

*Université MOULOUD MAMMERI Tizi-Ouzou
Faculté de Génie Electrique et de l'Informatique*

Département d'Electronique



*Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en électronique;
Option : Instrumentation.*

Thème :

***Etude et Réalisation des couches
minces de ZnO pour application
photovoltaïque***

Présenté par :

OTMANE CHERIF Mourad

Encadré par :

Mme F. Belhocine

Promotion 2011

Remerciements

Avant de présenter ce modeste travail à votre juste appréciation, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près et de loin à sa réalisation.

*Ce fut pour moi une grande chance de pouvoir réaliser ce mémoire au Laboratoire des Technologies Avancées de la Faculté de Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Je tiens à remercier vivement Madame **F. Belhocine** d'avoir accepté de diriger ce travail et je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour sa grande gentillesse, ces conseils, son soutien et sa disponibilité.*

*Je suis très reconnaissant, à Monsieur **S. Amirouche**, en charge du Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour ses aides très précieuses, je le remercie pour sa grande patience à nos égards.*

*Je remercie vivement Monsieur **K. Benamane**, pour m'avoir fait l'honneur en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à remercier Madame **D. Hatem**, d'avoir acceptée d'être membre de jury de ce mémoire. Grand merci encore d'avoir acceptée d'évaluer et d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier également Mademoiselle **O. Ourahmoune**, d'avoir acceptée d'être membre de jury de ce mémoire. Grand merci pour sa contribution à l'évaluation de ce travail.*

*Je souhaite maintenant remercié tous les collègues, ou plutôt amis, de leurs soutiens. Grand merci pour **Rezine, Hocine, Madjid, Arezki** pour leurs aides et sans oublier **Lydia, Taous, Jazira, Zohra** et autres.*

Une dernière pensée à mes très chers parents et à toute ma famille ainsi que les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens, grand merci.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*La personne que j'aime le plus au monde, mon papa
adoré, que son âme se repose en paix*

Ma très chère adoré maman, mes frères et sœurs

Mes nièces et neveux

Ma chère tante Farroudja et toute sa famille

Mes cousins et proches familles

Mes amis et amies

Ma très chère grand-mère que j'adore

Ma très estimée Lydia, qui a toujours été là pour moi

*Ainsi qu'à tous ceux qui ont pris une place dans mon
cœur*

Mourad

«La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !»

Albert Einstein

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur l'ITO, SnO₂ et le ZnO

I- L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)	3
I-1 Propriétés structurales de l'ITO.....	3
I-2 Propriétés électriques de l'ITO.....	4
I-3 Propriétés optiques de l'ITO.....	5
I-4 Applications de l'ITO.....	5
II- L'oxyde d'étain (SnO₂).....	6
II-1 Propriétés structurales de SnO ₂	6
II-2 Propriétés électriques de SnO ₂	7
II-3 Propriétés optiques de SnO ₂	7
II-4 Applications de SnO ₂	8
III- L'oxyde de zinc (ZnO).....	9
III-1 Propriétés structurales de ZnO.....	9
III-2 Propriétés électriques de ZnO	11
III-3 Propriétés optiques de ZnO	13
III-4 Applications de ZnO.....	14
V- Choix du ZnO.....	15

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc

I- Méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc.....	17
I-1 Méthodes chimiques.....	18
I-1-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	18
I-1-1-1 Le dépôt CVD à pression atmosphérique ou APCVD.....	20
I-1-1-2 Le dépôt CVD à basse pression ou LPCVD.....	21
I-1-1-3 Le dépôt CVD assisté par plasma ou PECVD.....	21

I-1-2 Dépôts en solutions.....	22
I-1-2-1 La technique spray pyrolyse.....	22
I-1-2-2 La méthode Sol-Gel.....	23
I-2 Méthodes physiques.....	25
I-2-1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	25
I-2-1-1 Dépôt par évaporation sous vide.....	25
I-2-1-2 Dépôt par pulvérisation cathodique.....	26
I-3 Etude comparative.....	28
II- Méthodes de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc.....	30
II-1 Caractérisation structurelle et morphologique.....	30
II-1-1 Diffraction des rayons X(RDX).....	30
II-1-2 Microscope électronique à balayage.....	31
II-2 Caractérisations électrique : mesure de la conductivité et de la résistance carrée....	33
II-3 Caractérisation optiques.....	35
II-3-1 Ellipsométrie.....	35
II-3-2 Spectroscopie UV-visible.....	36

Chapitre III : Applications photovoltaïques de ZnO

I- les cellules photovoltaïques.....	38
I-1 L'effet photovoltaïque.....	38
I-2 Définition d'une cellule solaire.....	38
I-3 Cellule solaire à homojonction PN au silicium monocristallin.....	39
I-4 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	39
I-4-1 Interaction photons/Semiconducteur.....	39
I-4-2 Fonctionnement de la cellule solaire.....	40
I-5 Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire.....	42
I-5-1 Courant de court circuit I_{CC}	43
I-5-2 La tension de circuit ouvert V_{OC} ou V_{CO}	43
I-5-4 Le facteur de forme FF	44
I-5-4 Le rendement de conversion η	44
I-6 Modélisation électrique d'une cellule solaire.....	44
I-7 Facteurs influant sur le rendement d'une cellule solaire.....	45
I-8 Technologie pour la réduction des pertes de rendement.....	46

II- Types de cellules photovoltaïques	47
II-1 Les photopiles à base de silicium cristallin (c-Si).....	47
II-2 Les photopiles à base des semi-conducteurs III-V.....	48
II-3 Les photopiles à base de couches minces.....	48
II-4 Les photopiles organiques	49
III- Applications pratique de ZnO dans les cellules solaires	51
III-1 Le ZnO dans les cellules solaires en couches minces de silicium.....	51
III-2 Influence de la rugosité des couches de ZnO sur l'épaisseur et la croissance du silicium.....	52
III-3 La cellule Si amorphe/ZnO.....	53
III-3-1 La cellule Si amorphe/ZnO de type p-i-n.....	53
III-3-2 La cellule Si amorphe/ZnO de type n-i-p.....	54
III-3-3 La cellule triple jonctions ITO/a-Si /a-SiGe/a-SiGe/ZnO de type p-i-n....	55
III-4 La cellule Si microcristallin/ZnO de type p-i-n.....	56
III-5 La cellule Si (microcristallin)-ZnO /ZnO/ Si (amorphe)-ZnO ou micromorphe.....	56
III- 6 Cellule solaire organique/ZnO.....	58

Chapitre IV : Réalisation expérimentale et caractérisation

I- Réalisation expérimentale	60
I-1 Description du montage.....	60
I-2 Dépôt de l'oxyde de zinc par APCVD	61
I-2-1 Nettoyages des substrats de verre.....	62
I-2-2 Nettoyages des substrats de silicium.....	62
I-2-3 Description de la réaction de dépôt.....	62
II- Résultats et interprétations	64
II-1 caractérisation morphologique.....	64
Conclusion générale	70
Références	72

Listes des abréviations et symboles

Listes des abréviations et symboles

A	Absorption
A*	Constante
A ^o	Angström
α	Coefficient d'absorption d'un matériau (cm ⁻¹⁰)
APCVD	Atmospheric Pressure CVD
a-Si	Amorphous silicon Silicium amorphe
AlCl ₃	Trichlorure d'aluminium
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CB	Chlorobenzène
CdS	Sulfure de Cadmium
CIS	Di-Sélénium de Cuivre Indium
CIGS	Cuivre d'Indium de Galium et Sélénium
c-Si	Monocrystalline silicon Silicium monocristallin
CdTe	Tellure de Cadmium
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZ	Czockralski
DC	Direct curent
DES	polyéther sulfone
DEZ	Diéthyl de zinc
d_{hkl}	Distance inter réticulaire caractérisant la famille des plans repérés par les indices h, k et l.
DRX	Diffraction des rayons X
e	Epaisseur de la couche (nm)
eV	Electron volt
E _g	Energie de la bande interdite ou du gap en eV

Listes des abréviations et symboles

<i>FF</i>	Fill Factor Facteur de Forme
FZ	Purification par fusion de zone
GaAs	Arséniure de gallium
<i>h</i>	Constante de Planck = $6,626068.10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$
η	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
<i>I</i>	Courant électrique généré en Ampère
<i>I_{CC}</i>	Courant de court-circuit
<i>I_d</i>	Courant de diode
<i>I_{Obs}</i>	Courant d'obscurité
IOSCs	Flexible inverted organic solar cells
<i>I_{Ph.}</i>	Courant photogénéré
<i>I_S</i>	Courant de saturation de la diode
<i>I_{sh}</i>	Courant de shunt
ITO	Indium Tin Oxide Oxide d'Indium dopé étain
<i>J</i>	Densité de courant exprimé en $\text{A}.\text{cm}^{-2}$
<i>J_{max}</i>	Densité de courant maximale de la cellule
K	Constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
LED	Light Emitting Diode Diode électroluminescente
LPCVD	low pressure CVD
λ	la longueur d'onde (nm)
λ_g	longueur d'onde du gap
λ_p	longueur d'onde plasma

Listes des abréviations et symboles

MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEB	Microscope Electronique à Balayage
M.I.S	Métal Isolant Semi-conducteur
μ	Mobilité des porteurs ($\text{cm}^{-1}/\text{V.s}$)
$\mu\text{c-Si}$	Microcrystalline silicon Silicium microcristallin
n	Un entier
n	Facteur d'idéalité d'une diode
n-i-p	n-i-p type a-Si photodiode Photodiode a-Si de type n-i-p
OLED	LED organique
OPVs	Organic Photovoltaics Photovoltaïque organique
PCBM	[6, 6]-Phenyl C_{61} butyricméthylester
PECVD	Plasma Enhanced CVD Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
P3HT	Poly (3-hex y thiophène)
p-i-n	p-i-n type a-Si photodiode Photodiode a-Si de type p-i-n
P_{in}	Puissance de la lumière incidente
P_{max}	Puissance maximale fournie par la cellule en Watt
PVD	Physical Vapor Déposition
q	Charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
θ	L'angle de diffraction.
R	Coefficient de réflexion défini comme le rapport de l'intensité réfléchie sur celle incidente (%)
R_s	Résistance série en Ω ou Ohm
R_{sh}	Résistance de shunt
R_{\square}	Résistance carré exprimée en Ω/\square
RF	Radio Fréquence

Listes des abréviations et symboles

ρ	Résistivité électrique en $\Omega.cm$
SnO_2	Oxyde d'étain
SEM	Scanning Electron Microscopy Microscope Electronique à Balayage (MEB)
T	Températures exprimée en $^{\circ}C$ ou K°
T	Coefficient de transmission défini comme le rapport de l'intensité transmis sur celle incidente (%)
TCO	Transparent Conductive Oxide Oxyde Transparent Conducteur (OTC)
σ	Conductivité électrique en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$
ν	Fréquence d'absorption en Hz ou s^{-1}
V	Tension aux bornes d'une jonction (Volt)
V_{max}	Tension maximale fournie par la cellule
V_{OC}	Open circuit voltage
ZnO	Oxyde de zinc
$ZnCl_2$	Chlorure de zinc

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs) sont des matériaux pouvant présenter la double propriété d'avoir une bonne conductivité électrique et une bonne transparence dans le domaine du visible. Ceci fait deux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque. Le plus utilisé de ces matériaux est l'oxyde d'indium dopé étain (ITO). Toute fois, à cause de son prix élevé, de nombreuses recherches sont basées sur le besoin de trouver un challenger. Des candidats tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO_2) s'avèrent prometteurs.

Dans ce travail, on s'est intéressés à la réalisation des couches minces d'un semi-conducteur de type II-IV, l'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnO est un matériau relativement facile à déposer et il est considéré parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés électriques et optiques. Son champ d'application est très vaste, il est surtout utilisé pour des applications comme électrodes transparentes ou encore comme couche anti-reflet dans les cellules solaires à conversion photovoltaïque, dans le but d'optimiser le rendement de ces dernières.

En effet, le ZnO est un semi-conducteur présentant une bonne conductivité électrique et transparent dans toute la gamme du visible et du proche infrarouge.

C'est dans ce stimulant contexte que les procédés de déposition des films de ZnO sont l'objet de nombreuses recherches. Sa fabrication, notamment en couches minces, se fait par plusieurs techniques dont certaines sont peu coûteuses et de mise en œuvre faciles. Parmi ces techniques, on cite l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique, les méthodes chimiques tels que : le dépôt en phase vapeur CVD, spray pyrolyse et la méthode sol-gel.

Notre travail consiste à déposer des couches minces d'oxyde de zinc sur un substrat de verre en utilisant la méthode APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) et ce, en vue d'une application photovoltaïque. Cette technique présente l'avantage d'être simple et économique.

Pour se faire, nous avons présenté dans le premier chapitre des généralités sur les propriétés de l'ITO, SnO_2 et du ZnO. Une attention particulière est portée sur leurs propriétés structurelles, optiques et électriques.

Le chapitre II, quant à lui est une représentation complète de quelques procédés de dépôts qui permettent d'obtenir des couches minces de ZnO ainsi que les différentes techniques de caractérisations de ces films.

Ensuite, dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à l'étude des cellules solaires avec leurs différentes caractéristiques ainsi que la présentation des principales applications du ZnO dans les cellules solaires.

Puis, le chapitre IV est consacré à la réalisation dans un premier temps des dépôts d'oxyde de zinc dans le réacteur APCVD. Dans le second temps, on présente la morphologie des films obtenus à l'aide d'un Microscope Electroniques à Balayage (MEB) ainsi que l'analyse et l'interprétation de ces résultats.

Enfin, on a finis le travail par une conclusion et perspectives.

Chapitre I

Généralités sur l'ITO, SnO₂ et le ZnO

Dans la famille des semi-conducteurs II-IV, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'indium est un élément rare et cher qui avec la demande croissante de l'industrie des écrans plats en ITO, a vu son prix s'envoler. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaler ou surpasser les performances de l'ITO.

Depuis une dizaine d'années, l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO₂) ont connu un vif regain d'intérêt à causes de leurs propriétés qualifiées uniques ; ils présentent une large bande interdite, une conductivité électrique variable avec une transmittance supérieure à 80% dans le visible. En plus, leurs composants sont non toxiques et très abondants sur terre. Ceci est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux oxydes semi-conducteurs transparents (TCO), nous nous intéresserons aux propriétés structurales, optiques et électriques de l'ITO, SnO₂ et de ZnO.

I- L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) :

L'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain (ITO) appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Déposé en couches minces, cet oxyde a une conductivité électrique élevée ainsi qu'une faible absorption dans le domaine du visible. Il est principalement utilisé en dépôt de couches minces en tant qu'électrode transparente, notamment dans les écrans tactiles et les cellules solaires ou comme couche antistatique. L'utilisation grandissante de l'indium a conduit à une raréfaction de ses ressources, entraînant une forte augmentation de son coût.

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain, c'est en fait un oxyde non stœchiométrique dont la formule est $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+\delta}$; il s'agit donc d'un oxyde d'indium dopé à l'étain.

I-1 Propriétés structurales de l'ITO :

L'ITO est un oxyde d'indium non stœchiométrique dopé à l'étain, 10 % en général. Ce dernier cristallise dans la structure bixbyte avec des lacunes d'oxygène [1]. L'absence de deux atomes d'oxygène induit le déplacement du cation au centre du cube. En conséquence l'indium se distribue dans deux sites non équivalents avec $\frac{1}{4}$ des atomes d'indium positionnés au centre d'un octaèdre d'oxygène forcé en tétragone, les $\frac{3}{4}$ restant sont situés au centre d'un octaèdre d'oxygène encore moins symétrique.

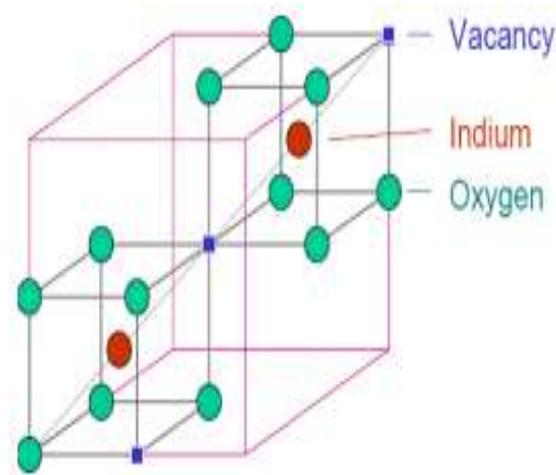


Figure I.1 : Structure cristalline de l'oxyde d'indium. Les carrés bleus représentent les lacunes d'oxygène, le dopant étain pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel [1].

I-2 Propriétés électriques de l'ITO :

L'ITO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration des porteurs car le niveau de Fermi est situé au dessus de la bande de conduction. La dégénérescence provient de la présence de lacunes d'oxygène et du dopage à l'oxyde d'étain. Un atome d'étain (Sn^{4+}) remplace un atome d'indium (In^{3+}) et se comporte comme un donneur de type n. la conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygènes. La conductivité de dépôt de l'ITO peut atteindre 10^6 S.cm^{-1} , la concentration de porteurs libres oscille entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} et la mobilité de Hall est comprise entre 36 et $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La résistivité des couches d'ITO peut descendre jusqu'à $10^{-4} \Omega.\text{cm}$ (voir figure I.2).

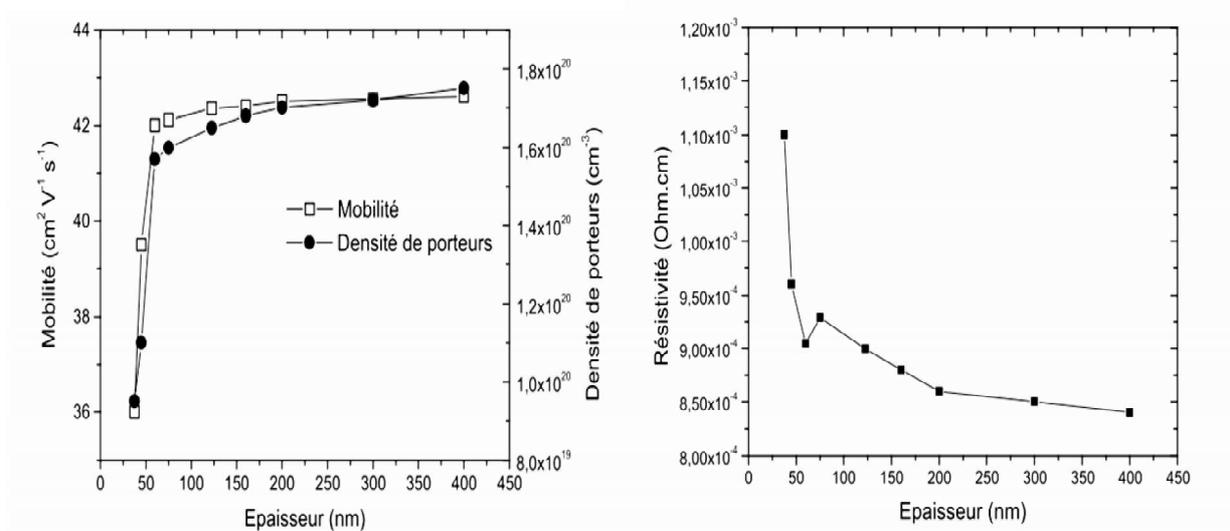


Figure I.2 : Propriétés électrique de l'ITO en fonction de l'épaisseur [2].

I-3 Propriétés optiques de l'ITO :

L'ITO est un semi-conducteur à bande interdite directe (gap direct) variant entre 3,5 et 4,3 eV, offrant ainsi une bonne transmission ($> 85\%$) dans le domaine spectral du visible et infrarouge. En fait la transmission est importante dans la gamme $0,2 < \lambda < 8 \mu\text{m}$. La forte décroissance pour $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage à l'étain cause une augmentation de la réflexion et parallèlement une diminution de transmission dans l'infrarouge [3], par ailleurs au delà de 10^{18} porteurs/cm³, le gap augmente, c'est l'effet Brustein Moss [2].

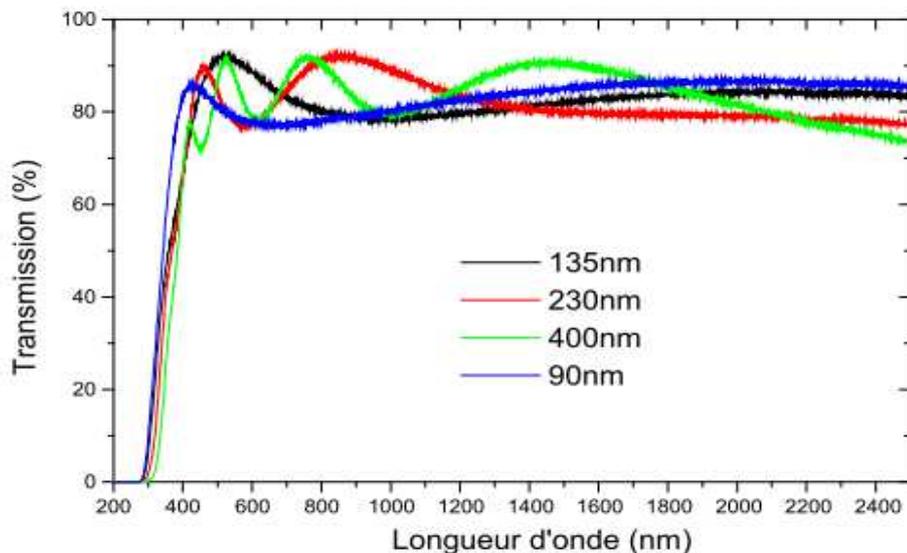


Figure I.3 : Transmission des couches d'ITO en fonction de son épaisseur [2].

I-4 Application de l'ITO :

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le matériau le plus utilisé dans le domaine technologique malgré son coût très élevé et sa rareté sur la surface de la terre. Parmi ces applications on peut citer :

- ✓ En électronique et optoélectronique, les films minces d'ITO sont utilisés dans différents composants tels que les diodes à courant de trous, les diodes électroluminescentes organiques(OLED), les LEDs ou en encore comme détecteurs de gaz.
- ✓ Ces propriétés électriques et optiques en couches minces sont exploitées pour réaliser des électrodes transparentes dans les écrans plats et les cellules solaires. De plus, ces films sont aussi utilisés comme couche anti reflet ou encore pour la protection contre les champs électromagnétiques.

II- L'oxyde d'étain (SnO₂) :

L'oxyde d'étain (SnO₂) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non toxicité et l'abondance sur terre de ces composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications électroniques, optiques et catalytiques. En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ces applications aux capteurs de gaz.

II-1 Propriétés structurales de SnO₂ :

L'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie du fait de l'existence de lacunes d'oxygène au sein de la maille cristalline. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0,8 < x < 2,0$.

L'oxyde d'étain présent à l'état naturel sous forme de cassitérite, cristallise sous la structure tétragonale de type rutile (figure I.7) c'est-à-dire oxyde naturel de TiO₂ [4]. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b=4,737 \text{ \AA}$; $c= 3,185 \text{ \AA}$ [5]. La maille est constituée de deux atomes d'étain (de rayon ionique $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$) placés au sommet d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain et en signale une orientation préférentielle en [101] ou [110] [4, 6].

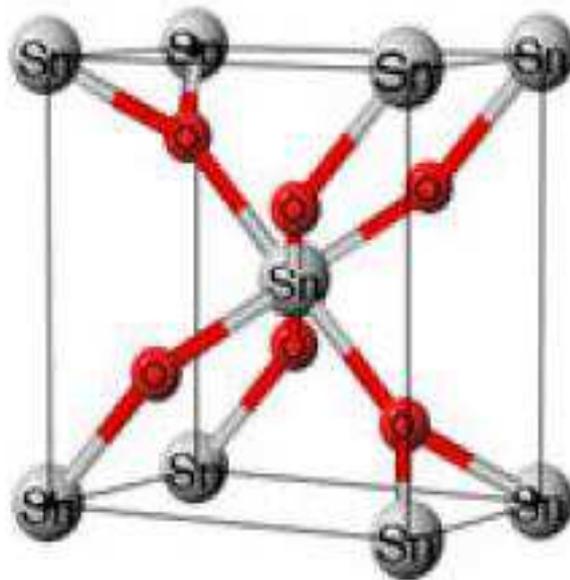


Figure I.4 : Maille cristalline du SnO₂ [7].

II-2 Propriétés électriques de SnO₂ :

Du fait de l'existence de lacunes d'oxygène au sein de la maille de l'oxyde d'étain, les couches minces de SnO₂ non dopées sont des semi-conducteurs dégénérés de type n [8]. Les lacunes d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles de l'ordre de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [9]. De plus, des études menées par l'équipe de A. Zunger ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels à la conduction de SnO₂. De ce fait, la conductivité de l'oxyde d'étain résulte des liaisons vacantes de l'oxygène ou de l'existence des atomes interstitiels de l'étain.

Afin d'améliorer la conductivité de l'oxyde d'étain, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le dopant, le dopage peut être de substitution, de lacunes ou d'implantations interstitielles. L'oxyde d'étain peut être dopé par l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), l'indium (In), le fluor (F) ou le Chlore (Cl) [10]. Le taux de dopage varie entre 10^{16} et 10^{20} atomes/cm³ et la mobilité de Hall est comprise entre 1 et 300 cm²v⁻¹s⁻¹ [7]. Ce qui fait que l'oxyde d'étain peut présenter une large gamme de conductivité électrique (de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

II-3 Propriétés optiques de SnO₂ :

L'oxyde d'étain est caractérisé par une valeur de bande interdite qui se situe entre 3.5 et 4.2 eV. Il présente une forte absorption dans le domaine d'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine d'infrarouge. Cependant, dans toute la gamme spectrale du visible, les couches minces d'oxyde d'étain présentent une forte transmission (85 %) [11] et une transparence dans la gamme des longueurs d'onde d'environ 400 à 1500 nm. Les films de SnO₂ ne deviennent très réfléchissants qu'à partir d'une longueur d'onde $\lambda > 8 \mu\text{m}$ de la gamme infrarouge du spectre. De ce fait, il est utilisé pour transformer l'énergie du spectre située dans l'infrarouge en énergie solaire

L'oxyde d'étain garde une bonne transmission dans la gamme du visible et une partie de l'infrarouge. La figure I.8 représente les spectres de transmission, de réflexion et d'absorption d'un film de SnO₂ dopé au fluor.

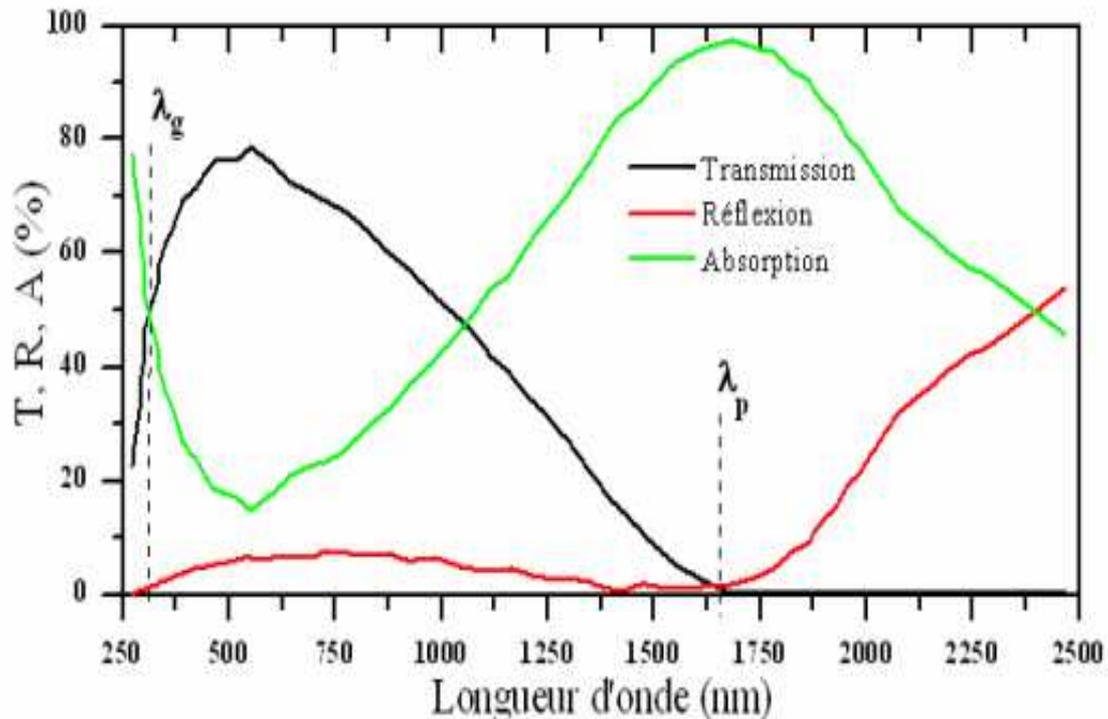


Figure I.5 : Spectres de transmission(T), réflexion(R) et absorption(A) d'un échantillon de SnO₂ : F de 1.14 μm d'épaisseur [12].

II-4 Applications de l'oxyde d'étain :

L'oxyde d'étain possède des propriétés électrique et optique particulières (forte transmission optique dans le domaine du visible, conductivité électrique élevée, caractère semi-conducteur de type n...) qui lui permettent un grand nombre d'applications et dont nous pouvons citer :

- ✓ Les propriétés électriques des couches minces d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. De ce fait, ces films peuvent être utilisés comme des capteurs chimiques d'un grand nombre de gaz (CO, CO₂, NO_x, éthanol...) avec des sensibilités différentes.
- ✓ Dans le domaine des cellules solaires, l'oxyde d'étain peut être utilisé pour les trois propriétés suivantes :
 - couche conductrice
 - couche barrière de protection chimique
 - couche anti reflet.

III- L'oxyde de zinc (ZnO) :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont limitées aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour des applications comme électrode transparente dans les dispositifs optoélectronique, dans les cellules solaire, les photopiles, comme sonde de produits chimiques dans les couches minces ou encore comme matériau piézoélectrique.

L'oxyde de zinc présente plusieurs avantages, parmi les principales nous pouvons citer :

- ✓ Une conductivité thermique élevée de $0,54 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés a $0,50$ pour la GaAs).
- ✓ Une faible absorption des UV.
- ✓ Une haute stabilité dans le plasma d'hydrogène.
- ✓ Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- ✓ Non toxicité des éléments qui le constitue.
- ✓ Disponibilité plus élevée sur la croute terrestre.

III-1 Propriétés structurales de ZnO :

L'oxyde de zinc fait partie des semi-conducteurs binaires du groupe II-V, il se situe entre les cristaux ionique et les cristaux covalents. Il se cristallise selon trois structures différentes : l'hexagonale Würtzite, la cubique zinc blende et la cubique Rocksalt (structure de NaCl) qui sont représentées sur la figure I.6.

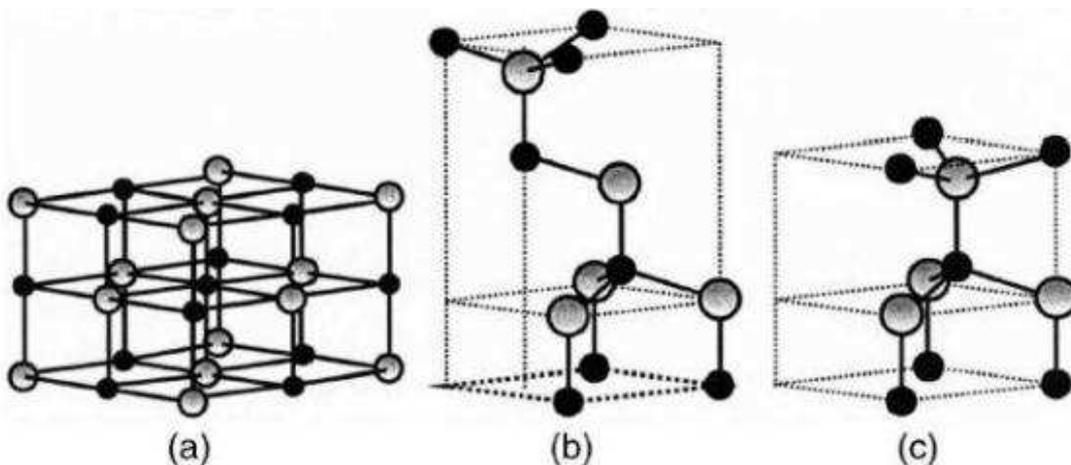


Figure I.6 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique Rocksalt (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal Würtzite [13].

Dans les conditions normales de température et de pression, la plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, avec une structure de type würtzite. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c.

Cette structure est représentée par un empilement de ZnO-ZnO-ZnO, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal ou chaque anion est entouré de quatre cations qui se situe au sommet d'un tétraèdre et vice versa (figure I.7). La maille élémentaire comprend deux cotés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire aux plan formé par les axes a et b et l'empilement ce fait chaque $\frac{1}{2} c$.

La structure würtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{Zn} : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/3)$$

$$\text{O} : (0, 0, \mu) ; (1/3, 2/3, \mu+1/2) \text{ avec } \mu = 0,382$$

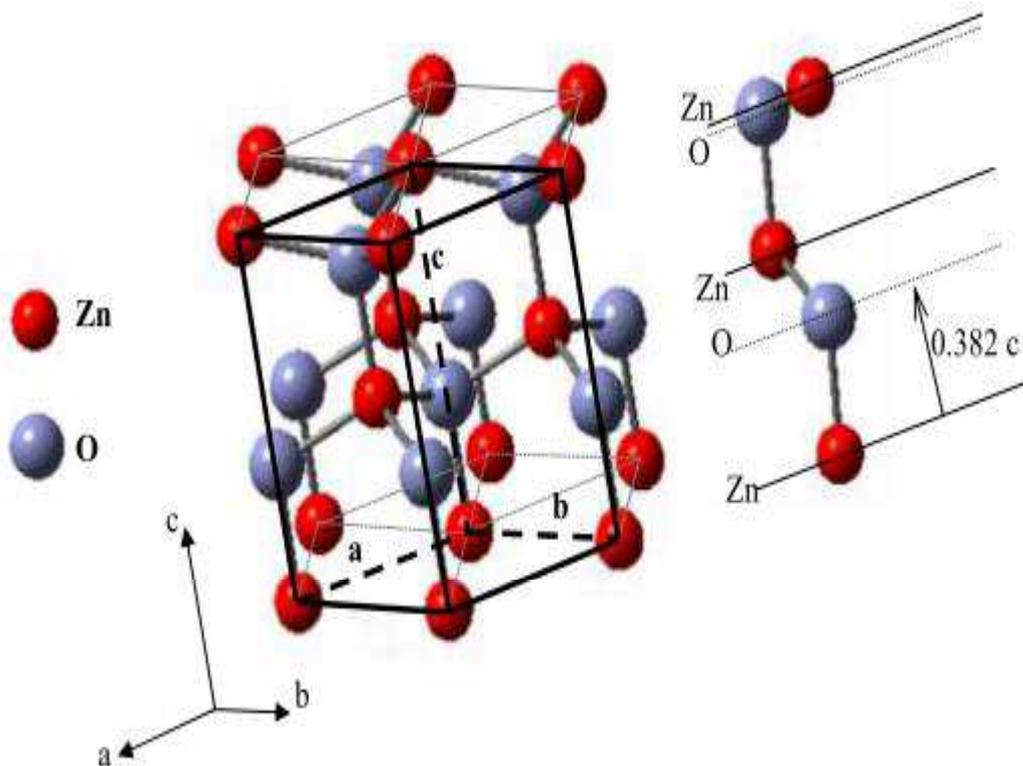


Figure I.7 : Structure hexagonale Würtzite et alternance

ZnO-ZnO-ZnO [14].

Les paramètres de la structure de ZnO sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Réseau		Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $\Rightarrow c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$	Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$	O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = $0,60 \text{ \AA}$	O ²⁻ = $1,38 \text{ \AA}$
Rayon atomique pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = $0,74 \text{ \AA}$	O ²⁻ = $1,24 \text{ \AA}$

Tableau I.1 : Paramètres de la structure cristalline de ZnO [15].

D'après le tableau I.2, l'anisotropie structurale (structure non Centro-symétrique) de cette forme cristallographique confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les atomes de zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du cristal, laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$ pour un dopage éventuel. Il est possible sous certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de conductivité, de photoconductivité et de luminescence.

III-2 Propriétés électriques de ZnO :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n à gap direct d'environ $3,3 \text{ eV}$, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [15]. La conductivité des couches minces de ZnO peut atteindre $5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$, la densité des porteurs varie de 10^{19} à $10^{21} cm^{-3}$, la mobilité des électrons oscille entre 20 à $30 cm^2/V.s$ et qui peut atteindre dans les cristaux simples de ZnO une valeur de l'ordre de $200 cm^2/V.s$ [16].

Toute fois, Il est possible de modifier largement les propriétés électriques de l'oxyde de zinc par dopage, soit en :

- s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent comme des donneurs d'électrons).
- substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (Al, In, Ga, B, F et le Cl).

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³) permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) (voir figure I.8).

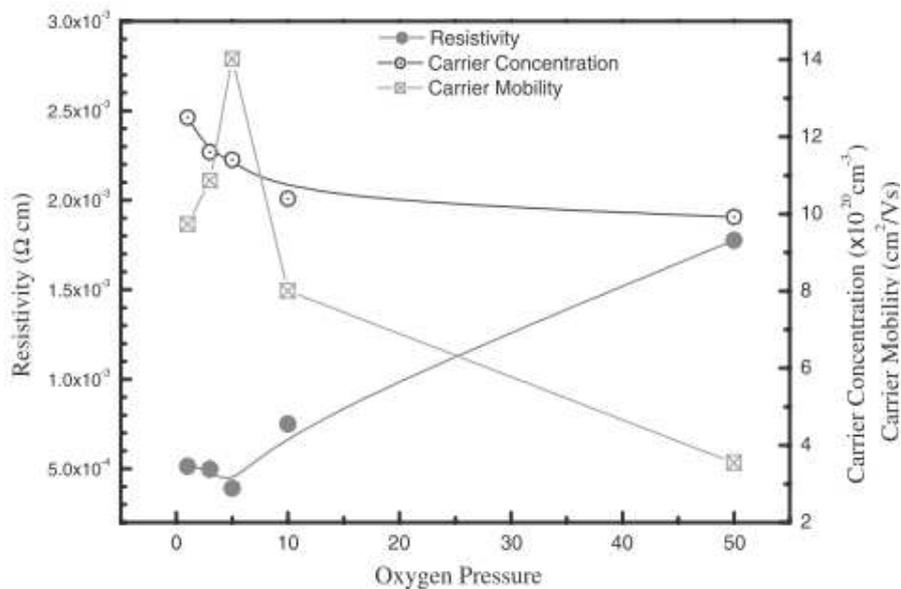


Figure I.8 : Variation de la résistivité, la concentration des porteurs et la mobilité des électrons des films de ZnO : Al en fonction de la pression d'oxygène (O₂) [17].

La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [18]. L'obtention de ce dopage est possible en utilisant les éléments du groupe I (Ag, Cu, Li) et du groupe V (N, P, As). Malgré le développement des techniques d'élaboration ce type de conductivité n'est pas encore maîtrisé.

En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines. C'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon divers directions cristallographiques. Cet aspect est très important en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité μ des porteurs de charges, qui sont des électrons dans le cas de ZnO. La mobilité est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus elle est élevée, plus la conductivité (σ) des TCO est élevée.

La relation qui lie la conductivité électrique et la mobilité est donnée est donnée comme suit :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-1})$$

Où : σ est la conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), q la charge électrique, n est la densité des électrons et ρ est la résistivité électrique.

III-3 Propriétés optique de ZnO :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,9 et 2,20. Tandis que la réflectivité de la lumière dans le domaine IR est grande, dans tout le spectre visible et proche infrarouge, le ZnO présente une très bonne transparence [19].

Les mesures de transmission montrent qu'elle est élevée dans la région du visible (entre 80 et 90 %) avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm. L'augmentation du nombre de couche révèle une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'ondes (voir figure I.9).

A partir de la courbe de transmission d'une couche mince en fonction de la longueur d'onde, on peut calculer le coefficient d'absorption α par la formule suivante :

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha e) \quad (\text{I-2})$$

Avec :

T : la transmission (%)

R : le coefficient de réflexion (%)

e : l'épaisseur de la couche (nm).

Connaissant le coefficient d'absorption, on peut déterminer le gap optique (E_g) en utilisant la relation suivante :

$$\alpha(h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g) \quad (\text{I-3})$$

A^* : constante

ν : fréquence d'absorption

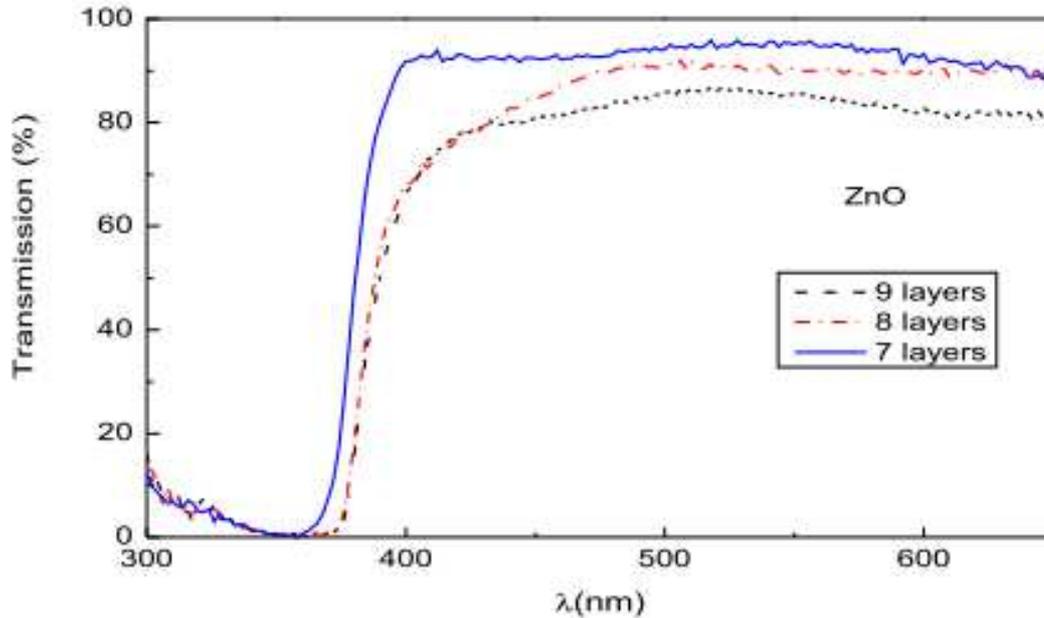


Figure I.9 : *Spectre de transmission optique des couches minces de ZnO non dopées en fonction du nombre de couches [20].*

III-4 Applications du ZnO :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, électriques et optiques, l'oxyde de zinc en couches minces occupe désormais une place de choix dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Dans ce qui suit nous citons quelques unes de ces principales applications :

- ✓ En raison de ces propriétés piézo-électriques (c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse)), le ZnO en couches minces peut être utilisée comme détecteur de pression.
- ✓ Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. De plus, Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante.

- ✓ Dans le domaine des cellules solaires, Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent dans les photopiles et les cellules en couches minces à silicium amorphe et microcristallin. En plus, ces films peuvent être utilisés comme fenêtre optique et couche anti reflet dans les cellules à structure MIS à base de silicium monocristallin et multicristallin.

V- Choix du ZnO :

Dans le cadre d'application dans les cellules solaires en couches minces, les principaux TCO utilisées ont été pendant longtemps l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et l'oxyde d'étain (SnO₂). Tout fois, un autre oxyde est de plus en plus utilisé ces dernières années pour cette application, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Ces TCO sont choisis en fonction des exigences de fabrication et d'autres propriétés demandés par l'application.

Des essais d'évaluation quantitatifs de la qualité d'un TCO ont été proposés sous forme de figure de mérite qui est définie par le rapport de la conductivité électrique sur l'absorption dans le visible. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma/\alpha = -\{R_{\square} \ln(T + R)\} \quad (I-4)$$

Où : R_{\square} est la résistance carrée, T la transmission optique du TCO, R est la réflectivité optique du TCO et α est le coefficient d'absorption dans le visible.

Le tableau ci-dessous présente les figures de mérite de quelques TCO obtenus par CVD.

Matériaux	Resistance carrée (Ω/\square)	Coefficient d'absorption dans le visible α	Figure de mérite (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0,03	7
ZnO : Al	3,8	0,05	5
In ₂ O ₃ : Sn	6	0,04	4
SnO ₂ : F	8	0,04	3
ZnO : Ga	3	0,12	3
ZnO : B	8	0,06	2
SnO ₂ : Sb	20	0,12	0,4
ZnO : In	20	0,20	0,2

Tableau I.2: Figures de mérite quelques TCO élaborés par CVD [21].

Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO : F) et le (ZnO : Al) possède les meilleurs figures de mérite, donc l'oxyde de zinc est un matériau prometteur pour les électrodes transparentes.

Cependant le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement de la figure de mérite. Dans cette optique, le ZnO se distingue aussi par son faible coût, sa disponibilité élevée sur la croûte terrestre et sa non toxicité (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO). Le ZnO présente aussi une transmission optique de plus de 80% dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma.

Toutes ces propriétés nous ont encouragés à choisir le ZnO dans le cadre de ce modeste travail de mémoire afin de le déposer sur du verre pour des applications dans les cellules photovoltaïques.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et de
caractérisation des couches minces
d'oxyde de zinc

Dans ce chapitre, nous présentons les diverses méthodes d'élaboration des couches minces d'oxydes de zinc et les différentes méthodes de caractérisation de ces films.

I- Méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc :

De nos jours, l'utilisation de l'oxyde de zinc sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : que ce soit en électronique, en optique, en chimie ou en mécanique. Le passage de l'état massif à l'état de couches minces change considérablement ces propriétés physiques. Ces dernières dépendent de la méthode d'élaboration, la qualité des couches minces, le traitement thermique appliqué ainsi que le type et la concentration du dopant.

En pratique, différentes méthodes sont utilisées pour l'élaboration de films minces de ZnO (figure II.1), elles se divisent généralement en deux groupes qui sont définis comme suit :

- Les méthodes permettant l'élaboration des couches minces avec des processus de dépôt physique (PVD : Physical Vapor Déposition, ablation laser, pulvérisations cathodique).
- Les méthodes qui font appel à des processus de dépôt chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition, le spray, sol-gel).

Toute fois, parmi ces méthodes, le spray, sol-gel et la CVD sont les plus utilisées. Ceci est pour leur faible coût, leur simplicité de mise en œuvre et leur grande vitesse de déposition.

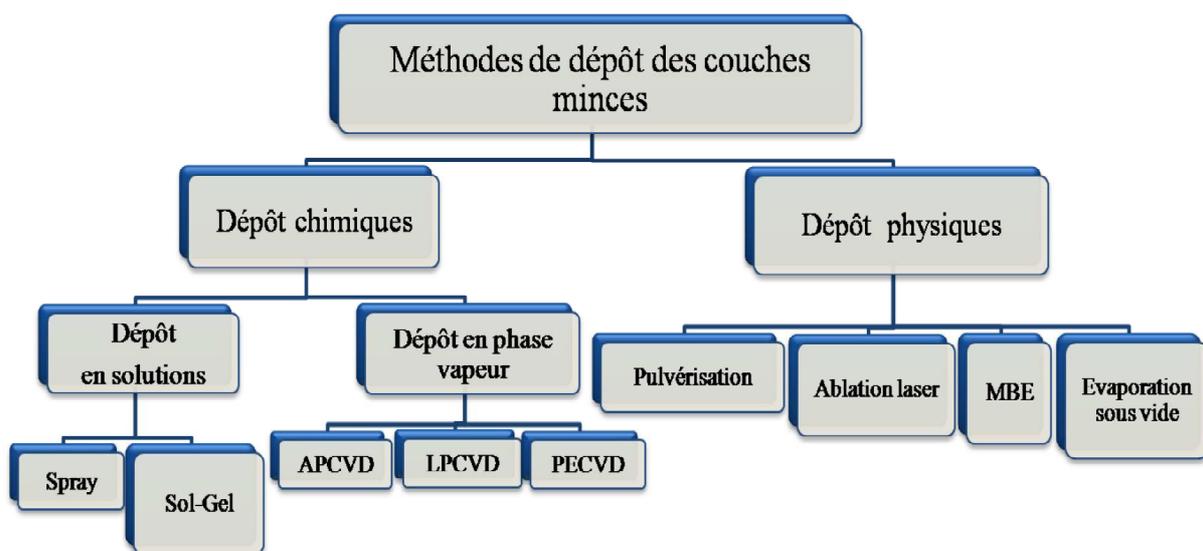


Figure II.1 : Méthodes de dépôt des couches minces.

I-1 Méthodes chimiques :

I-1-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique qui consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs précurseurs en phase vapeur pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs. De plus, il offre la possibilité d'un dopage in situ de la couche déposée et un contrôle adéquat de son épaisseur.

En pratique, la partie la plus importante du dépôt est effectuée au niveau du réacteur où se fait la croissance de la couche mince suivant plusieurs processus physico-chimiques. Cette opération de dépôt activée thermiquement comporte schématiquement neuf étapes, décrites sur la figure II.2 :

- ✓ Génération des précurseurs gazeux.
- ✓ Transport des gaz réactants de l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone du dépôt.
- ✓ Réactions chimiques dans la phase gazeuse qui font apparaître des nouvelles espèces de réactifs intermédiaires. Ces derniers vont subir des décompositions successives à des températures supérieures à leurs températures de décomposition, formant ainsi des poudres et d'autres produits volatiles. La poudre sera collectée sur la surface du substrat, et les produits résiduels sont évacués vers l'extérieur. Sinon, une diffusion de ces espèces a lieu sur la surface du substrat à des températures inférieures à celles de leur décomposition.
- ✓ Absorption des réactants gazeux sur le substrat chauffé.
- ✓ Réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, produisant ainsi les espèces constitutives du film à déposer et d'autres produits résiduelles sous forme de gaz.
- ✓ Diffusion des espèces absorbées le long du substrat chauffé, formant ainsi des centres de cristallisation et de croissance du film.
- ✓ Désorption des produits volatiles formés lors de la réaction.
- ✓ Transport des gaz issus des réactions loin du substrat.
- ✓ Echappement des précurseurs non réactifs et des gaz résultant des réactions de la chambre de dépôt par une pompe.

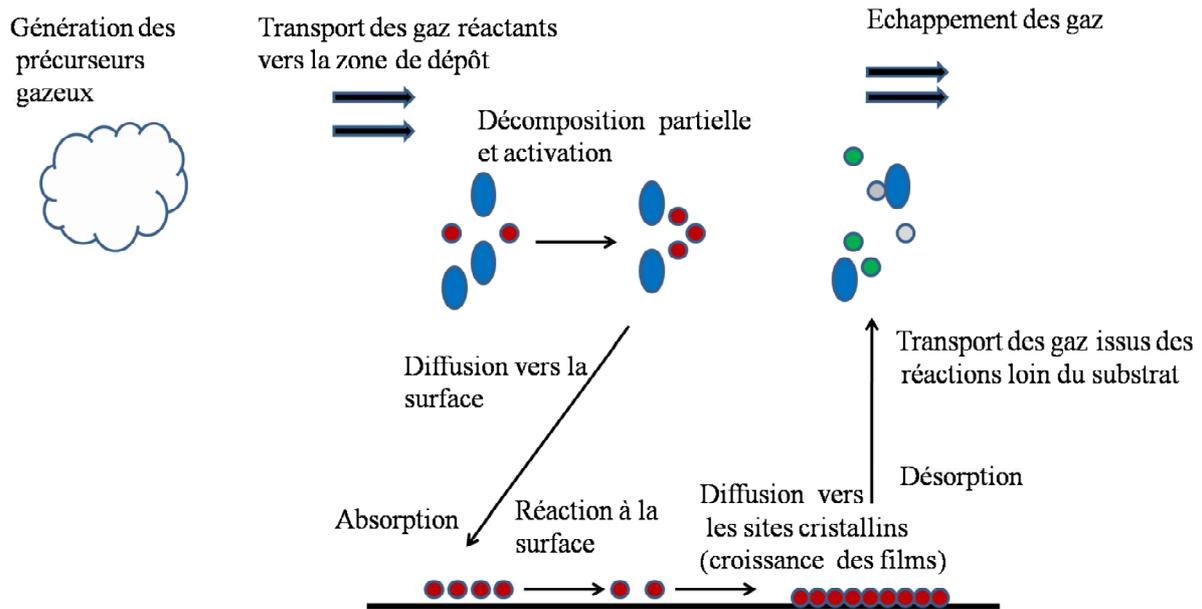


Figure II.2 : Représentation schématique des processus de la CVD.

Pour bien réussir un dépôt CVD, différents paramètres doivent être contrôlés et pris en considération selon la nature du film à déposer et qui sont [21]:

- ✓ La nature et la température du substrat.
- ✓ La composition chimique des produits de départ.
- ✓ Le ou les flux de gaz (Ar, N et O₂).
- ✓ La pression totale et la géométrie de la chambre de dépôt.

Les réactions chimiques utilisées pour la préparation des films minces par CVD sont classées par catégories. Parmi celles-ci, on peut citer l'oxydation, la pyrolyse, la réduction et la formation de composés qui peuvent être illustrées par les réactions suivantes [22, 23]:

- ✓ Pyrolyse et activation thermique :



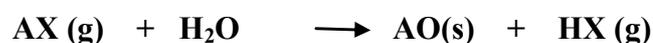
- ✓ Oxydation (en utilisant O₂) :



- ✓ Réduction (en utilisant H₂) :



- ✓ Formation de composés en utilisant les vapeurs d'eau :



Les techniques de CVD sont nombreuses, elles se distinguent selon la manière dont l'énergie nécessaire à la réaction de formation est fournie et leur diversité vise à diminuer la température de dépôt et à croître la vitesse de croissance. Nous allons présenter les différentes sortes de CVD utilisés en pratique.

I-1-1-1 Le dépôt CVD à pression atmosphérique ou APCVD :

L'avantage de cette technique est le fait que les dépôts s'effectuent à l'air libre. Ce qui permet de réduire son coût de mise en œuvre et facilite son intégration dans les milieux industriels. Elle permet d'obtenir des dépôts homogènes et uniformes sur des grandes surfaces (grâce à une dilution du gaz réactif dans un gaz porteur) avec une vitesse de dépôt assez importante.

En réalité, ce dépôt est réalisé dans un réacteur à paroi chaude ou à paroi froide. Dans le premier cas, les dépôts se produisent aussi bien sur les substrats, mais aussi sur les parois. Par contre, dans le second cas, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé. Le principe du dépôt dans le cas du réacteur à paroi froide est défini selon les étapes suivantes [24]:

- ✓ Préparation du substrat
- ✓ Dans le four électrique régulé en température, on introduit le tube en verre pyrex ou en quartz pour les températures élevées sur lequel sont branchés les arrivés des vapeurs des gaz porteurs (argon ou azote) et les précurseurs, puis on place le substrat dans le tube.
- ✓ L'ensemble est mis dans une enceinte contenant une hotte chimique qui permet l'évaporation des gaz (nocifs) lors du dépôt.

Dans le cas de ZnO, sa formation peut être illustrée par les exemples de réactions suivantes [23]:

- ✓ En utilisant du chlorure de zinc (ZnCl_2) :



- ✓ En utilisant l'acétate de zinc ($\text{Zn} (\text{CH}_3\text{COO})_2$) et les vapeurs d'eau :



Malgré les avantages que présente cette technique, le fait de travailler à pression atmosphérique peut engendrer la contamination des couches déposées. De plus, la vitesse de dépôt est souvent mal contrôlée car il est nécessaire de chauffer le substrat à haute température afin de déclencher la décomposition du gaz à la surface de celui-ci.

I-1-1-2 Le dépôt CVD à basse pression ou LPCVD :

Un moyen pour abaisser la température de dépôt est de baisser la pression du travail. On parle alors de LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Le fait de travailler à basse pression permet aussi de réduire les contaminations, ce qui conduit à avoir des films uniformes et reproductibles en épaisseur.

La formation de ZnO par cette technique est le résultat de la réaction chimique entre l'eau (H_2O) et le diéthyl de zinc (DEZ : $Zn(CH_3)_2$) ou encore entre l'oxygène et l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) [23], à une pression souvent inférieure à 2 mbar et basse température.

Les couches minces déposées par LPCVD sont transparentes et conductrices, et présentent aussi la capacité de diffuser la lumière. Cependant, la génération d'un grand nombre d'espèces contenant du carbone et d'hydrogène présente un inconvénient dans cette technique. Par ailleurs, l'utilisation du vide augmente le prix de la mise en œuvre globale de cette technique; ceci peut être vu comme un inconvénient du fait qu'elle s'intègre alors plus difficilement dans une chaîne industrielle.

I-1-1-3 le dépôt CVD assisté par plasma ou PECVD :

Le procédé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) représenté sur la figure II.3, est une technique qui permet d'élaborer des couches minces de TCO à partir des précurseurs gazeux et des réactions chimiques assistées par décharge électrique. En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions chimiques dans le cas du procédé non assisté est remplacée dans ce cas par celle apporté par les électrons et les ions énergétiques du plasma. Ces derniers peuvent engendrer la formation de poudres qui seront déposés à la surface sous forme de couches minces.

Parmi les avantages de ce procédé, il faut rappeler que les dépôts sont obtenus par voie sèche et que les étapes de traitement peuvent être effectués dans le même réacteur. De plus, les faibles températures opératoires rendent possible le traitement de surfaces thermiquement sensibles tels que les polymères. Enfin, les vitesses de croissances sont assez élevées (20 à 80 nm/mn) [25], rendant ce procédé intéressant d'un point de vue industriel.

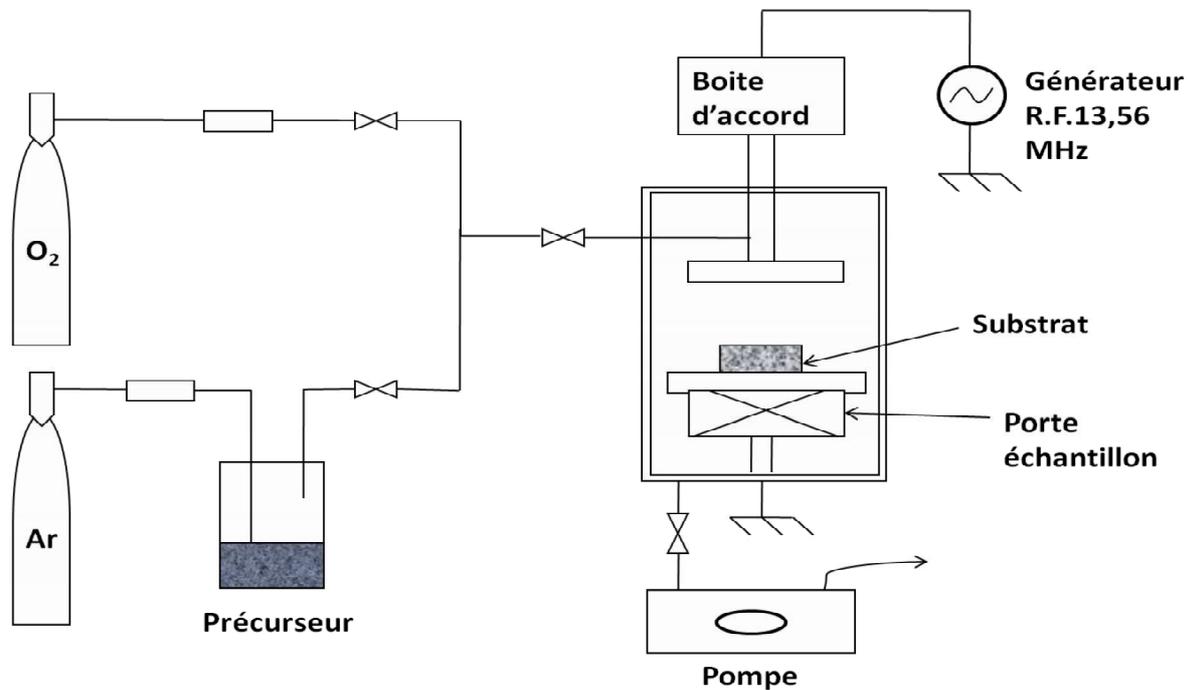


Figure II.3 : Dispositif expérimental d'un système de dépôt PECVD.

I-1-2 Dépôts en solutions :

I-1-2-1 La technique spray pyrolyse :

Le spray pyrolyse est une technique qui permet le dépôt des couches minces conductrices et transparentes sur des substrats à larges surfaces, permettant ainsi des applications dans les cellules photovoltaïques. Elle présente un intérêt majeur du fait de la simplicité de sa mise en œuvre et de son faible coût.

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments à déposer sur un substrat chauffé. La solution arrive sur le substrat sous forme de gouttelettes où elle se décompose pour former une couche. Le principe de la technique est le suivant :

- ✓ Le substrat est déposé sur une plaquette inoxydable régulée en température.
- ✓ L'orifice du jet doit avoir un mouvement circulaire synchrone avec le mouvement latéral de la plaquette chauffante pour une distribution homogène de la solution tout le long de la surface du substrat.
- ✓ Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas des autres composés.
- ✓ La solution spray contenue dans une bouteille arrive vers l'orifice du jet par action du gaz porteur et se projette sur le substrat.

Les couches minces d'oxydes de zinc sont préparées en pulvérisant une solution d'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentration 0,2 mol/l dissout dans l'eau d'ionisée mélangée avec du méthanol, sur des plaquettes de verre chauffées à une température de 420°C , le débit de la solution étant de 5ml/mn [26].

Le dispositif expérimental utilisé pour ce processus est représenté par la figure II.4 :

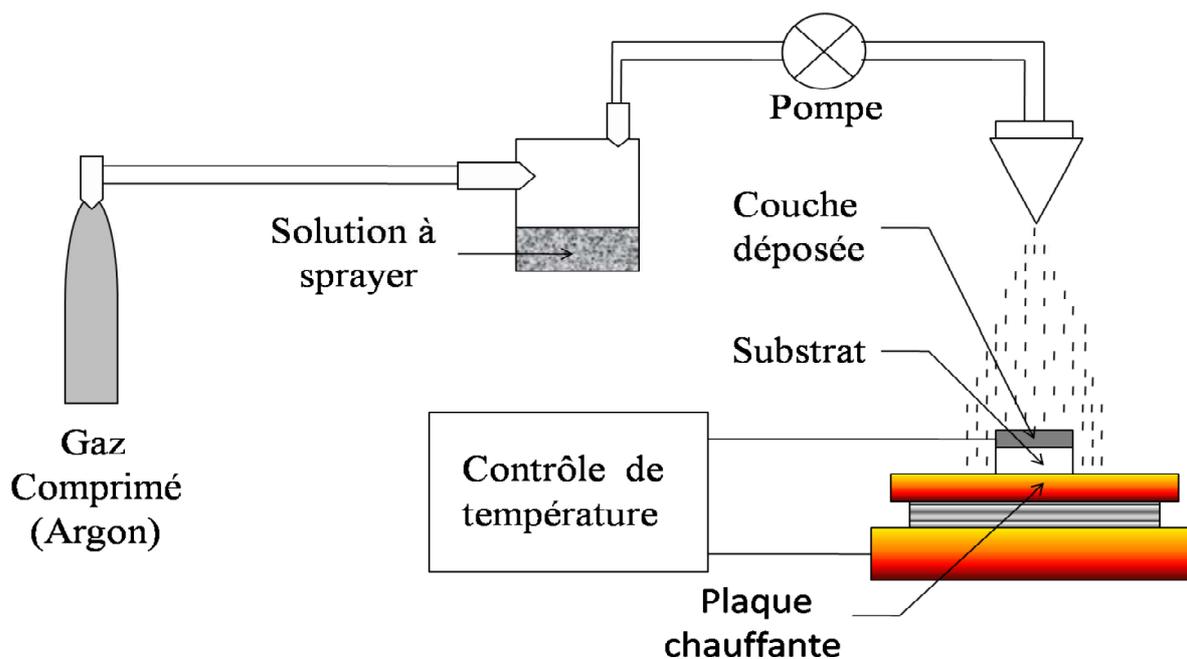


Figure II.4 : Schéma du dispositif spray.

Les paramètres qui influent sur les propriétés des couches déposées sont la température du substrat, le flux de la solution, la distance substrat de l'orifice de jet et la concentration de l'élément dopant et de Zinc dans la solution.

I-1-2-2 La méthode Sol-Gel :

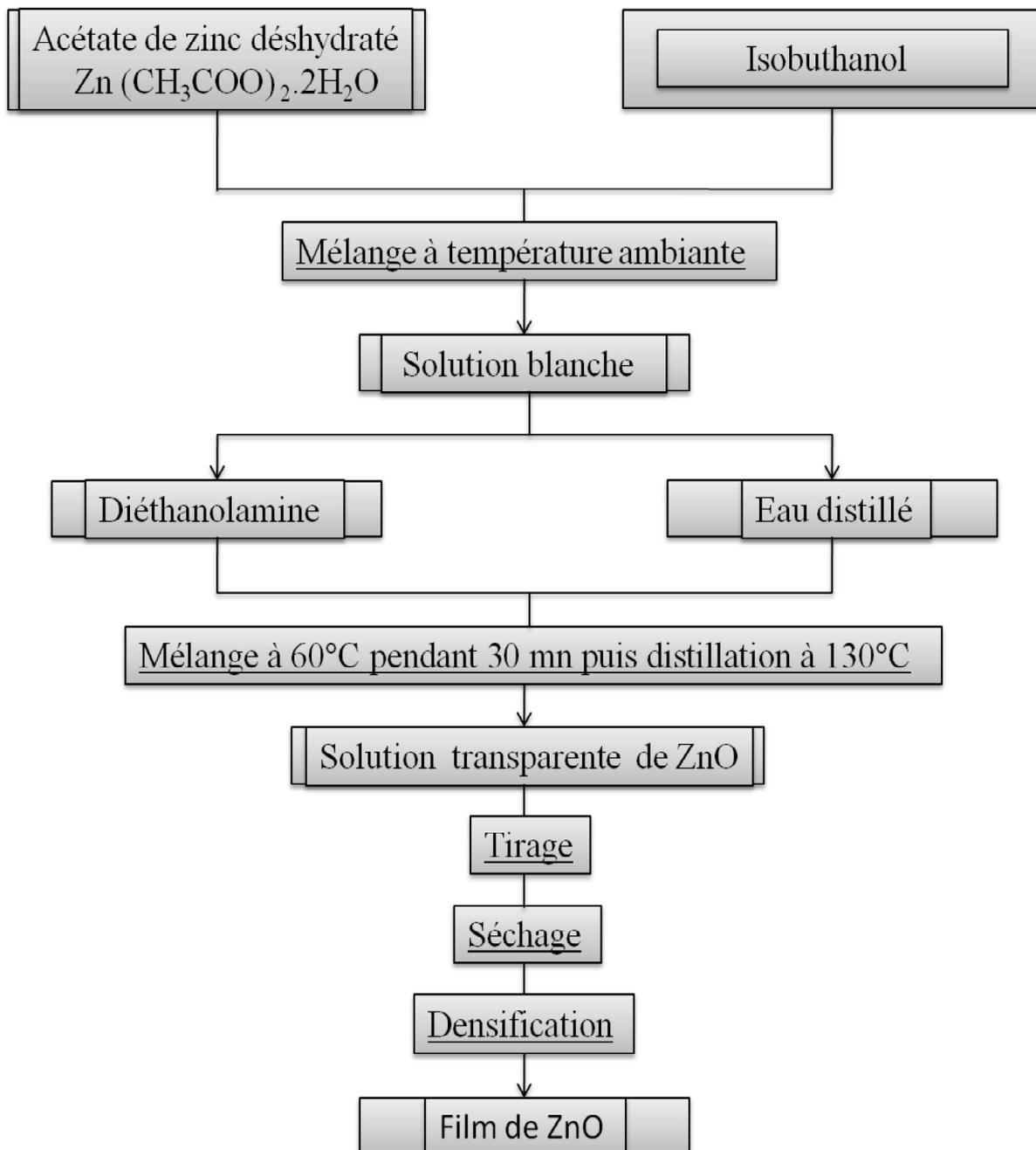
Le procédé sol-gel pour l'élaboration des TCO consiste en l'hydrolyse des composés métalliques dans des solutions alcooliques. Ces solutions sont converties par hydrolyse (action de l'eau) puis par polycondensation (formation d'un réseau covalent) durant et après le contact du substrat avec la solution déposée. Cette voie de chimie douce à basse température conduit à des produits de haute pureté en partant des précurseurs purs, ainsi qu'une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces larges. Elle permet aussi un bon contrôle du taux de dopage. Le précurseur utilisé dans le cas de ZnO est l'acétate de zinc déshydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [27].

Les différentes étapes de ce procédé sont comme suit :

- ✓ Préparation chimique de la solution pour obtenir le liquide : sol
- ✓ Tirage sur le substrat, puis séchage pour aboutir au matériau densifié : gel

Pour la densification et la cristallisation des films, les meilleures propriétés électriques et optiques sont obtenues avec des recuits sous atmosphère inerte.

L'organigramme si dessous présente la procédure de préparation des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé sol-gel [28].



I-2 Méthodes physiques :

I-2-1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Le dépôt physique en phase vapeur est une technique qui consiste à utiliser des vapeurs du matériau à utiliser pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

Les procédés PVD regroupent généralement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ces formes et l'ablation laser.

I-2-1-1 Dépôt par évaporation sous vide :

Le procédé de dépôt de couches minces TCO par évaporation sous vide consiste à évaporer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Les substances évaporées diffusent dans toutes les directions et se déposent sur un substrat qui peut être froid ou chauffé. Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : par effet joule à l'aide d'un filament réfractaire, par faisceau d'électron intense et énergétique ou par un faisceau laser. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme.

On distingue deux types de techniques d'évaporation utilisées pour le dépôt des couches minces TCO :

- ✓ L'évaporation non réactive : c'est l'évaporation conventionnelle (classique).
- ✓ L'évaporation réactive : elle consiste à introduire dans l'enceinte de dépôt un gaz réactif tel que l'oxygène.

Pour le dépôt des couches minces de ZnO par évaporation, le matériau le plus utilisé comme cible généralement une tige ZnO polycristalline de pureté 99,99% [23]. On peut aussi utiliser l'acétate de zinc placé dans un creuset en quartz pour servir au dépôt de ce matériau.

Cette technique n'est pas adéquate pour la réalisation des dépôts sur des substrats de grandes surfaces et pour le dépôt des matériaux très réfractaires. Les couches obtenues par cette méthode peuvent être contaminées par la réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par échauffement ou par bombardement d'électrons.

Le schéma de principe de l'évaporation sous vide est représenté sur la figure II.5 :

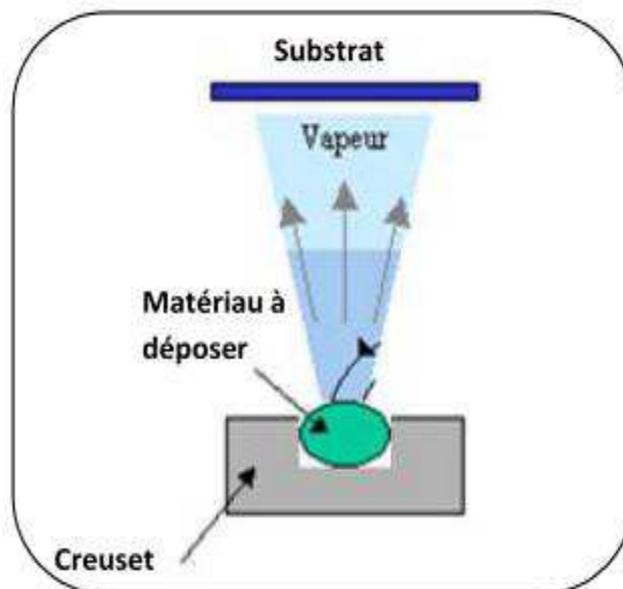


Figure II.5 : Schéma de principe de l'évaporation sous vide [29].

I-2-1-2 Dépôt par pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'injection de particules à partir de la surface d'un matériau appelé cible, dans une enceinte sous vide, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules très énergétiques. Cette technique présente l'avantage majeur de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux réfractaires ou les alliages puisque il s'agit d'un processus mécanique.

La pulvérisation est basée donc, sur l'érosion du matériau par les ions produits par une décharge lumineuse (qui est appelée aussi le plasma) des gaz rares : Ar, Xe, Kr, les ions d'argon Ar^+ sont les plus utilisés. Une fois chargées, ces particules peuvent être très facilement accélérées par une simple différence de potentiel. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres, diffusent dans toute l'enceinte et certaines d'entre elles sont recueillies sur un substrat, placé en face de la cible, pour former une couche mince (voir figure II.6).

On distingue deux types : pulvérisation non réactive (l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre) et réactive (on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans le plasma, par exemple de l'oxygène O_2). Il existe différents types de systèmes de pulvérisation

qui se distinguent suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante).

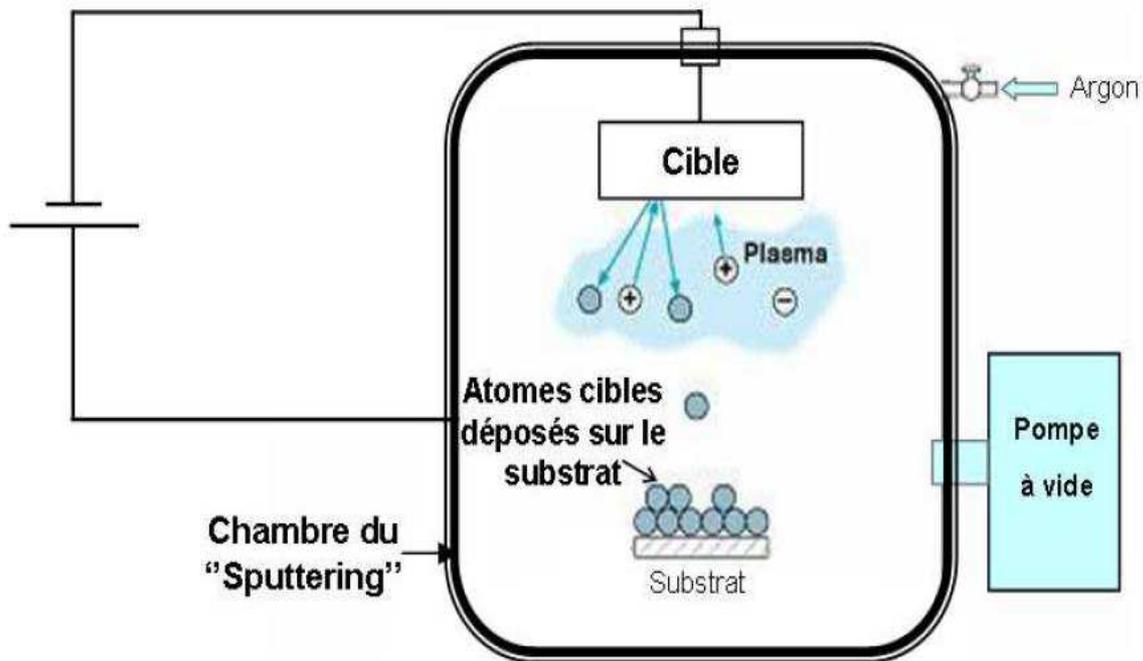


Figure II.6 : Schéma de la technique de pulvérisation cathodique [15].

Dans le cas particulier de formation du ZnO, nous utilisons une cible de Zinc et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au zinc pour former des molécules de ZnO. Pour le dopage des couches à réaliser, on rajoute l'élément dopant sous forme de poudre, par exemple $\text{Al}(\text{OH})_3$ pour dopage à l'aluminium lors de la préparation de la cible.

La vitesse de dépôt par cette technique est relativement faible par rapport à l'évaporation. Pour cela un champ magnétique est superposé au champ électrique pour aligner la trajectoire des électrons en la spiralant et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation. Ce champ magnétique a aussi un rôle pour concentrer le plasma au centre de l'enceinte.

Les paramètres qui influent sur les propriétés électriques et optiques des couches minces TCO préparées par pulvérisation sont : le temps de pulvérisation, la pression partielle de l'oxygène et de l'argon dans la chambre de pulvérisation, la concentration de l'élément dopant dans la cible, la distance entre la cible et le substrat et la puissance de la tension RF ou DC.

I-3 Etude comparative :

La réalisation des couches minces de ZnO nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une technique de dépôt dépend de plusieurs critères qui sont définie comme suit :

- ✓ La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées.
- ✓ Les limites imposées par le substrat, tel que la température maximale de dépôt et le dégazage sous vide.
- ✓ L'adhérence du dépôt sur le substrat.
- ✓ La qualité cristalline et la densité des couches.
- ✓ Les contraintes écologiques.
- ✓ Enfin, la reproductibilité et le cout de la réalisation.

Sur les tableaux si dessous, nous présentons les propriétés électriques et optiques de l'oxyde de zinc obtenues par les différentes méthodes citer précédemment.

Couches minces	Méthode de dépôt	Epaisseur [nm]	Mobilité μ [$\text{cm}^2/\text{V.s}$]	Densité n [cm^{-3}]	Résistivité ρ [$\Omega.\text{cm}$]	Transmittance [%]	Réf.
ZnO : Al	APCVD	-	35	$8 \cdot 10^{20}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	85	[9]
ZnO : F		1200	20	$1,2 \cdot 10^{20}$	$16 \cdot 10^{-4}$	-	[24]
ZnO : Ga		-	25	$10,6 \cdot 10^{20}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-	[24]
ZnO : B	LPCVD	1500	19	$1,7 \cdot 10^{20}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	-	[24]
ZnO : Al	Spray pyrolyse	-	1	$6 \cdot 10^{20}$	$130 \cdot 10^{-4}$	85	[8]
ZnO : F		-	2	$9 \cdot 10^{20}$	$90 \cdot 10^{-4}$	85	[8]
ZnO : Ga		-	-	-	-	$20 \cdot 10^{-4}$	>82
ZnO	Sol-Gel	5,5	10,3	$89 \cdot 10^{20}$	$68 \cdot 10^{-4}$	90	[27]

Tableau II.1 : Propriétés électriques et optiques de quelques couches minces de ZnO déposées par les techniques CVD, spray pyrolyse et sol-gel.

Couches minces	Méthode de dépôt	Epaisseur [nm]	Mobilité μ [$\text{cm}^2/\text{V.s}$]	Densité n [cm^{-3}]	Résistivité ρ [$\Omega.\text{cm}$]	Transmittance [%]	Réf.
ZnO : Al	Pulvérisation réactive magnétron	120	53	$4 \cdot 10^{20}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	89	[24]
ZnO : F	Pulvérisation réactive	-	-	-	-	90	[24]

Tableau II.2 : *Propriétés électriques et optiques de quelques couches minces de ZnO déposées par la technique de pulvérisation.*

La méthode la plus adaptée à notre application doit correspondre à celle offrant des couches minces d'oxydes de zinc qui ont les meilleures propriétés électriques et optiques dans les conditions optimales tout en respectant les critères cités précédemment.

D'après les deux tableaux si dessus, on remarque que les techniques PVD offre de bons résultats, mais la chambre de dépôt est une enceinte sous un vide plus au moins poussé, selon la technique. Cela complique leur intégration dans les chaines de fabrication industrielle. De plus, ces techniques nécessitent toujours la préparation de la cible à pulvériser ou à évaporer, ce qui complique d'avantages la procédure de dépôt.

Cependant, certaines techniques de CVD ne nécessitent pas de vide et leur cout de mise en œuvre est relativement bas. Parmi lesquelles on peut citer l'APCVD qui opère sous air et offre un bon compromis entre la conductivité électrique et la transmittance dans le visible. Les précurseurs utilisés pour la réalisation des couches minces de ZnO par cette technique sont disponibles sous forme de sels (chlorures, d'iodures, d'acétates...) ou sous formes de solution (acétylacétonates...), ce qui ne nécessitent pas de préparation préalable.

Notre choix s'orientera vers l'APCVD pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de zinc pour des applications dans la conversion photovoltaïque. Ceci est pour sont faible cout, sa facilitée d'intégration dans les milieux industriels et permet aussi d'obtenir des dépôts homogènes et uniformes sur des grandes surfaces avec une vitesse de dépôt assez importante.

II- Méthodes de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc :

L'étude des propriétés des couches minces de ZnO déposées nécessite d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence des paramètres de dépôt. Dans cette optique, nous pouvons citer les différentes techniques d'analyses suivantes :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage pour les caractérisations structurelle et morphologique.
- ✓ La méthode des quatre pointes pour les caractérisations électriques.
- ✓ La spectroscopie UV-visible et l'ellipsométrie pour les caractérisations optiques.

II-1 Caractérisation structurelle et morphologique :

II-1-1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique privilégiée pour caractériser les films minces. Facile à mettre en œuvre et non destructive, elle s'applique aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet surtout de déterminer la structure cristalline, la taille et la forme des cristallites, les directions de croissance des couches ainsi que les distorsions du réseau (microdéformations).

Son principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux étudiés. Cependant, pour qu'il y ait diffraction il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distincts de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II-1})$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

d_{hkl} : distance inter réticulaire caractérisant la famille des plans repérés par les indices h, k et l.

n : est un entier.

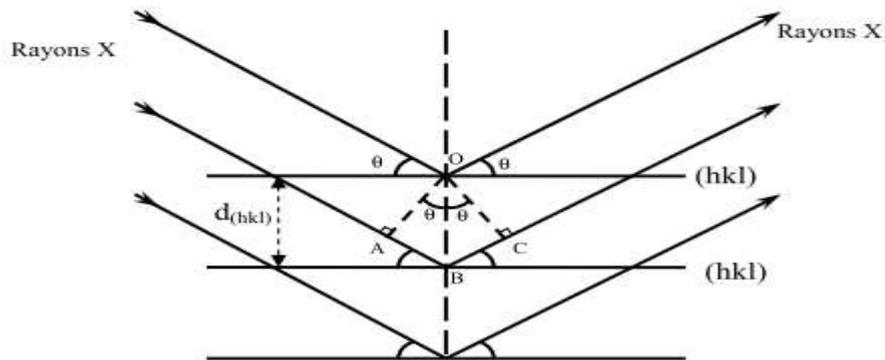


Figure II.7 : Schéma de plans réticulaires d'indice h , k , et l en positions de diffraction [30].

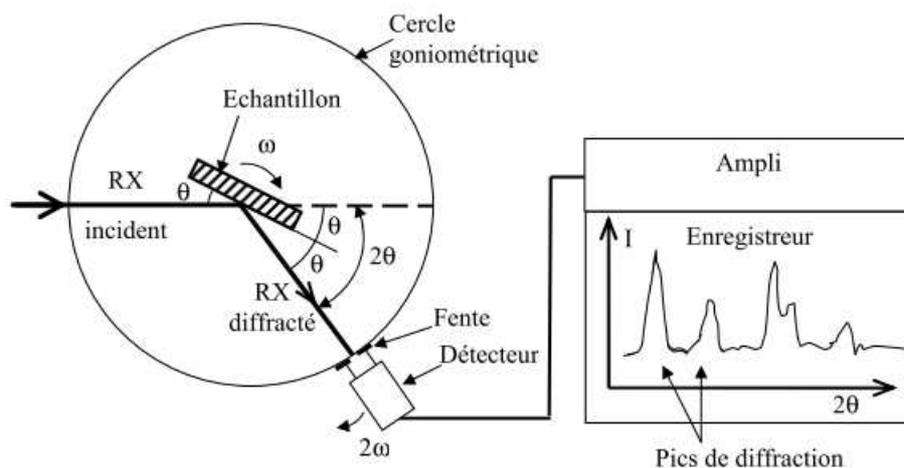


Figure II.8 : Schéma de principe d'un diffractomètre à rayon X [30].

II-1-2 Microscope électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB), généralement connu sous le nom de SEM (Scanning Electron Microscopy) est employé pour étudier la topographie, morphologie, composition élémentaire et l'orientation structurale des couches minces. Dans la langue de la microscopie électronique à balayage, la topographie signifie dispositions extérieurs d'un objet ou " à quoi il ressemble ". La morphologie signifie la forme, taille et arrangement des particules croissantes vers le haut. La figure II.9 montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

Son principe consiste à mettre un échantillon sous vide, puis le bombarder avec un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier est issu du canon d'électrons, passe à travers un système de lentilles électromagnétiques pour le focaliser et frappe la surface de l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et l'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus (figure II.10). Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. La résolution spatiale de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents ainsi que de la nature et de l'énergie des rayonnements choisis pour la formation de l'image.

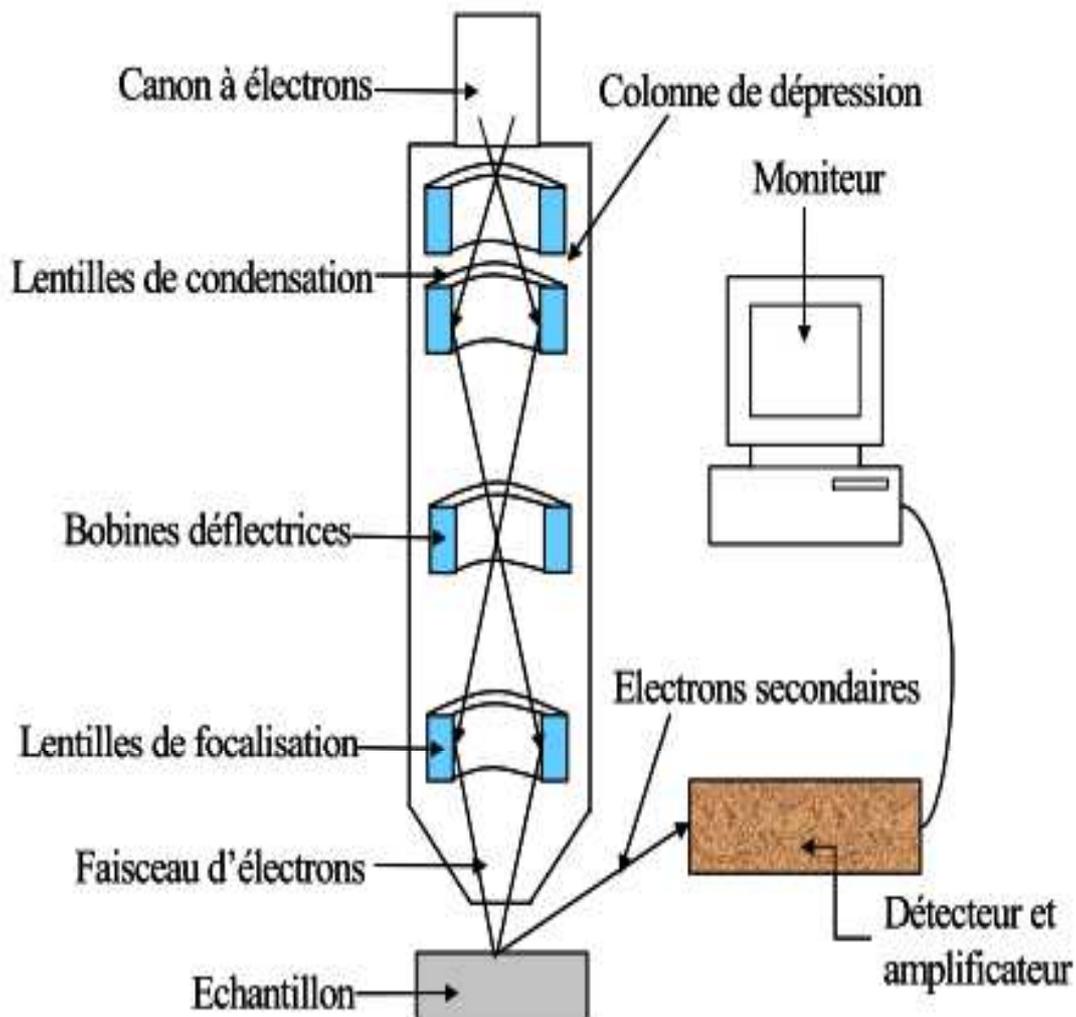


Figure II.9 : Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [31].

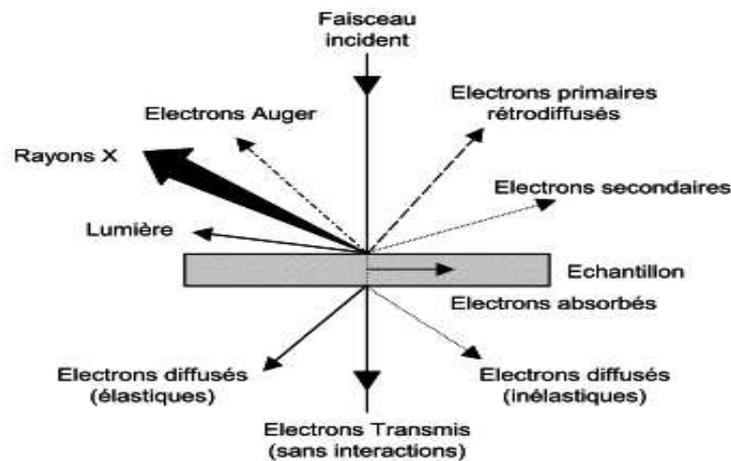


Figure II.10 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [32].

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement des électrons par ionisation du faisceau direct. Ils sont issus de la couche superficielle de l'échantillon et possèdent une énergie faible permettant d'avoir des images de meilleures résolutions.

Les électrons rétro diffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré plus profondément dans l'échantillon et sont détectés à la sortie de ce dernier. Du fait de leur grande énergie, les électrons rétro diffusés proviennent d'une profondeur plus au moins importante et la résolution de l'image sera moins importante que celle obtenus avec les électrons secondaires.

II-2 Caractérisation électrique : mesure de la conductivité et de la résistance carrée

Pour mesurer la conductivité électrique sur des films minces, on utilise la méthode des quatre pointes représenté sur la figure II.11. On applique quatre pointes métalliques sur l'échantillon, soit alignées ou déposées en carré : deux pointes servent à injecter le courant I et les deux autres pointes servent à mesurer la différence de potentiel $|\Delta V|$ à l'aide d'un voltmètre de haute impédance. On mesure par la suite le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ qui est relié à la résistivité ρ du matériau.

Pour que cette technique fonctionne, il faut que le diamètre de contact entre pointe et échantillon soit petit devant la distance entre pointes et que la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon soit élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité

du matériau. Elle peut être utilisée pour un lingot, pour une tranche ou pour une couche déposée sur un substrat isolant ou isolée par jonction.

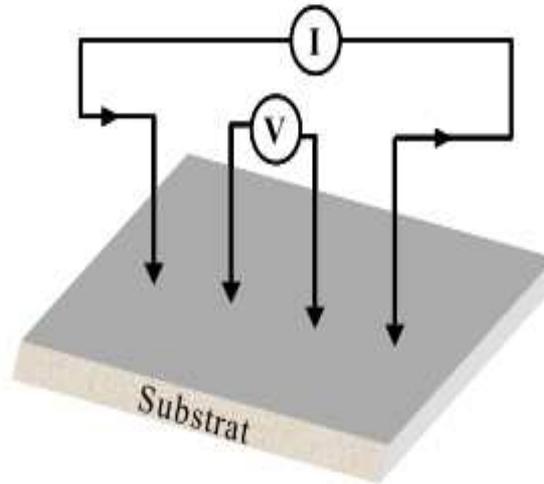


Figure II.11 : Schéma de principe de la méthode des quatre pointes [1].

Dans le cas d'un volume semi-fini, la résistivité du matériau (exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}$) est donnée par la relation suivante :

$$\rho = 2\pi d \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{II} - 2)$$

Où : $|\Delta V|$ représente la tension mesurée, I le courant injecté et d la distance entre les pointes.

Le même appareillage donne une relation toute différente dans le cas où l'épaisseur « e » du semi conducteur sous les pointes est inférieure à la distance entre les pointes. Ainsi pour une couche mince d'épaisseur « e », l'expression de la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\text{Ln}2} e \frac{|\Delta V|}{I} = 4,53 e \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{II} - 3)$$

Et R_{\square} est donnée par :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} = 4,53 \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{II} - 4)$$

Avec : R_{\square} la résistance carrée qui est définie comme étant la résistance quand mesure entre deux électrodes larges de 1 cm et distantes de 1 cm (elle est exprimée en (Ω/\square)).

Nous pouvons déterminer la conductivité électrique σ (exprimée en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,22 \frac{1}{e} \frac{I}{|\Delta V|} \quad (\text{II} - 5)$$

II-3 Caractérisation optiques :

II-3-1 Ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique non destructive et sans contact basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion sur une surface plane d'un échantillon. La figure II.12 représente un schéma de principe de l'ellipsométrie.

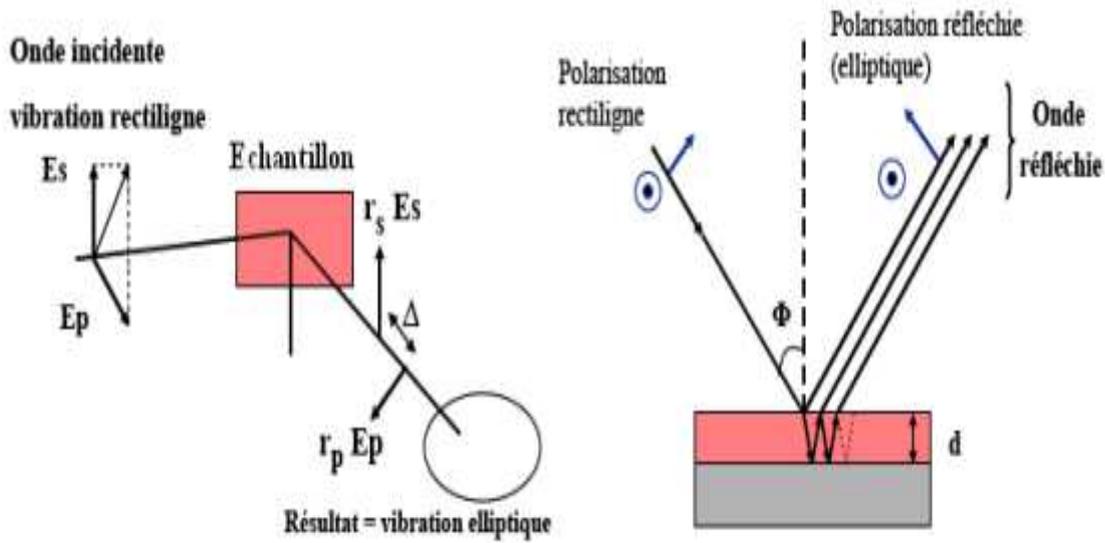


Figure II.12 : Principe de l'ellipsométrie [1].

Son principe consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière rectiligne de direction différente de celle des axes propre P et S. Après réflexion, le vecteur champ électrique décrit une ellipse. De façon pratique, cette dernière est caractérisée par deux paramètres représentés sur la figure II.13 et qui sont comme suit :

- ✓ L'ellipticité qui est le rapport entre le grand axe et le petit axe ; $\text{tg } \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ (rapport des modules des coefficients de réflexion de l'échantillon de la polarisation parallèle au plan d'incidence (r_p) sur celui de la polarisation perpendiculaire (r_s)) est liée à ce rapport.
- ✓ L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation p ; $\Delta = \delta_{r_p} - \delta_{r_s}$ (différence de phase introduit par la réflexion) est lié à cet angle.

En exploitant ces paramètres, on remonte aux valeurs effectives d'épaisseurs et d'indices optiques.

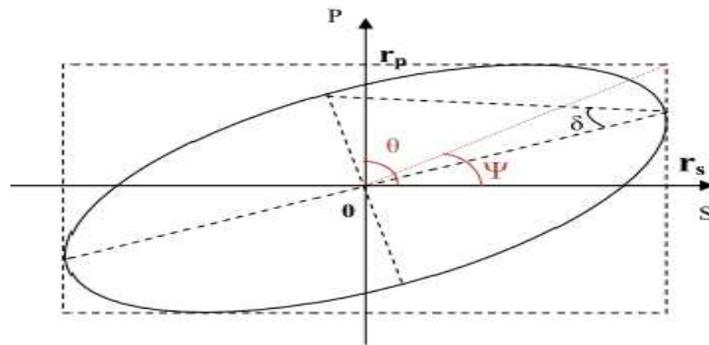


Figure II.13 : Polarisation du champ électrique incident.

II-3-2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultra-violet, de 200 et 350 nm et du visible entre 350 à 800 nm.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source de lumière UV ou visible qui permet un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV - Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes, le faisceau de photons sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

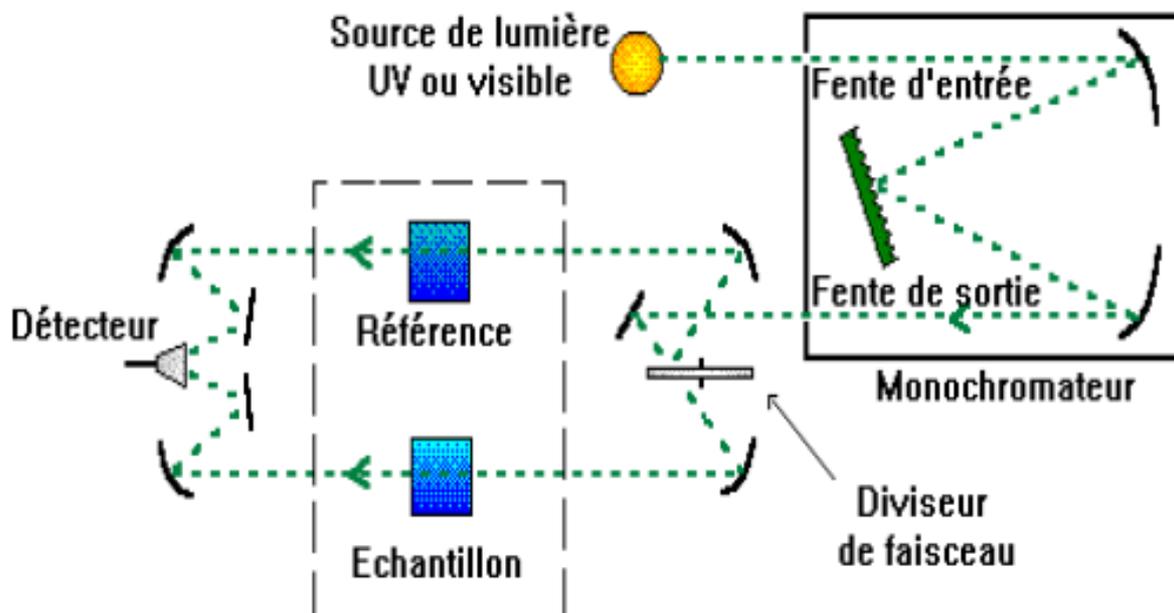


Figure II.14 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible [29].

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde λ (nm). A partir de ces spectres, il est aussi possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap), les indices optiques ainsi que la courbe de réflexion.

Chapitre III

Applications photovoltaïques de ZnO

Les équipements de conversion photovoltaïques de l'énergie solaire étaient pendant longtemps des cellules classiques à jonction PN au silicium monocristallin. Toute fois, le prix de revient de ces composants et l'énergie ainsi obtenue demeure élevé.

Afin de réduire le cout des cellules solaires et d'améliorer leurs rendements, de nouvelles structures en couches minces à base d'oxydes semi-conducteurs transparents (TCO) ont été utilisées.

Dans le cadre de notre application, notre choix c'est porté sur l'oxyde de zinc car ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO₂ et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma. Ceci est important car le procédé utilisé pour déposer les couches de silicium implique un plasma d'hydrogène. Dans ce qui suit nous présenteront les principales applications pratiques du ZnO dans les cellules solaires.

I- les cellules photovoltaïques :

L'énergie du soleil a l'avantage d'être disponible dans le monde entier en quantité non limitée. Les cellules solaires sont un des principaux moyens de récupérer cette énergie puisqu'elles sont capables de convertir directement la lumière du soleil en électricité sans quasiment générer de pollution.

I-1 L'effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique qui permet la conversion directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. Il correspond à l'apparition d'une force électromotrice (f.é.m) aux bornes d'un élément appelé cellule solaire ou photopile lorsqu'elle est éclairée par une lumière incidente. Le mot « photovoltaïque » vient du grec « phôtos » qui signifie « lumière » et de « Volta », nom du célèbre physicien italien qui, en 1800, découvrit la pile électrique.

I-2 Définition d'une cellule solaire :

La cellule solaire ou photopile est une structure semi-conductrice capable de fournir de l'énergie électrique si elle est éclairée. Elle peut être une jonction PN, une jonction PIN, une hétérostructure de type Schottky ou M-I-S (Métal-Isolant-Semiconducteur), ou encore une hétérojonction entres deux semi-conducteurs de types opposés.

I-3 Cellule solaire à homojonction PN au silicium monocristallin :

La cellule solaire représentée sur la figure III.1 comporte deux couches de silicium, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit d'électrons, dites respectivement dopée n et dopée p . Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p . La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et celle dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p . De cette façon, on obtient une jonction PN.

Pour recueillir les électrons, des contacts métalliques sont ajoutés à l'arrière et à l'avant de la cellule.

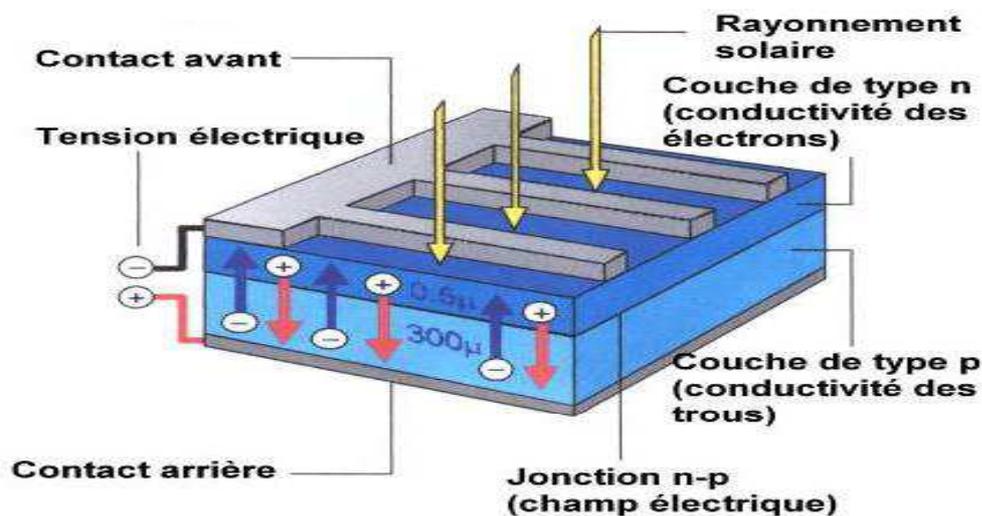


Figure III.1 : Schéma de principe d'une cellule solaire à homojonction PN au silicium monocristallin [33].

I-4 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

I-4-1 L'interaction photon/Semiconducteur :

Dans un semi-conducteur, la nature de la bande interdite (gap) présente une caractéristique fondamentale pour l'absorption des photons. La figure III.2 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap.

Si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions sont donc directes et radiatives.

Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Il est toutefois possible d'exciter verticalement des électrons du sommet de la bande de valence vers le minimum central de la bande de conduction. Les électrons ainsi excités, se thermalisent (conversion de leur énergie cinétique par émission de phonons) ensuite dans le minimum absolu de la bande de conduction et peuvent participer aux phénomènes de conduction.

Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut donc qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon. Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).

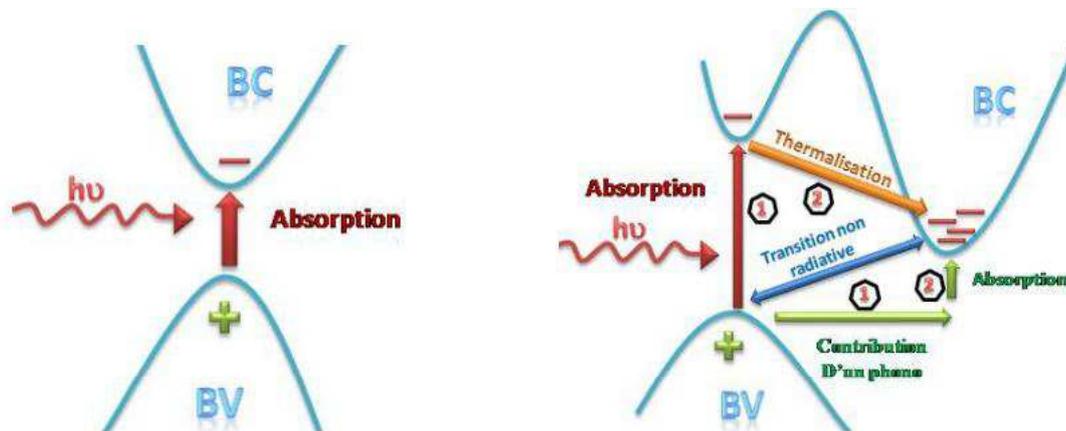


Figure III.2 : *Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas a) correspond à un semi conducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect [34].*

I-4-2 Fonctionnement de la cellule solaire :

Lorsque la cellule photovoltaïque est éclairée, elle transforme l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- ✓ absorption des photons (dont l'énergie est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite E_g) par le matériau constituant le dispositif ;
- ✓ conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau Semiconducteur ;
- ✓ collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron/trou créés est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées. Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure III.3.

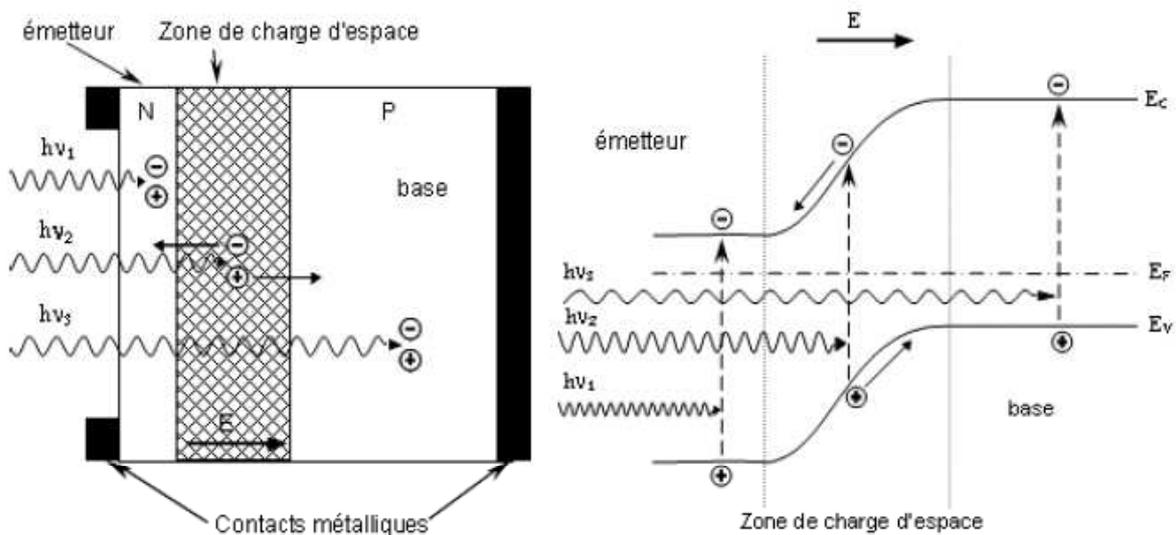


Figure III.3 : Structure (image gauche) et diagramme de bande d'énergie (image droite) d'une cellule photovoltaïque [35].

Les photons incidents créent des porteurs dans la zone n, p et dans la zone de charge d'espace. Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région d'absorption, il est décrit comme suit :

- ✓ Une paire électron-trou photogénérée dans la zone de charge d'espace (ZCE) est immédiatement dissociée par le champ électrique : les trous sont accélérés vers la zone p et les électrons vers la zone N. On aura un photocourant de génération ;
- ✓ Dans les zones n ou p, les porteurs minoritaires photogénérés diffusent et ceux qui atteignent la ZCE sont propulsés par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.

La présence de contact ohmique assure la collecte des porteurs et ces deux contributions s'additionnent pour donner le courant photogénéré I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé courant d'obscurité I_{Obs} , qui résulte de la polarisation du composant. Le courant résultant I est [36] :

$$I = I_{Ph} - I_{Obs} = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{III-1})$$

Avec : I_s : courant de saturation de la diode

q : charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C)

K : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T : température (K°)

V : tension aux bornes de la jonction (Volt)

n : facteur d'idéalité de la jonction (égale à 1 dans le cas du photocourant de diffusion et égal à 2 dans le cas du photocourant de génération)

I-5 Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire :

Pour caractériser une cellule solaire photovoltaïque, on utilise la caractéristique courant-tension sous éclairage et dans l'obscurité. Cette dernière permet d'évaluer les performances de la cellule via l'extrait de ces paramètres (J_{CC} , V_{OC} , FF et η). La figure III.4 représente la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque [37].

Cette caractéristique est décrite par la densité de courant de court circuit ($V = 0$, $J = J_{SC} = J_{CC}$) et la tension de circuit ouvert ($V = V_{OC}$, $J = 0$). Le produit $J \cdot V$ correspond à la densité de puissance fournie par la cellule.

Dans l'obscurité : la densité de courant de l'obscurité est donné par :

$$J(V) = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{III-2})$$

Sous éclairage : la densité de courant délivrée par une cellule photovoltaïque sur une charge est donnée par :

$$J(V) = J_{CC} - J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{III-3})$$

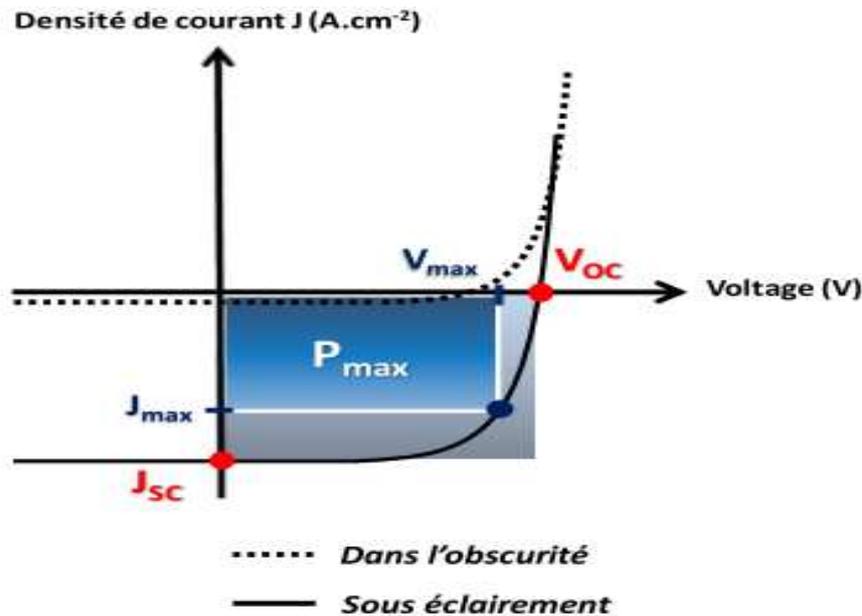


Figure III.4 : Caractéristique $J(V)$ (courant-tension) d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairement.

I-5-1 Courant de court-circuit I_{CC} :

Le courant de court-circuit I_{SC} ou I_{CC} est le courant qui circule à travers la jonction sous éclairement. Il est défini comme suit [8]:

$$I_{CC} = I_{Ph} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N(\lambda) [1 - R(\lambda)] \cdot iQE \cdot d\lambda \quad (\text{III-4})$$

Avec : $N(\lambda)$ est le flux de photons incidents, $R(\lambda)$ la réflectivité de la surface en fonction de la longueur d'onde, $N(\lambda)[1 - R(\lambda)]$ est le flux de photons participant à l'effet photovoltaïque, iQE est le rendement quantique interne (le nombre de porteurs par photons incidents), λ est la longueur d'onde et q est la charge électrique.

I-5-2 La tension de circuit ouvert V_{oc} ou V_{co} :

La tension de circuit ouvert est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque.

$$V_{co} = \frac{nKT}{q} \log \left(\frac{J_{CC}}{J_s} + 1 \right) \quad (\text{III-5})$$

I-5-3 Le facteur de forme FF :

Le facteur de forme FF est le rapport de la puissance maximale ($J_{max}V_{max}$) sur le produit $J_{CC}V_{CO}$, soit :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{CC}V_{CO}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{CC}V_{CO}} \quad (\text{III-6})$$

I-5-4 Le rendement de conversion η :

Le rendement η est un paramètre essentiel dont la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance de la lumineuse incidente P_{in} [38].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{CO} \cdot J_{CC}}{P_{in}} \quad (\text{III-7})$$

I-6 Modélisation électrique d'une cellule solaire :

Pour modéliser électriquement une cellule solaire, il suffit de faire l'analogie entre le fonctionnement de la cellule sous éclairage et celui d'un générateur de courant. Le courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule.

Dans le cas réel, il faut tenir compte des différentes limitations de la cellule photovoltaïque, on introduisant le modèle à une diode. Ce module photovoltaïque est caractérisé par son schéma électrique équivalent représenté sur la figure III.5.

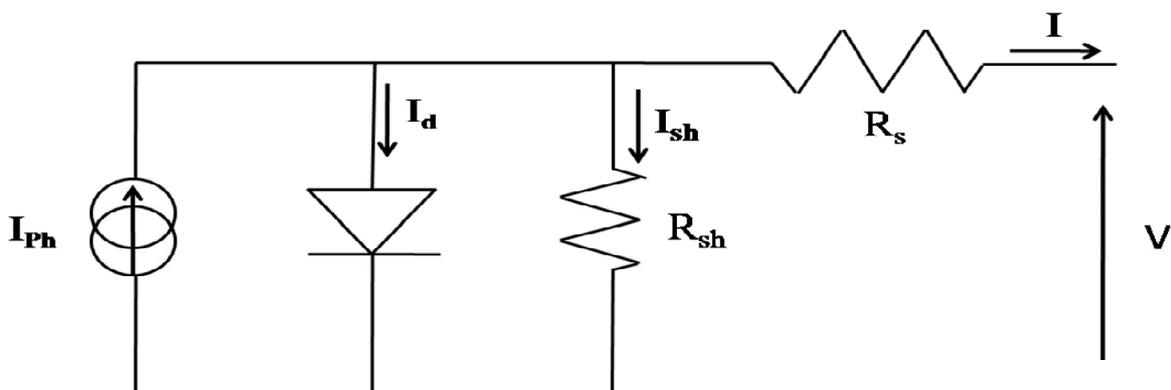


Figure III.5 : Schéma équivalent du modèle à une diode d'une cellule solaire.

Il se compose d'une source de courant qui modélise la conversion du flux lumineux en énergie électrique, une résistance shunt R_{sh} qui caractérise les courants de fuite, les pertes dues aux impuretés et aux défauts, une résistance série R_s représentant les diverses résistances de contacts et de connexions, une diode en parallèle qui modélise la jonction PN [39].

Le courant généré par la cellule photovoltaïque est donné par la loi de Kirchhoff :

$$\begin{aligned}
 I &= I_{ph} - I_d - I_{sh} \\
 &= I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s \cdot I)}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s \cdot I}{R_{sh}} \quad (\text{III-8})
 \end{aligned}$$

Où : I est le courant délivré par la cellule, I_{ph} est le courant photogénéré, I_d est le courant de diode et I_{sh} est le courant de shunt.

I-7 Facteurs influant sur le rendement d'une cellule solaire :

En pratique, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par une cellule solaire n'est pas totale. Il existe différentes causes menant à des pertes de rendement. Ces limites sont dues à la nature des matériaux utilisés mais aussi à la technologie d'élaboration mise en œuvre. On peut classer ces pertes comme suit [36] :

- ✓ Perte énergétique par non absorption du rayonnement :
 - Pour les photons d'énergie inférieure au gap.
 - Pour les photons d'énergie très largement supérieure au gap.

- ✓ Pertes optique :
 - Par réflexion.
 - Par transmission.

- ✓ Perte de puissance électrique due au procédé de fabrication de la cellule :
 - Par recombinaison des porteurs photogénérés en surface et en volume.
 - Par le taux d'ombre de la surface d'exposition.
 - Par la valeur des résistances série et parallèle, et donc du facteur de forme.

I-8 Technologies pour la réduction des pertes de rendement :

Les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, alors qu'ils auraient pu générer des paires électron-trou. Afin de réduire ces pertes, on procède de différentes manières et dont on peut citer :

- ✓ La passivation des faces avant et arrière qui consiste à améliorer les qualités électroniques des surfaces et du volume du matériau en neutralisant les effets des défauts électriquement actifs. Les couches de passivation les plus utilisés sont l'oxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x : \text{H}$).
- ✓ Le dépôt en face avant d'une couche antireflet dont l'indice de réfraction est compris entre celui de l'air ($n_{\text{air}}=1$) et celui du silicium ($n_{\text{Si}}=3,5$). Ceci permet de diminuer les pertes par réflexion.
- ✓ La texturation de la surface (i.e. la formation de relief de taille micrométrique, généralement de forme pyramidale), qui permet de diminuer les réflexions sur la face avant (éclairé), et d'augmenter le trajet optique des photons en les piégeant à l'intérieur du substrat. Différents procédés sont utilisés pour texturer : attaques chimiques, texturation mécanique et texturation laser.
- ✓ Le chemin optique dans la cellule peut être allongé par la combinaison de la texturation et de l'utilisation d'un réflecteur sur la face arrière (BSR : Back Surface Reflector), augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons. Ceci permet d'éviter les pertes par transmission.
- ✓ Enfin, l'utilisation d'un champ électrique arrière (Back Surface Field), il consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction $p^+ - p$) sur la face arrière pour assurer une passivation. Ceci permet de confiner les porteurs minoritaires du côté p (dans la base), ainsi ils sont tenu à l'écart de face arrière qui est caractérisé par une vitesse de recombinaison très élevée.

Le schéma de la figure III.6 représente un cas de cellule solaire photovoltaïque industrielle dans laquelle ces technologies sont utilisées pour la réduction des pertes de rendement.

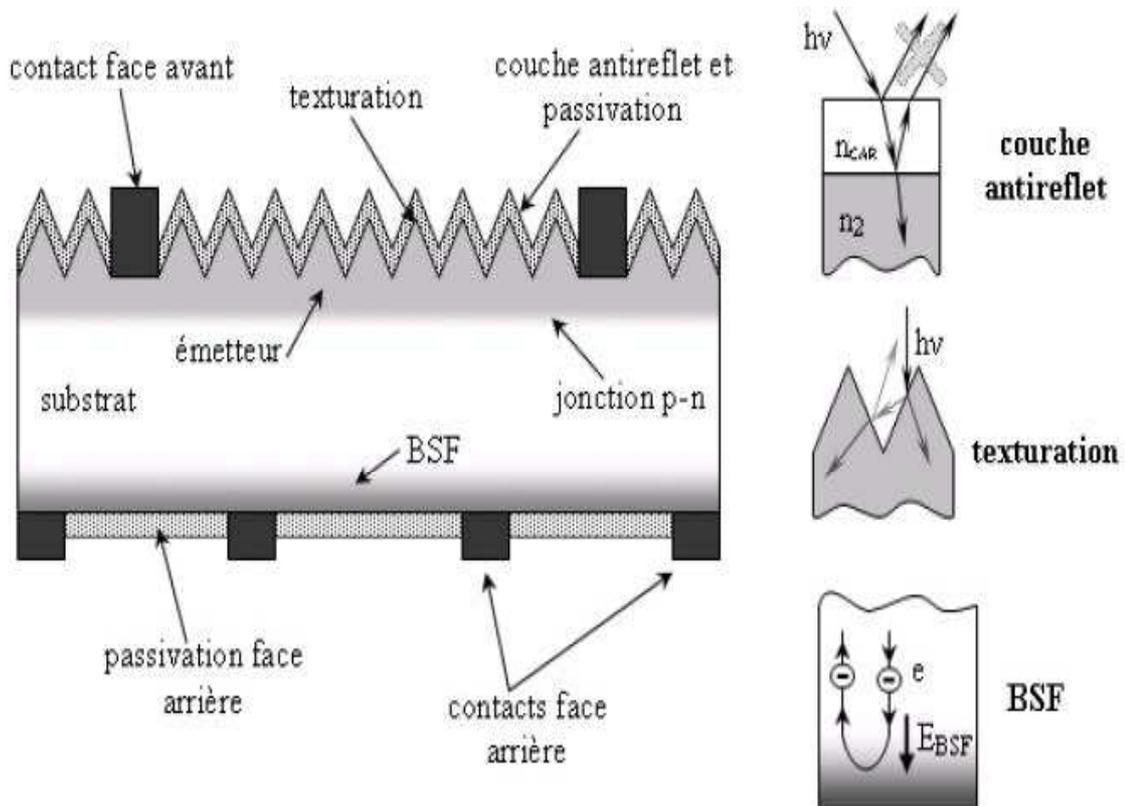


Figure III.6 : Cellule photovoltaïque industrielle [36].

II- Types de cellules photovoltaïques :

Selon la nature des matériaux utilisés on distingue plusieurs types de cellules photovoltaïques et dont on peut citer :

II-1 Les photopiles à base de silicium cristallin (c-Si) :

Le silicium cristallin est de loin le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Il existe deux formes différentes : monocristallin et multicristallin.

- ✓ Le silicium monocristallin est un matériau de très haute pureté, qui est obtenu par la méthode CZ (Czockralski) ou la purification par fusion de zone (FZ). Il permet de réaliser des cellules photovoltaïques de haut rendement.
- ✓ Le silicium multicristallin est fabriqué à partir de matériau moins raffinés, ou des rebuts de l'industrie microélectronique, mais convient à l'industrie photovoltaïque. Le rendement des cellules obtenues sont légèrement inférieurs. Cependant le compromis rendement physique et cout est mieux que dans le cas du monocristallin.

II-2 Les photopiles à base des semi-conducteurs III-V:

Ce sont des cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs), de phosphore d'indium (InP) ou encore à base de AlGaAs et InGaAsP. Elles sont les plus chères (bâti sous vide, croissance très lente) mais aussi celles qui ont le meilleur rendement. Elles sont surtout utilisées pour des applications spatiales, comme pour alimenter des satellites. En utilisant des concentrateurs, certains pensent baisser les prix (moins de surface de cellule utilisées) et prendre place dans le marché conventionnel terrestre. Le meilleur rendement sans concentrateur pour une triple jonction GaInP/GaAs/Ge est de 32 % et de 41 % avec concentrateur (dans ce dernier cas la surface est de $0,27 \text{ cm}^2$) [40].

II-3 Les photopiles à base de couches minces :

Elles sont aussi appelées cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin assez épais. Il existe trois types de cellules à couches minces :

- ✓ Les cellules à couches minces amorphes, représentées essentiellement par les cellules à base de Silicium amorphe (a-Si). Ce dernier est obtenu de façon simple par dépôt en phase vapeur de SiH_4 sur des substrats économiques (verre, quartz ou encore l'aluminium) à basse température (200 à 400°C) [38]. Il est non cristallisé et présente des liaisons pendantes qui peuvent être saturées par hydrogénation. Elles ont un faible rendement de conversion à cause de leur effet de dégradation.
- ✓ Les cellules à couches minces polycristallines. Ces cellules sont composées d'une couche métallique semi-conductrice mince déposée sur du verre ordinaire ou sur un support souple (film métallique ou plastique). Elles combinent entre le faible coût et un rendement acceptable. Plusieurs variantes de ce type de cellules existent et dont on peut citer : le CIS (di-Sélénium de Cuivre Indium), le CIGS ou $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, le CIGSS ou $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}_2, \text{S})$, le CdTe (Tellure de Cadmium) et le CdS (sulfure de cadmium).
- ✓ Les cellules à base d'hétérojonctions, composées essentiellement par les semi-conducteurs à grand gap (ZnO , SnO_2 , ITO et d'autres). Elles présentent un grand intérêt pour la conversion photovoltaïque à cause de la bonne transmission de ces oxydes, leur conductivité et leur possibilité de remplacer le métal dans les structures M.I.S (Métal – Isolant – Semiconducteur). Des hétérojonctions telles que ZnO/Si , $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ et $\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ ont été élaborées par plusieurs méthodes tels que la CVD, spray et la pulvérisation cathodique

II-4 Les photopiles organiques :

La combinaison des propriétés des polymères qui ont un faible coût par rapport au silicium et les techniques de procédés bas ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires.

Une photopile organique est composée de semi-conducteurs organiques qui lorsqu'ils sont éclairés par le rayonnement solaire, développent une force électromotrice capable de débiter un courant dans un circuit extérieur. Dans ce cas, toute la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est réalisée par les semi-conducteurs organiques. De plus, toutes les cellules organiques, incorporent une couche active organique composée d'un matériau donneur et un autre accepteur d'électrons, insérée entre deux électrodes dont l'une d'elle est transparente afin de permettre à la lumière d'entrer dans la zone active (voir figure III.7).

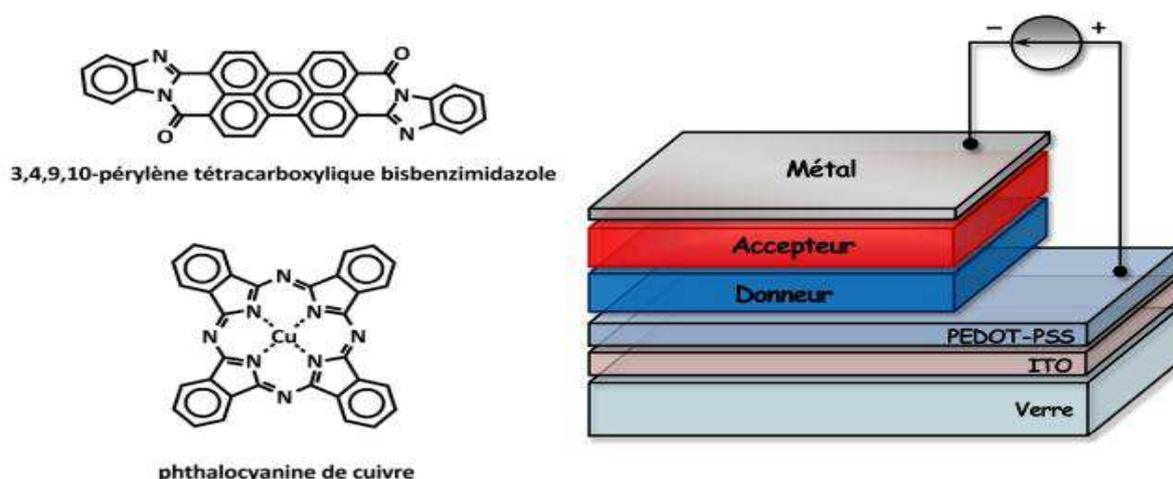


Figure III.7 : Composés utilisés (à gauche), structure d'une cellule bicouche classique [37].

Le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques à deux produits peut être résumé comme suit (Figure III.8) :

- 1- des photons sont d'abord absorbés par le matériau donneur (ou accepteur) puis des excitons (paires électron-trou) sont générés,
- 2- les excitons générés au sein des couches de donneur ou d'accepteur diffusent alors vers l'interface entre les matériaux,
- 3- ils s'y dissocient pour donner un trou dans le matériau donneur et un électron dans l'accepteur,
- 4- l'électron et le trou sont transportés jusqu'aux électrodes et y sont collectés ce qui se traduit par la production de courant.

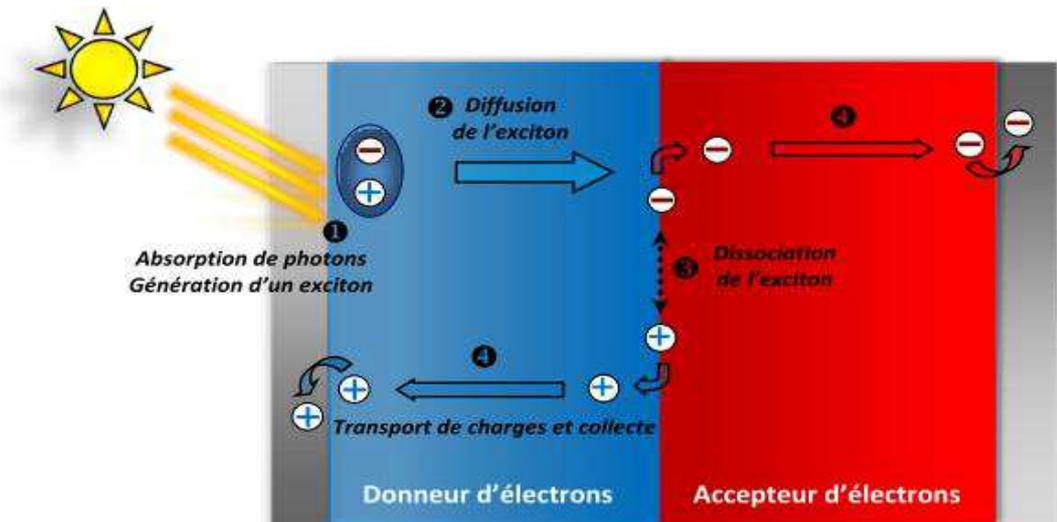


Figure III.8 : Principe de fonctionnement général d'une cellule solaire organique à deux composants [37].

Les meilleurs résultats dans le domaine photovoltaïque, validés par les grands organismes, sont reportés dans le Tableau IV.1 [41].

Composition des cellules		Rendements (%)
Silicium	Monocristallin	25
	Multicristallin	20,4
	Amorphe	10,1
GaAs	Monocristallin	26,4
	Multicristallin	18,4
GaInP/GaAs/Ge*		32
CIGS = Cu (In, Ga) Se ₂		19,4
CdTe		16,7
Organique		7,4

Tableau III.1 : Rendements confirmées de cellules photovoltaïques (illumination 1000 W.m⁻²).

*Composants multijonctions.

III- Applications pratique de ZnO dans les cellules solaires :

III-1 Le ZnO dans les cellules solaires en couches minces de silicium :

L'oxyde de zinc est utilisé comme couche d'oxyde transparent et conducteur (TCO) dans les cellules solaires à conversion photovoltaïque au silicium amorphe et microcristallin. Le principe de ces cellules consiste en une jonction p-i-n ou n-i-p, c'est-à-dire : une zone de silicium dopée p - une zone de silicium non dopée (intrinsèque) - une zone de silicium dopée n ou l'inverse. La figure III.9 schématise les étapes pour produire de l'électricité à partir d'une cellule de type p-i-n [42]:

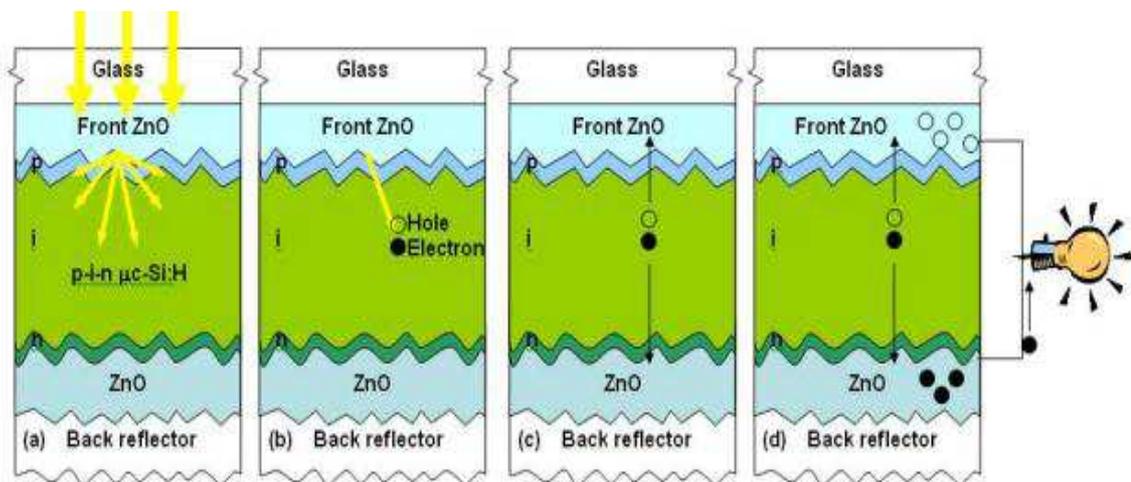


Figure III.9: Étapes pour produire l'électricité à partir d'une cellule solaire de type p-i-n :

- (a) Les photons entrent dans le dispositif.
- (b) Un photon est absorbé et crée une paire électron-trou.
- (c) L'électron et le trou sont séparés avec l'aide d'un champ électrique interne produit par les couches dopée p et dopée n.
- (d) Les électrons et les trous arrivent aux contacts et suivent le fil externe, ce qui donne le courant externe qui alimente la lampe.

L'oxyde de zinc occupe différentes places dans la cellule solaire à conversion photovoltaïque, il peut être utilisé soit comme :

- ✓ contact avant pour collecter le courant généré dans la cellule tout en laissant diffuser la lumière du soleil le plus possible.
- ✓ réflecteur arrière qui agit comme diffuseur de lumière supplémentaire.
- ✓ contact métallique arrière lorsqu'il est associé avec l'argent (Ag).
- ✓ couche intermédiaire dans le cas de la cellule micromorphe.

Les schémas de la figure III.10 représente les différentes places que peut occuper la couche de ZnO dans la cellule solaire.

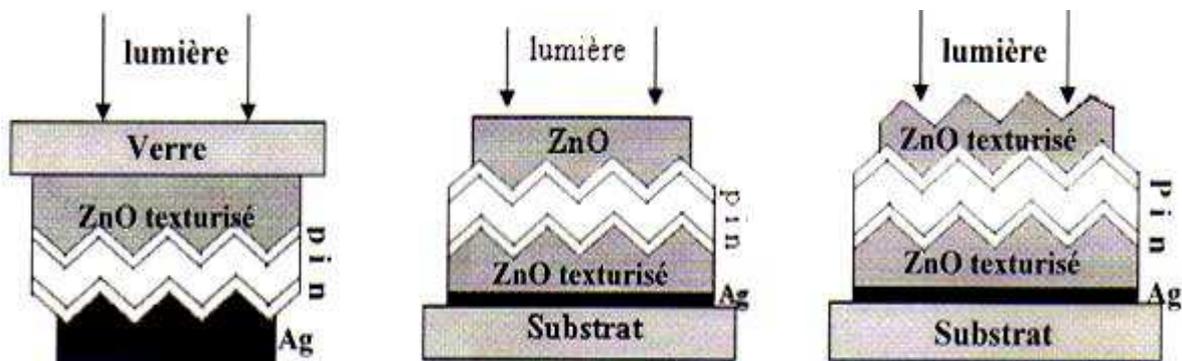


Figure III.10 : les différentes places que peut occuper le ZnO dans une cellule solaire.

III-2 Influence de la rugosité des couches de ZnO sur l'épaisseur et la croissance du silicium :

Une couche mince de matériau rugueuse diffuse très bien la lumière. Ainsi, le chemin optique moyen qu'un faisceau de lumière va parcourir dans une cellule solaire sera plus long que si il avait traversé la cellule en ligne droite. Ceci permet à la lumière d'avoir plus de chance de se faire absorber. La figure III.11 représente le principe de diffusion de la lumière pour une couche de TCO rugueuse.

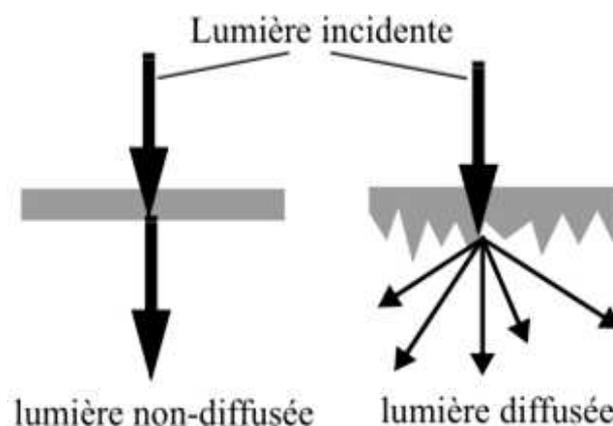


Figure III.11 : Principe de diffusion de la lumière pour une couche de TCO rugueuse [43].

En plus de la diffusion de la lumière, une couche de silicium déposée sur une couche de ZnO très rugueuse sera plus mince que si elle avait été déposée, avec le même temps de dépôt, sur une couche de ZnO plate ou moins rugueuse. Cette réduction de l'épaisseur est très

importante pourvue qu'elle recouvre bien la couche de ZnO. Elle permet ainsi de transmettre la lumière au cœur de la cellule, à savoir la couche intrinsèque. De plus, le type de croissance du silicium peut aussi varier selon la rugosité du substrat. Ce qui veut dire qu'un substrat rugueux va permettre de déposer des couches de silicium qui seront elles aussi rugueuses et donc susceptibles de diffuser encore mieux la lumière.

III-3 La cellule Si amorphe/ZnO :

Le silicium amorphe possède un gap de 1,75 eV et peut donc absorber le spectre de la lumière inférieur à 700 nm. Les cellules au silicium amorphe (a-Si) sont généralement de type p-i-n ou n-i-p. Les couches de a-Si de type p et n sont séparées par une couche dite intrinsèque ou les électrons sont photogénérés.

III-3-1 La cellule Si amorphe/ZnO de type p-i-n:

La couche mince de ZnO dopée à l'aluminium utilisée comme contact avant est la première couche déposée sur un substrat transparent et c'est sur celle-ci que la cellule composée de trois couches (couche dopée p, couche intrinsèque i et une couche dopée n) va être déposée. La couche de ZnO qui constitue le contact arrière est l'une des dernières couches déposées (voir figure III.12)

Le tableau III.2 récapitule les paramètres photovoltaïques de trois cellules Si amorphe/ZnO : le contact métallique arrière de la cellule Si amorphe/ZnO (non texturisé) est constitué d'une couche d'argent (Ag) et celui de la cellule texturisée peut être soit une couche d'argent (Ag) ou une couche de ZnO/Ag.

Cellule a-Si/ ZnO (contact)	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (v)	FF (%)	η (%)
a-Si/ ZnO non texturisé (Ag)	12,9	0,84	62,7	6,8
a-Si/ ZnO texturisé (Ag)	15,6	0,80	64,5	8,1
a-Si/ ZnO texturisé (ZnO/Ag)	18	0.79	58,4	8,4

Tableau III.2 : Paramètres photovoltaïques de la cellule Si amorphe/ZnO de type p-i-n [44].

III-3-2 La cellule Si amorphe/ZnO de type n-i-p:

Dans ce type d'hétérostructure on peut appliquer les mêmes considérations que pour la cellule p-i-n, excepté qu'ici, le contact arrière de ZnO et le réflecteur étant les premières couches déposées. Ce sont elles qui vont transmettre leur rugosité au reste de la cellule déposée ultérieurement.

Les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire Si amorphe/ZnO de type n-i-p sont donnés sur le tableau III.3.

Cellule a-Si / ZnO (contact)	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (v)	FF (%)	η (%)
Cellule a-Si / ZnO (Ag)	13,5	0,84	71,2	8,1

Tableau III.3 : Paramètres photovoltaïques de la cellule Si amorphe/ZnO de type n-i-p [44].

La configuration de type p-i-n ou n-i-p est définie donc selon l'ordre de dépôt des diverses couches. La figure IV.12 est une représentation schématique d'une cellule solaire de type p-i-n (à gauche) et une autre de type n-i-p (à droite). Notez que les couches (surtout celles du TCO) peuvent être rugueuses, même si elles sont représenté plates ici.

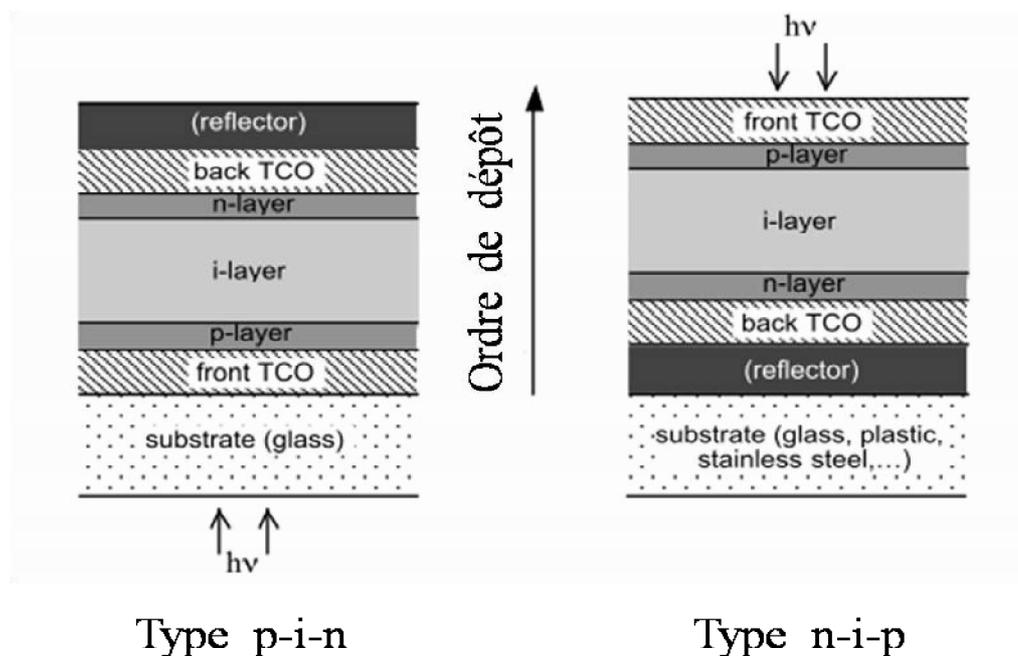


Figure III.12 : Représentation schématique d'une cellule solaire type p-i-n (à gauche) et une autre de type n-i-p (à droite) [45].

III-3-3 La cellule triple jonctions ITO/a-Si /a-SiGe/a-SiGe/ZnO de type p-i-n :

Cette cellule est constituée par la juxtaposition de trois jonctions de type p-i-n, une de silicium amorphe et les deux autres de silicium amorphe et germanium ayant trois gaps différents. Ceci lui permet d'absorber beaucoup plus de lumière et donc d'avoir un rendement plus élevé. Le contact arrière dans ce type de cellule est constitué d'une couche de ZnO/Ag et un revêtement d'un matériau inoxydable.

La figure III.13 représente le schéma de principe d'une cellule triple jonction de type p-i-n :

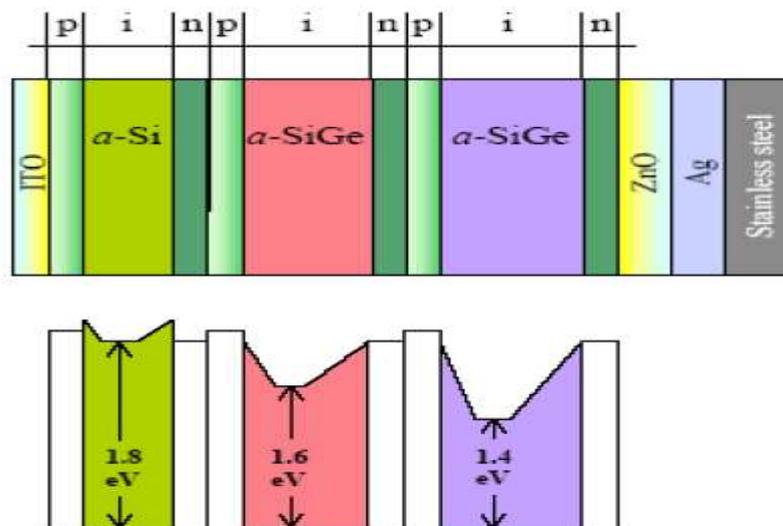


Figure III.13 : Schéma de principe d'une cellule triple jonctions de type p-i-n [46].

Les paramètres photovoltaïques obtenus avec une cellule de 0,25 cm² de superficie sont donnés sur le tableau III.4.

Cellule a-Si / ZnO (contact)	J _{CC} (mA/cm ²)	V _{CO} (v)	FF (%)	η (%)
Cellule ITO/a-Si /a-SiGe/ a-SiGe/ZnO (Ag)	8,99	2,344	72,2	13,0

Tableau III.4 : Paramètres photovoltaïques de la cellule triple jonctions de type p-i-n [46].

Le rendement de 13,0 % obtenus avec cette triple jonction lui confère une place importante dans le domaine des cellules solaires à conversion photovoltaïque en couches minces.

III-4 La cellule Si microcristallin/ZnO de type p-i-n :

La réalisation de la cellule est la même que dans le cas silicium amorphe, sauf qu'ici on utilise le silicium microcristallin. Ce dernier est caractérisé par un gap de 1,1 eV et peut donc absorber la lumière jusqu'à 1100 nm.

Les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire Si microcristallin / ZnO de type p-i-n sont donnés sur le tableau III.5. La texturation de la couche de ZnO dans le deuxième cas est obtenue par un rinçage avec une solution de concentration 0,5% d'acide chlorhydrique. Ceci a permis d'augmenter le rendement de cette cellule.

Cellule	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (v)	FF (%)	η (%)
μc -Si / ZnO	17	0,54	71,2	6,6
μc - Si / ZnO texturé	23,7	0,53	71,6	9

Tableau III.5 : Paramètres photovoltaïques de la cellule Si microcristallin / ZnO de type p-i-n [47].

III-5 La cellule Si (microcristallin)-ZnO /ZnO/ Si (amorphe)-ZnO ou micromorphe :

Une cellule solaire micromorphe (tandem) est composée d'une cellule supérieure de silicium amorphe (a-Si) et d'une cellule inférieure de silicium microcristallin (μc -Si). Elles sont reliées entre elles par une couche intermédiaire de ZnO. Cette couche intermédiaire permet de faciliter la recombinaison des trous venant de la cellule microcristalline avec les électrons venant de la cellule amorphe. De plus, si son épaisseur est bien choisie, elle peut aussi agir comme réflecteur de certaines courtes longueurs d'onde vers la cellule amorphe. Ceci à l'avantage d'augmenter le courant généré dans celle-ci, et d'équilibrer ainsi un peu mieux les courants générés par les deux cellules. En effet, ces courants doivent être égaux pour optimiser au mieux le rendement de la cellule micromorphe.

La figure III.14 représente le schéma de principe d'une cellule micromorphe :

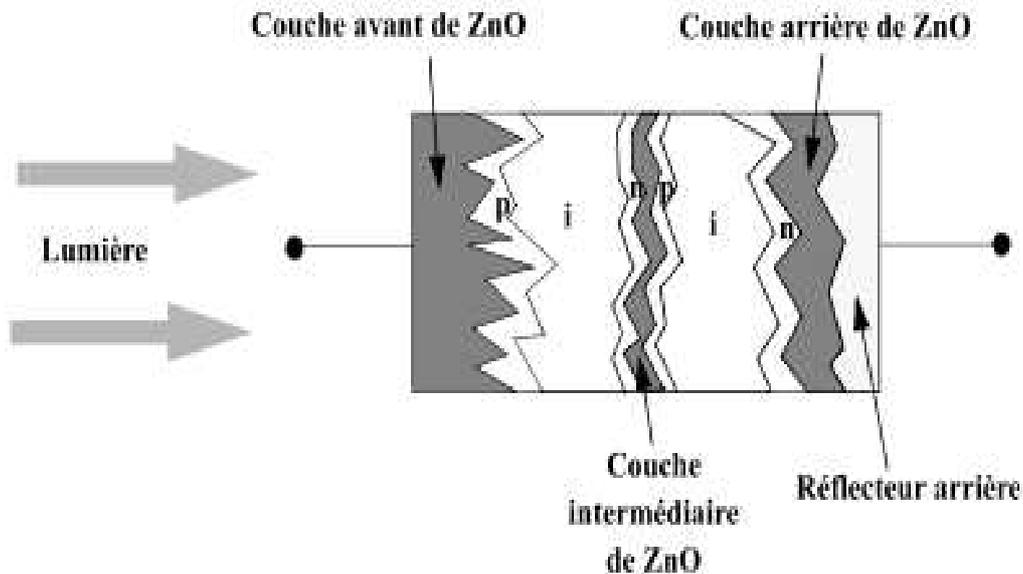


Figure III.14 : Schéma de principe d'une cellule micromorphe [43].

Les paramètres photovoltaïques obtenus avec une cellule de $1,2 \text{ cm}^2$ de superficie sont donnés sur le tableau III.6.

Cellule	J_{cc} (mA/cm^2)	V_{co} (v)	FF (%)	η (%)
$\mu\text{c-Si} - \text{ZnO}/\text{ZnO}/\text{a-Si} - \text{ZnO}$	13,8	1,36	70,8	13,3

Tableau III.6 : Paramètres photovoltaïques de la cellule micromorphe [48].

Ce type de cellule présente ainsi un des candidats de multi-jonction le plus prometteur pour les piles solaires en couches minces de silicium avec une haute efficacité et stabilisée. En effet, la combinaison d'une bonne tension de circuit ouvert et d'un rendement de 13,3% fait de ces cellules, une fois la possibilité de leur fabrication à grande échelle possible, parmi les plus prometteuses pour la conversion de l'énergie solaire.

III- 6 Cellule solaire organique/ZnO :

Les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) sont utilisées dans les piles solaires organiques flexibles inversées « Flexible inverted organic solar cells (IOSCs) ». Ces films agissent en tant que passage optique, couches bloquant les trous et en tant que chemin direct de transport efficace par lequel les photoélectrons produits peuvent être rassemblés à la cathode.

Afin de fabriquer IOSCs avec les films de ZnO, le poly (3-hex ythiophène) (P3HT) utilisé en tant que matériau donneur et [6,6]-phenyl C₆₁ butyricméthylester (PCBM) comme matériau accepteur ont été dissous dans le chlorobenzène (CB) à un rapport de poids de 1/1. Les films de ZnO sont déposés sur un substrat flexible d'oxyde d'indium dopé étain et de polyéther sulfone (PES) (substrat d'ITO PES) [49].

L'introduction d'un passage optique de ZnO entre la cathode et la couche active est utilisée pour augmenter l'absorption de la lumière dans la couche active résultant d'une redistribution de l'intensité de la lumière. Cette configuration est considérée comme une structure promettant d'augmenter l'efficacité de puissance de conversion (PCE) et de la fiabilité d'OPVs.

La figure III.15 représente le schéma de principe d'une cellule organique de type IOSC :

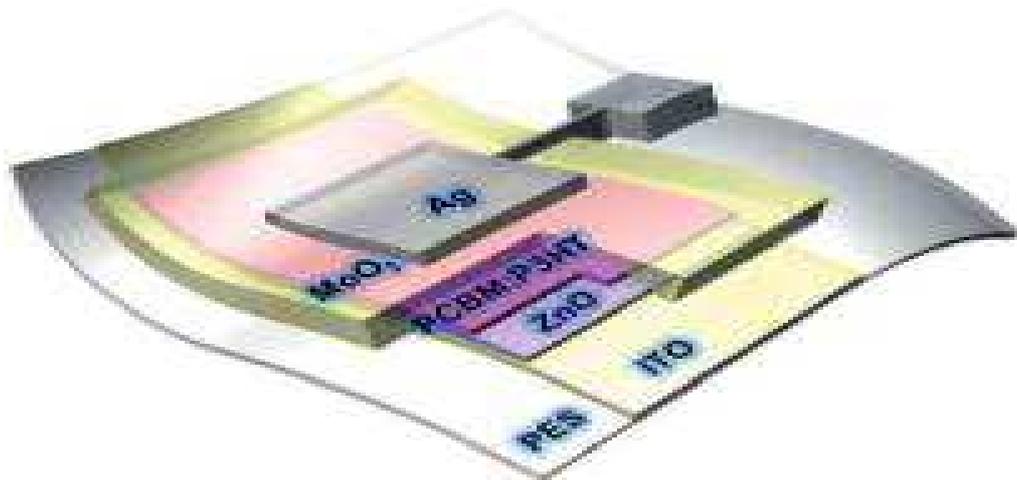


Figure III.15 : Schéma de principe d'une cellule organique de type IOSC [49].

Les paramètres photovoltaïques obtenus avec ce type de cellule et ayant une couche de 50 nm de ZnO sont donnés sur le tableau III.7.

Cellule	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{co} (v)	FF (%)	η (%)
Cellule IOSC / ZnO	9,91	0,53	58,86	3,1

Tableau III.7 : Paramètres photovoltaïques d'une cellule organique de type IOSC [18].

D'après les résultats précités dans le tableau, on remarque que l'utilisation du ZnO promet un avenir meilleur pour les cellules photovoltaïques organiques. Il est à noter que, ces dernières années, les OPVs ont attiré une attention substantielle due à leur bas coût, poids léger, et semi-transparentes comparées aux cellules conventionnel à base de silicium.

Chapitre IV

Réalisation expérimentale et caractérisation

Dans cette partie nous allons nous intéresser à la réalisation expérimentale des dépôts de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) et à la caractérisation de leurs propriétés morphologiques. Pour se faire, nous avons eu recours à la réalisation des films sur du verre en utilisant la technique APCVD qui présente l'avantage de s'effectuer sous air. Ceci réduit le coût de sa mise en œuvre relativement aux techniques qui utilisent du vide. En plus, elle permet de faire des dépôts sur de grandes surfaces.

Dans la première partie nous allons présenter le montage expérimental utilisé et la procédure de dépôt en passant par la préparation des substrats. Dans la deuxième, nous allons présenter la technique de caractérisation utilisée.

I- Réalisation expérimentale :

Pour bien réussir un dépôt par la méthode APCVD, il faut tenir compte d'un ensemble de paramètres, tels que le temps de dépôt (durée de la réaction chimique), la fraction molaire des gaz (précurseurs et dopants) ainsi que la température de dépôt. Les variations de ces conditions ont une influence sur la phase de l'oxyde de zinc constituant le film, l'homogénéité ainsi que les propriétés structurales, optiques et électriques des couches.

La température typique de dépôt pour cette technique est autour 400 °C et plus, qui est toujours tout à fait haute pour l'application solaire en couche mince de module. Toutes fois, les résultats de recherches menés par Wei Zhang and al, démontre qu'en employant un processus APCVD, les films de ZnO déposés avec les paramètres matériels optimisés sont comparables à ceux obtenus par LPCVD ou la pulvérisation [50].

I-1 Description du montage :

Les films minces d'oxyde de zinc sont réalisés dans un réacteur APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) de géométrie horizontale. Cette configuration a été retenue car elle est simple à mettre en œuvre. Le réacteur du système APCVD est constitué principalement de deux parties :

✓ La première assure l'alimentation du réacteur en gaz précurseurs et en gaz réactifs. Le précurseur utilisé est le chlorure de zinc hydraté ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les vapeurs du précurseur sont acheminées vers le réacteur par un flux d'argon et le gaz réactif introduit est l'oxygène (O_2).

✓ La deuxième partie consiste en le réacteur, ce dernier est constitué d'un four électrique tubulaire « Lenton tube Furnaces » de 80 mm de diamètre, dans lequel nous avons introduit un tube en quartz. Ce réacteur est équipé d'un système de régulation de température et peut

atteindre 1500°C. Le four est placé dans une hotte pour permettre l'évacuation des gaz nocifs.

Le montage utilisé pour la réalisation expérimentale des films minces de ZnO est représenté sur la figure IV.1.

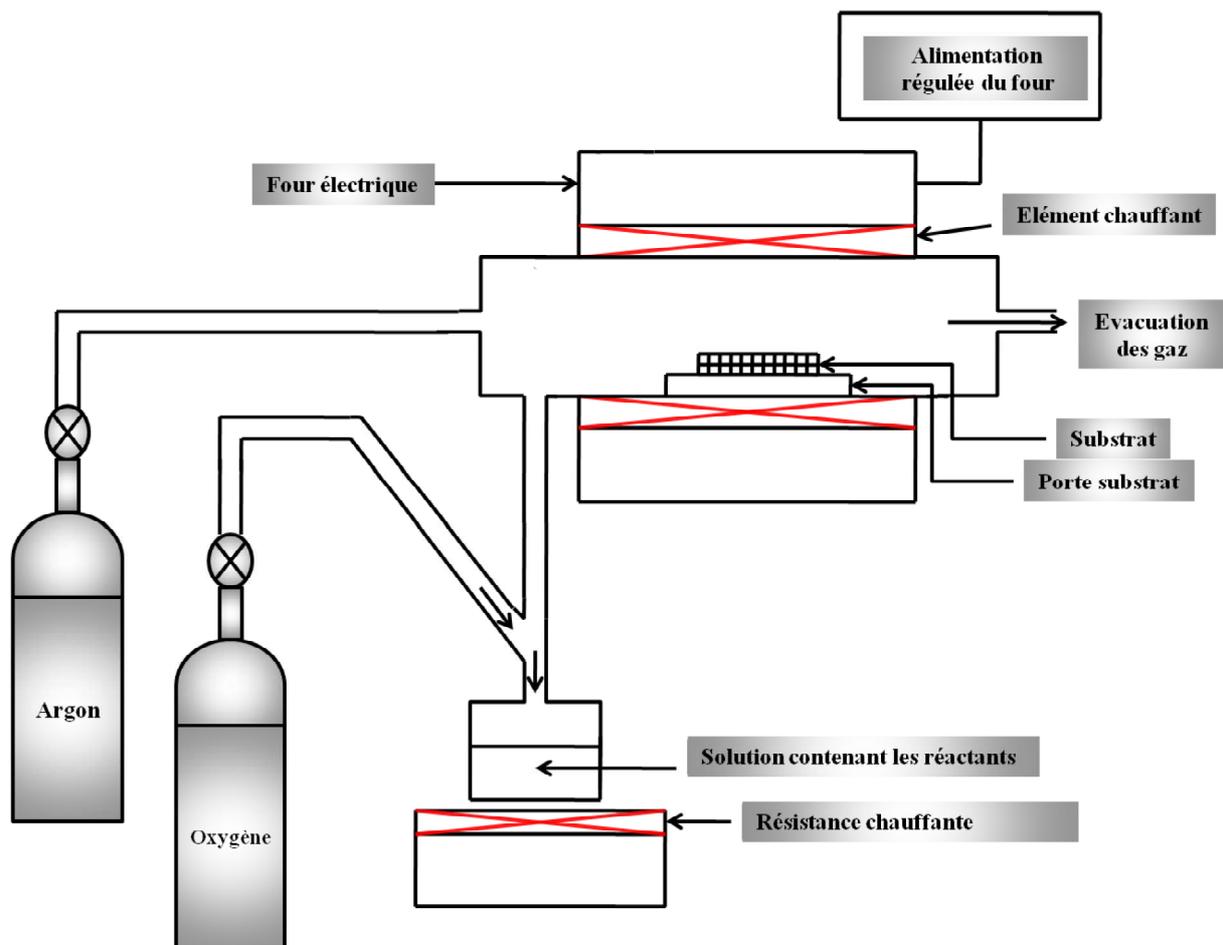


Figure IV.1 : *Dispositif expérimental d'un système de dépôt par APCVD.*

I-2 Dépôt de l'oxyde de zinc par APCVD :

Avant le dépôt de l'oxyde de zinc, les substrats utilisés sont nettoyés pour éliminer les impuretés présentes sur leurs surfaces. Dans le cadre de notre travail nous avons utilisés des substrats de verre. Toutes fois, dans le cadre des cellules photovoltaïques on utilise aussi des substrats de silicium, donc il est judicieux d'expliqué aussi comment nettoyer ces derniers.

I-2-1 Nettoyages des substrats de verre :

Le procédé utilisé pour le nettoyage des plaquettes de verre est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ La première étape consiste à éliminer les différentes poussières présentes sur la surface des plaquettes, ceci en les lavant avec une eau savonneuse ou un détergent. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée.
- ✓ La seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone afin d'enlever les empreintes présentes sur la surfaces des plaquettes, suivi d'un rinçage à l'eau distillé.
- ✓ Enfin, pour finir on introduit les plaquettes dans du méthanol puis les sécher par un flux d'argon.

I-2-2 Nettoyages des substrats de silicium:

Pour éliminer les différents contaminants recouvrant la surface des plaquettes de silicium ainsi que le gaz natif du ce dernières, les plaquettes peuvent êtres nettoyés par des opérations de dégraissage et de désoxydation. Ces opérations sont définies comme suit :

- ✓ Pour éliminer les graisses et les poussières recouvrant la surface des substrats, les échantillons sont traité avec de l'acétone pendant 10 mn puis rincés à l'eau désionisée et séchés à l'aide d'un flux d'argon sec.
- ✓ Pour éliminer la couche d'oxyde natif SiO₂ sur la surface du silicium, les échantillons sont attaqués par l'acide fluorhydrique (HF à 20%) puis rincées à l'eau désionisée et séchées à l'aide d'un flux d'argon.

I-2-3 Description de la réaction de dépôt :

On commence par mettre la hotte en marche pour absorber les gaz dégagés de la chambre.

Les dépôts des films minces de ZnO non dopées sont réalisés en mettant une quantité du chlorure de zinc hydraté (ZnCl₂, 2H₂O) en ébullition contrôlé par la résistance chauffante ; les vapeurs résultantes sont transportées par un flux d'oxygène sec à l'intérieur du tube et entrant en réaction, pour ce déposer sur les substrats de verre déjà introduits dans le four qui est porté à la température choisie. La réaction chimique qui mène à la déposition de l'oxyde de zinc est la suivante :

2



Chapitre IV : Réalisation expérimentale et caractérisation

Un flux d'argon est envoyé dans le tube pour favoriser l'uniformité des couches et éviter une oxydation non désirée.

Les paramètres de dépôt sont récapitulés sur le tableau IV.1 :

Paramètres	valeurs
Température de dépôt	480°C
Flux d'oxygène	≈ 0,8 à 1 bar/mn
Temps de dépôt	2 et 5 mn

Tableau IV.1 : Paramètres de déposition de couches de ZnO non dopé.

Pour les couches minces de ZnO dopées, nous avons utilisées une solution de 10 g de chlorure de zinc hydraté ($\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) dissous dans 20 ml d'eau désionisée auquel on a ajoutées 1,5 g de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) (utilisé comme source d'ions Al^{3+}) pour les dopés avec l'équivalent de 5% d'aluminium (le rapport $[\text{Al}]/[[\text{Zn}]$ égale à 0,05)[51]. Le tout est déposé à une température de 450°C pendant 10 mn.

Les échantillons obtenus ont été soumis à différents traitements (traitement thermique et traitement UV). Le tableau IV.1 représente un résumé des paramètres de dépôt ainsi que les différents traitements subis par ces échantillons.

Echantillons	Température de dépôt (°C)	Durée (mn)	Dopage	Recuit	Traitement UV
n1	450	10	Al	Sans recuit	Sans traitement UV
n2	450	10	Al	Sans recuit	Pendant 30 mn
n3	480	2	Sans dopage	Sans recuit	Sans traitement UV
n4	480	5	Sans dopage	500 °C pendant 1 heure	Sans traitement UV

Tableau IV.2 : Récapitulatif des paramètres de dépôt ainsi que les différents traitements auxquels sont soumis les échantillons réalisés.

II- Résultats et interprétation :

II-1 Caractérisation morphologique :

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu faire la caractérisation morphologique des films minces de ZnO déposés. Cette analyse a été faite en utilisant un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'UMMTO, de type Philips ESEM XL 30 à fils de tungstène qui est couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS X). Ce dernier permet de visualiser l'aspect morphologique de ces couches à savoir : l'uniformité, la répartition des grains, leurs façons de croissance et leurs tailles approximatives.

Les réponses obtenues par MEB pour les différents échantillons à différents agrandissements sont données dans les micrographies IV.2, IV.3, IV.4, IV.5 et correspondant aux films n1, n2, n3 et n4 respectivement.

La morphologie des films de ZnO : Al avant le traitement UV (figure IV.2) avec un agrandissement de 5000 X (figure IV.2.C) montre des grains de grande taille repartis de façon inhomogène et ont des formes rectangulaire et carré. Un agrandissement de 1000 X (figure IV.2.B) de ce film montre des petits grains qui sont repartis sur toute la surface avec des zones vides. Et enfin, un agrandissement de 250 X (figure IV.2.A) montre que la surface de dépôt est presque homogène composée de petits grains repartis sur la majeure partie de cette dernière.

Comparativement et pour voir l'influence du traitement UV sur l'état de surface de notre oxyde et les changements subit par ce dernier, nous avons procédé à une analyse similaire par MEB illustrée dans les micrographies de la figure IV.3. Ainsi, un agrandissement de 1000 X (figure IV.3.E) montre que la taille de grains est plus grande avec des formes différentes séparées par de grands vides comparé à celui non traité. Un agrandissement de 250X (figure IV.3.D) confirme l'augmentation de la taille des grains et l'apparition de forme très variées.

Il est à noter que ces deux échantillons ont été élaborés à une température de 450 °C pendant 10 mn.

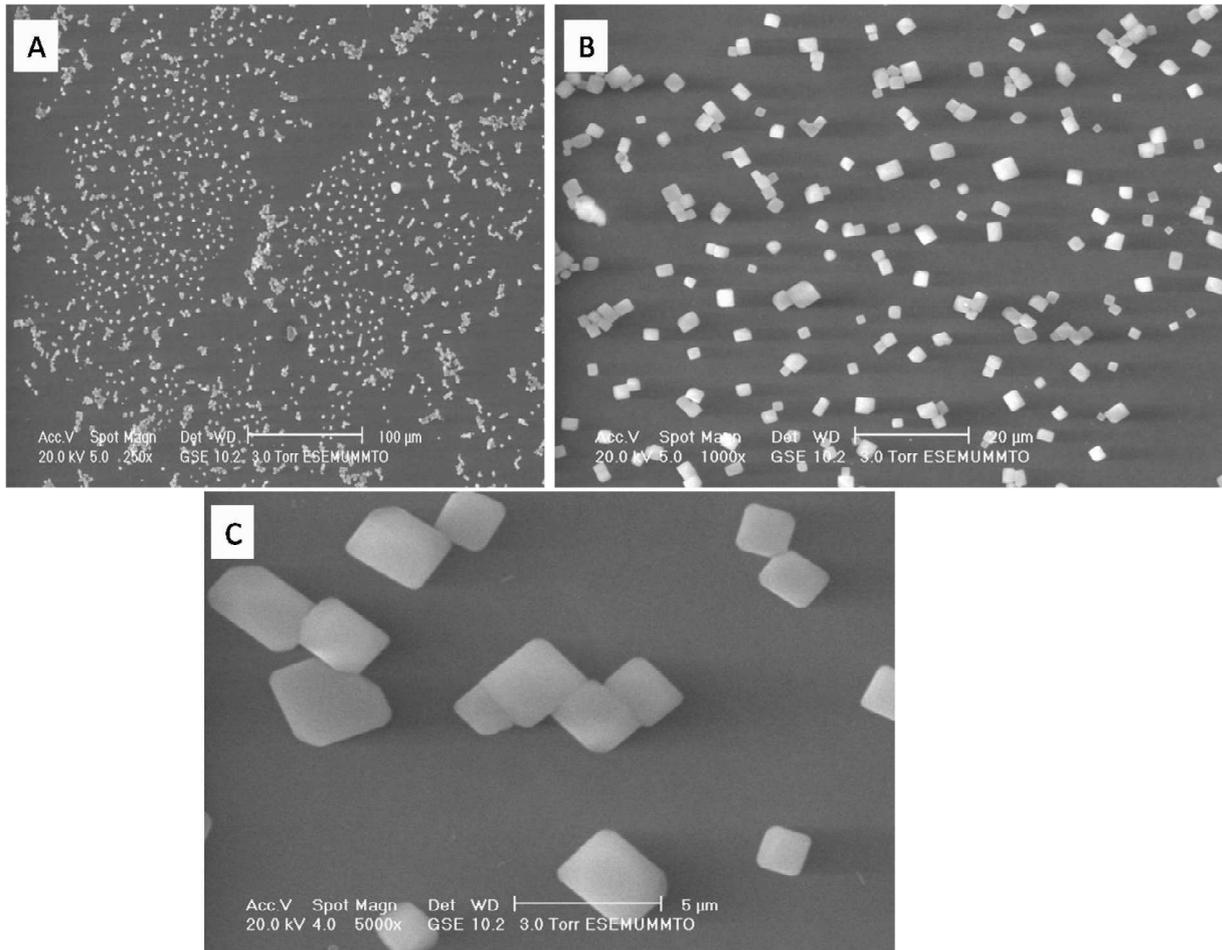


Figure IV.2 : Micrographie du MEB d'un film d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium (n1) sans traitement UV avec différents agrandissements :

A) à 250 X et B) à 1000 X et C) à 5000 X.

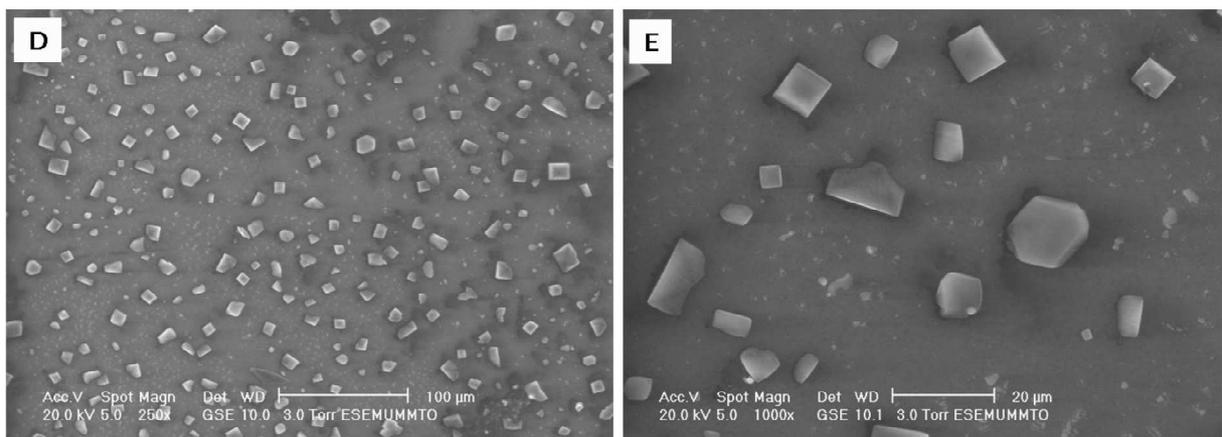


Figure IV.3 : Micrographie du MEB d'un film d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium (n2) ayant subi un traitement UV pendant 30 mn avec différents agrandissements :

D) à 250 X et E) à 1000 X.

D'autre part, pour voir l'influence de la température de dépôt, le temps de dépôt et le traitement de recuit thermique sur les films, nous avons élaborés d'autres couches qui sont dans ce cas non dopées à une température de 480 °C et avec des temps différents. L'un des échantillons (n5) à été soumis à un traitement de recuit thermique pendant 1 heure. L'analyse MEB de ces films est illustrée dans les micrographies des figure IV.4 et IV.5 respectivement.

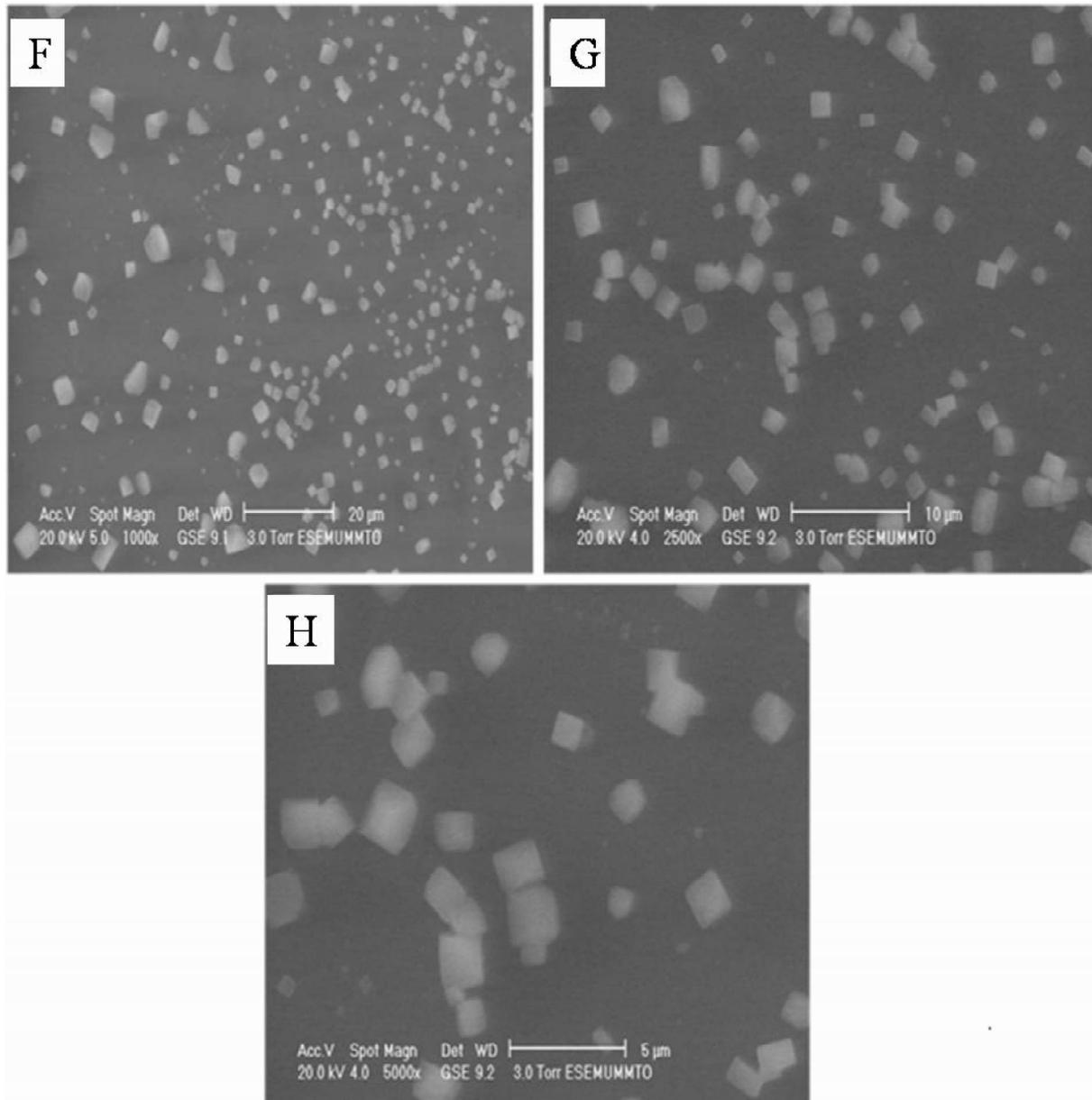


Figure IV.4 : Micrographie du MEB d'un film d'oxyde de zinc non dopé (n3) sans traitement thermique avec différents agrandissements :

I) à 1000 X, J) à 2500 X et K) à 5000 X.

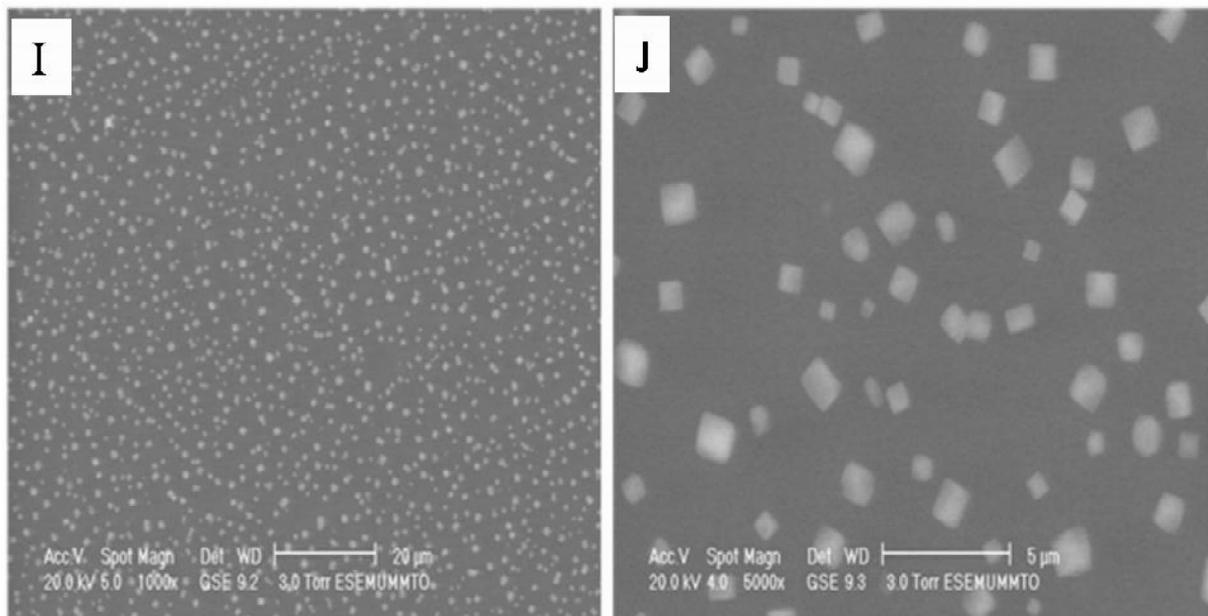


Figure IV.5 : Micrographie du MEB d'un film d'oxyde de zinc non dopé (n4) ayant subi un traitement thermique pendant 1 heure avec différents agrandissements :

L) à 1000 X et M) à 5000 X.

La micrographie du film n'ayant pas subi de traitement de recuit thermique et réalisé dans un laps de temps de 2 mn montre avec un agrandissement de 5000 X (figure IV.4.H) que les grains sont similaires à ceux des échantillons précédant. Ceci prouve qu'il s'agit du même matériau. Il est constitué de grains de forme polygonale de tailles différentes et distribué de façon non homogène sur la surface. Un agrandissement de 2500 X (figure IV.4.G) confirme exactement ces constatations. Enfin un agrandissement de 1000 X (figure IV.4.F) montre aussi que les grains sont grands et séparés par des vides.

Comparativement et pour voir l'influence du traitement de recuit thermique et du temps de dépôt sur les films, nous avons fait une analyse MEB du film ayant subi un recuit pendant 1 heure et qui est élaboré dans un laps de temps de 5 mn. Les résultats sont illustrés dans la micrographie de la figure IV.5. U agrandissement de 5000 X (figure IV.5.I) montre une diminution de la taille des grains mais la forme, la taille et l'homogénéité du dépôt sont similaires à ceux du cas non recuit. Un agrandissement de 1000 X (figure IV.5.J) confirme la diminution de la taille des grains, mais montre plutôt que le dépôt est beaucoup plus homogène que dans le cas précédent.

Chapitre IV : Réalisation expérimentale et caractérisation

Les résultats obtenus concernant la réalisation des couches minces de ZnO à l'aide de la technique de déposition en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) sont prometteurs et facilement reproductibles. On a aussi constaté durant la réalisation de ces films combien il est important de jouer sur les paramètres de dépôt tels que le dopage, la température et le temps de dépôt sur les films obtenus. De plus, les différents traitements (traitement thermique et UV) ont une grande influence sur ces films. Dans ce stimulant contexte, nous pensons qu'augmenter le temps de dépôt de ces films et jouer sur le dopage peut conduire à la réalisation de films homogènes et ayant de bonnes propriétés physico-chimiques pour une application dans le domaine des cellules solaires à conversion photovoltaïque.

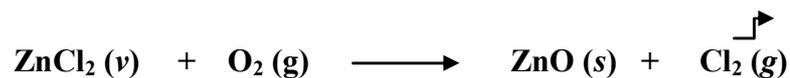
Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la réalisation et l'étude des propriétés de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO). Ce dernier est un semi-conducteur de type n à gap direct d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Il présente des caractéristiques intéressantes, permettant son utilisation dans les dispositifs à conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Pour réaliser ces dépôts, nous avons utilisé la technique de déposition en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD). Cette technique présente l'avantage de s'effectuer sous air, ce qui réduit le coût de sa mise en œuvre relativement aux techniques qui utilisent du vide.

Après l'étude que nous avons menée sur les propriétés des oxydes transparents et conducteurs (TCO) tels que l'ITO, SnO₂ et le ZnO, notre choix s'est porté sur le ZnO en définissant ces principales applications dans le domaine photovoltaïque. Nous avons aussi étudié les différentes techniques permettant son élaboration, en mettant l'accent sur la méthode APCVD.

Par ailleurs, les dépôts des films minces de ZnO sont obtenus en mettant une quantité de chlorure de zinc (ZnCl₂) en ébullition contrôlé par une résistante chauffante : les vapeurs résultantes sont transportées par un flux d'argon. Ces vapeurs réagissent avec l'oxygène (O₂) qui est introduit à l'intérieur du tube, pour se déposer sur les substrats de verre. La réaction chimique ayant permis la déposition de l'oxyde de Zinc est définie comme suit :



Pour le dopage des films, nous avons utilisé du trichlorure d'aluminium (AlCl₃) comme source d'ions Al³⁺. Nous avons ensuite effectué différents traitements (recuit thermique et traitement UV) sous air, afin d'étudier leurs effets sur la microstructure des couches minces réalisés. Les dépôts sont réalisés à deux températures différentes, à savoir 450 °C pour les films non dopés et de 480 °C pour ceux dopés.

Nous avons caractérisé les films minces d'oxyde de zinc à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenus dans le cas des films dopés montre que les grains sont de formes polygonales et leurs tailles augmentent avec le dopage à l'aide d'ions Al³⁺ ainsi qu'avec le traitement UV. Par contre, les micrographies obtenues dans le cas des films non dopés montrent la diminution de la taille des grains sous l'effet du traitement de recuit thermique.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que l'APCVD et une technique bien adaptée à la réalisation de films de ZnO. De plus, pour bien réussir un dépôt dans par cette méthode, il faut tenir compte d'un ensemble de paramètres, tels que le temps de dépôt (duré de la réaction chimique), la fraction molaire des gaz (précurseurs et dopants) ainsi que la température de dépôt.

Ce projet était une occasion d'appliquer les connaissances acquises durant notre formation et de les confronter à la réalité pratique. Cela nous a permis d'acquérir une expérience importante dans le domaine des cellules photovoltaïques.

Enfin et comme perspective, on peut envisager d'augmenter le temps de dépôt et d'étudier pratiquement les propriétés optiques et électriques des films synthétisés, afin de les exploiter au mieux pour des applications photovoltaïques.

Références

Références

- [1] A. EL AMRANI, *Etude du comportement statique et dynamique de dispositif phototransistor et photocoupleur organiques*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2008).
- [2] D. VAUFRAY, *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/ Semi-conducteurs organiques*. Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon (2003).
- [3] J. L. Hung and al, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 9(4) (2000) 424.
- [4] N. BOUDIN, *Dépôt de couche mince d'oxyde d'étain par procédé plasma CVD basse pression*. Thèse de Doctorat, Université PARIS VI Pierre et Marie Curie (2001).
- [5] A. M. B. Van Mol, *Chemical vapor deposition of tin oxide thin film*. Thèse de Doctorat, Eindhoven University (2003).
- [6] K. LAGHA, *Etude et réalisation du Semiconducteur SnO₂ par APCVD : Application photovoltaïque*. Mémoire de Magister, UMMTO (2005).
- [7] C. TROPIS, *Analyse et optimisation d'un capteur à gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [8] S. MAIFI, *Etude d'une structure électronique de type M.I.S.S à partir de substrat de silicium et de dépôts de Semiconducteurs transparents : Application photovoltaïque*. Mémoire de Magister, UMMTO (2007).
- [9] J. GARNIER, *Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour application photovoltaïque*. Thèse de Doctorat, Université Paris Tech d'Angers (2009).
- [10] S. K. Keun and al, *surfaces morphologies and electrical properties of antimony doped by plasma Enhanced chemical vapor deposition*. Surface and Coating Technology, 136 (2001), 229-236.
- [11] J. Joseph and al, *Physical properties of Dy and La doped SnO₂ thin films prepared by cost effective vapor deposition technique*. Crystal Research Technology, 4, N° 10 (2006), 1020-1026.
- [12] E. Elangovan and al, *A study on low cost-high conductive fluorine and antimony doped tin oxide thin films*. Applied Surface Science, 249 (2005), 183-196.

- [13] Yu-Hsiu, Lin, *Structures and Properties of transparent conductive ZnO film grown by pulsed laser deposition*. Thèse de Master recherche, Université de Birmingham (2009).
- [14] A. SAID, *Matériaux nanohybrides à large bande interdite : Etudes de synthèses, propriétés et applications*. Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II (2007).
- [15] Z. SOFIANI, *Contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à bases de ZnO*. Thèse de Doctorat, Université d'Anger – Université d'Ibn Tofail (2007).
- [16] B. D. NGOM, *Etudes expérimentales de la microstructure et des propriétés optiques des nanorods d'oxyde de zinc dopé au tungstène préparés par ablation laser pulsé*. Thèse de Doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (2009).
- [17] S.-M. Park, *Investigation of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 11, (2005), 8027–8031
- [18] T. Aoki and al, *P-type ZnO layer formation by eximer laser doping*. Physica Status Solid B, 229, 2, 911 (2001).
- [19] C. J. Shepard, *Structural and optical caractérisation of Si: H and ZnO*. Master thesis, Rand, Afrikanas University (2000).
- [20] S. Sahal and al, *Etudes des propriétés physiques des couches minces de ZnO par la méthode « Sol-Gel » associée au « Spin-coating »*. Afrique Science, 2(3) (2006), 245-254.
- [21] K. DAOUDI, *Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain par voie Sol-Gel, potentialité pour la réalisation d'électrodes au silicium poreux*. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I (2003).
- [22] G. Horowitz, *Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)*. Cours sur les couches minces, Université Paris DIDEROT (PARIS 7), (2010-2011).
- [23] M. GOUDJIL, *Etude et réalisation des dépôts par CVD de ZnO transparent sur silicium. Application photovoltaïque*. Mémoire de Magister, UMMTO, (2008).
- [24] H. TAHI, *Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semi-conductrices transparentes (TCO)*. Mémoire de Magister, UMMTO, (2005).
- [25] M. JUBAULT, *Etude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2009).
- [26] A. Achour et al, *Physical properties of ZnO film deposited by spray pyrolysis technique*. Applied Surfaces Science, (2005), 1-5.

- [27] N. B. Tahar and al, *Effect of individual layer thickness on microstructure and optoelectronic properties of Sol-Gel driven zinc oxide thin films*. Journal AM. Ceram. Soc, 91, (2008), 846-851.
- [28] H. BENEL MANDJAT, *Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de Semiconducteurs*. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2007).
- [29] F. YNINEB, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)*. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [30] K. LAURENT, *Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques des couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ($\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [31] C. M. GHIMBEU, *Préparation et caractérisation des couches minces d'oxydes métalliques Semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques*. Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [32] N. SERGENT, *Dioxyde d'étain : Synthèse, caractérisation et études des interactions avec différents gaz polluants. Application à la catalyse de NO_x* . Thèse de Doctorat, Université Jean MONNET de Saint-Etienne, (2003).
- [33] J. C. Muller, *L'électricité photovoltaïque – l'énergie propre de demain*. Université Louis Pasteur de Strasbourg, (CNRS), (2007).
- [34] M. OUDAH, *Etude du silicium poreux destiné aux cellules solaires*. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [35] O. NICHIPORUK, *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA de Lyon), (2005).
- [36] F. ABDO, *Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïque*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA de Lyon), (2007).
- [37] E. RIPAUT, *Synthèse et étude des systèmes conjugués pour le photovoltaïque organique*. Thèse de Doctorat, Université d'Angers, (2010).
- [38] M. MADANI, *Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces*. Mémoire de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, (2006).
- [39] O. Gergaud and al, *Analysis and Experimental Validation of Various Photovoltaic System Models*. 7 th International ELECTRIMACS Congress, Montréal, (aout 2002).

- [40] J. DAMAN LACOSTE, *vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si : H/ c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, (2007).*
- [41] M. A. Green and al, *Progress in Photovoltaic Research and Applications*, (aout 2010), 18, 356,552.
- [42] M. PYTHON, *Microcristalline silicon solar cells: Growth and Defects*. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2009).
- [43] S. FAY, *L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires*. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- [44] B. Rech and al, *Textured etched ZnO : Al films as front contact and back reflector in amorphous silicon p-i-n and n-i-p solar cells*. 26th PCSC, Anaheim, CA, (1997), 619-622.
- [45] C. Droz, *Thin film microcristalline silicon layers and solar cells: Microstructure and Electrical performances*. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2003).
- [46] P. Roca i Cabarrocas, *Silicium et Energie Solaire du matériau massif vers les couches minces*. Séminaire X-ENS-UPS, LPICM (CNRS), (2008).
- [47] O. Kluth and al, *Sputtered zinc oxide films for silicon thin solar cells : Material properties and Surface texture*. 17th European Photovoltaic Solar Enrrgy Conferance, Munich, Germany, (2001).
- [48] D. DOMINE, *The role of front electrodes and intermediate reflectors in the opto-electronic properties of higt efficiency micromorph solar cells*. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, (2009).
- [49] K.-S. Shin, *Low-temperature growth and characterization of ZnO thin films for flexible inverted organic solar cells*. Journal of Materials Chemistry, (2011).
- [50] Wei Zhang and al, *Comparison of APCVD to LPCVD Processes in the Manufacturing of ZnO TCO for Solar Applications*. Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, MA, U.S.A (in press), (2009).
- [51] L. Dghoughi and al, *The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films preparedby spray paralysis*. *Physica B* 405(2010), 2277-2282.