fonction du spectre solaire, l'énergie gap doit être comprise entre 1-et-1,5eV, ce qui est le cas du Cu_2S dont le gap est de 1,2eV.

1-1-Influence des résistances serie et shunt sur la caractéristique $I=f(V)$.

Pour le cas d'une cellule solaire idéale, le schéma équivalent est celui de la figure VIII-2. Le courant I_L , engendré par éclairage, se partage en deux courants: I_s et I (qui passe dans la résistance de charge).

En réalité, pour une cellule solaire réelle, l'introduction d'une impédance composée d'une résistance serie et d'une résistance shunt modifie le circuit équivalent.

Les contacts ohmiques sur la cellule et la résistivité des semi-conducteurs contribuent à la formation d'une résistance serie dans le circuit.

A cela, il faut ajouter les états de surface et les états d'interface au niveau de la jonction qui donnent naissance à une résistance shunt.

Donc en tenant compte de tous ces paramètres, on présente un schéma équivalent réel de la cellule .fig:VIII-3.

En appliquant la loi de KIRCHOFF au circuit, on obtient le courant dans la charge:

$$-I = I_s \left\{ \exp\left(\frac{q}{nkT}\right) \left(V + R_s \frac{V}{R_{sh}} + R_s I \right) - 1 \right\} + \frac{V}{R_{sh}} - I_L \quad (1-6)$$

Il apparait, en faisant $V=0$, que l'effet de la résistance serie réduit le courant de court-circuit: (en dessous du maximum I_L)

$$(-I)_{V=0} = I_s \left\{ \exp\left(\frac{qR_s I}{nkT}\right) - 1 \right\} - I_L \quad (1-7)$$

D'autre part, en faisant $I=0$ (I_s très peu différent de zéro), nous obtenons une expression pour la tension de circuit-ouvert:

$$V_{co} = \left(\frac{nkT}{q} \right) \cdot \left(\frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \right) \cdot \ln \left\{ \frac{1}{I} \left(I_L - \frac{V_{co}}{R_{sh}} \right) + 1 \right\} \quad (1-8)$$

qui montre que V_{co} est réduite par la présence de la résistance shunt.

Donc, si les résistances serie et shunt modifient les expressions de I_{cc} et V_{co} , elles entraînent alors une diminution du rendement et du facteur de forme défini par le rapport :

$$F.F = \frac{V_{pm} \cdot I_{pm}}{I_{cc} \cdot V_{co}} \quad (1-9)$$

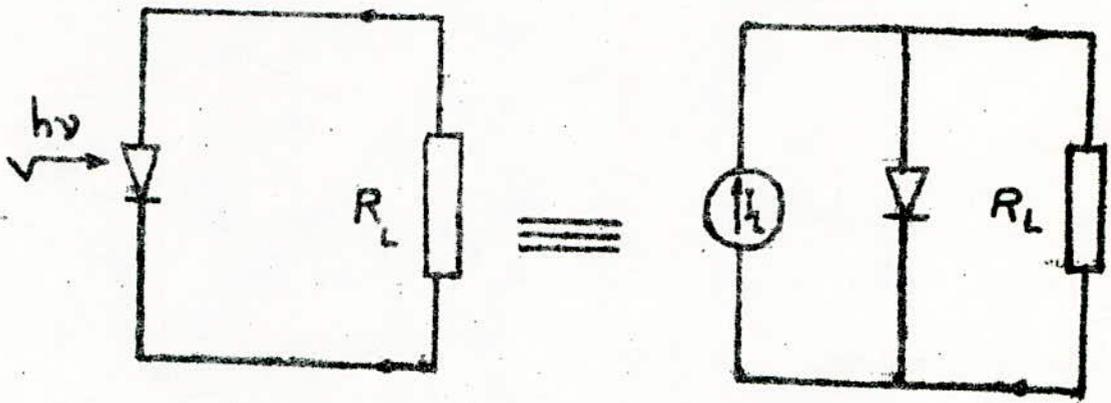


Fig VIII-2 Circuit equivalent d'une cellule solaire (Cas idéal)

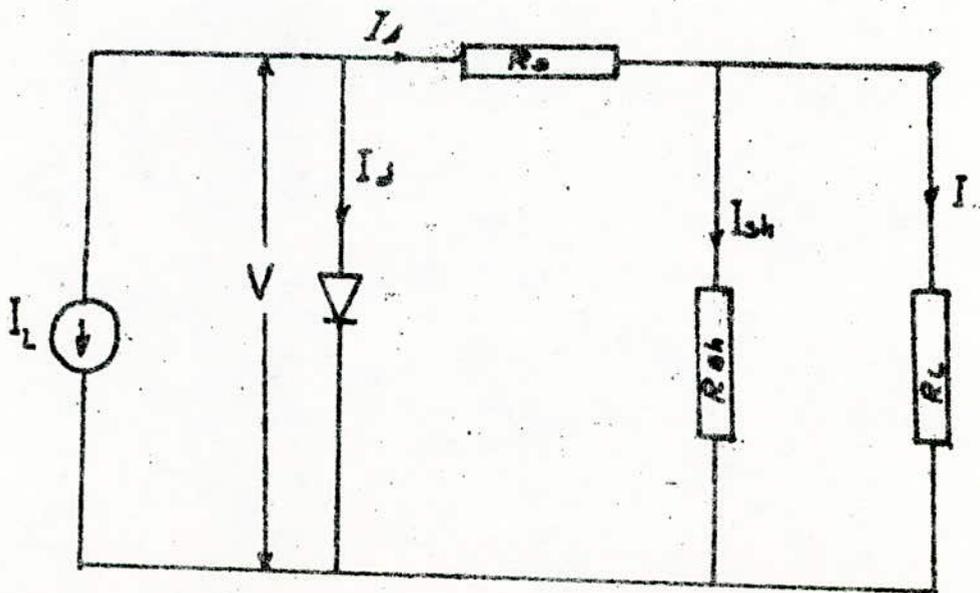


Fig VIII-3 Circuit equivalent d'une cellule solaire (cas réel)

avec V_{pm} et I_{pm} tension et courant au point de rendement maximal.

1-2-Puissance maximale -Rendement.

En reprenant l'expression du courant de l'hétérojonction sous éclairement, la puissance fournie s'exprime par:

$$P = VI = I_s V (e^{qV/kT} - 1) - I_L V \quad (1-10)$$

La condition pour avoir le maximum de puissance est obtenue quand $dP/dV=0$ ou :

$$(1 + qV_{pm}/kT) \cdot \exp(qV_{pm}/kT) = (1 + I_L/I_s) \quad (1-11)$$

$$I_{pm} = \left\{ I_s (e^{qV_{pm}/kT} - 1) - I_L \right\} = (I_s qV_{pm}/kT) e^{qV_{pm}/kT} \quad (1-12)$$

Le rendement s'obtient par le rapport:

$$\eta = \frac{\text{Maximum de puissance de sortie}}{\text{Puissance d'entrée (éclairage)}} = \frac{I_{pm} V_{pm} / \text{cm}^2}{P_e / \text{cm}^2}$$

$$\eta = \frac{I_L (q/kT) V_{pm}^2}{(1 + (q/kT) V_{pm}) A} (1 + I_s/I_L) \frac{1}{P_e / \text{cm}^2} \quad (1-13)$$

où A est la surface exposée de la cellule et P_e / cm^2 la densité de puissance fournie par l'éclairage. Fig:VIII-4.

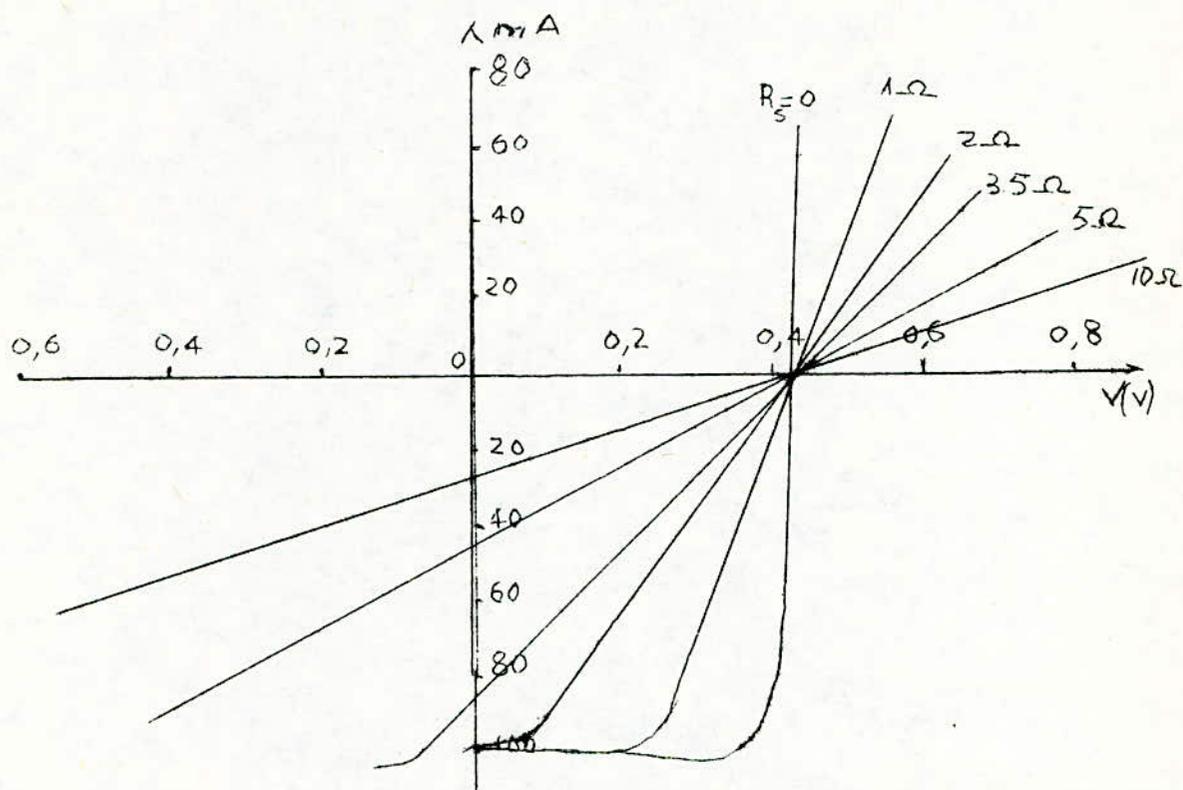


Fig VIII 5 Caractéristique I-V pour différentes valeurs de R_s .

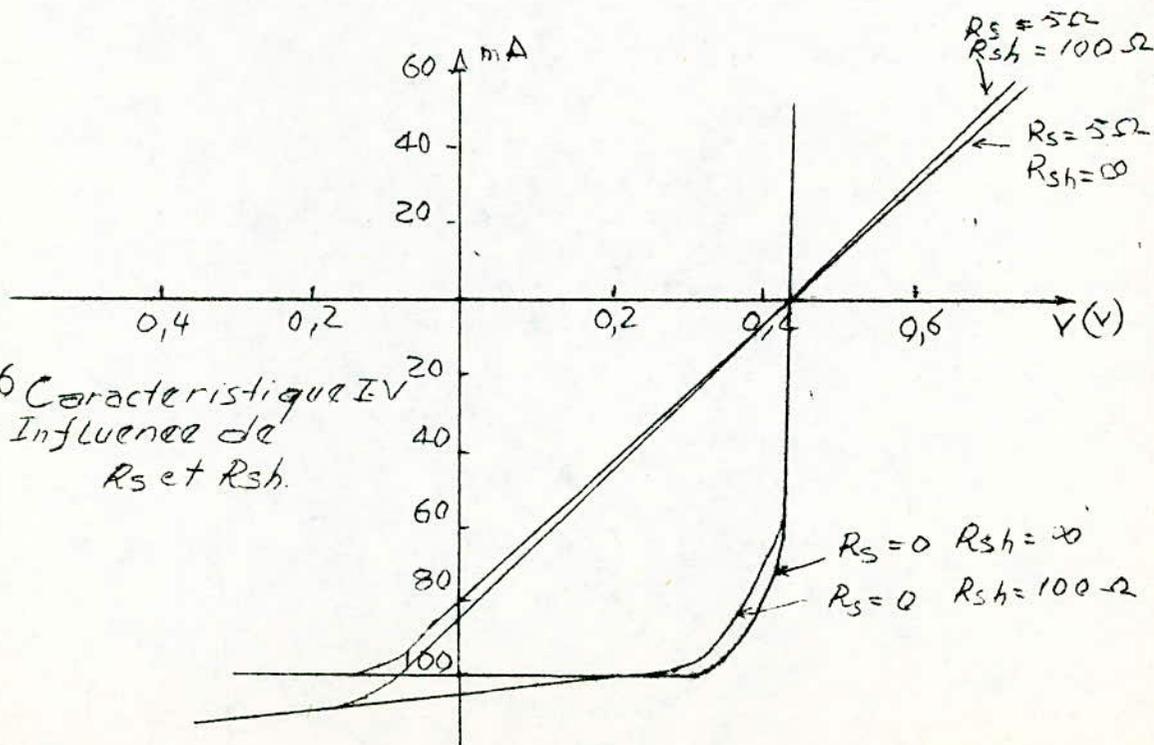


Fig VIII 6 Caractéristique I-V et Influence de R_s et R_{sh} .

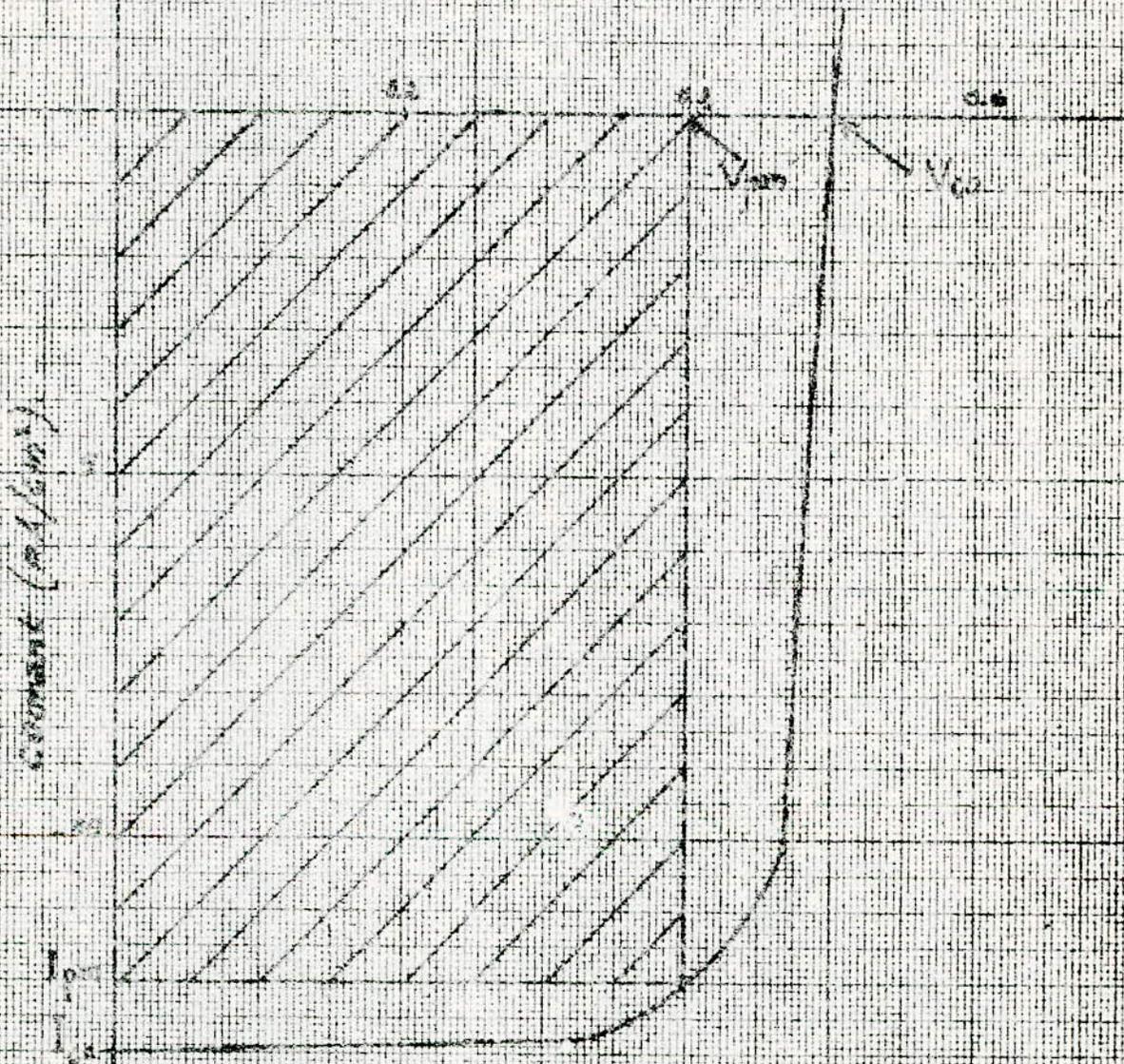
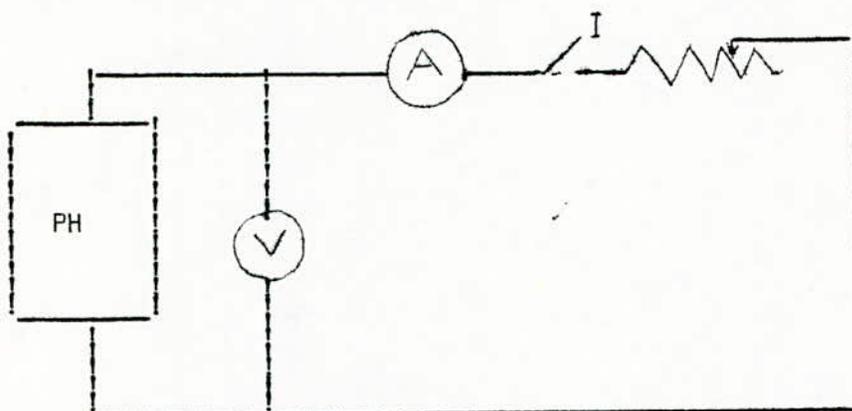


Fig. 201. Détermination graphique
de la puissance maximale P_{max} en W
du facteur de forme $F.F.$
du rendement

2-Résultats expérimentaux

2-1-Caractéristiques I-V sous éclaircement

Pour le tracé de la caractéristique I-V, on utilise le dispositif suivant:



On prend les contacts sur la cellule par soudure à la laque d'argent. Ces contacts sont assez fragiles et l'étalement de la laque d'argent provoque parfois des court-circuits.

En partant du court-circuit ($V=0$ et $I=I_{cc}$), on augmente progressivement la résistance de charge pour parcourir le quatrième quadrant. Le dernier point ($I=0$ et $V=V_{co}$) est obtenu en ouvrant directement le circuit.

La caractérisation a été faite pour trois cellules ; dont deux appartiennent à la même série : D_1 et D_9 . La troisième appartient à la première série (X_8). L'éclairement a été mesuré par une thermopile étalonnée.

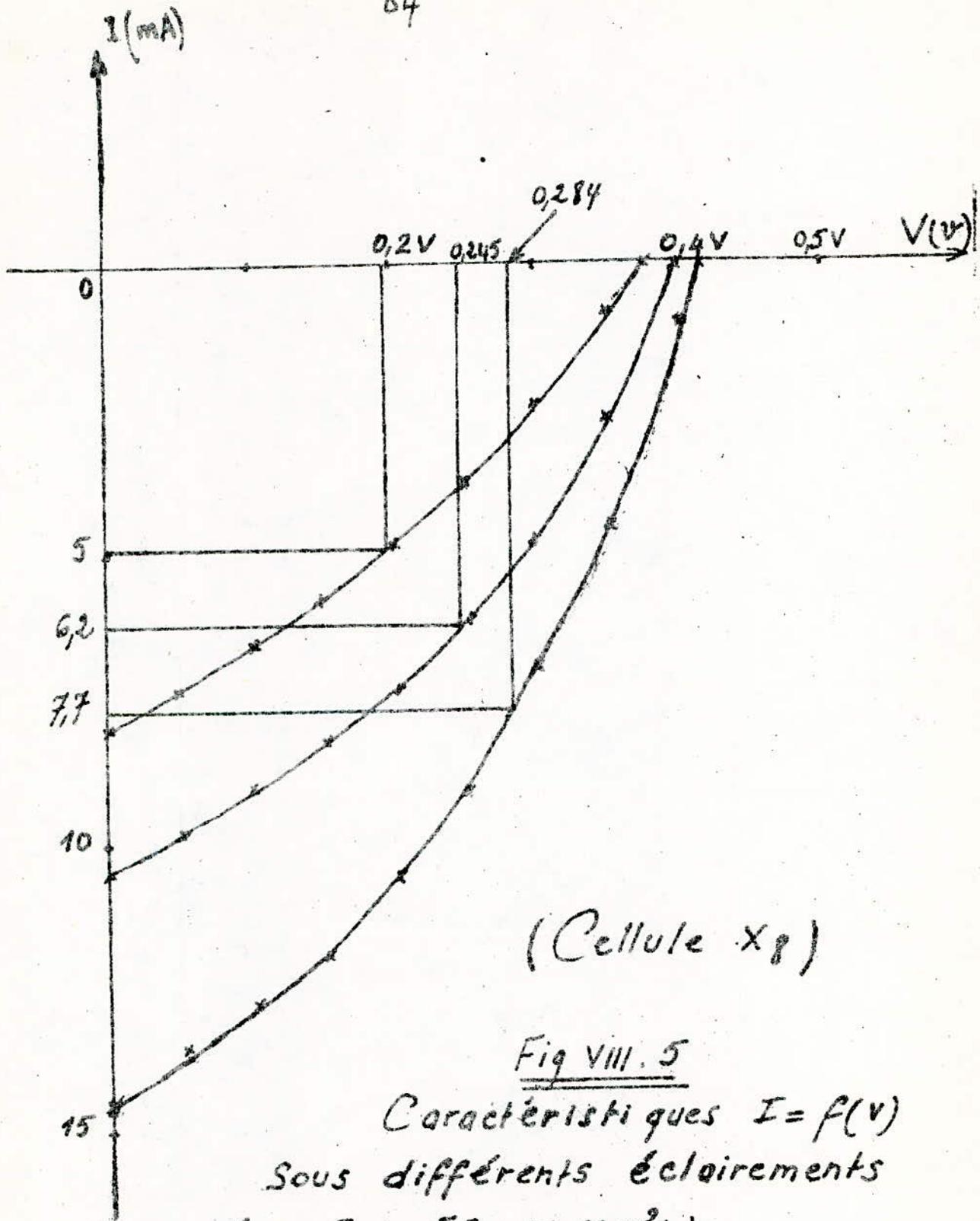
Les courbes I-V sous différents éclaircissements pour la cellule X_8 sont reportées à la figure VIII-5 (sous éclaircissement et sans polarisation externe).

Celle de la figure VIII-6 donne la caractéristique sous éclaircissement et avec polarisation.

Les courbes I-V sous éclaircissement pour les cellules D_1 et D_9 sont représentées par les figures VIII-7 et VIII-8 respectivement.

2-2-Caractéristiques à l'obscurité

La représentation des caractéristiques I-V à l'obscurité et sous polarisation sont données respectivement par les figures VIII-6, VIII-7 et VIII-8.

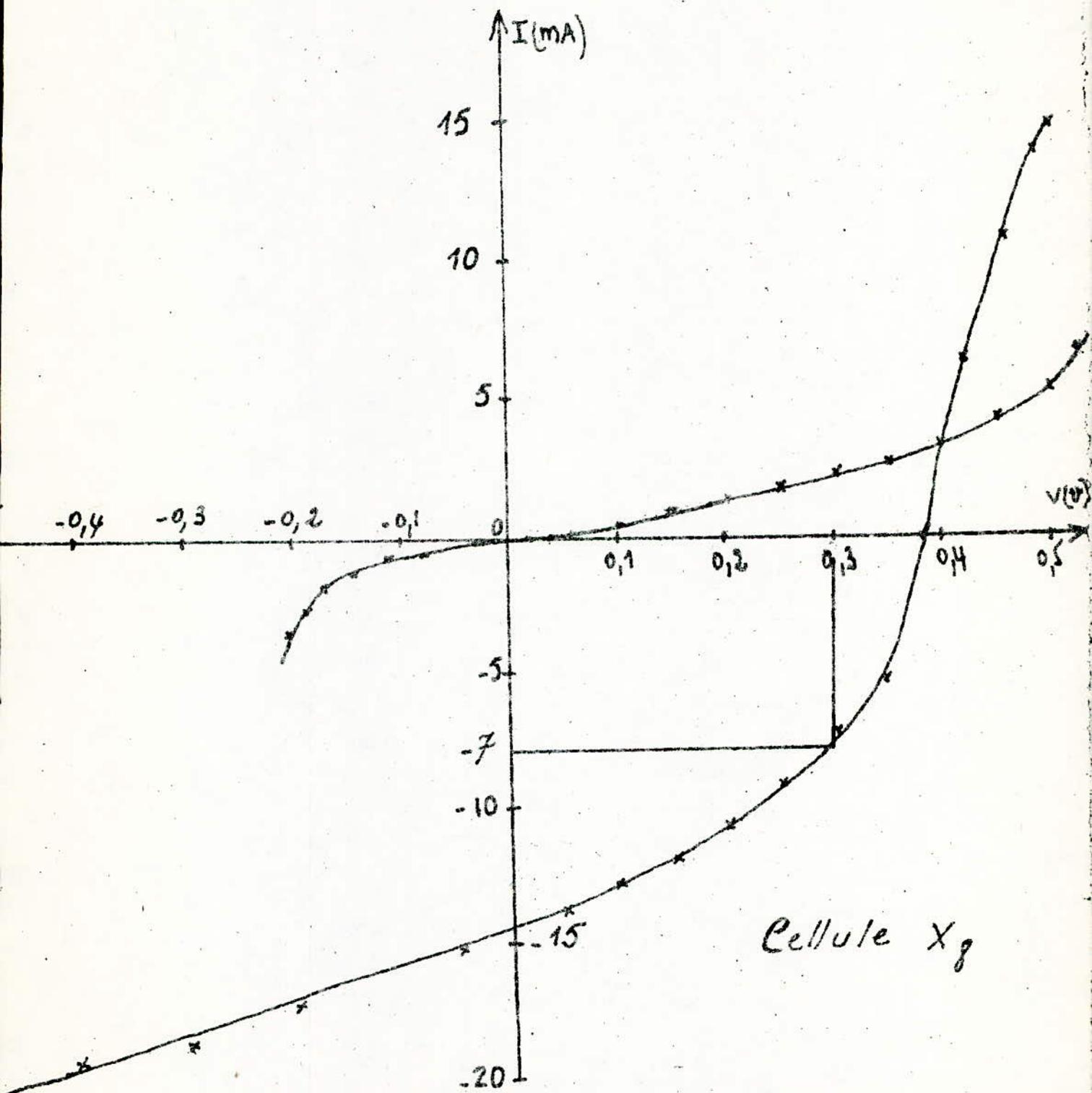


(Cellule X₈)

Fig VIII. 5

Caractéristiques $I = f(V)$
 sous différents éclaircements

- | | | | |
|----|---------------------------|--|------------------------|
| 1: | $E = 50 \text{ mW/cm}^2$ | | $T = 23^\circ\text{C}$ |
| 2: | $E = 70 \text{ mW/cm}^2$ | | |
| 3: | $E = 100 \text{ mW/cm}^2$ | | |



Cellule Xg

Fig VIII. 6 : Caractéristiques $I=f(V)$ à l'obscurité et sous éclaircissement $AM_1: 100 \text{ mW/cm}^2$
Température $T = 23^\circ \text{C}$.

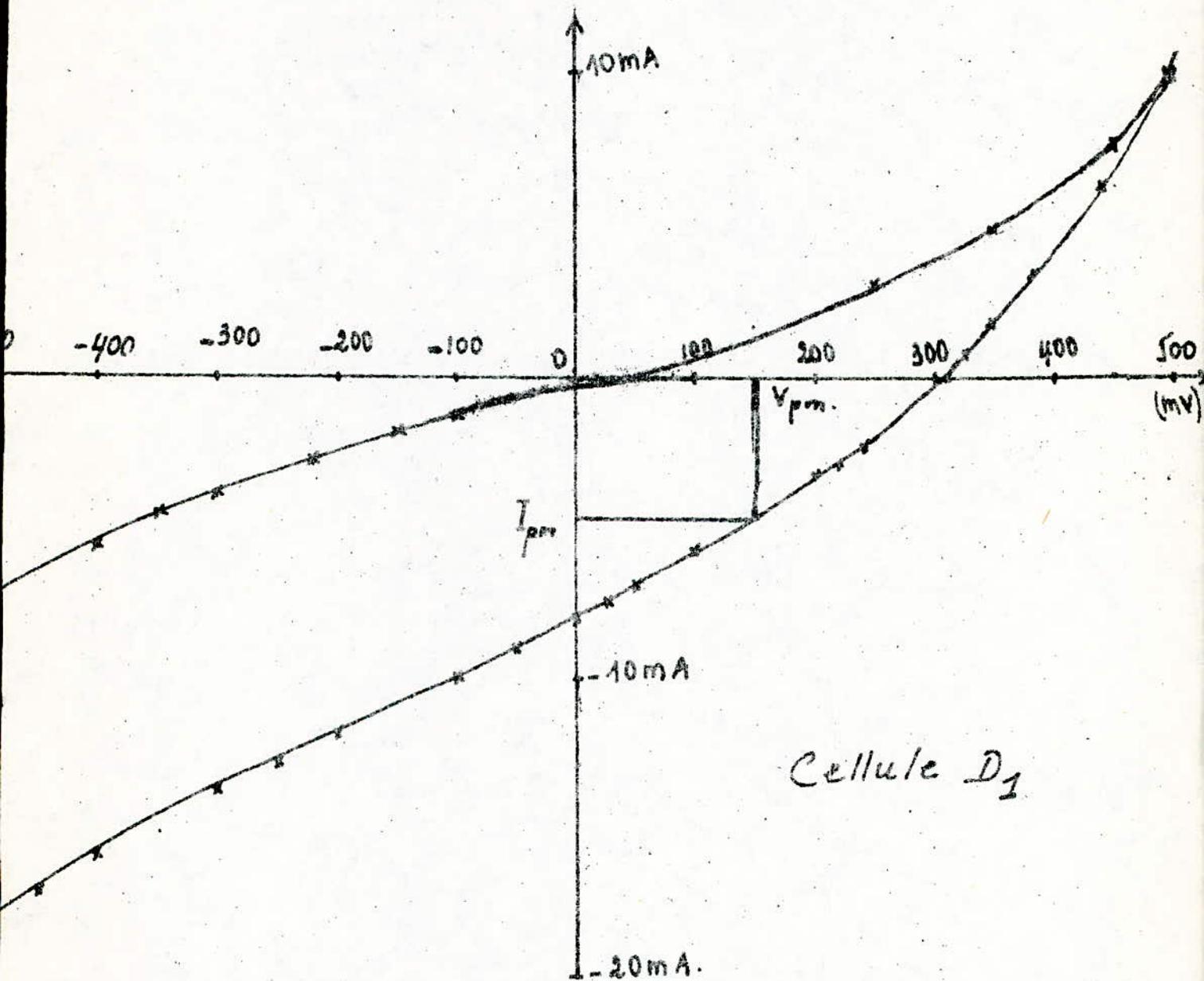


Fig VIII. 8 : Caractéristiques $I=f(V)$ à l'obscurité et sous éclaircissement de 80 mW/cm^2 à la température $T=25^\circ\text{C}$.

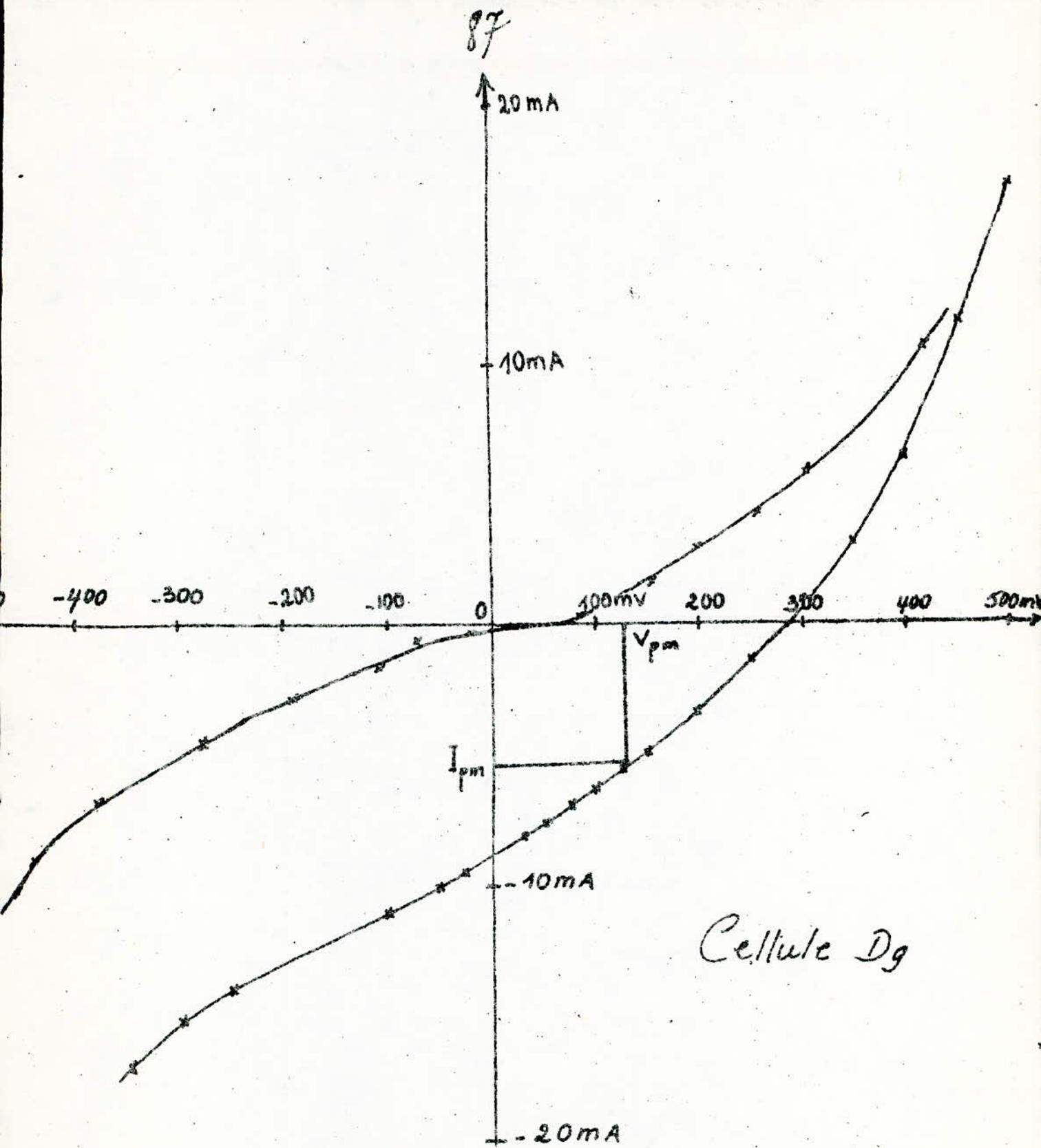


Fig VIII. 9 : Caractéristique $I = f(V)$ sous un éclairement de 80 mW/cm^2 et à une température $T = 25^\circ \text{C}$

3-Calcul de la puissance maximale, du rendement et évaluation des résistances serie et shunt.

Le coude de la courbe $I=f(V)$ n'étant pas bien prononcé, une méthode graphique pour la détermination du rendement consiste à faire coulisser une hyperbole jusqu'à la tangenter avec la courbe $I=f(V)$ / le point de tangence donne I_{pm} et V_{pm} d'où le rendement η .

La valeur de la résistance serie est évaluée par le rapport des variations ΔV et ΔI au voisinage du circuit ouvert:

$$R_s = (\Delta V / \Delta I)_{V_{co}}$$

Tandis que celle de la résistance shunt est donnée par le rapport $\Delta V / \Delta I$ au voisinage du court-circuit:

$$R_{sh} = (\Delta V / \Delta I)_{I_{cc}}$$

On a obtenu pour les cellules X_8, D_1 et D_9 les valeurs suivantes:

(X_8) :	$\eta = 0,32\%$,	$R_s = 7,5\Omega$,	$R_{sh} = 71\Omega$	F.F = 38%
(D_1)	" = 0,11% ,	" = 30 Ω ,	" = 47 Ω	" = 28%
(D_9)	" = 0,14% ,	" = 25 Ω ,	" = 40 Ω	" = 28%

4-Interprétation des résultats

a) Cellule X_8

Le graphe VIII-5 représente les caractéristiques I-V sous différents éclairagements (50, 70 et 100mW/cm²) pour un fonctionnement de la cellule en générateur. La température a été maintenue constante: $T=23^\circ\text{C}$.

On observe que le courant de court-circuit augmente avec l'éclairagement ainsi que la tension en circuit-ouvert. L'augmentation de cette dernière peut être attribuée à un effet de thermocouple existant entre le Zinc et l'or.

De l'allure de la courbe dans le quatrième quadrant, on constate l'existence d'une grande résistance serie et d'une résistance shunt non importante.

Ceci affecte le facteur de forme (de l'ordre de 50 à 60%) et par conséquent la puissance maximale.

Le calcul du rendement pour les trois éclairagements a donné les résultats suivants:

$-E_1 = 50\text{mW/cm}^2$	$\eta_1 = 0,28\%$
$-E_2 = 70\text{mW/cm}^2$	$\eta_2 = 0,31\%$
$-E_3 = 100\text{mW/cm}^2$	$\eta_3 = 0,33\%$

On en déduit que le rendement augmente sensiblement avec l'éclairement.

b) Cellules D_1 et D_9

Les caractéristiques I-V ont été tracées pour un éclairement de 80mW/cm^2 et une température de 25°C .

L'allure générale des courbes est à peu près la même pour les deux cellules, ce qui nous laisse dire qu'il y a reproductibilité.

On remarque, à partir de la caractéristique à l'obscurité, que la tension de diffusion est très faible. Ceci pourrait être expliqué par un claquage zonal de la jonction.

En inverse, l'hétérojonction ne présente pas de saturation: le courant augmente continuellement avec la tension appliquée, donc on a pas de redressement. Ceci est serait lié à l'existence de pièges profonds au niveau de l'interface qui se comporte comme des relais vis-à-vis des électrons, leur permettant la conduction en inverse.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

L'étude concernant la théorie des hétérojonctions et la réalisation des cellules solaires CdS-Cu₂S, nous a permis de mesurer les difficultés de mettre en pratique les concepts théoriques.

Très récente et se trouvant encore au stade expérimental, la théorie explique imparfaitement certains phénomènes physiques lesquels sont peut être à la base d'un rendement insuffisant.

Au cours de notre travail, les différentes étapes de la réalisation nous ont amené à proposer éventuellement des améliorations.

1-Préparation du substrat

Le zinc, pris comme substrat, subit des traitements chimiques, au niveau desquels certaines difficultés apparaissent:

a) Après le dégraissage des plaquettes, qui ne pose pas de problèmes, on fait un décapage (pour purifier les surfaces de la plaquette) par attaque chimique (HNO₃). La technique employée favorise l'attaque de certaines régions de la plaquette substrat (la partie inférieure est attaquée en un temps beaucoup plus long que la partie supérieure, ceci par la persistance de gouttelettes d'acide avant le lavage à l'eau distillée) entraînant l'~~inhomogénéité~~ ^{inhomogénéité} de la surface.

Une solution serait de plonger la plaquette entièrement dans l'acide ^{dilué} qu'on aussitôt le temps de décapage écoulé (5s) jusqu'à lavage complet de la plaquette.

b) Pour la préparation du substrat, l'opération de zingage est la plus importante; la couche de zinc (pur) déposée par électrolyse, doit être uniforme, homogène et lisse.

Dans notre cas, la solution d'électrolyse se dégradait après zingage de 2 ou 3 cellules, et on obtenait un très mauvais zingage dont les causes sont:

- La plaquette de zinc servant d'anode n'est pas pure.
- Les pincettes utilisées pour maintenir les plaquettes (substrat et anode) polluent la solution d'électrolyse.
- Le courant d'électrolyse n'est pas bien défini (on a obtenu un bon zingage pour un courant de 0,17A).

2-Dépôt de la couche CdS

On suppose que le CdS est pur. Le dépôt de la couche est polycristallin et se fait suivant l'axe C. Toutefois, les inconnues pour ce dépôt sont:

- L'épaisseur n'est pas contrôlée
- Vide non poussé et pas bien contrôlé
- Le dépôt complet se fait en trois évaporations, ce qui nous obligeait à "casser" à chaque fois le vide et ainsi oxyder les différentes couches.

3-Dépôt de Cu₂S

On rencontre les mêmes problèmes que pour le CdS, à part qu'on fait une seule évaporation.

La couche de Cu₂S est obtenue par réaction chimique en évaporant le CuCl (chlorure de cuivre) sur le CdS.

On suppose que le Cu₂S est formé stoechiométriquement et que certains résidus de CdCl₂ peuvent subsister sur la surface de la cellule après lavage.

La couche mince de Cu₂S est la plus déterminante pour les caractéristiques de la cellule, aussi il est impératif de contrôler son épaisseur (1 micron) ce qui dans notre cas était impossible.

4-Jonction CdS-Cu₂S

L'hétérojonction CdS-Cu₂S est jusqu'à présent très mal comprise.

- La position et la surface de la jonction
- L'influence des différents champs électriques dans la jonction.

Les concentrations des donneurs dans le CdS (de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}) ne permet pas de situer la zone de charge d'espace entièrement dans celui-ci (A. ROTHWART). Les valeurs des densités de courant et du nombre de donneurs restent très imprécises du fait de l'ignorance de la surface réelle de la jonction.

5-Dépôt de la grille d'or

Pour déposer la grille d'or, on utilise un cache de dimensions non optimales dont les inconvénients sont les suivants:

- Réduction de la surface active de la cellule par le grand nombre de dents.

- L'étroitesse des intervalles entre dents favorise le recouvrement de la surface photosensible par diffusion de l'or pendant le traitement thermique (recuit), et lors de l'évaporation qui est faite à haute température (de l'ordre de 2600°C).

Pour étudier l'effet que pourrait avoir cette diffusion, on a déposé une grille en indium dont la température d'évaporation est beaucoup plus basse ($\approx 300^\circ$) mais les paramètres (V_{co} et I_{cc}) sont très inférieurs à ceux obtenus avec une grille en or:

$$V_{co} = 37mV \quad (400mV \text{ à } 500mV \text{ pour l'or})$$

$$I_{cc} = 1mA \quad (8mA \text{ à } 13mA \text{ " " })$$

Ces valeurs montrent que la collection est moins bonne pour l'indium que pour l'or.

Nos propositions pour la réalisation de ces cellules se résument donc en:

-L'utilisation d'un système permettant les trois évaporations dans une même cloche sans toutefois casser le vide (dépôt de CdS, Cu_2S et grille).

-Une étude d'optimisation du cache (optimisation du nombre de dents, de leur espacement et de leur épaisseur).

-L'utilisation d'une couche anti-reflet (Mylar par exemple) et d'une résine sur le pourtour de la cellule pour éviter les effets de bords.

-Un traitement thermique (qui influe d'une façon significative sur les paramètres V_{co} et I_{cc}) se faisant sous vide et sous un courant d'oxygène contrôlé (3mn) - (T.S TE VELDE).

B I B L I O G R A P H I E

- 1-A.BLANC-LAPIERRE (Electronique générale) Ed: EYROLLES
 2-R.DAVID et A.RICHARDT (Le Vide) ":DUNOD
 3-LEGROS (Les semi-conducteurs) Tome I ":EYROLLES
 4-Thèse de Doctorat:J.LUCQUERT (MONTPELLIER)
 5-B.L.SHARMA et R.K.PUROHIT (Semiconductors heteronjunctions)
 PERGAMON PRESS
 6-K.W. BOER Phys.STAT;SOLIDI(a) Vol:40, Page 355 (1977)
 7-K.W.BOER Physical Revue B,Vol 13,N°12,Page 5373 (1976)
 8-T.S. TE VELDE SOLID STATS ELECTRONICS,Vol116,N°12,Page 1305 (1973)
 9-J.P SORBIER Revue de Physique Appliquée Tome 11,Page 271 (1976)
 10-S.MARTUNIZZI Physica Status Solidi (a),Vol 34 (1976)