

République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté de génie électrique et d'informatique

Département d'électronique



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : **Electronique**

Option : **Microélectronique**

Présenté par :

M^{elle} : GOUDJIL Tawous

Thème

***Etude de l'oxyde de titane en couches minces
en hétérojonction avec le silicium,
application photovoltaïque***

Devant le jury:

BOUMAOUR Messaoud	Directeur de Recherche	CRTSE (ex UDTS) Alger	Président
BELKAID M ^{ed} Said	Professeur	UMMTO	Rapporteur
ZIANI Rezki	Maître de Conférences A	UMMTO	Examineur
BENAMANE Kamal	Maître de Conférences B	UMMTO	Examineur

Soutenu le : / / 2013

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire à été effectué au Laboratoire des Technologies Avancés de la Faculté de Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon Directeur de mémoire, le professeur M^{ed} Said BELKAID, Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique à l'UMMTO. La pleine confiance qu'il m'a accordée m'a permis de progresser régulièrement.

Je voudrais également remercier M^{elle} HOCINE Dalila, Maître-assistante A au Département d'Electronique, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail : le président de jury, Monsieur BOUMAOUR Messaoud, Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE), ainsi que Monsieur ZIANI Rezki, Maître de Conférences A à l'UMMTO et Monsieur BENNAMANE Kamal, Maître de Conférences B à l'UMMTO en tant que examinateurs.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues du laboratoire LATAGE, en particulier la promotion 2010 ainsi que mon amie Kaissa.

Sans oublier ma famille qui m'a était d'un grand soutien tout au long de mes années d'études.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Dédicaces

A toute ma famille

A mes amis

A tous ceux et celles qui me sont chère(s)

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : L'oxyde de titane	
Introduction.....	3
I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	3
I.1.1. Définition d'un TCO.....	3
I.1.2. Le choix d'un TCO.....	5
I.2. L'oxyde de titane (TiO ₂)	6
I.2.1. TiO ₂ massif.....	6
I.2.2. Structure cristalline de TiO ₂	6
I.2.2.1. La phase rutile.....	6
I.2.2.2. La phase anatase.....	7
I.2.2.3. La phase Brookite.....	8
I.3. Passage d'une phase à l'autre.....	9
I.3.1. Diagramme de phase du système Ti-O.....	9
I.4. Défauts atomiques et électroniques dans un cristal de TiO ₂	10
I.5. TiO ₂ en couches minces.....	14
I.5.1. Méthodes de dépôt des couches minces de l'oxyde de titane (TiO ₂).....	14
I.5.1.1. Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	14
I.5.1.1.1. Le spray pyrolyse.....	15
I.5.1.1.2. Les techniques sol-gel.....	16
I.5.1.2. Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	17
I.5.1.2.1. Ablation laser.....	17
I.5.1.2.2. Pulvérisation cathodique.....	18
I.5.2. Techniques de caractérisation des couches minces.....	19
I.5.2.1. Techniques de caractérisations structurales et morphologiques.....	19
I.5.2.2. Techniques de caractérisations optiques	20
I.5.2.3. Techniques de caractérisations électriques	21
I.6. Propriétés des couches minces du TiO ₂	22
I.6.1. Propriétés structurales.....	22
I.6.2. Propriétés électroniques et optiques.....	24
I.6.3. Propriétés électriques.....	28
I.7. Effet de recuit thermique sur les propriétés des couches minces du TiO ₂	30

I.7.1. L'effet du recuit thermique sur les propriétés structurales des couches minces de TiO ₂	30
I.7.2. Effet du recuit thermique sur les propriétés électriques des couches minces de TiO ₂	31
I.8. Application des couches minces de TiO ₂ dans la conversion photovoltaïque.....	33
I.8.1. Couches antireflet.....	33
I.8.2. Electrodes transparentes.....	34
I.8.3. Hétérojonction TiO ₂ -Si.....	35
Conclusion	35
Chapitre II : Les cellules solaires à hétérojonction	
Introduction.....	36
II.1.Contact métal-semiconducteur	36
II.1.1.Contact ohmique.....	37
II.1.2. Contact redresseur (Schottky).....	37
II.2. Mécanisme de transport de courant dans le contact métal-semiconducteur de type Schottky.....	39
II.3. Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque du type métal-semiconducteur....	40
II.4. Caractéristiques électriques de la cellule de type Schottky.....	41
II.5. Les cellules solaires de type métal-isolant-semiconducteur (MIS).....	44
II.6.Cellule solaire à hétérojonction de type TiO ₂ -Si.....	45
II.6.1. Cas de silicium de type N.....	46
II.6.2. Cas de silicium de type P.....	47
II.7. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de type TiO ₂ -Si.....	48
II.8. Procédés de fabrication d'une cellule solaire au silicium.....	49
II.8.1. Préparation du substrat.....	49
II.8.2. Texturisation	53
II.8.3. Formation de l'émetteur.....	53
II.8.4. Dépôt de la couche antireflet.....	54
II.8.5. Réalisation du champ de face arrière BSF.....	54
II.8.6. Métallisation.....	55
Conclusion.....	55

Chapitre III : Simulation de la cellule solaire à hétérojonction TiO₂-Si

Introduction.....	56
III.1. Structure des cellules solaires à simuler.....	56
III.2. Les paramètres des cellules solaires à simuler.....	56
III.3. Les présentation de logiciel de simulation AFORS-HET.....	58
III.4. Etapes de simulation.....	59
III.5. Simulation des paramètres influençant sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule solaire TiO ₂ (n)-Si(p).....	61
III.5.1. Paramètres internes.....	61
III.5.2. Paramètres externes.....	62
Conclusion.....	62

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Introduction.....	63
IV.1. Spectre d'absorption de la couche de TiO ₂	63
IV.2. Diagrammes des bandes d'énergie des cellules : TiO ₂ (n)-Si(p), TiO ₂ (n)-Si(n).....	63
IV.3. Les caractéristiques courant-tension des cellules : TiO ₂ -Si(p), TiO ₂ -Si(n).....	64
IV.4. Effet des différents paramètres sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule solaire TiO ₂ (n)-Si(p).....	65
IV.4.1. Influence des paramètres de substrat (silicium).....	65
IV.4.1.1. Influence de l'épaisseur de silicium.....	65
IV.4.1.2. Influence du dopage du silicium.....	69
IV.4.2. Influence du dopage de TiO ₂	72
IV.5. Influence de la température sur la caractéristique I(V).....	73
IV.6. Amélioration du rendement de la cellule photovoltaïque TiO ₂ (n)-Si(p).....	74
IV.6. 1. Effet de la texturisation sur la caractéristique I(V).....	74
IV.6.2. Effet de la texturisation sur la réponse spectrale.....	75
Conclusion.....	75
Conclusion générale.....	76

Liste des figures

Figure I-1	Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes [1].....	4
Figure I-2	Maille élémentaire de TiO ₂ rutile [11].....	7
Figure I-3	Maille élémentaire de TiO ₂ anatase [11].....	8
Figure I-4	Maille élémentaire de TiO ₂ brookite [13].....	8
Figure I-5	Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et TiO ₂ [15].....	10
Figure I-6	Représentation schématique de : (a) cristal idéal de TiO ₂ (b) défauts dans le cristal de TiO ₂ [18].....	11
Figure I-7	Représentation schématique des défauts atomiques dans le cristal de TiO ₂ , création des niveaux donneurs [19].....	12
Figure I-8	Représentation schématique des défauts atomiques dans le cristal de TiO ₂ , création des niveaux accepteurs [19].....	13
Figure I-9	Représentation schématique des processus de la CVD [26].....	14
Figure I-10	Schéma du dispositif spray.....	15
Figure I-11	(a) Principe de spin coating, (b) Principe de dip coating [29].....	16
Figure I-12	Représentation schématique d'un évaporateur sous vide.....	17
Figure I-13	Présentation schématique de l'ablation laser [29].....	18
Figure I-14	Représentation schématique du système de pulvérisation cathodique.....	19
Figure I-15	Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffraction.....	20
Figure I-16	Méthode des quatre pointes alignées.....	22
Figure I-17	Spectre de diffraction des rayons X des couches minces du TiO ₂ obtenues par pulvérisation RF magnétron à différentes températures de dépôt [25].....	23
Figure I-18	Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) [39].....	25
Figure I-19	Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	25
Figure I-20	Influence de : (a) de la température de dépôt, (b) de l'épaisseur des films, sur le spectre de transmission d'un film de TiO ₂ [31].....	27
Figure I-21	(a) l'indice de réfraction, (b) coefficient d'extinction, des films minces de TiO ₂ en fonction de la longueur d'onde [45].....	27
Figure I-22	Résistivité en fonction de 1000/T de TiO ₂ [47].....	29
Figure I-23	Spectres RDX des couches de TiO ₂ obtenues par pulvérisation réactive recuites sous différentes atmosphères (sous vide, sous air et sous atmosphère de H ₂) [53].....	30
Figure I-24	L'effet de recuit sur la génération des lacunes d'oxygène et l'évolution de la cristallinité et les phases de TiO ₂ [53].....	31

Figure I-25	L'effet de l'atmosphère de recuit et le taux de dopage sur la résistivité des films minces de TiO_2 [45].....	31
Figure I-26	L'effet de la température de recuit sur la résistivité, la mobilité et la concentration des électrons libres des films de TiO_2 [45].....	32
Figure I-27	Principe d'une couche antireflet.....	33
Figure I-28	Comparaison de la réflexion de quatre couches antireflet [55].....	34
Figure I-29	Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.....	35
Figure II-1	Contact ohmique métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique [60].....	37
Figure II-2	Contact ohmique métal-semiconducteur (n) avec $e\phi_m < e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique [60].....	37
Figure II-3	Contact Schottky métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique [60].....	38
Figure II-4	Contact Schottky métal-semiconducteur (n) avec $e\phi_m < e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique [60].....	38
Figure II-5	Effet thermoionique [61].....	39
Figure II.6	Représentation des mécanismes conduisant à une phototension dans une jonction Schottky (Métal-SC de type p) [63].....	41
Figure II-7	(a) Schéma équivalent de la cellule solaire, (b) Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous éclaircissement AM1.5.....	42
Figure II-8	Diagrammes des bandes d'énergie d'une cellule solaire de type MIS [62]	45
Figure II-9	Contact $\text{TiO}_2(\text{n})$ -Si(p).....	46
Figure II-10	Contact n- $\text{TiO}_2(\text{n})$ -Si(n).....	46
Figure II-11	Diagramme de bandes d'énergie: (a) $\text{TiO}_2(\text{n})$ -Si(p), et (a) $\text{TiO}_2(\text{n})$ -Si(n) sous illumination [64].....	49
Figure II-12	Purification de silicium (procédé SIEMENS) [65].....	50
Figure II-13	Illustrations des procédés de tirage Cz [66].....	51
Figure II-14	Solidification du silicium multi-cristallin [67].....	52
Figure II-15	Schéma de principe de la découpe grâce à une scie à fil.....	52
Figure II-16	Texturisation de la surface de la cellule solaire [68].....	54
Figure II-17	Formation de l'émetteur [69].....	54
Figure II-18	Dépôt de la couche antireflet [69]	55
Figure II-19	Réalisation du champ de face arrière BSF [69].....	55
Figure II-20	Dépôt des contacts métalliques [69].....	55
Figure III-1	Structure des cellules photovoltaïques à simuler a) $\text{TiO}_2(\text{n})$ - Si(p), b) $\text{TiO}_2(\text{n})$ -Si(n).....	56

Figure III-2	Indice de réfraction de TiO_2 [70].....	57
Figure III-3	Spectre de transmission de TiO_2 [70].....	57
Figure III-4	Interface graphique du logiciel de simulation AFORS-HET.....	59
Figure III-5	Définition de la structure et introduction des paramètres	60
Figure III-6	Calcul des conditions d'équilibre thermodynamique et illumination de la cellule.....	61
Figure IV-1	a) Spectres de flux incident, b) d'absorption de la couche de TiO_2	63
Figure IV-2	Diagrammes des bandes d'énergie : a) TiO_2 -Si(p), b) TiO_2 -Si(n).....	64
Figure IV-3	Caractéristiques I(V) des cellules solaires: a) TiO_2 -Si(p), b) TiO_2 -Si(n)...	64
Figure IV-4	Variations du rendement quantique interne de la cellule solaire TiO_2 -Si(p) en fonction de l'épaisseur du substrat (Si).....	65
Figure IV-5	Variations du courant du court-circuit J_{cs} en fonction de l'épaisseur du substrat de silicium d_{si}	66
Figure IV-6	Variations de la tension de circuit ouvert V_{co} en fonction de l'épaisseur du substrat du silicium.....	67
Figure IV-7	Variations du rendement η en fonction de l'épaisseur du silicium.....	68
Figure IV-8	Variations de la tension de circuit ouvert en fonction de dopage du silicium.....	69
Figure IV-9	Variations de la densité de courant du court-circuit en fonction du dopage de silicium (N_{aSi}).....	70
Figure IV-10	Variations de rendement en fonction de dopage du silicium (N_{aSi}).....	70
Figure IV-11	Variations de rendement interne de la cellule TiO_2 -Si(p) en fonction de dopage du silicium.....	71
Figure IV-12	Variations de la tension du circuit ouvert, le courant du court-circuit, le rendement et le facteur de forme de la cellule solaire TiO_2 (n)-Si(p) en fonction de dopage du TiO_2	72
Figure IV-13	Variations du rendement quantique interne en fonction de dopage du TiO_2	73
Figure IV-14	Effet de la température sur la caractéristique I(V) de la cellule solaire n- TiO_2 -Si(p)	73
Figure IV-15	Effet de la texturisation sur la caractéristique I(V).....	74
Figure IV-16	Effet de la texturisation sur le rendement quantique.....	75

Liste des tableaux

Tableau I.1	Les TCO les plus utilisés en photovoltaïque [2].....	4
Tableau I.2	L'indice de réfraction de quelques TCO réputés réfringents [4].....	6
Tableau I.3	Les propriétés de l'oxyde de titane [3].....	9
Tableau I.4	Les différentes phases du TiO ₂ obtenues par différentes méthodes.....	24
Tableau I.5	Transmission des couches du TiO ₂ dopées et non dopées élaborées par différentes méthodes.....	26
Tableau I.6	L'indice de réfraction n pour différente méthode de dépôt [46].....	28
Tableau I.7	Les propriétés électriques des films du TiO ₂ obtenues par quelques méthodes d'élaboration.....	29
Tableau II.1	Valeurs des concentrations des atomes donneurs et les résistivités du silicium dans l'hétérojonction TiO ₂ (n)-Si(n).....	47
Tableau II.2	Valeurs de des concentrations des atomes accepteurs et les résistivités du silicium dans l'hétérojonction TiO ₂ (n)-Si(p).	48
Tableau III.1	Les paramètres des cellules solaires à simuler.....	58
Tableau IV.1	Comparaison des performances des cellules solaires simulées (TiO ₂ (n)-Si(n), TiO ₂ (n)- Si(p)) et la cellule référence TiO ₂ (n)-Si(n)....	64

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de sources d'énergies renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle, étant donné l'épuisement progressif des réserves des énergies fossiles, les problèmes d'environnement croissants liés à l'utilisation de ces énergies et l'augmentation des coûts d'exploitation.

Dès lors, la solution à ces problèmes réside en la maîtrise des énergies renouvelables et parmi elles, l'énergie solaire à conversion photovoltaïque, inépuisable et propre, occupe une place prépondérante.

Cette forme d'énergie est une transformation directe de l'énergie solaire en énergie électrique. Elle est assurée fondamentalement par des cellules solaires au silicium, dont la fabrication est de plus en plus maîtrisée. Le principal facteur qui freine encore l'utilisation massive de ce procédé de production d'énergie propre concerne les coûts de fabrication jugés excessifs face aux énergies fossiles ou nucléaires.

A cet effet le défi auquel doit répondre l'industrie photovoltaïque est d'augmenter le rapport rendement physique/rendement économique des cellules solaires, par l'introduction de moyens technologiques permettant d'améliorer le rendement de conversion, en utilisant de nouveaux matériaux et structures qui peuvent augmenter les performances des dispositifs photovoltaïques tout en réduisant les coûts de fabrication par des techniques de mise en œuvre faciles et peu coûteuses.

Dans cet ordre d'idées, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxyde de titane (TiO_2) pour optimiser le rendement de la cellule photovoltaïque à hétérojonction à partir d'un substrat de silicium et un émetteur formé par le TiO_2 en couches minces.

Le TiO_2 est un matériau semiconducteur, il fait partie des TCO (transparent conducting oxide) qui sont des semiconducteurs à grand gap, très prometteurs dans le cadre de la réalisation des cellules solaires, grâce à leur bonne conductivité électrique et leur excellente transparence optique dans le domaine du visible et du proche infrarouge. De plus, le dépôt de ces matériaux en couches minces sur le silicium en fonction du dopage adéquat donne naissance à des hétérostructures dont le champ interne (permanent), dû à la barrière de potentiel à l'interface silicium-TCO, peut servir tout comme celui de l'homojonction PN des cellules conventionnelles pour la séparation des paires électrons-trous.

Pour mener à bien notre étude nous avons structuré ce travail en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'oxyde de titane notamment sa structure cristalline et ses propriétés physicochimiques. Nous parlerons aussi des différentes méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde de titane et leur application dans la conversion photovoltaïque.

Le deuxième chapitre est partagé en deux parties, la première partie sera consacrée à l'étude de la cellule solaire à hétérojonction en général et à l'hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-Si}$ en particulier. Dans la deuxième partie nous présentons les procédés technologiques de fabrication des cellules solaires au silicium.

Dans le troisième chapitre, nous présentons notre contribution consistant en une simulation numérique des différents paramètres de la cellule solaire à hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-Si}$ en utilisant le logiciel AFORS- HET.

L'interprétation des résultats obtenus par la simulation sont présentés dans le quatrième chapitre.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats obtenus et les perspectives projetées.

Chapitre I

L'oxyde de titane

Introduction

Il est généralement considéré qu'une haute transparence optique est incompatible avec une conduction électrique élevée, puisque la transparence nécessite des valeurs du gap supérieur à 3 eV et qu'il est difficile de créer des porteurs de charges dans des matériaux à grand gap.

Cependant le problème que l'on rencontre souvent avec les couches minces servant d'émetteur pour les cellules solaires, c'est qu'elles doivent être à la fois conductrices et transparentes dans le domaine du visible.

A cet effet, il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure, introduisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des **Oxydes Conducteurs Transparents (TCO)**.

I.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.1.1. Définition d'un TCO

Les TCO sont des semiconducteurs dégénérés, c'est-à-dire leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci pour des TCO fortement dopés. Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante ce qui les rend conducteurs. De plus, leur gap élevé (3 à 4eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap et les rend donc transparents dans le visible.

Les TCO les plus utilisés en pratique sont des semiconducteurs dégénérés de type n qui consistent en des oxydes métalliques. La figure (I-1) nous donne les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes. Au sommet, on retrouve les composés binaires et sur les arêtes les multi-composés obtenus par combinaison de ces derniers. L'avantage des composés binaires tels que le SnO_2 , In_2O_3 , ZnO est la simplicité de contrôler leur composition chimique par rapport aux composés ternaires ou aux multi-composés ($\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, ZnSnO_4 ...).

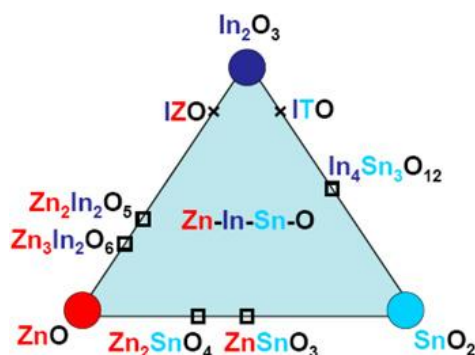


Figure I-1 : Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes [1].

Les TCO peuvent être préparés sans impuretés désirables, c'est-à-dire non dopés. Les films obtenus sont des semiconducteurs dégénérés de type n avec une concentration en porteurs de charges qui varie entre 10^{19} à 10^{21} cm^{-3} [1]. Ces porteurs de charges proviennent des donneurs natifs tels que les sites d'oxygène vacants et/ou des atomes de métal en positions interstitielles [1]. Mais généralement de tels films présentent des propriétés instables lorsqu'ils sont utilisés à hautes températures. Pour cela, on préfère des TCO dopés tels que $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$, $\text{SnO}_2 : \text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, $\text{ZnO} : \text{Al}$, $\text{TiO}_2 : \text{Nb}$ etc. Sur le tableau (I.1) [2] est donnée une liste de TCO les plus utilisés en photovoltaïque ainsi que les matériaux utilisés pour leur dopage.

Type de cellule	TCO utilisé	Dopants
a-Si :H	SnO_2	F, Sb
$\mu\text{c-Si} : \text{H}$	In_2O_2	Sn
HIT-Si :H	ZnO	Al, In, Ga
Cu (In,Ga)Se ₂	In_2O_3	Sn
	ZnO	Al, In, Ga
CdTe	SnO_2	F, Sn
	Cd_2SnO_4	-
Dye-sensitized Graetzel	$\text{TiO}_2(\text{anatase})$	Nb
	SnO_2	F, Sb
	In_2O_3	Sn

Tableau I.1. Les TCO les plus utilisés en photovoltaïque.

I.1.2. Le choix d'un TCO

Les TCO sont très utilisés car de nombreuses applications cherchent une combinaison entre la conductivité électrique et la transparence optique. Parmi ces applications on peut citer :

- les écrans plats.
- les écrans à contrôle tactile.
- les cellules solaires à conversion photovoltaïque.

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi en fonction des exigences de fabrication et d'autres propriétés demandées par l'application.

La synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés sous la forme de "**figures de mérite**" qui peut être définie comme le rapport de la conductivité électrique sur l'absorption du TCO dans le visible. Elle est donnée par l'équation suivante [3]:

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_{sq} \ln(T+R)} \quad (I.1)$$

Où :

σ : Conductivité

α : Coefficient d'absorption du TCO dans le visible. .

R_{sq} : résistance carrée.

T : la transmission optique du TCO.

R : la réflectivité optique du TCO.

La diversité des TCO et de leurs applications correspondent au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement de figure de mérite. D'autres paramètres relatifs au matériau, sa toxicité, sa stabilité thermique et mécanique, ses coûts de production, doivent être pris en considération. A titre d'exemple, le tableau (I.2) donne une comparaison de l'indice de réfraction de quelques TCO réputés réfringents. On voit bien que le TiO_2 présente un meilleur indice de réfraction, ce qui lui confère un intérêt primordial dans différentes applications. On le retrouve très souvent dans des domaines pratiques tels que les couches antireflets, la conversion d'énergie solaire, les guides d'ondes, et les électrodes (grilles) dans les dispositifs MOS.

Matériau	Indice de réfraction
TiO ₂ rutile	2,75
TiO ₂ anatase	2,57
Diamant	2,45
ZrO, Zircone	2,40
ZnO	2,02
Carbonate de calcium	1,57

Tableau I.2. L'indice de réfraction de quelques TCO réputés réfringents [4].

I.2. L'oxyde de titane (TiO₂)

I.2.1. TiO₂ massif

L'oxyde de titane (TiO₂) appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition, il est très sollicité pour ses propriétés qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.02 - 3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physiques.

Le TiO₂ est produit industriellement depuis le 20ème siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb. En 1972, Fujishima et Honda ont été les premiers à découvrir le phénomène de fractionnement photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ sous UV. A partir de cette découverte, le TiO₂ ne cesse d'être étudié et employé pour des applications essentielles comme la photocatalyse [5], les dispositifs photovoltaïques [6-7], les détecteurs de gaz [8-9].

I.2.2. Structure cristalline du TiO₂

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression : le rutile, l'anatase et la brookite.

I.2.2.1. La phase rutile

Le rutile est un minéral composé principalement de 90 à 95% de dioxyde de titane. Il fut découvert en 1803 par Wener en Espagne. Le rutile de couleur rouge, est la variété de l'oxyde de titane la plus stable à températures élevées. Il se trouve dans les roches magmatiques et métamorphiques.

La maille élémentaire de cette phase est de symétrie tétragonale avec les paramètres $a = 4.5933 \text{ \AA}$ et $c = 2.9592 \text{ \AA}$ dont le rapport $\frac{c}{a} = 0,644$ [10], elle appartient au groupe

d'espace $P4_2/mnm$. Une représentation schématique de cette maille est donnée sur la figure (I-2) [11], où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

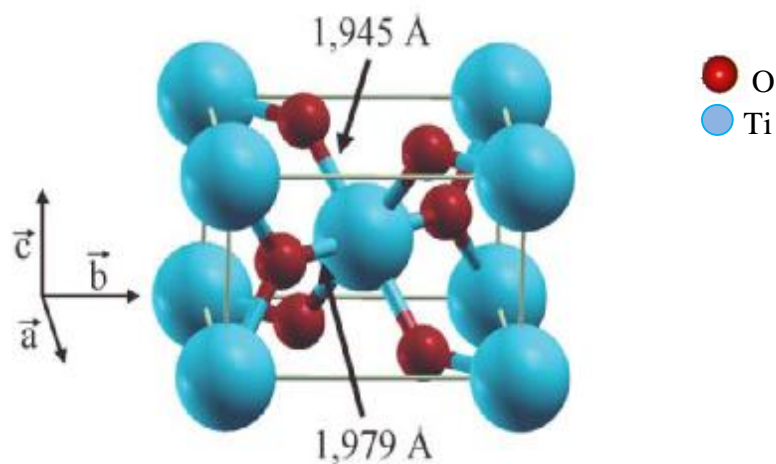


Figure I-2 : Maille élémentaire de TiO₂ rutile.

I.2.2.2. La phase anatase

C'est une forme de l'oxyde de titane naturel, que l'on rencontre moins fréquemment. L'anatase fut découverte en 1801 par Haüy. Il présente une vaste gamme de teintes, de quasi incolore à brun, en passant par le verdâtre.

La maille élémentaire de l'anatase est également de symétrie tétragonale avec les paramètres $a = 3.7710$ et $c = 9.430$ dont le rapport $c/a = 2,5134$ [10], sauf que les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport au rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. Elle appartient au groupe d'espace $I4_1/amd$. La représentation schématique de cette maille est illustrée par la figure (I-3) [11].

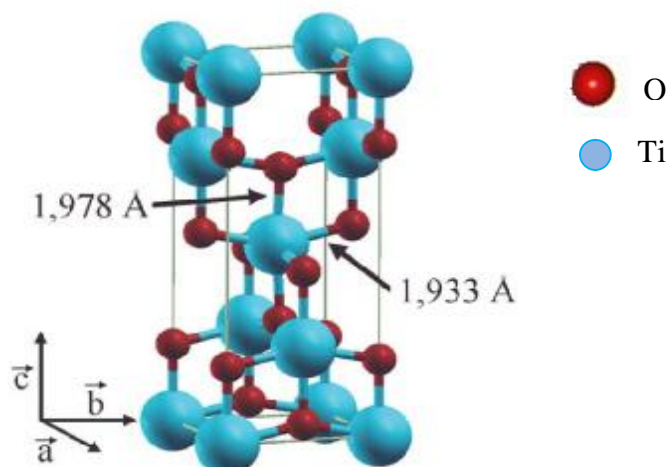


Figure I-3 : Maille élémentaire de TiO_2 anatase.

I.2.2.3. La phase Brookite

La brookite est une phase métastable, donc il est difficile de la préparer pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de la retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile. Il fut découvert en 1825 par A Levy en Snowen (Angleterre) [12].

La brookite appartient au système cristallin orthorhombique avec les paramètres $a=9,18$; $b=5,447$ et $c=5,145$, son groupe d'espace est Pbc₂a. Elle présente une structure plus complexe que les deux autres phases précédentes, figure (I-4) [13].

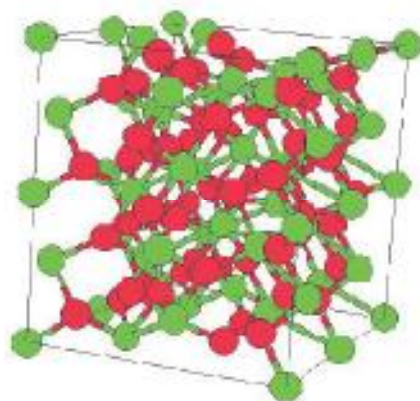


Figure I-4 : Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en vert, O en rouge).

Pour conclure sur les propriétés générales de l'oxyde de titane nous présentons dans le tableau (I.3) l'essentiel des propriétés des trois phases à basse pression.

Propriétés		ANATASE	BROOKITE	RUTILE
Masse volumique (g/cm ³)		3,84	4,17	4,26
Température de fusion (C°)		1825	-	1850
Température de dilatation thermique entre 20°C et 100°C (10 ⁻⁶)		8	-	10
Constante diélectrique		80	-	100
Solubilité	Eau froide	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	Eau chaude	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	H ₂ SO ₄	soluble	soluble	soluble
	Autres acides	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Résistance chimique	Acide concentrés	Passable	-	Passable
	Acide dilués	Bonne	-	Bonne
	Alcalins	Mauvaise	-	Mauvaise
	Métaux en fusion	Mauvaise	-	Mauvaise

Le tableau I.3. Les propriétés du dioxyde de titane [4].

I.3. Passage d'une phase à l'autre

En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [14]. Par contre, dans les films minces la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduits. La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. Au delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformées en rutile.

I.3.1. Diagramme de phase du système Ti-O

Le diagramme de phase du système Ti-O décrit par Murray et Wriedt en 1987 figure (I-5) [15] présente un grand nombre d'oxydes différents entre le titane pur et le dioxyde de titane TiO₂, qui est la phase condensée stable la plus riche en oxygène.

Le rutile peut exister au-dessous de 1800°C, température à laquelle le dioxyde de titane devient liquide, alors que pour des températures au-dessus de 700°C l'anatase change de forme allotropique et devient rutile [15]. La température de transformation peut être modifiée

en ajoutant des impuretés dans le TiO_2 . Par exemple, la phase d'anatase disparaît complètement à des températures d'environ 530°C, 680°C et 830°C pour des échantillons de poudre contenant le vanadium, le molybdène et le tungstène respectivement [16].

Le système Ti-O est intéressant car de nouvelles compositions TiO_x ($1.5 < x < 2$) sont obtenues et les phases peuvent présenter des propriétés de semiconducteur dopé n ou p selon la stoechiométrie en oxygène [17].

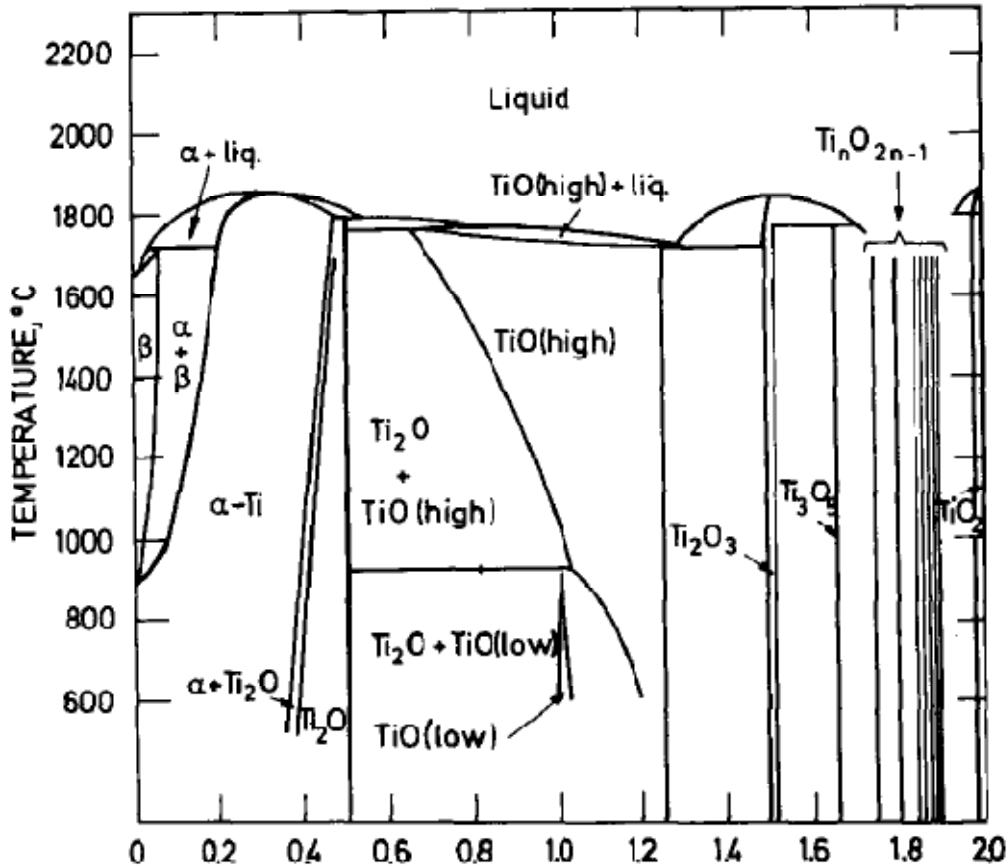


Figure I-5 : Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et TiO_2 [15].

I.4. Défauts atomiques et électroniques dans un cristal de TiO_2

Un cristal idéal est un cristal où tous les sites normaux sont occupés par les atomes ou les ions appropriés, toutes les positions interstitielles sont vides et tous les électrons de valence remplissent totalement la bande de valence figure (I-6a) [18]. Un tel cristal ne peut pas exister réellement car il présente toujours des imperfections qui peuvent se former soit au moment de sa croissance soit lors de traitements thermiques ou mécaniques.

Les défauts atomiques que l'on rencontre généralement dans un cristal d'oxyde sont les lacunes d'oxygène ou d'atomes métalliques et les atomes ou les ions en position interstitielles, figure (I-6b) [18].

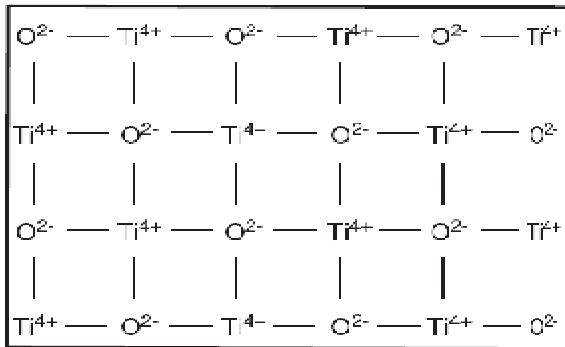


Figure I-6-a : Représentation schématique de cristal idéal de TiO₂ [18].

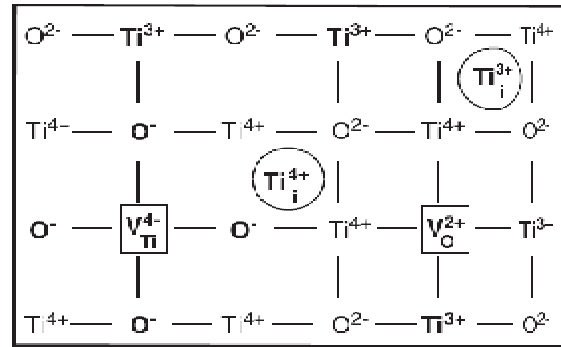


Figure I-6-b : Représentation schématique des défauts dans le cristal de TiO₂ [18].

Tel que :

- lacunes d'oxygène ;
- Lacune de titane ;
- atomes de titane en position interstitiel.

La présence de tels défauts dans un cristal d'oxyde induit des défauts électroniques comme dans le cas de l'apparition des niveaux d'énergies dans la bande interdite du cristal.

Dans le cristal de TiO₂ les lacunes d'oxygène sont dues au passage de l'atome d'oxygène dans le site normal à l'état gazeux. Lorsqu'un tel phénomène se produit, les électrons de valence des atomes de Ti en excès seront capturés par la lacune d'oxygène faisant apparaître une charge positive locale et par suite l'apparition d'un champ coulombien additionnel. Ce champ additionnel perturbe la périodicité du potentiel cristallin figure (I-7-a), ce qui introduit des niveaux d'énergie au-dessous de la bande de conduction du cristal appelés **niveaux donneurs** [19]. Une situation analogue se produit lorsqu'un atome étranger entre en substitution à un atome de titane figure (I-7-b) ou lorsqu'un atome de Ti occupe une position interstitielle figure (I-7-c).

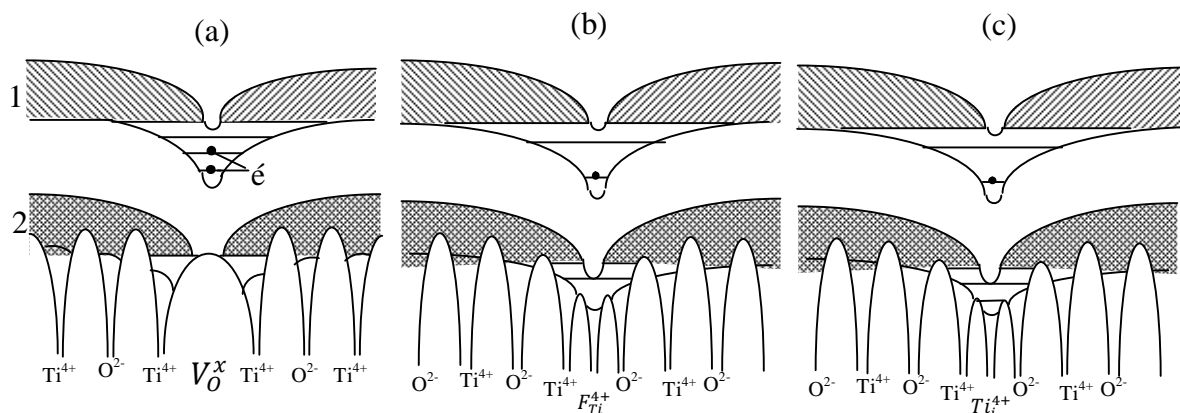


Figure I-7 : Représentation schématique des défauts atomiques dans le cristal de TiO_2 ; création des niveaux donneurs [19] : **(a)** lacune d'oxygène, **(b)** atome étranger en substitution au Ti, **(c)** atome de Ti en position interstitielle, 1- bande de conduction, 2- bande de valence, e électron situé au niveau donneur.

Le mécanisme d'ionisation de ces défauts (lacune d'oxygène) peut être décrit par les réactions suivantes [20]:



où O_0 est l'atome d'oxygène dans un site normal et V_0^X est une lacune d'oxygène. Les symboles x , \bullet et $'$ dans l'exposant indiquent respectivement les particules : neutre, de charge positive et de charge négative [20].



Où Ti_{Ti} est l'atome de titane dans un site normal et $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$, $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ sont des atomes de titane en position interstitielle. V_{Ti}''' et V_{Ti}'''' sont les lacunes de titane [20].

Un cristal de TiO_2 qui contient ces défauts (lacunes d'oxygène, atomes étranger en substitution aux atomes de titane ou atomes de titane en positions interstitielles) est un semi-conducteur de type n. La distance séparant ces niveaux de la bande de conduction (énergie d'ionisation) est très petite de telle sorte qu'une faible énergie thermique permet de faire passer les électrons qui occupent ces niveaux vers la bande de conduction.

Considérons maintenant un cristal d'oxyde de titane contenant des lacunes de Ti. Dans ce cas, la lacune se comporte comme une charge négative locale qui modifie le potentiel cristallin et les bandes d'énergie se présentent telles que schématisées sur la figure (I-8-a). Les atomes d'oxygène adjacents participent eux aussi à ces perturbations du potentiel cristallin et des bandes d'énergie par leurs liaisons incomplètes. Cette situation introduit des niveaux d'énergie au-dessus de la bande de valence appelés **niveaux accepteurs**. Une situation analogue à celle-ci se produit lorsqu'un atome trivalent entre en substitution à un atome de Ti figure (I-8-b). Un cristal de TiO_2 comportant ces types de défauts est un semi-conducteur du type p.

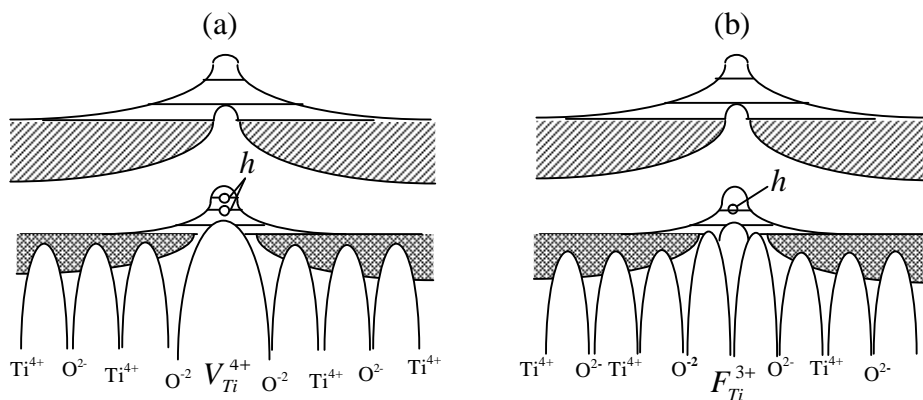


Figure I-8 : Représentation schématique des défauts atomiques dans le cristal de TiO_2 , création des niveaux accepteurs [19]. **(a)** lacune de TiO_2 , **(b)** atome trivalent en substitution à un atome de TiO_2 , \bullet trous se situant dans les niveaux accepteurs.

Il est à noter que ces défauts coexistent à la fois et que les défauts les plus dominants déterminent le type de conductivité du cristal ou de la couche.

I.5. TiO₂ en couches minces

I.5.1. Méthodes de dépôt des couches minces de l'oxyde de titane (TiO₂)

Les couches minces de l'oxyde de titane peuvent être réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Ces techniques sont en général classées en deux grandes catégories: les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Parmi les méthodes chimiques, nous citerons: le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapour Deposition) [21], la méthode Sol-Gel [22] et la technique Spray [23].

Pour ce qui est des méthodes physiques, les plus utilisées sont: l'évaporation sous vide, l'ablation laser [24], la pulvérisation cathodique [25].

I.5.1.1. Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxydes métalliques, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur un substrat chauffé. Dans le cas de l'oxyde de titane, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique ou bien des chlorures stanniques (TiCl₄) dans le réacteur CVD. Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est parallèlement introduit dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où ce produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré. La figure (I-9) donne une représentation schématique des étapes de base de la CVD.

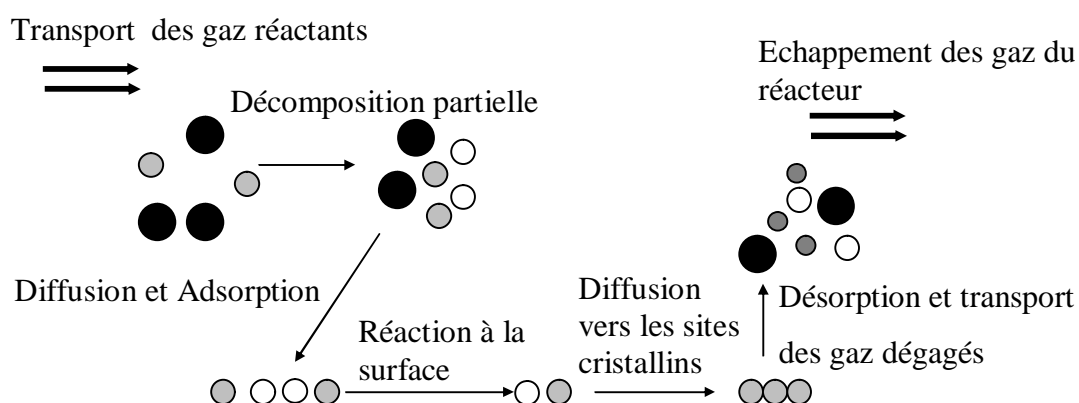


Figure I-9 : Représentation schématique des processus de la CVD [26].

La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de techniques dérivées, désignées par des acronymes citant à titre d'exemple :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (MO de Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques et plus généralement métalorganiques comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser- Enhanced CVD.

Ces techniques permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$), de modifier la vitesse de croissance, ou encore de remédier à la faible volatilité d'un précurseur.

I.5.1.1.1. Le spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semiconducteurs. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche [27]. La figure (I-10) donne une représentation schématique de cette technique.

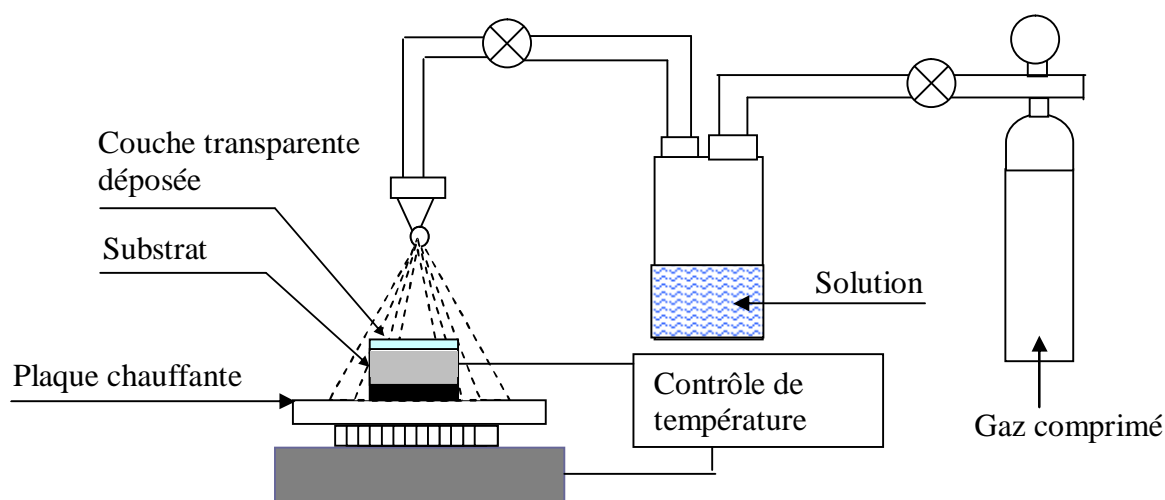


Figure I-10 : Schéma du dispositif spray.

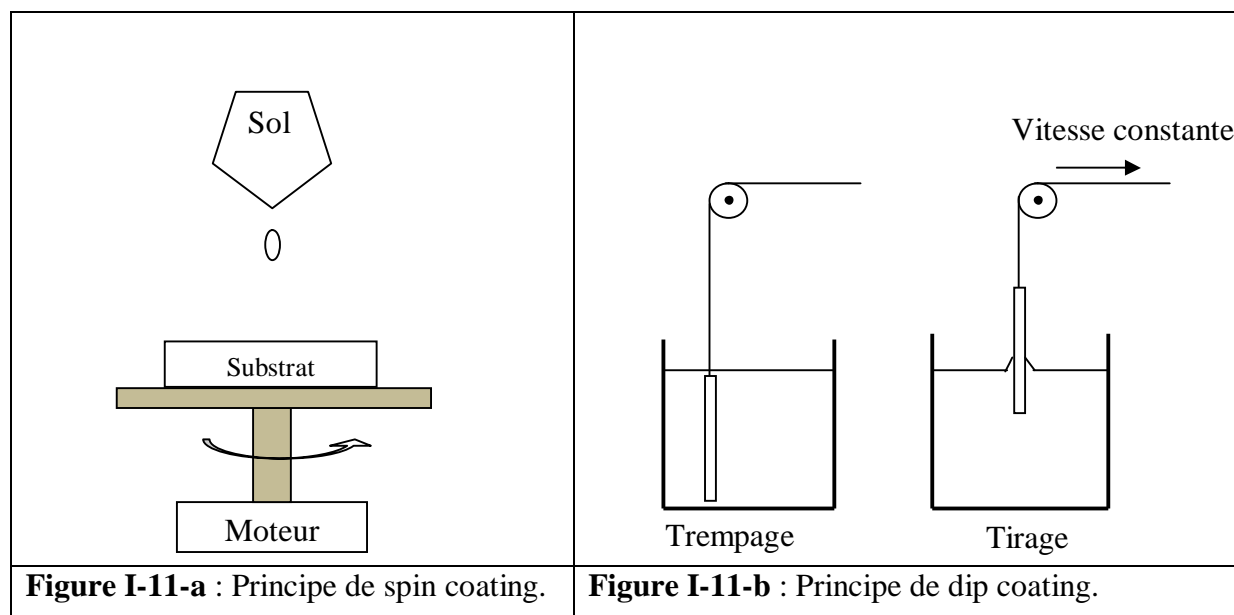
I.5.1.1.2. Les techniques sol-gel

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelé gel [28].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les techniques les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces. Pour la technique dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé préalablement dans le sol. Le procédé de spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé est décrit par les quatre étapes suivantes:

- un excès de sol est déposé sur le substrat immobile.
- le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale.
- L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge.
- Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme.

Les deux techniques sont représentées dans les figures (I-11-a, I-11-b) [29].



I.5.1.2. Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir [27]. La figure (I-12) donne la représentation schématique d'un évaporateur sous vide.

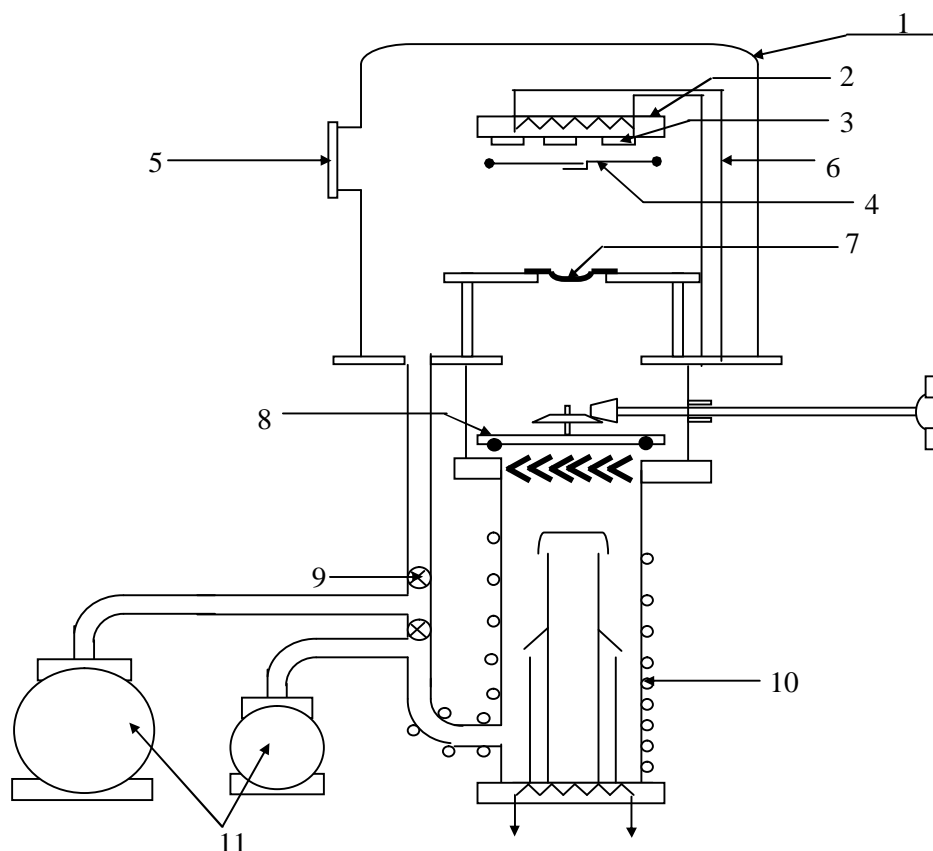


Figure I-12 : Représentation schématique d'un évaporateur sous vide : 1- chambre à vide, 2-chauffe substrat, 3- substrat, 4- cache substrat, 5- fenêtre, 6- alimentation du chauffe substrat, 7- creuset, 8,9- valves 10- pompe à diffusion d'huile, 11- pompes primaires.

I.5.1.2.1. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser, figure (I-13) puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

La longueur d'onde du laser doit d'être compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer [29].

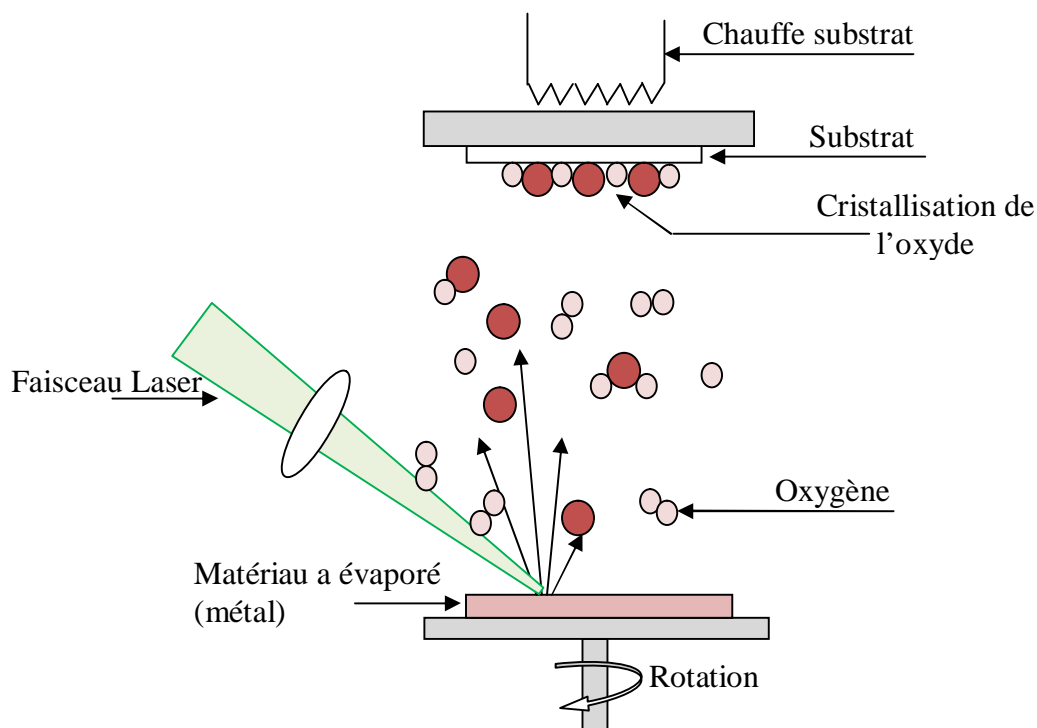


Figure I-13 : Présentation schématique de l'ablation laser.

I.5.1.2.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un bombardement avec des particules énergétiques du plasma. Ces particules sont généralement des ions d'argon accélérés par le champ électrique de la cible portée à une tension positive par rapport au plasma. Les particules pulvérisées, généralement électriquement neutres, diffusent dans toute l'enceinte et certaines d'entre elles viennent se déposer sur un substrat, placé en face de la cible, pour former une couche mince.

Cette méthode est d'une très grande popularité dans les milieux industriels pour la simplicité de sa mise en œuvre. Elle permet le dépôt de tout type de matériau solide mis à part les matériaux organiques qui sont moins stables en température et notamment les polymères à cause de leurs longues chaînes moléculaires.

En pulvérisation cathodique, on distingue deux types : la pulvérisation dite simple et la pulvérisation réactive. Dans le premier type l'atmosphère de la décharge est neutre : on crée un vide de l'ordre de 10^{-6} torr puis on introduit un gaz d'argon pour créer le plasma. Dans le

second cas on introduit, en plus de l'argon, un certain pourcentage d'un gaz réactif (O_2 par exemple). Dans ces deux types de pulvérisation, la cible peut être un corps simple ou composé.

Il existe plusieurs systèmes de pulvérisation cathodique qui se distinguent suivant la méthode utilisée pour la création du plasma et la nature de la cible.

Le système le plus simple de pulvérisation cathodique est décrit par le schéma de la figure (I-14). Il consiste en une enceinte métallique ou en verre sous vide dans laquelle sont disposées deux électrodes (anode et cathode) plates et refroidies à l'eau. L'enceinte est équipée d'une fenêtre à travers laquelle on peut observer la décharge [27].

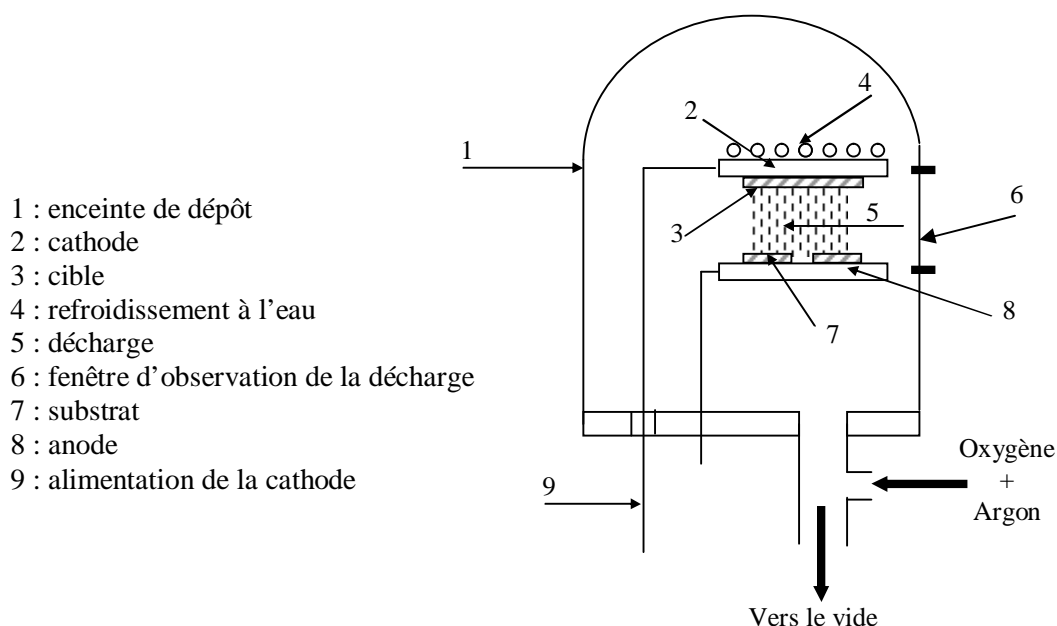


Figure I-14 : Représentation schématique du système de pulvérisation cathodique.

I.5.2. Techniques de caractérisation des couches minces:

I.5.2.1. Techniques de caractérisations structurales et morphologiques

I.5.2.1.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer d'une part la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein du matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur les paramètres des mailles et la taille des cristallites.

De manière générale, le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié Figure (I-15).

Pour qu'il y ait diffraction, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{I.6})$$

Où :

θ : Est l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau du rayons X incident d_{hkl} distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices (h, k, l), n est un entier.

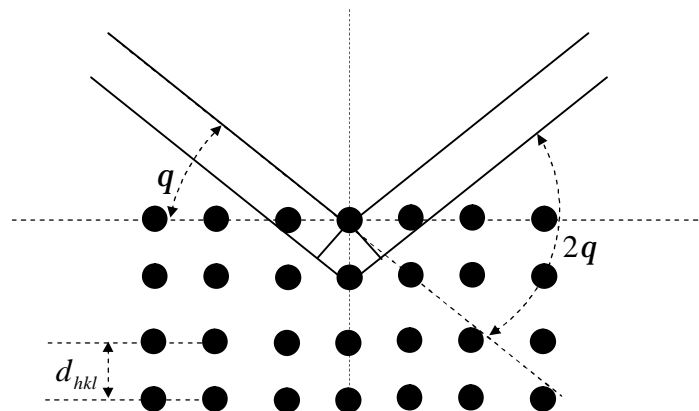


Figure I-15 : Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffraction.

I.5.2.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certains rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, RX). Différents détecteurs permettent d'analyser ces rayonnements pour reconstruire une image de la surface.

I.5.2.2. Techniques de caractérisations optiques

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. La caractérisation optique consiste donc à la

détermination des principales grandeurs optiques : la transmission, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, et le gap optique.

I.5.2.2.1. Spectroscopie UV – visible – proche infrarouge

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible.

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer [30].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{I.7})$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad \text{et} \quad K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{I.8})$$

où d est l'épaisseur du revêtement et T la transmittance.

I.5.2.3. Techniques de caractérisations électriques

I.5.2.3.1. Mesure de résistivité

Méthode à quatre pointes

Les quartes pointes est une méthode de caractérisation qui permet de mesurer la résistivité des couches minces. Le principe de cette méthode consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes métalliques qui peuvent être soit alignées ou disposées en carré.

La figure (I-16) représente les quatre pointes alignées, deux pointes servent à amener le courant : se sont les deux pointes externes dans le cas des pointes alignées ou deux pointes adjacentes dans le cas des pointes disposées en carré une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes restantes. Cette méthode permet de déterminer le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ qui est lié à

la résistivité du matériau par la relation suivante :

$$r = 2 \rho S \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{I.9})$$

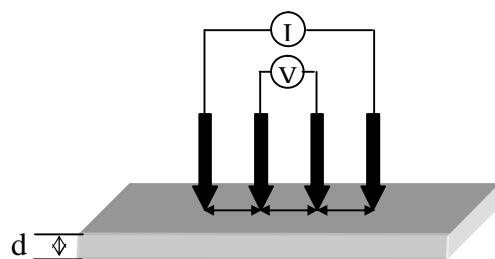


Figure I-16 : Méthode des quatre pointes alignées.

I.6. Propriétés des couches minces de TiO_2

Les films minces de l'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, transparence dans le visible,.....).

Pour mieux exploiter ce matériau nous allons présenter les propriétés physiques des couches minces de TiO_2 . A savoir, les propriétés structurales, électriques et optiques ainsi que les différents paramètres influençant sur ces propriétés.

I.6.1. Propriétés structurales

De nombreuses méthodes de dépôt par voie physique et chimique ont été employées pour faire croître les films de TiO_2 polycristallins et / ou orientés. La figure (I-17) présente un exemple d'un spectre de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 obtenues par la pulvérisation radio fréquence (RF) magnétron déposées sur un substrat de silicium p-Si(100), pour différentes températures de dépôt. Elle montre que les couches de TiO_2 déposées à la température ambiante sont cristallisées uniquement en phase anatase orientée suivant le plan (101). Au delà de 100°C l'anatase se transforme partiellement en rutile jusqu'à 300°C où le rutile devient la phase dominée par une croissance préférentielle suivant la direction (110) [25].

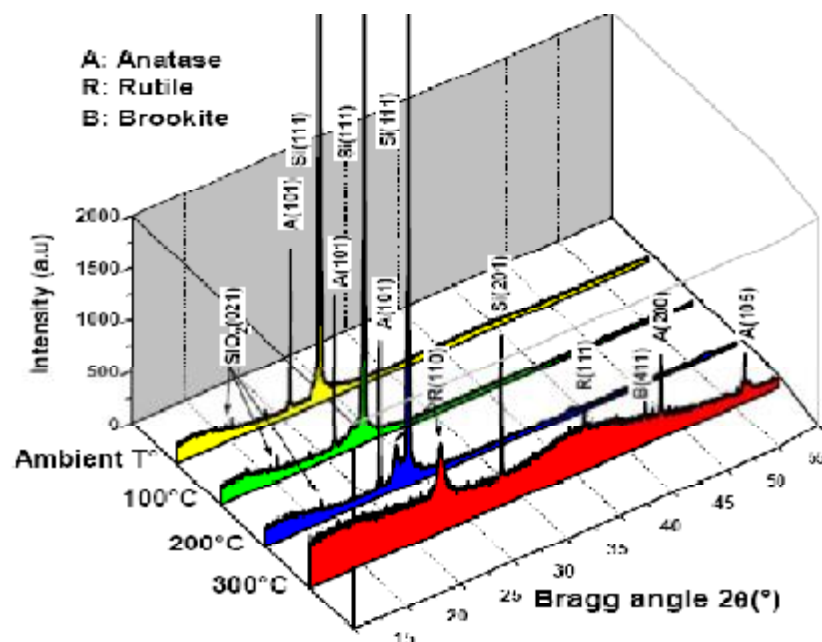


Figure I-17 : Spectre de diffraction des rayons X des couches minces de TiO_2 obtenues par pulvérisation RF magnétron à différentes températures de dépôt [25].

La nature et la qualité structurale des films de TiO_2 peuvent être obtenues en fonction de la technique de dépôt ainsi que des conditions expérimentales (type de substrat, température de dépôt, précurseur utilisé).

Sur le tableau (I.4) sont résumées les différentes phases obtenues par différentes méthodes. Le tableau montre bien que la croissance de films anatase est aisément obtenus quelle que soit la méthode de dépôt et pour des températures inférieures à 500°C . Tandis que les films de rutile quant à eux ont été obtenus pour des températures plus élevées. Pour la taille des grains on remarque bien qu'elle est proportionnelle à la température de dépôt.

Technique d'élaboration	précurseur	substrats	Température de dépôt °C	Les phases dominantes	Epaisseur	Taille des grains	Réf
Spray pyrolyse	titanium oxy-acetyl acetate	Si(100)	550	A(101)	34nm	15-25nm	[23]
APCVD	TiCl ₄	ITO verre	500	A (101) R (110)	-	160nm	[31]
MOCVD	Ti	Verre	450	A(101)	234 nm	19.5 nm	[32]
	[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Si(100)	750	R(110)	1.25 μm	0.3- 1 μm	[33]
		Si(111)	650	R(200)	2 μm	0.2 -0.8 μm	
APCVD	TiCl ₄	Si	450	A	60m	-	[70]
PLD	Ti	Quartz	600	A (101)	0.54 μm	50 nm	[24]
			800	A (211)	0.65 μm	90 nm	
	TiO ₂	GaAs	700	R(110)	180-270 nm	0,15 μm	[34]
		Si(111)	300	A (101)	200 nm	32.3nm	[35]
	500	R(110)	200 nm	26.88nm			
Sol-gel Dip coating	Ti(O-nBu) ₄	Si(100)	400-700 700-800	A(101) A et R poly	20-100nm	4-40 nm	[22]
Pulvérisation RF magnétron	Ti	Verre	300	R(110)	-	12,8nm	[25]
DC réactive magnétron	Ti	Quartz	450	A(101)	100nm	36nm	[36]

Tableau I.4. Les différentes phases de TiO₂ obtenues par différentes méthodes.

I.6.2. Propriétés électroniques et optiques

I.6.2.1. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de l'oxyde de titane varient selon le polymorphe étudié. La figure (I-18) présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO₂ : le rutile, l'anatase, et la brookite. Le haut de la bande de valence (BV), constituée des états σ et π (principalement issus des états $p\sigma$ de l'oxygène) et $p\pi$ (issus des états $p\pi$ non liants de l'oxygène), est pris à 0 eV. Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états t_{2g} et e_g issus principalement des états d du titane. Le TiO₂ est ainsi un matériau semiconducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie.

Les gaps de rutile, de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm); 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [37,38]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet figure (I-19).

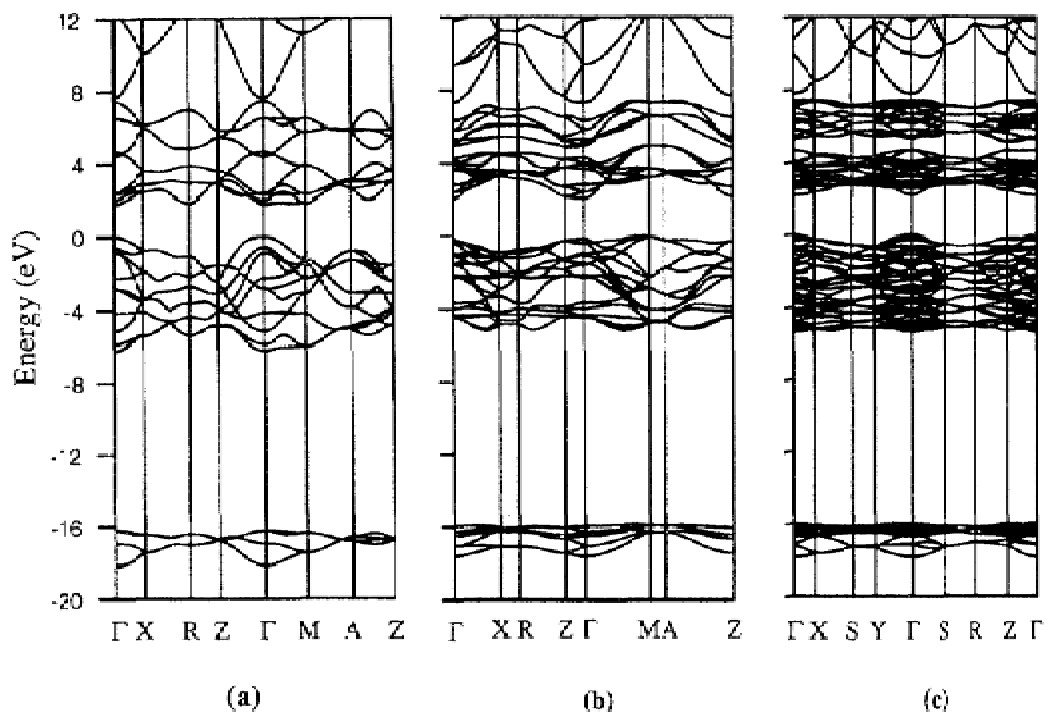


Figure I-18 : Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) [39].

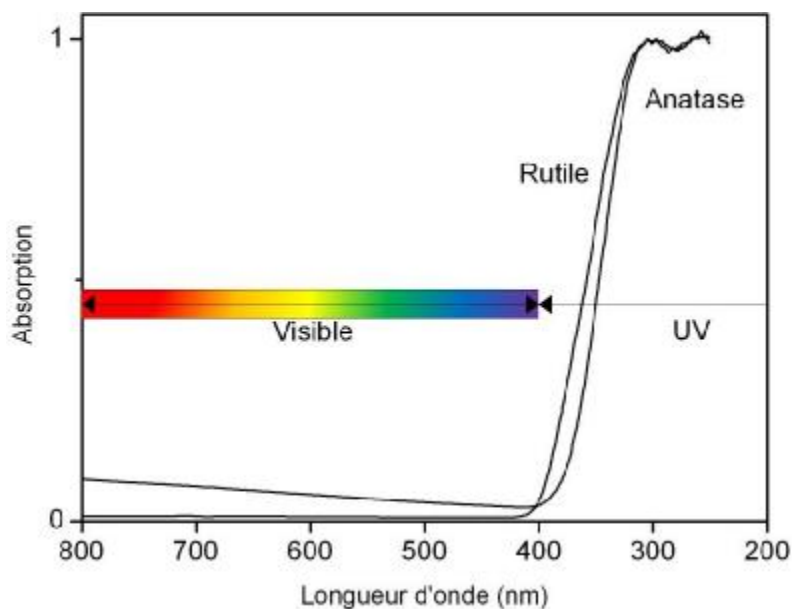


Figure I-19. Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.

I.6.2.2. Propriétés optiques

Spectre de transmission

Les propriétés optiques des couches minces de TiO₂ sont d'une grande importance, notamment dans le domaine photovoltaïque.

Les films de TiO₂ préparés par les différentes méthodes telles que: spray pyrolyse, sol gel, PLD, présentent une transmission supérieure à 80% dans la région du visible. Le tableau (I.5) donne la transmission des films de TiO₂ préparés par différentes méthodes d'élaboration.

Matériau	Technique de dépôt	Transmission dans le visible T(%) à 550nm	Gap Eg (eV)	Ref
TiO ₂	Spray pyrolyse	90	3,4	[40]
TiO ₂	MOCVD	90	3,5	[41]
TiO ₂	PLD	92	3.44	[35]
TiO ₂	Sol gel	90	3,3	[42]
TiO ₂ :In	Spray pyrolyse	70	3,6	[43]
TiO ₂ :Nb	Pulvérisation RF magnétron	83.28	3,5	[44]

Tableau I.5. Transmission des couches de TiO₂ dopées et non dopées élaborées par différentes méthodes.

La transmission des films de TiO₂ ne dépend pas uniquement de la méthode de synthèse mais aussi d'autres paramètres. A titre d'exemple la figure (I-20), montre l'influence de la température de dépôt et l'épaisseur des films sur le spectre de transmission des couches minces de TiO₂ déposées par la technique CVD. On voit bien que la transmission diminue avec l'augmentation de la température et l'épaisseur des films, ceci peut être lié à l'absorption via les états dans la bande interdite créés par les défauts natifs ainsi que l'augmentation de la taille des nano cristaux [31].

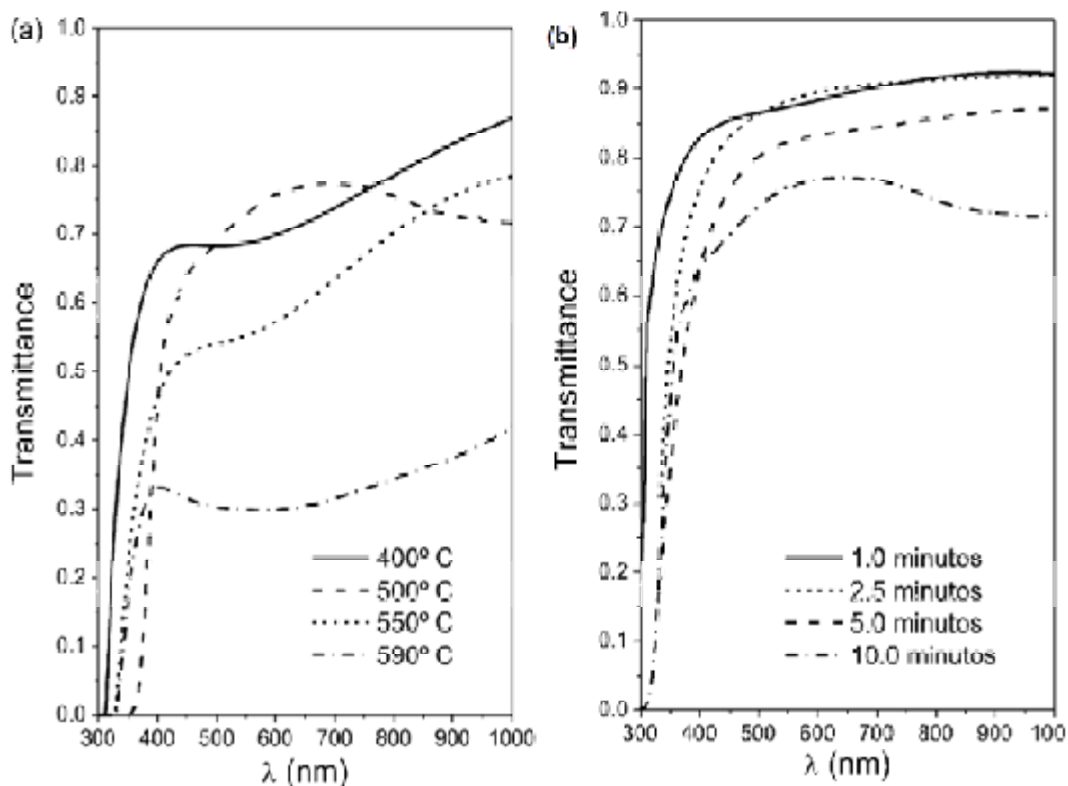


Figure I-20 : Influence de : (a) de la température de dépôt, (b) de l'épaisseur des films, sur le spectre de transmission d'un film de TiO₂ [31].

L'indice de réfraction

L'oxyde de titane est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sont donnés sur la figure (I-21).

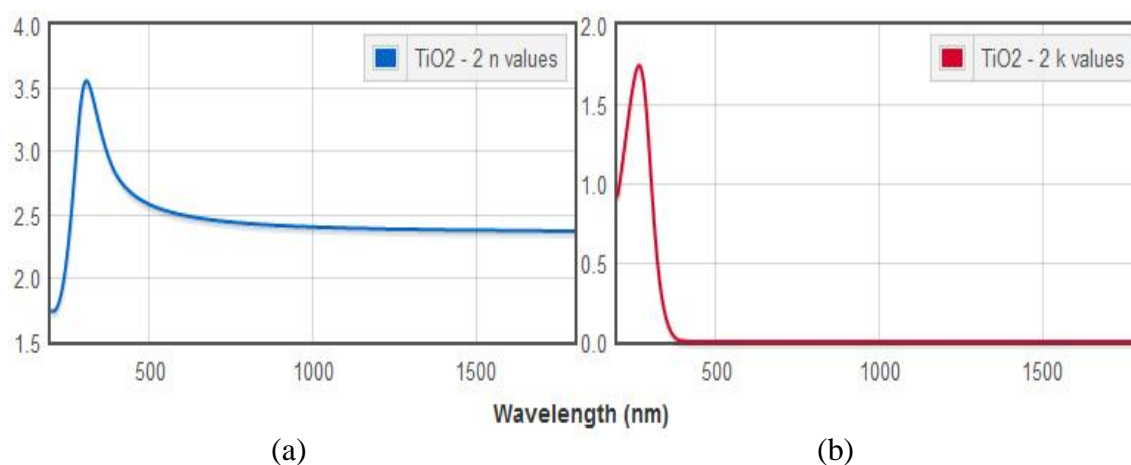


Figure I-21 : (a) L'indice de réfraction, (b) Coefficient d'extinction, des films minces de TiO₂ en fonction de la longueur d'onde [45].

Le tableau (I.6) présente l'indice de réfraction n pour différentes méthodes de dépôt.

Méthode de synthèse	La phase obtenue	Température de synthèse	Valeurs de n
Pulvérisation	Amorphe		2,05
Pulvérisation RF	Anatase Rutile	750	3 3
Electron beam evaporation	Amorphe Anatase rutile	300 500 Recuit	<input type="checkbox"/> 2.5 <input type="checkbox"/> 2.5 <input type="checkbox"/> 2.5
Sol-gel	anatase	Recuit à 700	2.09

Tableau I.6. L'indice de réfraction n pour différentes méthodes de dépôt [46].

I.6.3. Propriétés électriques

Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant mais lorsque celui-ci dérive de sa stœchiométrie, il devient semiconducteur de type n. La conductivité des films de TiO_2 est modifiée pour les films minces sous stœchiométrie déficitaires en oxygène TiO_x ($1.75 < x < 2$). Elle augmente nettement avec la sous stœchiométrie, passant de 10^{-7} et 10^{-3} Scm^{-1} , à une conductivité de 1 et 10^2 Scm^{-1} [47] pour le rutile et l'anatase. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygène et les ions Ti^{+3} , qui créent un excès d'électrons dans les films d'anatase et du rutile, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charges [48].

La figure (I-22) présente la résistivité en fonction de $1000/T$, enregistrée pour des films rutile et d'anatase après dépôt et après un traitement thermique réducteur à 400°C et 450°C sous vide. Après dépôt et sans traitement thermique, les deux films déposés ont une résistivité élevée. Après réduction, la résistivité des films diminue différemment pour le rutile et l'anatase. Pour l'anatase la conduction tend vers celle de type métallique quand la quantité de porteurs excède un certain niveau, tandis que le rutile garde une conduction de type semi-conducteur même lorsque la concentration en porteurs de charges est élevée [47].

La diminution de la résistivité de TiO_2 lorsque la température de dépôt augmente peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité des couches (taille des grains). Par conséquent, la diffusion des porteurs de charges par les joints de grains diminue, ce qui augmente leur mobilité et fait diminuer la résistivité des couches [47].

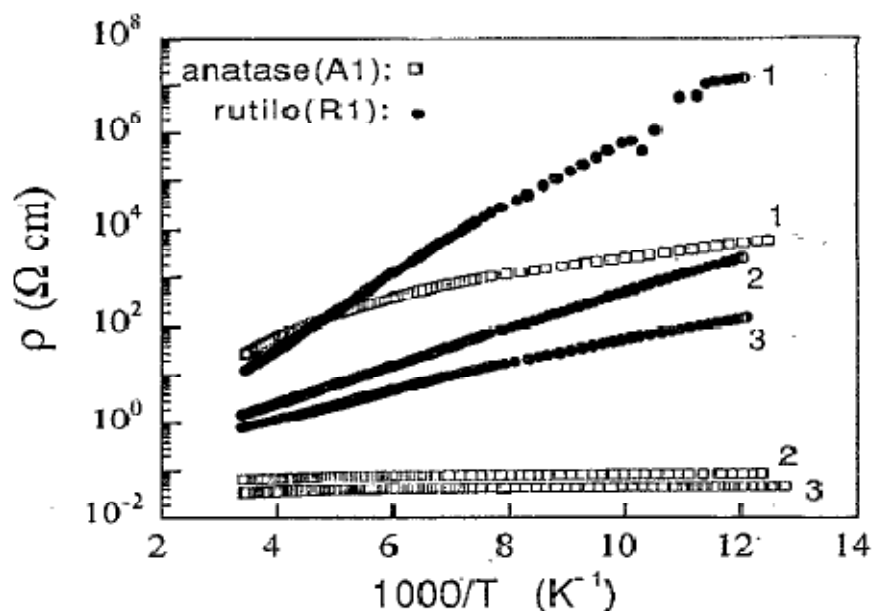


Figure I-22 : Résistivité en fonction de $1000/T$, (A1) anatase (R1) rutile à différents état de réduction sous H_2 (1) après dépôt; (2) réduit à 400 % pendant 2 h; (3) réduit à 450 °C pendant 2h.

L'une des possibilités de diminuer la résistivité des couches de TiO_2 consiste en l'augmentation de la concentration en porteurs de charges libres par un dopage approprié.

A titre d'exemples sur le tableau (I.7) sont données les propriétés électriques des films de TiO_2 dopés et non dopés obtenues par quelques méthodes d'élaboration.

matériau	Technique de dépôt	Résistivité r ($\Omega \cdot cm$)	Mobilité m ($cm^2 V^{-1} S^{-1}$)	Type de porteurs	Concentration en porteurs de charges (cm^{-3})	Ref
$TiO_2 : Nb$	Sol gel	0,5	1.4	n	10^{19}	[49]
$TiO_2 : Nb$	pulvérisation	7.0×10^{-4}	8	n	1.2×10^{21}	[50]
TiO_{2-x}	pulvérisation réactive	0,29	13	n	2×10^{18}	[51]
$TiO_2 : (Eu, Pd)$ Eu: 0.9; Pd: 5.8	Pulvérisation magnétron	5×10^{-3}	-	n	-	[52]
$TiO_2 : (Tb, Pd)$ Tb: 0.6; Pd: 9.0		p				

Tableau 1.7. Les propriétés électriques des films de TiO_2 obtenues par quelques méthodes d'élaboration.

I.7. Effet du recuit thermique sur les propriétés des couches minces de TiO₂

Le recuit des films de TiO₂ peut changer considérablement les propriétés structurales, optiques et électriques selon les besoins. Cela dépend de la température du recuit, de l'atmosphère du recuit ainsi que le temps du recuit.

I.7.1. L'effet du recuit thermique sur les propriétés structurales

La figure (I-23) présente l'effet des différentes atmosphères du recuit (sous vide, sous air et sous atmosphère de H₂) sur les propriétés structurales des couches minces de TiO₂. Ces dernières ont été élaborées par pulvérisation RF magnétron déposées sur un substrat de silicium Si(100). La figure montre que les couches recuites à 400°C pendant 1 h se transforment de l'état amorphe à la phase anatase sous les différentes atmosphères.

Dans les couches de TiO₂ ayant subies des recuits sous air et sous vide, figures (I-23-a) , (I-23-b), la phase rutile apparaît à 800°C, tandis que sous atmosphère de H₂, la phase rutile apparaît à 700°C, figure (I-23-c). Cela peut être expliqué par le fait que dans des recuits sous atmosphère de H₂, il existe un déficit en oxygène, et cela favorise la transformation de l'anatase en rutile [53], ce que confirme la figure (I-24).

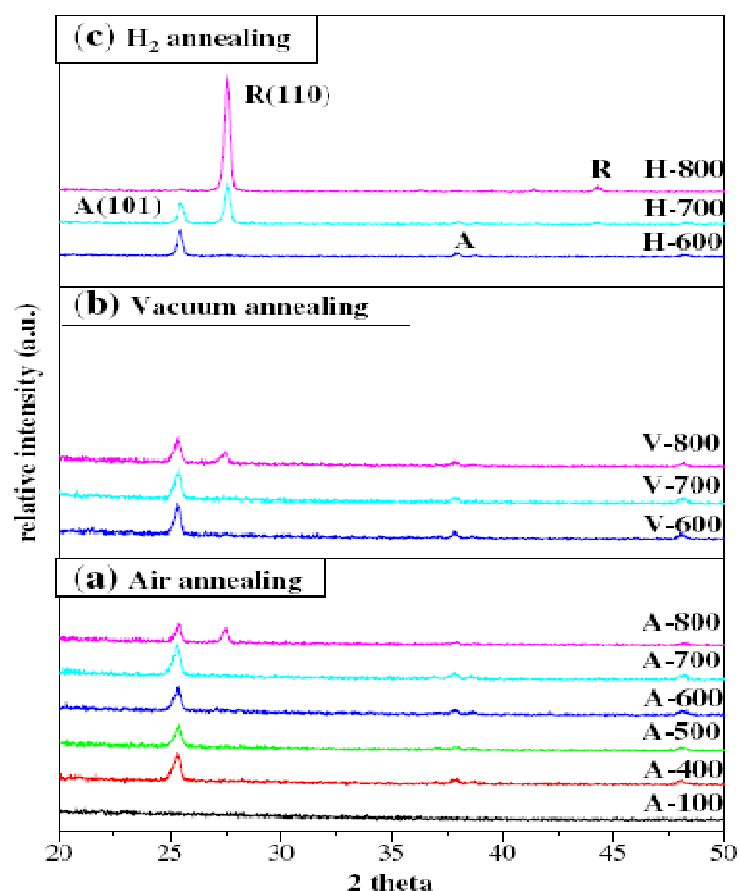


Figure I-23 : Spectres RDX des couches de TiO₂ obtenues par pulvérisation réactive recuites sous différentes atmosphères (sous vide, sous air et sous atmosphère de H₂) [53].

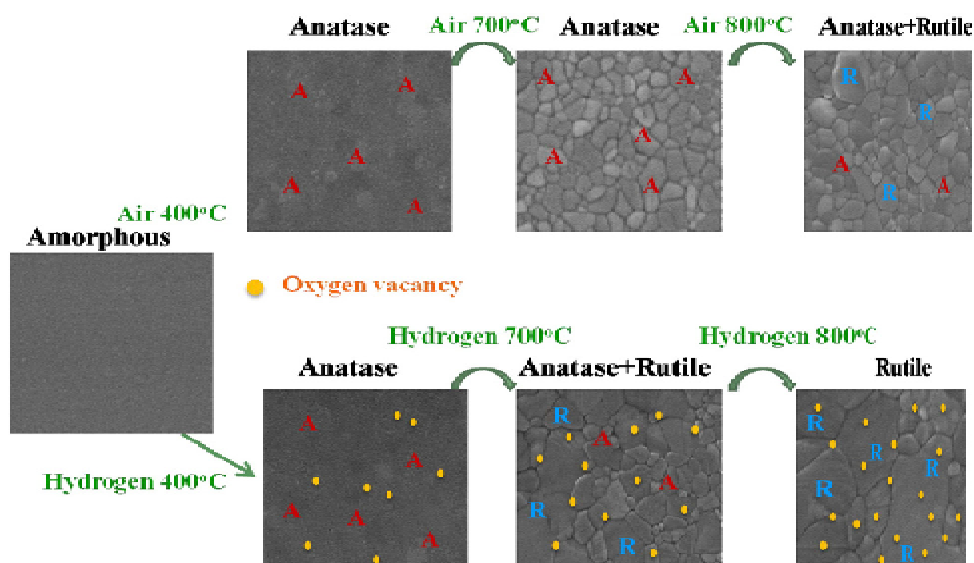


Figure I-24 : L'effet de recuit sur la génération des lacunes d'oxygène et l'évolution de la cristallinité et les phases de TiO_2 [53].

I.7.2. Effet du recuit thermique sur les propriétés électriques des couches minces de TiO_2

Les propriétés électriques des films de TiO_2 dépendent fortement de la température et de l'atmosphère du recuit. K.-H. Hung et al [54] ont étudié l'influence de l'atmosphère du recuit sur les propriétés électriques des couches mince de TiO_2 dopées niobium. Ils ont observé que le recuit sous air réduit la résistivité des films de $1 \cdot 10^6$ à $4 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ avec $\text{Nb} \leq 39\%$. Tandis que cette réduction est plus importante pour les films recuits sous H_2 . La plus faible valeur de la résistivité qui est de $2,27 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ est obtenue pour des couches recuites à 600°C , figure (I-25). Ils ont attribué cette différence au fait que le recuit sous atmosphère réducteur induit à un déficit en oxygène, ce qui augmente la concentration en électrons libres.

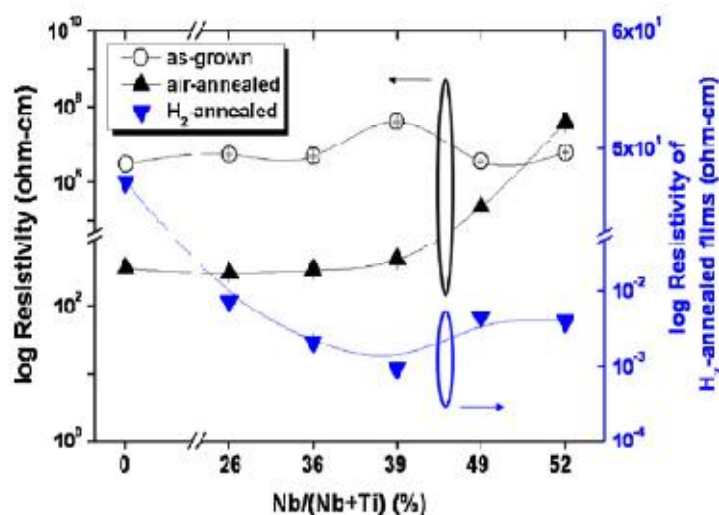


Figure I-25 : L'effet de l'atmosphère du recuit et le taux de dopage sur la résistivité des films minces de TiO_2 [45].

Pour étudier l'effet de la température du recuit sur la résistivité, la mobilité et la concentration des électrons libres K.-H. Hung et al ont fait varier la température du recuit sous atmosphère de H_2 des films de TiO_2 . On voit bien sur la figure (I-26-a) que l'augmentation de la température de recuit fait augmenter la résistivité, cela peut être expliqué par le comportement métallique des films comme on la cité précédemment. La figure (I-26-b) présente la concentration en électrons libres qui est de l'ordre $6.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. L'effet de la température sur la mobilité est présenté sur la figure (I-26-c), la mobilité diminue de $1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour 20 K à $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300.

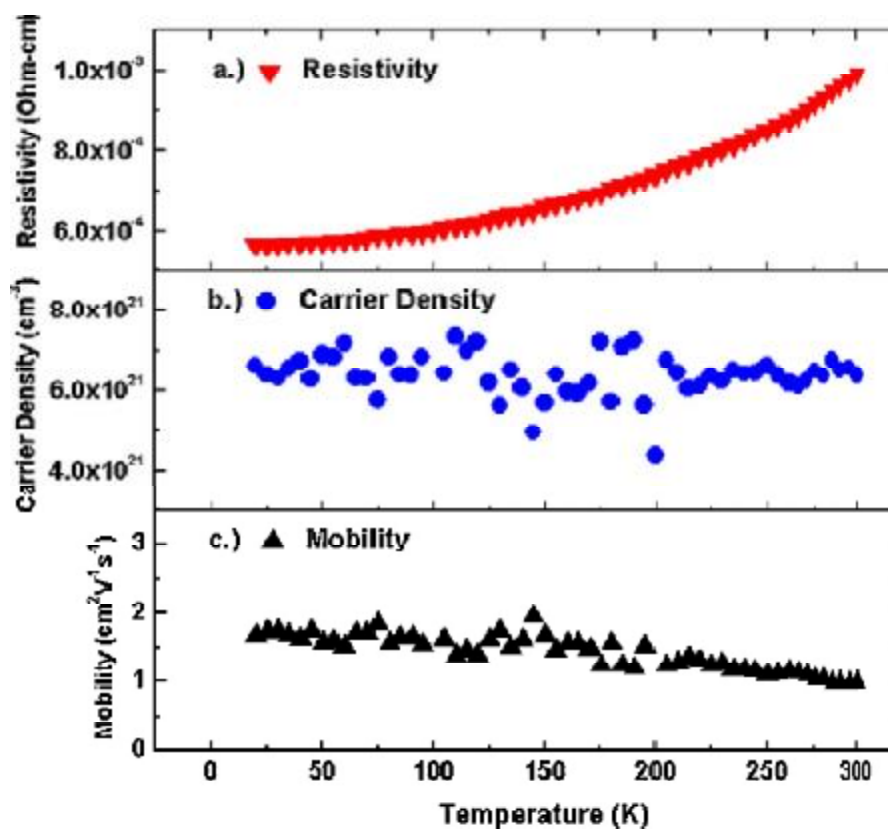


Figure I-26 : L'effet de la température du recuit sur la résistivité, la mobilité et la concentration des électrons libres des films de TiO_2 [45].

I.8. Application des couches minces de TiO_2 dans la conversion photovoltaïque

I.8.1. Couches antireflet

La réduction des pertes optiques de la face avant d'une cellule solaire est un des facteurs déterminants pour les performances des cellules photovoltaïques. La majorité des cellules solaires réalisées à l'échelle industrielle sont à base de la filière silicium. Ce dernier est un matériau faiblement absorbant, d'aspect métallique très réfléchissant, l'indice de réfraction du silicium étant environ $n_{\text{Si}} = 3.939$ à 600 nm [55], le coefficient de réflexion d'une interface air-Silicium est de l'ordre de 35% [56], ce qui représente des pertes directes de photons par réflexion sur la face avant. Afin de réduire ces pertes, la surface de la cellule doit être recouverte d'une couche antireflet figure (I-27). Dans ce cas la réflexion minimale est donnée par la formule suivante [55]:

$$R = \left(\frac{n_{\text{AR}}^2 - n_0 n_{\text{Si}}}{n_{\text{AR}}^2 + n_0 n_{\text{Si}}} \right)^2 \quad (\text{I.10})$$

où n_{AR} est l'indice de réfraction de la couche antireflet et n_0 est l'indice de réfraction de l'air ($n_0 = 1.0$). Afin d'avoir une réflexion nulle pour une seule longueur d'onde, la valeur de n_{AR} doit être égale à :

$$n_{\text{AR}} = \sqrt{n_0 n_{\text{Si}}} \quad (\text{I.11})$$

Ainsi l'épaisseur de la couche antireflet (d_{AR}) doit correspondre à une épaisseur optique dite quart d'onde donnée par la relation suivante :

$$d_{\text{AR}} = \frac{\lambda_0}{4n_{\text{AR}}} \quad (\text{I.12})$$

où λ_0 :est la longueur d'onde pour la réflectivité minimale ou zéro.

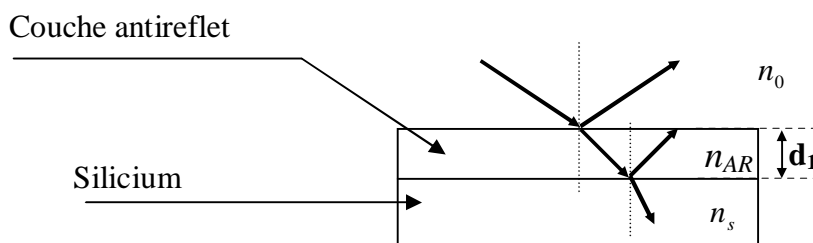


Figure I-27 : Principe d'une couche antireflet.

L'efficacité d'une couche antireflet est limitée par les matériaux disponibles avec des indices de réfraction appropriés. Aussi, le zéro ou le minimum de la réflectivité sont obtenus pour une seule longueur d'onde. Par conséquent, la réflectivité augmente lorsqu'on s'écarte de celle-ci. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant plusieurs couches antireflet accordées chacune sur une longueur d'onde donnée [55].

La figure (I-28) [55] présente la réflexion de quatre différentes couches antireflet. Les lignes correspondent aux calculs théoriques de la réflexion pour des cellules solaires en silicium encapsulées par le verre $n_{AR}=2,447$ et non encapsulées $n_{AR}=1,985$ et les points correspondent aux films de TiO_2 . Cette figure montre une parfaite similitude entre les calculs théoriques et les résultats pratiques obtenus en utilisant une couche mince de TiO_2 .

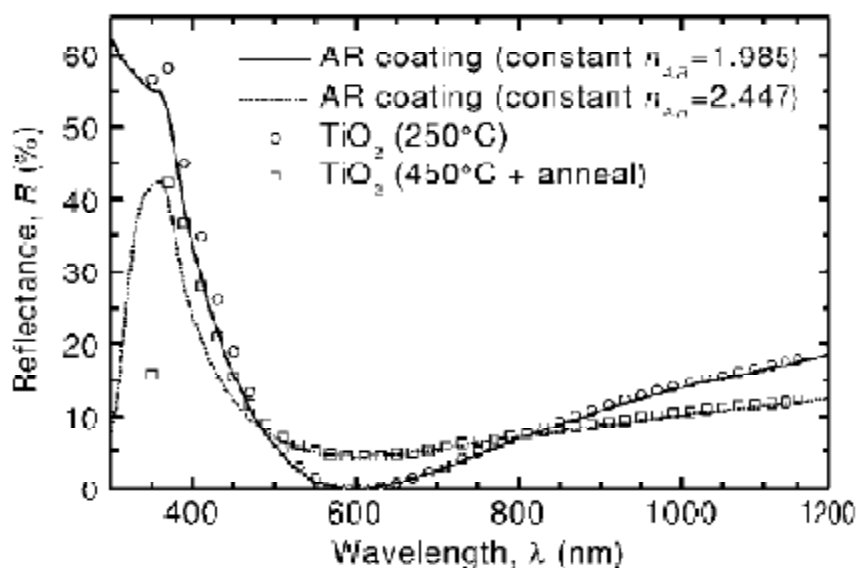


Figure I-28 : Comparaison de la réflexion de quatre couches antireflet [55].

I.8.2. Electrodes transparentes

Les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium, figure (I-30). Pour pouvoir être utilisées dans ce type d'application, les couches d'oxyde métallique doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductivité électrique la plus forte possible.

Une couche de TCO sert d'électrode transparente pour collecter les porteurs de charges électriques tout en laissant passer la lumière solaire. Ces TCO doivent nécessairement avoir une haute transmission optique plus de 80 % et une faible résistivité de l'ordre de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Ces deux propriétés sont liées à la concentration des charges libres (n) qui doit être de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} ou supérieure et un gap optique entre 3 à 4 eV.

Les propriétés des films de TiO_2 , étudiées dans ce chapitre, notamment l'anatase, indiquent que ce dernier est l'un des TCO qui peut être utilisé en tant qu'électrode pour les cellules solaires

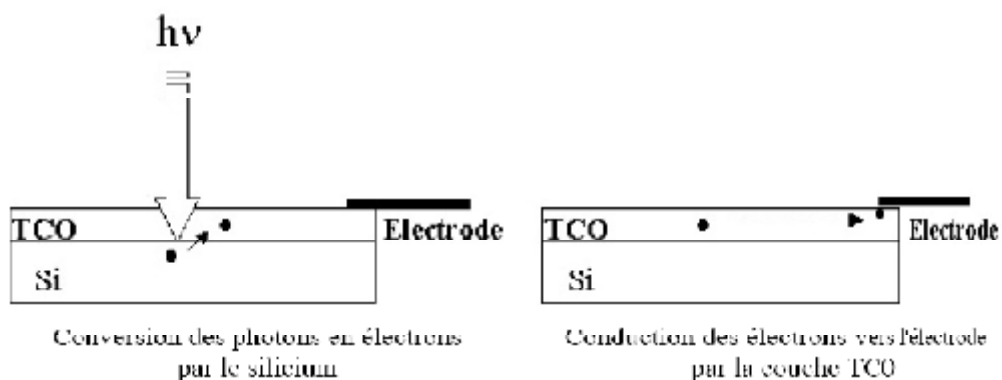


Figure I-29 : Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

I.8.3. Hétérojonction TiO_2 -Si

Parmi les technologies photovoltaïques à base de silicium, les cellules solaires à hétérojonction TCO-Si ont montré une attention croissante en ce qui concerne leur fort potentiel d'amélioration du rendement et de la réduction des coûts, par rapport aux cellules solaires à homojonctions. Les cellules solaires à hétérojonction profitent de plus basses températures de fabrication, des procédés rentables (des couches minces sont déposées en grand échelle), un meilleur coefficient de température et une consommation plus faible du silicium (des wafers plus minces peuvent être utilisés en raison de l'excellente qualité de passivation de surface). Le TiO_2 , comme on l'a vu au cours de ce chapitre, est l'un des meilleurs TCO qu'on peut utiliser dans le domaine photovoltaïque en hétérojonction avec le silicium. Ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Conclusion

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines, notamment dans la conversion photovoltaïque, grâce à leur bonne conductivité électrique et leur excellente transparence dans le visible.

Le TiO_2 occupe parmi ces TCO une place importante vu les avantages qu'il présente (indice de réfraction élevé (2-2.5), une large bande interdite (3.02-3.2 eV), transmission élevée >80% ...etc.). Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde de titane sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires.

Chapitre II

Les cellules solaires à hétérojonction

Introduction

La conversion de l'énergie solaire est le résultat de l'absorption de photons donnant lieu à la création de paires électrons-trous. Un champ électrique permanent, au sein de la structure, permet la séparation rapide de ces porteurs de charges pour éviter les phénomènes de recombinaison.

Dans les cellules solaires conventionnelles, ce champ électrique nécessaire pour la séparation des porteurs de charges, est créé par une jonction PN réalisée généralement par diffusion du phosphore sur un même substrat de silicium monocristallin. Or, la mise en œuvre de telles cellules relève d'un coût élevé. De plus, la réflectivité élevée du silicium dans le visible (35% [56]), nécessite d'autres alternatives. Parmi celles-ci, on retrouve les hétérojonctions TCO-Si. A ce jour, plusieurs hétérojonctions TCO-Si ont été étudiées, telles que ITO-Si [57], SnO_2 -Si [58], ZnO-Si [59]. A cet effet nous nous sommes proposés de traiter la cellule solaire à hétérojonction de type TiO_2 -Si.

Dans ce chapitre, nous allons introduire en premier lieu les notions importantes relatives aux hétérojonctions de type métal-semiconducteur. Nous allons ensuite étudier l'hétérostructure TiO_2 -Si et sa mise en œuvre dans le domaine photovoltaïque. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux procédés technologiques de fabrication des cellules solaires à base de silicium.

II.1. Contact métal-semiconducteur

Le contact métal-semiconducteur constitue l'un des dispositifs de base de l'électronique moderne. On l'emploie aussi bien pour ses propriétés de redressement (diodes Schottky) que pour réaliser des contacts ohmiques de bonne qualité.

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont en contact, il s'établit un échange de charges pour que le système trouve un équilibre thermodynamique. La structure des bandes d'énergie à l'interface du contact métal-semiconducteur est conditionnée d'une part du type du semiconducteur et d'autre part de la différence éventuelle entre le travail de sortie du métal ϕ_m et celui du semiconducteur ϕ_s , on aura alors les cas suivants:

✓ Lorsque : $\phi_m > \phi_s$: Le contact métal semiconducteur (n) est redresseur

Le contact métal semiconducteur (p) est ohmique

✓ Lorsque : $\phi_m < \phi_s$: Le contact métal semiconducteur (n) est ohmique

Le contact métal semiconducteur (p) est redresseur

II.1.1. Contact ohmique

Ce contact est établi lors de la parution d'une zone d'accumulation des porteurs majoritaires côté semiconducteur. La caractéristique courant-tension doit obéir à la loi d'ohm $V=RI$. Les diagrammes des bandes d'énergie d'un tel contact sont représentés sur les figures (II-1) et (II-2) [60]. On voit bien que l'amplitude de la courbure des bandes et leur prolongement dans le semiconducteur sont très petits. Comme résultat, il n'y a presque pas de barrière entre le métal et le semiconducteur. Ainsi les électrons peuvent circuler librement à travers le contact.

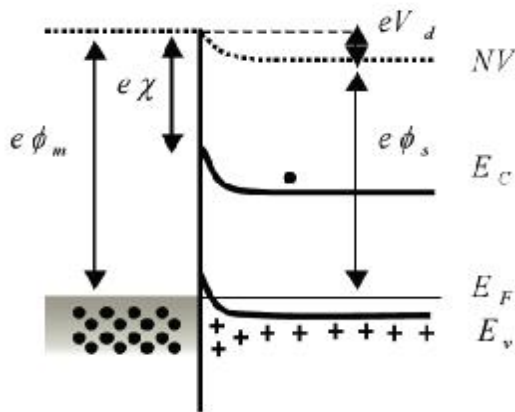


Figure II-1 : Contact ohmique métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique.

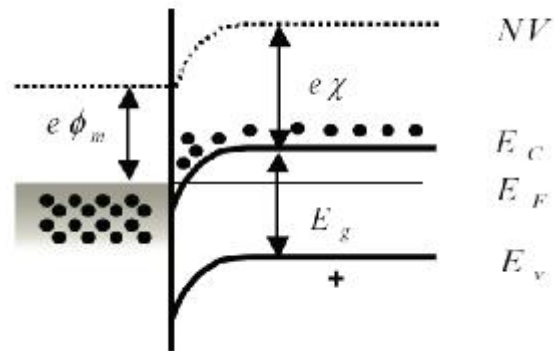


Figure II-2 : Contact ohmique métal-semiconducteur (n) avec $e\phi_m < e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique.

II.1.2. Contact redresseur (Schottky)

Ce type de contact est obtenu lorsqu'une zone désertée en porteurs majoritaires apparaît du côté semiconducteur.

A la mise en contact du métal M avec un semiconducteur, l'équilibrage des niveaux de Fermi s'effectue par passage d'électrons du métal vers le semiconducteur ou vis versa, selon leurs travaux de sortie ainsi que le dopage du semiconducteur. Cette diffusion d'électrons s'arrête lorsque le champ interne généré par la charge d'espace équilibre le courant de diffusion. La barrière de potentiel formée à l'interface est appelée barrière de Schottky Φ_B , dont la hauteur est donnée par la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur selon la relation suivante :

$$\Phi_B = (\Phi_M - \chi_S) \tag{II.1}$$

Φ_M : Travail de sortie du métal.

χ_S : Affinité électronique du semiconducteur.

La tension de diffusion V_d (pour un semiconducteur de type N) s'écrit [60] :

$$V_d = \Phi_M - \phi_s = \Phi_M - \chi - \frac{E_c - E_{F,n}}{q} \tag{II.2}$$

E_c : Niveau d'énergie de la bande de conduction;

$E_{F,n}$: Niveau d'énergie de fermi du semiconducteur.

Les digrammes énergétiques de ce type de contact sont illustrés sur les figures (II-3, II-4) [60].

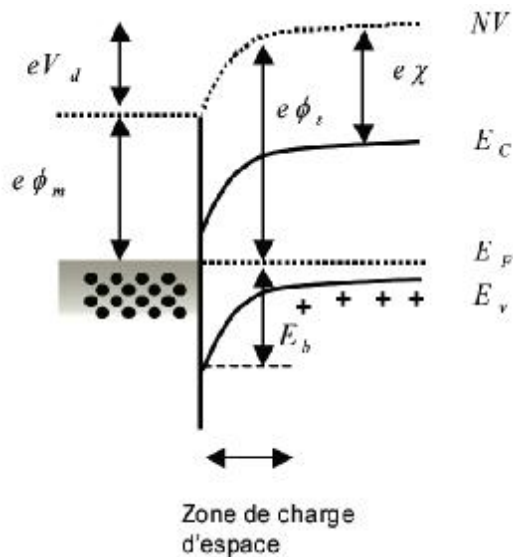


Figure II-3 : Contact Schottky métal-semiconducteur (n) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique.

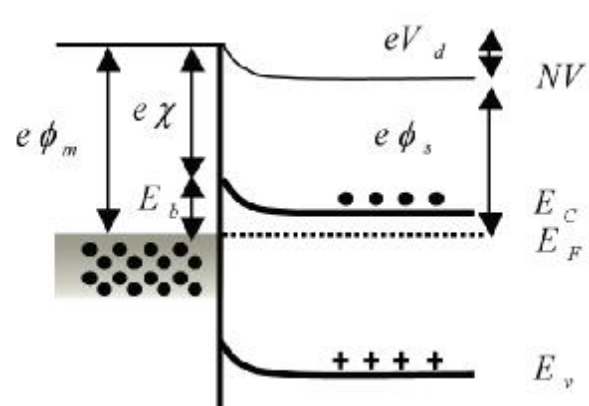


Figure II-4 : Contact Schottky métal-semiconducteur (p) avec $e\phi_m > e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique.

II.2. Mécanisme de transport de courant dans le contact métal-semiconducteur de type redresseur

Le transport du courant dans les contacts métal-semiconducteur de type redresseur est dû principalement aux porteurs majoritaires. Les électrons franchissent la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur par effet thermoïonique qui se produit à faible dopage ($N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le silicium). Cette émission thermoïonique correspond au passage des électrons du semiconducteur vers le métal $J_{SC \rightarrow M}$ et vis versa $J_{M \rightarrow SC}$, au dessus de la barrière de potentiel, figure (II-5) [61].

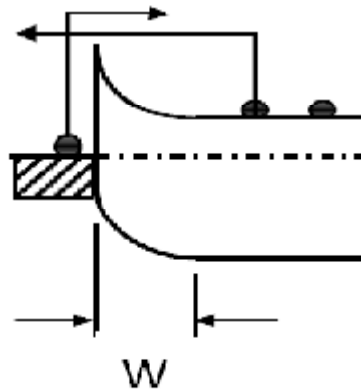


Figure II-5 : Effet thermoïonique.

L'expression du courant thermoïonique circulant de semiconducteur vers le métal en fonction de la barrière de potentiel existant à l'interface s'écrit [62] :

$$J_{SC \rightarrow M} = J_{TE} \left(\exp \frac{qV}{KT} \right) \quad (\text{II.3})$$

$$J_{TE} = A^* T^2 \exp \left(- \frac{\phi_B}{KT} \right) \quad (\text{II.4})$$

où J_{TE} est le courant de saturation

$$A^* = \frac{4\pi q K^2 m^*}{h^3} \quad (\text{II.5})$$

A^* : Constante de Richardson ;

ϕ_B : Hauteur de la barrière ;

Dans l'autre sens, le déplacement des électrons du métal vers le semiconducteur est égal au courant de saturation du semiconducteur:

$$J_{M \rightarrow SC} = -J_{TE} \quad (\text{II.6})$$

La densité du courant totale est donnée par la somme de l'équation (II.3) et (II.6)

$$J = J_{TE} \left(\exp \left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right) \quad (\text{II.7})$$

II.3. Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque du type métal-semiconducteur

Le concept des cellules solaires à hétérojonction repose sur le contact redresseur qui s'établit entre le métal et le semiconducteur. Le métal est généralement représenté par un oxyde transparent conducteur (TCO).

Sous l'action d'un rayonnement solaire, trois effets peuvent avoir lieu dans une telle structure, figure (II-6) (dans le cas de l'interface d'un semiconducteur (SC) de type p avec un métal M) [63]:

▼ (1): absorption de la lumière par le métal, avec génération d'un trou d'énergie suffisante (pour un seuil de lumière tel que $h\nu > \Delta W$) pour surmonter la barrière ΔW qu'il voit à l'interface M-SC. Avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans le semiconducteur. Ces trous contribueront à la création d'une photo-tension au niveau de la barrière ;

▼ (2) : avec un rayonnement incident tel que $h\nu > EG$, une paire électron-trou est créée dans la zone (d) déplétée en trous. Le champ électrique intense qui règne dans cette zone (Eint généré lors de l'équilibrage des niveaux de Fermi de M et SC, et dirigé de la gauche vers la droite) sépare efficacement les porteurs photo-générés, il en résulte une phototension entre l'électrode métallique et le volume du SC ;

▼ (3) : lorsque la longueur d'onde incidente est grande (faible énergie), le coefficient d'absorption optique est petit (faible création de paires électrons-trous lorsque $h\nu$ n'est pas bien supérieur à EG), si bien que les rayonnements de grande longueur d'onde peuvent être absorbés jusqu'à des profondeurs assez grandes : ces rayonnements peuvent ainsi générer dans le volume du SC des paires électrons-trous, et les porteurs minoritaires (créés à une distance de la zone déplétée voisine de L_m : longueur de diffusion des minoritaires) peuvent diffuser vers la jonction (où ils sont pris en charge par le champ Eint) et contribuer à la photo-tension aux bornes de la barrière.

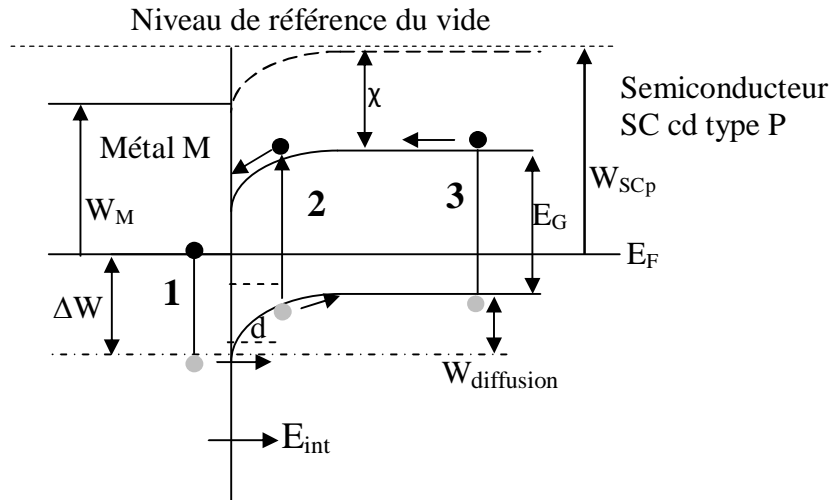


Figure II-6 : Représentation des mécanismes conduisant à une phototension dans une jonction Schottky (Métal-SC de type p) avec $W_{SCp} > W_M$ [63].

II.4. Caractéristiques électriques de la cellule solaire de type Schottky

Pour une cellule solaire, la caractéristique $I(V)$ est d'une grande importance, parce qu'elle caractérise la cellule solaire comme générateur de puissance.

Une cellule solaire non éclairée et polarisée par une tension V est le siège d'un courant I donné par l'expression (II.8) [62]. La caractéristique $I(V)$ dans l'obscurité passe donc par l'origine, figure (II-7b) (en noir) :

$$I = I_0 \times \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{II.8})$$

I_0 : le courant de saturation

Cette même cellule polarisée sous V et soumise à un rayonnement est alors le siège du courant supplémentaire inverse I_{ph} (courant photogénéré), si bien que la caractéristique $I(V)$ de la cellule s'écrit :

$$I(v) = I_0 \times \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (\text{II.9})$$

La caractéristique ne passe plus alors par l'origine, comme on peut le voir sur le graphique de la figure (II-7b) (en rouge).

Compte tenu de l'expression (II-9), la cellule solaire polarisée sous V et soumise à un rayonnement peut être vue comme un générateur de courant I_{ph} (proportionnel au flux incident), en parallèle avec une diode qui débite un courant, figure (II-7a), si la cellule est connectée à une résistance de charge RC , la tension V résulte alors de la chute ohmique du

courant à travers la résistance RC (en circuit ouvert, la résistance de charge devient infinie, et la tension V tend vers la tension VCO).

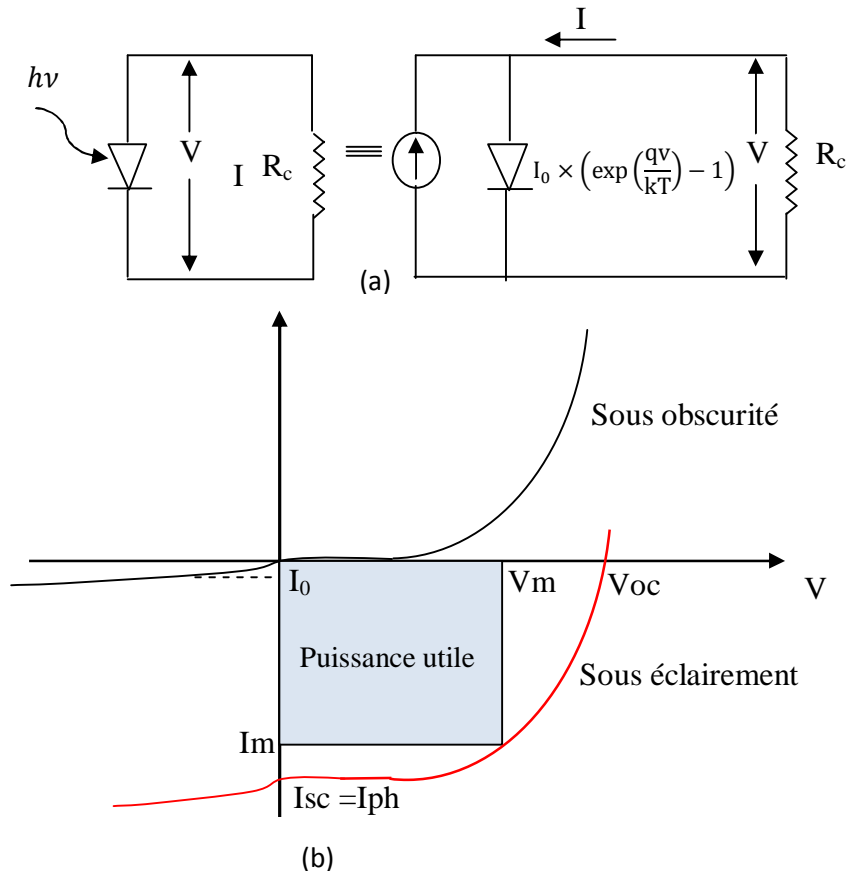


Figure II-7 : (a) Schéma équivalent de la cellule solaire, (b) Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à l'obscurité et sous éclairage AM1.5.

A partir de la caractéristique $I(V)$ de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule à savoir : le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le rendement et le facteur de forme.

II.4.1. Le courant de court-circuit

Le courant de court-circuit I_{sc} , c'est le courant maximum que l'on peut extraire de la structure et il correspond idéalement au courant photogénéré. Il est donné par l'équation suivante :

$$J_{sc} = q \int \phi(\lambda) (1 - R(\lambda)) R_s(\lambda) d\lambda \quad (\text{II.10})$$

où

$\phi(\lambda)$: Flux des photons incidents.

$R(\lambda)$: Coefficient de réflexion.

R_s : Réponse spectrale.

La réponse spectrale est le rapport entre la densité du courant collecté et la densité des photons incidents pour chaque longueur d'onde du rayonnement lumineux :

$$R_s = \frac{J_{ph}(\lambda)}{qN(\lambda)(1-R(\lambda))} \quad (\text{II.11})$$

J_{ph} : Densité du courant pour la longueur d'onde λ .

II.4.2. La tension du circuit ouvert Voc

Un autre paramètre important qui caractérise la cellule est la tension du circuit ouvert, c'est la tension pour laquelle le courant photogénéré et le courant d'obscurité se compensent exactement ($J = 0$). Elle est donnée par l'expression suivante :

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (\text{II.12})$$

Si on remplace le courant de saturation j_0 par J_{TE} dans l'équation (II-12), on obtient V_{oc} en fonction de ϕ_B, J_{sc} et T selon la relation suivante:

$$V_{oc} = n \left(\phi_B + \frac{KT}{q} \ln \frac{J_{sc}}{A^*T^2} \right) \quad (\text{II.13})$$

II.4.1.3. Les rendements

II.4.1.3.1. Rendement énergétique et facteur de forme

La valeur maximale du rendement énergétique est définie par :

$$\eta = \frac{\text{Puissance électrique maximale débitée par unité de surface}}{\text{Puissance du rayonnement incident par unité de surface}}$$

$$\eta = \frac{P_m}{E_e} = \frac{V_m J_m}{E_e} = \frac{V_m I_m}{\Phi_e} \quad (\text{II.14})$$

Dans cette relation, Φ_e est le flux énergétique incident (exprimé en Watt) et E_e est l'éclairement défini par :

$$E_e = \Phi_e / S \quad (\text{en W/cm}^2) \quad (\text{II.15})$$

Le facteur de forme FF (fill factor) est défini comme étant le rapport de la puissance maximum avec le produit $V_{oc} \times I_{sc}$ il s'écrit donc :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{II.16})$$

On en déduit que le rendement énergétique peut aussi s'écrire :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{\Phi_e} = FF \cdot \frac{V_{oc} I_{sc}}{\Phi_e} \quad (\text{II.17})$$

II.4.1.3.2. Les rendements quantiques

Le rendement quantique externe, noté EQE, est défini par :

$$\text{EQE} = \frac{\text{Nombre d'électrons générés par la structure}}{\text{Nombre de photons incidents sur la structure}} \quad (\text{II.18})$$

Le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère un électron. Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE.

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

II.5. Les cellules solaires de type métal isolant semiconducteur (MIS)

Dans la réalisation de cellule solaire de type TCO-Si, il est impossible de négliger la formation d'un film isolant très mince ($\approx 20\text{\AA}$) à l'interface du métal et le substrat semi-conducteur. Dans ce cas on aura alors une cellule de type TCO-SiO₂-Si. Le diagramme des bandes d'énergie est illustré par la figure (II-8) [62].

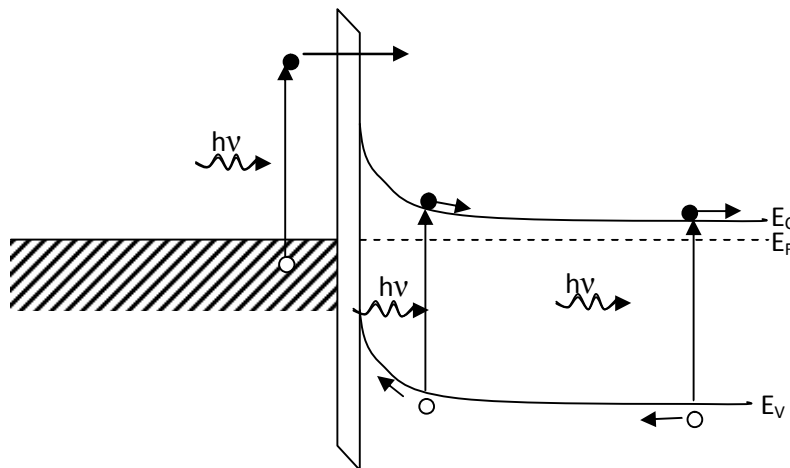


Figure II-8 : Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule solaire de type MIS.

Dans ce type de cellule, la densité de courant de saturation est similaire à celle des cellules de type métal-semiconducteur, avec un terme supplémentaire à effet tunnel, elle est donnée par la relation suivante [62]:

$$J_S = A^*T^2 \exp\left[\frac{-q\phi_B}{KT}\right] \exp(-a\delta) \quad (\text{II-19})$$

où :

δ : est l'épaisseur de la couche isolante.

La tension du circuit ouvert est plus importante que celle d'une cellule de type métal-semiconducteur, cette amélioration est due à la réduction de courant inverse de saturation.

A partir des équations (II-19) et (II-13) la tension du circuit ouvert est donnée par la formule suivante :

$$V_{OC} = \phi_B + \frac{KTa\delta}{q} + \frac{KT}{q} \ln\left[\frac{J_{ph}}{A^*T^2}\right] \quad (\text{II-21})$$

II.6. Cellule solaire à hétérojonction de type TiO₂-Si

Les hétérostructures formées à base de TiO₂ en contact avec les semiconducteurs tel que le silicium, constituent une des alternatives possibles pour la conversion photovoltaïque à prix bas. Dans ce type de cellule, la couche du TiO₂ sert d'une part comme couche antireflet, par optimisation de son épaisseur optique (nd), et d'autre part pour la formation de la zone de déplétion à l'interface entre celle-ci et le substrat de silicium.

Le type de contact entre le TiO₂ et le silicium peut être ohmique ou redresseur, et cela dépend de leurs travaux de sortie ainsi que les valeurs des concentrations en porteurs libres et les concentrations des atomes dopants du silicium, figures (II-9, II-10). Pour déterminer les valeurs de ces concentrations nous allons calculer les valeurs de δP et δN qui sont respectivement les différences d'énergie entre le travail de sortie et l'affinité électronique du silicium de type p et du silicium de type n.

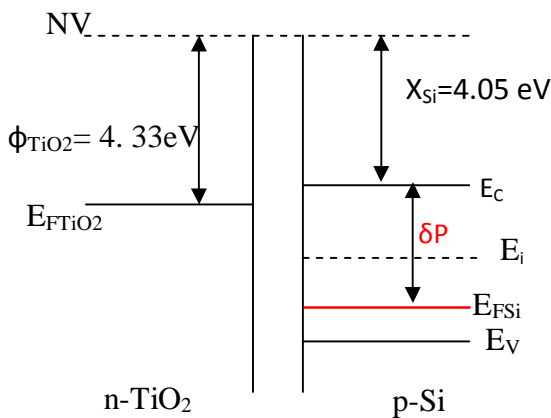


Figure II-9 : Contact TiO₂(n)-Si(p).

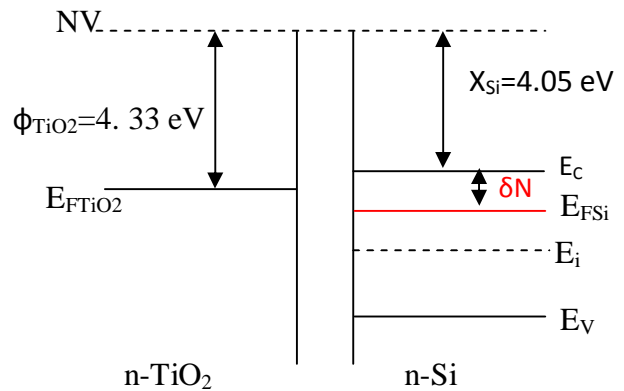


Figure II-10 : Contact TiO₂(n)-Si(n).

II.6.1. Cas de silicium de type N

a) Le contact de type redresseur

Pour obtenir ce type de contact il faut que $\chi_{Si} + \delta N$ soit inférieur au travail de sortie du TiO₂, dans notre cas on aura alors : $\delta N < 0.28 \text{ eV}$

Pour le silicium de type n : $0 < \delta N < 0.56 \text{ eV}$

Donc pour avoir le contact redresseur les valeurs de δN doivent être comprises entre 0 et 0.28eV.

Pour avoir ces valeurs de δN , on doit calculer les valeurs maximales et minimales de la concentration des atomes donneurs dans le silicium ainsi que la résistivité correspondante.

Les calculs sont résumés dans le tableau suivant :

	$E_F - E_C = 0 \text{ eV}$	$E_F - E_C = -0,28 \text{ eV}$
$N_D = N_C e^{\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right)}$	$N_{D\max} = N_C = 2,70 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$	$N_{D\min} = 3,7 \cdot 10^{14} / \text{cm}^3$
$\rho = \frac{1}{e \cdot N_D \cdot \mu_n}$	$P_{\min} = 1,71 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$P_{\max} = 12,51 \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau II.1. Valeurs des concentrations des atomes donneurs et les résistivités du silicium dans l'hétérojonction TiO₂(n)-Si(n).

b) Le contact de type ohmique

Pour obtenir un contact ohmique entre le silicium de type n et le TiO_2 il faut que $\chi_{\text{Si}} + \delta N$ soit supérieur à ϕ_{TiO_2} c.à.d. $\delta N > 0,28 \text{ eV}$. Donc les valeurs de δN sont comprises entre 0,28 eV et 0,56 eV.

II.6.2. Cas de silicium de type P**a) Le contact redresseur**

Dans le cas de silicium de type p, pour avoir un contact redresseur il faut que $\chi_{\text{Si}} + \delta P > \phi_{\text{TiO}_2}$ donc les valeurs de δP doivent être comprises entre 0,28 eV et 1,12 eV

Les valeurs des concentrations des atomes accepteurs et les résistivités correspondantes sont résumées dans le tableau suivant :

	$E_V - E_F = 0 \text{ eV}$	$E_V - E_F = -0,84 \text{ eV}$
$N_A = N_V e^{\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right)}$	$N_{A\text{max}} = N_V = 1,10 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$	$N_{A\text{min}} = 2,8 \cdot 10^4 / \text{cm}^3$
$\rho = \frac{1}{p \cdot N_A \cdot \mu_P}$	$P_{\text{min}} = 1,10 \Omega \cdot \text{cm}$	$P_{\text{max}} = 4,6 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau II.2. Valeurs de des concentrations des atomes accepteurs et les résistivités du silicium dans l'hétérojonction $\text{TiO}_2(\text{n})\text{-Si}(\text{p})$.

$\mu_n = 1350 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_p = 480 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont respectivement les mobilités des électrons et des trous dans le silicium.

b) Contact ohmique

Pour avoir le contact ohmique il faut que $\delta P < 0,28 \text{ eV}$ alors les valeurs de δP doivent être comprises entre 0,56 eV et 1,12 eV. Nous remarquons qu'il est impossible d'avoir un contact ohmique entre le TiO_2 et le silicium de type P.

II.7. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de type $\text{TiO}_2\text{-Si}$

Quand l'hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-Si}$ est illuminée, figure (II-11), les phénomènes suivants peuvent avoir lieu :

- ∅ Du fait de la transparence de la couche de TiO_2 la lumière visible et une partie de l'infrarouge sera absorbée par le silicium, créant ainsi des paires électrons-trous.
- ∅ Sous l'action du champ interne à l'interface les électrons dans la couche de Si seront diffusés vers la couche de TiO_2 et les trous dans cette dernière vont diffuser vers le silicium. Par conséquent on aura une jonction PN par accumulation de trous côté silicium, et accumulation d'électrons côté TiO_2 .

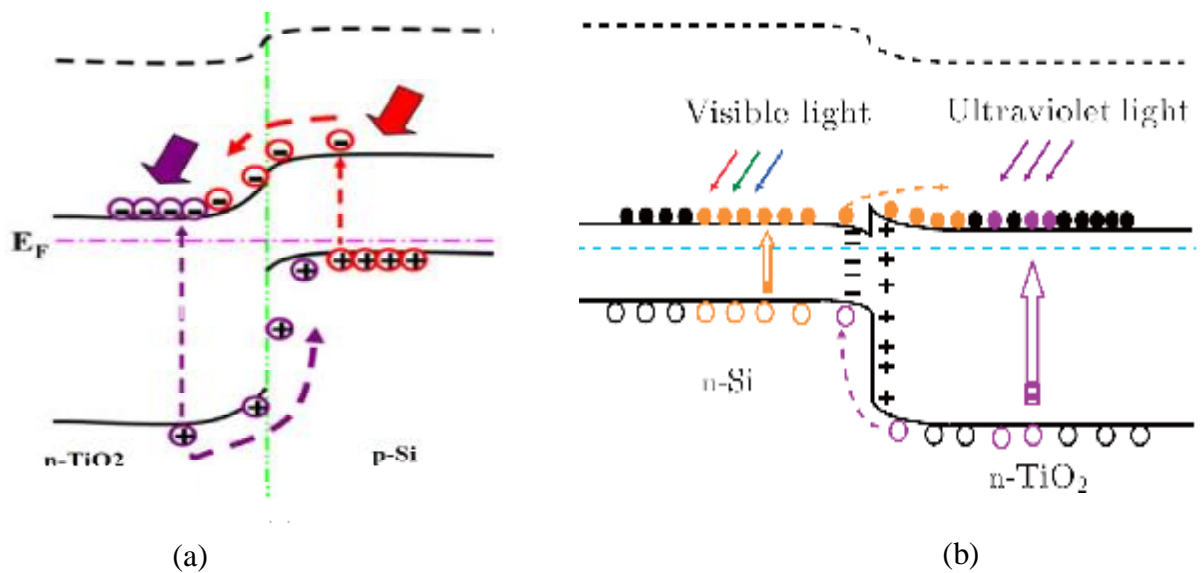


Figure II-11 : Diagramme de bandes d'énergie: (a) $\text{TiO}_2(\text{n})\text{-Si}(\text{p})$,
(b) $\text{TiO}_2(\text{n})\text{-Si}(\text{n})$ [64] sous illumination.

II.8. Procédés de fabrication d'une cellule solaire au silicium

Les procédés de fabrication permettent de faire évoluer la matière depuis son état naturel vers une structure de grande complexité et la mieux ordonnée possible. Cependant chaque fabricant développe sa propre chaîne de production, qui dépend de ses choix technologiques et économiques. L'enchaînement des étapes ci-dessous représente un procédé industriel de fabrication des cellules solaires à base de silicium :

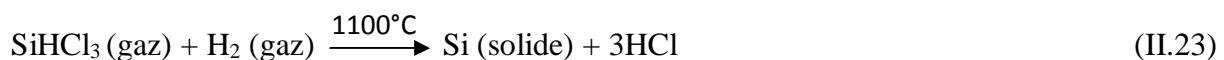
1. Préparation du substrat ;
2. Texturisation de la face avant ;
3. Formation de l'émetteur ;
4. Dépôt de la couche antireflet ;
5. Réalisation du champ de face arrière BSF ;
6. Métallisation.

II.8.1. Préparation du substrat

II.8.1.1. Extraction et purification du silicium

Le silicium est après l'oxygène, l'élément le plus répandu à la surface du globe, il représente près de 28 % de la croûte terrestre. Cependant il n'existe pas à l'état natif, mais sous forme d'oxydes. La transformation de ces oxydes en silicium de grade métallurgique (MG-Si) est réalisée dans un four à arc, outil typique de l'industrie métallurgique. La pureté du MG-Si obtenue est de l'ordre de 98 à 99%.

La deuxième transformation est une purification du silicium métallurgique en silicium de grade solaire (SoG-Si), d'une pureté de 99,9999%. Il existe différents procédés de production de silicium de qualité solaire, l'une des méthodes les plus connues est basée sur la décomposition thermique de trichlorosilane SiHCl_3 , figure (II-12), préparé par l'hydrochlorination du silicium métallurgique selon les réactions suivantes :



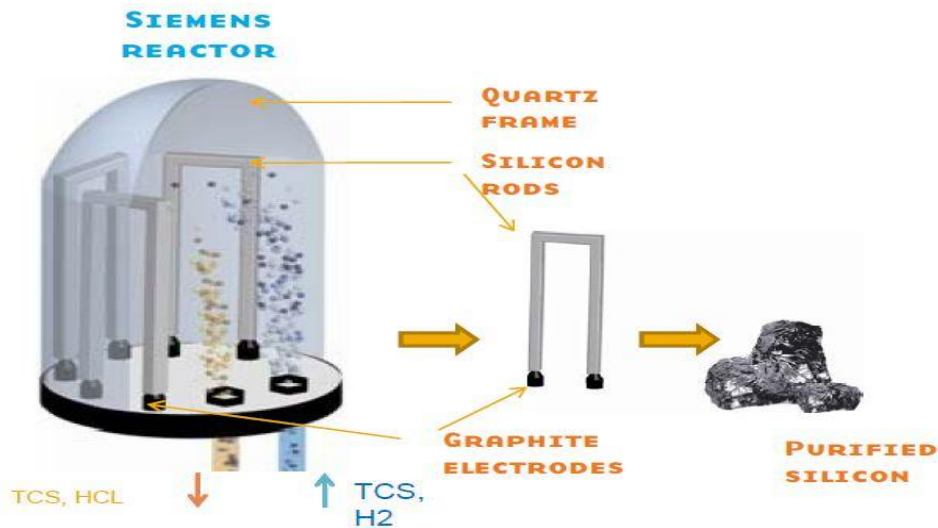


Figure II-12 : Purification du silicium (procédé SIEMENS) [65].

Le silicium solaire ou polycristallin va être encore une fois fondu et resolidifié en lingots ou rubans dans lesquels seront découpées les plaques de silicium. La production des lingots est une étape importante, car la qualité cristalline du silicium en dépend. On distingue les procédés de solidification selon qu'ils conduisent à des lingots monocristallins ou multicristallins.

II.8.1.2. Silicium monocristallin

Ce matériau est constitué d'un seul cristal, sa couleur est unie, grise. Il est obtenu par croissance ou étirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche » selon le procédé Czochralski (CZ), figure (II-13).

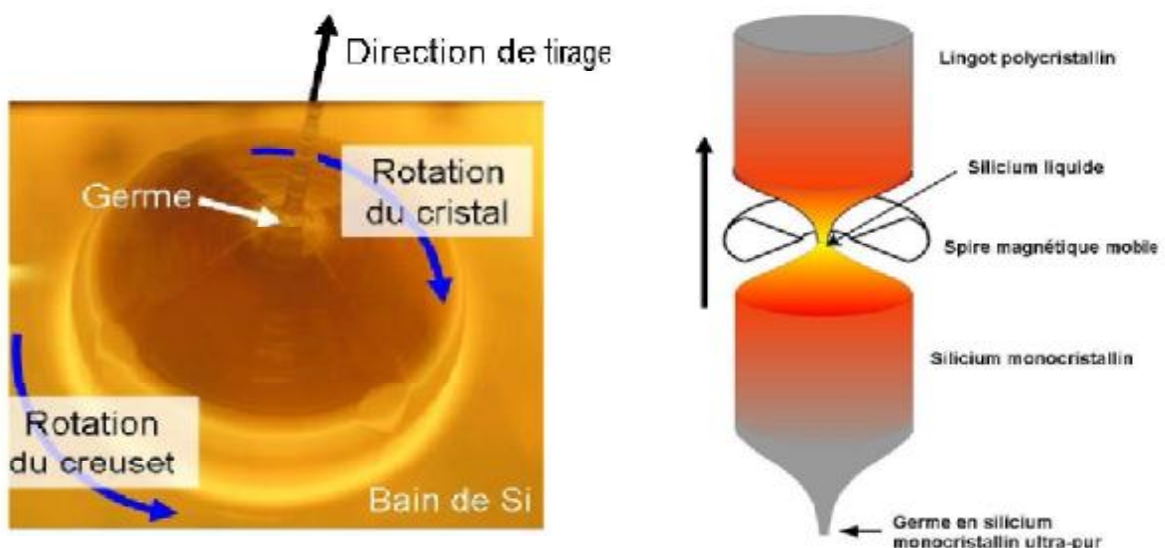


Figure II-13 : Illustrations des procédés de tirage Cz [66].

L'opération de cristallisation dure environ 30 h, le monocristal obtenu se présente sous la forme d'un cylindre (lingot) de 30 à 100 kg, jusqu'à 2 m de hauteur et pouvant atteindre 30 cm de diamètre, on le sectionne à ses deux extrémités : la tête, qui est particulièrement pure, servira de germe pour une opération ultérieure et le bas qui risque de ne pas être assez pur est rejeté.

II.8.1.3. Elaboration du silicium multi-cristallin

Il est constitué de la juxtaposition de plusieurs grains, différents par leur taille et surtout par leur orientation cristallographique, figure (II-14). Il est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures.

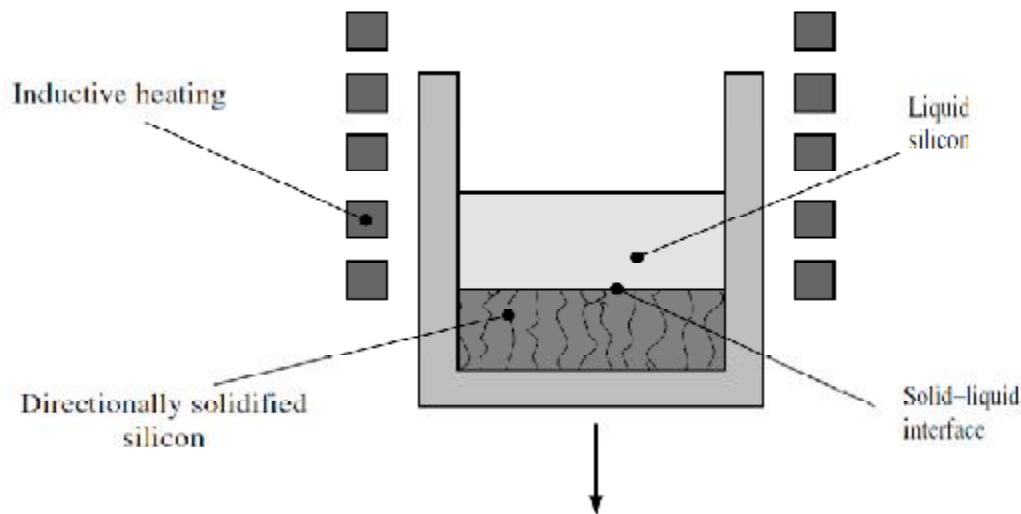


Figure II-14 : Solidification du silicium multi-cristallin [67].

Après être conditionné sous forme de lingot, le silicium est découpé en tranches très fines par une scie à fil, à une épaisseur d'environ 250 μm , figure (II-15). Les plaques sont décapées dans un bain chimique acide à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH_3COOH et d'acide nitrique HNO_3 , afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage.

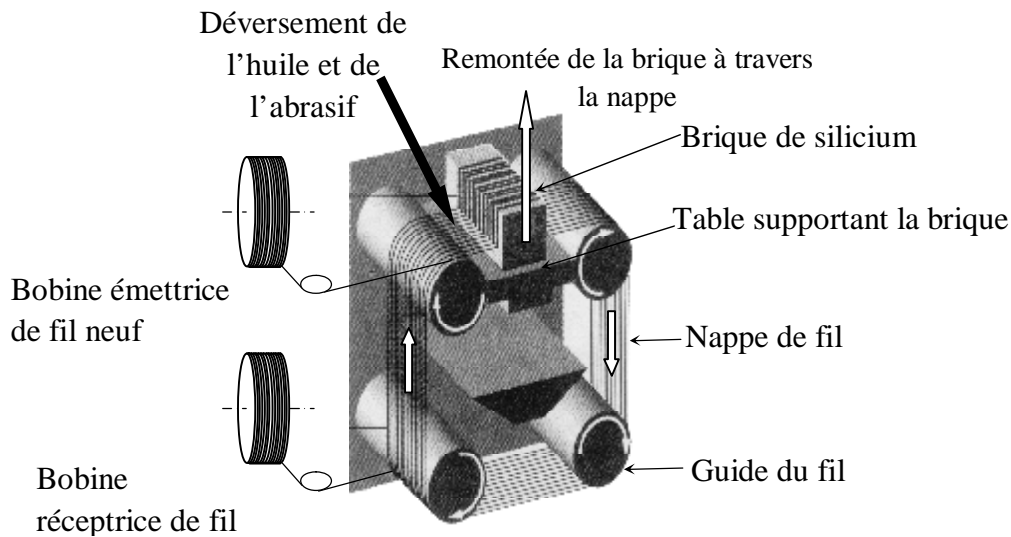


Figure II-15 : Schéma de principe de la découpe grâce à une scie à fil.

II.8.1.4. Le dopage du silicium

Le silicium est dopé par le phosphore p, l'antimoine (Sb) comme atomes donneurs et par le bore B, l'aluminium Al et le gallium Ga comme atomes accepteurs. Il est dopé soit par diffusion soit par implantation ionique.

Ø Le dopage par diffusion

Le principe de cette méthode repose sur le phénomène de diffusion des atomes entre deux corps dans lesquels existe un gradient de concentration.

Cela se fait principalement par la substitution des atomes dopants dans le réseau du silicium.

En effet, une agitation thermique peut créer des lacunes dans le réseau du silicium. Les impuretés diffusées peuvent alors occuper les positions correspondantes au réseau cristallin.

Ø Le dopage par implantation ionique

Cette opération consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. Les énergies des atomes ionisés peuvent être dans la gamme 30 à 500 keV.

En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération la profondeur moyenne de pénétration peut aller de 100Å à 1µm.

L'implantation ionique permet un contrôle précis de la quantité du totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant.

Notons que ce procédé s'effectue sous vide et donc en atmosphère sèche.

II.8.2. Texturisation

La texturisation est une technique utilisée pour diminuer la réflectivité de la cellule solaire. Cette opération consiste en une attaque chimique de la surface du silicium. Cette attaque est sélective en ce qui concerne les plans cristallographiques du matériau et conduit alors à la création de pyramides de quelques microns de hauteur, figure (II-16). Pour la texturisation du wafer monocristallin on utilise la texturation alcaline en trompant les plaquettes dans la solution de KOH hydroxyde de potassium. Pour les wafer multi-cristallin on utilise la texturisation acide en trompant les plaquettes dans une solution HF fluorhydrique et HNO₃ acide nitrique.

Cette différence du choix de la solution utilisée pour la texturisation revient au fait que la vitesse de gravure diffère suivant les plans cristallographiques, par exemple une solution de 19% de KOH dans de l'eau désionisée à 80°C, élimine le plan (100) plus rapidement que les plans (110) et (111).

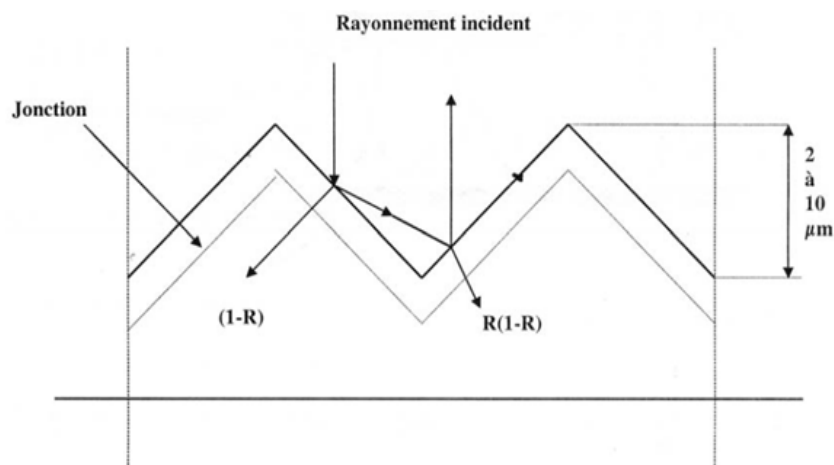


Figure II-16 : texturisation de la surface de la cellule solaire [68].

II.8.3. Formation de l'émetteur

La zone dopée n⁺ est formée par diffusion du phosphore en surface. Cette diffusion se fait dans un four à une température de 800°C à 900°C, en présence d'un gaz porteur de l'élément dopant (POCL₃), suivi d'un recuit thermique.

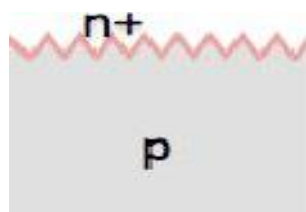


Figure II-17 : Formation de l'émetteur [69].

II.8.4. Dépôt de la couche antireflet

Dans une cellule solaire, on cherche à capter la plus grande partie des photons utiles du spectre solaire, en minimisant la réflexion à la surface de la cellule, cela se fait par dépôt d'une couche antireflet en face avant avec un indice de réflexion n_c adapté à celui du silicium pour la longueur d'onde à laquelle on désire obtenir une réflexion minimale (λ_0) et dont l'épaisseur $e = \lambda_0 / 4n_c$. Cette couche sert aussi à passiver la surface en limitant les recombinaisons entre les charges afin de conserver la conductivité du matériau. La couche antireflet peut être à base d'oxydes ou de nitrure de silicium ou d'oxydes métalliques d'épaisseur optimale 800-1000Å°.



Figure II-18 : Dépôt de la couche antireflet [69].

II.8.5. Réalisation du champ de face arrière BSF

La création d'un champ électrique arrière appelé BSF (Back Surface Field) par la construction d'une interface p+/p réduit le taux de recombinaison sur la face arrière et la résistance de contact. Cette étape consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction p⁺-p) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée. La région p+ est formée par diffusion thermique d'aluminium Al à 850°C à partir d'une pâte d'aluminium déposée sur toute la face arrière d'une épaisseur de 5 à 15 micromètres.

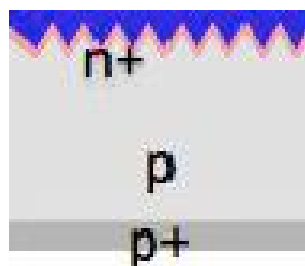


Figure II-19 : Réalisation du champ de face arrière BSF [69].

II.8.6. Métallisation

Dans la technologie de réalisation des cellules solaires, la métallisation est l'étape principale après celle de la formation de la jonction. Elle permet d'établir la liaison entre la structure et le circuit de charge extérieur.

Les contacts électriques sont des métaux déposés sous forme de grille en face avant (électrode -) et en continu sur la face arrière (électrode +).

Le procédé le plus simple pour fabriquer les contacts métalliques est l'évaporation. Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa).

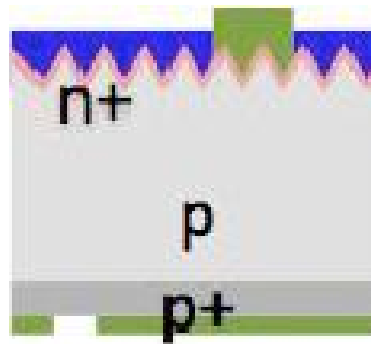


Figure II-20 : Dépôt des contacts métalliques [69].

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons abordé le fonctionnement et les caractéristiques d'une cellule solaire de type Schottky. Les calculs effectués dans cette section nous ont permis de déterminer les valeurs des concentrations des atomes dopants ainsi que les résistivités du silicium nécessaires pour la formation de la barrière de potentiel entre le TiO_2 et le silicium.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons présenté les procédés de fabrication d'une cellule solaire au silicium.

Chapitre III

Simulation de la cellule solaire à hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-Si}$

Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la simulation des cellules solaires à hétérojonction de type TiO₂(n)-Si(p), TiO₂(n)-Si(n) afin d'optimiser les paramètres physiques et géométriques en vue d'obtenir un rendement maximal. Pour cela nous avons utilisé le logiciel de simulation AFORS-HET (Automat **FOR** Simulation of **HET**erostructures).

Dans cette présente section, nous définissons dans un premier lieu les structures à simuler ainsi que les paramètres utilisés dans la simulation. Par la suite, nous présentons un descriptif de logiciels de simulation AFORS-HET et sa mise en œuvre dans le cadre de notre travail.

III.1. Structure des cellules solaires à simuler

La figure (III-1) représente les structures des cellules solaires utilisées pendant la simulation. Les structures ont été étudiées sous spectre solaire AM1.5 avec $P = 1000 \text{ W/m}^2$ et $T=300\text{K}$. Les mesures des paramètres ont été prises dans le cas d'une résistance parallèle infiniment grande et une résistance série nulle.

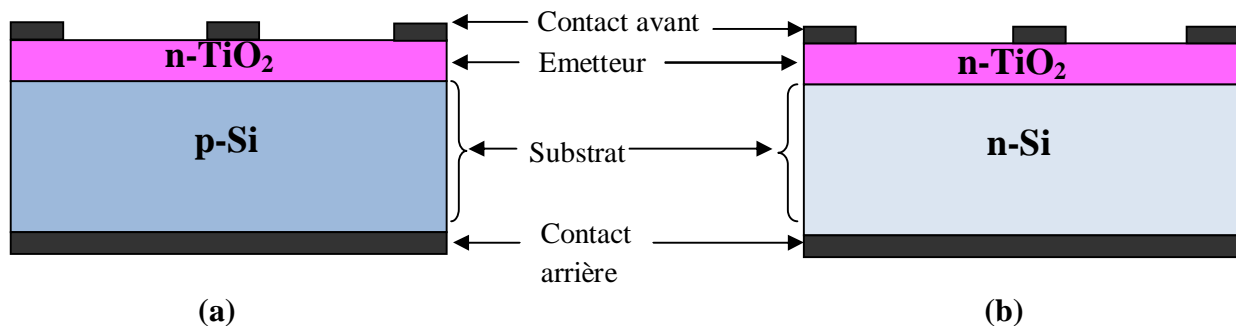


Figure III-1 : Structure des cellules photovoltaïques à simuler (a) TiO₂(n)-Si(p), (b) TiO₂(n)-Si(n).

III.2. Les paramètres des cellules solaires à simuler

III.2.1. Les paramètres de la couche de dioxyde de titane

Comme on a cité précédemment dans le chapitre II, la couche de TiO₂ sert d'une part comme couche antireflet, et d'autre part comme émetteur. Cependant les paramètres du TiO₂ utilisés dans cette simulation sont tirés des travaux expérimentaux réalisés au sein de notre laboratoire, sur des films minces de TiO₂ utilisés comme couche antireflet [70].

Les figures (III-2, III-3) représentent respectivement l'indice de réfraction et le spectre de transmission du film mince du TiO₂ élaboré par APCVD sur un substrat de silicium à

450°C et recuit à 450°C. Ces paramètres correspondent à une épaisseur de 60 nm du film du TiO₂.

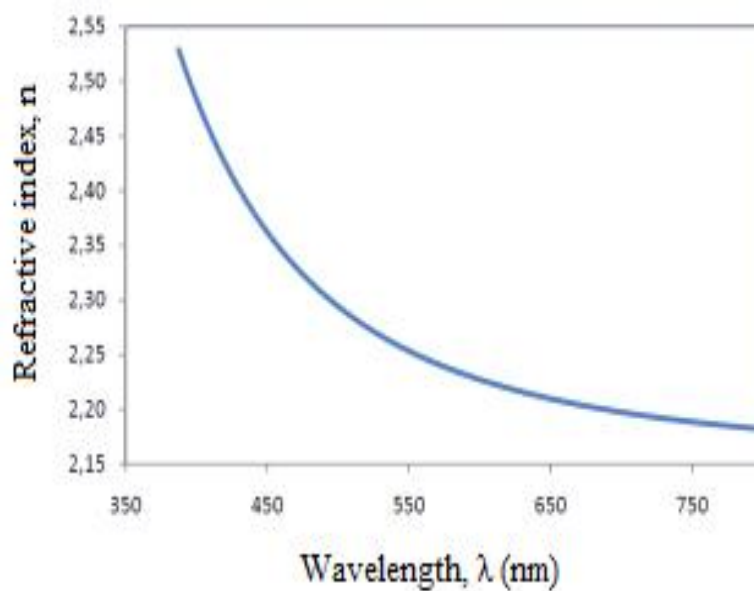


Figure III-2 : Indice de réfraction de TiO₂.

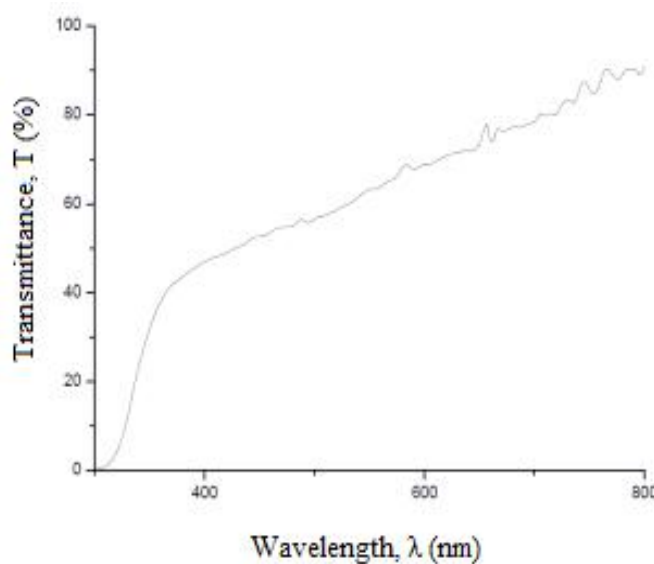


Figure III-3 : Spectre de transmission de TiO₂.

Il est à noter que ces paramètres optiques de TiO₂ utilisés dans la simulation sont introduits sous forme de fichiers data externes. L'ensemble des paramètres des couches du TiO₂ et du silicium utilisés dans la simulation sont résumés dans le tableau (III.1).

	Substrat (Silicium n et p)	Réf	Dioxyde de titane (TiO ₂ anatase)	Réf
Epaisseur	300 μm	-	60 nm	[70]
Travail de sortie	4,05 eV	[64]	4,33eV	[44]
Dopage	Na : Si(p)= $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Nd: Si(n)= 10^{16} cm^{-3}	-	Nd= $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	
Concentration en porteurs de charges	$1,10 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$	[60]	Nc= $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$	[44]
Vitesse de recombinaison	$V_e=10^7 \text{ cm/s}$; $V_h=10^7 \text{ cm/s}$	-	$V_e=20 \text{ cm/s}$ $V_h=20 \text{ cm/s}$	-
Resistivity	$\rho = 1,10 \Omega \cdot \text{cm}$	-	$\rho = 1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	[70]

Tableau III.1. Les paramètres des cellules solaires à simuler.

III.3. Présentation de logiciel de simulation AFORS-HET

Le logiciel AFORS-HET (Automat **FOR** Simulation of **HET**erostructures) est un outil de simulation numérique à une dimension (1D), développé en Allemagne par le laboratoire Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB). Ce logiciel est particulièrement adapté aux simulations des cellules solaires à hétérojonctions à base de silicium [71,72].

AFORS-HET possède une interface graphique intuitive qui permet de définir aisément des structures (assemblage de couches) dont on peut contrôler la plupart des paramètres physiques (affinité électronique, énergie de gap, mobilité, dopage, etc.). Cette interface est divisée principalement en trois zones, figure (III-4) :

- Première zone : Program control

C'est la zone où on peut définir la structure à simuler, ainsi que les paramètres de chaque matériau utilisé. Dans une structure on peut trouver : un contact avant, contact arrière et un certain nombre de couches entre lesquelles existent des interfaces.

- Deuxième zone : External parameters

Les paramètres externes sont divisés en trois groupes : la température externe, le spectre d'illumination et les conditions aux limites.

-Troisième zone : Measurements

C'est là où on peut choisir la mesure à effectuer.

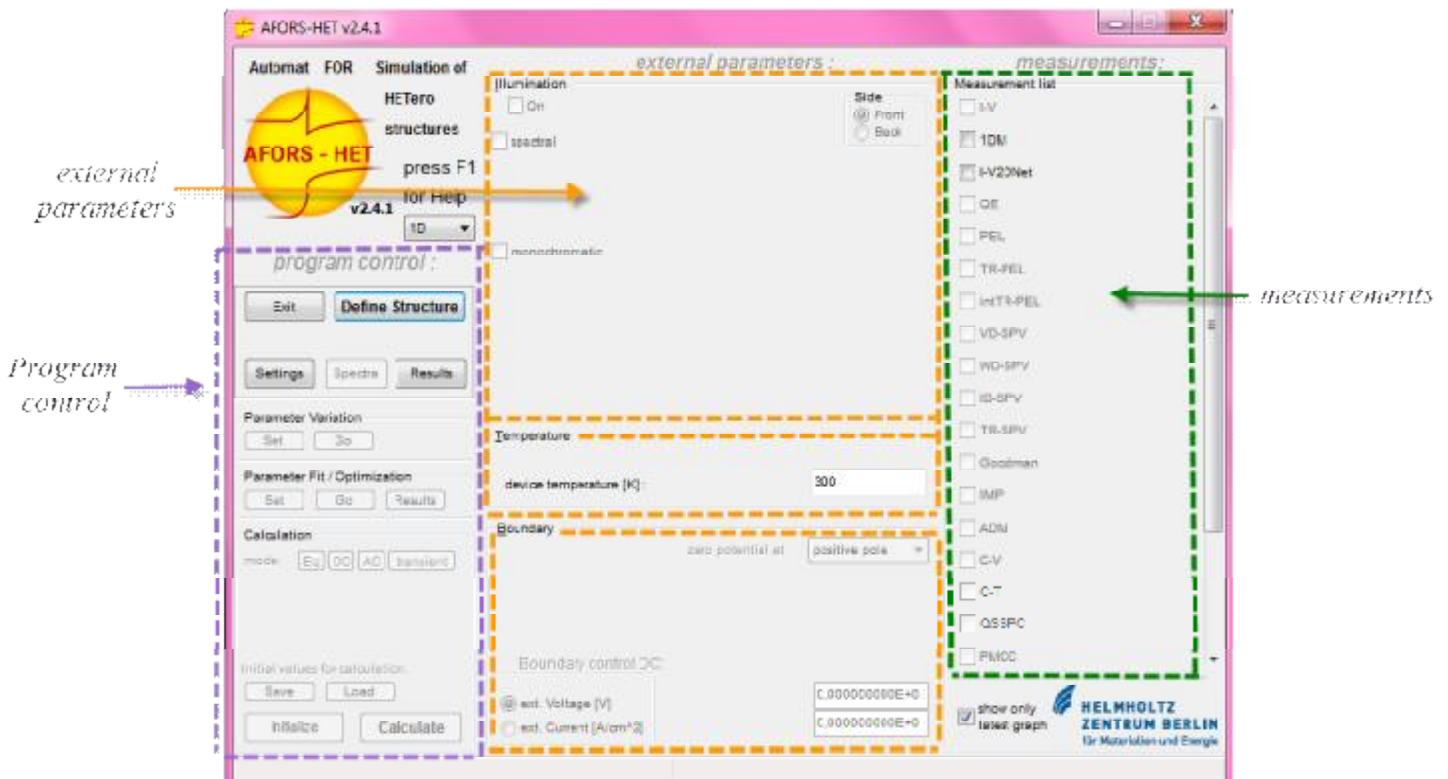


Figure III-4 : Interface graphique du logiciel de simulation 1D AFORS-HET.

III.4. Etapes de simulation

La structure initiale définie dans AFORS-HET est donc constituée des couches suivantes (classées de l'avant à l'arrière de la cellule), figure (III-5):

1. Contact avant ;
3. La couche de TiO₂;
4. Interface TiO₂-Si (modèle numérique) ;
5. La couche de silicium;
6. Un contact arrière.

Il est à noter que les modèles numériques à l'interface des couches seront spécifiés lors de la définition de la structure.

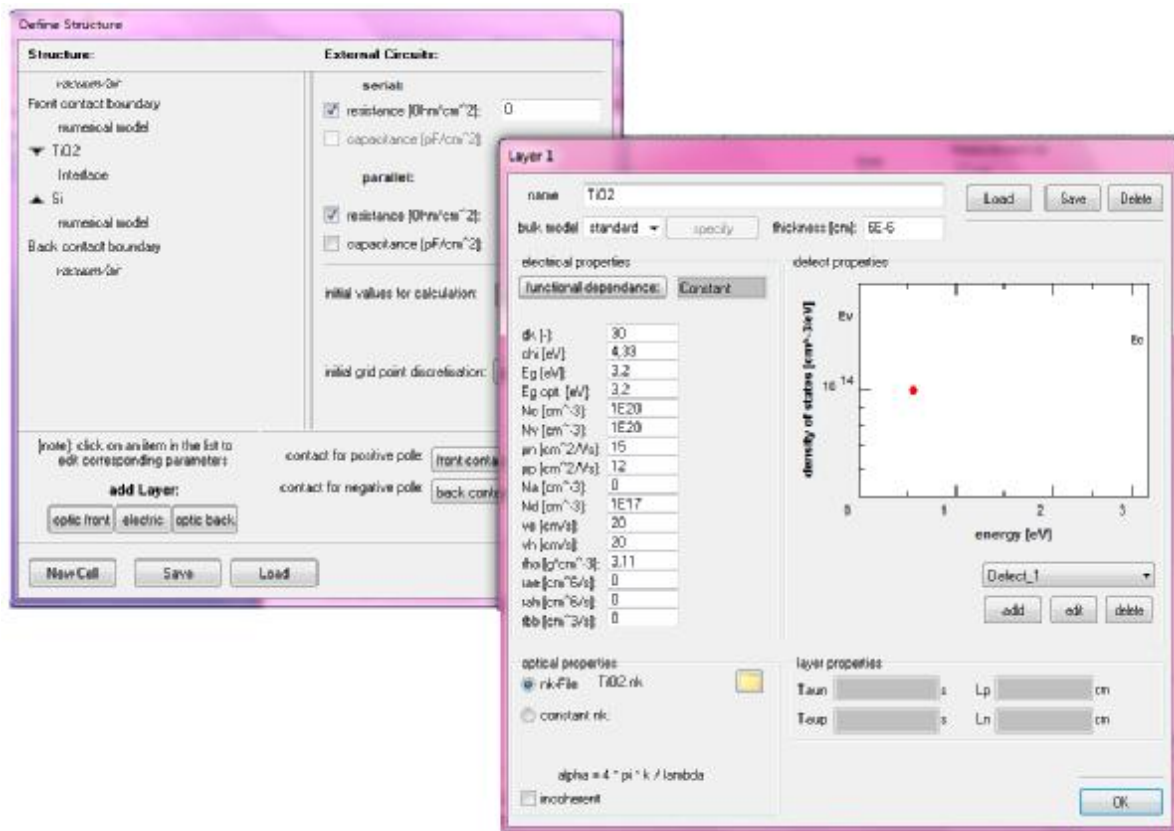


Figure III-5 : Définition de la structure et introduction des paramètres.

Lorsque la structure est enregistrée, le calcul des conditions d'équilibre thermodynamique est effectué. Il est ensuite possible d'ajouter une excitation via une polarisation (DC ou AC) et/ou de la lumière (monochromatique ou polychromatique), figure (III-6). On pourra donc reproduire de nombreuses techniques de caractérisation expérimentales (I-V, réponse spectrale, spectre de photoluminescence, C-V, etc.).

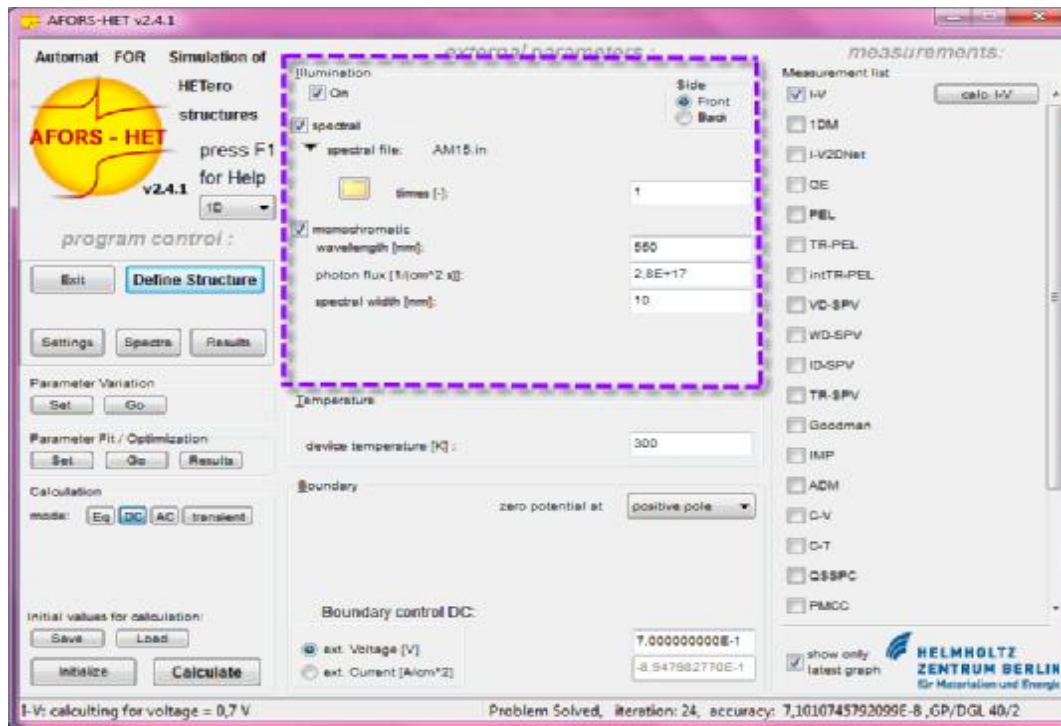


Figure III-6 : Calcul des conditions d'équilibre thermodynamique et illumination de la cellule.

III.5. Simulation des paramètres influençant sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule solaire TiO₂-Si(p)

Pour analyser l'influence des différents paramètres fixés précédemment sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule solaire TiO₂-Si(p), nous varions ces paramètres un par un en fixant les autres. Ainsi, plusieurs paramètres sont retenus :

III.5.1. Paramètres internes

Ø Influence de l'épaisseur du substrat (couche de silicium) : nous avons fait varier l'épaisseur de 100 à 300 μm .

Ø Influence du dopage du substrat (couche de silicium) : nous avons pris le dopage de silicium entre 10^{16} à 10^{17} cm^{-3} afin de prendre en considération l'effet thermoionique à l'interface TiO₂-Si.

Ø Influence du dopage de l'émetteur (couche de TiO₂) : le dopage de TiO₂ a été varié entre 10^{16} à 10^{20} cm⁻³.

III.5.2. Paramètres externes

Afin de savoir quelle est la gamme de température où la cellule fonctionne correctement nous avons varié la température de 25°C à 70°C, ainsi nous avons observé la variation de la caractéristique courant-tension.

A fin d'améliorer le rendement de la cellule solaire à hétérojonction TiO₂-Si(p) nous avons simulé l'effet de la texturisation de la face avant.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons défini les cellules solaires à hétérojonction à simuler, ainsi que les différents paramètres correspondants à chaque cellule. Nous avons ensuite décrit les étapes suivies dans la simulation sous le logiciel de simulation numérique AFORS-HET. Pour déduire l'effet des différents paramètres sur le rendement de la cellule photovoltaïque TiO₂-Si(p) nous les avons fait varier. Les résultats de cette simulation sont reportés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

Introduction

Dans ce présent chapitre nous allons présenter les résultats obtenus par la simulation des cellules solaires $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$, $\text{TiO}_2\text{-Si(n)}$ décrite dans le chapitre précédent.

IV.1. Spectre d'absorption de la couche de TiO_2

L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince ne peuvent être optimisés que pour une seule longueur d'onde. Dans la pratique, cette longueur d'onde est choisie autour de 600nm, valeur où l'énergie solaire incidente sur la surface de la terre est maximale, figure (IV-1a). Dans le cas d'une couche mince de TiO_2 déposée sur un substrat de silicium, l'indice de réfraction, à $\lambda = 550 \text{ nm}$, est de 2,25 [70].

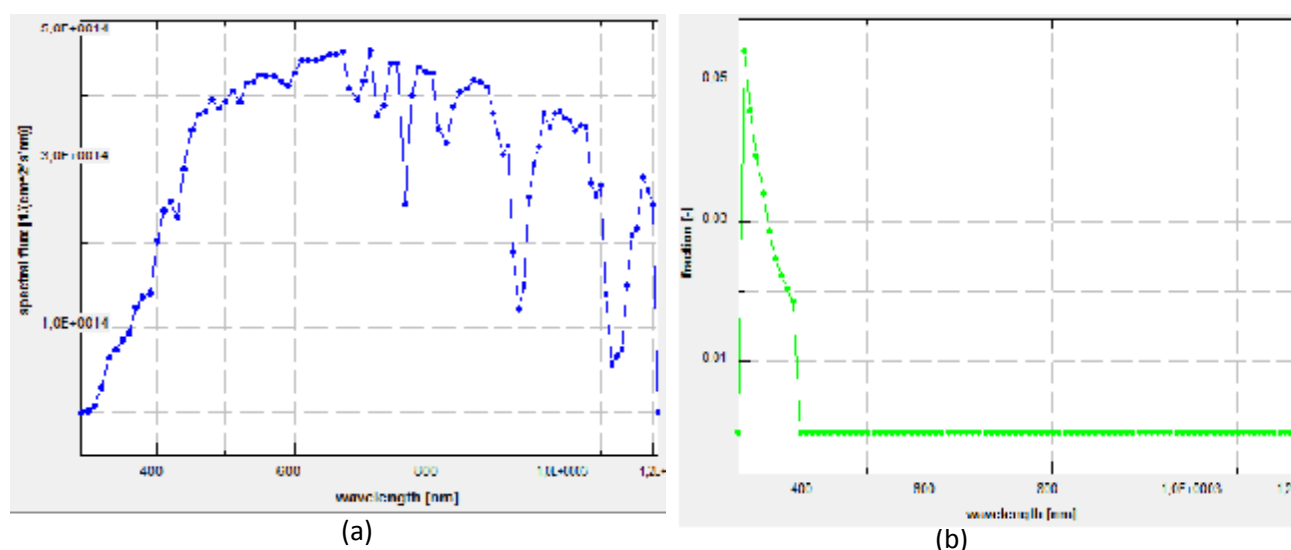
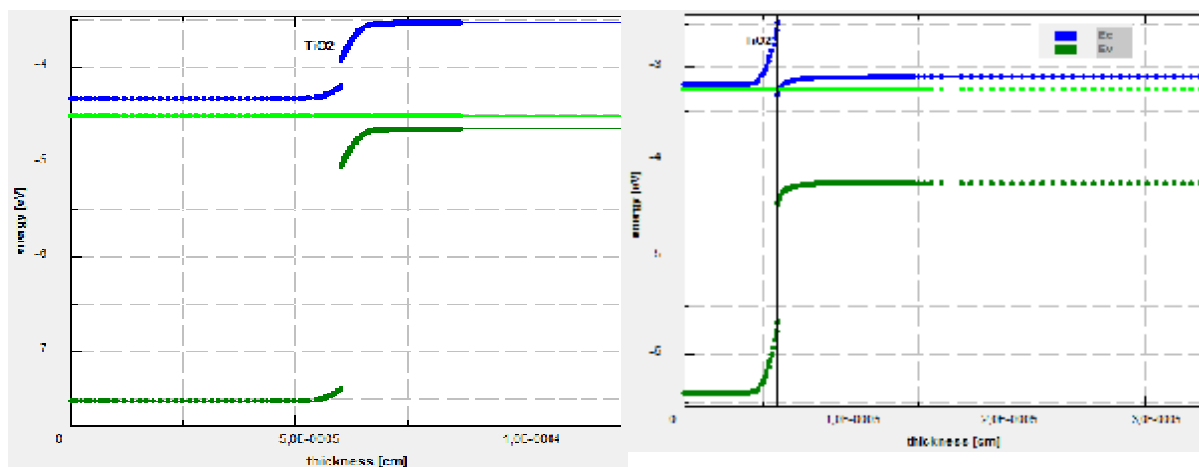


Figure IV-1 : a) Spectres du flux incident, b) Spectre d'absorption de la couche de TiO_2 .

Sur la figure (IV-1b) est montré le spectre d'absorption du dioxyde de titane, on voit bien que le TiO_2 absorbe dans l'ultraviolet et transparent dans le visible et le proche infrarouge de 400 nm à 1200 nm.

IV.2. Diagrammes des bandes d'énergie des cellules : $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$ et $\text{TiO}_2\text{-Si(n)}$

À l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi sont alignés, ce qui implique une courbure des bandes de conduction et de valence à travers l'hétérojonction. La figure (IV-2) représente les diagrammes des bandes d'énergie des cellules solaires $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$ et $\text{TiO}_2\text{-Si(n)}$ donnés en fonction de l'épaisseur.



(a) (b)
Figure IV-2 : Diagrammes des bandes d'énergie : a) TiO₂-Si(p), b) TiO₂-Si(n).

IV.3. Les caractéristiques courant-tension des cellules : TiO₂-Si(p), TiO₂-Si(n)

Les caractéristiques courant-tension des cellules solaires TiO₂-Si(p), TiO₂-Si(n) simulées sous AFORS- HET sont représentées sur la figure (IV-3). Elles ont été déterminées sur la base des paramètres que nous avons cité dans le chapitre précédent.

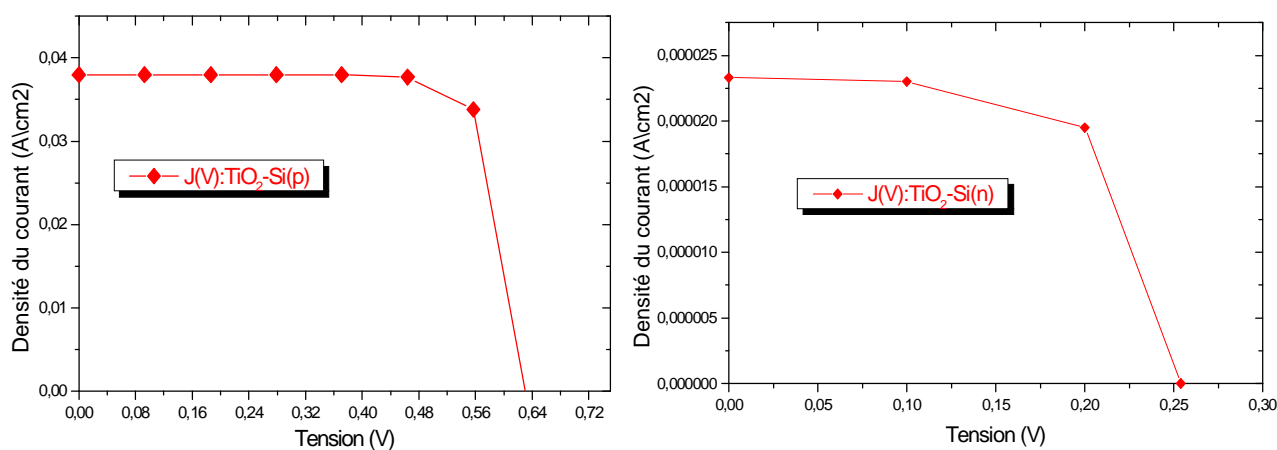


Figure IV-3 : Caractéristiques I(V) des cellules solaires : TiO₂-Si(p), TiO₂-Si(n).

Les paramètres photovoltaïques déduits de ces courbes sont résumés dans le tableau (IV-1).

Paramètres	V_{co} (mV)	I_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Type de cellule				
TiO ₂ -Si(p)	631,9	38	79,78	19,16
TiO ₂ -Si(n)	254	0,023	65,95	0,0038
TiO ₂ -Si(n) (cellule référence)[7]	123	0,020	21	0,00015

Tableau IV.1. Comparaison des performances des cellules solaires simulées TiO₂-Si(n), TiO₂-Si(p) et la cellule référence TiO₂-Si(n).

Dans la suite de la simulation nous allons voir l'influence des paramètres sur les performances de la cellule solaire TiO₂-Si(p).

IV.4. Effet des différents paramètres sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule solaire TiO₂-Si(p)

IV.4.1. Influence des paramètres du substrat (silicium)

IV.4.1.1. Influence de l'épaisseur du silicium

IV.4.1.1.1. Influence de l'épaisseur du silicium sur la réponse spectrale

Pour avoir la réponse spectrale, le logiciel fait un balayage sur l'intervalle des longueurs d'onde comprises entre [300, 1200] nm.

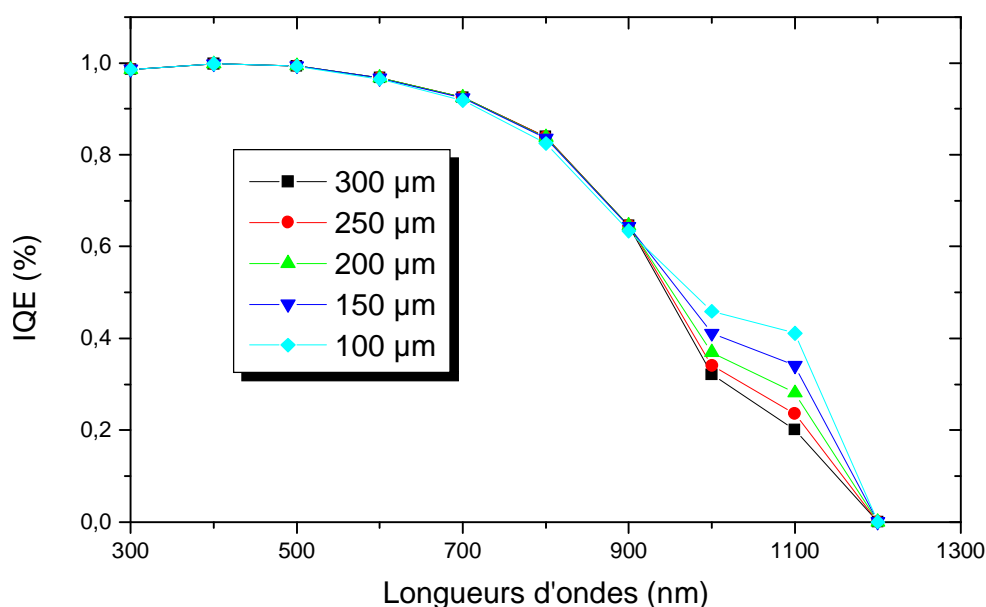


Figure IV-4 : Variations du rendement quantique interne de la cellule solaire TiO₂-Si(p) en fonction de l'épaisseur du substrat (Si).

La réponse spectrale renseigne sur l'évolution du rendement quantique interne de la cellule solaire sous différentes longueurs d'onde. La figure (IV-4), montre une uniformité (aucune variété) de cette caractéristique en fonction de l'épaisseur du substrat pour les longueurs d'ondes allant de 300 à 900 nm, au-delà de cette valeur nous remarquons une différence de la réponse spectrale en fonction de l'épaisseur du substrat. L'amincissement de la cellule permet une amélioration de la réponse spectrale dans les grandes longueurs d'ondes (900 – 1200 nm). Le meilleur rendement quantique interne est obtenu pour des couches fines de silicium d'épaisseur 100 μm .

Ceci peut être expliqué par le fait que les porteurs de charges ont une distance plus faible à parcourir dans les substrats minces, ce qui réduit leur recombinaison et facilite leur collecte entraînant ainsi une amélioration du rendement quantique interne de la cellule.

IV.4.1.1.2. Influence de l'épaisseur du silicium sur le courant du court-circuit

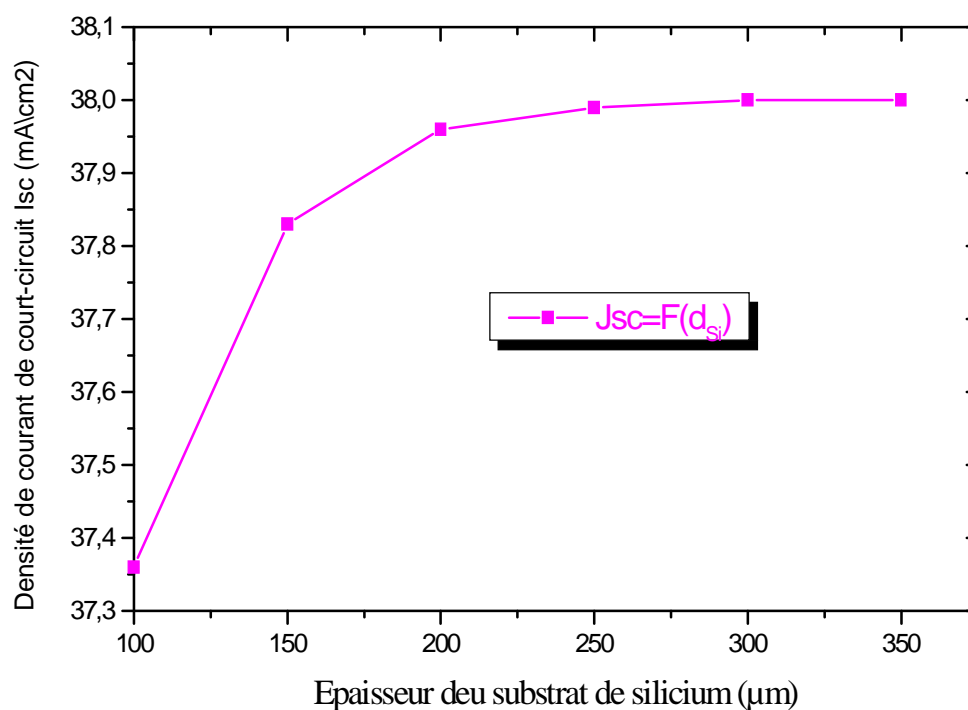


Figure IV-5 : Variations du courant du court-circuit J_{sc} en fonction de l'épaisseur du substrat de silicium d_{Si} .

D'après les résultats de la figure (IV-5), la densité du courant du court-circuit augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du substrat de 100 à 350 μm . Cette augmentation est liée à l'augmentation du nombre de paires électrons-trous générées g_{opt} en fonction de l'épaisseur du substrat, influençant ainsi positivement sur l'intensité du courant du court-circuit comme le montre l'équation suivante [73] :

$$I_{sc} = g_{opt}qA[W + L_n + L_p] \quad (\text{IV-1})$$

où

A : surface ;

W : largeur de la zone de déplétion ;

L_n, L_p : longueurs de diffusion des électrons et de trous, respectivement ;

g_{opt} : représente le nombre de paires électrons-trous générées par unité de volume et par seconde.

Cette croissance de la densité de porteurs atteint la saturation au-delà d'une épaisseur de 250 μm , expliquant ainsi la stabilisation du courant du court-circuit à partir de cette épaisseur.

IV.4.1.1.3. Influence de l'épaisseur du silicium sur la tension du circuit ouvert

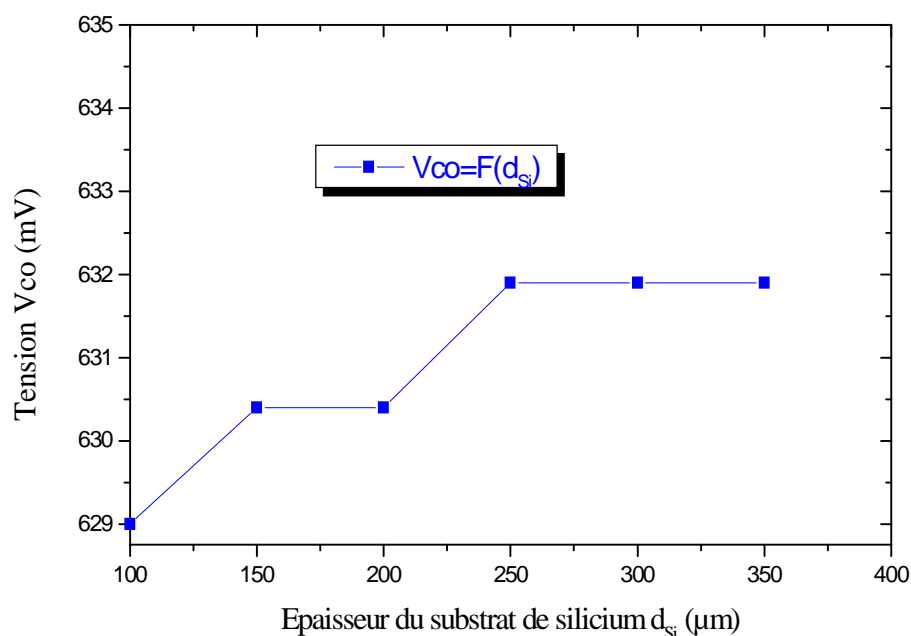


Figure IV-6 : Variations de la tension du circuit ouvert V_{co} en fonction de l'épaisseur du substrat du silicium d_{Si} .

D'après la figure (IV-6), nous remarquons que la plus faible valeur de la tension du circuit ouvert correspond à la couche la plus fine du silicium de 100 μm , ceci pourrait être expliqué par le fait que les photons, bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traversent la cellule sans être absorbés à cause de l'épaisseur très limitée de la cellule. En pratique, ces pertes optiques observées dans les cellules de faible épaisseur sont minimisées par une texturisation de la face arrière suivie d'une couche réfléchissante sur cette même face (réflecteur arrière). De plus, la sensibilité des cellules minces (épaisseurs inférieures à 200 μm) au phénomène de recombinaison en face arrière observée dans les cellules conventionnelles reste valable dans les cellules à hétérojonctions.

L'augmentation de la tension du circuit ouvert en augmentant l'épaisseur du substrat de 100 à 250 μm est due à l'augmentation du courant du court-circuit comme le montre l'équation suivante :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right) \quad (\text{IV-2})$$

Au-delà de 250 μm , la tension de circuit ouvert reste constante. La même tendance est observée pour le courant du court-circuit comme le confirme la figure (IV-5).

IV.4.1.1.4. Influence de l'épaisseur de silicium sur le rendement

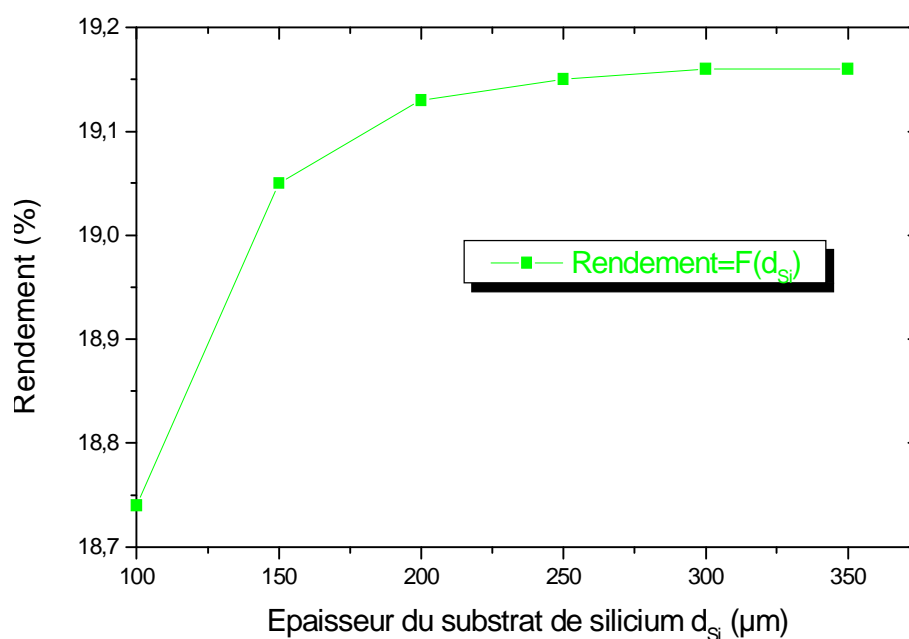


Figure IV- 7 : Variations du rendement en fonction de l'épaisseur du substrat de silicium.

La figure (IV-7), montre une amélioration du rendement de conversion de la cellule $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$ en augmentant l'épaisseur du substrat. Cette amélioration du rendement est due principalement à l'augmentation du courant du court-circuit I_{sc} mais aussi de la tension de circuit ouvert V_{co} , comme le montre l'équation (IV-3) :

$$\eta = \frac{V_{co} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_i} \quad (IV-3)$$

A partir des figures (IV-5) et (IV-7), nous remarquons la même tendance d'évolution du rendement de conversion, du courant de court-circuit ainsi que la tension du circuit ouvert de la cellule $\text{TiO}_2\text{-Si(n)}$.

Il est bien connu que l'amincissement du substrat dégrade le rendement des cellules solaires conventionnelles, ceci reste valable pour la cellule à hétérojonction de type $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$.

Les figures (IV-5), (IV-6) et (IV-7), confirment la stabilité de la tension du circuit ouvert, du courant du court-circuit et du rendement de conversion lorsque l'épaisseur du substrat dépasse $250 \mu\text{m}$.

IV.4.1.2. Influence du dopage du silicium

Dans l'industrie photovoltaïque, le silicium de type P présentant, une résistivité de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ soit un dopage d'environ $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, est le plus utilisé pour la réalisation des cellules solaires conventionnelles.

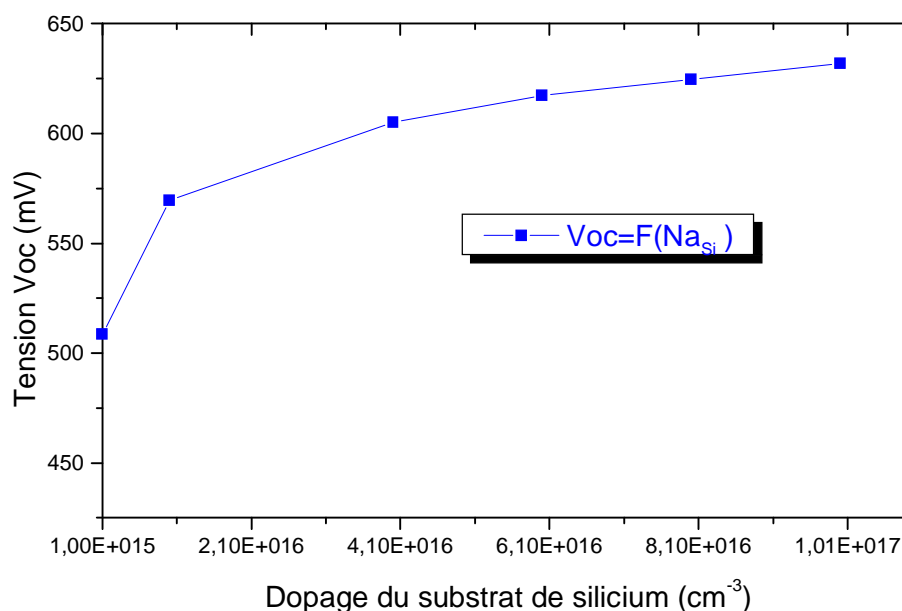


Figure IV-8 : Variations de la tension (V_{oc}) en fonction du dopage du silicium (N_{Si}).

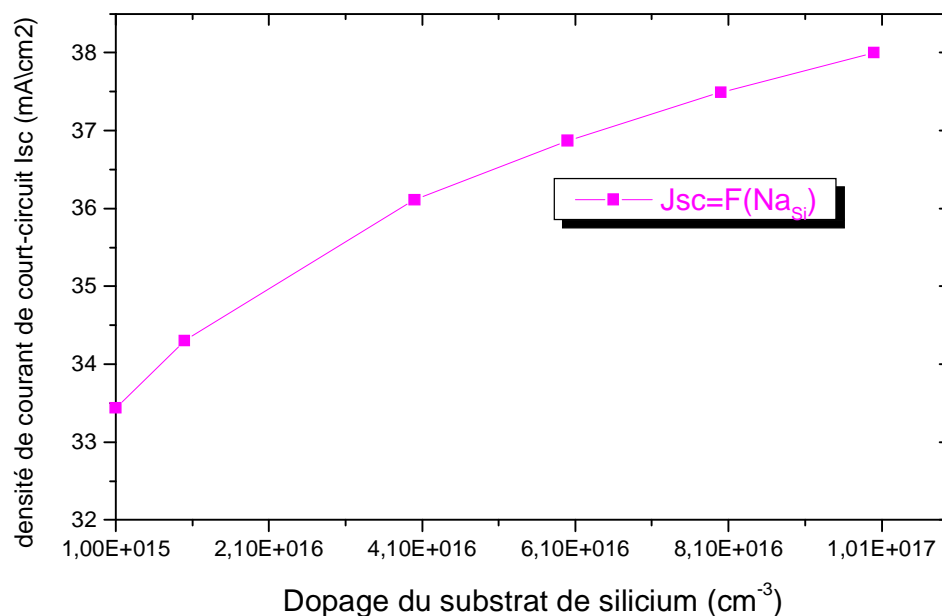


Figure IV-9 : Variations de la densité du court-circuit en fonction du dopage du silicium (N_{Si})

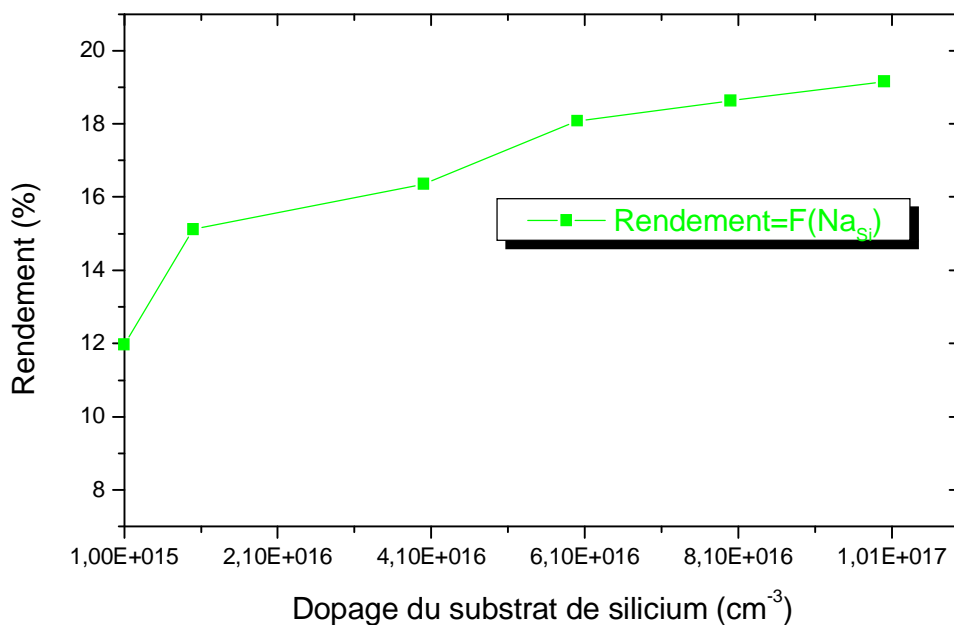


Figure IV-10 : Variations du rendement en fonction du dopage du silicium (N_{Si}).

L'augmentation de la concentration du dopage du substrat entraîne l'amélioration de la tension du circuit ouvert, du courant du court-circuit et par conséquent du rendement de conversion de la cellule solaire $TiO_2-Si(p)$, figures : (IV-8), (IV-9), (IV-10), grâce à l'accroissement de la conductivité du substrat.

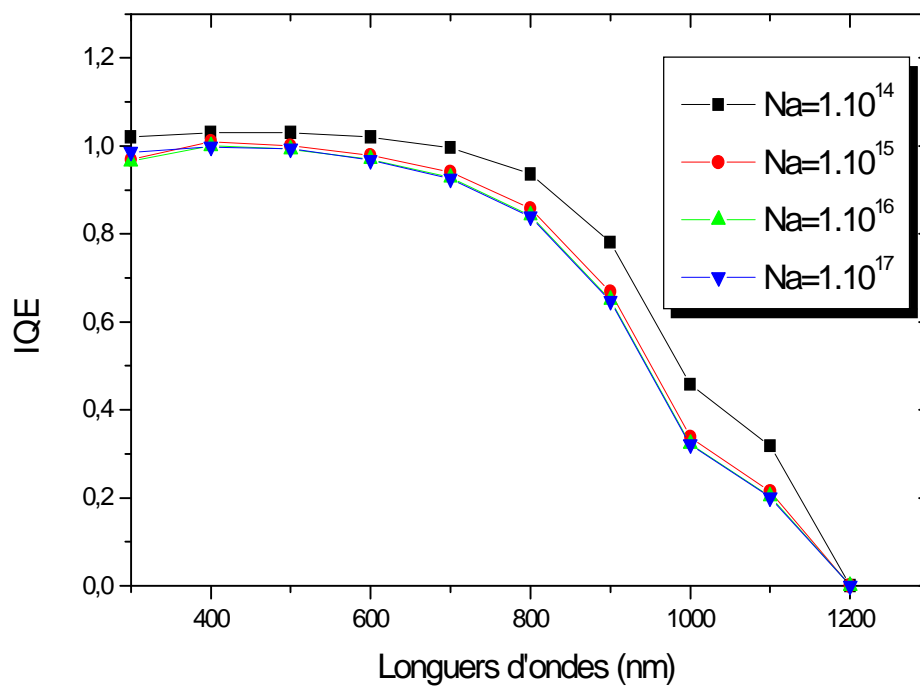
IV.4.1.3. Influence du dopage du silicium sur le rendement quantique

Figure IV-11 : Variations du rendement interne de la cellule TiO₂-Si(p) en fonction du dopage du silicium.

Le rendement interne de la cellule TiO₂-Si(p) diminue avec l'augmentation du dopage du silicium, cela peut être expliqué par l'absorption des photons via les états créés par les atomes dopants, ce qui diminue le nombre de paires électrons-trous créées.

IV.4.2. Influence des paramètres de TiO₂

IV.4.2.1. Influence du dopage de TiO₂

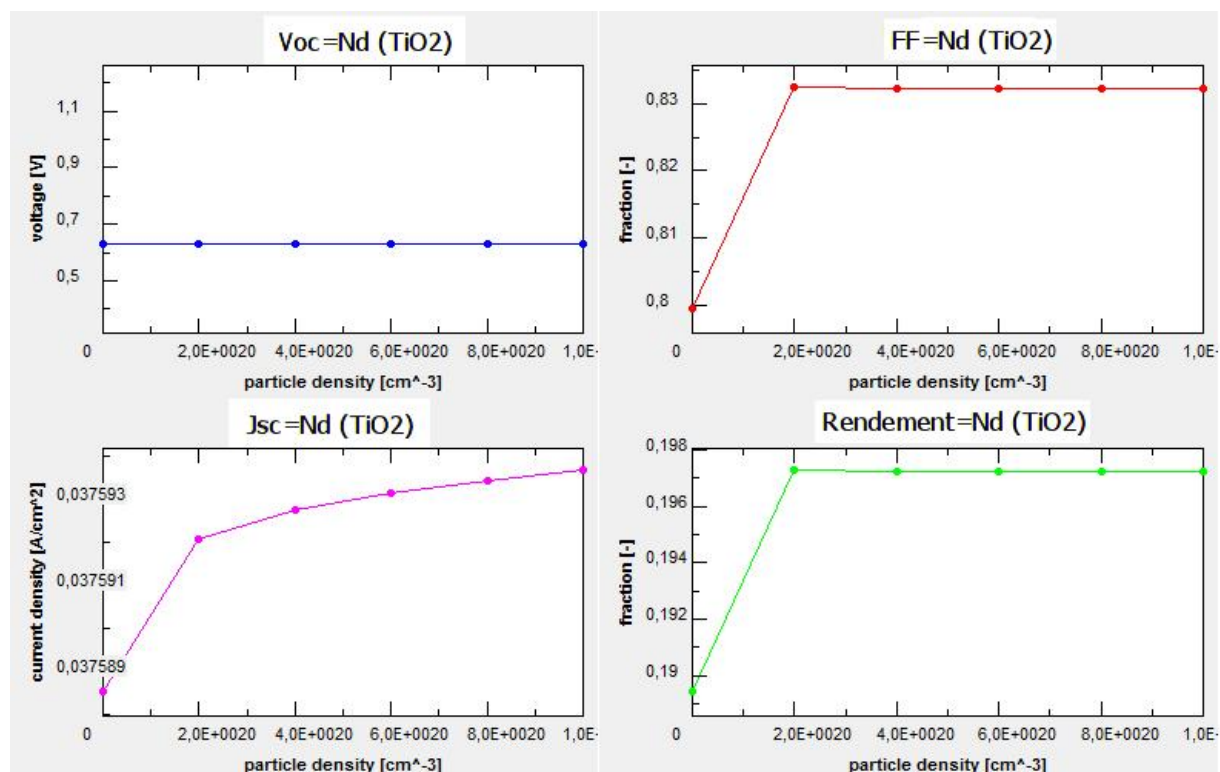


Figure IV- 12 : Variations de la tension du circuit ouvert, le courant du court-circuit, le rendement et le facteur du forme de la cellule solaire TiO₂(n)-Si(p) en fonction du dopage de TiO₂.

L'augmentation du dopage de l'émetteur (TiO₂) permet d'améliorer la conduction des porteurs et de diminuer la résistance série, ce qui engendre une amélioration du facteur de forme et par conséquent du rendement de conversion de la cellule, comme le confirme la figure (IV-12).

Le meilleur rendement est obtenu pour un dopage de TiO₂ de 10¹⁹ cm⁻³ qui est de 19,76% pour un facteur de forme de 83,22%. Le courant du court-circuit et la tension du circuit ouvert correspondants sont respectivement 37,65 mA et 630,4 mV.

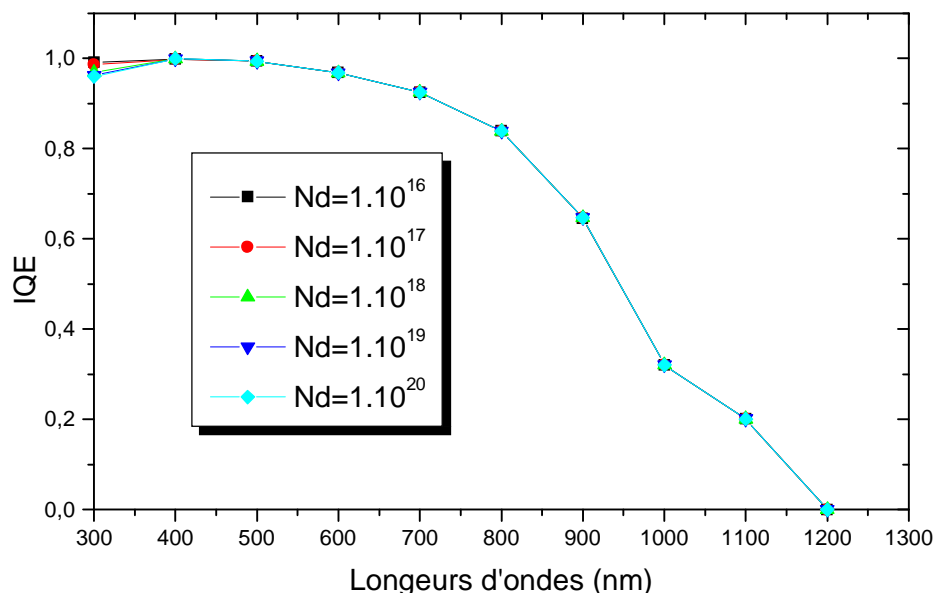


Figure IV- 13 : Variations du rendement quantique interne en fonction du dopage du TiO₂.

L'augmentation du dopage du TiO₂ entraîne une légère variation du rendement quantique de la cellule TiO₂-Si(p) dans la gamme de longueurs d'ondes 300 à 400 nm et cela est dû à l'absorption de la couche de TiO₂ dans cette gamme. Au-delà de 400 nm le dopage TiO₂ n'influence pas sur le rendement quantique de la cellule solaire TiO₂-Si(p).

IV.5. Influence de la température sur la caractéristique I(V)

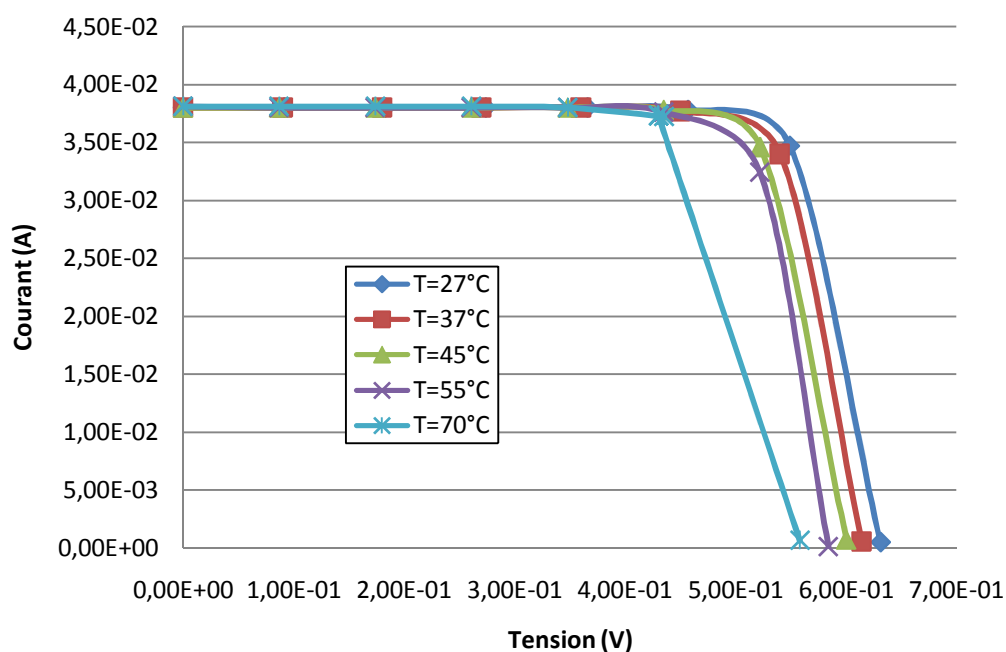


Figure IV-14 : Effet de la température sur la caractéristique I(V) de la cellule solaire TiO₂-Si(p).

La figure (IV-14), montre l'effet de la température sur la caractéristique I(V) de la cellule solaire TiO₂-Si(p). Les meilleures performances de la cellule sont obtenues à la température ambiante. Au-delà de cette valeur, nous observons une décroissance du rendement et une dégradation consécutive de la caractéristique courant-tension avec l'augmentation de la température de la cellule. Ceci peut être expliqué par la diminution de la mobilité des porteurs avec l'augmentation de la température.

IV.6. Amélioration du rendement de la cellule photovoltaïque TiO₂-Si(p)

IV.6. Effet de la texturisation

La texturisation de la surface avant permet de:

- Ø diminution de la réflexion ;
- Ø augmentation du parcours des photons dans le matériau ;
- Ø augmente le piégeage de la lumière.

Les caractéristiques courant-tension et la réponse spectrale d'une cellule solaire TiO₂-Si(p) avec et sans texturisation sont reportées sur les deux figures (IV-15) et (IV-16).

IV.6. Effet de la texturisation sur la caractéristique I(V)

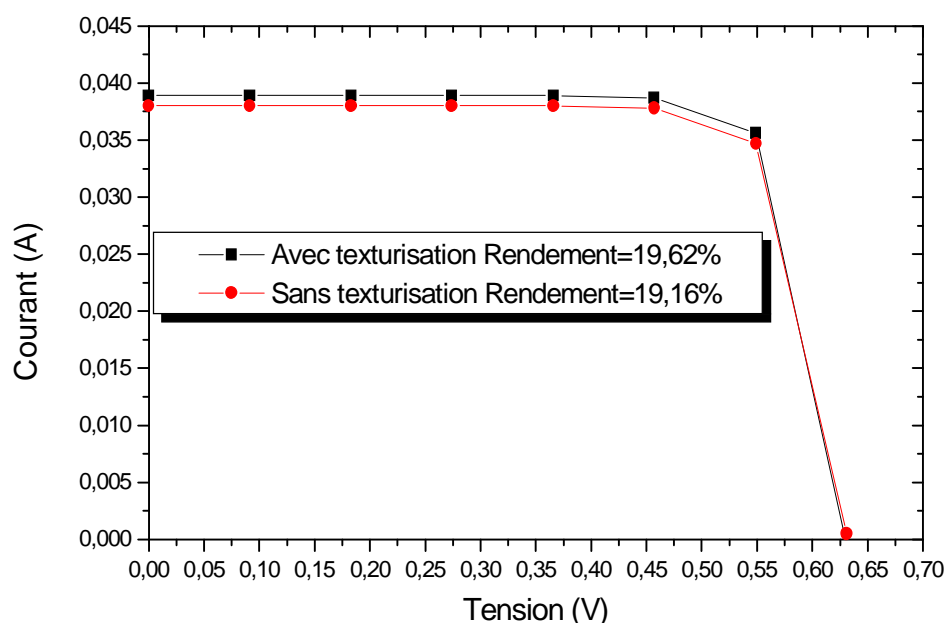


Figure IV-15 : Effet de la texturisation sur la caractéristique I(V).

IV.6. Effet de la texturisation sur la réponse spectrale

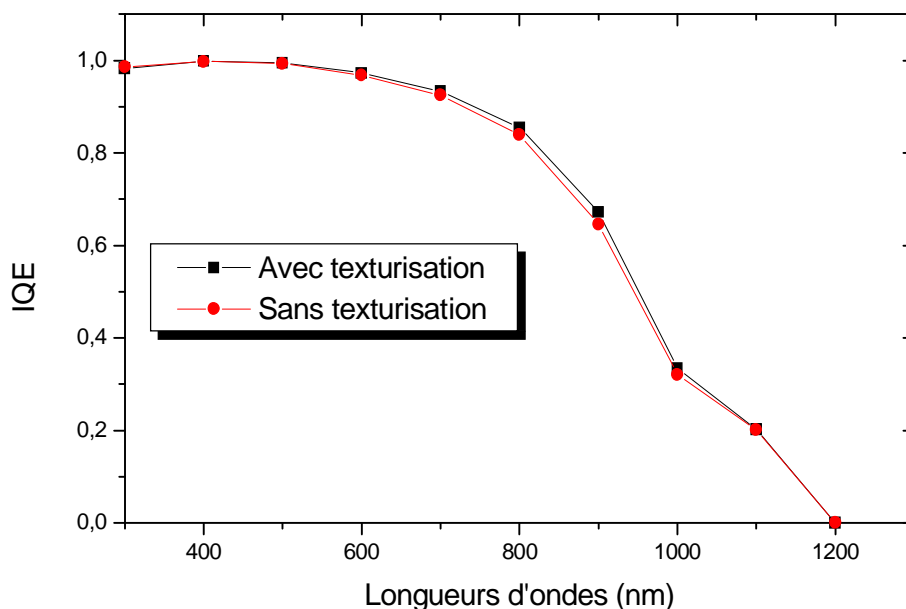


Figure IV-16 : Effet de la texturisation sur le rendement quantique.

Nous remarquons une légère amélioration de la caractéristique courant-tension de la cellule solaire après texturisation de la face avant. En effet la texturisation de la couche de silicium permet de réduire davantage la réflectivité de la cellule et d'augmenter la transmission du rayonnement à travers la couche antireflet du TiO_2 , ce qui réduit les pertes optiques et améliore les performances de la cellule solaire TiO_2 -Si(p).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons regroupé les résultats de la simulation concernant les cellules solaires à hétérojonctions de type TiO_2 -Si(p) et TiO_2 -Si(n). La cellule solaire à hétérojonction de type TiO_2 -Si(p) a montré les meilleures performances photovoltaïques pour des épaisseurs de 60 nm pour la couche de TiO_2 et de 250 μm pour le substrat de silicium. Les densités de dopage donnant lieu aux meilleurs résultats sont : $N_D = 1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour la couche de TiO_2 et $N_A = 1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le substrat de silicium. D'après nos résultats de simulation, cette cellule présente les caractéristiques suivantes : courant du court-circuit $I_{sc} = 38 \text{ mA}$, tension du circuit ouvert $V_{co} = 0.63 \text{ V}$, facteur de forme $FF = 79,78\%$ et un rendement de conversion $\eta = 19.16\%$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés physicochimiques et les différentes voies de synthèse des couches minces d'oxydes de titane, en vue de leur utilisation comme hétérojonction avec le silicium pour la conversion photovoltaïque. Notre objectif est d'optimiser le rendement de la cellule solaire à hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-Si}$, dont la couche de TiO_2 sert comme émetteur d'une part et comme couche antireflet d'autre part.

De cette étude, il en résulte que les propriétés physicochimiques des couches minces d'oxyde de titane sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il est possible d'obtenir des films possédant une structure en phase anatase ou en phase rutile. La cristallisation dans l'une des deux phases nécessite des conditions très particulières de la pression partielle d'oxygène, de la température de dépôt, du dopage ainsi que de la température du recuit.

La formation de la barrière Schottky entre le silicium et l'oxyde de titane nécessite un choix adéquat de leurs travaux de sortie ainsi que les valeurs des concentrations en porteurs libres et le type de silicium utilisé.

Pour optimiser le rendement de la cellule $\text{TiO}_2\text{-Si}$, nous avons simulé deux types de cellules : $\text{TiO}_2\text{-Si(n)}$, $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$. Les résultats obtenus ont montré que la cellule à hétérojonction $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$ présente un meilleur rendement qui est de 19,16%, par rapport à celui de la cellule $\text{TiO}_2\text{-Si(n)}$ qui est de 0,0038%.

Pour savoir l'influence de la variation des paramètres sur le rendement de la cellule $\text{TiO}_2\text{-Si(p)}$, nous les avons fait varier un par un en fixant les autres, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$I_{cc}=38 \text{ mA} \quad V_{co}=631,9 \text{ mV} \quad \eta=19,16\% \quad FF=79,78\%$$

Les paramètres correspondant à ces résultats sont :

$$\text{La couche de } \text{TiO}_2 : N_D (\text{TiO}_2) = 1.10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad \text{Epaisseur } (\text{TiO}_2) = 60 \text{ nm}$$

$$\text{La couche de silicium (P) : } N_A (\text{Si}) = 1.10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad \text{Epaisseur (Si) = } 300 \text{ } \mu\text{m}$$

La texturisation de la face avant améliore davantage le rendement photovoltaïque à 19.62%.

En termes de perspectives, il nous paraît intéressant de développer une manipulation expérimentale afin de réaliser la cellule solaire à hétérojonction TiO_2 -Si, tout en tenant compte de l'effet de la couche interfaciale SiO_2 entre le TiO_2 et le silicium.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] H. Liu et al, «Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices», *Superlattices and Microstructures*, vol. 48, (2010), 458–484.
- [2] A. Klein et al, «Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment», *Materials*, vol. 3, (2010), 4892-4914.
- [3] J. Gregory et al, «Discovery-based design of transparent conducting oxide films», *Thin Solid Films*, vol. 515, (2007), 7025–7052.
- [4] M. Ayadi, mémoire magister, «Elaborations et caractérisations de couches minces de l'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode sol-gel», Université Mentouri Constantine, (2006).
- [5] K. Rajeshwar, «Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, (2001), 1849–1860.
- [6] R. Valaski et al, «Polythiophene thin films electrochemically deposited on sol-gel based TiO₂ for photovoltaic applications», *Thin Solid Films*, vol. 519, (2010) 1511–1515.
- [7] K. Tennakone et al, «Heavy-metal extraction from aqueous medium with an immobilized TiO₂ photocatalyst and a solid sacrificial agent», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 113, (1998), 89-92.
- [8] S. Capone et al, «Solid state gas sensors: State of the art and future activities», *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, (2003), 1335 – 1348.
- [9] N. Yamamoto et al, «Temperature Dependence of the Sensitivities of Metal-TiO₂ Junctions to Various Reducing Gases», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, (1982), 444-446.
- [10] P. Ciambelli et al, «Photocatalysed selective oxidation of cyclohexane to benzene on MoO_x/TiO₂», *Catalysis Today*, vol. 99, (2005), 143–149.
- [11] H. Perron, thèse de doctorat, «Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄», Université Paris 11, Orsay, (2007).
- [12] G. Catalan, and J.F. Scott, «Physics and application of bismuth Ferrite», *Adv. mater.*, vol. 21, (2009), 2463-2485.
- [13] C. Pighini, thèse de doctorat, «Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.», Université de Bourgogne, (2006).
- [14] L. S. Hsu et al, «Real-time monitoring of crystallization and structural transformation of titania films with Raman spectroscopy», *Optics Letters*, vol.10, (1985), 638-640.

- [15] J. L. Murray et al, «The O–Ti (Oxygen-Titanium) system», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, (1987), 148-165.
- [16] F. Bregani et al, «Temperature effects on the size of anatase crystallites in Mo-TiO₂ and W-TiO₂ powders», *Sensors and Actuators*, vol. B 31, (1996), 25-28.
- [17] E. Millon et al, rapport de recherche, «Interaction faisceaux énergétiques (laser, électrons) et matériaux : application au dépôt de couches minces d'oxydes», GREMI, UMR7344, CNRS, université d'Orleans, (2011).
- [18] J. Nowotny et al, « Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry International», *Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, (2007), 2630 – 2643.
- [19] Z.M. Jarzebski, « Oxide semiconductor», Edition Academic press, (1962).
- [20] A. Bally, thèse doctorat, « Electronic properties of nano-crystalline titanium Dioxide thin films», Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1999).
- [21] V. Bessergenev et al, «Electrical properties of thin-films wide-band gap semiconductor TiO₂ prepared by CVD», *Phys. Status Solidi*, vol. C7, (2010), 949– 952.
- [22] C. Legrand-Buscema, et al, « Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol–gel process», *Thin Solid Films*, vol. 418, (2002), 79–84.
- [23] N.C. Raut et al, « Effect of temperature on the growth of TiO₂ thin films synthesized by spray pyrolysis: Structural, compositional and optical properties», *Materials Research Bulletin*, vol. 46, (2011), 2057–2063.
- [24] Z. Lei et al, « Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ thin films», *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, (2007), 772-776.
- [25] I. Ben Mbarek, et al, «Effect of the substrate temperature on the properties of the RF sputtered TiO₂ thin films », *Phys. Status Solidi*, vol. C 7, (2010), 2311–2315.
- [26] H.Tahi, mémoire de magister, «Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semiconductrices transparentes (TCO) », Université Mouloud MAMMERI, Tizi Ouzou, (2005).
- [27] S. Krishna, «Handbook of thin-film deposition processes and techniques, principles, methods, equipment and applications», Intel Corporation Santa Clara, California, 2^{ème} édition, (2002).
- [28] L. Chibane, mémoire de magister, «Etude des propriétés électriques et structurales du semiconducteur lamellaire MoS₂ pour application photovoltaïque.», Université Mouloud MAMMERI, Tizi Ouzou, (2009).
- [29] D.Guitoume, mémoire de magister, « Elaboration et étude des couches minces photocatalytiques à base de TiO₂-Fe₂O₃», Université Mentouri Constantine, (2008).
- [30] S. Hariech, memoire de magister, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Université Mentouri Constantine, (2009).

- [31] C. Quinonez, et al, «Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method », *Applied Surface Science*, vol. 256, (2010), 4065–4071.
- [32] Z.S. Khalifa et al, « Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition», *Thin Solid Films*, vol. 518, (2010), 5457–5462.
- [33] C.-K. Jung et al, « Characterization of growth behavior and structural properties of TiO₂ thin films grown on Si(100) and Si(111) substrates», *Surface and Coatings Technology*, vol. 174 –175 ,(2003), 296–302.
- [34] X. Liu et al, «Structural characterization of TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition on GaAs (100) substrates», *Applied Surface Science*, vol. 174, (2001), 35-39.
- [35] K. Z. Yahya, thèse de doctorat, « Characterization of Pure and dopant TiO₂ thin films for gas sensors applications», *Université, Technology*, (2010).
- [36] G. Yildirim et al, «Substrate effect on microstructure and optical performance of sputter-deposited TiO₂ thin films», *Cryst. Res. Technol*, vol. 47, (2012), 195 – 201.
- [37] H. Tang et al, «Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films», *Journal of Applied Physics*, vol. 75, (1994), 2042.
- [38] G. L. Chiarello et al, « Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen», *Photochem. Photobiol. Sci*, vol. 10, (2011), 355-360.
- [39] S. D. Mo et al, «Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite », *Physical Review B*, vol. 51, (1995), 13023 – 13032.
- [40] H.P. Deshmukh et al, « Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO₂ thin films», *Materials Science and Engineering*, vol. B 130, (2006), 220–227.
- [41] D.-J. Won et al, « Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties», *Appl. Phys*, vol. 73, (2001), 595–600.
- [42] S. Kumar Sharma et al, « Structural and optical investigations of TiO₂ films deposited on transparent substrates by sol–gel technique», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, (2009), 244–247.
- [43] W. A. Badawy, « Preparation, electrochemical, photoelectrochemical and solid-state characteristics of indium-incorporated TiO₂ thin films for solar cell fabrication», *Journal of material science*, vol. 32, (1997), 4979- 4984.
- [44] J.-H. Park, et al, « Indium-free, acid-resistant anatase Nb-doped TiO₂ electrodes activated by rapid-thermal annealing for cost-effective organic photovoltaics», *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2011), 1-8.
- [45] www.filmetrics.com , «refractive-index-database».

- [46] S. Tripura Sundari et al, « Ellipsometric studies on TiO₂ thin films synthesized by spray pyrolysis technique », Applied Surface Science, vol. 257, (2011), 7399–7404.
- [47] H.Tang. et al, « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films », J. Appl Phys, vol.75, (1994), 2042-2047.
- [48] E. Boulbar, thèse doctorat, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons », Université d'Orleans, (2010).
- [49] J. Liu et al, « Influence of annealing process on conductive properties of Nb-doped TiO₂ polycrystalline films prepared by sol–gel method », Applied Surface Science, vol. 257, (2011), 10156– 10160.
- [50] T. Hitosugi et al, « Fabrication of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass and polyimide substrates », Thin Solid Films, vol. 517, (2009), 3106–3109.
- [51] B.-S. Jeong et al, « Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition », Solid-State Electronics, vol. 47, (2003), 2275–2278.
- [52] J. Domaradzki et al, « Electrical and optical properties of transparent oxide semiconductors (TOSs) based on Eu,Pd- and Tb,Pd-doped TiO₂ », Phys. stat. sol. vol. (a) 205, (2008), 1967–1970.
- [53] H. Jing-Huei et al, « Structures and properties of titania thin films annealed under different atmosphere », Thin Solid Films, vol. 520, (2011), 1379–1384.
- [54] K. Hung et al, « Transparent conducting oxide films of heavily Nb-doped titania by reactive co-sputtering », Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, (2011), 10190–10194.
- [55] B. Sydney Richards, thèse doctorat, « Novel Uses of Titanium Dioxide for Silicon Solar Cells », Université de New South Wales, (2002).
- [56] M.A. Green, « Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice », Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, (1995).
- [57] M. Balestrieri et al, « Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells », Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 95, (2011), 2390–2399.
- [58] K. Lagha, et al, « Elaboration of heterojunction solar cells by the deposit of tin oxide thin films on silicon by APCVD », Thin Solid Films, vol. 518, (2009), 1218–1221.
- [59] L. LI, « Light-Harvesting in n-ZnO/p-Silicon Heterojunctions », Journal of Electronic Materials, vol.39, (2010), 2467- 2470.
- [60] H. Mathieu, « Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques », 6^{ème} Edition, DUNOD, (2009).
- [61] A. Bouyelfane, mémoire de magister, « Optimisation de la grille de collecte des cellules solaires conventionnelles à base de silicium multicristallin », Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (2009).
- [62] S.M. Sze, « Physics of semiconductor devices », John Wiley and Sons, (2007).

- [63] A. Moliton, « Electronique et optoélectronique organiques », Springer, (2011).
- [64] H. Fan, « Photovoltaic Behaviors in an Isotype n-TiO₂/n-Si Heterojunction », CHIN. PHYS. LETT, vol. 28, (2011), 127305.
- [65] www.Mersen.com, « Procédés de fabrication du polysilicium ».
- [66] V. Jordi, thèse doctorat, « Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique », École doctorale des matériaux de Lyon, (2011).
- [67] A. Luque et Steven Hegedus, « Handbook of Photovoltaic Science and Engineering », John Wiley and Sons, (2003), 153-251.
- [68] A. Mouhoub, « Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin », Rev. Energ. Ren, vol. 4, (2001), 11-22.
- [69] C. Miquel, document électronique, « Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental », (2009).
- [70] D. Hocine et al, « Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition and Characterization of TiO₂ Antireflection Coatings for Monocrystalline Silicon Solar Cells », IEEE Xplore journal, Proceedings of the International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP), Ischia, Italy, (2011), 145 – 152.
- [71] K. Djeriouat, mémoire Magister, « Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaINP/GaAs », Université de Tlemcen, (2011).
- [72] W. Favre, thèse doctorat, « Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations », Université Paris-Sud11, (2011).
- [73] R.W. Miles et al, « Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues », Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 51, (2005), 1-42.

Résumé

Les cellules solaires à hétérojonction TCO-Si constituent une alternative très prometteuse aux cellules solaires à homojonction PN, grâce à leurs faibles coûts de fabrication et leurs rendements appréciables. Ce travail est une contribution à la simulation de la cellule solaire à hétérojonction formée, d'un substrat au silicium et d'un émetteur à base d'oxyde de titane (TiO_2). L'hétérojonction TiO_2 -Si est simulée à l'aide du logiciel AFORS-HET, dans le but d'optimiser le rendement en agissant sur quelques éléments constituant la cellule. Les résultats obtenus ont montré que la tension du circuit ouvert et le courant de court-circuit de la cellule à hétérojonction TiO_2 -Si peuvent atteindre 631,9 mV et 38 mA/cm², respectivement.

Mots clés : Oxyde de titane, cellule solaire, hétérojonction, couche mince, simulation.

Abstract

Heterojunction solar cells TCO-Si present a very promising alternative as a low-cost photovoltaic device for homojunction PN solar cells, thanks to their low manufacturing costs and their appreciable efficiency. This work is a contribution to a numerical simulation of the performance of heterojunction solar cell on crystalline silicon substrate with a titanium oxide (TiO_2) emitter layer. We use AFORS-HET software as a tool of simulation and describe in detail for most parameters how they affect cell properties. The results reported show that the open circuit voltage and short circuit current of this heterojunction solar cell can reach 631,9 mV and 38 mA/cm², respectively.

Keywords: Titanium oxide, solar cell, heterojunction, thin film, simulation.