

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté de Génie Electrique et d'informatique

Département d'Electronique



MEMOIRE

Présenté par

BOUBRIK Nacer

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

En Electronique

Option Microélectronique

Thème :

*Comparaison des effets antireflets du SnO_2
et ZnO utilisés comme couches antireflet
sur les propriétés de la cellule solaire à
homo-jonction.*

Mémoire soutenue le : 25 /09/2013

devant le jury composé de :

MEGHERBI M.	Professeur Université M. MAMMERI, Tizi-Ouzou	Président
BELKAID M. S.	Professeur Université M. MAMMERI, Tizi-Ouzou	Rapporteur
CHIKOUCHE A.	Directeur de recherche, UDES, Bou-Ismaïl, Alger	Examineur
LAGHA-MENOUER K.	Maître de conférences B, Université M. MAMMERI, Tizi-Ouzou	Examinatrice

Remerciements

Ce présent travail a été fait au Laboratoire des Technologies Avancés de la Faculté Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. Je tiens à exprimé ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements au professeur Mohammed Said BELKAID, Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour la confiance qu'il a placée en moi, pour ses précieux conseils, son soutien et sa disponibilité dont il a fait montre durant la préparation de ce présent travail.

Comme je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail malgré leurs lourdes responsabilités : Le président de jury, Monsieur : MEGHERBI Mohamed Professeur à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou ainsi que Monsieur : CHIKOUCHE Ahmed Directeur de recherche au centre de recherche UDES, Bou-Ismaïl, Alger et Madame LAGHA- MENOUEK Kahina, maître de conférences (B) à l'Université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou.

Je tien à exprimé aussi mes remerciements à Monsieur HADJ Arab, directeur de recherche au centre de recherche CDER, Alger, de m'avoir donné ses connaissances en ma faveur sans le rencontré, ainsi que je remercie tout les centres de recherches en Algérie, de m'avoir répondu soit par email ou par téléphone.

Je souhaite maintenant remercier tous les collègues, ou plutôt amis, de leurs soutiens.

Sommaire

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

Chapitre I : Etat de l'art des TCOs et couche antireflet.

Introduction.....	3
I.1. Etat de l'art des TCOs.....	4
I.2. Définition d'un TCO.....	5
I.3. Critère du choix d'un TCO.....	6
I.3.1. Facteur de mérite.....	6
I.4. Les propriétés des TCO.....	7
I.4.1. Propriétés électriques des TCO.....	7
a- La largeur de la bande interdite des TCO (Gap) (eV).....	8
b- La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	8
c- La résistance surfacique : R_s (Ω), (Ω/\square).....	8
d- La mobilité : μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$).....	8
d.1. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés.....	9
d.1.1. Les TCO intrinsèques.....	9
d.1.2. Le dopage des TCO.....	10
d.1.2.1. Dopage type n.....	10
d.1.2.2. Dopage type p.....	10
I.4.2. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs.....	11
a- Le facteur de transmission T.....	12
b- Le facteur de réflexion R.....	12
c- Le facteur d'absorption A.....	12
c.1. Le coefficient d'absorption.....	12
I.4.3. Autres propriétés qui influent sur le choix des TCO.....	15
I.5. Applications des TCO.....	16
a. Capteurs à gaz.....	16
b. Revêtements couches protectrices ou intelligentes.....	18
c. Systèmes optoélectroniques.....	18

d. Cellules solaires.....	19
I.6. Utilisation des TCO comme couches antireflet.....	20
I.6.1. Principe d'une couche antireflet.....	21
a. Le champ réfléchi.....	22
b. Le champ transmis	22
c. Intensités I_r et I_t	23
I.6.1.1. Cas d'une incidence normale	23
I.7. L oxydes transparents conducteurs.....	25
I.7.1. L'oxyde d'étain SnO_2	25
a- Structure cristalline.....	25
b- Propriétés électriques.....	26
c- Propriétés optiques.....	26
d- Les différentes phases de l'oxyde d'étain.....	27
I.7.2. Oxyde de Zinc (ZnO).....	28
a. Propriétés générales de ZnO	28
b. Structure cristalline.....	28
c. Propriétés électriques.....	29
d. Propriétés optiques.....	30

Chapitre II : Techniques de fabrication et de caractérisation des TCO.

II.1. Méthodes de dépôt des TCO	32
II.1.1. Méthodes d'élaborations par voie humide	34
a. Technique de spray pyrolyse	34
a.1. Principe de Spray pyrolyse.....	34
II.1.2. Méthodes d'élaborations par voie sèche (dépôt en phase vapeur).....	37
a. La technique CVD.....	37

b. Technique de pulvérisation cathodique (Sputtering).....	40
II.2. Les techniques de caractérisations des TCO	42
II.2.1. Mesure de l'épaisseur	43
II.2.1.a. Méthode des franges d'interférences.....	43
II.2.1.b Ellipsométrie.....	45
II.2.2. Caractérisation structurelle.....	47
II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	47
II.2.3. Détermination des propriétés structurales.....	49
II.2.3.a. Détermination de la taille des cristallites.....	49
II.2.3.b Détermination des contraintes.....	50
II.2.4. Caractérisation morphologique.....	50
II.2.4.1 : Microscopie électronique à balayage (MEB).....	50
II.2.5. : Caractérisation optiques.....	55
II.2.5.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	55
II.2.5.2 : Mesure de la réflexion et de la transmittance.....	56
II.2.5.3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	58
II.2.6. Caractérisation électriques.....	59
II.2.6.1. Mesure de la résistivité électrique.....	59
II.2.6.2. Calcul de l'énergie d'activation.....	61

Chapitre III : effets de la couche antireflet sur la cellule solaire.

1. La cellule solaire.....	62
1.1. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire.....	62
1.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	64
1.2.1. L'interaction photon/semi -conducteur.	64
1.2.2. Structure et fonctionnement d'une cellule solaire.....	67

1.2.3. Fonctionnement d'une cellule solaire	67
1.3 : Les paramètres caractérisant une cellule photovoltaïque.....	68
1.3.1. Schéma équivalent d'une cellule solaire.....	68
1.3.1.1. Cellule idéale.....	68
a.1. La caractéristique courant-tension I (V).....	69
a.2. Paramètres caractérisant la cellule solaire.....	69
a.2.1. Le courant de court-circuit exprimé en mA.....	70
a.2.2. La réponse spectrale r_s	70
a.2.3. Tension du circuit-ouvert.....	71
a.2.4. La puissance maximale.....	71
a.2.5. Le facteur de forme FF.....	71
a.2.6. Le rendement de conversion.....	71
a.3. Facteurs limitant le rendement.....	72
1.3.1.2. La cellule solaire réelle.....	73
a. Cellule solaire réel sous éclairement.....	74
b. cellule solaire réel sous obscurité.....	74
2. Application des TCO dans les cellules solaire.....	75
2.1. Effets de la couche antireflet sur le rendement de la cellule solaire.....	76

Chapitre IV : Simulation des effets de ZnO et SnO₂ sur les propriétés de cellule

solaire homo-jonction au silicium sous PC1D.

1. Présentation du logiciel PC1D.....	77
1.2.La caractéristique I(V) de la cellule Si(N ⁺)-Si(P).....	79
2. Les paramètres des cellules simulées.....	80
2.1 Les paramètres de la cellule SnO ₂ -Si(N ⁺)-Si(P).....	80
2.1.1 La caractéristique I(V) de la cellule SnO ₂ -Si(N ⁺)-Si(P).....	81
2.1.2 Les paramètres influençant sur le rendement de la cellule.....	82
a. Influence de la réflexion du TCO.....	82

b.	Influence de l'épaisseur de la couche antireflet (SnO_2).....	84
c.	Influence de l'indice de réfraction de SnO_2	84
d.	Influences du gap du SnO_2	85
2.2	Les paramètres de la cellule $\text{ZnO-Si(N}^+)-\text{Si(P)}$	85
2.2.1	La caractéristique $I(V)$ de la cellule $\text{ZnO-Si(N}^+)-\text{Si(P)}$	87
2.2.2	Les paramètres influençant sur le rendement de la cellule.....	88
a.	Influence de l'épaisseur de la couche antireflet (ZnO).....	88
b.	Influence de la réflexion du TCO.....	89
c.	Influence de l'indice de réfraction de ZnO	90
d.	Influence du gap de ZnO	91
3.	Comparaisons des résultats obtenus	91
	Conclusion générale.....	94

Résumé

En raison du développement de l'industrie, la croissance mondiale de la consommation d'électricité observée ces dernières décennies va encore s'accroître. L'énergie électrique est généralement produite par combustion à partir de ressources non renouvelables (charbon, pétrole, gaz...). Tandis que, l'énergie obtenue grâce aux cellules photovoltaïques est de plus en plus considérée comme une énergie qui peut contribuer à la production mondiale de l'énergie électrique participant efficacement au développement durable.

Dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium, la réduction des pertes par réflexion doit impérativement être prise en compte. Ces pertes s'évaluent à 35% sur la surface du silicium. Des améliorations appréciables des performances de la cellule photovoltaïque peuvent être atteintes par réduction de ces pertes. La qualité des revêtements antireflets (RAR) est donc un paramètre essentiel pour obtenir des cellules solaires à rendement élevé.

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets des TCOs utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, pour cela nous avons fait une étude et une simulation de la jonction PN au silicium avec en premier lieu une couche de SnO_2 et en suite avec ZnO comme couche antireflet. En fait, la variation des propriétés des TCO à savoir le dopage, le coefficient de réflexion, l'épaisseur de la couche joue un rôle très important sur le rendement de la cellule.

Nous avons également étudié le principe de la couche antireflet, de la cellule solaire et des différents TCO utilisés dans ce travail à savoir le SnO_2 et le ZnO , et ensuite nous avons présenté les méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces TCO, enfin nous avons terminé par une simulation des cellules $\text{SnO}_2\text{-Si(N}^{++}\text{)-Si(P)}$, $\text{ZnO-Si(N}^{++}\text{)-Si(P)}$ et $\text{Si(N}^{++}\text{)-Si(P)}$ pour démontrer l'influence des propriétés des TCO sur les propriétés de la cellule à savoir le rendement, le facteur de forme, sa puissance...etc.

Mots clés : TCO, couche antireflet, SnO_2 , ZnO , cellule solaire, homo-jonction, simulation, PC1D.

Introduction générale :

Les semi-conducteurs transparents sont des oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) ou Transparent Conductive Oxyde (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande. Ils sont largement utilisés pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LED), les détecteurs de gaz, dans les fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiment, four,...), et dans les cellules solaires comme couche antireflet à travers laquelle la lumière est captée par la cellule. En fait, une couche de TCO sert d'électrode transparente pour collecter les porteurs de charges électriques tout en laissant passer la lumière solaire.

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets de l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) utilisés comme couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, pour cela nous avons fait une étude et une simulation de la jonction PN au silicium avec en premier lieu une couche de SnO_2 et en suite avec ZnO comme couche antireflet. En faite, la variation des propriétés des TCO à savoir le dopage, le coefficient de réflexion, l'épaisseur de la couche joue un rôle très important sur le rendement de la cellule.

Notre travail est rapporté dans ce mémoire selon quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons un état de l'art des TCO ainsi que le principe de la couche antireflet. Dans un premier temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes transparents est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, nous présentons une étude détaillée du principe de la couche antireflet, et enfin nous terminons par une présentation des TCOs utilisés dans ce travail.

Le chapitre II, quant à lui, est consacré en premier lieu à la présentation des techniques de dépôt les plus utilisées à savoir la technique du spray pyrolyse, la technique CVD, la technique de pulvérisation cathodique. En second lieu nous y présentons les techniques de caractérisations les plus utilisées à savoir la technique de mesure de

l'épaisseur du TCO (méthode des franges d'interférence), l'ellipsométrie, la diffraction des rayons X (RDX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique des quatre pointes.

Dans le chapitre III, nous présentons l'effet de la couche antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction. Nous commencerons par exposer l'étude de la cellule solaire à homo-jonction avec ces différents paramètres électriques et optiques pour ensuite présenter l'effet de l'utilisation de la couche antireflet sur les propriétés de cette dernière.

Enfin, dans le chapitre IV nous faisons une simulation sous le logiciel PC1D (Personnel Computer One Dimensionnel) de trois cellules solaires à homo-jonction, une sans couche antireflet, l'autre avec SnO_2 et l'autre avec ZnO comme couche fenêtre pour ensuite faire une comparaison entre ces dernières.

Dans ce chapitre nous présenterons l'état de l'art sur les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxydes TCO), leurs propriétés électriques et optiques. Nous présenterons en suite le principe d'une couche antireflet, et enfin nous ferons une présentation de quelques TCO utilisés comme électrode transparente dans les cellules solaires.

I. Introduction :

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCO sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap. Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible et du proche infrarouge. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker [1,2] ; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO_2 [2], ceci, respectivement en 1931 et 1942. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO, l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium $(\text{Ga-In-Sn})\text{-O}$.

Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés [2]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires, les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite.

I.1. Etat de l'art des TCO:

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide : TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [7], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008[2]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment.

L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes.

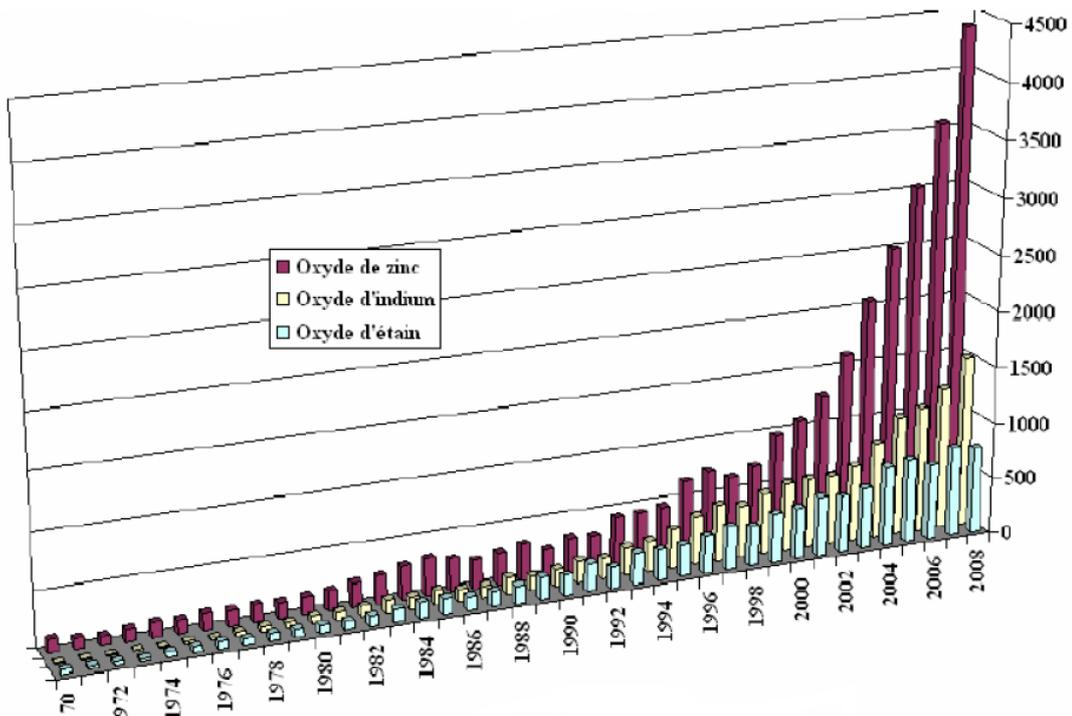


Figure. I.1. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 [8].

I.2. Définition d'un TCO :

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant une libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC appelée gap et notée « E_g ». Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent l'énergie suffisante pour passer d'une bande à une autre. Pour un très large gap, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [2].

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe, c'est-à-dire sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm [3]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible.

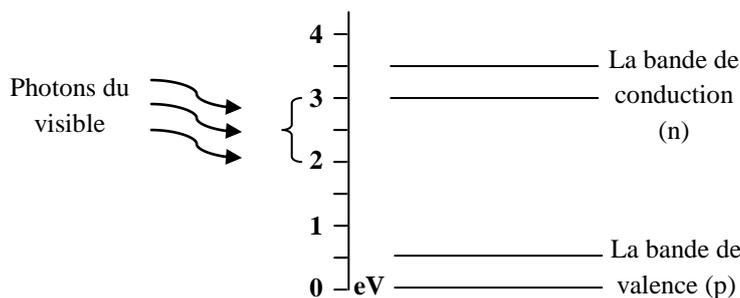


Figure I.2: Structure de bande d'énergie des TCO.

I.3. Critère du choix d'un TCO:

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, ainsi que celui qui présente un bon facteur de mérite.

I.3.1. Facteur de mérite :

G. Haacke a suggéré en 1976 [14], un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des TCO. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne T dans le domaine du visible (200 à 800 nm) et la résistance carrée du film TCO [2, 8, 9]:

$$Q = \frac{T}{R/\square} \quad I.1$$

Des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke 1976] [14] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (I.2) [2].

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R/\square \cdot \ln(R + T)} \quad I.2$$

σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$): Conductivité électrique ;

α (cm^{-1}) : Coefficient d'absorption ;

R/\square : Résistance carrée. Ω^{-1}

T [%] : Transmission totale.

R [%] : Réflexion totale.

Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke 1976] [2].

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est élevée, ou si sa conductivité (σ) est trop faible alors cette figure de mérite va avoir une valeur faible. Cela permet alors de comparer plusieurs TCOs.

A l'aide de l'équation précédente Gordon a évalué les figures de mérite de plusieurs TCO, les valeurs qu'il a obtenus sont comprises entre 0 et 7, comme le représente le tableau (I-1) [2].

Matériaux	Résistance carrée (Ω/\square)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Facteur de mérite (Ω) ⁻¹
ZnO_F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO_Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ _Sn	6	0.04	4
SnO ₂ _F	8	0.04	3
ZnO_Ga	3	0.12	3
ZnO_B	8	0.06	2
SnO ₂ _Sb	20	0.12	0.4
ZnO_In	20	0.20	0.2

Tableau I-1: le facteur de mérite de quelques oxydes transparents conducteurs.

I.4. Les propriétés des TCO :

En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes: haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité [3]. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation [3].

I.4.1. Propriétés électriques des TCO :

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [1]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles de :

a- La largeur de la bande interdite des TCO (Gap) :

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I-2) [2]. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

TCO	Gap (eV)
S_nO_2	(3,6-4,2)
Z_nO	(3,2-3,3)
ITO	4,2
ZTO	>3
TiO_2	(3-3.2)

Tableau I.2 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO

b- La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ :

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité σ se réduit à :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad I.3$$

c- La résistance surfacique : R_s (Ω), (Ω/\square):

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leurs propriétés électriques sont définies par la résistance surfacique R_s , connue sous le nom de la résistance carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité « ρ » et l'épaisseur « d » de la couche d'oxyde:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad I.4$$

d- La mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$) :

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le

réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus la diffusion devient importante donc la mobilité diminue.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée « n_c ». En dessous de « n_c », le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [4] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad I.5$$

Où :

a_0^* : Rayon de Bohr effectif du matériau.

La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCO. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad I.6$$

Où : τ : le temps de relaxation entre deux collisions ;

l : le libre parcours moyen ;

V_f : la vitesse de l'électron ;

m^* : masse effective des électrons.

d.1. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés :

d.1.1. Les TCO intrinsèques :

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux déposés en couches minces qui fait apparaître des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent. L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCO non dopés.

d.1.2. Le dopage des TCO :

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage TCO type n est réalisé en 1947 par J.M. Mochel [4], qui a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Ces dernières années certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCO dopés P.

d.1.2.1. Dopage type n :

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le Tantale (Ta), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In).

d.1.2.2. Dopage type p :

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote (Al-N) et par l'azote (N).

La figure (I.2) illustre les structures de bandes paraboliques du TCO non dopé et de TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés. Où « E_{g0} » la valeur du gap de matériau intrinsèque et E_g : la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque [3].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad I.7$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad I.8$$

Le changement du gap est dû au dopage : l'augmentation du gap résultant de la concentration en porteur se traduit par l'équation :

$$E_g = E_{g_0} + \Delta E_g \quad I.9$$

Avec :

E_{g_0} : Le gap original (correspond au matériau non dopé) ;

ΔE_g : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss [3].

La valeur ΔE_g est donnée par la théorie de Burstein-Moss [3] :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad I.10$$

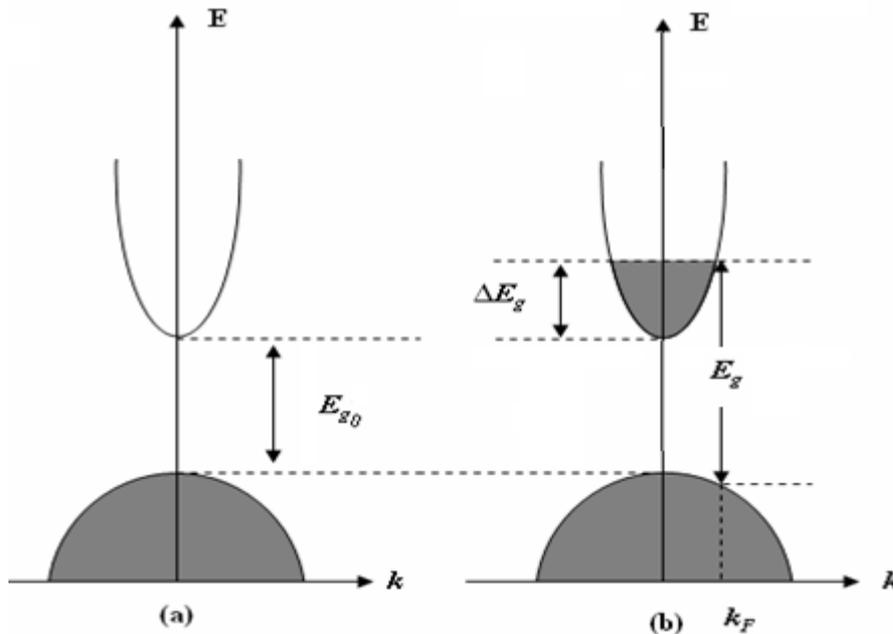


Figure I.3: Structure des bandes du : a) TCO non dopé et b) TCO dopé.

I.4.2. Les propriétés optiques des oxydes transparents conducteurs :

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission T (Transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption).

a- Le facteur de transmission T :

Il est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (Φ_0).

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad T_{\%} = 100.T \quad I.11$$

b- Le facteur de réflexion R :

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (Φ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$R = \frac{\Phi_R}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad R_{\%} = 100.R \quad I.12$$

c- Le facteur d'absorption A :

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (Φ_A) et l'intensité lumineuse incidente (Φ_0).

$$A = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad A_{\%} = 100.A \quad I.13$$

La conservation du flux donne les relations :

$$\Phi_0 = \Phi_T + \Phi_R + \Phi_A \quad I.14$$

On obtient alors la relation : $1 = T + R + A \quad I.15$

c.1. Le coefficient d'absorption :

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche « d » au coefficient d'absorption illustré par l'équation suivante.

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad I.16$$

Avec T et R : transmission et réflexion du film TCO.

« α » étant le coefficient d'absorption du film, il est lié au coefficient d'extinction k qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad I.17$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction « n », le coefficient d'extinction « k » et le gap « E_g ».

La figure (I-4), représente les évolutions des facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption avec la longueur d'onde d'une couche fine de SnO₂ dopé Fluor d'épaisseur 1,14 μm .

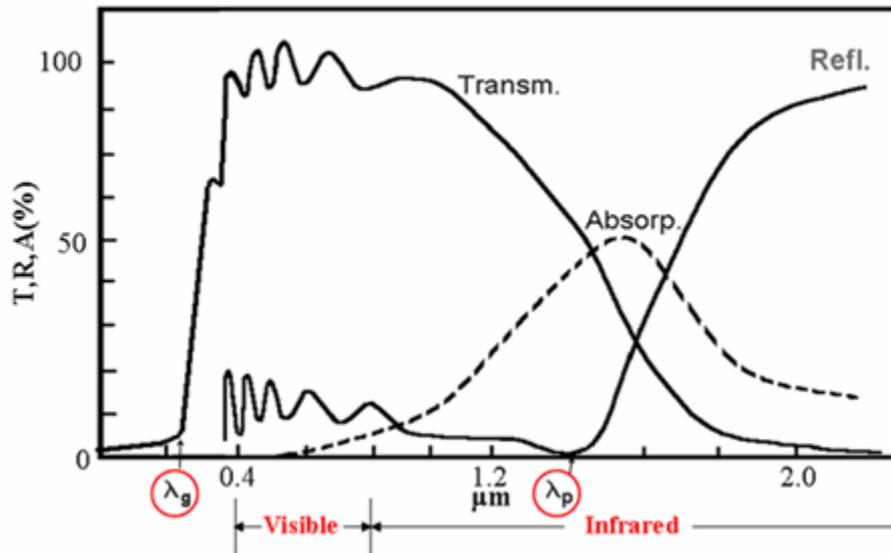


Figure I.3 : Facteurs de transmission, réflexion et absorption d'un oxyde transparent conducteur [2,6,14].

Cas où $\lambda < \lambda_g$: c'est le domaine ultra violet des longueurs d'ondes, l'énergie des photons qui est supérieure ou égale à celle du gap est absorbée et les électrons de la bande de valence sont transférés dans la bande de conduction. Ce sont les transitions bande à bande qui dominent dans ce cas.

Les TCO ont une bande interdite large qui varie entre 3 et 4 eV. Ce gap correspond aux photons de longueurs d'ondes comprises entre 300 et 400 nm (gamme UV). Lorsque ces photons sont absorbés, leur énergie induit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cet intervalle de longueur d'ondes, le gap optique peut être estimé en utilisant la relation suivante :

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad I.18$$

Où :

α : Coefficient d'absorption ;

h : Constant de Planck ;

ν : La fréquence de l'onde lumineuse ;

E_g : Largeur du gap.

Cas où $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: l'oxyde conducteur est transparent dans toute cette gamme qui englobe les longueurs d'ondes visibles et proche infrarouge. L'oxyde transparent conducteur joue le rôle d'une couche antireflet conductrice.

Cas où $\lambda \geq \lambda_p$: dans le proche infrarouge (au-delà de 1200 nm), le TCO ne transmet plus la lumière. Dans cet intervalle, le TCO présente une forte absorption. La diminution de la transmission peut s'expliquer par le modèle de Drude qui illustre la théorie classique des électrons libres. Dans ce modèle, les électrons libres sont assimilés à un plasma oscillant à la fréquence ν_p , liée à la longueur d'onde λ_p dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$\lambda_p = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \quad I.19$$

ε : La permittivité électrique relative mesurée dans le visible

λ_0 : Longueur d'onde pour laquelle la réflexion atteint sa valeur minimale

L'augmentation de l'absorption à la longueur d'onde λ_p dans la couche de l'oxyde transparent conducteur est provoquée par les électrons libres. La fréquence plasma ν_p s'exprime en fonction de la concentration des électrons libres « n_e », les permittivités « ε_1 » et « ε_0 » qui est la permittivité du milieu et du vide, ainsi que de la masse effective des électrons.

$$\nu_p = \left(\frac{n_e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 m^*} \right) \quad I.20$$

La relation entre la longueur d'onde λ_p et la fréquence plasma ν_p est :

$$\lambda_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\nu_p} \quad I.21$$

Avec c : célérité de la lumière

La permittivité diélectrique « ε » est liée à l'indice de réfraction « n » et au coefficient d'extinction « k » comme le montre l'équation suivante :

$$\varepsilon = (n - jk)^2 \quad I.22$$

Les grandeurs « n » et « k » varient selon la gamme du spectre lumineux.

Si $\nu < \nu_p$ ou $\lambda >> \lambda_p$: La partie imaginaire de « ε » devient élevée et la partie réelle est négative. Ceci donne un indice de réfraction élevé.

Si $\nu >> \nu_p$ ou $\lambda < \lambda_p$: La partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption du TCO est faible. L'indice de réfraction sera défini par la formule:

$$n = \varepsilon \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2} = \sqrt{\varepsilon_\infty} \quad I.23$$

ε_∞ : Permittivité à haute fréquence.

I.4.3. Autres propriétés qui influent sur le choix des TCO :

Outre les facteurs susmentionnés, il ya quelques autres facteurs pertinents [2], par exemple: la stabilité thermique (une certaine plage de températures élevées dans laquelle le TCO montre une résistivité stable, cette température est légèrement au-dessus de la température de dépôt optimisées), la température de dépôt joue un rôle clé dans le cas de substrats flexibles et sensibles à la chaleur, la barrière de diffusion entre le film et le substrat (pour éviter la diffusion de matériaux de substrat dans les films et vice versa à températures de dépôt élevées et post-dépôt des procédés thermiques), la gravure (gravure facile des films minces TCO est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO pour résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production (y compris le coût des matières premières et le processus de préparation) et la toxicité (supplémentaires doivent

encapsuler comme un bouclier pour TCO utilisant élément toxique pour protéger la fuite de matières toxiques dans l'environnement), etc.

Le tableau (I.3) présente les propriétés physiques des différents TCO.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bonne stabilité thermique	SnO ₂ : F ; Cd ₂ SnO ₄
Très bonne dureté mécanique	SnO ₂ : F
Très bonne dureté chimique	ZnO : F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO : B : AG
Faible toxicité	ZnO : F ; SnO ₂ : F
Faible coût	SnO ₂ : F

Tableau I.3 : Propriétés des oxydes transparents conducteurs [9].

I.5. Applications des TCO :

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

a. Capteurs à gaz :

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'absorbe à la surface de la couche mince. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé

sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure I.5. Pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz :

-un faible cout de fabrication ;

-une facilité de son emploi ;

-la sensibilité : Variation d'une grandeur physique caractérisant le matériau sensible (conductivité par exemple) avec la concentration en gaz. Cette sensibilité devra être associée à une dynamique importante de la concentration.

-la sélectivité : Elle caractérise la capacité du matériau sensible à pouvoir isoler l'action d'un gaz parmi certains autres gaz interférents.

-la stabilité : Conditionne tout le traitement de l'information possible en aval du capteur. Le signal ne doit pas dériver dans le temps afin que le traitement de l'information soit correct.

-Réversibilité : Caractérise le retour à l'état initial de la réponse après disparition du gaz détecté. Il est important de savoir que la mise au point d'un capteur passe d'abord par le choix du matériau le constituant et sa réponse vis-à-vis de l'environnement en contact.

On insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

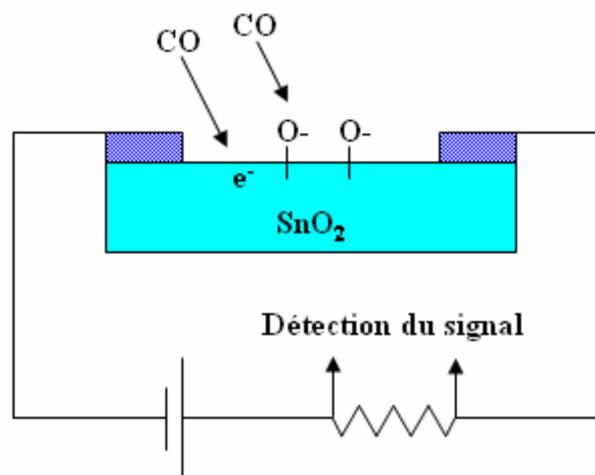


Figure I.5 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 (7).

b. Revêtements couches protectrices ou intelligentes :

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF)) [3].

c. Systèmes optoélectroniques :

Vu leur intérêt, de nombreuses études ont été orientées vers ce domaine d'application.

Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes (figure I.6) pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). Elle est constituée d'une pile de couches organiques fines prises en sandwich entre une anode positive transparente et une cathode métallique négative. La diode repose sur un support transparent, appelé substrat, en plastique ou en verre, l'ensemble étant de l'ordre du millimètre d'épaisseur. D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [12].

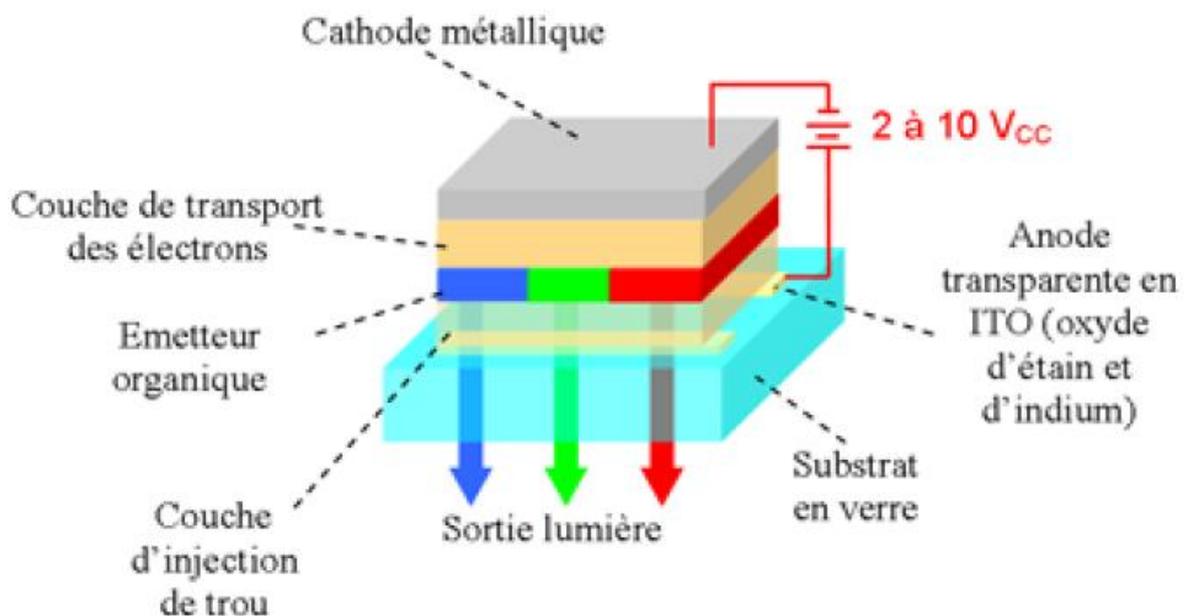


Figure I.6- Exemple d'une structure de base d'une cellule OLED [8].

d. Cellules solaires :

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active [3].

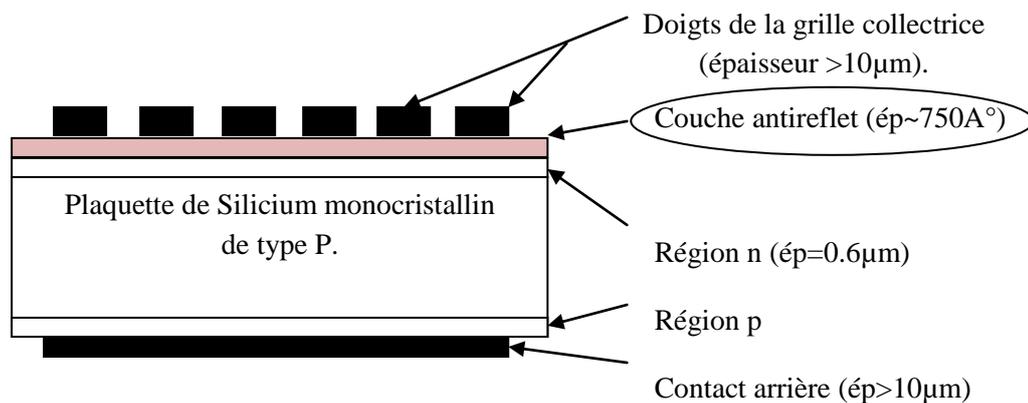


Figure I.7: Exemple de réalisation d'une cellule solaire.

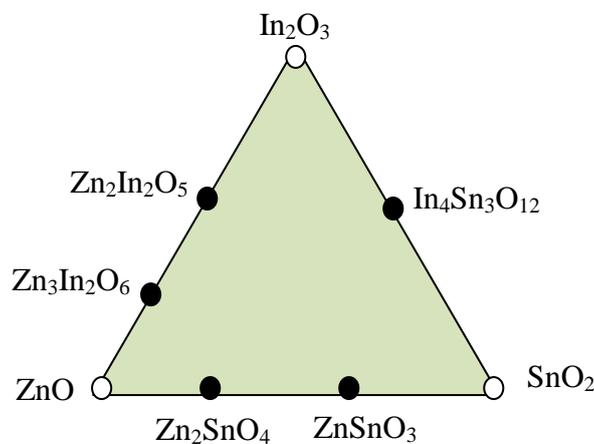


Figure I.8 : Les TCO les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires [9].



Figure I.9 : Quelques applications des TCO [6].

I.6. Utilisation des TCO comme couches antireflet :

Le fonctionnement des couches antireflets, repose sur l'adaptation de l'indice de réfraction de la couche de façon à produire des interférences destructives [4, 6] à une certaine longueur d'onde en tenant compte de l'épaisseur de la couche. Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme du spectre solaire.

I.6.1. Principe d'une couche antireflet :

On considère une couche fine antireflet d'épaisseur « d » et d'indice de réfraction « n_2 ». Cette dernière est située entre l'air d'indice de réfraction « n_1 » et un substrat d'indice « $n_3 > n_2$ » [5].

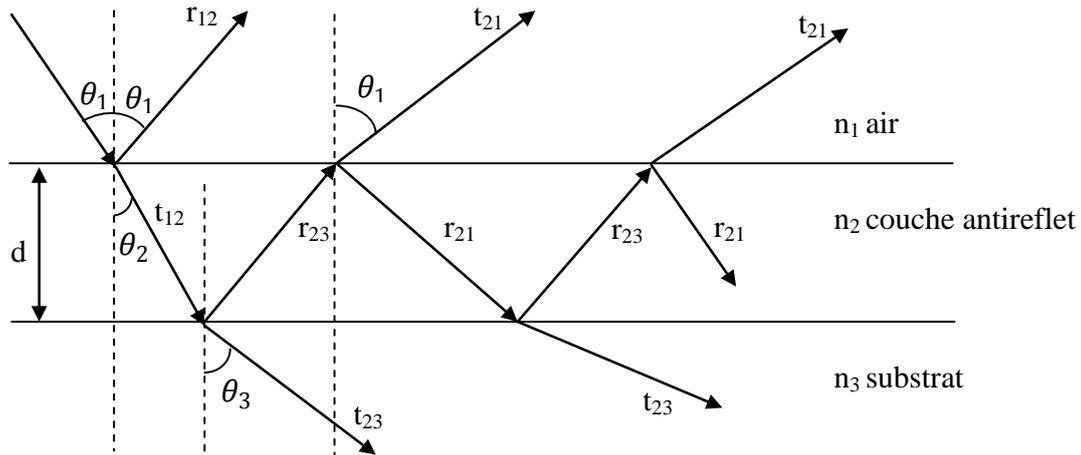


Figure I.10: Rayonnements incidents, réfléchis et transmis entre trois milieux différents.

L'onde incidente est définie par l'amplitude maximale du champ électromagnétique E_0

Le déphasage est égal à [15] :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad I.24$$

Où δ est la différence de marche ($\delta = 2n_2 \cdot d \cdot \cos\theta_2$), on considère que les angles d'incidences (et donc de réfraction) sont faibles, le déphasage devient :

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 \cdot d \quad I.25$$

Soient r_{ij} et t_{ij} les coefficients de réflexion et de transmission du milieu « i » vers le milieu « j ». Dans le cas où le champ électrique « E_0 » a une incidence perpendiculaire au plan d'incidence, alors les coefficients de réflexion et de transmission entre les différents milieux s'exprimeront selon les équations suivantes [5] :

$$r_{12} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad I.26$$

$$r_{21} = \frac{n_2 \cos \theta_2 - n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = -r_{12} \quad I.27$$

$$r_{23} = \frac{n_2 \cos \theta_2 - n_3 \cos \theta_3}{n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3} \quad I.28$$

$$t_{12} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad I.29$$

$$t_{21} = \frac{2n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad I.30$$

$$t_{23} = \frac{2n_2 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3} \quad I.31$$

a. Le champ réfléchi :

On a :

$$E_r = E_0 [r_{12} + t_{12} t_{23} t_{21} e^{j\varphi} (1 + r_{21} r_{23} e^{j\varphi} + x(r_{21} r_{23})^2 e^{j2\varphi} + (r_{21} r_{23})^3 e^{j3\varphi} + \dots)] \quad I.32$$

Le champ électrique réfléchi s'exprime en fonction de E_0 , r_{12} , t_{12} , r_{23} , t_{21} et le déphasage entre les rayons réfléchis φ :

$$E_r = E_0 \left[\frac{[r_{12} + (t_{12} t_{23} t_{21}) e^{j\varphi}]}{(1 - r_{21} r_{23} e^{j\varphi})} \right] \quad I.33$$

b. Le champ transmis :

Le champ électrique transmis jusqu'au milieu d'indice de réfraction n_3 est illustré par la formule :

$$E_t = \frac{E_0 t_{12} t_{23}}{(1 - r_{21} r_{23} e^{j\varphi})} \quad I.35$$

c. Intensités I_r et I_t :

Les intensités réfléchies et transmises sont données par : $I_r = E_r E_r^*$ et $I_t = E_t E_t^*$

I.6.1.1. Cas d'une incidence normale :

En incidence normale, les coefficients de réflexion et de transmission s'expriment comme suit [5,7] :

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad I.36$$

$$r_{21} = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} = -r_{12} \quad I.37$$

$$r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad I.38$$

$$t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad I.39$$

$$t_{21} = \frac{2n_2}{n_1 + n_2} \quad I.40$$

$$t_{23} = \frac{2n_2}{n_2 + n_3} \quad I.41$$

Pour annuler les réflexions, la condition d'interférences destructives c'est-à-dire, $r_{ij} = -r_{ji}$ doit être assurée, c'est le principe des couches antireflets.

Dans le cas où le déphase $\varphi = \pm\pi$, l'expression de l'épaisseur de la couche sera :

$$d = \frac{\lambda}{4n_2} \quad I.42$$

Le champ réfléchi dans ce cas est nul ($E_r = 0$), cela induit à écrire [2, 5, 7]:

$$n_2 = \sqrt{n_1 \cdot n_3} \quad I.43$$

Les figures (I.11, 12) présentent les intensités réfléchies et transmises par une couche quart d'onde d'épaisseur $d = \frac{\lambda_0}{(4(n_1 n_3)^{1/2})}$ placée entre l'air d'indice « $n_1=1$ » et le

verre d'indice « $n_3=1.5$ », pour $\lambda_0 = 5500\text{\AA}$ la couche n'est antireflet que pour la seule longueur d'onde λ_0 [5].

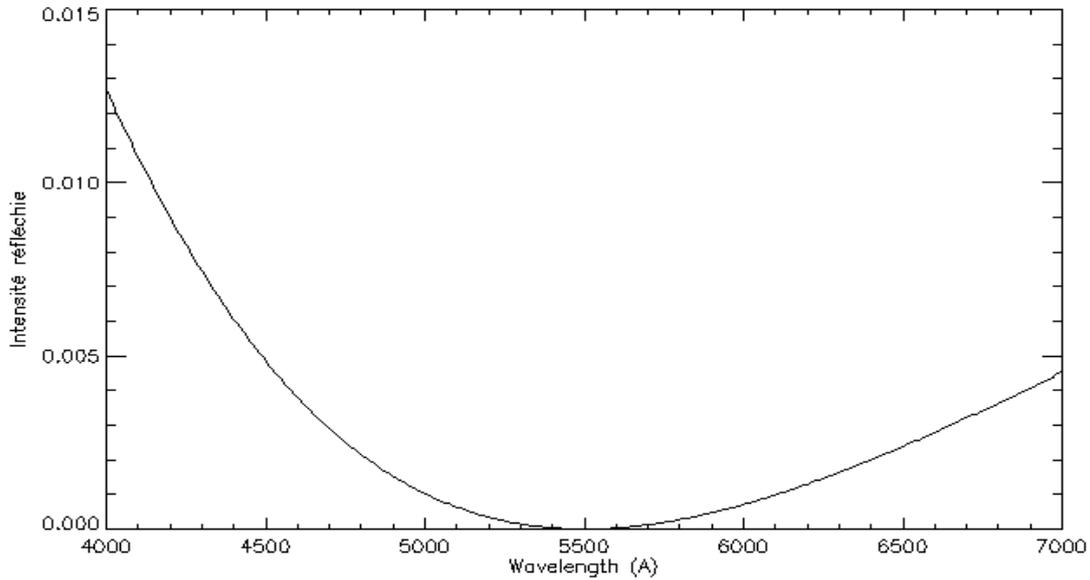


Figure I.11: Intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde frappant sa surface (5500Å) [5].

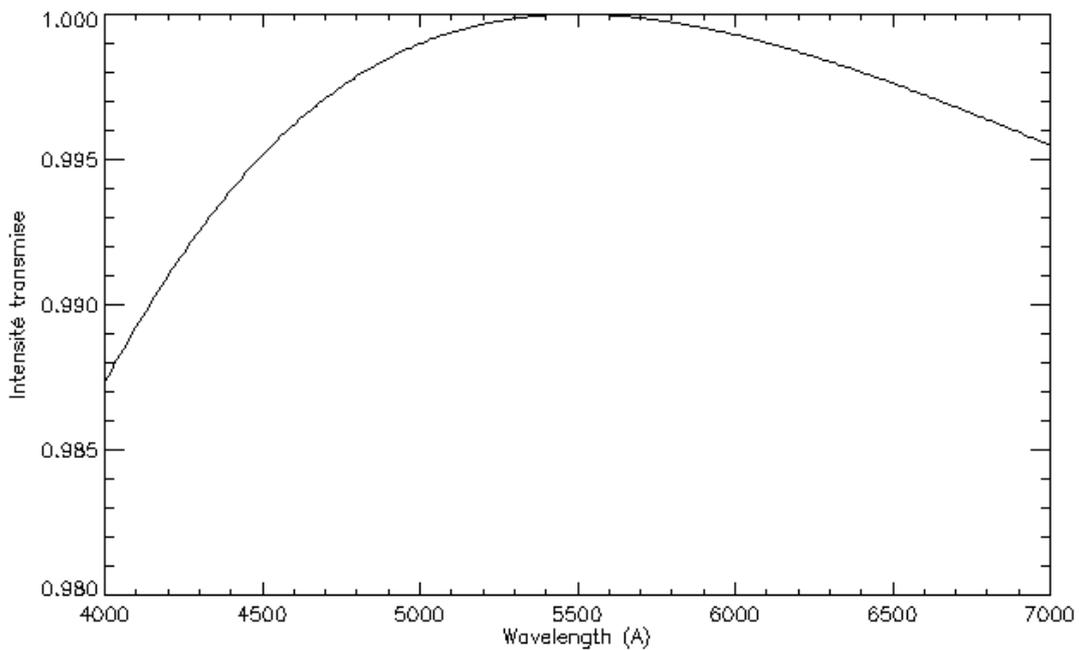


Figure I.12 : Intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde (5500Å) [5].

I.7. L'oxydes transparents conducteurs :

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des oxydes étudiés dans ce travail, en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2).

I.7.1. L'oxyde d'étain SnO_2 :

L'oxyde d'étain (SnO_2) est un oxyde transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [14, 18]. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et il est stable vis à vis de l'atmosphère [18].

a- Structure cristalline :

L'oxyde d'étain SnO_2 cristallise dans le système tétragonal rutile (figure I-13) représenté avec les paramètres suivants : $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.186 \text{ \AA}$.

La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène.

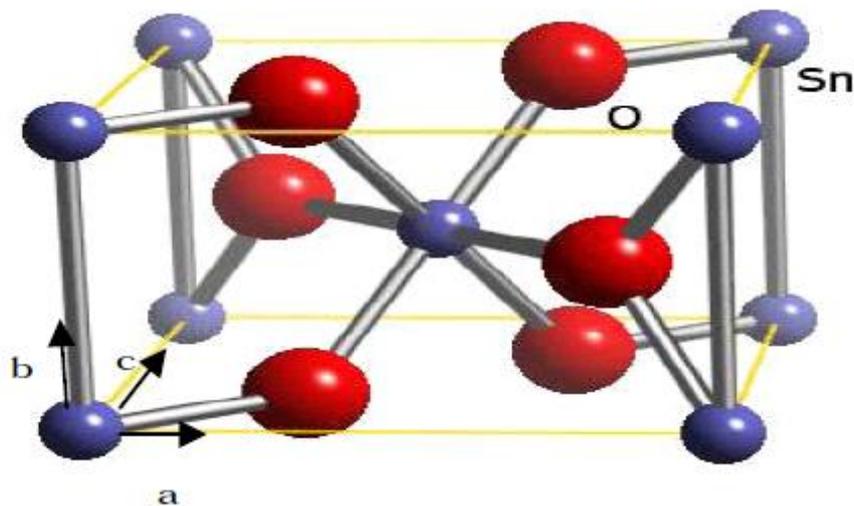


Figure I.13. Maille élémentaire du SnO_2 (structure rutile) [1].

a- Le gap de SnO₂ :

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (figure I.14) (\vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

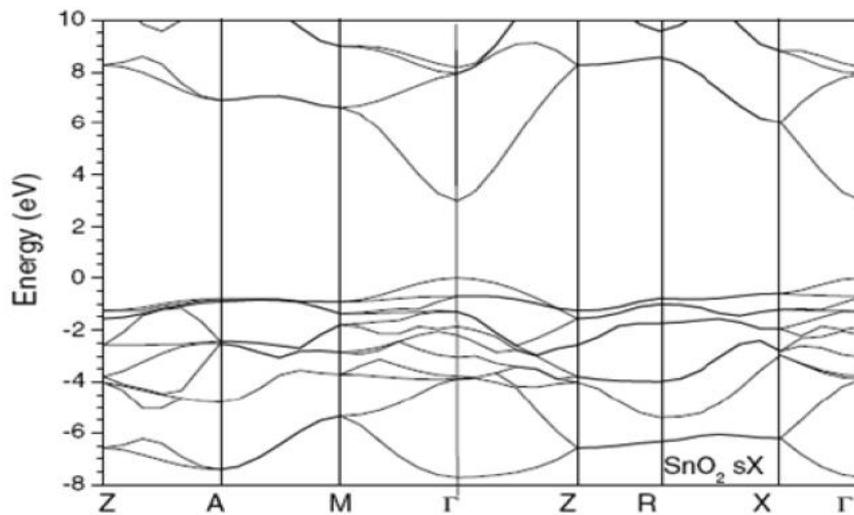


Figure I.14. Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [1].

b- Propriétés électriques :

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm⁻³. Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO₂ est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb).

Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible [18]. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ($r=0.132$ nm) et du fluor (0.133 nm) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F (466.5 k.J. mol⁻¹) et Sn-O (527.6 k.J.mol⁻¹).

c- Propriétés optiques :

Le SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une

transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. La figure (I-15) présente la transmission et la réflexion d'un film SnO₂ dopé fluor.

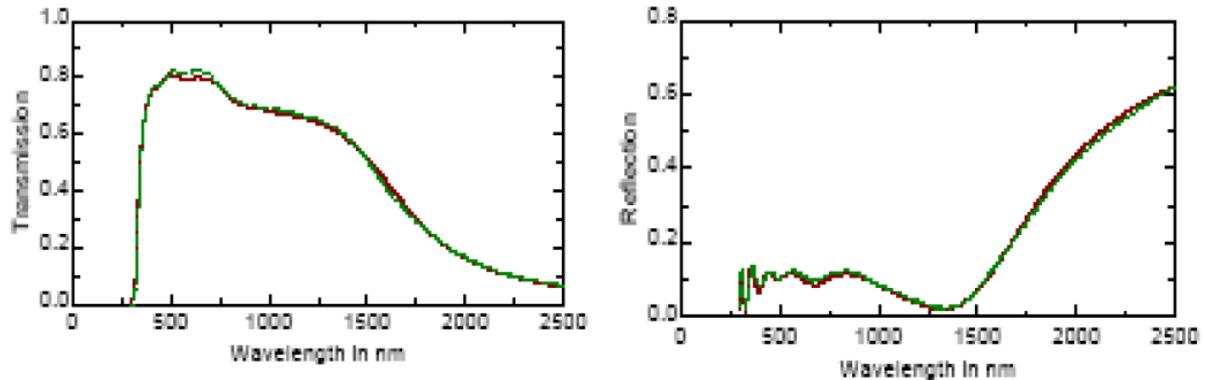


Figure I.15 : Transmission et réflexion d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor [14.18].

Le tableau (I.4) donne les résultats des propriétés électriques et optiques des films SnO₂ en fonction des différentes épaisseurs :

Epaisseur (μm)	Résistivité (Ohm. cm)	Transparence (%)
0.15	$3,4 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	>75% (vis)
0.40	$5,0 \cdot 10^{-4}$	<70% (vis)
0.50	$1,0 \cdot 10^{-3}$	<70% (vis)

Tableau I.4: Les propriétés optiques et électrique de SnO₂ [18].

d- Les différentes phases de l'oxyde d'étain.

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C. Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence.

Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stœchiométriques, ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et

disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en SnO₂ et Sn à une température de recuit de 450°C [14.18]. Ceci montre qu'un recuit des dépôts à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO₂.

La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 minutes [18] et se transforme en SnO₂ après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure.

I.7.2. Oxyde de Zinc (ZnO).

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [14].

a- Propriétés générales de ZnO :

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [14].

Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [14.18].

b. Structure cristalline.

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur du groupe II-VI. Il cristallise sous différentes structures comme le sel gemme, le zinc blende et la Wurtzite (figure I.16).

Les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous la structure Wurtzite. Cette structure peut se définir comme un empilement hexagonal d'oxygène ($a=3,250 \text{ \AA}$, $c=5,205 \text{ \AA}$). Les tétraèdres sont liés entre eux par les atomes d'oxygènes et leurs centres sont occupés par un cation Zn^{2+} .

Les atomes d'oxygène et de zinc se trouvent respectivement dans les positions : O^{2-} ($1/3 ; 2/3 ; z$), ($1/3 ; 2/3 ; 0$) avec $z= 0,38$.

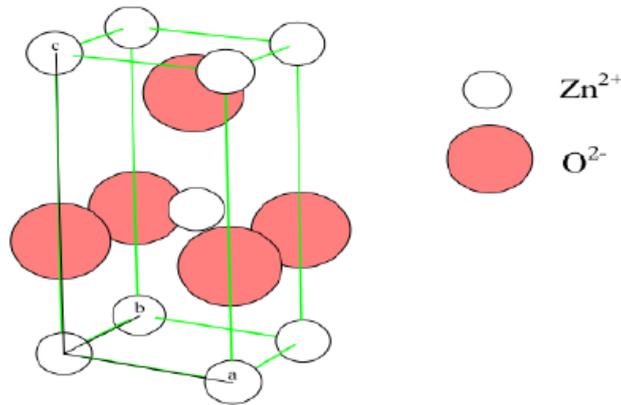


Figure I.16 : Structure Wurtzite de l'oxyde de zinc. [18]

c. Propriétés électriques.

L'oxyde de zinc présente un gap direct (figure I-17) ; ceci est dû au fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même point de l'espace des k (k étant le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin).

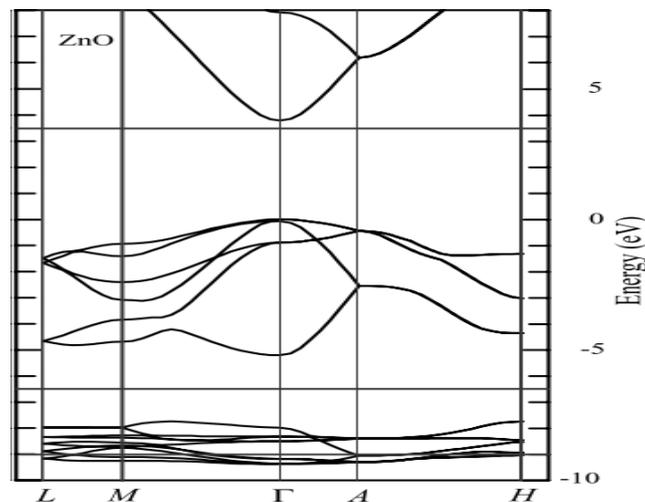


Figure I.17 : Présentation du gap de l'oxyde de zinc [18].

La conduction électrique de l'oxyde de zinc est due à la présence des atomes de zinc dans des sites interstitiels ainsi qu'aux lacunes d'oxygène. Par ailleurs, le ZnO stœchiométrique est un isolant. Le dopage permet d'améliorer la conductivité électrique de ce matériau.

L'oxyde de zinc est un TCO qui peut avoir un dopage type p ou type n [14]. Les éléments chimiques qui permettent un dopage type n du ZnO sont l'aluminium, le gallium [14.18] et l'indium [14.18].

Ces dernières années, des travaux de recherches se sont orientés vers l'étude et la synthèse de l'oxyde de zinc dopé p [18]. Parmi les dopants qui permettent d'obtenir ce type de dopage, il y a l'azote, et le co-dopage azote aluminium. « Look et al » [18] ont réalisé des films de ZnO de type p, à l'aide d'un dopage à l'azote, présentant une mobilité μ_p des trous de l'ordre de $2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. [18].

d. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau transparent, son indice de réfraction varie entre 1,9 et 2,2 [14,18]. Il présente une absorption aux environs de 360 nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau. Par contre, il est transparent dans le spectre visible et proche infrarouge comme l'indique la figure (I.18).

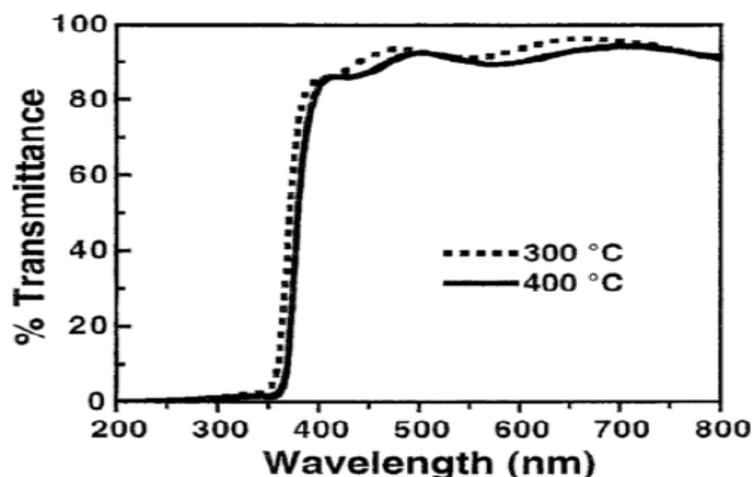


Figure I.18 : Transmission d'un film d'oxyde de zinc recuit pour différentes températures

[18].

En plus des propriétés de transparence de l'oxyde de zinc, ce matériau présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO, l'oxyde de zinc émet des photons. Ces photons ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 550 nm correspondant à la lumière verte [18].

Résistivité (Ohm.cm)	Epaisseur (μm)	Mobilité ($Cm^2/V.S$)	Transparence (%)
1.10^{-3}	0.03	100	>75% (vis)

Tableau I.5 : Les propriétés optiques et électriques de ZnO [18].

Dans cette partie nous présenterons les techniques d'élaborations des TCO les plus utilisées, ainsi que les différentes méthodes permettant leurs caractérisations.

II.1. Méthodes de dépôt des TCO :

Après avoir détaillé les propriétés des TCO et leurs applications, nous allons nous pencher sur les techniques de dépôt et les techniques de caractérisations de ces matériaux.

En effet, Diverses techniques de croissance des films TCO ont été intensivement étudiées récemment. La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés du film, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physiques. C'est dû au fait que les propriétés électriques et optiques de ces films dépendent fortement de la structure, morphologie et nature des impuretés qui sont présentes.

Par conséquent, il est essentiel de faire une recherche détaillée du rapport entre les propriétés du film et la méthode de dépôt. Il y a diverses méthodes pour produire la croissance des couches minces de TCO telles que la déposition chimique en phase vapeur (CVD), spray pyrolytique, l'évaporation sous vide, les techniques de dépôt par ions assistés et la pulvérisation. Le tableau (II.1) montre un récapitulatif des propriétés des TCO en fonction de leur technique de dépôt [3].

TCO	Méthode de dépôt	$\rho(\Omega.cm)$	T_{moy} (%)	Φ_{TC} ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	E_g (eV)	n	n_V (cm^{-3})	μ ($cm^2/(V.s)$)
SnO ₂	Spray	4.3×10^3	97	1.45	4.11	2.2		
SnO ₂	Sputtering	6.1×10^{-3}	95	56.4	4.13		1.3×10^{20}	7.7
SnO ₂ :F	Spray	5×10^{-4}	>80		4.41		4.6×10^{20}	28
SnO ₂ :F	CVD	1.9×10^{-3}	80	1.09			3.5×10^{20}	19
SnO ₂ :Sb	Spray	1×10^{-3}	85	19.6	3.75		7×10^{20}	10
SnO ₂ :Sb	Sputtering	8.6×10^{-3}	86.5	0.41				
In ₂ O ₃	Spray	9.75×10^{-3}	87.5	0.75				
In ₂ O ₃ :F	Sputtering	6.7×10^{-4}	>80	3.5			6×10^{20}	16
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	95	70.4	4	2	1×10^{20}	12
ITO	Spray	1.5×10^{-4}	90	116	3.9			
ITO	Sol-gel	5×10^{-3}					1.9×10^{20}	12
ZnO	Sputtering	2×10^{-3}	>80	4			1.2×10^{20}	16
ZnO:In	Sputtering	2×10^{-2}	>80	3.29		1.85	7×10^{19}	1.9
ZnO:Ga	Sputtering	0.03	>85		3.59		10×10^{20}	10
ZnO:Al	Sputtering	0.01	90		3.52		4.7×10^{20}	1.47
ZnO:Al	CVD	3.3×10^{-4}	85	49.2			8×10^{20}	35

Tableau II.1 : Propriétés de quelques TCO de type n déposés avec différentes techniques [3].

Un récapitulatif du tableau II.1 nous permet de classer les diverses techniques comme suit :

- ✓ Le procédé spray pyrolyse peut être utilisé pour la croissance des films peu coûteux destinés pour des applications à grande échelle où l'uniformité n'est pas l'exigence fondamentale ;
- ✓ La technique de croissance par ions assistés est particulièrement appropriée au dépôt de polystyrène comme des matériaux où le chauffage de substrat n'est pas possible ;
- ✓ Pour la croissance des films de qualité reproductibles de dispositifs, la pulvérisation et la CVD ont été intensivement employées dans une forme ou dans une autre.

Cependant, les taux de dépôt de méthodes de CVD sont habituellement plus grands que ceux des techniques de pulvérisation. La technique de dépôt par pulvérisation, bien que plus complexe et plus cher, reste la préférée car elle permet une meilleure commande de l'homogénéité de l'épaisseur du film en plus de sa haute qualité. En outre, la technique de pulvérisation est moins toxique que la CVD [3].

II.1.1. Méthodes d'élaborations par voie humide :

a. Technique de spray pyrolyse :

Le Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs pour des applications en dans les cellules photovoltaïques. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr.

a.1. Principe de Spray pyrolyse :

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

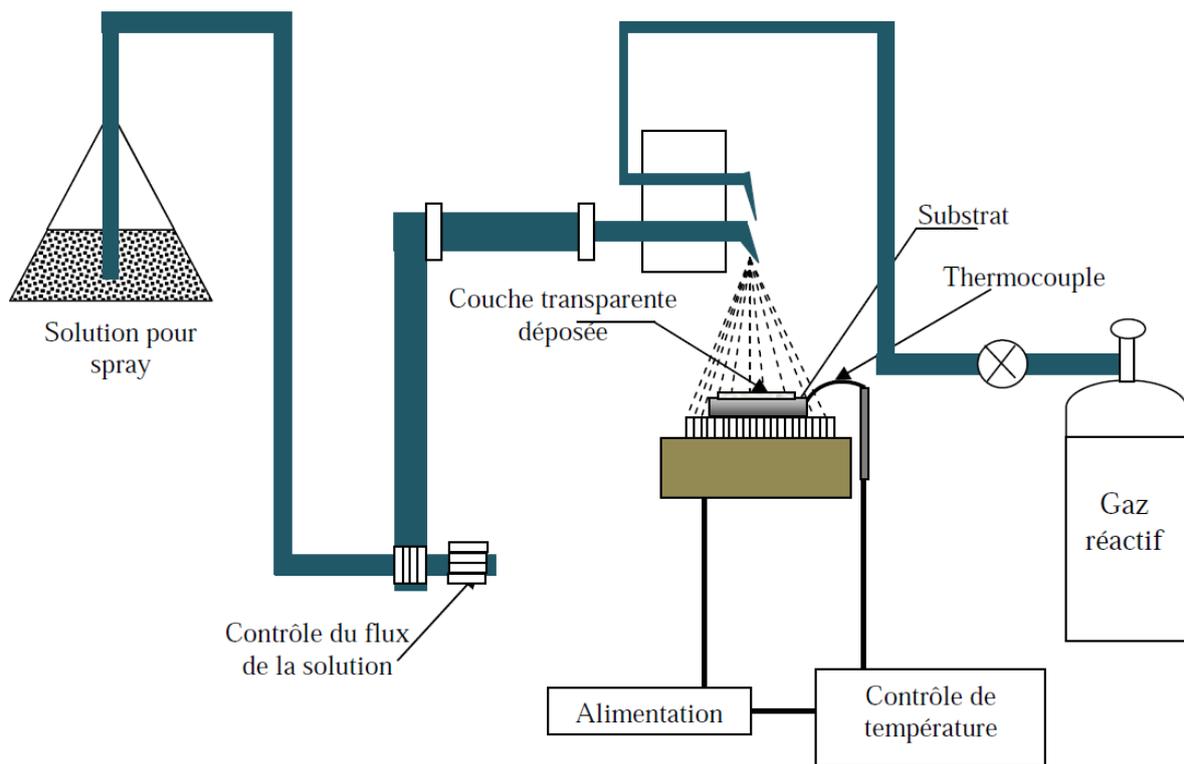


Figure II.1. Dispositif du technique spray pyrolyse [14].

Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

Le choix de cette technique revient aux nombreux avantages quelle apporte et qui sont [3]:

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée ;
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux ;
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray ;
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé ;
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique ;

- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray CVD attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.12 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

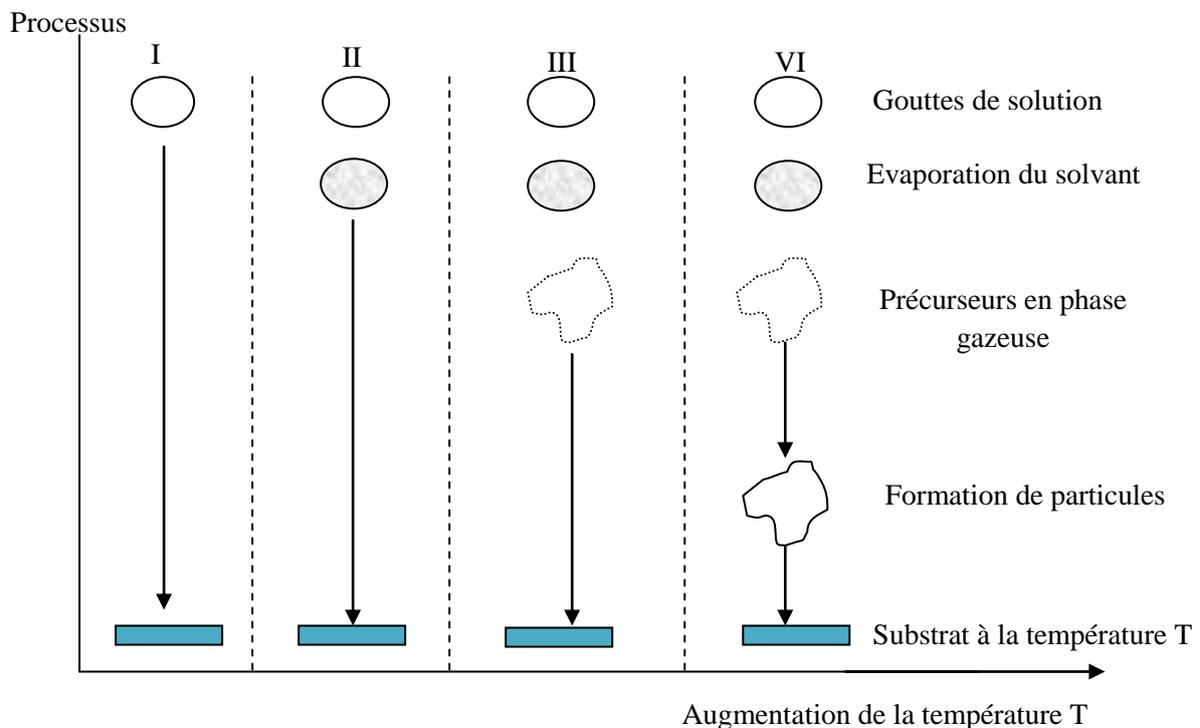


Figure II.2: Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray CVD selon la température du dépôt [3].

Processus I : Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III : Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

II.1.2. Méthodes d'élaborations par voie sèche (dépôt en phase vapeur):

Ce sont des méthodes qui consistent à réaliser des dépôts en couches minces à partir d'une phase gazeuse ; il s'agit notamment des techniques de déposition chimique en phase vapeur (CVD : APCVD, MOCVD, PECVD, LPCVD) et de la déposition physique en phase vapeur (PVD)....

a. La technique CVD :

Le procédé CVD (Chemical Vapour Deposition) est une technique utilisée depuis plus d'un siècle dans l'industrie céramique. Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer, directement sur le substrat, une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable.

Les sous-produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être facilement éliminés du réacteur. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. C'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi qu'à la diffusion des atomes apportés à sa surface. Cette température nécessaire peut être obtenue de plusieurs façons :

- chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- chauffage par induction haute fréquence (HF) ;
- chauffage par radiation thermique : cette méthode peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

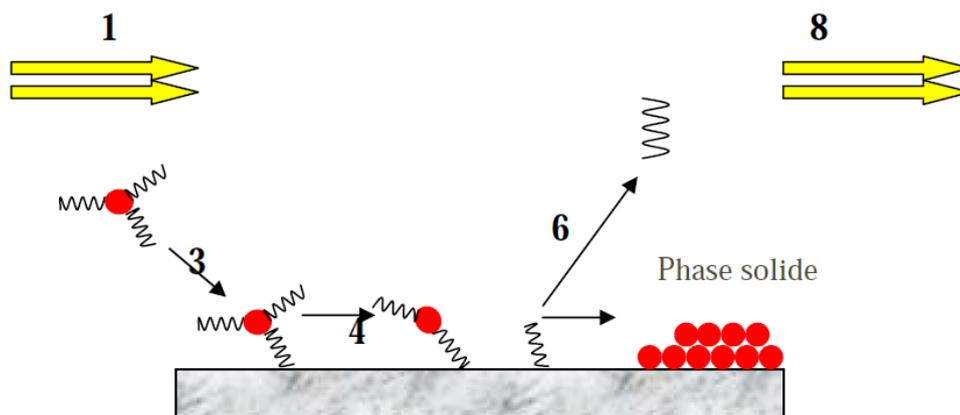


Figure II.3: Principales étapes du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [11].

1. transport des réactifs à proximité du substrat ;
2. diffusion des réactifs vers la surface du substrat ;
3. adsorption des réactifs sur la surface ;
4. réaction chimique sur la surface ;
5. migration sur la surface pour former des germes stables ;
6. désorption des produits de réaction ;
7. diffusion des produits volatils loin de la surface ;
8. transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.

Chacune des étapes apparaît consécutivement. La plus lente sera l'étape limitante du mécanisme de dépôt. Trois régimes principaux de fonctionnement d'un procédé CVD sont ainsi mis en évidence :

- mécanisme contrôlé par le transport : l'étape d'alimentation en réactifs ou d'élimination des produits de réaction est l'étape la plus lente ;
- mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche limite : l'étape lente correspond à l'étape 2 ou 7 ;
- mécanisme contrôlé par la cinétique chimique: l'étape limitant est un processus de surface (étape 3, 4, 5 ou 6).

Le régime de contrôle cinétique est le plus propice à l'obtention de dépôts uniformes. Les paramètres principaux sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont :

- i) la géométrie du four ;
- ii) la nature chimique du précurseur gazeux ;
- iii) le débit des gaz (réactifs et dilution) ;
- iv) la pression totale ;
- v) la température des parois du four et du substrat.

Le régime de contrôle chimique est généralement à basse température et à basse pression pour des débits de gaz importants.

La technique CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle est techniquement facile à mettre en œuvre [2]. Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux, sous forme polycristalline ou monocristalline (croissance épitaxiale). Ces familles de matériaux répondent à des besoins d'amélioration des propriétés de surface comme la résistance à l'usure, au frottement ou la corrosion. Toutefois, elle est de plus en plus utilisée pour l'obtention de films minces destinés à des nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

Avantages	Inconvénients
Technique relativement facile à mettre en œuvre	Le substrat doit être chauffé
Grande vitesse de dépôt	Toxicité et agressivité des précurseurs
Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts	Contamination en carbone (MOCVD)
Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, de formes complexes et creuses (<i>conformal step covering</i>)	Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante
Alimentation en continu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction pour le cas des CVD sous basse pression	La CVD (sous basse pression) est relativement une technique de dépôt onéreuse

Tableau II.2: Avantages et inconvénients du dépôt CVD [9].

b. Technique de pulvérisation cathodique (Sputtering) :

La pulvérisation cathodique est basée sur le bombardement par des ions gazeux d'une cible dont les atomes sont arrachés et projetés sur les substrats qui sont sur leur parcours.

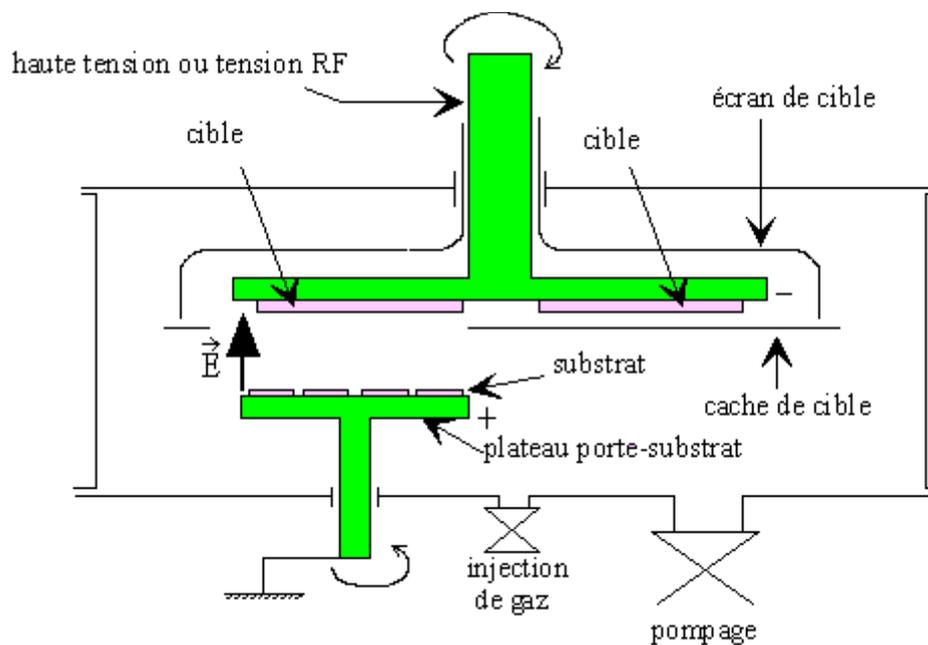


Figure-II.4: Mécanisme de la pulvérisation cathodique [11].

b.1. Principe de la pulvérisation :

Après avoir réalisé un vide poussé 10^{-4} Pa dans l'enceinte, un gaz (généralement de l'Argon, Xénon ou Krypton) est introduit dans cette dernière afin de créer un plasma. Le matériau à pulvériser que l'on appelle alors cible, est polarisé négativement, ce qui permet d'amorcer une décharge électrique, cette polarisation est continue lorsque le matériau à déposer est un conducteur ou semi-conducteur, par contre, elle est alternative lorsque ce dernier est un isolant. Le milieu ionisé ainsi créé permet d'obtenir des ions qui bombardent la cible et par conséquent la pulvérisent.

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.

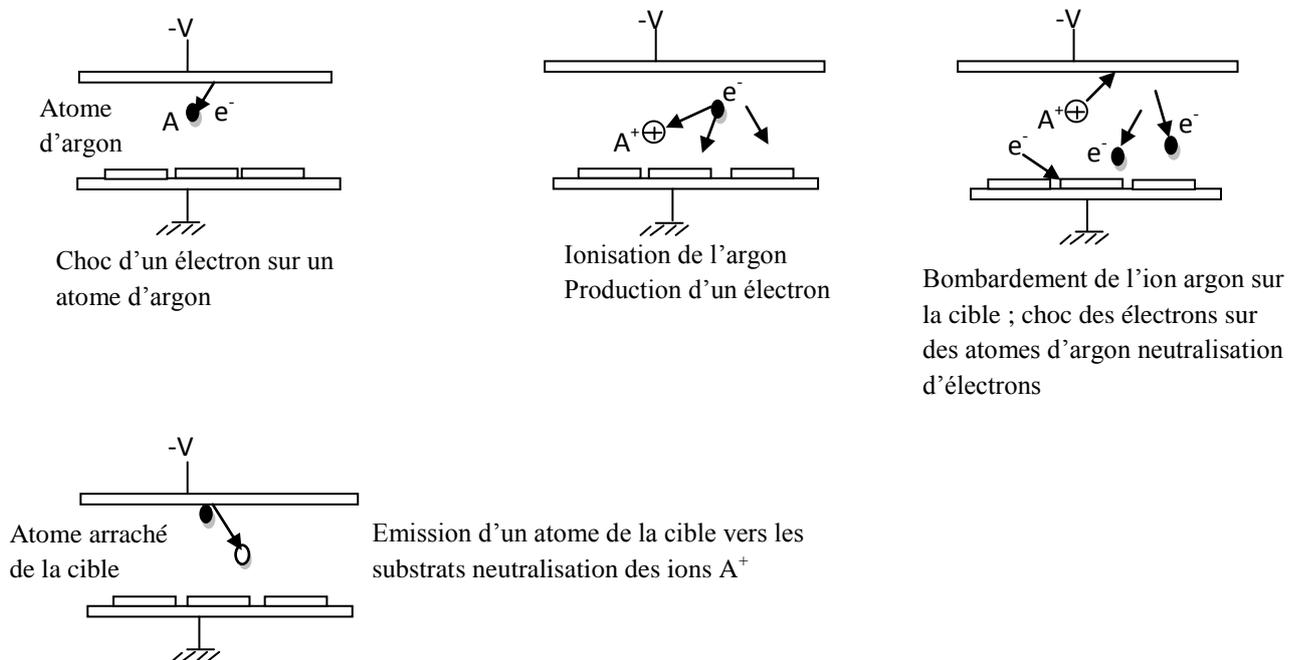


Figure II.5 : Principe du processus de dépôt par pulvérisation cathodique.

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, on distingue :

- pulvérisation triode ;
- pulvérisation avec anode polarisée ;
- pulvérisation magnétron.

b.2. avantages et inconvénients de la pulvérisation cathodique :

Avantages :

- Simplicité de sa mise en œuvre ;
- Elle permet le dépôt de tout type de matériau solide.

Inconvénients :

- La vitesse de dépôt par cette technique est relativement faible par rapport à l'évaporation ;
- Elle ne permet pas le dépôt des matériaux organiques qui sont moins stables en température et notamment les polymères à cause de leurs longues chaînes moléculaires ;
- L'épaisseur de dépôt ne sera pas identique en tout points, on est donc contraint à limiter fortement la surface utile de substrat, ou à le placer très loin de la source ce qui entraîne alors d'autres difficultés (nécessité d'enceinte plus grande donc système de pompage plus cher, temps opératoire plus long...).

II.2. Les techniques de caractérisations des TCO :

Après la réalisation des couches minces de TCO il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. C'est dans ce contexte que ces couches seront analysées par différentes techniques de caractérisation.

La caractérisation des films de TCO s'appuient sur les méthodes suivantes:

- ✓ L'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques et l'estimation des épaisseurs ;

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes ;
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation de la surface de l'échantillon ;
- ✓ La technique quatre pointes pour les mesures électriques [I (V), ρ , Ea].

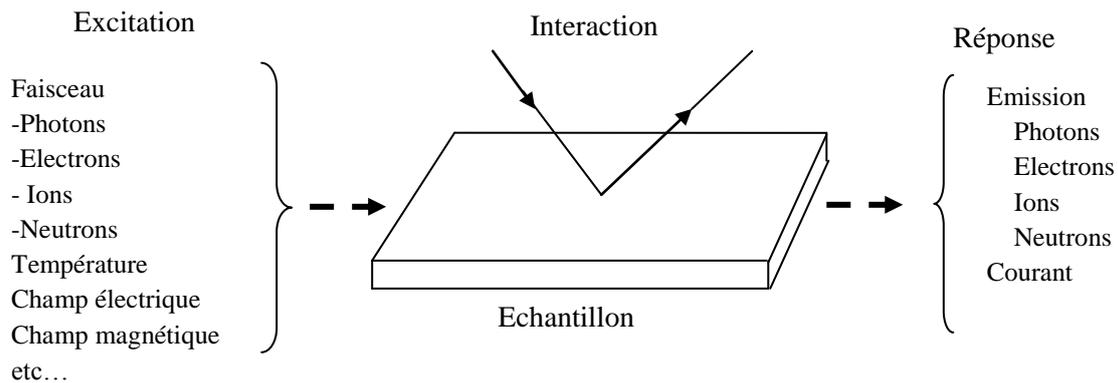


Figure II.6. Principe général des méthodes de caractérisation de surface.

II.2.1. Mesure de l'épaisseur :

Nous citons deux méthodes pour mesurer les épaisseurs des échantillons.

II.2.1.a. Méthode des franges d'interférences :

On peut mesurer l'épaisseur d'un échantillon par la méthode des franges d'interférences. Cette technique repose sur la connaissance des interférences dans les spectres de transmission dans le visible et proche infrarouge [3,14]. Les mesures et les techniques d'analyse sont comme suit.

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure II.7.

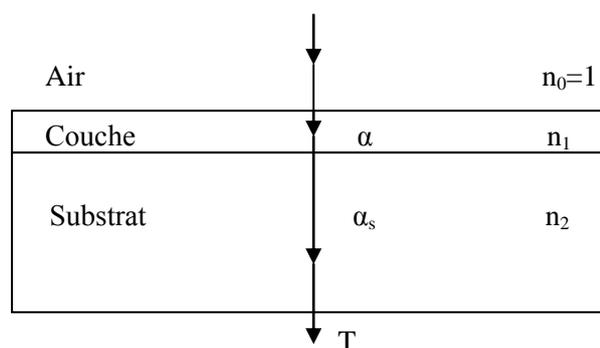


Figure II.7 : Système d'une couche mince absorbante sur un substrat épais.

Le substrat dont l'épaisseur « d » est très supérieure à celle de la couche, a un indice de réfraction « n_2 » et un coefficient d'absorption $\alpha_s = 0$. L'indice de l'air est $n_0 = 1$, T est la transmission, « α » est le coefficient d'absorption du film, « n_1 » et « n_2 » sont respectivement les indices de réfraction du film et de substrat. Si l'épaisseur « d » est uniforme, les phénomènes d'interférences donnent lieu à un spectre en transmission avec ondulations tels que celui présenté sur la figure II.8.

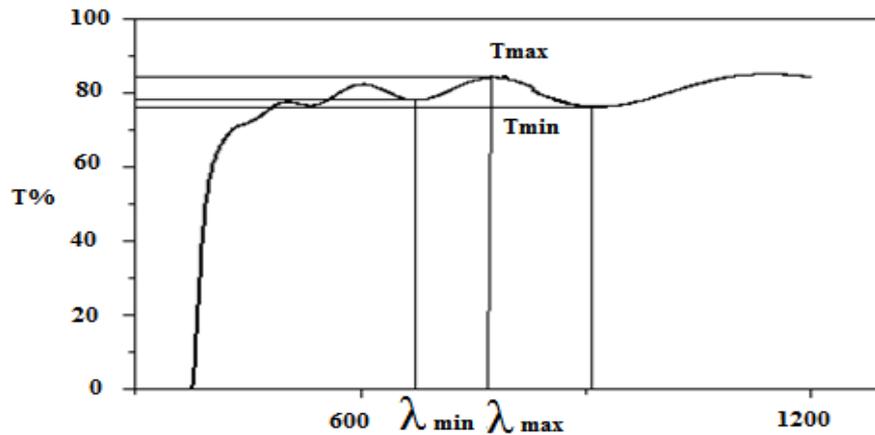


Figure II.8: Méthode des franges d'interférence pour la détermination de l'épaisseur [14].

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part et lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soient n_1 et n_2 les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . L'épaisseur de la couche est donnée par :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad II.1$$

II.2.1.b. Ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane de l'échantillon à analyser [14].

La détermination de ce changement permet d'obtenir les caractéristiques suivantes:

- l'épaisseur de l'échantillon 'd' ;
- son indice de réfraction 'n' ;
- son coefficient d'extinction 'k'.

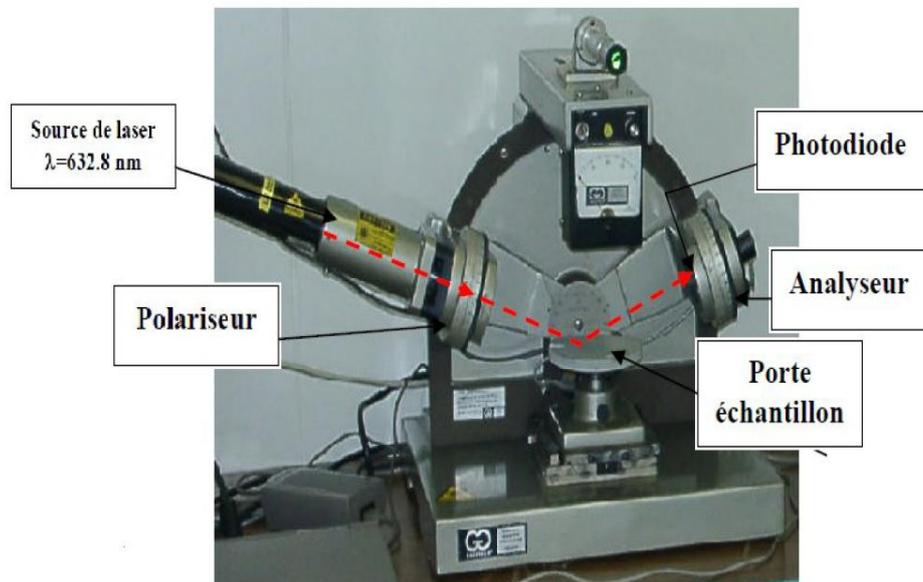


Figure II.9 : Ellipsomètre de type Controlab (He-Ne $\lambda = 6328\text{\AA}$) [14].

Principe de l'ellipsométrie :

Le principe de l'ellipsométrie consiste à envoyer sur la surface de l'échantillon à analyser une onde polarisée rectilignement. Le faisceau incident est une onde plane, le champ électrique à deux projections suivant deux directions orthogonales, parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'indice. L'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse qui est analysée par ellipsométrie. Cette analyse se fait par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion « r_p » et « r_s ».

Le rapport ρ est donné par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta r_s - \delta r_p)} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad \text{II.2}$$

Considérons une onde plane en incidence sur l'échantillon, son champ électrique se décompose selon deux directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence (onde E_s), l'autre parallèle à ce plan (onde E_p). Après réflexion, une onde polarisée elliptiquement. On a :

$$\begin{cases} r_p = \frac{E'_p}{E_p} \\ r_s = \frac{E'_s}{E_s} \end{cases} \quad \text{II.3}$$

Où E'_p et E_p représentent respectivement l'amplitude du champ électrique réfléchi et incident pour l'onde parallèle au plan d'incidence, E'_s et E_s l'amplitude du champs électrique réfléchi et incident pour l'onde perpendiculaire au plan d'incidence, r_p et r_s étant les coefficients de réflexion en amplitude.

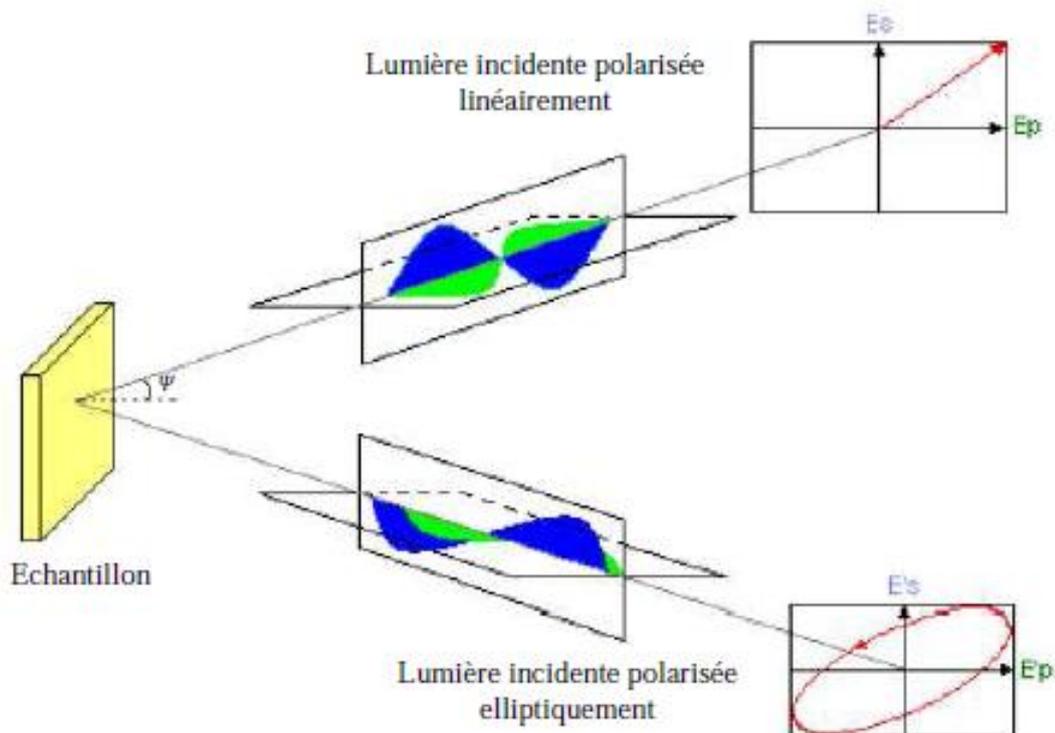


Figure II.10 : Principe de l'ellipsométrie [3].

L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe ;

$$\tan(\Psi) = \frac{r_p}{r_s} \quad II.4$$

L'angle de rotation entre le grand axe de polarisation P, $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$ (différence de phase introduit par la réflexion) est lié à cet angle.

Pour trouver les valeurs de d, n et k il faut résoudre le système d'équations suivant:

$$\begin{cases} \tan(\Psi) = f(n, d, k) \\ \cos\Delta = g(n, d, k) \end{cases} \quad II.5$$

Pour le résoudre il faut faire certaines hypothèses sur le matériau à étudier. En microélectronique, les films sont considérés transparents ce qui amène à poser $k=0$

L'**indice de réfraction** est alors exprimé par la relation :

$$n = \sin\Psi \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2\Psi} \quad II.6$$

Où φ représente l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la surface de l'échantillon.

L'épaisseur de la couche analysée est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda}{2} (n^2 - \sin^2\Psi)^{-\frac{1}{2}} \quad II.7$$

II.2.2. Caractérisation structurelle :

Cette étude faite par la diffraction des rayons X qui a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) (X-Ray Diffraction) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux

liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

Principe d'analyse :

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.11). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [14] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{II. 8}$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) ;

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

n : Ordre de la réflexion ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

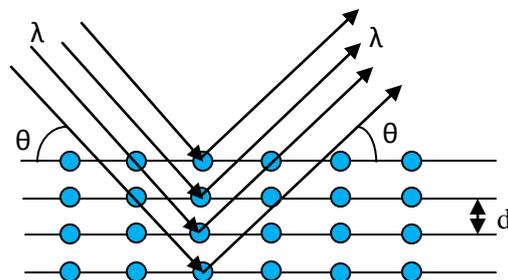


Figure II.11 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [12].

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [14,15] :

- ✓ θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE ;
- ✓ λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

II.2.3. Détermination des propriétés structurales :

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites.

Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

II.2.3.a. Détermination de la taille des cristallites :

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [14] donnée par la relation :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \quad \text{II.9}$$

Où : D: est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm) ;

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ ;

θ : est l'angle de diffraction en degrés ;

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

La figure (II.12) montre comment définir β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

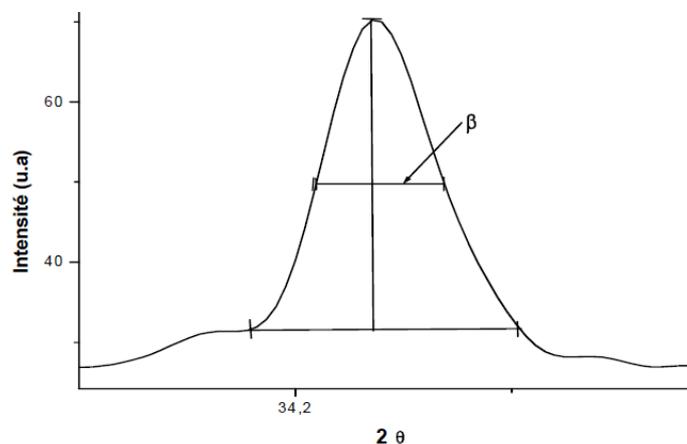


Figure II.12. Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [14].

II.2.3.b. Détermination des contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interarticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. [14].

La relation qui relie les contraintes (σ_{ij} [Pa]), les déformations (ε_{kl} [Pa]) et les constantes d'élasticité (C_{ijkl}) est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = \varepsilon_{kl} \cdot C_{ijkl} \quad II.10$$

Les constantes d'élasticité de certains matériau (de SnO_2 et d' In_2O_3) n'est pas disponible dans la littérature. La densité de dislocation " δ ", le nombre de cristallites « N » par unité de surface et les contraintes " ε " peuvent être calculés par les formules suivantes [14].

$$\delta = \frac{1}{D^2} ; N = \frac{d}{D^3} ; \varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad II.11$$

Où « d » est l'épaisseur du film, « D » est la taille des cristallites.

II.2.4. Caractérisation morphologique :

II.2.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (Figure.II.13).

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.



Figure. II.13 : Dispositif Microscope Electronique à Balayage [2].

Description du système MEB : le système est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température élevée (200°C) dans un canon à électrons.

1. Dans un canon les électrons sont accélérés par un potentiel de l'ordre de 0,5 et 30 eV.
2. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de différentes lentilles électromagnétique sous forme d'une tache.
3. Des bobines défectrices en X et Y permettent de déplacer le pinceau électrique à la surface de l'échantillon (Plan XY).

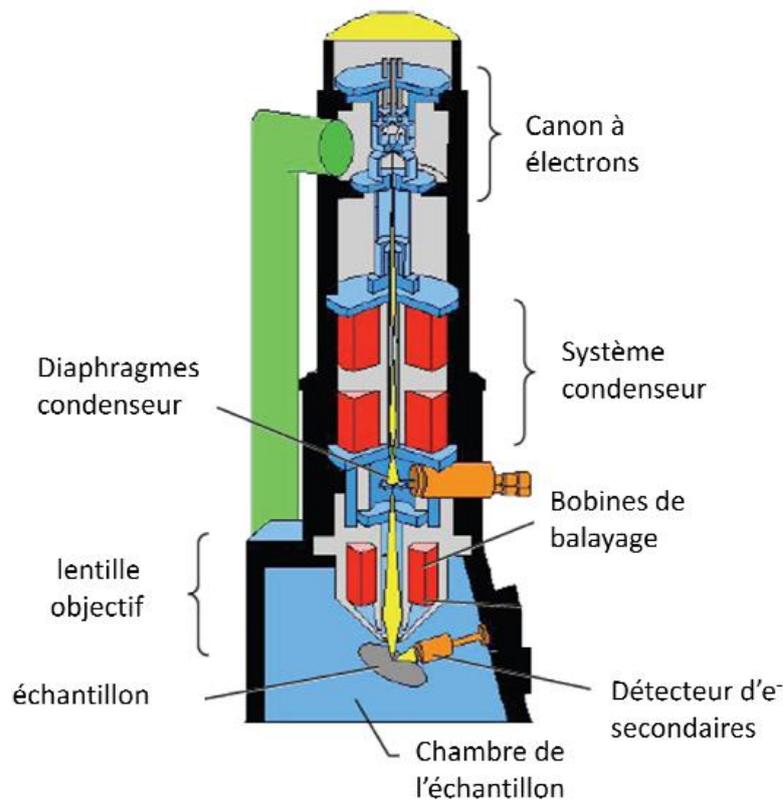


Figure II.14 : Représentation schématique d'un MEB [2].

Description du procédé d'analyse MEB :

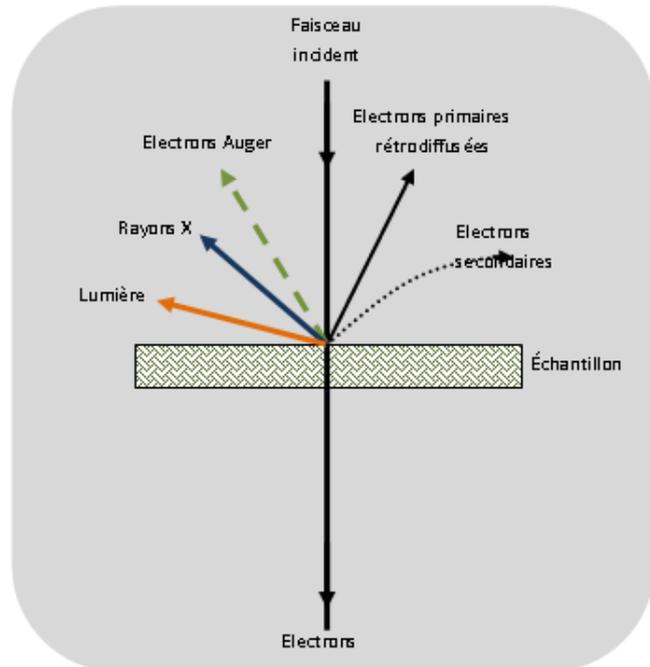
Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon. Certains électrons sont rétrodiffusés d'autres transmettent une partie de leur énergie ce qui va donner naissance à des électrons dit secondaires.

Électrons secondaires :

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Figure.II.15. Analyse de l'échantillon
[2].



Les électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X) :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X (émission secondaire) soit d'un électron Auger.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le taux d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

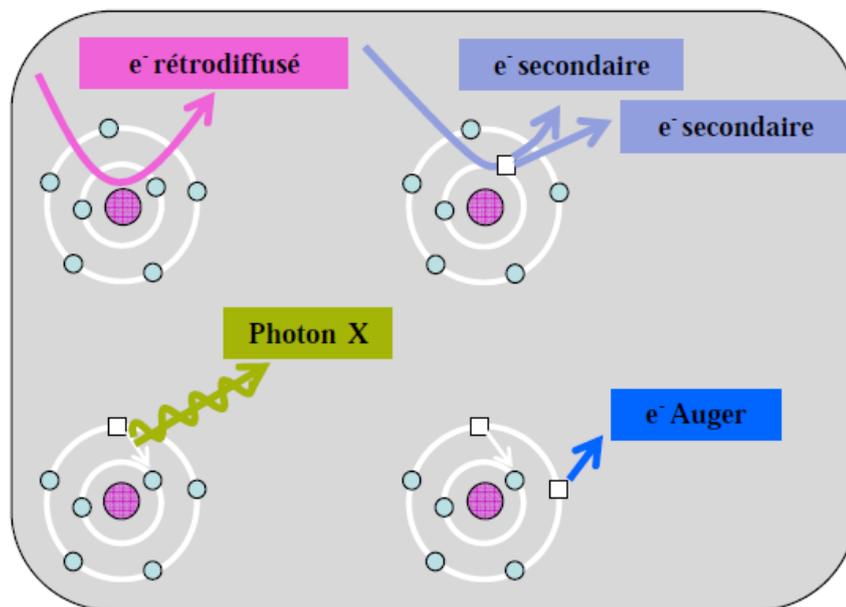


Figure. II.16. Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB [2].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie. Utilisé en mode EDS (Electron Dispersion Spectroscopy), il permet de déterminer la composition chimique d'un objet solide.

II.2.5. Caractérisation optiques :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs.

La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [14].

II.2.5.1. Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche (figure II.17) 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 ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer.

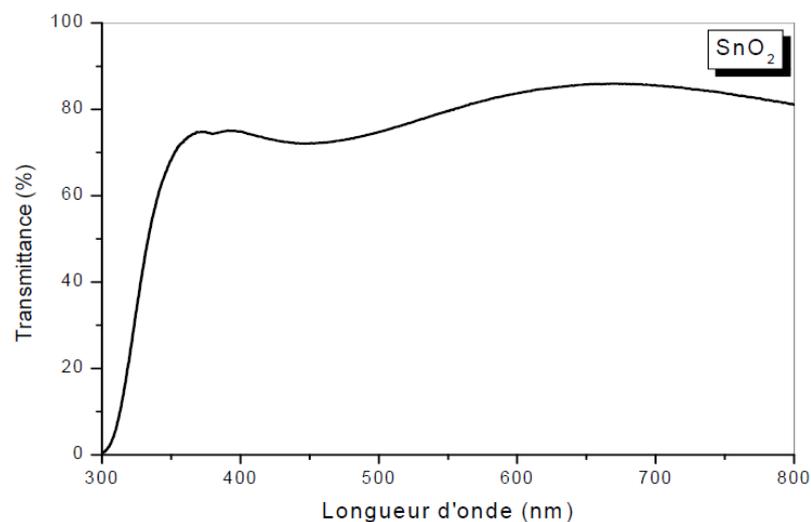


Figure II.17 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de TCO déposée par spray ultrasonique [14].

$$T = e^{-\alpha d} \quad II.12$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad II.13$$

Où d est l'épaisseur du revêtement.

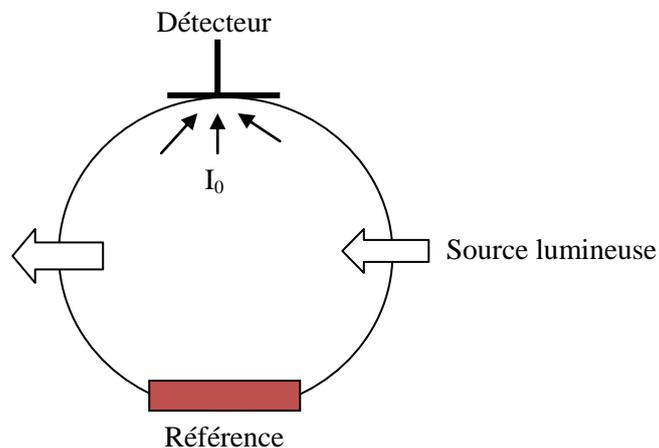
II.2.5.2 Mesure de la réflexion et de la transmittance:

Les mesures optiques de la réflexion et de la transmission des couches peuvent être réalisées en utilisant une sphère intégrante. Cette technique utilise une source lumineuse associée à une sphère creuse avec une paroi couverte d'un revêtement diffusant blanc. La sphère est dotée à l'intérieur d'un capteur qui transmet la quantité de la lumière transmise ou réfléchi par l'échantillon (lumière piégée par la sphère) [18].

- **Mesure de la référence :**

La mesure de la réflexion se fait en plaçant la référence sur l'ouverture latérale de la sphère. Le spectre I_0 sera enregistré par le détecteur, figure (II.18).

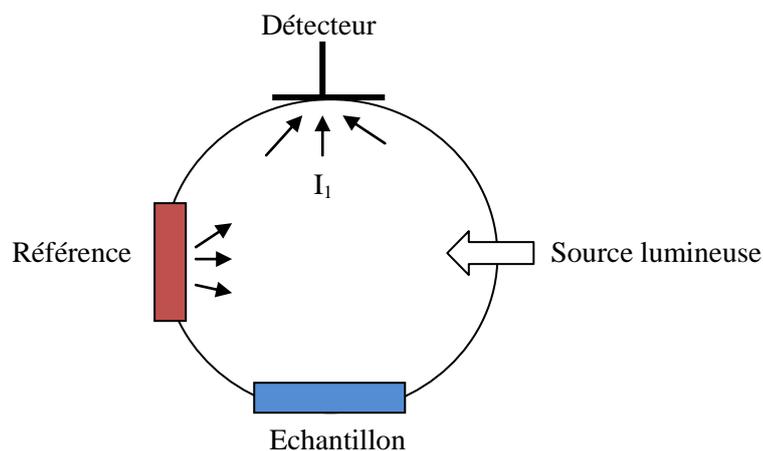
Figure. II-18 : Mesure de la référence [18].



- **Mesure du noir (dark) :**

Le spectre qui correspond au noir (dark) se fait en plaçant l'échantillon sur l'ouverture latérale de la sphère et la référence sur l'ouverture arrière. Le spectre I_1 qui correspond au noir (dark) sera enregistré par le détecteur, figure (II.19)

Figure II.19 : Mesure du noir.



- **Mesure de la réflexion de l'échantillon :**

Le spectre de la réflexion I_2 est obtenu en plaçant la référence sur l'ouverture latérale de la sphère et l'échantillon sur la face arrière, figure (II.20).

La réflexion de l'échantillon se calcule en utilisant le rapport entre les spectres I_0 , I_1 et I_2

$$R = \frac{I_2 - I_0}{I_1 - I_0} \quad II.14$$

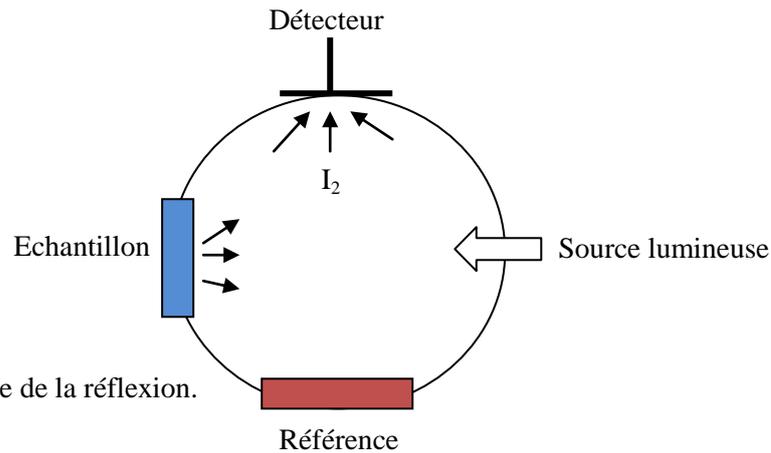


Figure II.20 : Mesure de la réflexion.

- **Mesure de la Transmission :**

Le calcul de la transmission se fait par le ratio des spectres I_0 , I_1 et I_3 .

$$R = \frac{I_3 - I_0}{I_1 - I_0} \quad II.15$$

La mesure de la transmission de l'échantillon se fait en plaçant ce dernier à l'ouverture de l'entrée de la sphère et la référence à l'ouverture arrière, comme le montre le schéma de la figure (II-21).

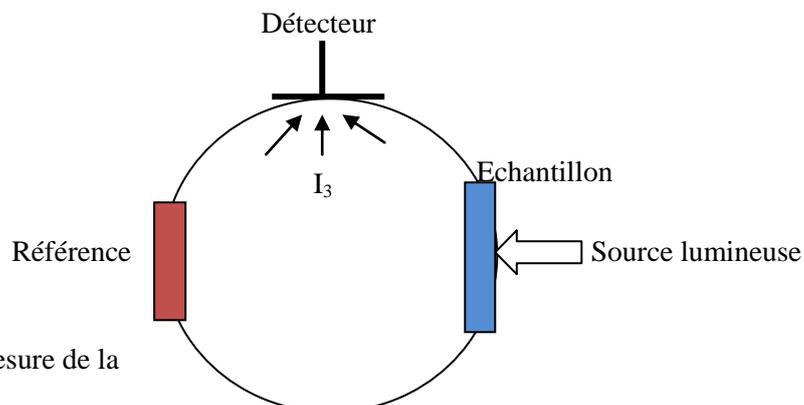


Figure II.21 : Mesure de la transmittance.

II.2.5.3. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad II.16$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure II.22.a) :

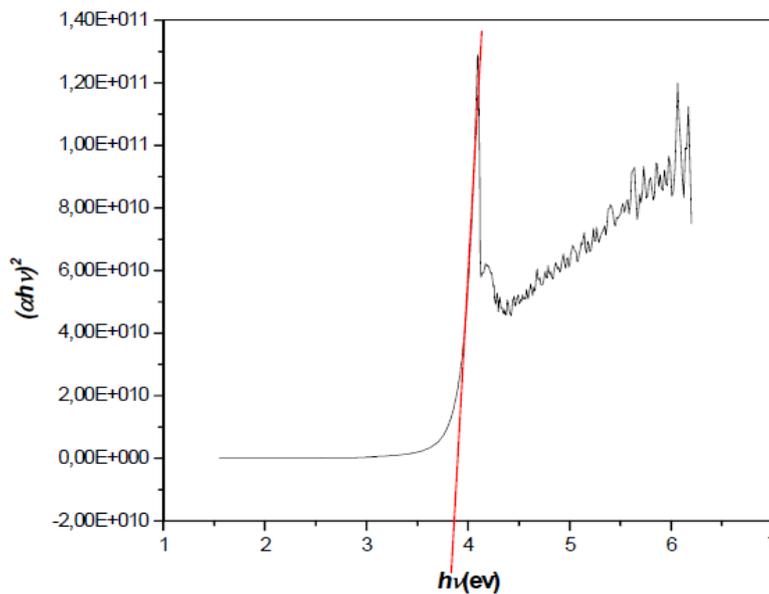


Figure II.22.a: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO [14].

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [14]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad II.17$$

En traçant « $\ln \alpha$ » en fonction de hv (figure. II.22.d), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_{00}} \quad II.18$$

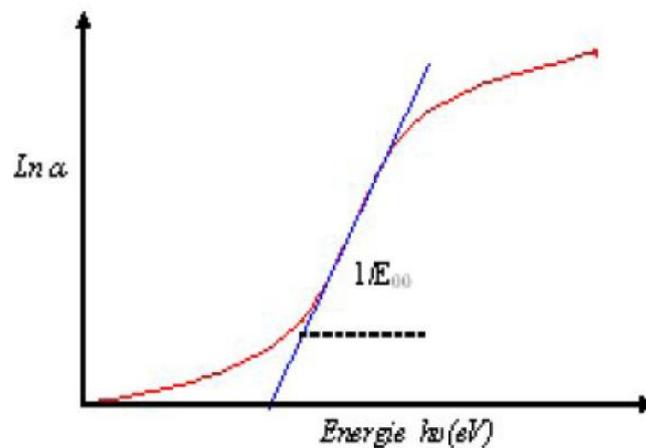


Figure II.22.b : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de hv pour une couche mince de ZnO [18].

II.2.6. Caractérisation électriques :

La mesure des propriétés électriques nous permet de donner une idée sur les applications de nos échantillons, ces propriétés sont : la résistivité électrique et l'énergie d'activation.

II.2.6.1. Mesure de la résistivité électrique :

Les mesures électriques à effectuer sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I = f(V)$). En variant la tension de polarisation de 0 – 20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un ampèremètre. La mesure de la pente de la caractéristique courant- tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm: $V = R.I$.

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche conductrice S), La résistivité ρ est reliée à ces paramètres par la relation suivante [14]:

$$\rho = R \left(\frac{S}{L} \right) = R \left(\frac{w \cdot d}{L} \right) \quad \text{II.19}$$

Avec :

ρ : la résistivité électrique du film.

R : la résistance.

w : la largeur de l'électrode

d : épaisseur du film à caractériser

L : distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

Une technique de caractérisation fonctionnelle électrique très courante est la mesure de résistivité ρ d'un échantillon semi-conducteur. Cette mesure s'effectue habituellement à l'aide d'un dispositif 4 pointes telles que celui décrit sur la figure II.23.

Quatre pointes en tungstène séparées par une distance « s » sont placées à la surface de l'échantillon dont on veut déterminer la résistivité. Les deux pointes externes permettent de faire circuler un courant « I » alors que l'on mesure entre les deux pointes centrales la différence de potentiel « V ». Si l'échantillon a une épaisseur « d » telle que ($d \ll s$), la résistivité de l'échantillon est telle que ($\rho = R_s \cdot d$) où R_s est la résistance carrée (sheet resistance en anglais) dont l'unité est (Ω/\square). Dans les conditions géométriques décrites, la résistance carrée s'exprime par [19] :

$$R_s = \frac{\pi V}{Ln2 I} \quad \text{II.20}$$

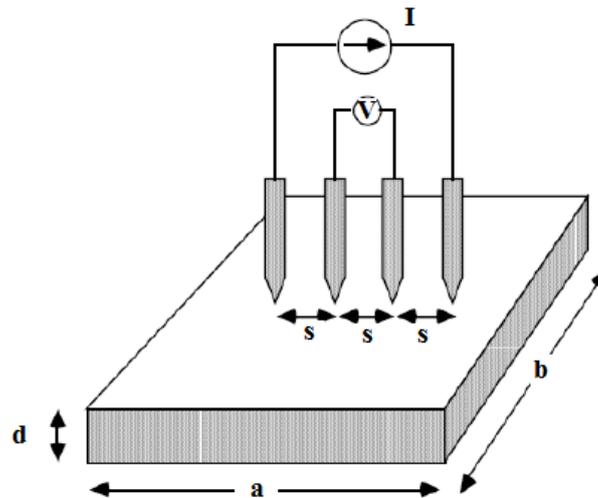


Figure II.23. Géométrie d'un montage de mesure de résistivité 4 pointes [19].

II.2.6.2. Calcul de l'énergie d'activation :

Lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation [14] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{II. 21}$$

E_a : est l'énergie d'activation (eV).

k : constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{°K}^{-1} = 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{°K}^{-1}$).

L'énergie d'activation E_a est déterminée en variant la température de l'échantillon de 25-85°C avec un pas de 10°C. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation.

Les TCOs dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées.

Les TCOs sont utilisés dans différents types de cellules solaires :

- **Cellule à homo-jonction** : Dans une cellule solaire à homo-jonction, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi-conducteur tel que le silicium. Ce semi-conducteur est subdivisé en deux zones : la zone p, dopée avec des éléments chimiques accepteurs d'électrons tels que le bore et la zone n, dopée avec des éléments chimiques donneurs d'électrons comme le phosphore. Les cellules au silicium mono ou poly-cristallin sont les cellules solaires à homo-jonction les plus répandues mais il existe aussi des cellules au sélénium ou à l'oxyde cuivreux.

- **Cellule à hétérojonction** : Dans une cellule solaire à hétérojonction, la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par deux types de semi-conducteurs. Ces cellules sont divisées en deux zones, un semi-conducteur jouant le rôle de la zone n, par exemple le sulfure de cadmium, et un autre le rôle de la zone p, comme le sulfure cuivreux.

1. La cellule solaire :

1.1. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire :

L'élaboration, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques implique une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ 1.36kW/m² [6]. La traversé de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire à cause notamment des conditions climatiques, de l'altitude, des saisons et de l'absorption par les molécules présentes dans les différentes couches de l'atmosphère. Des gaz comme l'ozone (O₃), pour les longueurs d'onde inférieures à 0.3μm, le dioxyde de carbone (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O), pour les infrarouges au dessus de 2μm, absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison. Par ailleurs les poussières et les aérosols présents dans l'atmosphère

conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente.

Afin de définir une référence indépendante de la localisation sur Terre, la notion d'Air Masse (AM) est introduite : c'est la distance parcourue par la lumière à travers l'atmosphère (quand le soleil est au Zénith). L'Air Masse donne la réduction de puissance due à la traversé de l'atmosphère.

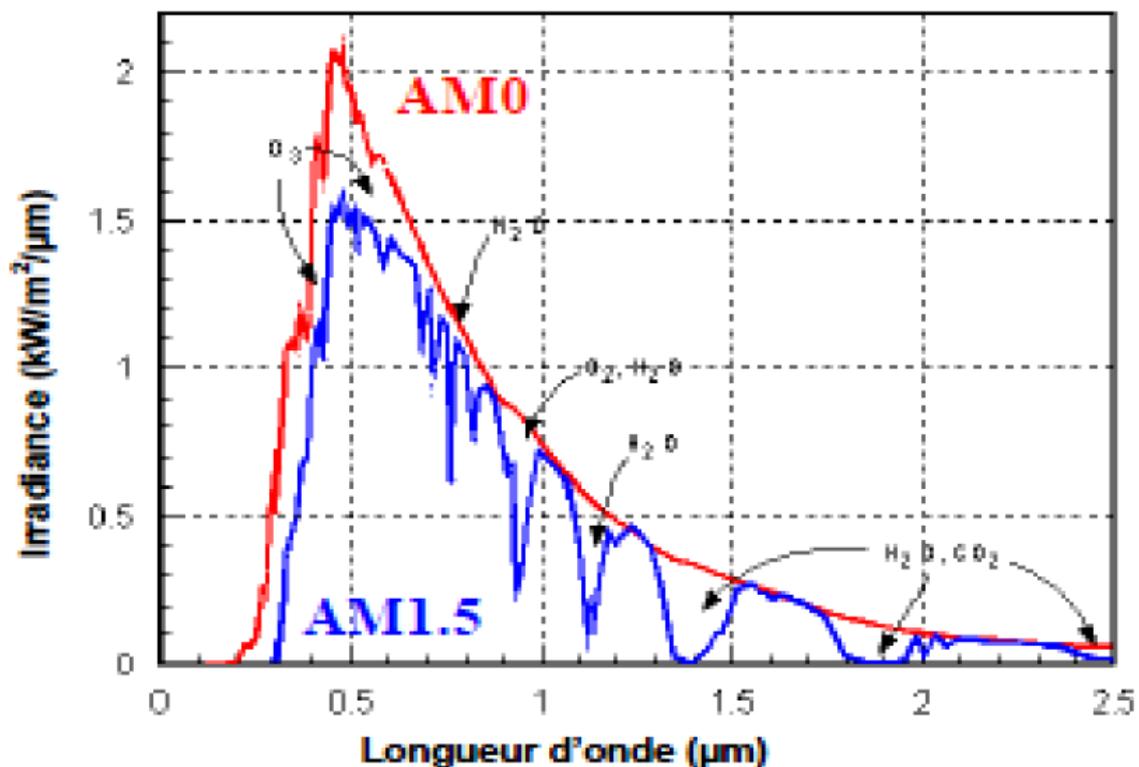


Figure III.1 : Représentation de l'irradiation du rayonnement solaire [6].

On utilise la notion AM1 quand le soleil est au zénith et AM0 hors atmosphère. Le spectre standard est AM1.5G, correspondant à un rayonnement d'environ 1 kW/m^2 (G pour le global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffusés). La partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la terre concerne le domaine du visible (390-780nm) figure III.1.

Les irradiations définies par AM ne tiennent toutefois pas compte de la variation des conditions climatiques, et de l'altitude du lieu.

Les ensoleillements moyens sur l'année peuvent atteindre $7 \text{ kWh/m}^2/\text{jour}$ dans le nord de l'Australie et au Botswana, en Europe la puissance se situe autour de

3KWh/m²/jour pour le pays comme l'Espagne. L'Algérie est soumise à une moyenne annuelle comprise entre 4.72 et 7.36KWh/m²/jour selon les régions et à une moyenne globale de 5.787KWh/m²/jour [6].

1.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

1.2.1. L'interaction photon/semi –conducteur :

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,2 micron) à l'infrarouge lointain (2,5 microns), avec une majorité dans le visible (0,3um à 0,8um) autour d'un pic à 0,45 micron. L'énergie totale portée par ce rayonnement est de près de 1 360 W/m² dans l'espace, au voisinage de la Terre, et de 1000 W/m² au niveau de la Terre, du fait de l'absorption dans l'atmosphère. Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons [10], l'énergie d'un photon étant donnée par la relation : $E = hc/\lambda$, où « h » est la constante de Max Planck (1858- 1947) [16], « c » la vitesse de la lumière et « λ » la longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein (1879-1955) le prix Nobel en 1905 [10]. Une façon commode d'exprimer cette énergie est justement son analogue électrique : $E=1,26/\lambda$, où si λ est exprimé en micron, E s'exprime alors en électronvolt (noté eV) : 1eV est donc l'énergie d'un électron sous un potentiel d'un volt. La conversion photovoltaïque est justement la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière.

Lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique (figure.III.2). Généralement cette paire électron-trou revient à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique.

L'objectif de la conversion photovoltaïque est de récupérer toute ou partie de cette énergie sous forme électrique en séparant les paires « électron-trou » créées et en les forçant à passer dans un circuit extérieur. Cela a été rendu possible grâce au fait que les électrons et les trous ont des charges de signes opposés ($-q$; $+q$) et donc que si elles sont soumises à un champ électrique, les forces qui s'exerceront seront de sens opposé et devraient permettre la séparation, et cela grâce aux cellules solaires faites en associant un

semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p, comme le silicium dopé phosphore et le silicium dopé bore (figure.III.3). Les niveaux d'énergie impliqués pour l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g , caractéristique du matériau semi-conducteur, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés. Un champ électrique très fort est créé à l'interface entre ces deux zones, qui permet de générer un courant électrique dans le circuit extérieur (le photo-courant) sous une tension non nulle, dont la puissance est simplement $P = UI$.

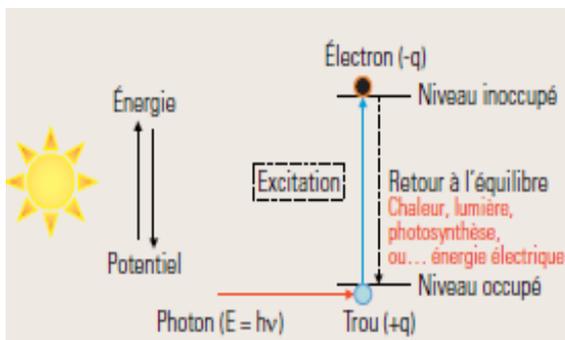


Figure III.2 : Processus d'absorption de la lumière dans un matériau [7].

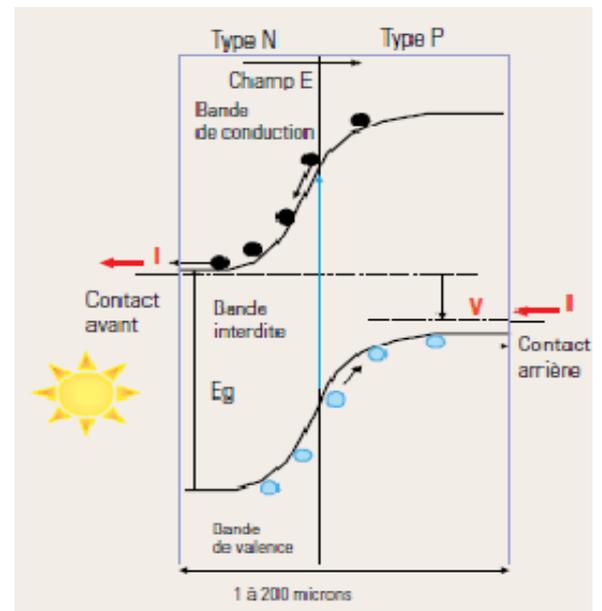


Figure III.3 : Approche classique : les jonctions semi-conductrices [7].

1.2.2. Structure et fonctionnement d'une cellule solaire :

Pour obtenir une cellule photovoltaïque il faut réaliser une jonction du type p-n dans un matériau de silicium dopé en volume avec un élément tel que le bore qui le rend positif (zone p) et contre-dopé dans une zone superficielle avec du phosphore qui le rend négatif (zone n). Le champ électrique qui règne à la jonction de ces deux zones dopées différemment sépare les charges électriques photo-générées par la lumière solaire (paires d'électrons-trous) et assure leur évacuation du cristal (les électrons par la cathode et les trous par l'anode) sous une tension de l'ordre de 0,5 Volt et un courant continu de l'ordre de 30 mA pour chaque cm^2 de capteur sous un ensoleillement maximum de 1 kW/m^2 [5].

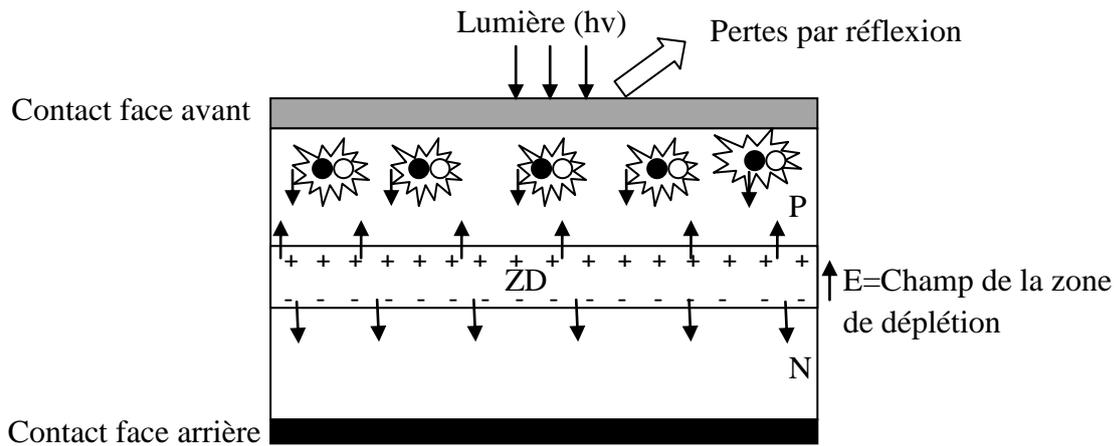


Figure III.4 : Structure d'une cellule solaire.

Le courant sous obscurité dans une telle structure est donné par la formule :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad III.1$$

Le facteur « I_s » appelé courant inverse de la jonction P-N, a deux composantes :

- Le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région P et les trous de la région N qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion.
- Le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace.

Le facteur n , compris entre 1 et 2, représentant le coefficient d'idéalité de la jonction P-N, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction P-N :

- les composantes dues aux recombinaisons dans les régions N et P constituent les courants de la diffusion des électrons et des trous ($n=1$).
- la composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction ($n=2$).

1.2.3. Fonctionnement d'une cellule solaire :

Sous éclairement les paires électrons-trous photo-générées dans la zone de charge d'espace (ZCE) sont instantanément séparées par le champ électrique E (figure III.4).

Les trous de charges positives se voient accélérés vers la zone P, les électrons de charges négatives, vers la zone N. Trous et électrons deviennent alors majoritaires : c'est le photo-courant de génération.

Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés de côté N et électrons générés cotés P, créent un gradient de concentration et diffusent dans le matériau. S'ils atteignent la ZCE sans se recombiner, le champ électrique leur fait traverser la zone déplétée afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires : c'est le photo-courant de diffusion.

La présence de contact ohmique assure la collecte des porteurs d'où la création d'un courant photo-générer I_{ph} , somme des deux contributions précédentes, et qui participe au courant total selon la relation :

$$I = I_{obs} - I_{ph} = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad III. 2$$

Avec : q : charge élémentaire ($q=1,6.10^{-19}C$) ;

V : tension aux bornes de la jonction ;

K : constante de Boltzmann ($k=1,38.10^{-23}J.K^{-1}$);

T : température (K) ;

I_s est le courant de saturation en inverse de la diode. Le coefficient « n » est le facteur d'idéalité de la diode, fonction de la qualité de la jonction (égale à 1 si la diode est idéale et à 2 si la diode entièrement gouvernée par la génération/recombinaison) [15].

La figure (III.5) donne la représentation schématique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et le diagramme de bandes correspondant.

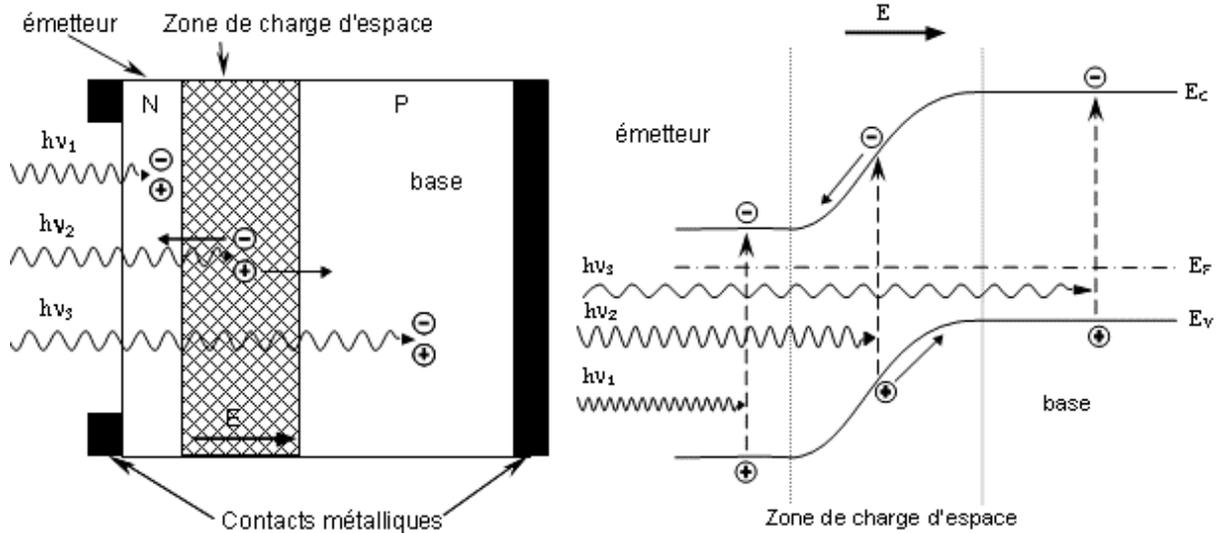


Figure III.5 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairnement [15].

Comme la longueur de diffusion photo-générée (L_n) d'électron est supérieure à celle des trous photo-générés (L_p), on dope faiblement la base par un élément de type P (10^{15} à 10^{16} at/cm³) afin de limiter la recombinaison. Le fort dopage de la zone N, appelée émetteur, assure l'existence d'un champ électrique suffisant dans la ZCE et minimise la résistance série au niveau du contact métallique.

1.3 : Les paramètres caractérisant une cellule photovoltaïque :

1.3.1. Schéma équivalent d'une cellule solaire :

1.3.1.1. Cellule idéale :

Le schéma équivalent de la cellule solaire idéale est représenté comme suit :

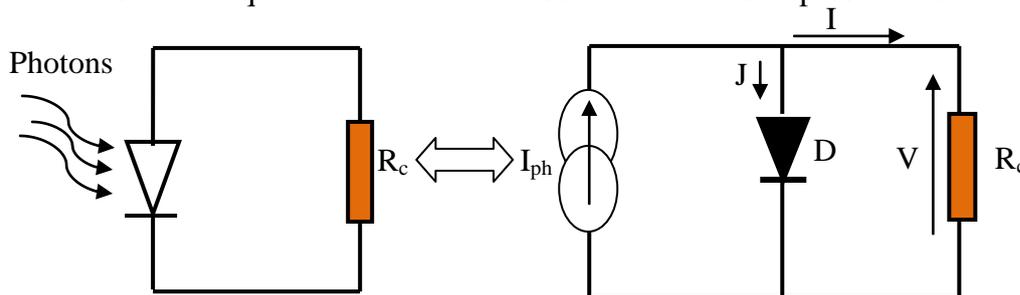


Figure III.6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairnement.

Le modèle électrique de la cellule idéale comporte un générateur de courant de valeur I_{ph} qui modélise l'éclairnement en parallèle avec une diode.

a.1. La caractéristique courant-tension I (V) :

Une cellule PV est un photo-générateur qui débite un courant sous une différence de potentiel crée par l'éclairement solaire. Nous allons décrire ici cette relation courant-tension qui conditionne le fonctionnement électrique du photo-générateur.

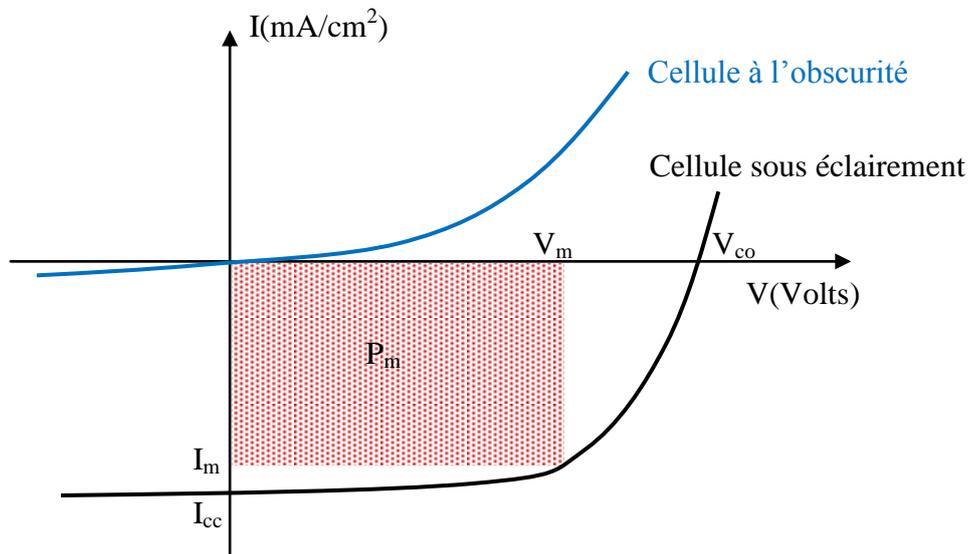


Figure III.7 : Caractéristique courant-tension $J(V)$ d'une cellule solaire.

Pour la jonction PN à l'obscurité la caractéristique $I(V)$ passe par l'origine. Le produit $VI > 0$ donc elle absorbe tout le temps de l'énergie. Pour la cellule solaire sous éclairment, la caractéristique $I(V)$ ne passe pas par l'origine.

Dans la région hachurée le produit $V I < 0$ donc la cellule fournit de l'énergie.

La caractéristique courant-tension est donnée par la relation suivante :

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad \text{III.3}$$

Avec :

I_{ph} : le photo-courant créé par la cellule ;

I_s : courant de saturation ;

T : température de la jonction ;

V : tension de polarisation.

a.2. Paramètres caractérisant la cellule solaire :

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres qui sont extraits de la caractéristique courant-tension:

-le courant du court circuit (I_{cc}) ;

- la réponse spectrale (r_s) ;
- la tension du circuit ouvert (V_{co}) ;
- le facteur de forme (FF) ;
- le rendement de conversion (η).

a.2.1. Le courant de court-circuit exprimé en mA :

Le courant de court-circuit est proportionnel à l'éclairement, c'est le courant qui circule dans une cellule soumise à un flux de photons $F(\lambda)$.

$$I_{cc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda)[1 - R(\lambda)]r_s d\lambda$$

a.2.2. La réponse spectrale r_s :

Elle exprime le nombre de porteurs créés par chaque photon incident, elle est donnée par :

$$r_s = \frac{J_{ph}}{q \cdot F(\lambda)[1 - R(\lambda)]} = \frac{q\lambda}{hc} EQE \quad III.5$$

J_{ph} : densité de photo-courant fournie par la cellule sous éclairement ;

$F(\lambda)$: Le flux de photon reçu par la cellule ;

$R(\lambda)$: Le coefficient de réflexion de la surface de la cellule ;

$F(\lambda)[1 - R(\lambda)]$: Le flux de photons qui participe à l'effet photovoltaïque.

EQE représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, 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.

$$IQE = \frac{EQE}{(1 - R)} \quad III.6$$

a.2.3. Tension du circuit-ouvert :

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient à ses bornes une tension continue, dite tension à circuit ouvert.

Cette tension est généralement de l'ordre de 0.5 à 0.7V pour les cellules élémentaires (elle dépend du matériau, de la technologie et de l'éclairement). On obtient cette tension en annulant le courant (I) :

$$I = 0 \Rightarrow I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph} = 0$$

$$\Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad III.7$$

a.2.4. La puissance maximale :

Suivant la formule $P=V_m I_m$, pour que P soit maximal, il faut être dans les conditions où le produit V.I est maximal : c'est le point de charge idéal de la photopile.

V_m : tension correspondante à la puissance maximale fournie.

I_m : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

a.2.5. Le facteur de forme FF :

Le facteur de forme est un paramètre qui caractérise la qualité de la cellule ; il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée.

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad III.8$$

a.2.6. Le rendement de conversion :

Le rendement d'une cellule est défini comme le rapport de la puissance maximale fournie par la cellule à la puissance incidente sur sa surface.

$$\eta = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{incidente}} = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{incidente}} \quad III.9$$

a.3. Facteurs limitant le rendement :

Le rendement d'une cellule solaire (conversion photovoltaïque) peut être exprimé en prenant compte les facteurs de pertes [15] :

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda} P(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{V_{co}}{E_g} \cdot FF \cdot (1 - R) \cdot \frac{S - S_{metal}}{S} \cdot \eta_{\alpha} \cdot \eta_{col} \quad III.10$$

Facteurs : (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)

Les différents facteurs de pertes (1 à 8) sont dus soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Des choix technologiques appropriés peuvent cependant avoir des conséquences sur les limitations intrinsèques du matériau.

a.3.1. Pertes physiques :

1 : Pertes par les photons de grandes longueurs d'ondes : tous les photons possédants une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paire électrons/trous et sont donc perdus [15].

2 : Pertes dus à l'énergie excédentaire des photons : un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur. Sous un éclairage de AM1.5, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [15].

3 : Facteur de tension : C'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{co}) par la tension du gap E_g/q . la tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts de la jonction. Les meilleurs valeurs obtenus de V_{co} sont de l'ordre 700 mV donnant pour ces cellules à haute rendement, un facteur de tension de seulement 0.65 [14,15].

4. Facteur de forme FF : Les équations courant-tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle ($\exp[qV/KT]$). La courbe I(V) ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.89 [15]. Ce terme dépend fortement des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle.

a.3.2. Pertes technologiques :

5. Réfectivité : Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre de traitement de surface adéquats et de couche antireflet qui sera traitée en détaille dans la deuxième partie de ce chapitre.

6. Taux d'ombrage : Les contactes métalliques (de surface $S_{\text{m\u00e9tal}}$) présente sur la face avant afin de collecter les porteurs entrainent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent en partie la surface S de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance, liée à la largeur de la métallisation.

7. Rendement d'absorption : à cause de l'épaisseur limité de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la surface arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines.

8. Rendement de collecte : C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photo-générés. En effet, t certains porteurs ce recombinent dans le surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la durée de vie des porteurs minoritaires.

1.3.1.2. La cellule solaire réelle :

La cellule réelle a un comportement similaire à celui de la cellule idéale mais modifié par certains paramètres tel que le facteur d'idéalité de la diode (n qui est supérieur à un dans le cas de la cellule réelle). De plus nous devons tenir compte des pertes d'énergie en introduisant une résistance série (R_s) et une résistance de fuite (R_{sh}) au circuit équivalent.

On définira la fonction de chaque élément du circuit :

D : c'est une diode matérialisant le fait que le courant ne circule que dans un sens.

R_{sh} : est une résistance shunt qui prend en compte les fuites inévitables de courant (pertes dues aux impuretés et aux défauts).

R_s : est une résistance série qui est due aux différentes résistances électriques que le courant rencontre sur son parcours (résistance intrinsèque des couches, résistance des contacts...).

R_c : est l'impédance du récepteur qui impose le point de fonctionnement de la photopile en fonction de sa caractéristique $I(V)$ sous l'éclairement considéré.

- **Cellule solaire réel sous éclairement :**

Dans ce cas, la caractéristique courant-tension $I(V)$ devient :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q \left(V + R_s I_d + V \frac{R_s}{R_{sh}} \right)}{nKT} \right) \right] \quad III. 11$$

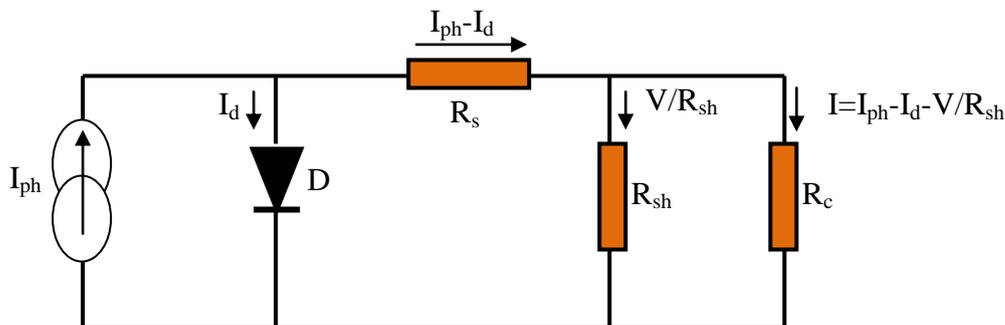


Figure III.8 : Schéma équivalent d'une cellule solaire réel sous éclairement.

Avec :

R_s : résistance série ;

R_{sh} : résistance shunt ;

n : facteur d'idéalité; il dépend des propriétés physiques et technologiques de la cellule.

- **b. Cellule solaire réel sous obscurité :**

La caractéristique courant-tension devient :

$$I(V) = -I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s I_d)}{nKT} \right) - 1 \right] \quad III. 12$$

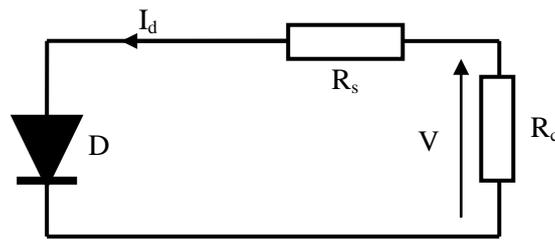


Figure III.9 : Schéma équivalent d'une cellule solaire réel sous obscurité.

2. Application des TCO dans les cellules solaire :

Le rendement d'une cellule solaire est limité par les multiples pertes qui s'y produisent. Les pertes relatives aux photons sont à l'origine d'une réduction considérable du dit rendement.

Ces pertes peuvent être dues à une mauvaise absorption, généralement liée au gap du matériau utilisé ou à une réflexion due au fait que le matériau possède un indice de réfraction élevé. Pour le silicium plus de 35 % du flux lumineux incident est réfléchi, ce qui affecte considérablement le rendement des dispositifs photovoltaïques [17].

Pour améliorer l'efficacité des cellules solaires, on utilise généralement des couches antireflets déposées par différentes méthodes et selon des conceptions variées.

La manière la plus simple de réaliser des revêtements anti-réfléchissants (RAR) consiste à déposer une couche diélectrique quart d'onde centrée sur le maximum du spectre solaire. Ce type de couche antireflet permet de réduire les pertes par réflexion à 12 % en moyenne, car leur efficacité ne s'étend pas à toute la gamme de sensibilité des cellules solaires.

Des structures plus complexes (multicouches) permettent de réduire le facteur de réflexion à moins de 1 % dans une gamme considérable de longueur d'onde, malheureusement cela n'est pas sans inconvénient. En effet, l'augmentation du nombre de couches rend plus long et plus délicat le cycle de production, sans oublier l'augmentation considérable du prix de revient [17].

Depuis quelques années, avec le progrès considérable de la technologie des couches minces, des films diélectriques inhomogènes à indice de réfraction variable sont proposés dans différents domaines de l'optique moderne.

Pour réaliser des RAR à gradient d'indice, il suffit de déposer une couche diélectrique présentant un indice optique décroissant du substrat vers le milieu ambiant.

Théoriquement, si l'indice décroît de l'indice du substrat jusqu'à l'indice du milieu ambiant la réflexion serait nulle. Malheureusement, cela n'est pas réalisable en pratique car les matériaux à fort indice optique sont généralement absorbants.

2.1. Effets de la couche antireflet sur le rendement de la cellule solaire :

La réflexion du flux incident à la surface avant de la cellule joue un grand rôle sur les propriétés de cette dernière, en effet une partie des photons incidents sera réfléchi à l'entrée de la cellule. Pour éviter cet inconvénient une couche antireflet très fine ($\sim \mu\text{m}$) est déposée sur la face avant de la cellule, cette dernière permet à la fois de diminuer la proportion de photons réfléchi, mais aussi la passivation de défauts à l'intérieur de la cellule ce qui améliore le transport des porteurs.

La figure (III.10) montre la caractéristique I(V) de la cellule solaire avec et sans couche antireflet.

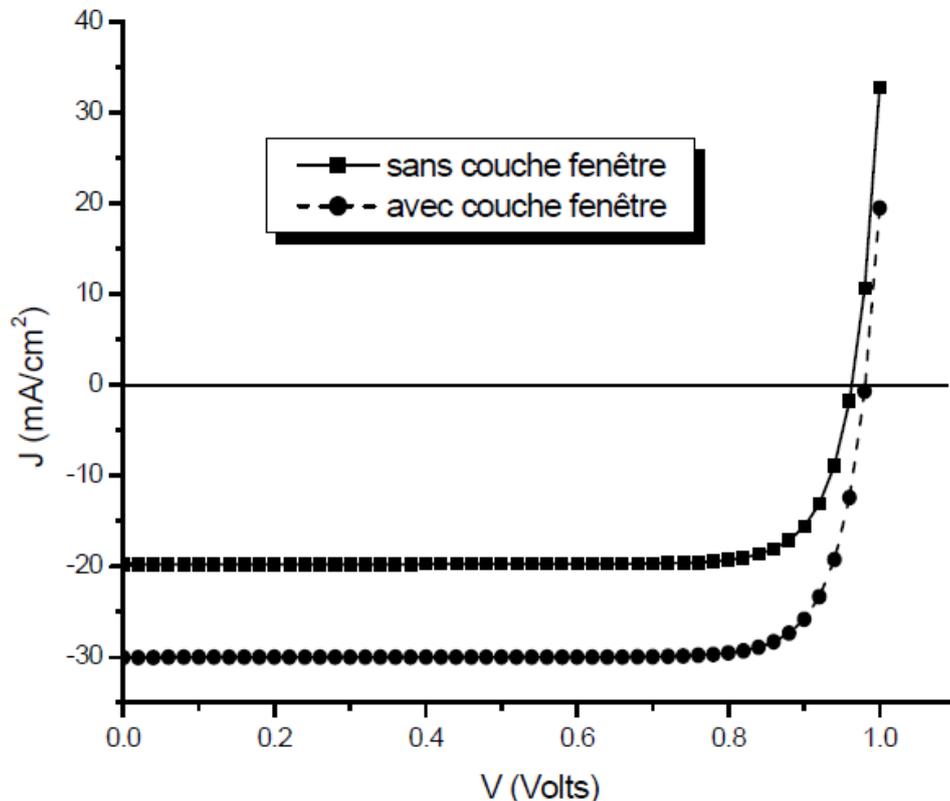


Figure III.10 : effet de la couche antireflet sur la cellule photovoltaïque [21].

Dans cette partie nous allons faire une simulation des cellules solaire à homo-jonction de 1cm², une avec SnO₂ et l'autre avec ZnO comme couches antireflet sous le logiciel PC1D (Personnel Computer One Dimensionnel) pour ensuite faire une comparaison des effets de SnO₂ ainsi que de ZnO sur les propriétés de la cellule à savoir, le courant de court-circuit « I_{cc} », la tension de circuit ouvert « V_{co} », le rendement « η% » et le facteur de forme « FF ».

1. Présentation du logiciel :

Le logiciel de simulation numérique PC1D (Personnel Computer One Dimensionnel) est très utilisé dans la simulation des cellules solaires à homo-jonction. Ce logiciel a été développé en Australie à l'université South Wales de Sydney. Il permet de simuler le comportement des structures photovoltaïques à base de semi-conducteurs en respectant une structure à une dimension (symétrie axiale).

Le PC1D contient des fichiers bibliothèques avec les paramètres des semi-conducteurs cristallins utilisés dans la technologie photovoltaïque comme le GaAs, a-Si, AlGaAs, Si, InP et Ge. Les fichiers du spectre solaires sont aussi disponibles dans ce logiciel, essentiellement les spectres (AM₀, AM_{1.5}).

Dans la fenêtre du logiciel PC1D (figure IV-1), il faut introduire les données en relation avec : le dispositif, les régions de la cellule solaire et de l'excitation. La dernière partie de la fenêtre est consacrée aux résultats.

File : D:\TCO\PC1D\SnO₂-Si(N⁺⁺)-Si(P).PRM
Cellule solaire homo-jonction SnO₂-Si(N⁺⁺)-Si(P)

DEVICE

Device area : 1.00 cm²
No surface texturing
Front surface neutral
Rear surface neutral
Exterior front reflectance: 10%
No exterior rear reflectance
No internal rear reflectance
Emitter contact enabled
Base contact enabled
No internal shunt elements

REGION 1

Thickness: 0.300um
Materiel modified from program defaults
Carrier mobilities from internal model
Dielectric constant: 10.00
Band gap: 3.800 eV
Intrinsic conc. at 300K: 1.000e-014 cm-3
Refractive index: 1.900
Absorption coeff. from SnO₂.abs
No free carrier absorption
N-type background doping: 1x10²⁰ cm-3
No front diffusion
No rear diffusion
Bulk recombination: tau n= tau p= 1x10⁻⁶ us
No front-surface recombination
No rear-surface recombination

REGION 2

Thickness: 350um
Materiel from Si.mat
Carrier mobilities from internal model
Dielectric constant: 11.9
Band gap: 1.124 eV
Intrinsic conc. at 300K: 1x10¹⁰ cm-3
Refractive index: 3.58
Absorption coeff. from Si.abs
Free carrier absorption enabled
P-type background doping: 1x10¹⁶ cm-3
1st front diffusion: N-type, 1.85x10²⁰ cm-3 peak
No 2nd front diffusion
No rear diffusion
Bulk recombination: tau n= tau p= 1000 us
Front-surface recombination: S model, S_n=S_p=100cm/s
Rear-surface recombination: S model, S_n=S_p=100 cm/s

EXITATION

Excitation from one-sun.exe
Excitation mode: Transient, 16 timesteps
Temperature: 25⁰C
Base circuit: Sweep from -0.8 to 0.8 V
Collector circuit: Zero
Primary light source enabled
Constant intensity: 0.1 W cm-2
Spectrum from am15g.spc
Secondary light source disabled

RESULTS

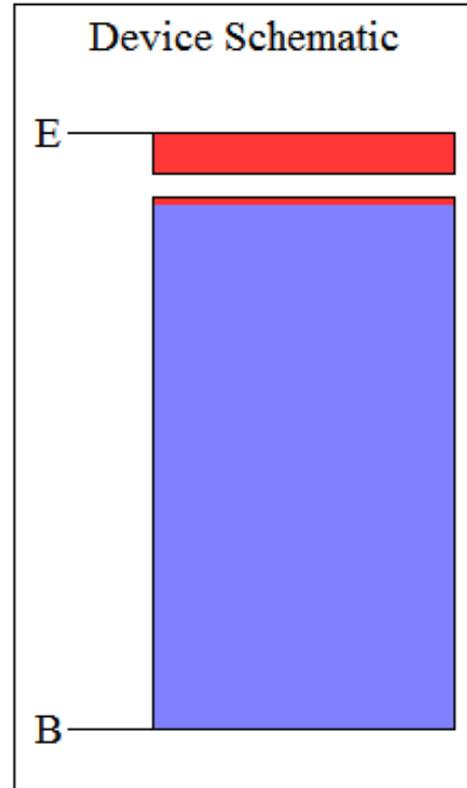


Figure IV.1 : Fenêtre du logiciel
de simulation PC1D.

Nous avons simulé sous PC1D les cellules solaires de type SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) et ZnO-Si(N⁺)-Si(P), dans le but de faire une comparaison sur la variation des propriétés de ces cellules en utilisant les TCO (SnO₂, ZnO) comme couche antireflet.

Pour cela, nous ferons varier l'ensemble des paramètres de la couche antireflet, à savoir l'indice de réfraction de la couche antireflet (région1), l'épaisseur de la couche, la mobilité des porteurs de charge, ainsi que la présence ou non de la texturisation de la surface de TCO.

La figure IV.2 montre le schéma des cellules simulées sous PC1D.

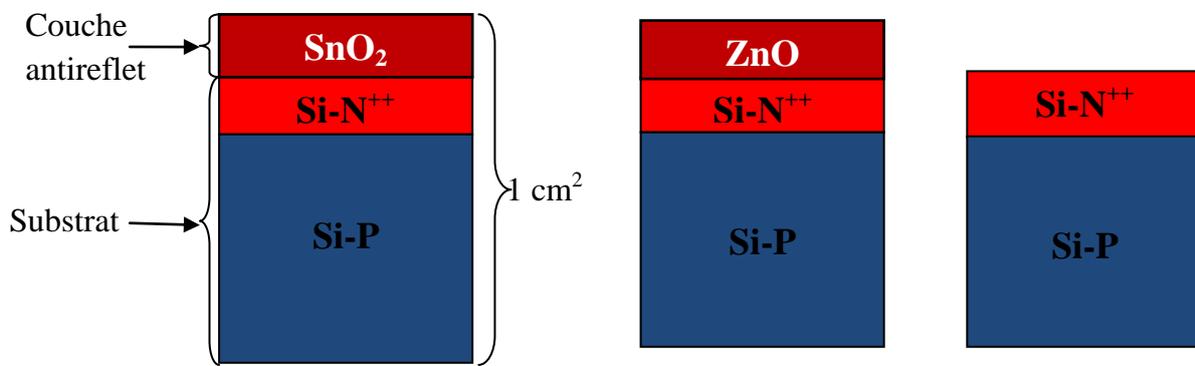


Figure IV.2 : Cellules solaires simulées sous PC1D.

1.2. La caractéristique I(V) de la cellule Si(N⁺)-Si(P) :

La caractéristique I(V) de Si(N⁺⁺)-Si(P) de 1cm² simulée sous PC1D est donnée par la figure IV.3.

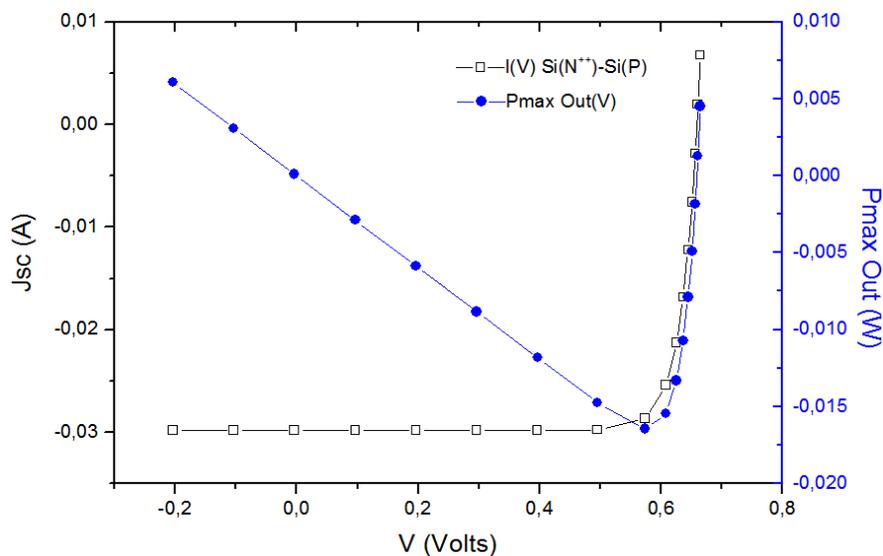


Figure IV.3 : La caractéristique I(V) de Si(N⁺⁺)-Si(P) sous PC1D.

La caractéristique I(V) de la jonction Si(N⁺⁺)-Si(P) avec un dopage $N_D=1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$, sous un éclairage de AM_{1.5} (1000W/m²) nous donne un courant de court-circuit de 29,82 mAmpère, une tension de circuit ouvert $V_{co}=0.664$ Volts et $P_{max \text{ Out}}=16,4$ mWatts ce qui induit un facteur de forme $FF=0.831$ et un rendement photovoltaïque $\eta=16.4\%$.

2. Les paramètres des cellules simulées :

Le contacte entre la couche antireflet et le substrat (silicium de type n) peut être un contacte redresseur ou un contacte ohmique.

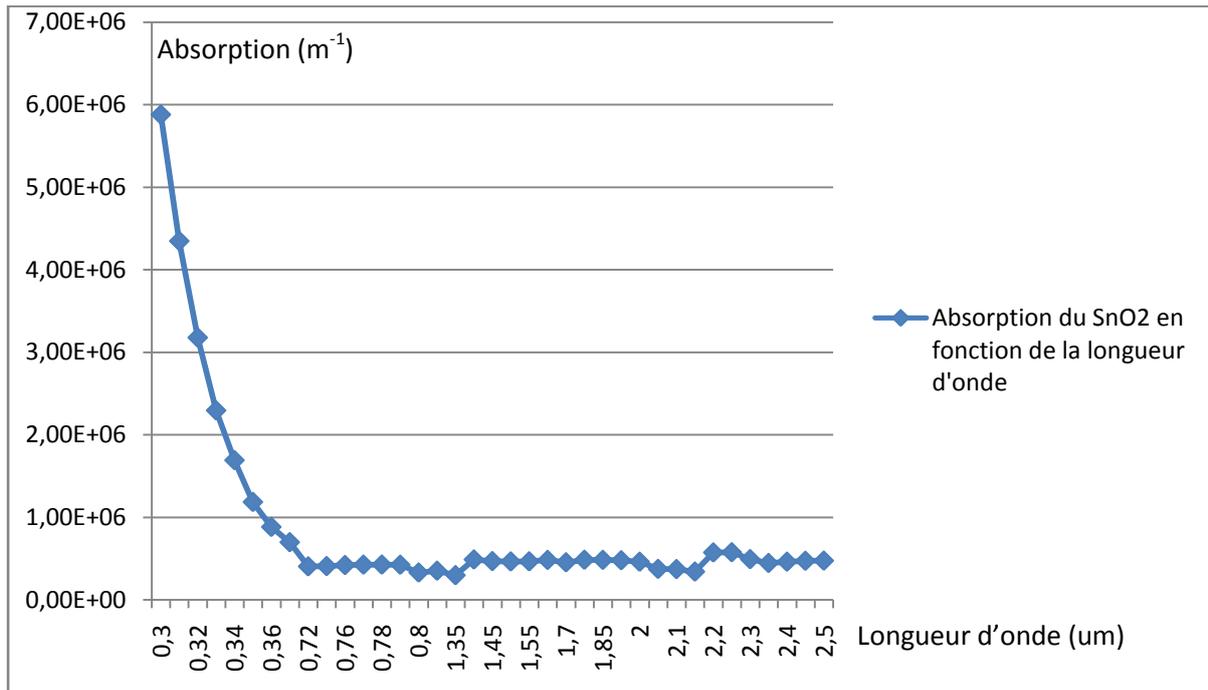
Pour cela les paramètres des composants de la cellule doivent être bien définis pour réaliser le contacte ohmique.

2.2. Les paramètres de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) :

a. Région 1 (SnO₂):

La région 1 est celle de la couche antireflet (SnO₂), cette étape consiste à introduire les données relatives à la couche.

- Epaisseur : 0,3μm ;
- Indice de réfraction : 1,8 ;
- Gap : 3,8 eV ;
- Dopage type n : $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$;
- Constante diélectrique : 9 ;
- Mobilité des électrons : 15 cm²/Vs ;
- Recombinaison : $\tau_n = \tau_p = 1000\mu\text{s}$;
- Résistivité : Résistivité: $\rho = 3.10^{-3} \Omega. \text{cm}$;
- Absorption de la couche dans le visible et proche infrarouge, les données sont représentées dans la figure IV.4 :

Figure IV.4 : Absorption de SnO₂ en fonction de la longueur d'onde.

b. Région 2 (Si) :

La région 2 est celle de la couche active, il s'agit d'une homo-jonction PN au silicium. Les données relatives à ce matériau sont insérées dans cette région.

2.2.1. La caractéristique I(V) de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) :

La caractéristique I(V) de SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) de 1cm² simulée sous PC1D est donnée par la figure IV.5.

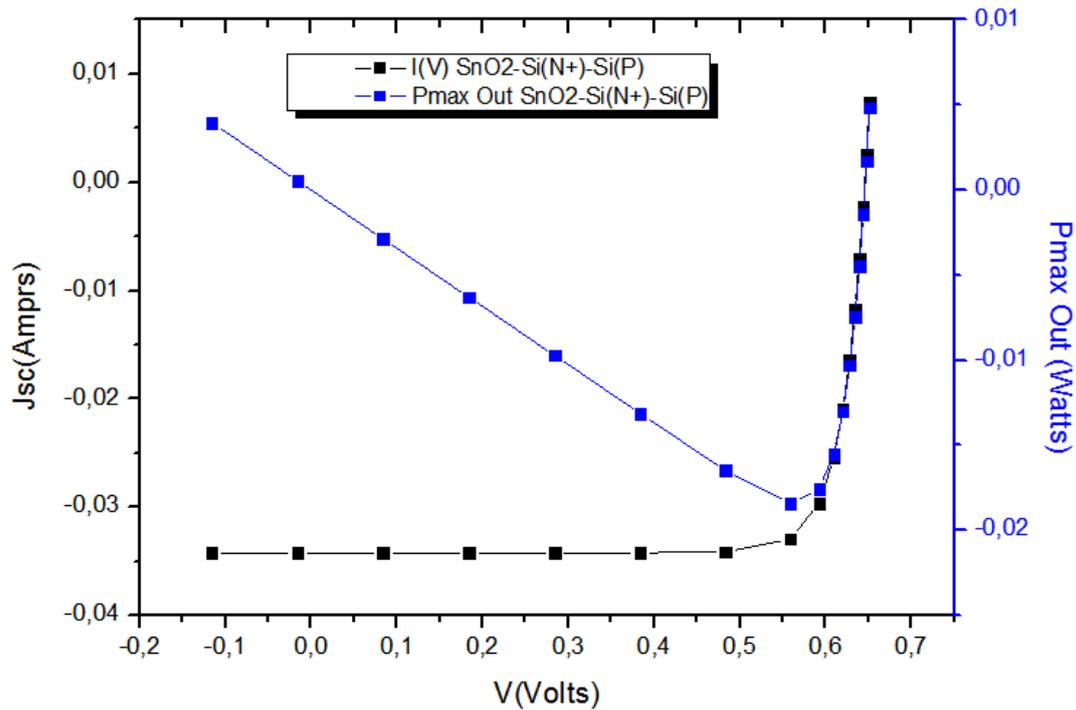


Figure IV.5 : La caractéristique I(V) de SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) sous PC1D.

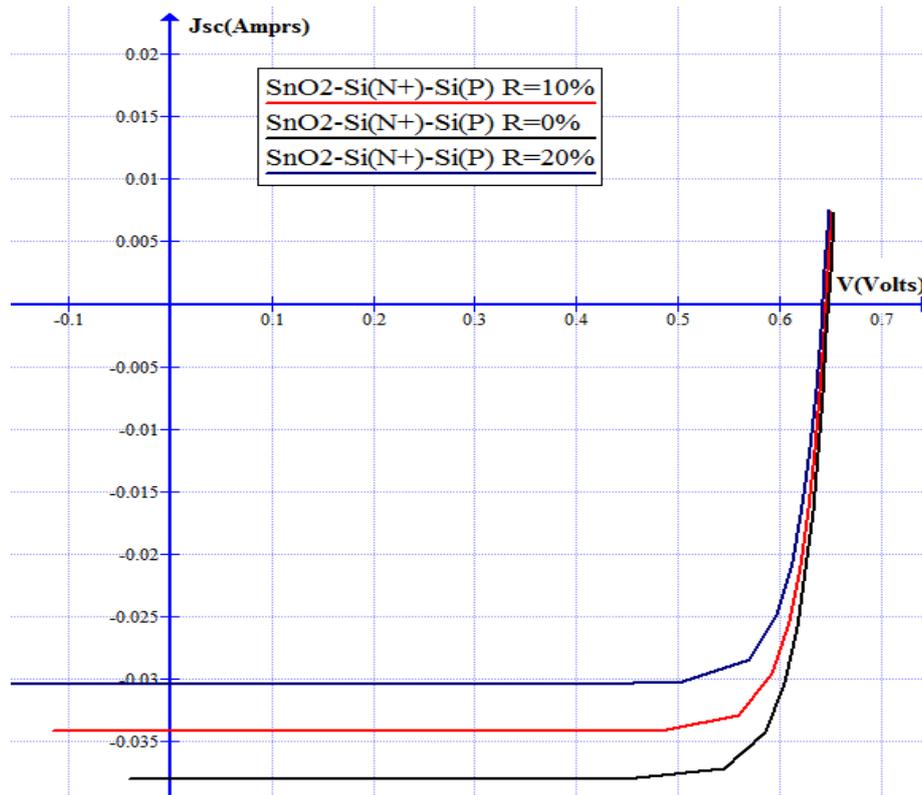
La caractéristique avec une réflexion de 10%, un dopage $N_D=1.10^{20}\text{cm}^{-3}$, une épaisseur de la couche antireflet de 0.3 μm sous un éclairage de AM_{1,5} (1000W/m²) nous donne un courant de court-circuit de 34,07mAmpère, une tension de circuit ouvert $V_{co}=0.646$ Volts et $P_{\text{max Out}}=18,5$ mWatts ce qui induit un facteur de forme $FF=0.835$ et un rendement photovoltaïque $\eta=18.4\%$.

2.2.2. Les paramètres influençant sur le rendement de la cellule :

a. Influence de la réflexion du TCO :

La réflexion du flux lumineux au niveau de la face avant de la cellule à une grande influence sur les propriétés de la cellule. Afin de limiter l'influence de cette réflexion on doit faire appel à des couches antireflets.

La figure (IV.6) montre les résultats de l'influence de la réflexion sur les propriétés de la cellule :

Figure IV.6 : Influence de la réflexion sur la caractéristique I(V) du SnO₂-Si(N⁺)-Si(P).

Ces résultats montrent qu'en diminuant de plus en plus le facteur de réflexion on aura un bon rendement de la cellule. En diminuant de 10% la réflexion, le courant de court-circuit augmente de 3.84mA.

Le tableau (IV-1) montre une comparaison de l'effet de la réflexion sur les propriétés de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P).

Réflexion	R=0%	R=10%	R=20%
Paramètres			
I _{cc} (Amprs)	0.03798	0.03420	0.03040
V _{co} (Volts)	0.6481	0.6456	0.6425
P _{max} Out (Watts)	0.02059	0.01847	0.01625
FF	0.836	0.835	0.833
$\eta\%$	20.59	18.47	16.25

Tableau IV.1 : Effet de la réflexion sur les propriétés de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P).

b. Influence de l'épaisseur de la couche antireflet (SnO₂) :

L'augmentation de l'épaisseur de la couche antireflet (SnO₂) influence négativement sur les propriétés de la cellule solaire, cela est due à l'augmentation de l'absorption du flux incident avant qu'il arrive à la couche active, ainsi que au-delà de 0.3μm les propriétés de la cellule deviennent indéfinies et cela explique que à partir de cette épaisseur le SnO₂ devient opaque et la lumière incidente ne pénètre plus la couche active.

Le tableau (IV-2) montre l'effet de l'augmentation de la couche antireflet sur les caractéristiques de la cellule, $N_D=1.10^{21} \text{cm}^{-3}$, $n=1,9$.

Epaisseur Paramètres	0.01 μm	0.05μm	0.1μm	0.2μm	0.3μm
Icc (Amprs)	0.03463	0.03462	0.03466	0.0347	0.03466
Vco (Volts)	0.6492	0.649	0.6494	0.6494	0.6494
Pmax Out (Watts)	0.01881	0.01879	0.01883	0.0188	0.01883
FF	0.836	0.837	0.836	0.835	0.835
η%	18.80	18.79	18.83	18.83	18.83

Tableau IV.2: Influence de l'épaisseur de la couche SnO₂ sur les paramètres de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P).

c. Influence du dopage de SnO₂:

En augmentant le taux du dopage de la couche SnO₂ la puissance de sortie de la cellule augmente en parallèle, cela est dû à l'augmentation de la conductivité de la couche antireflet. Le tableau IV.3 montre l'effet de l'augmentation du rendement de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) en augmentant le dopage de SnO₂, $N_D=1.10^{18} \text{cm}^{-3}$, 1.10^{19}cm^{-3} , 1.10^{20}cm^{-3} , 1.10^{21}cm^{-3} ; $d=0.3\mu\text{m}$, $n=1,9$.

	$1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Icc (Amprs)	0.03426	0.0342	0.0343	0.0347
Vco (Volts)	0.6450	0.6446	0.6457	0.6494
Pmax Out (Watts)	0.0184	0.0184	0.0185	0.0188
FF	0.84	0.84	0.83	0.83
$\eta\%$	18.48	18.43	18.51	18.83

Tableau IV.3: Influence du dopage de la couche SnO₂ sur les paramètres de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P).

d. Influence de l'indice de réfraction du SnO₂ :

La variation de l'indice de réfraction du SnO₂ (1,3 à 2,5) influence sur les propriétés de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P). En effet, en augmentant l'indice de réfraction du TCO la condition d'interférence destructive n'est plus assurée ainsi que la réflexion au niveau du TCO augmente.

Le tableau (IV.4) présente l'effet de l'indice de réfraction du TCO sur les propriétés de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) avec: épaisseur de TCO=0.3 μm , $N_D=1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

	n=1,3	n=1,5	n=1,9	n=2	n=2,5
Icc (Ampères)	0.0377	0.0368	0.0347	0.0341	0.0313
Vco(Volts)	0.6516	0.6510	0.6494	0.6489	0.6467
Pmax(Watts)	0.0204	0.0199	0.0191	0.0185	0.0168
FF(%)	0.837	0.836	0.837	0.835	0.832
$\eta\%$	20.40	19.90	19.00	18.50	16.80

Tableau IV.4: Influence de l'indice de réfraction de SnO₂ sur les paramètres de la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P).

2.3. Les paramètres de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P):

Deux types de contacts peuvent avoir lieu dans ce type de cellules, à savoir le contact ohmique et le contact redresseur.

a. Région 1 (ZnO):

La région 1 est celle de la couche antireflet (ZnO), cette étape consiste à introduire les données relatives à la couche.

- Epaisseur : 0,3μm ;
- Indice de réfraction : 1,9 ;
- Gap : 3,3 eV ;
- Dopage type n : $5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$;
- Constante diélectrique : 8.75 ;
- Mobilité des électrons : $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$;
- Recombinaison : $\tau_n=10^{-3}\mu\text{s}$; $\tau_p=10^{-6}\mu\text{s}$;
- Résistivité: $\rho = 1.10^{-3}\Omega.cm$;
- Absorption de la couche dans le visible et proche infrarouge, les données sont représentées à la figure IV.7 :

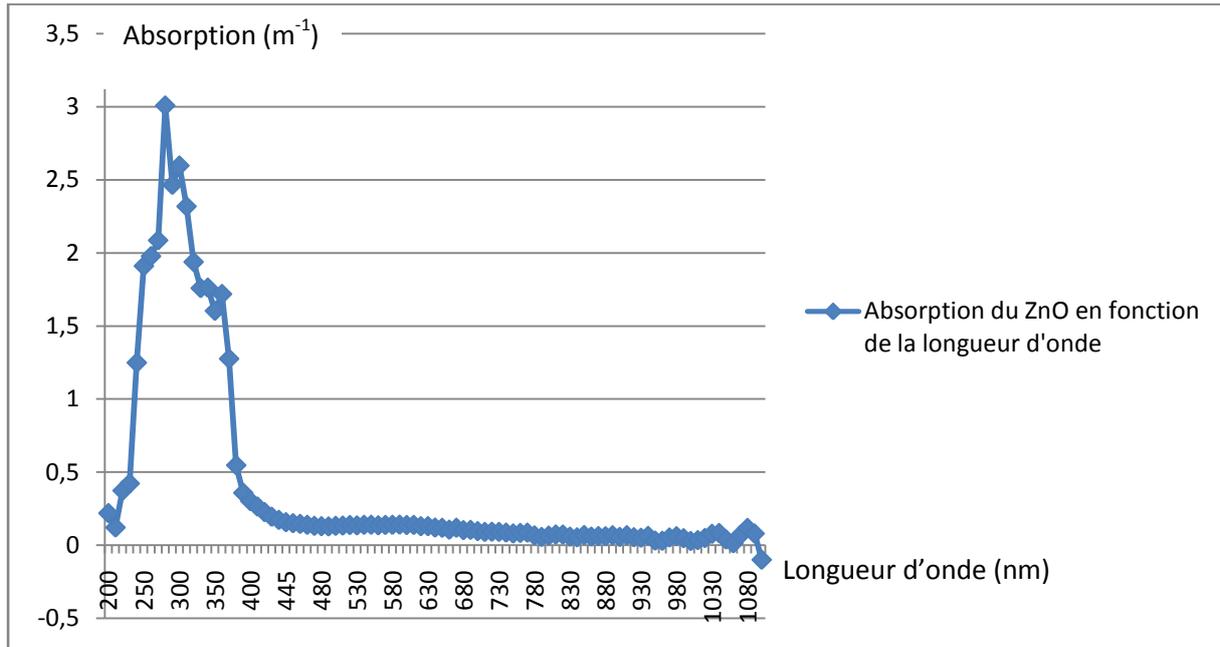


Figure IV.7 : Absorption de ZnO en fonction de la longueur d'onde.

2.3.1. La caractéristique I(V) de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) :

Les résultats de simulation de la caractéristique I(V) de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) nous donne un courant de court-circuit de 0.0346 Ampères, une tension de circuit ouvert de 0.651 Volts et 0.0190 Watts comme puissance maximale de sortie ce qui induit à un rendement de 19.00% et un facteur de forme FF=0.841.

La caractéristique I(V) de ZnO-Si(N⁺)-Si(P) simulée sous PC1D est donnée à la figure IV.8.

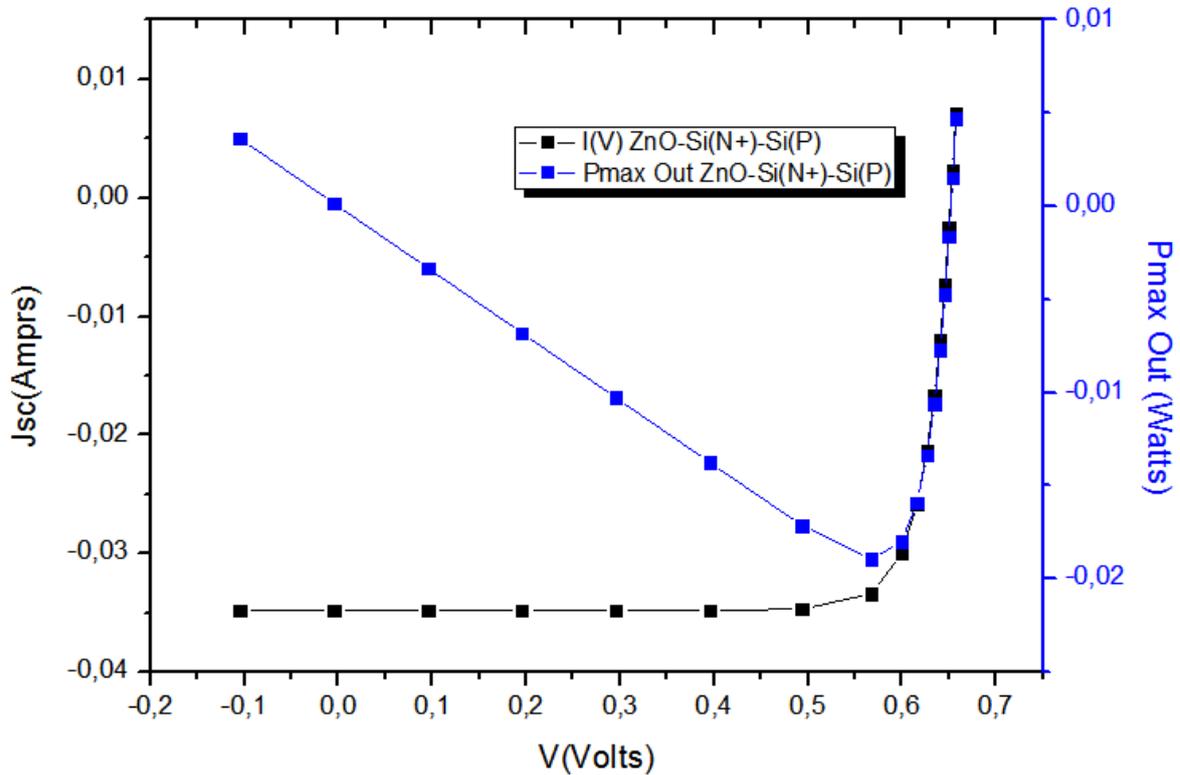


Figure IV.8 : La caractéristique I(V) de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) .

2.3.2. Les paramètres influençant sur le rendement de la cellule :

e. Influence de l'épaisseur de la couche antireflet (ZnO) :

Le tableau suivant montre les résultats obtenus en variant l'épaisseur de la couche antireflet, on remarque qu'en augmentant l'épaisseur le courant de court circuit diminue. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de l'épaisseur de ZnO le processus de transport de charge vers la couche active devient de plus en plus lente. Ainsi l'absorption du matériau devient importante en s'éloignant du spectre visible.

Le tableau (IV.5) montre le changement des propriétés de la cellule en variant l'épaisseur de la couche antireflet, avec $N_D=1.10^{21} \text{cm}^{-3}$, $n=1,9$.

Epaisseur Paramètres	0.01um	0.05 um	0.1um	0.3um	0.5um	0.7um	0.9um
Icc (Amprs)	0.03489	0.03491	0.3491	0.3491	0.0349	0.0349	0.0349
Vco (Volts)	0.652	0.6521	0.6522	0.6522	0.6519	0.6519	0.6519
Pmax Out (Watts)	0.01904	0.01905	0.01905	0.01905	0.0190	0.0190	0.0190
FF	0.838	0.837	0.837	0.837	0.83	0.83	0.83
$\eta\%$	19.04	19.05	19.05	19.05	19.00	19.00	19.00

Tableau IV.5: Influence de l'épaisseur de la couche ZnO sur les paramètres de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) .

f. Influence de la réflexion du TCO :

Les résultats de la simulation de l'effet de la réflexion de la couche antireflet sur le rendement de la cellule montre qu'on augmentant la réflexion le rendement diminue cela explique que le flux réfléchi est sous forme de pertes pour la cellule.

La figure IV.9 interprète les résultats de simulation de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) avec des réflexions de 0, 10 et 20%, $N_D=1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et d 0.3 μm , n=1,9.

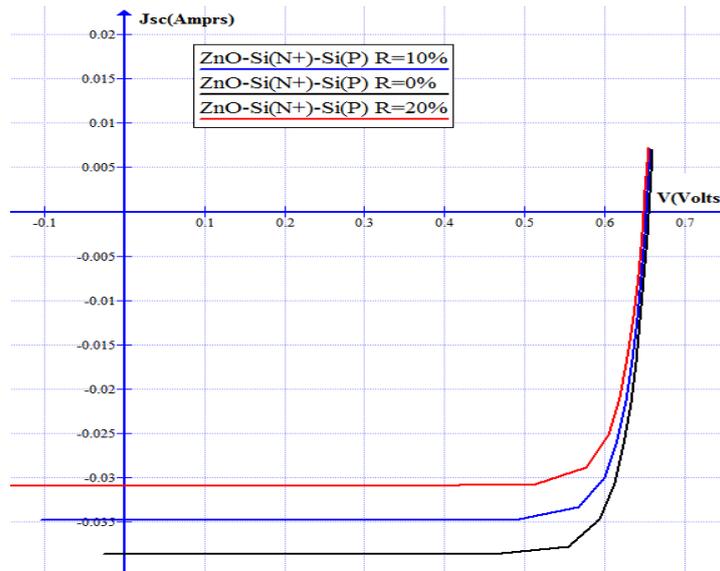


Figure. IV.9: Influence de la réflexion de la couche ZnO sur les paramètres de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P).

Réflexion Paramètres	R=0%	R=10%	R=20%
I _{cc} (Amprs)	0.0391	0.0352	0.0312
V _{co} (Volts)	0.6546	0.6518	0.6487
P _{max Out} (Watts)	0.0214	0.0192	0.0168
FF	0.832	0.835	0.830
η%	21.3	19.16	16.8

Tableau IV.6 : Effet de la réflexion sur les propriétés de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P).

g. Influence de dopage du TCO :

Les résultats de simulations de l'effet du dopage de la couche ZnO sur les propriétés de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) montre que le fort dopage influence positivement sur le rendement de cette dernière, avec un dopage de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ le rendement de la cellule est de 18.96% tandis que avec un dopage de $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ le rendement est de 19.0%, cela est dû par le fait qu'en augmentant le dopage la conductivité de ZnO devient importante.

Le tableau IV.7 montre l'effet de l'augmentation du rendement de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) en augmentant le dopage de ZnO. $N_D=1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$; $d=0.3 \mu\text{m}$ et $n=1,9$.

	$1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$
I _{cc} (A)	0.03477	0.03473	0.03477	0.0348
V _{co} (Volts)	0.6521	0.6517	0.6521	0.6521
P _{max Out} (Watts)	0.01896	0.01870	0.01896	0.0190
FF	0.836	0.827	0.836	0.837
η%	18.96	18.70	18.96	19.0

Tableau IV.7: Influence du dopage de la couche ZnO sur les paramètres de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P).

h. Influence de l'indice de réfraction du ZnO :

La variation de l'indice de réfraction du ZnO (1,3 à 2,5) influence sur les propriétés de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P). En effet, en augmentant l'indice de réfraction du TCO la condition d'interférence destructive n'est plus assurée ainsi que la réflexion au niveau du TCO augmente.

Le tableau (IV.8) présente l'effet de l'indice de réfraction du TCO sur les propriétés de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) avec : épaisseur de TCO=0.3μm, N_D=1.10²¹cm⁻³.

	n=1,3	n=1,5	n=1,9	n=2	n=2,5
I _{cc} (Ampères)	0.0380	0.0371	0.0349	0.0343	0.0315
V _{co} (Volts)	0.6544	0.6538	0.6522	0.6518	0.6495
P _{max} (Watts)	0.0208	0.0202	0.0191	0.0187	0.0170
FF(%)	0.837	0.836	0.837	0.835	0.832
η%	20.08	20.02	19.00	18.70	17.00

Tableau IV.8: Influence de l'indice de réfraction de ZnO sur les paramètres de la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P).

3. Comparaisons des résultats obtenus :

Les résultats de simulation des deux cellules à savoir SnO₂ – Si(N⁺)-Si(P) et ZnO-Si(N⁺)-Si(P) de 1 cm² sous PC1D montrent que l'utilisation de couche antireflet à la surface de la cellule solaire à homo-jonction apporte une nette amélioration des propriétés de cette dernière à savoir le courant de court circuit (I_{cc}) qui augmente de 4.5mA en utilisant une couche antireflet de SnO₂ et de 5mA en utilisant une couche de ZnO.

Ces résultats expliquent le rôle que joue la couche antireflet sur le rendement de la cellule en minimisant de plus en plus la réflexion du flux incident afin de laisser passer la totalité de ce flux vers la couche active.

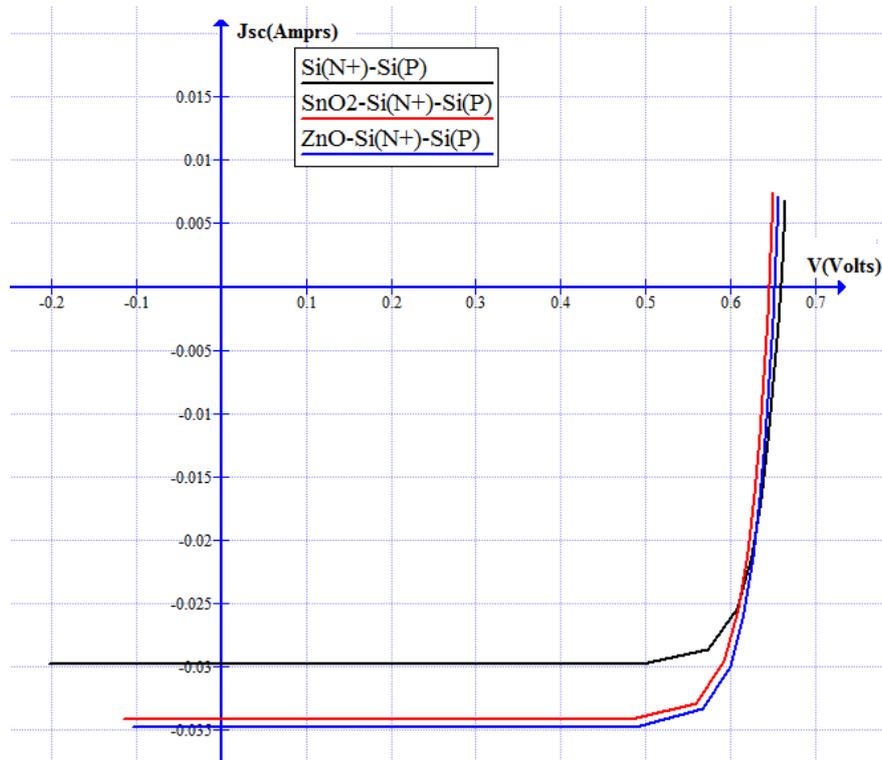


Figure IV.10 : Comparaison de l'effet de l'utilisation des TCO dans la cellule solaire à homo-jonction.

Le tableau (IV.9) montre les résultats obtenus lors de la simulation de cellules solaires à homo-jonction PN au silicium sans couche antireflet, avec couche antireflet SnO₂ et ZnO comme couche antireflet. Étant la réflexion des TCO est de 10%, l'épaisseur $d=0.3\mu\text{m}$ et le dopage des TCO ; $N_D=1.10^{20}\text{cm}^{-3}$.

	I _{cc} (A)	V _{co} (Volts)	P _{max} Out (W)	$\eta\%$	FF%
Jonction PN sans RAR	-0.0298	0.6589	0.0165	16.5	0.845
SnO ₂ -Si(N ⁺)-Si(P)	-0.0342	0.6456	0.0185	18.5	0.835
ZnO-Si(N ⁺)-Si(P)	-0.0348	0.6521	0.0190	19.0	0.841

Tableau IV.9 : Propriétés de la cellule solaire dans les différents cas.

Ces résultats montrent que la cellule ZnO-Si(N⁺)-Si(P) (19.0%) à un bon rendement que la cellule SnO₂-Si(N⁺)-Si(P) (18.5%) cela est dû aux caractéristiques de ces TCO.

Conclusion générale :

Dans ce présent travail, nous avons simulé deux cellules solaires à homo-jonction de type $\text{SnO}_2\text{-Si(N}^{++})\text{-Si(P)}$ et $\text{ZnO-Si(N}^{++})\text{-Si(P)}$ avec SnO_2 et ZnO comme couches antireflets à l'aide du logiciel de simulation numérique PC1D (Personnel Computer One Dimensionnel) afin d'analyser les effets de la couche antireflet à savoir la réflexion de la couche, l'épaisseur, le dopage et l'indice de réfraction des TCO sur les paramètres de la cellule (le rendement, le courant de court-circuit I_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} et le facteur de forme FF). En effet, les propriétés de la couche fenêtre (épaisseur, dopage, ...) jouent un rôle primordial dans les performances de la cellule, et afin de les optimiser, nous avons étudié leur influence sur les grandeurs photovoltaïques de la cellule solaire. Dans le but de mettre en évidence l'importance de la déposition d'une couche fenêtre du type SnO_2 ou ZnO sur les cellules solaires au silicium, une comparaison entre trois cellules, l'une sans couche fenêtre, l'autre avec SnO_2 et l'autre avec ZnO comme couche fenêtre a été faite. La déposition d'une couche antireflet montre une amélioration importante s'ajoute aux avantages de la couche fenêtre, tandis que la déposition de la couche antireflet de type ZnO montre une nette amélioration des paramètres de la cellule par rapport à la déposition de SnO_2 comme couche antireflet.

Les résultats de simulation sous PC1D des cellules: $\text{Si(N}^+)\text{-Si(P)}$, $\text{SnO}_2\text{-Si(N}^+)\text{-Si(P)}$ et $\text{ZnO-Si(N}^+)\text{-Si(P)}$ montrent que l'utilisation de couche antireflet à la surface de la cellule solaire à homo-jonction apporte une nette amélioration des propriétés de cette dernière à savoir le courant de court circuit (I_{cc}) qui est de 34.07mA/cm^2 en utilisant une couche antireflet de SnO_2 et de 34.60mA/cm^2 en utilisant une couche de ZnO .

Effet de la couche antireflet	<ul style="list-style-type: none">La cellule $\text{Si(N}^+)\text{-Si(P)}$ Le rendement= 16,40%	<ul style="list-style-type: none">Epaisseur $d=350\text{ um}$Dopage $N_A=10^{16}\text{ cm}^{-3}$ $N_D=10^{21}\text{ cm}^{-3}$
	<ul style="list-style-type: none">La cellule $\text{SnO}_2\text{-Si(N}^+)\text{-Si(P)}$ Le rendement= 18,86%	<ul style="list-style-type: none">Epaisseur $d=0,3\text{ um}$Dopage $N_D=10^{21}\text{ cm}^{-3}$$E_g =3,6\text{ eV}$Indice de réfraction $n=1,9$
	<ul style="list-style-type: none">La cellule $\text{ZnO-Si(N}^+)\text{-Si(P)}$ Le rendement= 19,00%	<ul style="list-style-type: none">Epaisseur $d=0,5\text{ um}$Dopage $N_D=10^{21}\text{ cm}^{-3}$$E_g =3,8\text{ eV}$Indice de réfraction $n=1,9$

Lexique

TCO : Transparent Conductive Oxides

BV : Bande de Valence

BC : Bande de conduction

ZnO : Oxyde de Zinc

SnO₂ : Oxyde d'étain

ITO : Indium Tin Oxide

LED : Diodes électroluminescentes

RDX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

CVD : Chemical Vapor Disposition

PC1D : Personnel Computer One Dimentionnel

GAP : Energie séparent la bande de valence et la bande de conduction

eV : Electron Volts

ZTO : Oxyde de zinc étain

TiO₂ : Oxyde de Titane

SnO₂-F: Oxyde d'étain dopé Fluor

In₂O₃ : Oxyde d'Indium

ZnO-In : Oxyde de Zinc dopé Indium

ZnO-Ga : Oxyde de Zinc dopé Galium

ZnO-Al : Oxyde de Zinc dopé Aluminium

Φ_T : Flux Transmis

Φ_R : Flux Réfléchi

Φ_A : Flux Absorbé

Φ_0 : Flux Incident

λ : Longueur d'onde

Bibliographie

- [1] K. Afzal, « Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu_2O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [2] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO_2 sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [3] G. Jérôme, « Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).
- [4] M. Madani, « réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces ». Thèse de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, (2006).
- [5] A. Mouhoub, « Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin ». Rev. Energ. Ren. Vol. 4, (2001), 11-22.
- [6] L. Remmache, « Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [7] A. Bally, « Electronic proprieties of nano-crystalline titanium dioxide thin films ». Thèse Doctorat, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, (1999).
- [8] B. J. Baliga, « Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications ». Rev. IEEE Electron Device Letters, Vol.10, N^o.10, 455-457, (1989).
- [9] K. Laga, « Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO_2 par APCVD. Application Photovoltaïque ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).
- [10] D. Lincot, « La conversion Photovoltaïque de l'énergie solaire ». Découverte n^o344-345, (2007), 47-65.
- [11] Z. Bendjellouli, « Contribution à la modélisation d'une cellule solaire ». Thèse de Magister, Université de Bechar, (2009).
- [12] R. Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible », Thèse de Doctorat, Université Paris 13, (2009).

- [13] C. Pighini, « Synthèses de nano cristaux de TiO_2 anatase a distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface ». Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2006).
- [14] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) ». Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [15] J. F. Lelievre, « Elaboration de SiN_x : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïques ». Thèse de Doctorat, Institut National des Science Appliquées de Lyon, (2007).
- [16] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, J.M. Ruiz, «Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52, (1998), 79-93.
- [17] S. Ponce-Alcántara, C. del Cañizo and A. Luque, «Integration of silicon nitride layers in multicrystalline silicon solar cell processes». 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, (2006).
- [18] K. LAGHA- Menouer, « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type $\text{Si-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ par APCVD ». Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,, (2011).
- [19] S. Khelifi, A. Belghachi, « Le Rôle de la Couche Fenêtre dans les Performances d'une Cellule Solaire GaAs ». *Rev. Energ. Ren.* Vol.7, (2004),13-21.
- [20] G. Vilaça, « Nouveaux organostanniques photo-actifs pour la photo sensibilisation de dioxyde d'étain nanocristallin ». Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2002).
- [21] Z. Benmohamed, M. Remram, A. Laugier, « Influence des Couches Antireflets sur les Performances d'une Cellule Solaire au Silicium Multicristallin ». *Rev. Energ. Ren. Valorisation*, (1999), 43-46.
- [22] A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser ». Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [23] J. Valignat, D. Tran Van et I. Ritchie, « Caractérisation et stabilité de couches antireflets ». *Colloque C1, supplément au n^o1, Tome 42*, (1981), 393-400.
- [24] A. Mosbah, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2009).

- [25] S. Fay, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires ». Thèse Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (2003).
- [26] A.S. Ryzhikov, R.B. Vasiliev, and al, « Microstructure and electrophysical properties of SnO₂, ZnO and In₂O₃ nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering ». Materials Science and Engineering B96, (2002), 268-274.
- [27] K. Daoudi, « Élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel ». Thèse Doctorat, Université Claude Bernard – LYON 1, (2002).
- [28] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, application à la photo protection du polycarbonate ». These Doctorat, Université Blaise Pascal, (2004).