

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de génie électrique et d'informatique
Département d'Electronique

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Electronique
Option : Microélectronique

Présenté par :
M^{elle} BOUSSOUM Ouiza

Sujet

***Etude et réalisation d'hétérostructures à
semiconducteurs pour cellules solaires
photovoltaïques multicouches***

Soutenu le : 28 Septembre 2019

devant le jury d'examen composé de :

M. Mourad LAGHROUCHE	Président	Professeur	UMMTO
M. Mohammed Saïd BELKAID	Rapporteur	Professeur	UMMTO
M ^{me} Razika TALA-IGHIL	Examinatrice	Professeur	UAM Boumerdès
M. Smail BERRAH	Examineur	Professeur	UAM Béjaïa
M. Djamel DJOUADI	Examineur	Professeur	UAM Béjaïa
M ^{lle} Dalila HOCINE	Examinatrice	M.C.A	UMMTO

Dédicaces

A ma famille:

mes parents ;

mes sœurs Siham et Nacira ;

mes frères Sofiane, Hamidouche et Juba ;

notre gendre adoré Mokrane ;

A notre petit ange et rayon de soleil qui illumine nos jours Maylīs "ma Tissou" adorée.

A ma moitié qui a toujours été à mes côtés et soutenu tout au long de ces années.

A la mémoire de mon frère Youcef que dieu l'accueille dans son vaste Paradis.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire LATAGE (Laboratoire des Technologies Avancées de la Faculté de Génie Electrique et Informatique) Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et C2N (Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies), anciennement IEF (Institut d'Electronique Fondamentale), Université Paris Sud 11, au sein de l'équipe HETERNA.

Cette thèse a été effectuée sous la direction de Mr *Mohammed Saïd BELKAID*, Professeur et Doyen de la Faculté de Génie Electrique et Informatique de l'UMMTO, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour m'avoir guidé tout au long de ces années. Je lui suis reconnaissante pour ses conseils avisés et constructifs dans l'orientation et l'élaboration de ce travail de recherche.

Je remercie tout particulièrement Mr *Charles RENARD* responsable de l'équipe HETERNA de l'Institut d'Electronique Fondamental, Paris Sud 11, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Je lui exprime toute ma gratitude pour avoir encadré mes stages, pour la confiance qu'il m'a accordé et pour m'avoir permis de mener à bien mon travail expérimental. Je pense à *Géraldine HALAIS*, Ingénieur dans l'équipe HETERNA, pour qui j'exprime mes sincères remerciements pour sa présence, sa disponibilité et pour les nombreuses discussions fructueuses qu'on a eu. Un grand merci pour m'avoir toujours dépanné en salle blanche et en caractérisations électriques, pour la lithographie laser et les analyses XPS.

Je suis honoré de la présence de Mr *Mourad LAGHROUCHE*, Professeur et Vice Doyen de la Poste Graduation de la Faculté de Génie Electrique et Informatique de l'UMMTO, Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à tous les membres de jury, qui ont bien accepté d'évaluer ce travail de thèse et se déplacer à ma soutenance : M^{me} *Razika TALA-IGHIL* Professeur à UAM Boumerdès, Mr *Smail BERRAH* Professeur à UAM Béjaïa, Mr *Djamel DJOUADI* Professeur à UAM Béjaïa et M^{lle} *Dalila HOCINE* Maître de conférence A à l'UMMTO. A vous tous, j'exprime ma profonde gratitude.

Un grand merci au personnel de la CTU (Centrale de Technologie Universitaire) d'Orsay, pour les formations, les conseils et leur disponibilité, je pense à *Antoine MARTIN*, *Cédric VILLEBASSE*, *David BOUVILLE*, *Jean-René COUDVYLLE* et *Fabien BALYE*.

Je tiens à remercier le personnel de la poste graduation et des finances ; je pense à Mme SI YOUCEF et à Karima, je ne saurais vous remercier pour vos discussions et orientations.

Mes remerciements les plus amicaux à tous les membres de l'équipe MDEP (Matériaux et dispositifs Electronique et Photovoltaïques) du Laboratoire LATAGE, à *Fazia*, *hayat* et *fariza* et Djedjiga pour le partage des moments difficiles et toutes les discussions tout au long de ces années. Merci à tous les membres du département SFC TAMDA 2, à *Mr* et *Mme ARHAB*, un grand merci pour votre compréhension durant les périodes de stage.

Je voudrais aussi exprimer un grand remerciement à *Mariam FAKHFAKH* de m'avoir accueilli chez elle en 2015, merci pour ton hospitalité, ta gentillesse, ton accueil chaleureux et les discussions. Je remercie mon amie d'enfance Souhila pour m'avoir hébergé chez elle en décembre 2017.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, à ma mère et mon père pour leur soutien et encouragement; un grand merci à mes sœurs, frères et notre gendre ainsi que tout ceux qui se reconnaissent pour leur soutien toute au long de ces années. Merci pour votre présence et votre immense apport pour mon avancement.

Sommaire

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I : Etat de l'art des cellules photovoltaïques à hétérojonctions

1 Principe de l'effet photovoltaïque..... 4

1.1 Nature du rayonnement solaire-spectre solaire 4

1.1.1 Le soleil 4

 a. Description du nombre d'Air Masse..... 5

1.1.2 Dualité de la lumière 6

1.2 Effet photovoltaïque et production d'énergie 7

1.2.1 Effet photovoltaïque 7

1.2.2 Production d'énergie (*L'interaction photon/semi-conducteur*)..... 7

1.2.3 Coefficient d'absorption..... 8

1.2.4 Efficacité quantique..... 9

2 La cellule photovoltaïque: rappel [7]..... 11

2.1 Architecture et principe de fonctionnement 11

2.2 Modélisation électrique 13

2.2.1 La caractéristique courant-tension I (V)..... 14

2.2.2 Paramètres caractérisant de la cellule solaire 15

 a. Le courant de court circuit exprimé en mA 15

 b. Tension du circuit-ouvert (V) 16

 c. La puissance maximale 16

 d. Le facteur de forme FF..... 16

 e. Le rendement de conversion 17

2.3 Facteurs limitant le rendement 17

2.3.1 Pertes énergétique par non absorption du rayonnement..... 18

 a. Excès d'énergie des photons 18

 b. Par transmission : 18

 c. Les pertes par réflexion..... 18

2.3.2 Perte de puissance électrique..... 19

 a. Par recombinaison des porteurs en surface et dans le volume..... 19

 b. Par le taux d'ombre de la surface d'exposition 21

 c. Par la valeur des résistances série et parallèle, et donc du facteur de forme 22

2.3.3	Solutions envisagées	22
a.	Augmentation de l'absorption (matériaux de coefficient d'absorption élevé)	22
b.	Passivation de la surface	24
c.	Réduction de l'épaisseur de l'émetteur	24
d.	La texturisation de la surface	24
e.	Le choix de la couche antireflet	25
3	Les cellules photovoltaïques à hétérojonctions.....	26
3.1	Principe des hétérojonctions dans les cellules photovoltaïques	26
3.2	Critères important du choix des matériaux pour former une hétérojonction.....	27
3.3	Les cellules à base d'hétérostructures du a-Si/c-Si	27
3.4	Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS	28
3.5	Les cellules multi-jonctions en semiconducteurs III-V (cellule tandem).....	28
3.6	Cellules à base des hétérostructures GaAs/Si.....	31
3.6.1	Intégration du GaAs sur Si.....	33
3.6.2	Utilisation de l'ITO pour la cellule à base de l'hétérojonction GaAs/Si	34
3.6.3	Obtention de contact Ohmique ITO/GaAs.....	35
a.	Dopage des zones de contact	35
b.	Préparation de surface.....	35
c.	Stabilité thermique du contact.....	35

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

1	Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	37
1.1	Définition d'un TCO	37
1.2	Les propriétés optiques	38
1.3	Les propriétés électriques	38
1.4	Propriétés générales : figure de mérite	38
1.5	Définition et caractéristiques générales de l'ITO	39
1.5.1	Propriétés électriques	39
a.	Lacunes	39
b.	Substitution de l'indium par l'étain.....	40
c.	Le travail de sortie de l'ITO.....	40
1.5.2	Propriétés optiques	40
1.5.3	Caractéristiques structurales.....	41
1.5.4	Caractéristiques en fonction de l'épaisseur	41
1.5.5	Recuit de l'ITO.....	41

2	Elaboration des couches minces d'ITO	42
2.1	Evaporation au canon à électrons	42
2.2	Spray pyrolyse	42
2.3	Dépôt en phase vapeur (Chemical vapor deposition CVD)	42
2.4	Ablation laser (Pulse Laser Deposition PLD)	43
2.5	Pulvérisation cathodique.....	43
2.6	Elaboration des films par pulvérisation cathodique	44
2.6.1	Réacteur de pulvérisation utilisé	44
2.6.2	Mécanismes de dépôt par pulvérisation cathodique.....	45
a.	L'amorçage d'une décharge.....	45
b.	Décharge lumineuse.....	46
c.	Pulvérisation par Plasma.....	46
d.	Pulvérisation à courant continu (DC).....	47
e.	Pulvérisation radiofréquences (RF)	47
f.	Pulvérisation cathodique à magnétron.....	48
2.6.3	Le réacteur de dépôt	49
2.6.4	Les paramètres modulables	49
a.	La pression de pulvérisation	49
b.	Les gaz de pulvérisation.....	50
c.	La puissance de pulvérisation	50
d.	La température du substrat.....	50
3	Traitement thermique : Four à recuit rapide (RTA : Rapid Thermal Annealing)	50
4	Les méthodes de caractérisation des couches minces d'ITO.....	52
4.1	Caractérisation optoélectroniques.....	52
4.1.1	Caractérisation optique : Ellipsométrie	52
a.	Extraction de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k).....	54
b.	Absorption optique.....	54
c.	Gap optique	55
d.	Transmittance.....	55
4.1.2	Caractérisations électriques.....	55
a.	Résistivité 4 pointes	55
b.	Effet Hall.....	56
4.2	Caractérisation structurelles	59
4.2.1	Mesure des épaisseurs de couches profilomètre mécanique	59
4.2.2	Un microscope électronique à balayage (MEB).....	60
4.2.3	Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD).....	62
4.2.4	Microscopie à force atomique	64

4.2.5	Spectroscopie des photoélectrons sous excitation X : XPS	65
-------	--	----

Chapitre III : Etude et réalisation du contact ITO /n-GaAs

1	Présentation théorique du contact semiconducteur.....	67
1.1	Effet Schottky	67
1.2	Contact ohmique.....	68
1.2.1	Méthodes d'obtention de contacts ohmiques.....	69
a.	Modification de la hauteur de barrière.....	69
b.	Diminution de la largeur de barrière.....	69
1.3	Les différents mécanismes de transport du courant dans une hétérojonction (M/S). 70	
1.3.1	Le franchissement de la barrière par émission thermo-ionique	71
1.3.2	Le franchissement de la barrière par effet tunnel pur.....	71
1.3.3	Le franchissement de la barrière par effet tunnel assisté thermiquement	71
1.3.4	Emission tunnel assistée par les défauts ou (hopping).....	72
2	Interfaces entre l'absorbeur et l'électrode.....	72
2.1	Travail de sortie et barrières de potentiel	72
3	Etat de l'art du contact ohmique ITO /GaAs	74
3.1	Contact ohmique sur GaAs.....	74
3.1.1	Les approches d'obtention de contact ohmique sur le GaAs	74
3.1.2	Contact ITO /GaAs.....	75
4	Technique de caractérisation électrique des contacts ohmiques : mesure de la résistance spécifique de contact TLM (Transfert Length Method).....	75
4.1.1	Structures TLM circulaires (c-TLM)	76
4.1.2	Structures TLM linéaires (l-TLM)	77
5	Développement d'un contact ohmique ITO/GaAs	79
5.1	Préparation de la surface.....	79
5.2	Réalisation des masques TLM.....	80
5.3	Dépôt de l'ITO.....	81
5.4	Composition du contact métallique	81
5.5	Recuit RTA.....	81
6	Matériel de caractérisation ITO /n-GaAs.....	81

Chapitre IV : Résultats et Discussions

1	Propriétés des couches minces d'ITO.....	83
1.1	Condition de dépôt.....	83

1.2	Propriétés structurale	83
1.2.1	Epaisseur et rugosité.....	83
1.2.2	Diffraction des rayons X	84
1.2.3	Analyse XPS	86
1.2.4	Caractérisation MEB	88
1.3	Propriétés électrique	90
1.3.1	Influence des de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit	90
1.3.2	Influence des températures de recuit sous N ₂	91
1.4	Propriétés optiques	93
1.4.1	Influence de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit.....	93
a.	Indice de réfraction et coefficient d'extinction	93
b.	Gap optique	94
2	Propriétés électriques de l'interface ITO/GaAs dopée Si	95
2.1	Processus de réalisation des contacts.....	95
2.2	Caractéristique I (V) du contact ITO/GaAs.....	96
2.2.1	Influence des nettoyages de surface de GaAs	96
a.	Avec et sans couche interfaciale	96
2.2.2	Influence de la puissance de dépôt.....	97
2.2.1	Influence de l'atmosphère de recuit	98
2.2.2	Influence de la durée de recuit	98
a.	Sans couche interfaciale.....	98
b.	Avec l'insertion d'une couche de Titane	99
2.2.3	Influence des températures de recuit.....	100
a.	Sans couche interfaciale.....	100
b.	Avec l'insertion d'une couche de Titane	101
2.3	Resistance spécifique des contacts ohmiques ITO /n-GaAs	102
2.3.1	Caractéristique I(V) en fonction des distances entre les plots.....	103
2.3.2	Resistance spécifique de contact (RSC).....	103
a.	Effet de l'atmosphère de recuit	104
b.	Effet de la température des durées de recuit	105
	Conclusion.....	107
	Bibliographies.....	109

*Listes des figures
Et des tableaux*

Liste des figures

Chapitre I

Figure I- 1 . <i>Le spectre solaire AM0, AM1.5</i>	5
Figure I- 2. <i>Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur.</i>	8
Figure I- 3. <i>Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'ondes</i>	9
Figure I- 4 . <i>EQE et EQI pour le silicium cristallin avec une couche antireflet (ARC) [4]</i>	10
Figure I- 5. <i>Structure d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions</i>	11
Figure I- 6. <i>Atténuation du flux incident sur la surface d'une photopile à homojonction</i>	12
Figure I- 8. <i>Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale.</i>	13
Figure I- 7. <i>Probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position dans la cellule [6]</i>	13
Figure I- 9. <i>Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle</i>	14
Figure I- 10 . <i>Caractéristique courant tension J (V) d'une cellule PV</i>	15
Figure I- 11. <i>Schéma illustrant les deux pertes principales- l'absorption incomplète et les phénomènes de thermalisation</i>	18
Figure I- 12. <i>Schéma montrant les grandeurs de la loi Snell-Descartes</i>	19
Figure I- 13. <i>Types de recombinaison</i>	21
Figure I- 14. <i>Le photo-courant d'une cellule au Si et d'une cellule au GaAs</i>	23
Figure I- 15 . <i>Réponse spectrale d'une cellule GaAs P/N pour différentes valeurs</i>	24
Figure I- 16. <i>Schéma montrant la différence entre la réflexion sur une surface lisse et sur une surface texturée.</i>	25
Figure I- 17. <i>Structure d'une cellule solaire à base de CIGS</i>	28
Figure I- 18 . <i>Recouvrement du spectre solaire par une cellule à triple-jonction avec E_{g1}, E_{g2} et E_{g3} les gaps de la sous-cellule du haut, du milieu et du bas</i>	29
Figure I- 19. <i>Approche d'insertion de couches tampon [23]</i>	31
Figure I- 20. <i>Structure et rendement de la cellule GaInP / GaAs // Si [26]</i>	32
Figure I- 22. <i>Approche de Liu et al [29]</i>	33
Figure I- 21. <i>Structure étudiée par Kacha et all et Effet de la densité de défaut [28]</i>	33
Figure I- 23. <i>Intégration du GaAs sur Si à l'IEF Paris Sud 11</i>	34
Figure I- 24. <i>Effet de l'utilisation de la couche d'ITO sur la réflexion du GaAs [30]</i>	34
Figure I- 25 . <i>Profils SIMS normalisés : Etain (b) et Oxygène (c) mesuré à l'interface ITO/GaAs en fonction de la température de recuit [33]</i>	36

Chapitre II

Figure II- 1. <i>Représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium.</i>	41
Figure II- 2 . <i>Schéma de principe de la pulvérisation cathodique</i>	43
Figure II- 4 . <i>Représentation schématique d'une décharge « diode »</i>	45
Figure II- 3. <i>Schéma du pulvérisateur cathodique utilisé.</i>	45
Figure II- 5 . <i>Mécanismes de dépôt et différents phénomènes d'interaction ion-matière</i>	47
Figure II- 6. <i>Vue schématique des systèmes diode et magnétron</i>	49
Figure II- 7. <i>Four RTA Jiplec (CTU –IEF)</i>	51
Figure II- 8. <i>Évolution de la température du substrat dans un procédé thermique rapide.</i>	51
Figure II- 9 <i>Schéma de principe d'un ellipsomètre</i>	53
Figure II- 10. <i>Mesure à 4 pointes</i>	56
Figure II- 11 . <i>Schéma illustrant l'effet Hall.</i>	57
Figure II- 12. <i>Géométrie des échantillons utilisés pour la caractérisation par Effet Hall</i>	58
Figure II- 13. <i>Système de mesure à effet Hall (CTU-IEF)</i>	59
Figure II- 14. <i>Profilomètre mécanique CTU-IEF</i>	60
Figure II- 15. <i>Schéma illustrant l'interaction électron/matière en imagerie MEB. Les différents électrons et rayonnements produits peuvent être détectés par des capteurs de la chambre [81].</i>	61
Figure II- 16. <i>Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB</i>	62
Figure II- 17. <i>Représentation schématique de plans atomiques</i>	63

Chapitre III

Figure III- 1. Structure de bande cas contact Schottky	68
Figure III- 2. Structure de bande cas contact ohmique	68
Figure III- 3. Courbe caractéristique du de courant I en fonction de la tension V	69
Figure III- 4. Structure de bande d'énergie cas sur-dopage	70
Figure III- 5. Schéma représentant les modes de conduction à travers une barrière	71
Figure III- 6. Diagramme de bandes au contact TCO–semiconducteur dans les quatre configurations possibles	73
Figure III- 7. Schéma d'un motif c-TLM	76
Figure III- 8. Courbe représentant la résistance totale mesurée en fonction de la distance des cercles, permettant l'extraction des caractéristiques du contact.	76
Figure III- 9. Courbe représentant la résistance totale avec la correction	77
Figure III- 10. Schéma d'un motif TLM linéaire	78
Figure III- 11. Représentation électrique de la résistance totale mesurée	78
Figure III- 12. Courbe représentant la résistance totale mesurée en fonction de la distance entre plots, permettant l'extraction des caractéristiques du contact.	79
Figure III- 13. Process utilisé pour la formation du contact ohmique	80
Figure III- 14. Banc pour test sous pointes à 4 manipulateurs (PROBER SOM4 –CTU-IEF)	82

Chapitre IV

Figure IV- 1. Mesure AFM (2D et 3D) de la surface des couches d'ITO et recuites sous atmosphère de N_2 (a) et sous vide (b).....	84
Figure IV- 2. Digrammes DRX montrant Effet de la puissance de dépôt	85
Figure IV- 3. Spectre global de l'ITO déposé à 150 W et recuit sous N_2	86
Figure IV- 4. Spectre XPS des éléments, (b) Sn 3d, (c) In 3d (d) O 1s pics pour la couche mince d'ITO déposé à 150 W et recuite sous N_2	87
Figure IV- 5. Image section transversale de l'ITO sans recuit	88
Figure IV- 6. Morphologies de surface des couches minces recuites sous vide et sous N_2 à 400 °C et 500 °C.....	89
Figure IV- 7. Mesure de l'épaisseur de la couche par profilomètre optique	90
Figure IV- 8. Propriétés électriques des films d'ITO en fonction de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit.....	91
Figure IV- 9. Effet des températures de recuit sur les propriétés électriques de la couche ITO/Ti	93
Figure IV- 10. Absorption et gap optique	94
Figure IV- 11. Photo d'une structure TLM réalisée. La largeur des plots est de 140 μm et de longueur 1 mm et les distances de séparation sont de 10, 20, 50, 100, 200 et 300 μm	95
Figure IV- 12. Image profilomètre de la structure TLM après développement	95
Figure IV- 14. Caractéristique $I(V)$ suivant la puissance de dépôt.....	97
Figure IV- 15. Caractéristique $I(V)$ suivant l'atmosphère de recuit avec et sans couche interfaciale.	98
Figure IV- 16. Caractéristique $I(V)$ en fonction de la durée de recuit.....	99
Figure IV- 17. Caractéristique $I(V)$ en fonction de la durée de recuit.....	100
Figure IV- 18. Caractéristiques $I(V)$ du contact ITO/GaAs à différentes températures	101
Figure IV- 19. Caractéristiques $I(V)$ du contact ITO/Ti/GaAs à différentes températures.....	102
Figure IV- 20. Caractéristique $I(V)$ en fonction de la distance entre deux pots adjacents	103
Figure IV- 21. Résistance R_T en fonction de la distance entre les plots TLM	103
Figure IV- 21. Résistance R_T en fonction de la distance entre les plots TLM	104
Figure IV- 22. Résistance spécifique de contact ITO/GaAs en fonction de la	105

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I- 1. Répartition de l'énergie solaire par région	4
Tableau I- 2. Rendement de conversion exprimé en fonction des pertes.....	17
Tableau I- 3 . Caractéristiques des cellules solaires à hétérojonctions silicium amorphe et nanocristallin sous AM 1,5.....	28
Tableau I- 4. Cellules solaires une jonction et multijonction et caractéristiques de module sous AM 1,5(1000W/cm ²) à 25°C	30

Chapitre II

Tableau II- 1. Les principales caractéristiques des couches minces d'ITO.....	44
---	----

Chapitre III

Tableau III- 1. Contact ohmique où redresseur selon les travaux	67
Tableau III- 2. Paramètres de dépôt du contact métallique	81

Chapitre IV

Tableau IV- 1. Paramètres de dépôt	83
Tableau IV- 2. Dépendance de la position des pics O1s, In3d et Sn3d.....	88
Tableau IV- 3 . Variation des caractéristiques électrique de l'ITO pour les différentes puissances de dépôt recuit à 500 °C et 530°C.....	91
Tableau IV- 4. Variation des propriétés électriques en fonction de la température de recuit sous N ₂	92
Tableau IV- 5. Influence des recuits sous N ₂ et Vide et de l'insertion de la couche de Ti sur les propriétés électriques de l'ITO.....	92
Tableau IV- 6. Dépendance de l'indice de réfraction et de la transmittance des températures de recuit et puissances de dépôt	94
Tableau IV- 7 . Résistance de contact R _C (Ω) et longueur de transfert L _T (μm)	105

Introduction

Introduction

Les cellules photovoltaïques « grand public » sont essentiellement fabriquées à partir du silicium polycristallin pour des raisons de coût. Le rendement typique de ces cellules est de l'ordre de 15%. Les semiconducteurs III-V, du fait de leur absorption optique supérieure à celle du silicium, permettent d'atteindre des rendements de l'ordre de 30%, voire même supérieurs à 40% pour des cellules de type «multijonction». Les cellules à base de III-V (GaAs, InGaAs,...) sont cependant très coûteuses, du fait que le Germanium est le matériau utilisé comme substrat pour ces cellules et il forme la première jonction, ce qui présente deux inconvénients majeurs :

- le premier est que le Ge à une bande interdite étroite 0.66 eV et génère un excès en courant comparé aux cellules supérieures, un courant qui sera limité par les jonctions supérieures,
- le deuxième inconvénient : c'est un matériau coûteux et peu abondant sur la croûte terrestre.

Ceci limite leur utilisation dans le domaine spatial. L'intégration du GaAs sur des substrats de Si, en vue de l'élaboration de cellules photovoltaïques avec des rendements de conversion élevés sur substrats bas coûts constituerait une première étape vers des applications solaires grand public pour ces matériaux.

La croissance du GaAs de bonne qualité structurale sur substrat de Si est un objectif poursuivi de longue date par les laboratoires internationaux travaillant dans les domaines du photovoltaïque, de l'optoélectronique et de la microélectronique. Cependant, pour obtenir un haut rendement, il est nécessaire d'épitaxier des structures sans défauts étendus (en effet ceux-ci sont source de recombinaisons non radiatives des porteurs, et constituent la principale perte de rendement par rapport au rendement théorique d'une jonction solaire) or la croissance sur silicium génère différents types de défauts (dislocations, fautes d'empilement, domaines d'antiphases) liés à la différence de paramètre de maille entre le Si et le GaAs ($\Delta a/a = 4\%$ [1]) et de la structure cristalline entre les deux matériaux.

L'équipe HETERNA de l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF) de l'Université Paris-Sud 11 a développé une stratégie innovante d'intégration de matériaux III-V sur substrat de Si, cette méthode conduit à l'intégration parfaite de GaAs directement sur substrat de Si sans émission de défauts.

Le travail de thèse, entrant en partie dans ce cadre, consiste en l'étude et la réalisation du contact avant sur l'hétérojonction GaAs/Si afin de le caractériser électriquement et de réaliser un démonstrateur de cellule tandem.

Une électrode transparente doit être déposée sur la structure GaAs/Si, c'est-à-dire une couche à la fois transparente au rayonnement et conductrice d'électricité : la lumière pénètre dans le dispositif à travers l'électrode transparente pour être convertie en courant électrique par un matériau semiconducteur capable de générer et de séparer des paires « électron-trou » ; ce courant est extrait par l'électrode transparente.

Les matériaux les plus utilisés pour fabriquer les électrodes transparentes sont des oxydes métalliques dopés, dits TCO (Transparent Conductive Oxide). L'oxyde d'Indium dopé Etain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), ou ITO (Indium Tin Oxide), est un bon candidat, il offre, pour des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, une résistivité de l'ordre $10^{-4} \Omega.\text{cm}^2$ et une transparence de l'ordre de 90% dans le spectre visible.

Malgré ses qualités optoélectroniques uniques, la formation de contacts ohmiques ITO avec les semiconducteurs III-V et en particulier le GaAs est plus difficile qu'avec le Silicium ou le Germanium en raison de la réactivité de leurs constituants et de leur interdiffusion.

Le contact Schottky de l'oxyde d'indium dopé étain avec le GaAs a été largement utilisé comme électrode transparente pour divers composants optoélectroniques. Le manque de compréhension des propriétés du contact ITO/GaAs limite son utilisation dans les cellules solaires à base des III-V. En effet plusieurs études ont démontré qu'il est difficile d'obtenir un contact ohmique entre ces deux matériaux et, quand c'est possible, c'est à des températures de recuit relativement élevées, ce qui peut causer des dommages et des modifications dans la structure des composants.

Notre objectif est l'étude et l'optimisation des paramètres de dépôt et de recuit pour réaliser un contact ohmique de l'ITO sur le GaAs (ITO /GaAs) et de réduire les températures de recuit (inférieures à 550 °C soit la température de croissance de GaAs sur Silicium)

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre présente de façon détaillée le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Nous rappelons tout d'abord brièvement quelques notions sur le rayonnement solaire et l'effet photovoltaïque. Nous y donnons aussi le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs principales caractéristiques ainsi que les principaux paramètres limitant leur rendement et les solutions présentées dans la littérature. En dernier point nous avons comparé les principales filières des cellules photovoltaïques à base des hétérostructures.

Le deuxième chapitre, est présenté en deux principales parties : la première a été consacrée à l'étude de l'état de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxide) et en particulier l'ITO ; dans la deuxième partie nous avons présenté

brèvement les principes des différentes techniques d'élaborations de l'ITO, et les techniques de caractérisation structurale, optiques et électriques des couches minces d'ITO utilisées.

L'étude du contact ITO/GaAs, fait l'objet du **troisième chapitre**. Après avoir présenté la théorie du contact métal-semiconducteur, nous avons présenté les différentes approches d'obtention du contact ohmique sur le GaAs puis nous avons décrit la méthode de caractérisation qui permet la détermination de résistance spécifique de contact.

Finalement dans le **dernier chapitre**, les résultats sont regroupés en deux volets :

Dans le premier volet sont présentés les résultats concernant les propriétés structurales et optoélectroniques permettant l'utilisation des films d'ITO dans le domaine photovoltaïque.

Dans le second volet nous avons présenté les résultats des principaux paramètres influençant sur la qualité du contact ITO/GaAs, et l'effet de l'insertion d'une couche interfaciale entre l'ITO et le GaAs a été approuvé.

En conclusion générale de ce travail nous présentons les résultats montrant que l'objectif fixé a été atteint aussi bien dans le cadre de l'élaboration expérimental que des propriétés électriques intéressantes du contact ITO/GaAs pour applications dans des cellules à hétérojonction.

CHAPITRE I
Etat de l'art des cellules
photovoltaïques à hétérojonction

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter le principe de fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques, les facteurs limitant leur rendement et nous présenterons les différentes solutions envisagées. Nous justifierons ensuite le choix de l'hétérostructure GaAs/Si et nous allons nous intéresser au contact avant de cette hétérostructure (électrode transparente, couche antireflet) et justifier le choix de l'ITO.

1 Principe de l'effet photovoltaïque

1.1 Nature du rayonnement solaire-spectre solaire

1.1.1 Le soleil

Le soleil est un corps noir qui rayonne à une température d'environ 5800 K, son diamètre est de 1391×10^6 Km distant de la terre de 152 millions de Km, sa lumière nous parvient 8 min après avoir été émise. Il est composé de 70% d'Hydrogène, de 28% d'Hélium et les 2 % restant représentent la plus part des autres atomes présents dans l'univers. La puissance émise sous forme de photons est de l'ordre de 3.82×10^{26} Watts [2]. Il arrive sur terre 5 milliardième de cette puissance, cette énergie est à l'origine de plus de 90% de l'énergie consommée.

Le tableau 1 représente la répartition de l'énergie solaire par région spectrale ; AM0 : le rayonnement émis par le soleil hors atmosphère, et AM1 : c'est le rayonnement perpendiculairement à la surface de la terre :

	Ultraviolet $0.1 < \lambda < 0.4 \mu\text{m}$	Visible $0.4 < \lambda < 0.75 \mu\text{m}$	Infrarouge $0.75 < \lambda < 5 \mu\text{m}$
AM ₀	9%	42.5%	48.5%
AM ₁	3%	42%	55%

Tableau I- 1. Répartition de l'énergie solaire par région

Le spectre solaire est la distribution spectrale (en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence) du rayonnement électromagnétique, composé de longueurs d'ondes majoritairement comprises entre $0.1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$, émis par le soleil. La représentation du spectre solaire est sur la figure I-1. Pour le soleil, ce spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température d'environ 5800 K.

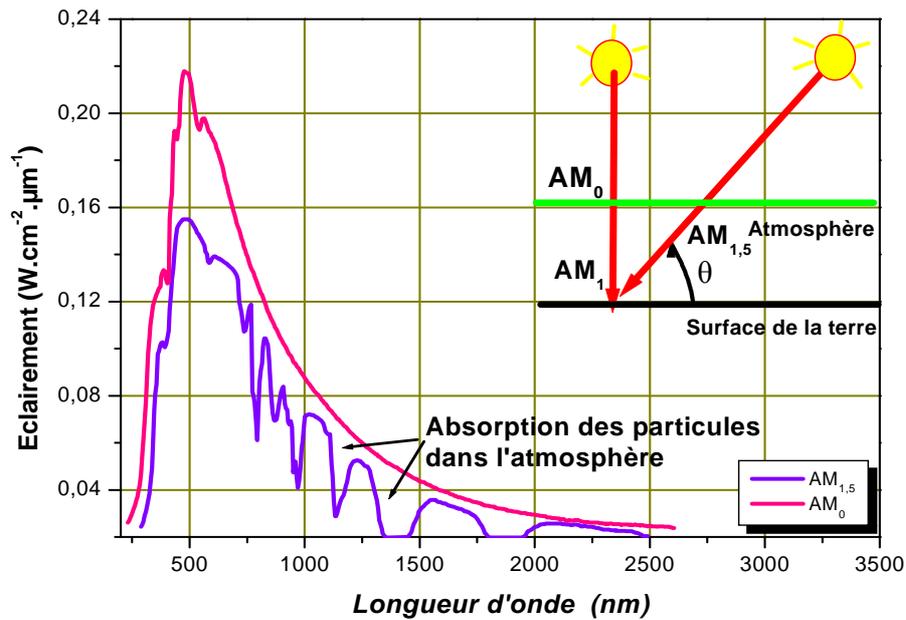


Figure I- 1 . Le spectre solaire AM_0 , $AM_{1.5}$

a. Description du nombre d'Air Masse

La valeur de l'éclairement reçue sur terre est différente de celle émise par le soleil, et ceci revient aux différentes couches atmosphériques qu'elle traverse qui causent une perte d'énergie remarquable.

On appelle "Masse d'Air"(AM), la perte de l'énergie par l'absorption atmosphérique, elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire [3], donnée par la relation I. 1 :

$$A M \approx \frac{1}{\sin \theta} \tag{Eq.I. 1}$$

Le spectre AM_0 : correspond à la masse d'air arrivant au dessus de l'atmosphère (correspond à une puissance de 1400 W/m^2).

Le spectre AM_1 : correspond à la masse d'air arrivant perpendiculairement à la surface de la terre (correspond à une puissance de 1000 W/m^2).

Le spectre $AM_{1.5}$: correspond à un rayonnement arrivant à 45° ou à 48° sur la terre. C'est la masse d'air utilisée pour tester les cellules solaires.

1.1.2 Dualité de la lumière

La lumière peut être considérée sous forme d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde λ ou sous forme de photons, corpuscules possédant une énergie E liée à λ par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq.I. 2}$$

Avec : h : constant de Planck (J.s)

c : Vitesse de la lumière dans le vide (m.s^{-1})

ν : Fréquence (s^{-1})

λ : Longueur d'onde

La notion de dualité onde/corpuscule est importante pour comprendre les phénomènes d'interaction entre un rayonnement et un matériau. L'absorption d'un rayonnement dans un matériau s'explique simplement par l'échange d'énergie entre les atomes du matériau et les corpuscules de la lumière. Le coefficient d'absorption α dépend de la longueur d'onde des photons incidents, ainsi que le coefficient d'extinction k , selon la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Eq.I. 3}$$

En générales les faibles longueurs d'ondes (très énergétiques) sont donc plus facilement absorbées. Cependant, le coefficient d'extinction d'un matériau varie également avec la longueur d'onde, ce qui peut faire varier cette tendance. Le phénomène d'absorption est décrit par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{Eq.I. 4}$$

Avec : I_0 : Intensité de la lumière incidente (W)

I : Intensité de la lumière sortante (W)

x : longueur du trajet optique (m)

Les photons les plus énergétiques sont donc absorbés en quasi-totalité à proximité immédiate de la surface éclairée. En revanche, une partie des photons moins énergétiques peut traverser une partie du matériau, voir sa totalité, sans être absorbée.

1.2 Effet photovoltaïque et production d'énergie

1.2.1 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par E. Becquerel en 1839 : il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Einstein et Planck ont expliqué le phénomène photoélectrique en 1905, et ont présenté le principe du photon, mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque (PV) en silicium d'un rendement de 4.5% [3]. L'effet PV est la transformation de l'énergie de la lumière en énergie électrique.

1.2.2 Production d'énergie (*L'interaction photon/semi-conducteur*)

L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou *gap*, représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs. La figure I-2 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap.

Gap direct : Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k . Les transitions interbandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives. Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique.

Gap indirect : cas du silicium, ou les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont non radiatives. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (figure I-2 (b)). Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1.12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut 3.4 eV (soit 365 nm).

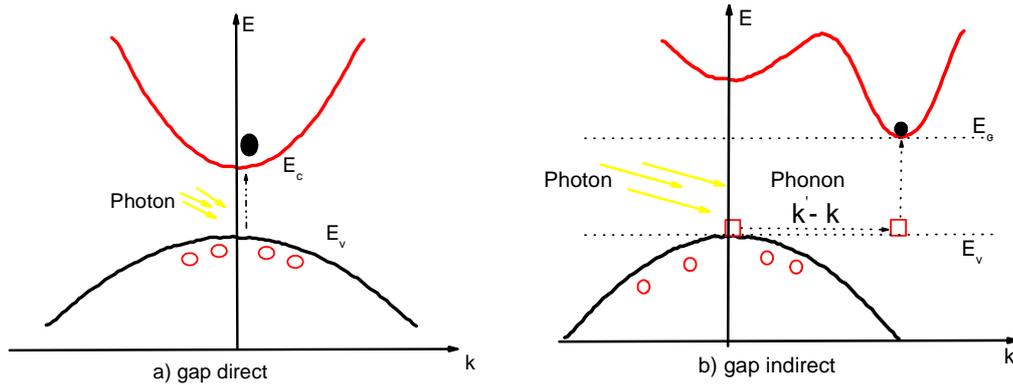


Figure I- 2. Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur.
 a) correspond à un semiconducteur à gap direct, b) à un gap indirect [4]

Pour les semiconducteurs, quand un photon arrive sur un matériau, deux possibilités s'imposent :

- 1) s'il a une énergie plus faible que l'énergie de gap (E_g), dans ce cas le matériau est transparent pour ce photon,
- 2) s'il a une énergie équivalente ou supérieure à E_g , il sera absorbé et une paire électron-trou sera créée. Si l'on arrive à séparer cette paire électron-trou et collecter les porteurs avant qu'ils ne se recombinent, on obtient un courant électrique. En général, la séparation d'une paire électron-trou est faite grâce à une jonction p-n qui crée un champ électrique séparant les porteurs libres. Les photons ayant une énergie très supérieure à E_g donnent lieu à un excès d'énergie pour les électrons. Cette énergie excessive sera perdue sous forme de chaleur, ce qu'on appelle la thermalisation. C'est-à-dire que l'énergie du photon absorbé n'a pas été totalement convertie en énergie électrique. Pour cette raison, un concept d'empiler plusieurs jonctions p-n avec différents E_g (multijonctions) peut surmonter cette problématique et convertir le maximum d'énergie optique en énergie électrique.

1.2.3 Coefficient d'absorption

L'interaction entre les photons et un semiconducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La figure I-3 nous donne le coefficient d'absorption du Silicium (Si) du Germanium (Ge) et Arséniure de Galium (GaAs) [5].

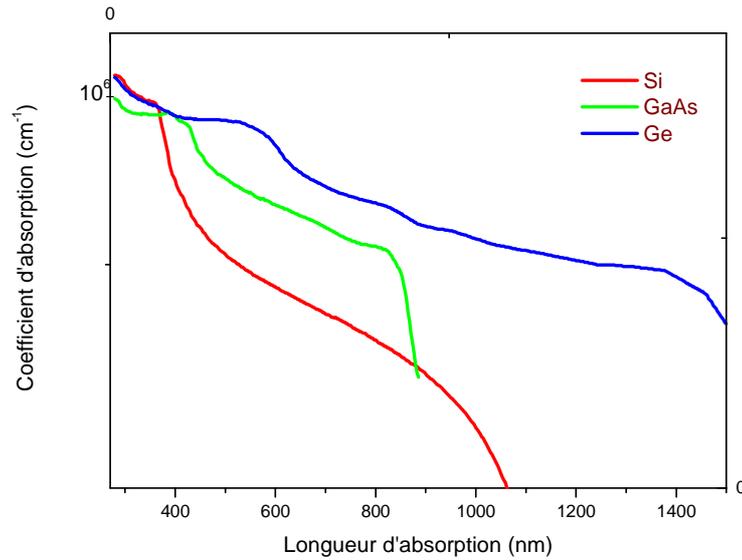


Figure I- 3. Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'ondes

L'interaction photon/électron au sein du semiconducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. Notons que nous nous situons dans un régime de faible injection, c'est à dire que la densité de porteurs photogénérés est faible devant celle des porteurs majoritaires au sein du matériau. Ainsi cet excès de porteurs est plus sensible dans le cas des porteurs minoritaires (trous dans la région dopée n et électrons dans celle dopée p). La cellule photovoltaïque se comportant comme un générateur, il s'agit à présent de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu'ils ne se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur.

1.2.4 Efficacité quantique

L'efficacité quantique externe (EQE) : est définie par le rapport du nombre d'électrons collectés aux contacts et du nombre de photons incidents.

$$EQE = \frac{\text{Nombre des paires électron-trou collectées}}{\text{Nombres de photons incidents}} \quad \text{Eq.I. 5}$$

L'efficacité quantique interne (EQI) : est calculée par rapport au nombre de photons absorbés.

$$EQI = \frac{\text{Nombre des paires électrons-trous collectées}}{\text{Nombres de photons absorbés}} \quad \text{Eq.I. 6}$$

L'efficacité quantique est une grandeur qui permet de savoir dans quelle gamme de longueurs d'onde la cellule solaire répond le mieux. On peut ainsi en déduire des informations liées à la qualité des matériaux et des contacts.

Tout photon incident n'est pas absorbé, certains sont réfléchis à la surface, et d'autres sont transmis sans absorption, soit parce que les photons ont une énergie inférieure à E_g [6], ou en outre, les paires électron-trou créées par les photons absorbés ne sont pas toutes collectées, il y en a qui se recombinent avant d'arriver aux contacts.

La figure I-4 montre l'EQE et EQI en fonction de la longueur d'onde, ainsi que les différentes pertes possibles indiquées dans le cas du silicium cristallin (c-Si) [4]. Notons que la qualité de la jonction est d'autant meilleure que l'efficacité quantique est proche de l'unité.

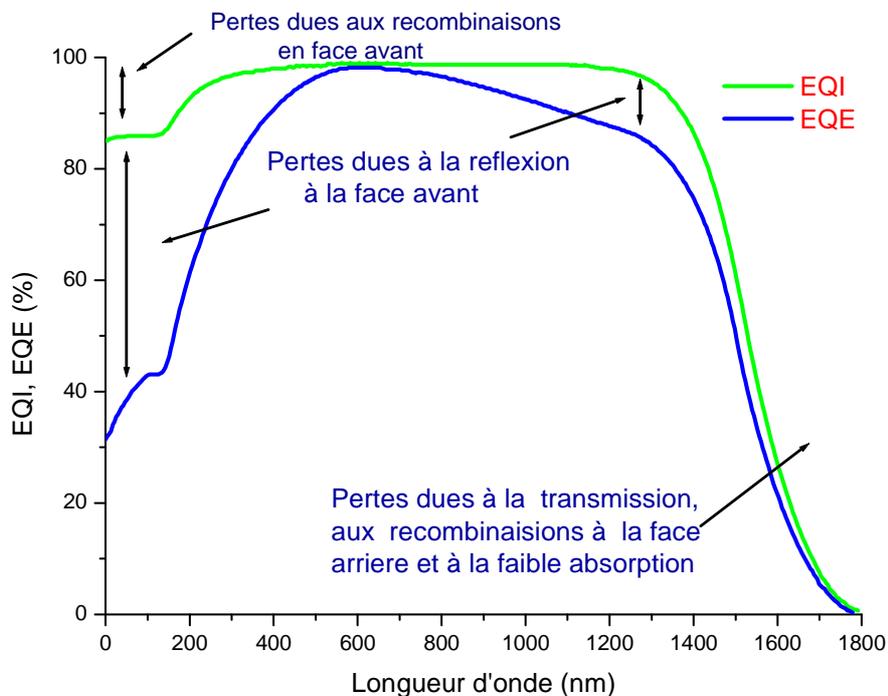


Figure I- 4. EQE et EQI pour le silicium cristallin avec une couche antireflet (ARC) [4]

La différence entre EQE et EQI est due principalement à la réflexion d'une partie de la lumière en face avant. Cette réflexion est due à la différence de l'indice de réfraction entre l'air et le matériau.

Cette différence peut être atténuée par le rajout d'une ou plusieurs couches antireflet (ARC) qui accorderont l'indice de réfraction entre l'air et le matériau. En outre, une surface rugueuse (texturée) permet de diminuer la réflexion.

2 La cellule photovoltaïque: rappel [7]

2.1 Architecture et principe de fonctionnement

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer directement l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

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

La cellule photovoltaïque classique en silicium est constituée d'une jonction PN (figure I-5). Cette dernière est la juxtaposition de deux zones, l'une comportant un fort excès d'électrons libres - partie N - et l'autre comportant un fort excès de trous libres – partie P -.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure I-5

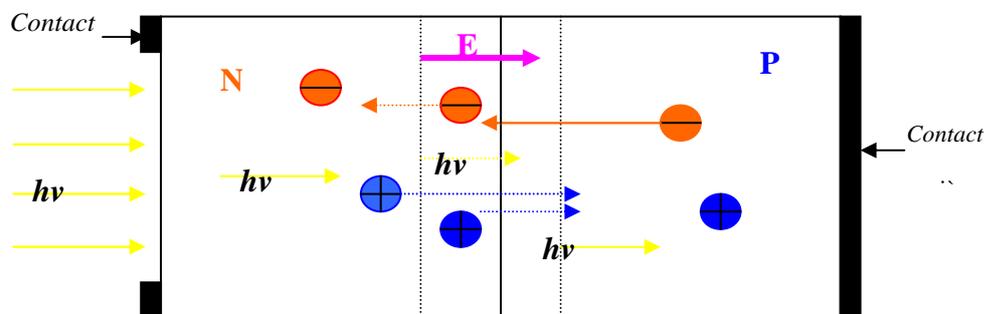


Figure I- 5. Structure d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées

La jonction PN engendre un champ électrique dans la zone de charge d'espace, à l'interface des deux zones N et P. Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P et dans la zone de charge d'espace. Ces porteurs ont un comportement différent suivant la région où ils sont générés :

- dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion ;

- dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photocourant de génération.

La diffusion des porteurs minoritaires créés dans les régions N et P donne naissance au photocourant de diffusion. Et les porteurs créés près la ZCE donnent naissance à un photocourant de génération, alors le courant total est donné par la relation suivante :

$$I_{ph} = I_{ph_{diffusion}} + I_{ph_{génération}} \quad \text{Eq.I. 7}$$

-L'atténuation du flux incident sur la surface d'une photopile à homojonction est représentée sur la figure suivante (figure I-6):

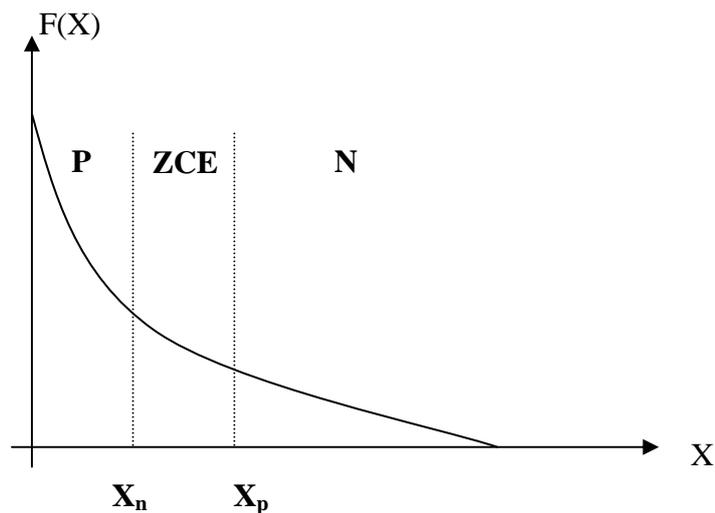


Figure I- 6. Atténuation du flux incident sur la surface d'une photopile à homojonction

La probabilité de collecte de ces porteurs est donc maximale. Lorsqu'un photon est absorbé dans une des zones quasi-neutres, les porteurs minoritaires (les électrons dans l'absorbeur de type P et les trous dans l'émetteur de type N) doivent diffuser jusqu'à la jonction afin d'être collectés. La distance caractéristique sur laquelle les porteurs minoritaires peuvent diffuser avant de se recombiner est la longueur de diffusion, notée L_{Dn} dans le cas des électrons (L_{Dp} cas des trous). Pour les cellules solaires en silicium cristallin, L_{Dn} vaut quelque centaines de micromètres. Une illustration de la probabilité de collecte en fonction de la position dans la cellule solaire est décrite sur la figure I-7 [8].

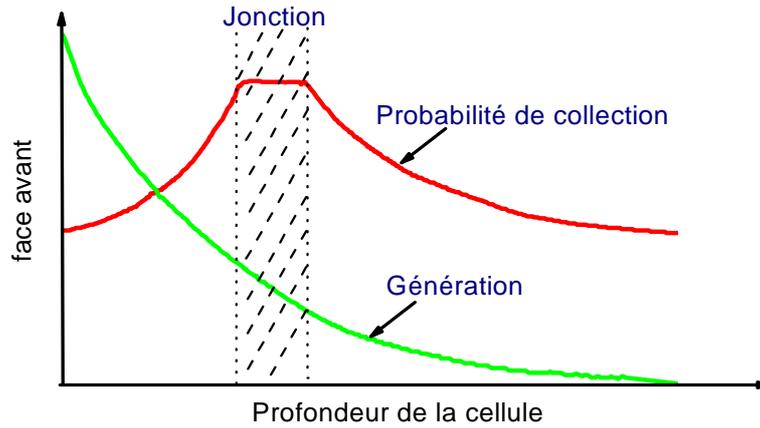


Figure I- 7. Probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position dans la cellule [6]

On considère que les porteurs générés à une distance plus grande que L_{Dn} (L_{Dp}) de la jonction ne seront pas collectés et seront perdus. Les paramètres qui influencent les longueurs de diffusion sont les différents mécanismes de recombinaisons [8].

2.2 Modélisation électrique

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma électrique équivalent ci-dessous [6,7]. Nous pouvons considérer le cas d'une cellule solaire idéale comprenant une source de courant et une diode en parallèle. La source de courant J_{ph} modélise le courant photogénéré.

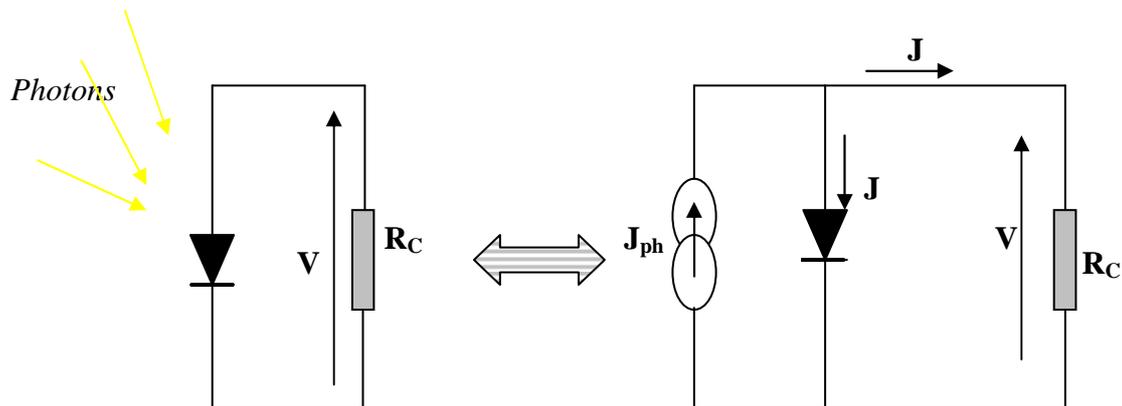


Figure I- 8. Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale.

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.

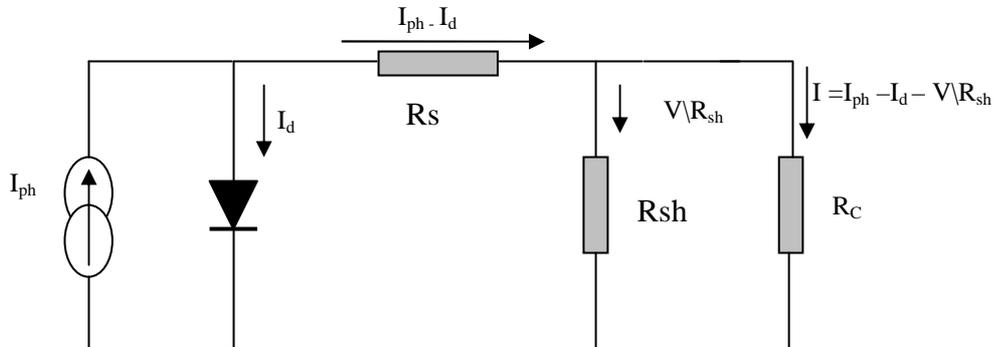


Figure I- 9. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

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.

Le courant délivré par une cellule photovoltaïque éclairée sur une charge s'écrit :

$$J(V) = J_{ph} - J_{obs}(V) \quad \text{Eq.I. 8}$$

Où J_{ph} : densité de courant photonique

J_{obs} : densité de courant d'obscurité

2.2.1 La caractéristique courant-tension $I(V)$

La caractéristique J-V sous éclairage est montré sur la figure I-10. J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, V_{co} la tension de circuit ouvert, et P_m le point de puissance maximale.

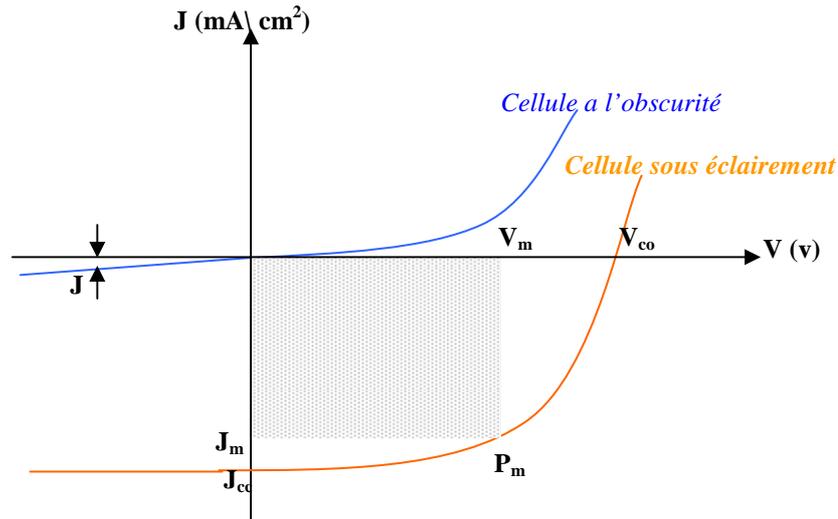


Figure I- 10 . Caractéristique courant tension $J (V)$ d'une cellule PV

La caractéristique courant-tension $I (V)$ est donnée par l'équation suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q \left(V + R_s I + V \frac{R_s}{R_{sh}} \right)}{nKT} \right) \right] \quad \text{Eq.I. 9}$$

Avec :

R_s : résistance série.

R_{sh} : résistance shunt.

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

2.2.2 Paramètres caractérisant de la cellule solaire

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

a. Le courant de court circuit exprimé en mA

C'est le courant qui circule dans une cellule soumise à un flux de photons $F(\lambda)$ sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement. On le mesure en branchant les bornes de la cellule directement à un ampèremètre et il s'exprime par la relation suivante :

$$I_{cc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda) [1 - R(\lambda)] r_s d\lambda \quad \text{Eq.I. 10}$$

La réponse spectrale r_s ou le rendement quantique de la cellule dépend de la longueur d'onde. Il exprime le nombre de porteurs créés par chaque photon incident, il est donné par :

$$r_s = \frac{J_{ph}}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad \text{Eq.I. 11}$$

J_{ph} : Densité de photocourant fournie par la cellule.

$F(\lambda)$: 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 .

b. Tension du circuit-ouvert (V)

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient à ces bornes une tension continue, dite tension à circuit ouvert. On la mesure à l'aide d'un voltmètre. Cette tension est de l'ordre de 0.5 à 0.7 V pour les cellules élémentaires (elle varie avec la technologie et l'éclairement).

On obtient cette tension en annulant le courant (I) :

$$I = 0 \Rightarrow I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad \text{Eq.I. 12}$$

Pour un fort éclairement

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad \text{Eq.I. 13}$$

c. La puissance maximale

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

d. 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.

$$FF = \frac{P_m}{P_o} = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad \text{Eq.I. 14}$$

e. 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

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{I_m V_m}{P_i} = \frac{I_{cc} V_{co}}{P_i} FF \tag{Eq.I. 15}$$

2.3 Facteurs limitant le rendement

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en tenant compte des facteurs de pertes [9]:

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{qV_{co}}{E_g} \cdot FF \cdot (1 - R) \cdot \frac{A_f}{A_t} \cdot \eta_d \cdot \eta_{col} \tag{Eq.I. 16}$$

La conversion énergétique de la lumière par la cellule photovoltaïque n'est pas totale. Il existe différentes limites menant à des pertes de rendements. Ces limites sont dues aux matériaux (limitations en absorption due au gap optique) utilisés mais aussi peuvent être d'ordre technologique et sont susceptibles d'être optimisés. Les détails de ces pertes sont reportés dans le tableau I-2 [9] :

Pertes fondamentales				Pertes technologiques				
η	Photons grande longueur d'onde	énergie excédentaire	Facteur de tension	Facteur de forme	Réflexion	Ombre	Absorption partielle	Collecte partielle
	$\frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda}$	$\frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda}$	$\frac{qV_{co}}{E_g}$	FF	(1 - R)	$\frac{A_f}{A_t}$	η _d	η _{col}

Tableau I- 2. Rendement de conversion exprimé en fonction des pertes.

A partir du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques, les facteurs limitant le rendement sont dûs principalement aux paramètres suivants :

2.3.1 Pertes énergétique par non absorption du rayonnement

a. Excès d'énergie des photons

$$E_{ph} = h\nu - E_g \quad \text{Eq.I. 17}$$

L'excès d'énergie est perdue pour la conversion photovoltaïque, elle se dissipe sous forme de chaleur transmise au réseau (phénomène de thermalisation)

Notons aussi que le courant de court-circuit est d'autant plus grand que E_g est petit tandis que V_{co} augmente avec la largeur de la bande interdite, de ce fait le premier critère de sélection est donc l'importance majeure de E_g .

b. Par transmission :

Pour les photons d'énergie inférieure au gap ces photons ne sont pas absorbés (transmis). Ces pertes sont d'autant plus importantes que la largeur de la bande interdite est grande. La figure suivante montre les différentes pertes dues au gap du semiconducteur.

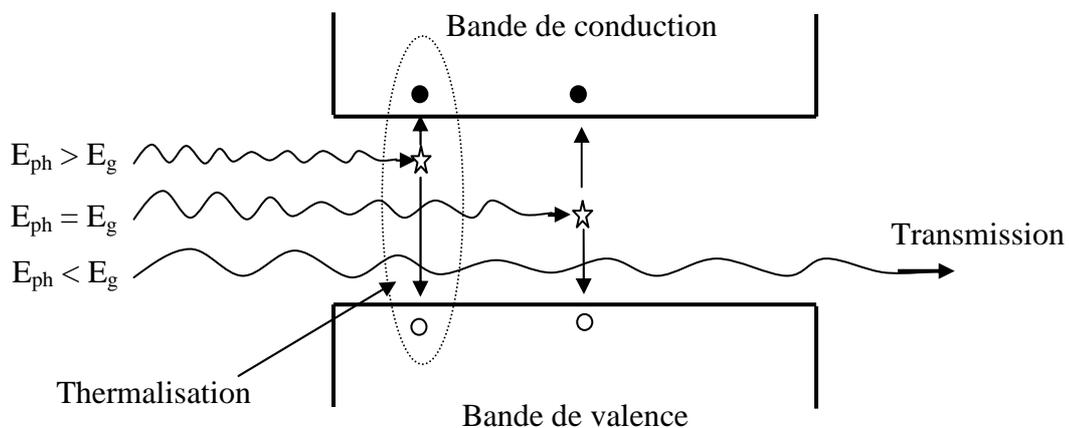


Figure I- 11. Schéma illustrant les deux pertes principales- l'absorption incomplète et les phénomènes de thermalisation

c. Les pertes par réflexion

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension, il détermine le comportement de la lumière dans le matériau. La lumière incidente sur une interface entre deux matériaux ayant différents indices de réfraction va avoir une partie transmise et une partie réfléchi. La trajectoire de chaque partie est déterminée par la loi Snell-Descartes :

$$n_1 \cos(\theta_1) = n_2 \cos(\theta_2) \quad \text{Eq.I. 18}$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux matériaux. θ_1 est l'angle d'incidence et θ_2 est l'angle de réfraction du faisceau transmis. L'angle de réflexion est le même que l'angle d'incidence. Ces grandeurs sont présentées dans la figure I-12.

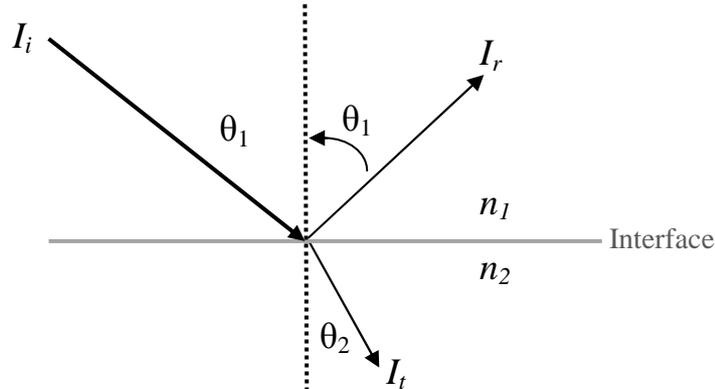


Figure I- 12. Schéma montrant les grandeurs de la loi Snell-Descartes

L'intensité du faisceau réfléchi (I_r) et du faisceau transmis (I_t) est déterminée, pour une incidence normale, par la différence entre les indices de réfraction des deux matériaux. Elles sont données par :

$$I_r = I_i \cdot R \quad \text{Eq.I. 19}$$

$$I_t = I_i \cdot T \quad \text{Eq.I. 20}$$

Où I_i est l'intensité du faisceau incident, R et T sont la réflectance et la transmittance à l'interface, et elles sont données par :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{Eq.I. 21}$$

$$T = 1 - R \quad \text{Eq.I. 22}$$

Plus la différence entre les indices de réfraction est grande, plus l'interface est réfléchissante.

2.3.2 Perte de puissance électrique

a. Par recombinaison des porteurs en surface et dans le volume

La recombinaison est à l'opposé de la génération. Elle correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires « électron-trou », avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons.

Expérimentalement, elle correspond à une durée de vie des porteurs minoritaires τ_n . Celle-ci correspond au temps moyen au bout duquel une paire « électron –trou » générée se recombine. La valeur de ce paramètre peut être déterminée, permettant ainsi de définir les taux de recombinaison R_n pour les électrons, R_p pour les trous par [10] :

$$R_{n,p} = \frac{\Delta n,p}{\tau_{n,p}} \quad \text{Eq.I. 23}$$

Avec : $\Delta n, p$: Densité des porteurs générés.

$\tau_{n,p}$: Durée de vie de ces porteurs

Les différents types de recombinaisons, limitant le rendement des cellules photovoltaïques sont:

- **recombinaison radiative** (directe : de bande à bande). : Le porteur en excès repasse directement de la bande de conduction à la bande de valence, en évacuant son énergie par émission d'un photon [11].
- **recombinaisons en surface** : elles sont dues aux défauts cristallographiques présents à la surface, aux liaisons pendantes,... Elles sont caractérisées par S : vitesse de recombinaison en surface des porteurs minoritaires. Différents traitements de surface permettent de passiver efficacement la surface, tels l'oxydation, le dépôt de nitrure (SiN) dans le cas cellules photovoltaïques au silicium,... Ainsi, S peut varier de quelques cm/sec pour des surfaces très bien passivées à 107cm/sec pour des surfaces très recombinantes. Plus la cellule est de faible épaisseur, plus les recombinaisons de surface influent sur le rendement de la cellule.
- **recombinaisons en volume (Auger et Shokley-Reed-Hall)**: elles sont dues aux défauts présents dans le volume du substrat (impuretés, dislocations, joints de grains,...). Elles sont caractérisées par L_D : la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et par τ_D : durée de vie des porteurs minoritaires ; ces deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$L_D = \sqrt{D \tau_D} \quad \text{Eq.I. 24}$$

avec D : coefficient de diffusion des porteurs minoritaires. L'utilisation d'un substrat de très bonne qualité et très bien passivé en surface et en volume permet d'obtenir

une longueur de diffusion des porteurs minoritaires élevée. Dans le cas des couches minces, L_D doit être au moins 3 à 4 fois supérieure à l'épaisseur de la cellule.

- **recombinaison Auger** : L'énergie libérée par la recombinaison transfère un électron sur un niveau supérieur de la bande de conduction, ou un trou sur un niveau plus profond de la bande de valence. Ce mécanisme est prédominant pour les régions fortement dopées.
- **recombinaison indirecte** (Shockley-Read-Hall) (de bande aux impuretés, avec l'aide de pièges) : c'est le mécanisme le plus probable à température ambiante, dans les matériaux semiconducteurs les plus utilisés pour les cellules solaires. La recombinaison s'effectue en deux étapes :
 - par l'intermédiaire d'un centre de recombinaison qui est un défaut ou une impureté, situé à un niveau profond, proche du milieu de la bande interdite.
 - l'électron libre capturé par un centre dont l'état est neutre et devient négatif peut être réémis vers la bande de conduction.

Un processus identique se produit pour un trou capturé. Au total, un électron et un trou libres disparaissent, ainsi une paire électron-trou s'est recombinaisonnée.

Les modes de transfert des énergies des porteurs sont illustrés dans la figure I-13:

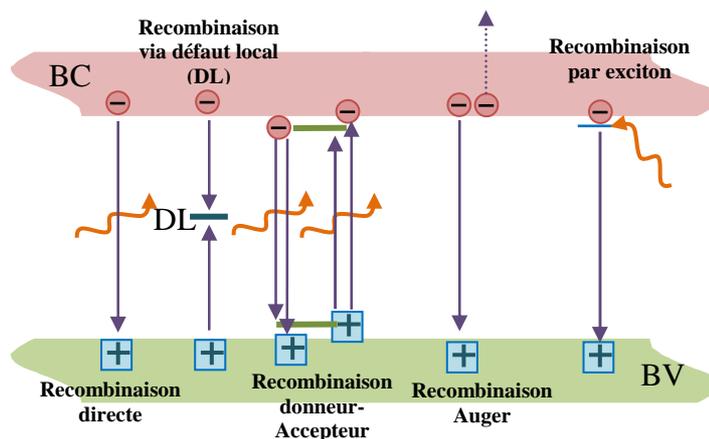


Figure I- 13. Types de recombinaison

b. Par le taux d'ombre de la surface d'exposition

Les pertes de surface active par les grilles de collecte peuvent être réduites à 8 % et même moins si l'on utilise des matériaux hautement conducteurs.

Cependant, il existe certaines structures de cellules où le taux d'ombrage est égal à zéro (par exemple pour les cellules photovoltaïques à contact arrière).

c. Par la valeur des résistances série et parallèle, et donc du facteur de forme

En effet, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut dépasser 0,89[12], puisque les équations courant/tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle : $\exp(qV/kT)$. Il ne pourra donc pas exister de courbe courant/tension rectangulaire. Ce paramètre dépend de la conception de la cellule, de la qualité de la jonction p-n ou de l'hétérojonction et du matériau, de la résistivité des contacts métalliques.

A cette première limitation, peuvent s'ajouter également l'influence de la résistance série et de la résistance parallèle qui vont consommer une partie du courant photogénéré et donc affecter le facteur de forme.

- **La résistance série** est due à la résistivité du matériau, à la résistance de contact entre le silicium et les connexions métalliques et à la résistance des lignes de connexions.
- **La résistance parallèle** quant à elle représente les courants de fuite dans la cellule, les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque, les fuites locales au niveau de la jonction (présence de fissures et dislocations).

2.3.3 Solutions envisagées

Parmi les pertes causant les limites du rendement de conversion :

- les pertes dues à l'absorption partielle des photons (limite du gap optique),
- les pertes technologiques dues à la réflexion en face avant : liées au traitement de la surface et à la couche antireflet déposée.

Plusieurs voies se présentent dans l'objectif d'amélioration du rendement de collecte : amélioration du matériau, utilisation d'empilement de matériaux à différent gap, optimisation des contacts et de la couche antireflet.

a. Augmentation de l'absorption (matériaux de coefficient d'absorption élevé)

L'utilisation des matériaux possédant un coefficient d'absorption élevé, permet d'obtenir des rendements élevés.

Le taux de génération s'écrit :

$$G(x, \lambda) = -\frac{d\phi(x, \lambda)}{dx} = \alpha(x, \lambda) \phi(x, \lambda) \tag{Eq.I. 25}$$

Où $\phi(x, \lambda)$ est le nombre de photons non absorbés.

En intégrant pour toutes les longueurs d'onde et en tenant compte du coefficient de réflexion $R(\lambda)$, on a :

$$G(x) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda)] \frac{d\phi(x, \lambda)}{dx} d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda)] \alpha(x, \lambda) \phi(x, \lambda) d\lambda \quad \text{Eq.I. 26}$$

Les valeurs élevées du coefficient d'absorption (α) provoquent une forte génération dans la région proche de la surface. La figure suivante montre le courant photogénéré en fonction de l'épaisseur de la photopile pour le GaAs et pour le Si (figure I-14) [5]. On remarque que pour le GaAs 95 % du courant est généré dans les cinq premiers microns.

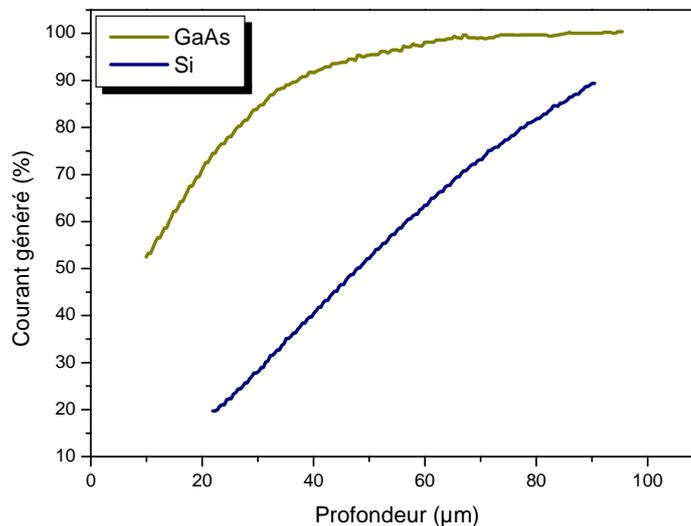


Figure I- 14. Le photo-courant d'une cellule au Si et d'une cellule au GaAs Sous AM 1.5 en fonction de l'épaisseur de la photopile [11]

L'influence de la fine couche d'absorption sur les performances des photopiles GaAs donne une importance particulière aux états de surface. Les états de surface piègent les porteurs minoritaires photogénérés dans l'épaisseur réduisant ainsi le courant de court-circuit. Ce phénomène est modélisé par la vitesse de recombinaison en surface.

Pour l'Arséniure de Gallium la vitesse de recombinaison en surface prend des valeurs très élevées de l'ordre de 10^6 - 10^7 cm/s. La figure I- 15 montre la variation de la réponse spectrale en fonction des vitesses de recombinaisons en surface de la cellule solaire à base du GaAs.

La surface d'un substrat de c-Si représente une rupture brutale dans la continuité du réseau cristallographique. Ceci entraîne la présence de liaisons non saturées ou liaisons pendantes. Les atomes de silicium auxquels il manque une liaison covalente ne sont donc pas dans une

configuration électronique stable. Ces défauts structuraux introduisent des niveaux énergétiques dans le gap du silicium qui vont assister les phénomènes de recombinaison, le silicium orienté(100) présente une densité d'états de surface de $6.8 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ [13].

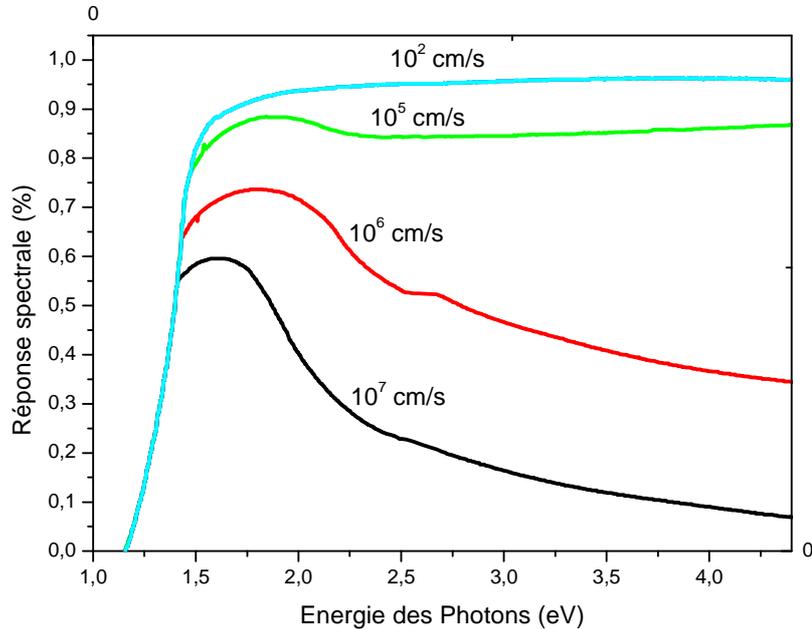


Figure I- 15 . Réponse spectrale d'une cellule GaAs P/N pour différentes valeurs de la vitesse de recombinaison [11]

Pour réduire ces pertes dues à la recombinaison en surface plusieurs solutions sont envisageables, nous allons passer en revue ces différentes possibilités.

b. Passivation de la surface

Consiste à placer sur la surface une couche qui réduit la vitesse de recombinaison et la densité effective d'états. Le problème est de trouver le bon matériau qui va produire l'effet de passivation et maintenir les propriétés optiques.

c. Réduction de l'épaisseur de l'émetteur

Du fait que la recombinaison en surface réduit fortement le photocourant généré dans l'émetteur, une solution est de le réduire le plus fin possible. Dans ces conditions, le rôle de cette couche est réduit, la plus grande partie de la génération aura lieu dans la couche de base non affectée par les recombinaisons en surface.

d. La texturisation de la surface

Permet de réduire la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. La figure I.16 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant: un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale.

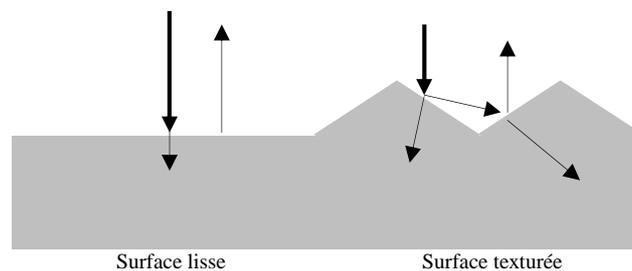


Figure I- 16. Schéma montrant la différence entre la réflexion sur une surface lisse et sur une surface texturée.

e. Le choix de la couche antireflet

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces [14].

Les couches anti-réfléctives connues peuvent être isolantes comme le SiO_2 , ZnS , MgF_2 et SiN_x ou conductrices comme le SnO_2 , le TiO_2 , le ZnO ou l'ITO. L'utilisation de TCO comme couche antireflet permet aussi d'exploiter leur troisième propriété, qui est leur capacité à diffuser la lumière.

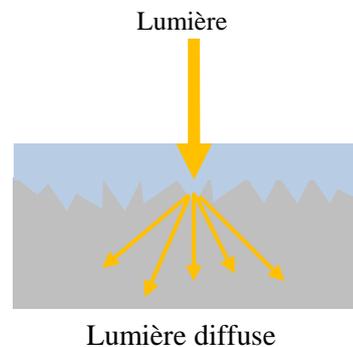


Figure I-17. Principe de diffusion de la lumière par une couche de TCO rugueuse.

Lorsqu'un faisceau de lumière pénètre dans la cellule, il est diffusé par la première couche qu'il rencontre, c'est-à-dire la couche de TCO, le chemin optique moyen qu'il va parcourir dans la cellule solaire sera plus long que si il avait traversé la cellule en ligne droite. En parcourant un chemin plus long dans la cellule, la lumière a ainsi plus de chance de se faire absorber.

La réflectivité dépend de l'indice de réfraction du matériau, de l'épaisseur de la couche déposé et de l'angle d'incidence. Les couches ARC possèdent un indice de réfraction intermédiaire entre l'air et le matériau constituant la face avant de la cellule photovoltaïque.

3 Les cellules photovoltaïques à hétérojonctions.

Les modules photovoltaïques basés sur silicium cristallin dominant depuis toujours le marché avec plus de 90% des ventes. Les cellules à partir de plaquettes de silicium cristallisé se divisent en deux catégories distinctes :

- cellules à base du silicium multicristallin (abrégié mc-Si, le matériau est constitué de plusieurs cristaux) qui représentent près de 50 % du marché mondial et indiquent des rendements modules compris entre 12 et 16 %.
- cellules à base du silicium monocristallins (c-Si) , qui constituent 30 % de la production de modules et affichent des rendements modules compris entre 14 et 20 % (mais coûtent plus cher à produire) [13].

De manière générale, les technologies couches minces recouvrent l'utilisation de matériau dont l'épaisseur nécessaire à l'absorption des photons est de quelques microns. C'est le cas des composés à base de cuivre indium, sélénium (CIS) ou le tellure de cadmium (CdTe), des matériaux III-V tels que l'arséniure de gallium et ses alliages.

Nous allons à présent nous intéresser aux technologies des cellules photovoltaïques à hétérojonctions et particulièrement aux cellules à base des III-V (cellule tandem).

3.1 Principe des hétérojonctions dans les cellules photovoltaïques

Lorsque deux matériaux métal/semi-conducteur, semi-conducteur/ semi-conducteur entrent en contact, il s'établit un échange de charges, de façon à faire tendre le système vers l'équilibre thermodynamique.

Pour une hétérojonction dans les cellules photovoltaïques, la zone fortement dopé est l'émetteur, il est remplacé par un matériau semiconducteur de grand gap (GaAs : $E_g = 1.42$ eV).

La structure de bande finale dépend fortement de plusieurs paramètres des deux matériaux en contact :

- la valeur des largeurs de bandes interdites (E_{g1} , E_{g2})
- des affinités électroniques χ_1 et χ_2
- et des niveaux de dopages δ_n , δ_p

Contrairement aux homojonctions:

- le transport des porteurs sont généralement dominés par des phénomènes de piégeage au niveau de l'interface,
- le transport dans la zone de déplétion est lié aux niveaux d'énergie présents à l'interface (des recombinaisons et du courant tunnel).

Plusieurs modèles traitent les hétérojonctions, en tenant compte ou non des états d'interface

3.2 Critères important du choix des matériaux pour former une hétérojonction

L'absence de « spikes » aux raccordements des bandes d'énergie de conduction ou de valence peuvent influencer le transport des porteurs de charge.

Pour un absorbeur de types p cette condition est vérifiée si :

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 < 0 \quad \text{Eq.I. 27}$$

$$\Delta E_v = \chi_2 - \chi_1 + E_{g2} - E_{g1} > 0 \quad \text{Eq.I. 28}$$

- Les valeurs de ΔE_c (ou ΔE_v si l'absorbeur est de type N) doivent être le plus proche de zéro pour obtenir une valeur de tension de diffusion V_d la plus grande possible.
- La valeur de la largeur de la bande interdite la plus proche de 1,4 eV à 1,6 eV, pour absorber le plus large domaine spectrale possible.
- Un paramètre de maille le plus proche possible entre les deux matériaux (anglais : lattice mismatch) pour réduire les effets de tensions et stress à l'interface.
- Un paramètre de maille le moins sensible possible aux variations de la température.
- Une valeur de la largeur de la bande interdite de l'émetteur la plus grande possible pour étendre la bande passante vers les courtes longueurs d'ondes vers la base.

3.3 Les cellules à base d'hétérostructures du a-Si/c-Si

Les cellules solaires à base d'hétérostructures de type a-Si/c-Si sont constituées d'une couche mince de silicium amorphe hydrogéné appliquée sur une couche de silicium cristallin. La couche a-Si joue ici aussi la fonction d'émetteur et neutralise les défauts cristallographiques. De telles cellules affichent un rendement laboratoire de 23 % pour une surface de 100 cm² [15].

Jonctions	J_{sc} (mA/cm ²)	Rendement η (%)	Facteur de forme (FF)	V_{co} (V)	Réf .
a-Si/nc-Si/nc-Si	9.94	14.0 ± 0.4	73.4	1.922	[12]
a-Si/nc-Si	13.45	12.7 ± 0.4	70.2	1.342	

Tableau I- 3 . Caractéristiques des cellules solaires à hétérojonctions silicium amorphe et nanocristallin sous AM 1,5

3.4 Les cellules solaires en couches minces à base de CIGS

Elles sont constituées de plusieurs couches. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la figure I-17. Le substrat est une plaque de verre d'environ 3 mm d'épaisseur, sur lequel est déposé un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelque centaines de nm à 1 μ m). Sur ce substrat est déposé une couche de 1.5 à 2.5 μ m de Cu (In,Ga) Se₂. Il s'agit du semi-conducteur de type P, appelé absorbeur, dans lequel les photons vont être absorbés et vont créer des paires électrons-trous. Cet absorbeur est recouvert d'un semi-conducteur de type N, une couche de 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), qui assure la formation de l'hétérojonction. La couche fenêtre est constituée d'une couche de 80 nm d'oxyde de zinc intrinsèque (noté ZnO (i)) et d'une couche de 400 nm d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (noté ZnO:Al).

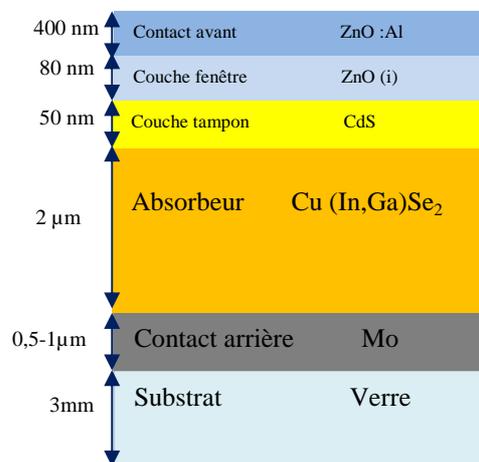


Figure I- 17. Structure d'une cellule solaire à base de CIGS

3.5 Les cellules multi-jonctions en semiconducteurs III-V (cellule tandem)

L'ensemble des filières précédentes est fondé sur la conversion photovoltaïque impliquant deux niveaux. Ce qui ne permet pas d'exploiter convenablement le spectre solaire, donc la plus grande partie de l'énergie solaire est perdue soit parce que :

- les photons ne sont pas absorbés, car leur énergie est inférieure à celle du *gap*,
- les photons sont d'énergie supérieure à celle du *gap*, et l'excès d'énergie est perdue sous forme de chaleur, ce qui limite le rendement théorique à environ 30% ;

il faut empiler plusieurs cellules dans l'ordre décroissant du *gap*. La réponse spectrale dans les tandems s'élargit le long du spectre de l'infrarouge vers le bleu et même le violet. La tension de circuit ouvert V_{co} des tandems solaires atteint des valeurs très optimisées, par exemple le tandem à trois jonctions de InGaP/GaAs/Ge a une tension de 2.1 volts, il peut exploiter les largeurs d'ondes de 300 à 1900 nm. Parmi les tandems qui offrent des rendements élevés, nous pouvons citer AlGaAs/GaAs, GaAs/Ge, AlGaAs/Si et InP/InGaAs [10].

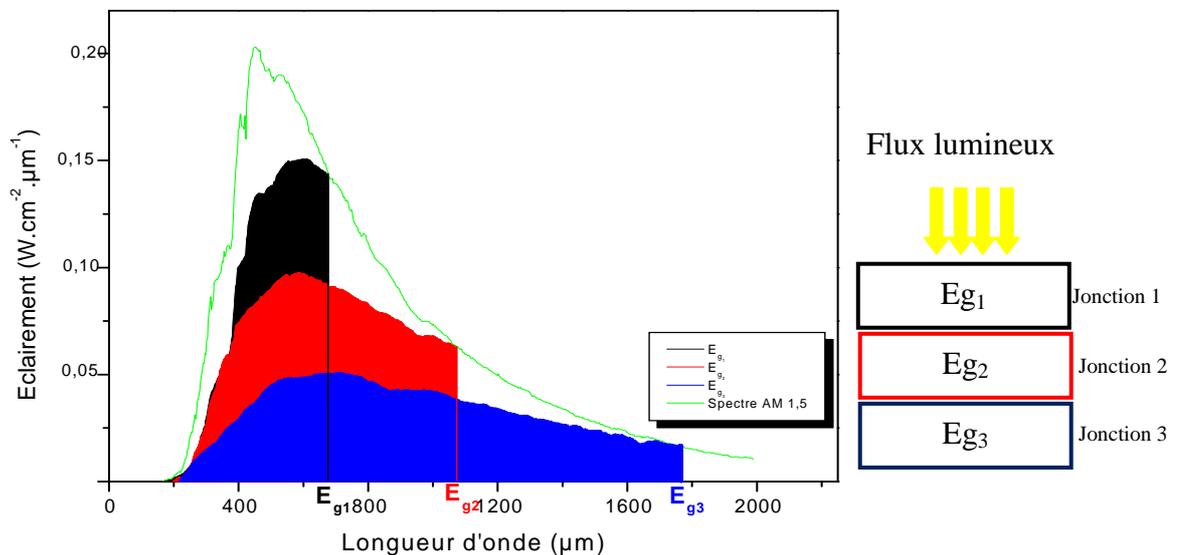


Figure I- 18 . Recouvrement du spectre solaire par une cellule à triple-jonction avec E_{g1} , E_{g2} et E_{g3} les gaps de la sous-cellule du haut, du milieu et du bas

La structure de la cellule tandem :

- **une première jonction** à grande bande interdite convertit efficacement les photons ultraviolets en minimisant les pertes sous forme de chaleur,
- **une deuxième jonction** située immédiatement derrière est dotée d'un *gap* inférieur et convertit alors de façon optimale les photons visibles,
- enfin **une troisième jonction** à petit *gap* convertit les photons infrarouges.

Ce dispositif associé à la concentration de la lumière permet d'atteindre des rendements de 40 %.

Jonction III-V	J_{sc} (mA/cm ²)	Rendement η (%)	Facteur de forme (FF)	V_{co} (V)	Réf.
1-jonction:					
GaAs (cristallin)	29.68	28.8 ± 0.9	86.5	1.122	
GaAs (multicristallin)	23.2	18.4	79.7	0.994	[12]
GaInP	16.31	21.4 ± 0.3	87.7	1.4932	
2-jonctions: GaAs/GaInP	14.18	31.1 ± 1.5	87,7	2,538	[12]
3-jonctions : InGaP/GaAs/InGaAs	14.27	37.9	86.7	3.065	[16]
	-----	44.4 (sous concentration)	-----	-----	[17]
InGaP/GaAs/ Ge		34.1			[18]
		41.5 (concentration)			
4-jonctions :					
GaInP/GaAs/GaInAs/GaInAs		45.7 ± 2.3 (sous 234 soleils)			[12]
GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs		46.0 ± 2.2 (sous 508 soleils)			[19]
5-jonctions	9.564	38.8 ± 1.2	85.2	4.767	[16]

Tableau I- 4. Cellules solaires une jonction et multijonction et caractéristiques de module sous AM 1,5(1000W/cm²) à 25°C

Les cellules solaires multijonctions à base des III-V sont extrêmement coûteuses, ce qui rend peu pratiques leurs utilisations à grande échelle. Le Germanium étant le matériau utilisé comme substrat pour ces cellules et il forme la première jonction, ce qui présente deux inconvénients majeur:

- le premier est que le Ge à une bande interdite étroite 0.66 eV et génère un excès en courant comparé aux cellules supérieures, un courant qui sera limité par les jonctions supérieurs,
- le deuxième inconvénient c'est un matériau coûteux et peu abondant sur la croûte terrestre.

Les hétérojonctions à base du GaAs / Si permettront la réduction des coûts. L'intégration du GaAs sur Si est un objectif poursuivi depuis les années 1980 [20]. En effet, le silicium serait un meilleur choix de substitution, en tenant compte de son coût, de sa disponibilité et de son gap optique 1.12 eV [21].

Outre l'aspect photonique, l'intégration des matériaux III-V sur silicium serait une solution pour produire des substrats III-V abordables et de grandes tailles. En effet, du fait de la rareté du gallium et de l'arsenic, les substrats de III-V commercialisés sont onéreux et disponibles uniquement en petites dimensions contrairement à ceux en silicium. A titre d'exemple, un substrat d'un diamètre de 300 mm de silicium vaut 25 dollars tandis qu'un substrat de GaAs avec un diamètre de 100 mm vaut environ 200 dollars. De plus, une étude menée par des chercheurs de l'université de Yale a montré que certains éléments couramment utilisés dans nos technologies tels que gallium (Ga), l'arsenic (As) risquaient de ne plus être disponibles dans le futur. Une pénurie de ces éléments aurait pour effet d'induire une hausse significative du prix de vente des substrats de GaAs commercialisé. Par conséquent, afin d'éviter la pénurie des ressources naturelles nécessaires à la fabrication des substrats III-V, l'intégration des semiconducteurs III-V sur silicium est une solution.

3.6 Cellules à base des hétérostructures GaAs/Si

L'intégration de GaAs sur Si est encore un défi en ce qui concerne la fabrication de dispositifs de haute qualité, car le GaAs présente une différence du paramètre de maille de 4% avec le silicium ainsi qu'une différence des coefficients de dilatation thermique donnent lieu à un réseau de dislocations inadaptées à l'interface GaAs /Si [22].

Les figures ci-dessous représentent les différentes approches pour les cellules à multijonctions, en utilisant le silicium comme substrat et formant la première jonction.

Hayashi et al [23] ont opté pour l'utilisation des couches tampon afin de réduire la densité de dislocations. Un rendement de 5.5% avec un facteur de forme de 77.4% ont été obtenus pour la structure ci-dessous en appliquant deux recuits successifs à 970 °C pour la première couche tampon GaP, et trois recuits successifs à 900 °C pour la couche tampon de GaAsP.

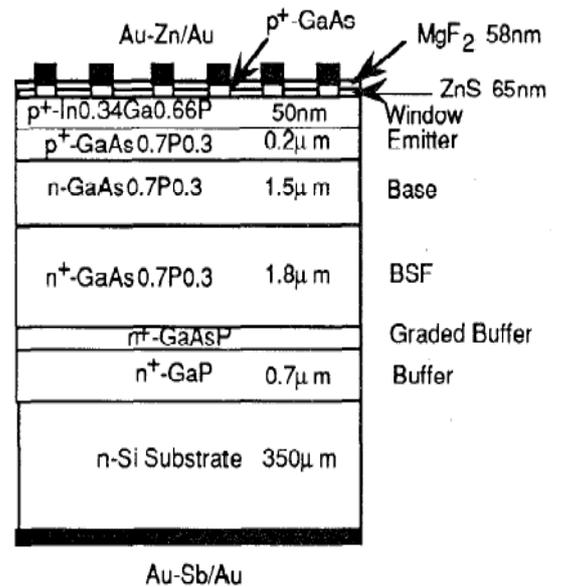


Figure I- 19. Approche d'insertion de couches tampon [23]

Gee et Virshup [24] ont procédé par la mise en contact mécaniquement (collage) d'une cellule au Si avec une cellule au GaAs, un rendement de conversion de 31% a été obtenu.

Carlin et al [25] ont utilisé la même approche que Hayashi et al, en développant des cellules solaires à bas des structures AlGaAs/GaAs et InGaP/GaAs sur des substrats de Si en utilisant une couche tampon Ge/GeSi afin de réduire la densité de défauts, un rendement de 18.5 % a été atteint sous AM₀.

Des cellules solaires GaInP / GaAs // Si avec trois jonctions p-i-n ont été réalisées par Denendorf et al [26] en utilisant des couches interfaciales et des jonctions tunnel (illustré par la figure I-20). Un rendement de conversion de 23,6% à été obtenu sous 71 soleils.

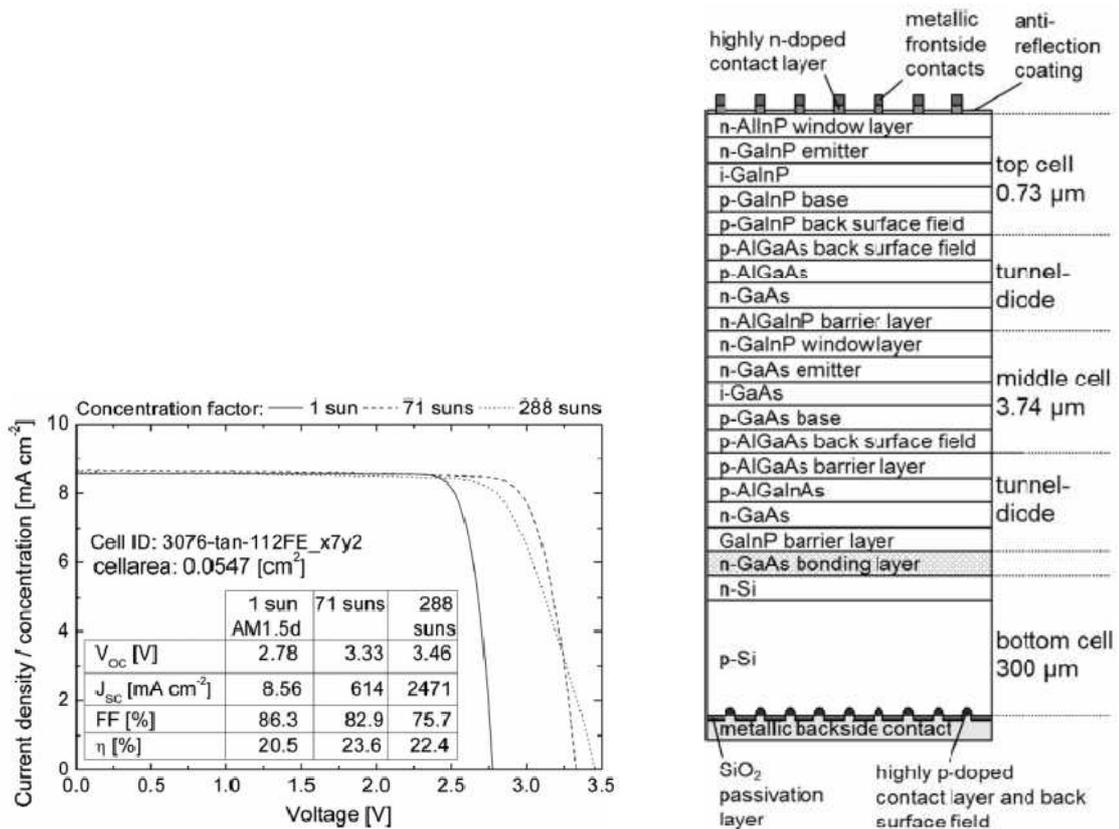


Figure I- 20. Structure et rendement de la cellule GaInP / GaAs // Si [26]

Des cellules tandem à base InGaP/Si ont été fabriqué avec un rendement de 11.1% par Shigekawa et al [27].

La figure I- 21, représente la structure de la cellule étudiée par simulation l'hétérostructure GaAs/Si, pour estimer la dégradation relative à l'état d'interface (densité de défaut). L'influence sur la caractéristique courant-tension est présentée sur la figure I-21 [28].

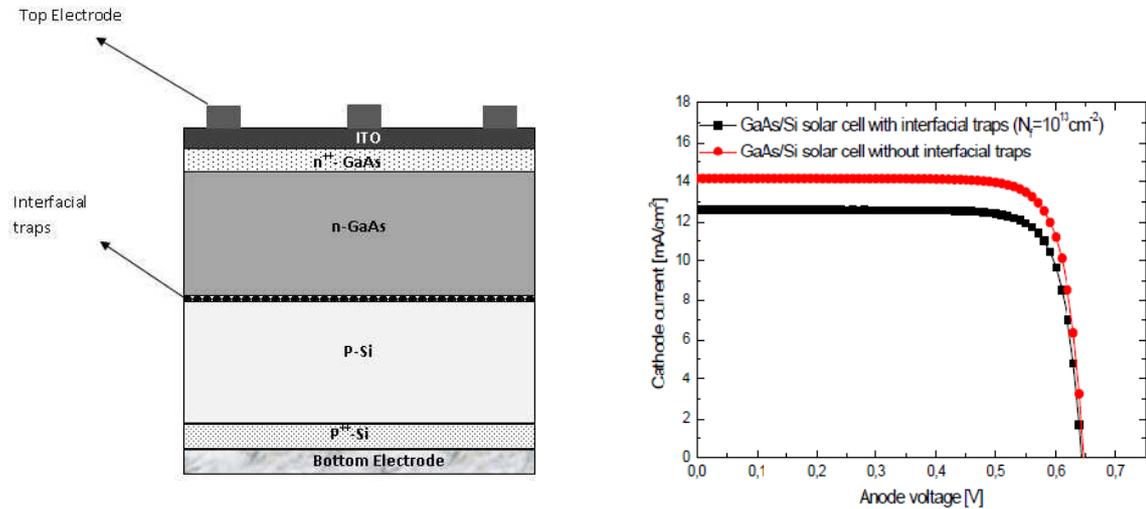


Figure I- 21. Structure étudiée par Kacha et all et Effet de la densité de défaut [28]

La figure ci-dessous illustre l'approche de Liu et al [29] pour la réalisation d'une cellule solaire tandem à base du GaAs /Si, un rendement de conversion de 21.3% a été obtenu. Cette méthode présente des pertes dues à la réflexion par la grille (3.4 mA/cm^2), à la fenêtre optique (2.06 mA/cm^2) et à la réflexion de la couche antireflet (1.96 mA/cm^2). Des solutions ont été proposées.

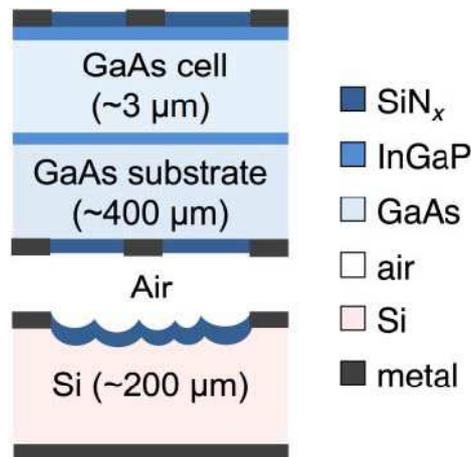


Figure I- 22. Approche de Liu et al [29]

3.6.1 Intégration du GaAs sur Si

Pour le désaccord de maille l'équipe HETERNA de l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF) de l'Université Paris-Sud a développé une stratégie innovante d'intégration de matériaux

III-V sur substrat de Si, cette méthode conduit à l'intégration parfaite de GaAs directement sur substrat de Si sans émission de défauts (figure I- 23).

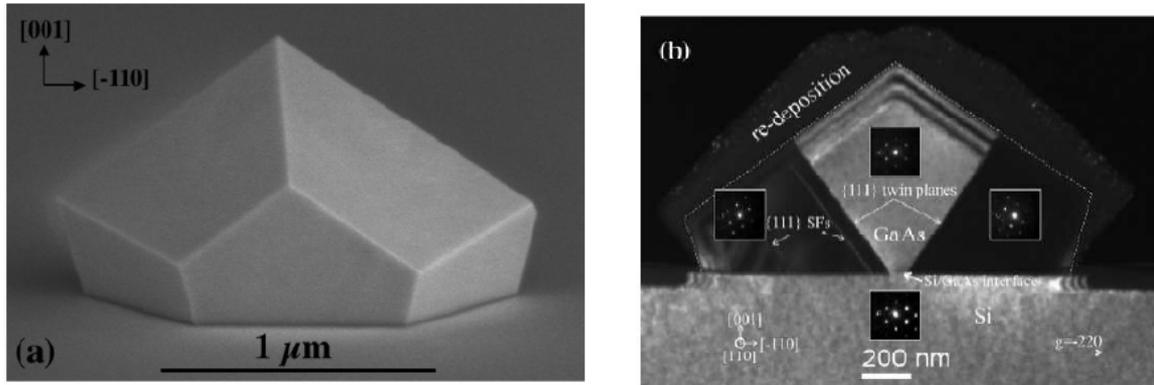


Figure I- 23. Intégration du GaAs sur Si à l'IEF Paris Sud 11

3.6.2 Utilisation de l'ITO pour la cellule à base de l'hétérojonction GaAs/Si

L'ITO (Indium Tin Oxide) est un matériau de choix puisque celui-ci présente à la fois une forte transparence et une relative bonne conductivité électrique. Toutefois, l'épaisseur de cette couche ne doit pas perturber la réflectivité du miroir supérieur, nous avons opté pour le dépôt d'une couche d'ITO de 200 nm en se reportant à littérature.

Les travaux de Jiang ont montré que l'utilisation de l'ITO sur GaAs permet de réduire la réflexion de cette couche (figure I- 24) [30].

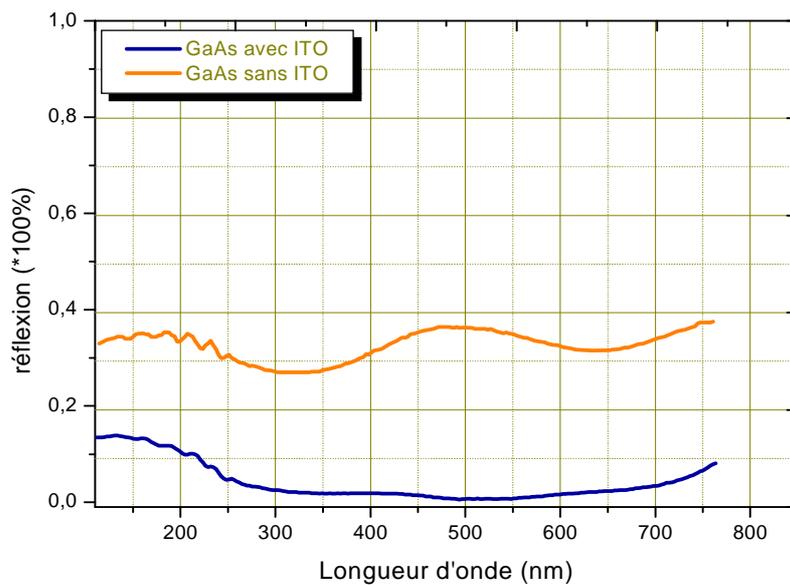


Figure I- 24. Effet de l'utilisation de la couche d'ITO sur la réflexion du GaAs [30]

3.6.3 Obtention de contact Ohmique ITO/GaAs

Le contact Schottky de l'oxyde d'indium dopé étain avec le GaAs a été largement utilisé comme électrode transparente [31] pour divers composants optoélectroniques. Le manque de compréhension des propriétés du contact ITO/GaAs limite son utilisation dans les cellules solaires à base des III-V. Pour les composants optoélectroniques, une résistivité de contact de 10^{-6} ohm.cm² est requise afin de fonctionner correctement [32]. En effet divers études ont démontrés, qu'il difficile d'obtenir un contact ohmique entre ces deux matériaux et quand c'est possible c'est à des températures de recuit relativement élevées ce qui peut causer des dommages et des modifications dans la structure des composants.

La difficulté réside dans le fait de l'interdiffusion des éléments In, Sn et principalement l'oxygène qui induit à la formation d'oxyde de Galium et de l'oxyde d'Arséniure à l'interface ITO /GaAs.

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés de contact ITO /GaAs tel que :

a. Dopage des zones de contact

Pour obtenir une faible résistivité de contact, il est primordial de maximiser le nombre de porteurs de charge afin de favoriser un passage par effet tunnel.

b. Préparation de surface

Lors de la réalisation d'un composant, différentes étapes technologiques sont réalisées dans des environnements différents. L'enchaînement de ces étapes entraîne la présence de contaminants et d'un oxyde à la surface du matériau. Ces éléments favorisent les états d'interface et la variation de la résistivité de contacts. Ils doivent être évités car ils dégradent la résistivité des contacts et entravent la reproductibilité.

c. Stabilité thermique du contact

Durant le fonctionnement ou la fabrication d'un composant, l'interface ITO/GaAs est amenée à subir de fortes variations en température. Ces montées en température peuvent induire une diffusion de l'Indium, de l'Etain et de l'Oxygène (figure I-25) [33] au sein du GaAs. Ceci peut engendrer soit une amélioration, soit une dégradation la résistivité des contacts. Par conséquent il est nécessaire de bien choisir le contact métallique pour éviter toute dégradation des propriétés des contacts.

Les travaux de E. Havard [33] ont montré que pour le contact ITO/p-GaAs (dopé Be) :

- l'Indium quand il diffuse dans le GaAs , il peut former une couche graduelle de InGaAs qui peut améliorer le contact entre l'ITO et le GaAs [34].
- L'Etain étant un dopant de type N pour le GaAs, il diffuse sur dizaines de nanomètres, susceptible de créer une jonction s'il venait à s'élever à un niveau supérieur à celui de la couche de contact ($4 \times 10^{19} \text{at/cm}^3$) dans le cas du GaAs dopé p. Sa diffusion sera favorable pour le cas du GaAs type N, car elle va produire un surdopage à l'interface ITO/n-GaAs.
- une très forte diffusion de l'oxygène qui s'accroît avec la température, conduit à la formation des oxydes de As_2O_3 et Ga_2O_3 , dont l'épaisseur augmente avec la température.

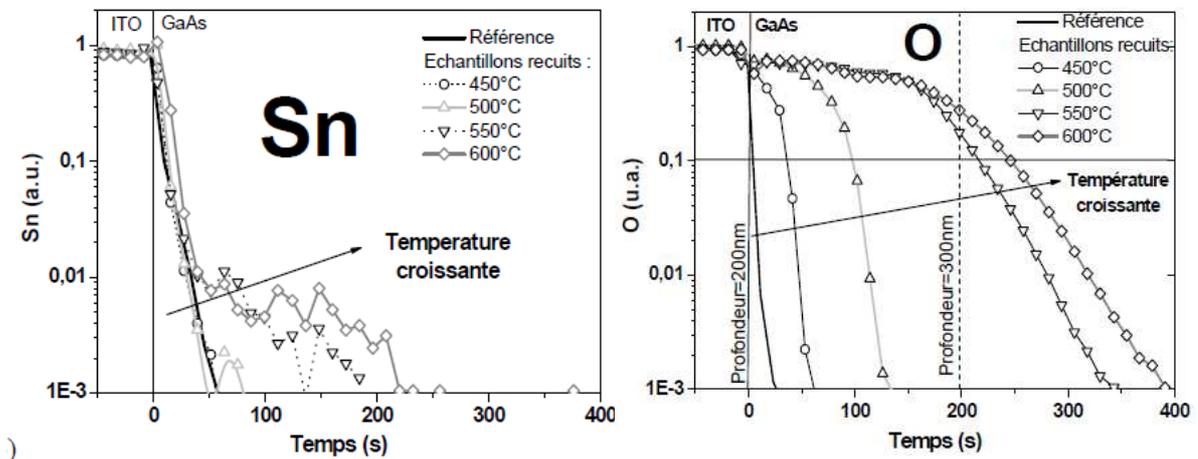


Figure I- 25 . Profils SIMS normalisés : Etain (a) et Oxygène (b) mesuré à l'interface ITO/GaAs en fonction de la température de recuit [33]

Conclusion

Cet état de l'art nous a permis de présenter les bases du fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium cristallin. Les notions d'absorption du rayonnement et de recombinaisons de porteurs, nécessaires à la compréhension de ces dispositifs ont été détaillées.

Chapitre II
Méthodes d'élaboration et de
caractérisation des couches minces
d'ITO

1 Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1907 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [35]. Cependant, les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs ont seulement émergé dans les années 40. En 1956, Thelen *et al.* [36] démontrent cette bivalence de l'oxyde d'indium. Après des années de recherche, le dopage à l'étain de cet oxyde a permis l'obtention des propriétés connues de l'ITO d'aujourd'hui.

1.1 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 la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide, leur gap est supérieur à 4 eV.

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*, *i.e.* 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 [36]) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, avec un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal ».

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène.

1.2 Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCOs. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Le spectre d'absorption se déduit des spectres de transmission et de réflexion.

1.3 Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_V en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule II.1). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$ [36] [37].

$$\sigma = qn_V\mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq.II. 1}$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCOs est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (II.2) [36]:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad \text{Eq.II. 2}$$

1.4 Propriétés générales : figure de mérite

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. Gordon a étudié les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [38].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée.

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 » donné par la relation suivante[39]:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} = \left(\frac{t}{\rho}\right) e^{-10\alpha t} \quad \text{Eq.II. 3}$$

ρ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] : résistivité
 α [cm^{-1}] : coefficient d'absorption.
 R_s [Ω_{sq}] : résistance carrée.
 T [%] : transmission totale.
 t : épaisseur des couches minces d'ITO

Ainsi, si l'absorption (α) du TCO est élevée, ou si sa résistivité (ρ) est élevée alors cette figure de mérite va avoir une valeur faible. Cela permet alors de comparer plusieurs TCOs. Les principaux TCOs utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO_2 et l'ITO, le ZnO et le TiO_2 sont à l'actualité de la recherche.

1.5 Définition et caractéristiques générales de l'ITO

L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche anti-reflet. En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques.

1.5.1 Propriétés électriques

L'Oxyde d'Indium d'Etain est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au dessus de la bande de conduction[40]. La dégénérescence est causée par à la fois les *lacunes d'oxygène* et par le *dopage en étain* [41]. La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène [42] [43] [44]. La résistivité des couches d'ITO peut descendre jusqu'à 10^{-4} Ohm.cm selon le mode de déposition et des traitements thermiques.

a. *Lacunes*

Que ce soit par la technique de dépôt ou par un traitement (de recuit) *ex situ*, les couches d'oxyde d'indium ou d'ITO peuvent perdre une partie de leur oxygène, et devenir sous-

stœchiométriques. Les lacunes d'oxygène créées sont entourées par les orbitales In : 5s des cations In⁺³[45].

A l'état atomique, l'oxygène perdu n'est entouré que de 6 électrons périphériques, les deux électrons "en excès" de l'ion O⁻ restent donc dans la couche. Mais le départ d'un atome du cristal a diminué le nombre d'états quantiques disponibles dans la BV de deux unités. Ces deux électrons vont donc se placer dans les orbitales atomiques In : 5s (localisées) qui forment ainsi des états donneurs peu profonds, situés juste en-dessous de la BC [46]. La réaction peut s'écrire [47]:



où : O_o représente un atome d'oxygène situé dans un site "oxygène" du cristal,

V^{••} une lacune dans un site "oxygène" du cristal.

Ce mécanisme de création de lacunes ne crée aucun "trou" dans la BV et l'oxygène s'évapore.

b. Substitution de l'indium par l'étain

Comme dans le cas bien connu du silicium, In₂O₃ peut être dopé par l'introduction d'atomes donneurs. L'ajout de SnO₂ fournit un ion Sn⁺⁴ qui peut entrer en substitution de In⁺³ et un électron excédentaire qui se place sur un niveau (localisé) Sn : 5s, situé de nouveau juste en dessous de E_c [48].

c. Le travail de sortie de l'ITO

varie généralement entre 4.7 et 5.2 eV [49] selon le mode de dépôt mais également selon le traitement de surface et Lee et al ont rapporté un travail de sortie de l'ITO de 3.93 eV [50].

La concentration de porteurs oscille, en général, entre 10¹⁹ et 10²¹ cm⁻³ et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et 50 cm²V⁻¹s⁻¹ [36].

1.5.2 Propriétés optiques

L'ITO est un semi-conducteur à large gap (3.33 [51]- 4.57 eV [52]) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. En fait la transmission est importante dans la gamme 200 nm < λ < 800 nm. La forte décroissance pour λ < 400 nm est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur.

1.5.3 Caractéristiques structurales

La figure ci-dessous représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium.

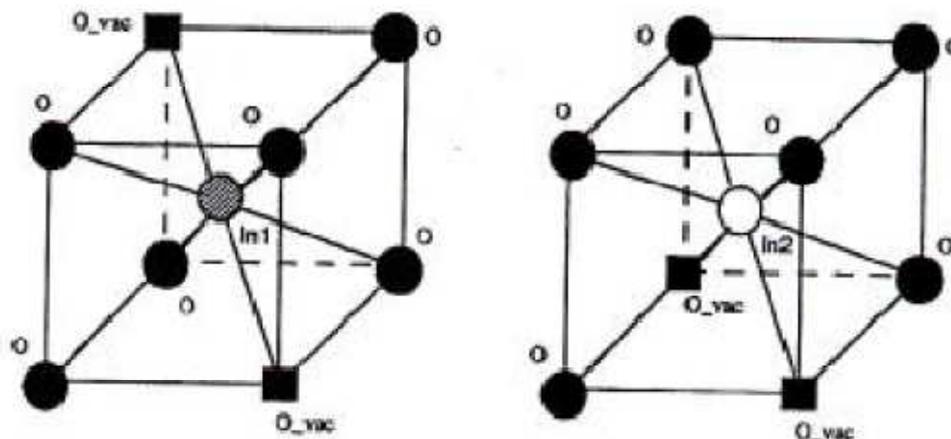


Figure II- 1. Représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium. Les carrés noirs représentant les lacunes d'oxygène, les dopants étain pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel [53].

L'ITO est un oxyde d'indium non stœchiométrique dopé par de l'oxyde d'étain. La structure de l'ITO est donc très proche de la structure de l'oxyde d'indium. Ce dernier cristallise dans une structure bixbyite avec des lacunes oxygènes [42] (l'oxygène se positionne aux coins du cube tandis que le métal est situé au centre).

1.5.4 Caractéristiques en fonction de l'épaisseur

Certains auteurs indiquent une modification des caractéristiques de l'ITO en fonction de l'épaisseur déposée [54]. Par exemple la résistivité et la transmission diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Par contre le comportement est inversé pour la mobilité et la concentration de porteur.

1.5.5 Recuit de l'ITO

La morphologie des couches déposées est directement liée à la température de dépôt. Une loi d'échelle concernant tous les matériaux fait intervenir le rapport T_d / T_m où T_d est la température de dépôt et T_m la température de fusion. Si ce rapport est trop faible la couche déposée sera totalement amorphe. En augmentant ce rapport, la couche deviendra cristalline et parallèlement la taille des grains augmentera. Une autre méthode pour cristalliser les couches est de recuire après déposition [55].

D'après la référence [56], l'ITO amorphe cristallise rapidement dès que la température de recuit excède 150°C ($T/T_m > 0.19$), cette température serait liée au point de fusion de l'indium (157°C).

2 Elaboration des couches minces d'ITO

Plusieurs techniques permettent d'obtenir des couches minces d'ITO

- Evaporation
- Spray pyrolyse
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- Sol Gel
- Ablation laser
- Pulvérisation cathodique

Nous présentant brièvement les principes des différentes techniques d'élaboration des couches minces d'ITO en fonction des techniques de dépôt.

2.1 Evaporation au canon à électrons

Le dépôt par canon à électron est une évaporation, où la source est un faisceau d'électrons, généré par un filament de tungstène, défléchi par un électroaimant vers le creuset contenant le matériau. Généralement ces canons sont utilisés pour évaporer des matériaux réfractaires.

Un des principaux avantages du canon à électrons est l'obtention de couches propres car il ne peut y avoir de contamination du matériau évaporé par le creuset. Le faisceau d'électrons produit un échauffement local, donc une succession d'évaporations ce qui évite de détruire la stoechiométrie du matériau.

2.2 Spray pyrolyse

Une solution de deux composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les deux composées. L'expérience peut être réalisée à l'air.

2.3 Dépôt en phase vapeur (Chemical vapor deposition CVD)

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui de la spray pyrolyse. Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide. La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques

voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500°C et 2000°C.

2.4 Ablation laser (Pulse Laser Deposition PLD)

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des pulses laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant. Des particules ionisées de haute énergie cinétique ($> 1\text{eV}$) sont alors éjectées avec une distribution spatiale qui rappelle la forme d'une plume.

2.5 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est la technique la plus courante. Elle est largement utilisée dans l'industrie car elle assure une excellente reproductibilité. Nous avons choisi la pulvérisation cathodique RF pour sa souplesse d'utilisation. Nous présentons ci-dessous les conditions de dépôt de nos couches d'ITO et nous récapitulons les principaux résultats (tableau II-1).

Tous les appareils de pulvérisations reprennent le schéma de base ci-dessous. Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé. Les ions de bombardement sont créés par le gaz raréfié introduit dans la chambre de pulvérisation (en général de l'argon), sous une pression de 10^{-3} Torr à 10^{-1} Torr [46]selon les cas. Le plasma est, alors créé, par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible.

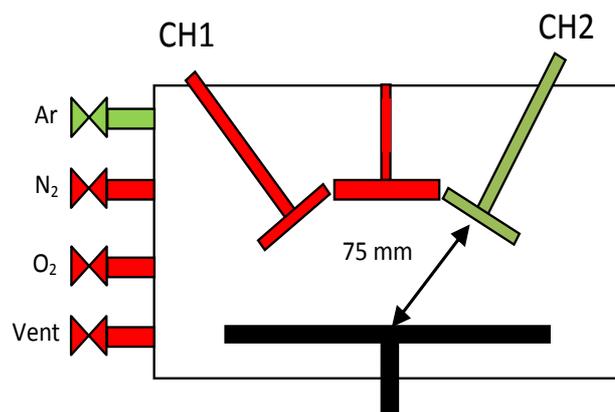


Figure II- 2 . Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Le tableau II.1, résume les caractéristiques électriques des films minces obtenues par différentes méthodes de dépôt.

Les techniques de dépôt	Mobilité μ_H [cm ² /Vs]	Concentration des porteurs [x10 ²⁰ /cm ³]	Résistivité ρ [Ω .cm]	Réf.	
Evaporation	47	7.29-13.9	1.19x 10 ⁻⁴	[57]	
	103	13.8	4.4 x 10 ⁻⁵		
	20-30	10	4.4 x 10 ⁻⁵		
Dépôt chimique en phase vapeur	43	9	1.6-1.8 x10 ⁻³	[58]	
	-----	-----	2.9x10 ⁻⁴		
Sol Gel	14	6	6-8 x10 ⁻⁴	[59]	
	19	5,6	5.8 x10 ⁻⁴	[60]	
Ablation laser	-----	-----	10 ⁻⁴	[61]	
	-----	-----	7 x10 ⁻⁵	[62]	
Pulvérisation cathodique	DC	41	9.28	1.63x10 ⁻⁴	[63]
		40	10.1	1.46x10 ⁻⁴	[64]
	-----	-----	(4.6-5)x10 ⁻⁴	[65]	
	RF	27	36	6.8 x 10 ⁻⁵	[66]
		(ITO dopé Ti) 47.03	11.48	1.2 x 10 ⁻⁴	[67]
		(In ₂ O ₃ dopé Ti) 83.3	~ 6	1.59x10 ⁻⁴	[68]
		~35	~4.3	4.26x10 ⁻⁴	[69]
		-----	-----	1.3 x10 ⁻⁴	[70]
		15.4	15.9	2.55 x10 ⁻⁴	[71]
		-----	-----	2.55 x10 ⁻⁴	[72]

Tableau II- 1. Les principales caractéristiques des couches minces d'ITO.

2.6 Elaboration des films par pulvérisation cathodique

L'étude des paramètres du dépôt par sputtering sont critiques : l'optimum correspondra à un compromis entre la transmission optique, la conductivité électrique, et l'homogénéité en matériau et épaisseur sur l'échantillon. Avant de s'intéresser au dépôt d'ITO sur GaAs, des dépôts d'ITO sur substrat de verre, de silicium peu dopé et sur du SiO₂/Si ont été réalisés pour optimiser les paramètres de pulvérisation suivants : puissance de dépôt et durée de dépôt afin déterminer les vitesses de croissances des films d'ITO.

2.6.1 Réacteur de pulvérisation utilisé

Le principe de fonctionnement de notre enceinte de pulvérisation est schématisé sur la figure II-3. Comporte trois cibles et un porte substrat. Les ions de bombardement sont créés par le gaz d'argon introduit dans la chambre de pulvérisation, sous une pression de 10⁻⁶ mbar. Le plasma est, alors créé, par l'application d'une tension électrique sur la cible. Au sein du réacteur, les cibles sont disposées sur cathodes en cuivre contenant les aimants du Magnétron.

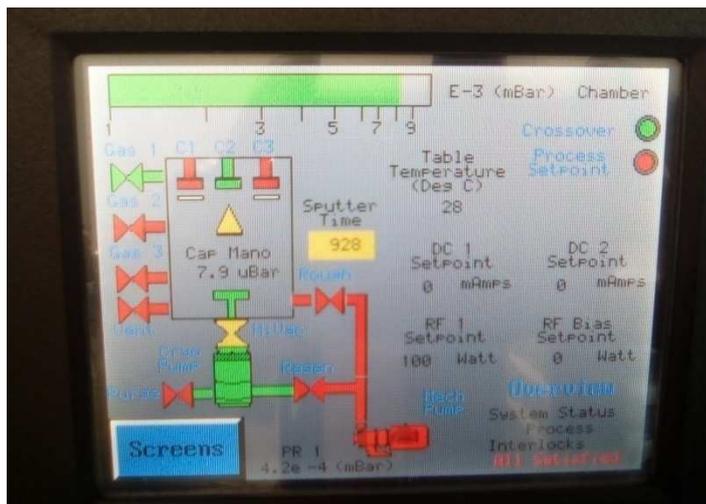


Figure II- 3. Schéma du pulvérisateur cathodique utilisé.

2.6.2 Mécanismes de dépôt par pulvérisation cathodique

a. L'amorçage d'une décharge

Le terme d'amorçage ou décharge électrique représente le processus de transformation d'un milieu isolant en milieu conducteur. Le principe de base de ce processus est le phénomène d'avalanche électronique.

La méthode la plus classique pour amorcer une décharge électrique au sein d'un gaz est représentée sur la figure II-4 [73].

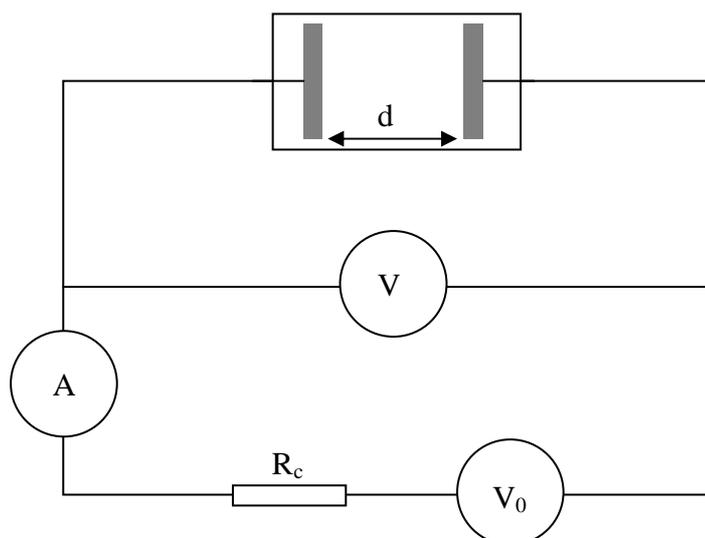


Figure II- 4 . Représentation schématique d'une décharge « diode »

V est la différence du potentiel appliqué à travers R_c par un générateur de force électromotrice V_0 . En faisant varier R_c et V_0 , le courant traversant le gaz est modifié.

Quand les conditions sont réunies (gaz, pression, polarisation), une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon. En effet les électrons sont accélérés vers l'anode par le champ électrique, et entrent en collision avec les atomes d'argon. Si leur énergie cinétique est supérieure à l'énergie d'ionisation des neutres, chacun des électrons va arracher un électron à ce dernier suivant :



Ces deux électrons sont ensuite accélérés par le champ électrique, et un processus d'avalanche se produit.

b. Décharge lumineuse

L'augmentation de la tension appliquée aux bornes de la décharge entraîne une augmentation de chute de potentiel (dans la région cathodique), mais ne modifie pas sensiblement le champ dans le plasma (zone quasi neutre) appelé colonne positive. L'augmentation de la tension va se traduire par l'accroissement de la densité électronique et du courant de décharge.

c. Pulvérisation par Plasma

Les phénomènes de pulvérisation cathodique résultent de l'interaction entre les ions issus du plasma et une surface polarisée négativement par rapport au plasma. Ils ont été observés et étudiés en premier lieu sur des systèmes diode (figure II-5). Deux électrodes sont montées en vis à vis et une tension continue est appliquée entre celles-ci ; un plasma se crée dans l'espace inter-électrodes.

Les ions positifs Ar^+ issus du plasma sont accélérés par ce champ vers la surface de la cathode (cible) via le champ électrique induisant plusieurs phénomènes (Figure II- 5) lors de leur impact avec la surface :

- 1- il y a émission d'électrons secondaires ce qui assure l'autoentretien de la décharge.
- 2- les ions du gaz incidents sont généralement neutralisés et réfléchis à la surface de la cathode.

- 3- Enfin, l'énergie déposée par les ions lors de leur impact avec la surface se transmet dans le réseau cristallin et peuvent induire la pulvérisation de la cathode après une cascade de collision dans la phase solide.

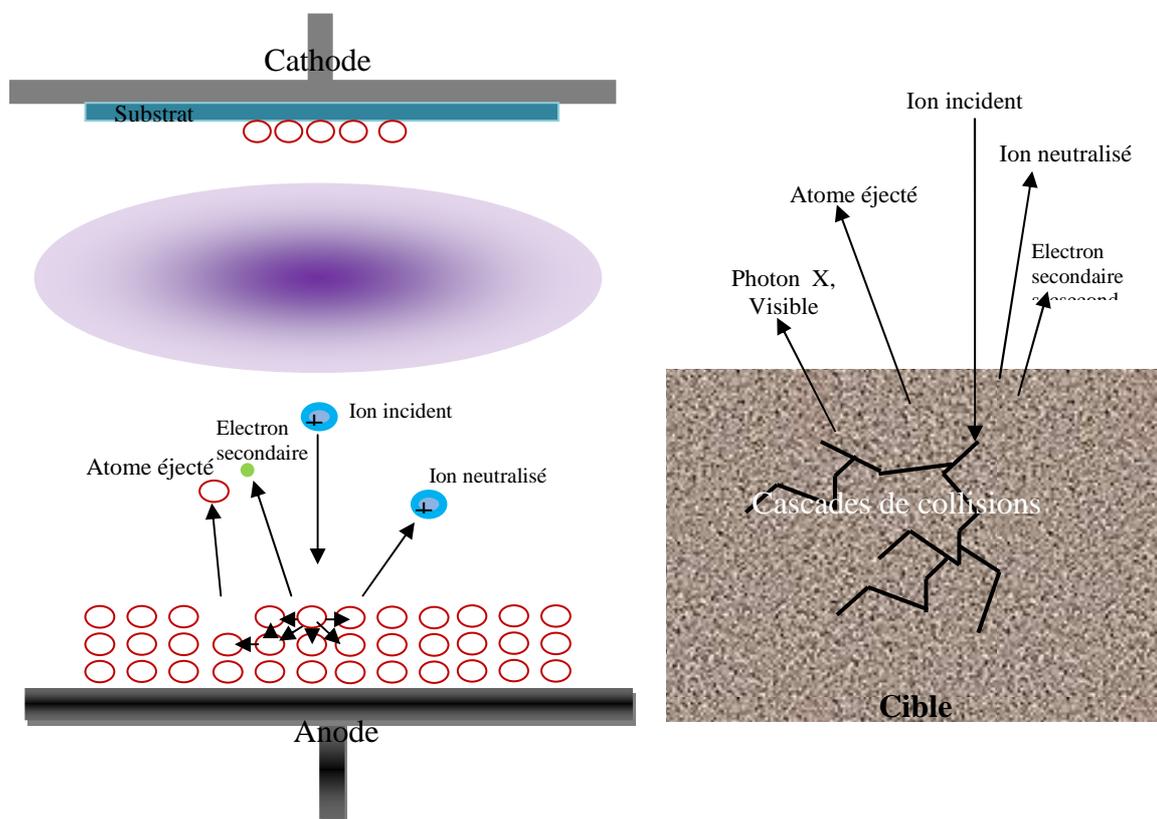


Figure II- 5 . Mécanismes de dépôt et différents phénomènes d'interaction ion-matière

Un plasma peut être généré entre deux électrodes planes par deux modes d'alimentation électrique :

d. Pulvérisation à courant continu (DC)

La cible du matériau à déposer est placée au niveau de la cathode. Par rapport à la masse, le potentiel du plasma est positif (V_p), pour repousser les électrons du plasma, et afin d'attirer les ions positifs un potentiel négatif est imposé à la cathode. Les ions sont alors accélérés vers la cathode et acquièrent une énergie nécessaire à la pulvérisation de la cible.

e. Pulvérisation radiofréquences (RF)

La décharge radiofréquence (RF), généralement excitées à 13.56 MHz, sont très utilisées dans les industries de haute technologie. Les champs électriques et/ ou électromagnétiques sont

créés par des structures d'excitation de deux plaques parallèles métalliques polarisées par une tension RF.

Dans le cas où les cibles sont isolantes (cibles céramiques), des charges positives s'accumulent en surface de la cible et repousse les ions Ar^+ ce qui provoque l'arrêt la pulvérisation. La polarisation par une source radiofréquence permet de résoudre ce problème.

En effet, dans le cas de matériaux isolants, il se forme rapidement à la surface de la cible une charge d'espace qui va arrêter le processus. On peut envisager de travailler en courant alternatif pour décharger la cathode, mais les ions restent suffisamment mobiles pour atteindre les électrodes à chaque moitié de cycle, les deux sont donc pulvérisés (substrat et cible) et le transport de matière est nul. L'augmentation de la durée de l'alternance positive du potentiel du plasma permet d'équilibrer les flux de charges.

f. Pulvérisation cathodique à magnétron

Le système diode présente toutefois plusieurs inconvénients pour des applications de dépôt. En effet, sa plage de pression de fonctionnement se situe entre 5 et 150 Pa. Or, à ces pressions, la distance parcourue par des particules sans subir de collision (libre parcours moyen) est faible (<cm)[74]. Les atomes pulvérisés subissent des collisions avec le gaz si bien qu'une partie d'entre eux sont déviés hors de la zone de dépôt. Cela constitue d'une part une perte de matière pulvérisée et engendre d'autre part une chute de la vitesse de dépôt.

Le système magnétron est apparu au cours des années 70 [16]. Des aimants sont montés à l'arrière de la cathode. Ceux-ci génèrent un champ magnétique qui piège les électrons au voisinage de cette électrode (figure II- 6). Dans le système diode, les électrons se déplacent parallèlement au champ électrique \vec{E} . L'ajout du champ magnétique \vec{B} modifie leur trajectoire, ils ont alors un mouvement en spirale correspondant à la fois à une rotation autour des lignes de champ magnétique (mouvement de Larmor) et à une vitesse de dérive parallèlement à B qui s'exprime comme suit :

$$\vec{V}_d = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2} \quad \text{Eq.II. 6}$$

Les électrons secondaires, émis par l'impact d'ions sur la cathode voient leur temps de séjour au voisinage de celle-ci augmenté. Ainsi, leur probabilité de réaliser une collision ionisante avec un atome du gaz plasmagène croît. L'effet magnétron permet ainsi une augmentation de la densité ionique autour de la cathode, et donc d'augmenter la vitesse de dépôt. Il permet également de

diminuer la pression de gaz dans l'enceinte, et de réduire la température du substrat en limitant le bombardement électronique vers l'anode.

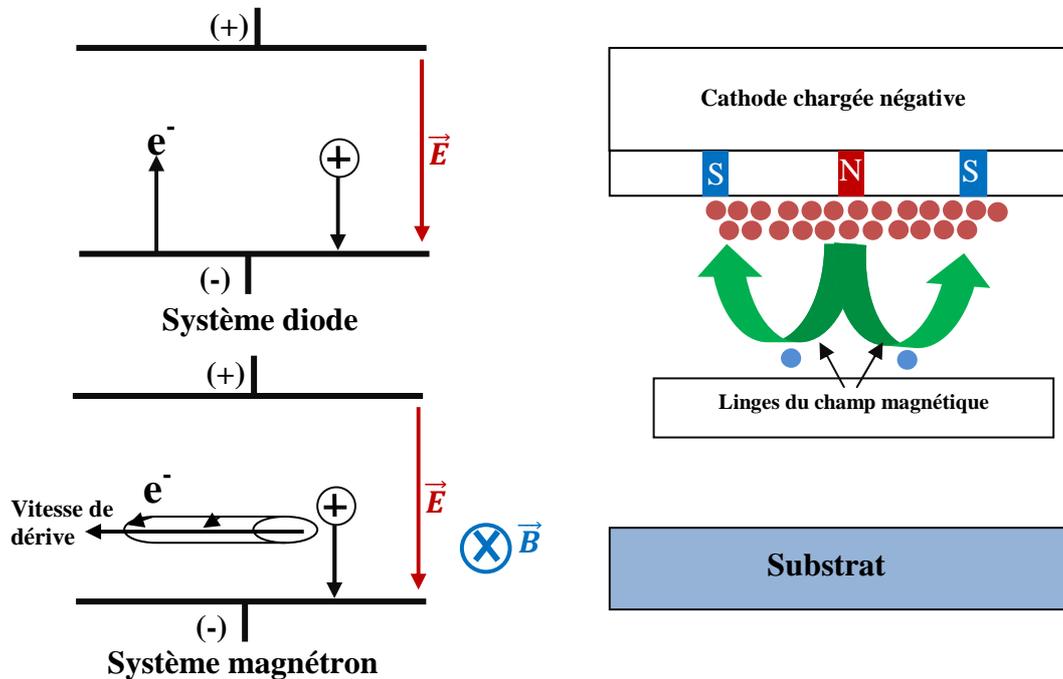


Figure II- 6. Vue schématique des systèmes diode et magnétron

2.6.3 Le réacteur de dépôt

Notre bâti de pulvérisation possède un fort aimant permanent sous la cathode (magnétron), le champ magnétique augmente la longueur de la trajectoire des électrons (force de Lorentz) et multiplie la probabilité de collision. Le plasma se trouve enrichi en ions Ar^+ , la pression minimum de travail est abaissée, le rendement de pulvérisation et la vitesse de dépôt augmentent.

2.6.4 Les paramètres modulables

a. La pression de pulvérisation

La pression dans la chambre de pulvérisation est portée 2×10^{-6} mbar avant de lancer le dépôt de l'ITO, lors de l'introduction des gaz d'argon la chambre est portée à une pression de $8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

b. Les gaz de pulvérisation

Trois gaz peuvent être introduits dans la chambre de pulvérisation, l'argon, l'azote, l'oxygène. Leurs flux sont régulés par des débitmètres ayant une précision de l'ordre de 0.5 sccm. Les dépôts ont été réalisés, avec un flux d'argon de 36.6 sccm.

c. La puissance de pulvérisation

La puissance peut être théoriquement comprise entre 0 et 1000W. Dans la pratique, il s'avère très minutieux de réaliser l'accord d'impédance pour des puissances inférieures à 40 W. De même, de part notre objectif, nous n'allons pas dépasser la puissance 150 W car on a constaté qu'à cette puissance il ya des coupures de plasma, qui, en plus d'accroître considérablement la température du substrat (peut chauffer le masque de résine et cause des contaminations), engendrent une pénétration profonde des espèces pulvérisées et, en conséquence, une importante dégradation du GaAs lors du dépôt de la couche d'ITO.

d. La température du substrat

L'enceinte de dépôt n'est pas équipée d'un chauffe substrat, les dépôts ont été réalisé à température ambiante, De plus, les expériences menées consistent à réaliser un masque micro structuré de résine de lithographie, le chauffage du substrat entrainera la dégradation de la résine et la résolution du masque suite à la pulvérisation d'ITO.

3 Traitement thermique : Four à recuit rapide (RTA : Rapid Thermal Annealing)

Le procédé de traitement thermique rapide consiste à chauffer un nombre restreint de petits échantillons (au maximum il peut contenir un wafer de silicium 3 pouces) par des lampes infrarouges. Le four RTA utilisé dans notre travail permet es d'atteindre des températures de 1200°C, et de réaliser un traitement sous O₂ , N₂ ,ArH₂ ou vide.



Figure II- 7. Four RTA Jipelec (CTU –IEF)

Le réacteur peut être maintenu à basse pression grâce à un système de pompage. Le substrat est chauffé par le rayonnement *infrarouge* émis plusieurs bancs de *lampes* placées dans le four. La température du substrat est contrôlée par l'intermédiaire d'un régulateur relié à une mesure pyrométrique.

La figure II-8 montre un exemple d'évolution typique de la température du substrat. La montée en température du substrat est de l'ordre de quelques **secondes**. Puis, le substrat est maintenu à la température du recuit pendant la durée requise. La puissance des lampes est ensuite coupée pour laisser le substrat revenir à sa température initiale.

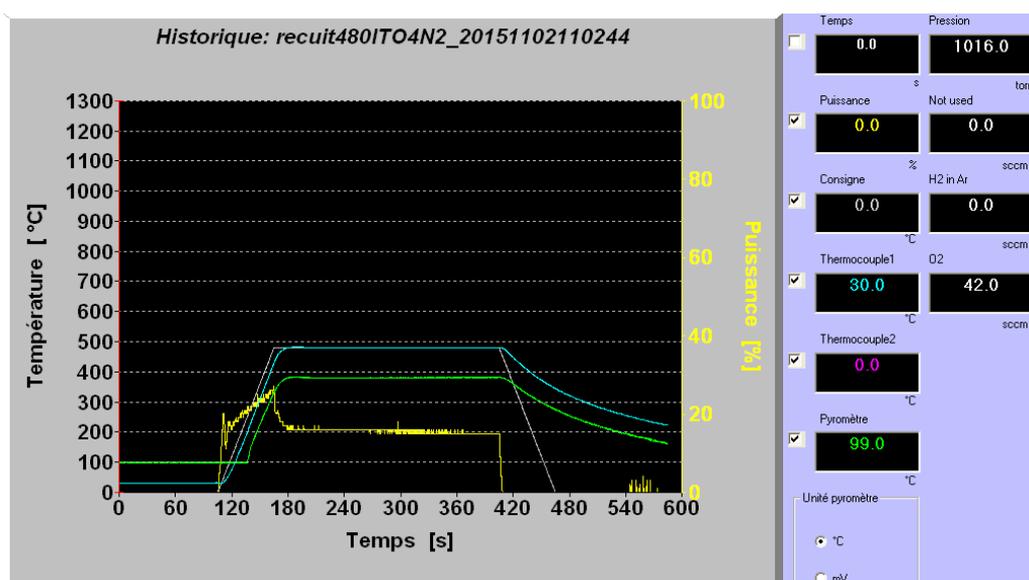


Figure II- 8. Évolution de la température du substrat dans un procédé thermique rapide.

L'intérêt de l'utilisation du procédé de recuit RTA est essentiellement le gain de temps en vue d'une production à grande échelle

Le four à recuit rapide présente de *nombreux avantages* par rapport au four conventionnel :

- Il permet de diminuer le budget thermique (température-durée) des substrats car les durées de montée et de descente pour un four résistif sont très longues. Ces dernières se comptent en heures contre quelques secondes pour le procédé thermique rapide.
- Les substrats sont traités dans de meilleures conditions de pureté car les parois du réacteur sont maintenues à basse température, environ 300 K. Les parois chaudes du tube de quartz du four conventionnel se recouvrent progressivement d'un dépôt qui finit par se détacher et polluer les substrats.
- Il présente aussi l'avantage d'avoir une flexibilité dans le traitement des substrats.
- Permet aussi de limiter les problèmes d'interface qui peuvent survenir lors du recuit d'une couche d'ITO déposée sur un autre matériau. Ces problèmes d'interface peuvent être liés soit à la diffusion des composants de la couche ITO vers la couche inférieure, soit à la dégradation de la couche sous-jacente, soit à la diffusion d'impuretés provenant de cette même couche vers la couche d'ITO.

4 Les méthodes de caractérisation des couches minces d'ITO

4.1 Caractérisation optoélectroniques

4.1.1 Caractérisation optique : 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.

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'

Principe de l'ellipsométrie

La mesure par ellipsométrie permet de caractériser des films minces de manière non destructive et sans contact. Cette technique repose sur la mesure du changement de polarisation d'un rayonnement monochromatique après réflexion sur un empilement de matériaux. Il faut noter que cette mesure nécessite une planéité parfaite du substrat et est donc impossible à réaliser sur substrats

texturés. Les échantillons sont constitués d'un substrat plan (verre Corning ou c-Si) recouverts par la ou les couches à caractériser.

La figure II-9 montre le schéma d'un ellipsomètre constitué d'une source, d'un polariseur, d'un analyseur et d'un détecteur, comme celui utilisé dans notre étude. Pour disposer de données suffisantes, la mesure doit être effectuée sur une plage assez étendue de longueurs d'ondes à un angle d'incidence donné.

Le logiciel CompleteEASE de J. A. Woollam, permet ensuite de faire correspondre les mesures expérimentales avec des modèles en ajustant les paramètres des matériaux.

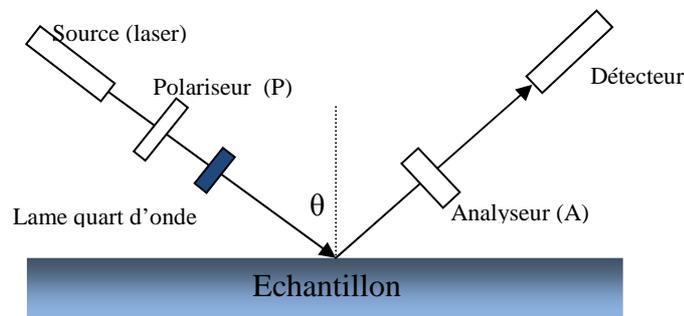


Figure II- 9 Schéma de principe d'un ellipsomètre

L'onde incidente provenant de la source est d'abord polarisée, puis réfléchié partiellement à la surface de l'échantillon. Le champ électrique des ondes incidentes et réfléchies peut être caractérisé par deux composantes suivant deux directions orthogonales, parallèle (p) et perpendiculaire (s) (indice s comme Senkrecht en allemand) 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 :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta r_s - \delta r_p)} = \tan(\Psi) e^{j\Delta} \quad \text{Eq.II. 7}$$

Concédons 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 linéairement est polarisée elliptiquement. On a :

$$r_p = \frac{E'_p}{E_p} \quad \text{Eq.II. 8}$$

$$r_s = \frac{E'_s}{E_s} \quad \text{Eq.II. 9}$$

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.

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

$$tg \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \text{Eq.II. 10}$$

(Rapport des modules des coefficients de réflexion) est liée à ce rapport.

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 :

$$\begin{cases} \tan \Psi = f(n, k, d) \\ \cos \Delta = g(n, k, d) \end{cases} \quad \text{Eq.II. 11}$$

a. *Extraction de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k)*

L'ellipsométrie spectroscopique (SE) (le Woollam UV, V-Visible, IR region) permet la détermination des propriétés optiques, plus précisément, l'indice réfractif $N = n + ik$, avec n et k les constantes optiques (n est l'indice de réfraction et k est le coefficient d'extinction) dans la gamme spectrale 250–1700 nm.

b. *Absorption optique*

A partir du coefficient d'extinction, on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau, par application de la relation [75] [76] :

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad \text{Eq.II. 12}$$

c. Gap optique

La relation entre la bande interdite optique et le coefficient d'absorption est donnée par le modèle de Tauc [77-78] :

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Eq.II. 13}$$

Où (h) est la constante de Planck, E_g le gap optique et (ν) est la fréquence du photon incident.

Le gap optique est déduit de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) en extrapolant la partie linéaire de la courbe à l'axe énergétique.

d. Transmittance

La transmittance peut être déduite du coefficient d'absorption α et est dépendante de l'épaisseur de la couche mince d'ITO, par la relation II.14 :

$$T = A \exp(-\alpha t) \quad \text{Eq.II. 14}$$

Avec α : le coefficient d'absorption

t : l'épaisseur de la couche de l'ITO

et A une constante donnée par la relation suivant [79] :

$$A = \frac{16 n_0 n_1 (n_{ITO}^2 + k'^2)}{\{(n_0 + n_{ITO})^2 + k'^2\} \{(n_1 + n_{ITO})^2 + k'^2\}} \quad \text{Eq.II. 15}$$

Avec n_0 : indice réfraction de l'air,

n_1 : indice de réfraction de substrat (Si),

n_{ITO} : indice de réfraction de l'ITO

pour $k' \ll n_{ITO}$, la transmittance est principalement dépendante du terme exponentiel et la constante A peut être approximée à 1 [79]; et la relation II.15 est simplifiée :

$$T = \exp(-\alpha t) \quad \text{Eq.II. 16}$$

4.1.2 Caractérisations électriques

a. Résistivité 4 pointes

La mesure sous pointes de la résistance par carré n'est pas destructrice (les couches d'ITO sont généralement très dures et ne sont pas endommagées). Elle ne nécessite aucune préparation,

et elle permet de caractériser les couches immédiatement dès la sortie du dépôt, ou après le traitement thermique.

Un courant I connu est imposé entre les deux pointes externes (figure II-10). Une partie de ce courant passe entre les deux pointes internes et y génère une différence de potentiel U qui est lue sur un voltmètre à haute impédance. Les résistances des fils, du circuit interne et des contacts sont négligeables devant l'impédance du voltmètre et n'affectent pas la mesure.

La relation suivante nous permet de déterminer la résistivité des couches minces et cela dans le cas où l'épaisseur de la couche mince (t) est très inférieure à la distance entre les pointes ($t \ll s$) :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} = 4,53 \cdot \frac{V}{I} \quad \text{Eq.II. 17}$$

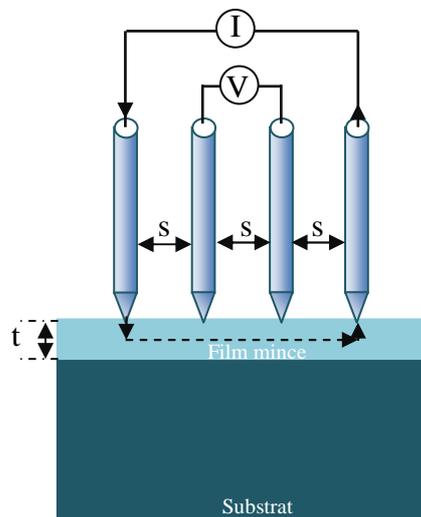


Figure II- 10. *Mesure à 4 pointes*

b. Effet Hall

Les mesures d'effet Hall constituent une technique de caractérisation électrique permettant de mesurer la résistivité, la constante de Hall (dont le signe dépend du type de porteur, ainsi une constante de Hall négative signifie que nous sommes bien en présence d'une conduction de type n), la densité de porteurs de charges et leur mobilité.

Comme son nom l'indique, cette technique se base sur l'effet Hall découvert par le physicien Edwin Herbert Hall en 1879 [80]. Cet effet s'observe pour un barreau semi-conducteur traversé par un courant électrique I , tout en étant soumis à un champ magnétique \vec{B} . Le principe est présenté figure II-11.

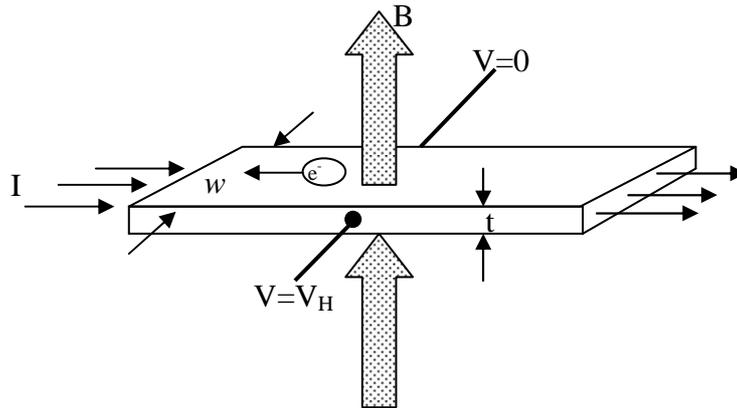


Figure II- 11 . Schéma illustrant l'effet Hall.

Quand on applique un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire au courant I qui traverse un échantillon semiconducteur d'une épaisseur t et de largeur L. Les particules chargées sont alors soumises à une force de Lorentz (\vec{F}) qui les dévie selon la relation :

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{Eq.II. 18}$$

Avec q : la charge d'un électron en Coulomb
 v : la vitesse d'un porteur de charge
 \vec{B} : le champ magnétique appliqué

La distribution des charges sur les faces avant et arrière de l'échantillon forme une différence de potentiel appelée tension de Hall (V_H). Cette tension compense la force due au champ magnétique et est définie par la relation suivante :

$$V_H = \frac{IB}{qnt\rho} \quad \text{Eq.II. 19}$$

Avec I : L'intensité du courant appliqué
 n : la densité de porteurs de charge
 t : l'épaisseur de la couche
 ρ : la résistivité de la couche du semiconducteur

Connaissant la résistivité du matériau on peut remonter à la densité de porteurs de charge (n) et à la mobilité (μ) voir relation II.18 :

$$\rho = \frac{1}{qn\mu}$$

Eq.II. 20

En utilisant la méthode Van der Pauw, on peut ainsi remonter à la résistivité du matériau. La géométrie utilisée pour nos échantillons est présentée figure II- 12 avec des contacts réalisés sur l'ITO.

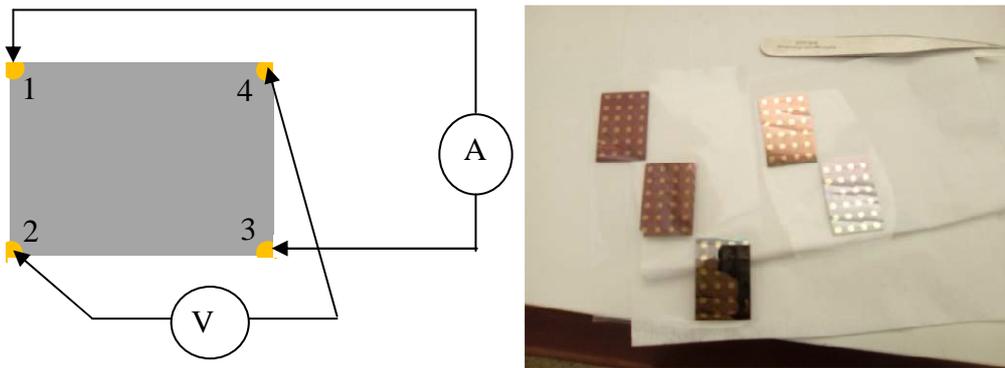


Figure II- 12. Géométrie des échantillons utilisés pour la caractérisation par Effet Hall

Les mesures d'Effet Hall ont été effectuées à température ambiante, l'appareil utilisé est un système HMS 3000 d'ECOPIA (figure II-13). Cet appareil se trouve à la Centrale Technologique Universitaire (CTU-IEF Paris Sud 11). Il fonctionne en géométrie Van der Pauw. Les contacts se font par pression sur la surface. Il permet d'obtenir des basses températures grâce à l'azote liquide. L'équipement dispose de 4 pointes, devant être placées sur l'échantillon de forme carrée, idéalement d'une taille d'au moins 5x5 mm et dispose également d'une bobine configurée pour générer un champ magnétique de 0.55 Tesla, dont on a fait varier le sens en la déplaçant.

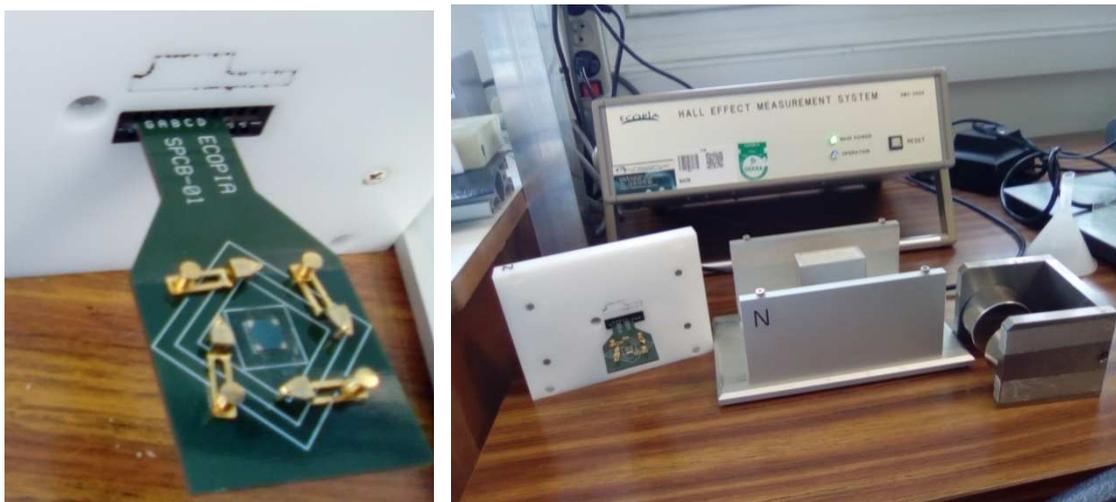


Figure II- 13. *Système de mesure à effet Hall (CTU-IEF)*

Préparation des échantillons ITO/SiO₂/ Si:

1. *Nettoyage du Silicium peu dopé* par Nettoyage pendant 5 min dans l'acétone pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat suivi d'un nettoyage pendant 5 min dans le méthanol et puis rincé à l'eau dionisée et enfin séché sous un flux d'azote .
2. *Dépôt d'une couche isolante (SiO₂) sur le silicium d'environ 1µm pour éviter d'influencer les résultats.*
3. *Réalisation des contacts (Au (140 nm)/Ti (40 nm) et suivis le la découpe figure II-11.*

4.2 Caractérisation structurelles

Les propriétés structurelles englobent la structure cristallographique des couches minces d'ITO, la morphologie de surface de ces couches, la topologie de surface ainsi que la nature et de la composition chimique des surfaces.

4.2.1 Mesure des épaisseurs de couches profilomètre mécanique

Les épaisseurs des couches d'ITO ont été caractérisées en partie grâce au profilomètre mécanique "Dektak 32 " de l'IEF.

Pour déterminer l'épaisseur d'une couche, avec le profilomètre, il est nécessaire de disposer d'une marche dont la hauteur sera mesurée par l'appareil.

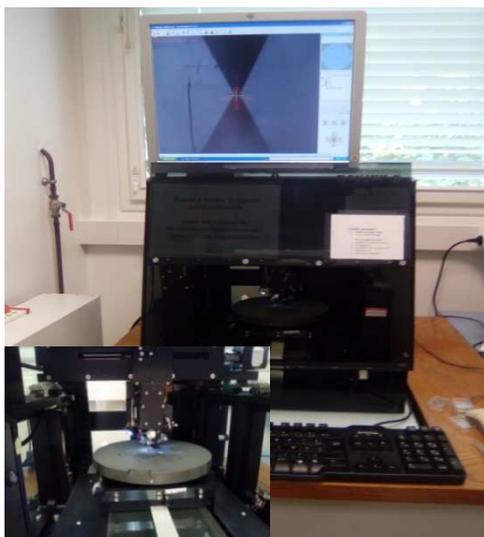


Figure II- 14. *Profilomètre mécanique CTU-IEF*

4.2.2 Un microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir des images d'une surface d'un échantillon. La technique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons qui va balayer la surface de l'échantillon et interagir avec celle-ci. Le produit de cette réaction (électrons, photons) est mesuré par des capteurs, ce qui permet de reconstituer l'image correspondante point par point.

La figure II- 15 montre les différents types de produits résultants de l'interaction électron matière dans le cas d'une observation par MEB. Etant donné la variété de ces produits (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayonnement X, etc), l'imagerie MEB permet d'obtenir plusieurs types d'images, chacune correspondant à un type de particule et un capteur différent. Les renseignements donnés par les images MEB dépendent ainsi de la nature de la technique d'acquisition utilisée.

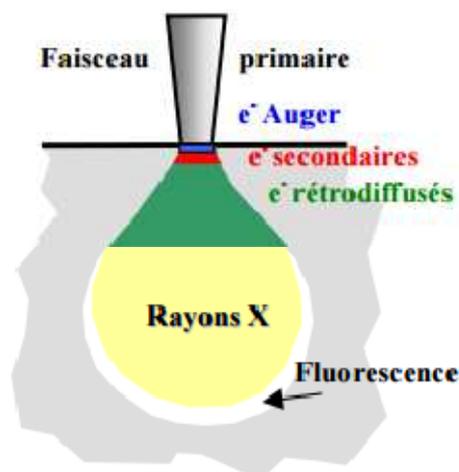


Figure II- 15. Schéma illustrant l'interaction électron/matière en imagerie MEB. Les différents électrons et rayonnements produits peuvent être détectés par des capteurs de la chambre [81].

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'autre transmettent une partie de leurs énergie ce qui va donner naissance à des électrons dit secondaires et à des rayons X.

- **Les électrons secondaires** : le passage d'un électron incident près d'un atome 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. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés, ils sont utilisés pour former des images de bonne résolution qui indiquent la topologie de l'échantillon.

- **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. Les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir de zones plus profondes que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

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.

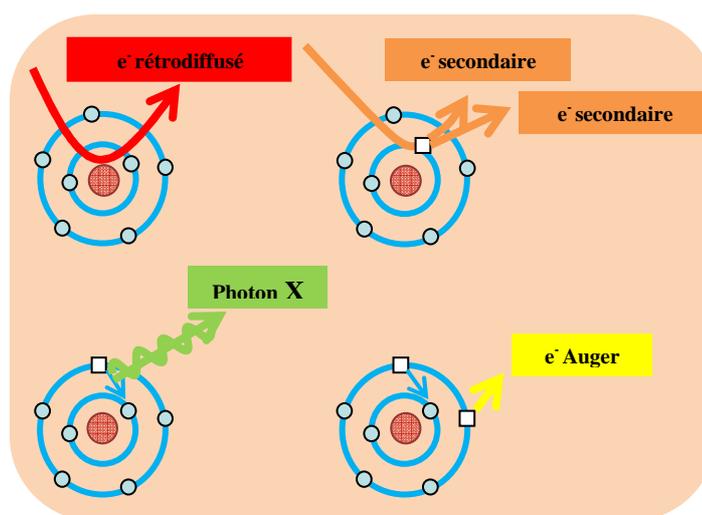


Figure II- 16. Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB

4.2.3 Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD)

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'ondes optiques la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique.

Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident.

Principe de fonctionnement

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal ; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction.

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

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \tag{Eq.II. 21}$$

où :

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

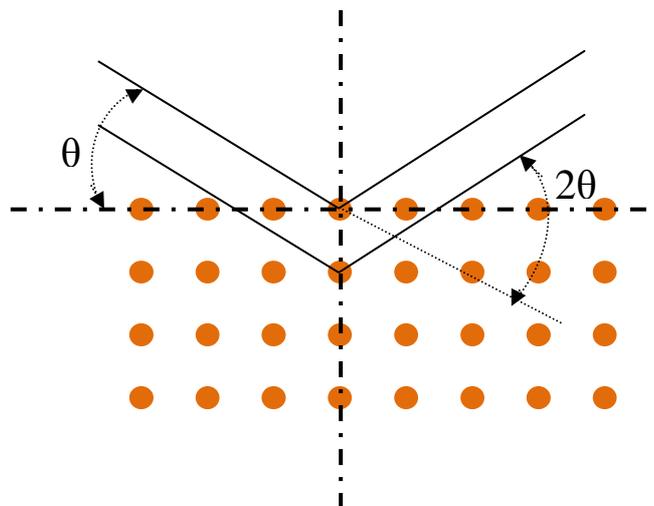


Figure II- 17. Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions.

4.2.4 Microscopie à force atomique

Les mesures AFM caractérisent la topologie de surface de matériau et renseignent en particulier sur la rugosité de surface et la taille des grains du matériau étudié.

Fonctionnement d'un AFM

Les microscopes AFM sont composés d'un micro-levier, une diode laser, un détecteur constitué de deux ou quatre photodiodes et une céramique piézoélectrique qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions. A l'extrémité du micro-levier se trouve une pointe, généralement en nitrure de silicium. L'image topographique de la surface est obtenue en enregistrant la déflexion du micro-levier en fonction de la position horizontale donnée par le système de balayage piézoélectrique. Un rayon laser est dirigé sur le dos de la pointe, où il se réfléchit, pour aller frapper le détecteur. Le rayon laser est initialement positionné au centre du photodétecteur.

Les interactions entre la pointe et l'échantillon induisent un déplacement vertical du micro-levier et en conséquence une déflexion du rayon laser. Cette déflexion génère une différence de courant dans les photodétecteurs qui pilote une boucle d'asservissement modulant la tension de balayage verticale appliquée au piézoélectrique. Le couple différence de courant et tension appliquée au piézoélectrique permet alors la réalisation d'images. Plusieurs modes d'utilisation existent :

Le mode contact : la pointe est constamment en contact avec l'échantillon. Dans ce mode, les torsions du levier induites par les frottements entre la pointe et l'échantillon permettent également une évaluation du coefficient de friction d'un matériau (et également distinguer deux matériaux en cas d'interface).

Le mode contact intermittent (Tapping) : la pointe oscille au-dessus de l'échantillon, ce qui réduit les forces de friction, donc limite la perturbation des images et les dommages sur la surface de l'échantillon.

Description de l'AFM et mode opératoire

Les mesures AFM furent réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique en mode contact avec une pointe diamanté. Les données brutes subissent un traitement tendant à aplanir la surface des échantillons et un accroissement de l'échelle verticale pour rendre discernables les détails de topologie et pouvoir comparer les images.

4.2.5 Spectroscopie des photoélectrons sous excitation X : XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par des rayons X a été conçue par K. Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1981 [82]. Elle est couramment appelée XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy), c'est une technique d'analyse chimique permettant de mesurer les énergies des liaisons présentes dans un échantillon sur une profondeur de quelques nanomètres. Pour cela, l'échantillon est bombardé par un faisceau monochromatique de rayons X d'énergie $h\nu$, ce qui provoque l'ionisation ion de ses atomes. Pour chaque électron ainsi arraché, dit photoélectron, une partie de l'énergie $h\nu$ est utilisé pour l'ioniser et correspond à l'énergie de liaison E_L que nous cherchons à mesurer, l'énergie restante étant transmise à l'électron sous forme d'énergie cinétique E_C . L'appareil détecte les photoélectrons et mesure leur énergie E_C . $h\nu$ étant connu, il est alors possible d'en déduire l'énergie de liaison E_L grâce à la formule suivante :

$$E_L = h\nu - E_C \quad \text{Eq.II. 22}$$

Avec E_L l'énergie de liaison en J, E_C l'énergie cinétique des photoélectrons en J, h la constante de Planck égale à $6,626.10^{-34}$ J.s, et ν la fréquence des photons X incidents en s^{-1} .

Cela permet d'obtenir des spectres traçant l'intensité mesurée en fonction de l'énergie de liaison E_L . La position des pics d'intensité est caractéristique des orbitales de chaque élément. De petites variations de positions de ces pics sont caractéristiques du degré d'oxydation et de l'environnement chimique de l'atome concerné. Ainsi, par comparaison avec la littérature incluant des spectres de référence, il est possible d'obtenir des informations sur la nature des liaisons présentes dans l'échantillon et le degré d'oxydation des éléments. Cette technique est donc complémentaire de diffraction des rayons X.

Analyse qualitative

- Il est possible de déterminer les constituants d'un substrat : connaissant les niveaux d'énergie caractéristiques de tous les éléments.
- Il est également possible de déterminer l'environnement chimique : en effet, l'énergie de liaison d'un électron, pour un élément donné, dépend de l'environnement chimique de cet élément. Si on considère un électron de cœur, l'énergie de cet électron est déterminée par l'interaction de Coulomb avec les autres électrons et par le potentiel attractif du noyau. Tout changement chimique de l'environnement de cet élément induira une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et la création d'un potentiel différent pour l'électron considéré. Cette redistribution affecte donc le potentiel chimique des électrons

de cœur et entraîne le changement de leur énergie de liaison. Par conséquent, la position d'un pic de photoélectrons d'un niveau donné d'un élément dépend donc directement de son état chimique. Ainsi, en se reportant à la position des pics donnés par des éléments purs, la mesure du déplacement d'un pic (appelé communément déplacement chimique) apporte des informations sur les états de liaison à la surface d'un solide, comme par exemple le degré d'oxydation.

CONCLUSION

Les différents équipements et méthodes utilisés pour la fabrication, la caractérisation des couches minces d'ITO ont été présentés. Les différents résultats obtenus vont être présentés, dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

Chapitre III

Etude et réalisation du contact

ITO /n-GaAs

1 Présentation théorique du contact semiconducteur

Le contact métal/semiconducteur est décrit par le modèle Schottky-Mott. Deux comportements différents, redresseur (aussi appelé Schottky) ou ohmique, peuvent apparaître selon le signe de la différence entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur et/ou le type de dopage du semiconducteur considéré (Tab. III-1).

Contact	Semiconducteur de type n	Semiconducteur de type P
Redresseur	$\Phi_m > \Phi_{sc}$	$\Phi_m < \Phi_{sc}$
Ohmique	$\Phi_m < \Phi_{sc}$	$\Phi_m > \Phi_{sc}$

Tableau III- 1. Contact ohmique où redresseur selon les travaux de sortie de chaque élément.

Avec Φ_m : le travail de sortie du métal.

Φ_{sc} : le travail de sortie du semiconducteur.

Dans la suite, on se placera systématiquement dans le cas d'un semiconducteur de type n. Le niveau de Fermi est alors plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence.

1.1 Effet Schottky

La figure III- 1 illustre le cas où le travail de sortie du métal Φ_m est supérieur à celui du semiconducteur de type n. La mise en contact des deux matériaux entraîne un échange de porteurs pour arriver à l'équilibre thermodynamique caractérisé par un niveau de Fermi constant dans le système. Ceci entraîne la création d'une zone de charge d'espace (notée ZCE) à l'interface entre le métal et le semiconducteur.

La densité d'état électronique étant beaucoup plus forte dans le métal que dans le semiconducteur (environ 10^{22} cm^{-3} , soit trois à quatre ordres de grandeur au dessus de celle d'un semiconducteur typique), cette zone s'étend principalement dans le semiconducteur. Le champ électrique induit par la zone de charge d'espace se traduit par une courbure des bandes de valence et de conduction et l'apparition d'une barrière de potentiel à l'interface nommée barrière Schottky et notée Φ_b . Elle représente l'énergie nécessaire à un électron pour passer du métal au semi-conducteur et dépend du travail de sortie du métal et de l'affinité électronique du semi-conducteur. Le contact redresseur bloque le passage du courant en inverse et possède une faible tension de seuil en direct comme le montre la figure III-3-a.

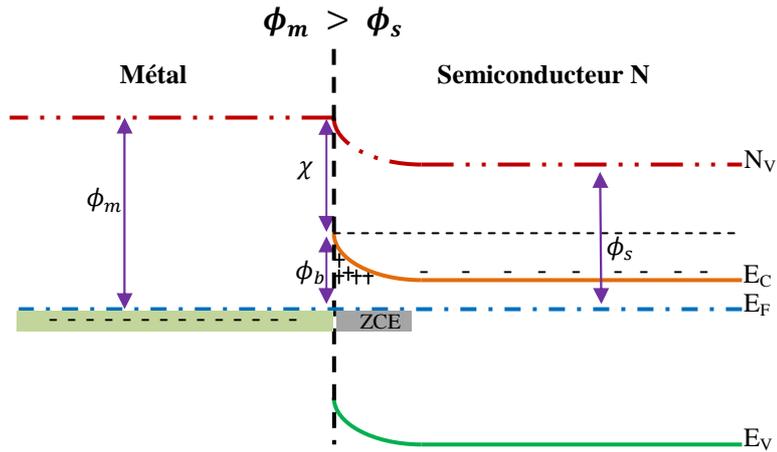


Figure III- 1. Structure de bande cas contact Schottky

1.2 Contact ohmique

La figure III-2 illustre le cas où le travail de sortie du métal Φ_m est inférieur à celui du semiconducteur de type n. Lors de la mise en contact des deux matériaux, les électrons présents dans le métal passent dans le semiconducteur pour réaliser l'équilibre thermodynamique. Une zone d'accumulation d'électrons (ZAE) se forme donc dans le semiconducteur.

Le champ électrique induit provoque la courbure des bandes vers le bas. Il n'y a donc aucune barrière de potentiel qui limite la circulation des électrons. Ceux-ci peuvent aisément passer du métal au semiconducteur, et vice-versa, sous l'effet d'une polarisation quelconque. Il en résulte un contact de type ohmique dont la caractéristique courant-tension est linéaire (Fig.III-3-b)

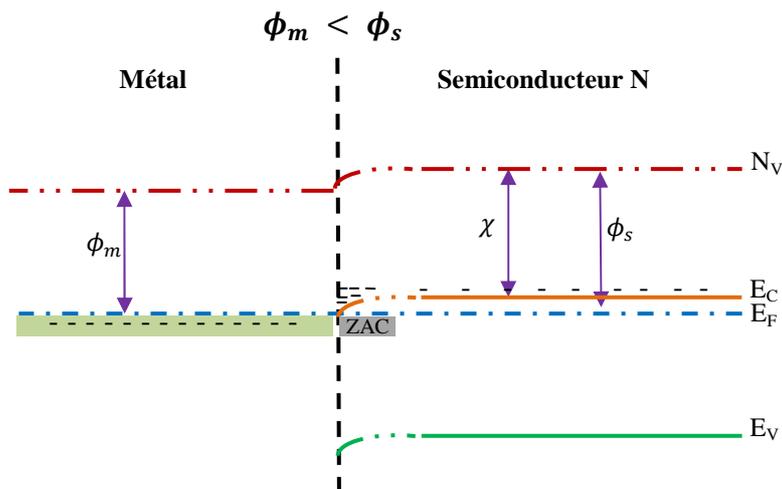


Figure III- 2. Structure de bande cas contact ohmique

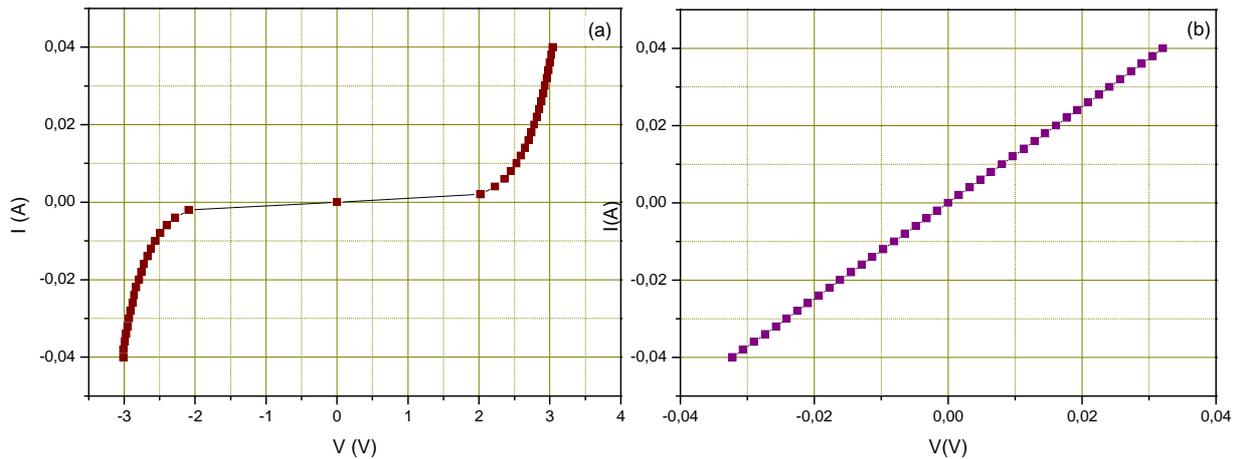


Figure III- 3. Courbe caractéristique du de courant I en fonction de la tension V
Contact Schottky, (b) Contact ohmique

1.2.1 Méthodes d'obtention de contacts ohmiques

Le modèle Schottky-Mott présente l'avantage de prédire simplement le contact métal-semiconducteur. Et il n'est pas toujours vérifié. Ainsi, la réalisation d'un contact ohmique sur GaAs par simple dépôt d'un métal de faible travail de sortie n'est pas observée.

D'autres modèles tiennent compte de ce type d'effets. Par exemple, le modèle de Bardeen prend en compte l'influence des états de surface du semiconducteur introduits notamment par les liaisons pendantes[83]. Un autre modèle, introduit par Kurtin, tient compte de l'effet résultant de la différence d'électronégativité dans le cas des semiconducteurs qui présentent des liaisons iono-covalentes [84].

a. Modification de la hauteur de barrière

L'approche la plus naturelle consisterait à réduire la hauteur de barrière grâce à un choix judicieux du métal (TCO dans notre étude qui présente le même principe). Et il est communément admis que le travail de sortie de l'ITO est fonction entre autres, du mode de dépôt. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, il ne serait que de 4,5eV contre 4,7eV pour les autres méthodes de dépôt [85].

b. Diminution de la largeur de barrière

Une autre approche, qui se révèle être la plus répandue car la plus efficace actuellement, consiste à considérer comme acquise et fixe la hauteur de barrière, et à diminuer sa largeur w . Ceci peut être effectué en créant une zone sur dopée au voisinage de l'interface en favorisant ainsi le transport des charges par effet tunnel ou par effet thermoionique (Fig.III-4)

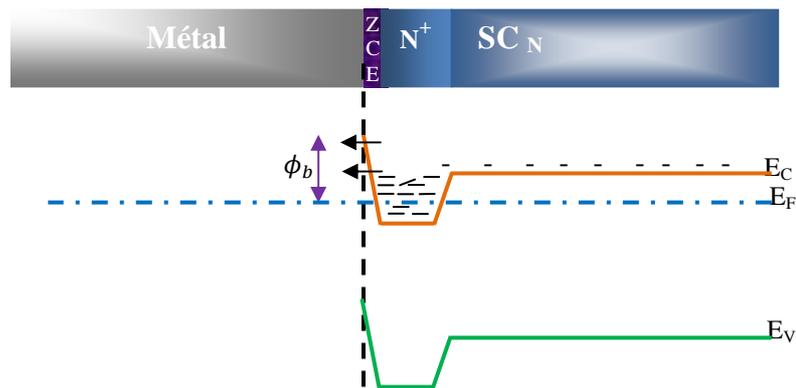


Figure III- 4. Structure de bande d'énergie cas sur-dopage à la surface du semiconducteur

Ce sur dopage est effectué par substitution d'un atome du réseau du semiconducteur par un atome de valence supérieure (sur-dopage n) ou inférieure (sur-dopage p).

Il peut être réalisé après le dépôt du contact :

- par recuit et diffusion de l'impureté dopante contenue dans le film.
- Par implantation ionique

Ces techniques présentent, néanmoins certains inconvénients spécifiques :

- températures de recuit ou de fabrication élevées incompatibles avec la technologie des composants.
- formation d'une couche résistive à l'interface (oxydes)
- création de défauts induits par le bombardement ionique, activation des impuretés implantées...

Malgré les controverses de cette approche, l'analyse des résultats expérimentaux pour les contacts alliés montre que la dépendance du aux dopants N_d sur, la résistance de contact ρ_c suit globalement une loi empirique de la forme [86] :

$$\log \rho_c \propto \frac{1}{N_d} \quad \text{Eq.III. 1}$$

1.3 Les différents mécanismes de transport du courant dans une hétérojonction (M/S)

La réalisation de contacts ohmiques est donc freinée par différents effets parasites qui limitent le modèle Schottky-Mott en maintenant une barrière de potentiel. Cela pose alors la problématique de l'obtention d'un contact de type ohmique dans ces conditions.

La réponse réside dans les différents modes de conduction à travers une barrière Schottky. La figure III- 5 représente de façon simplifiée les différents modes de conduction pour la polarisation directe. Dans nos schémas, la barrière Schottky est représentée arbitrairement de hauteur Φ_b et d'épaisseur w .

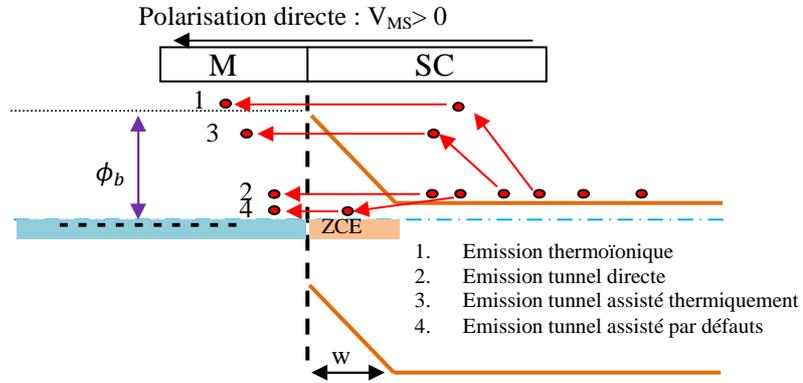


Figure III- 5 . Schéma représentant les modes de conduction à travers une barrière de potentiel polarisé en direct (semiconducteur au métal)

1.3.1 Le franchissement de la barrière par émission thermo-ionique

A une température T , l'énergie thermique permet à l'électron d'acquérir une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel Φ_b , ce qui lui permet de la franchir. La densité de courant émise J_{th-io} est donnée par la loi de Richardson [87] :

$$J_{th-io} \propto T^2 e^{\frac{-\phi}{kT}} \quad \text{Eq.III.2}$$

1.3.2 Le franchissement de la barrière par effet tunnel pur

Qui intervient dans le cas des semiconducteurs fortement dopés ($n_d > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Le semiconducteur étant très dopé, la zone déserte est plus petite (1 à 2nm) et donc la probabilité de passage par effet tunnel pur n'est plus négligeable, entraînant un mode de conduction par effet tunnel prédominant. La densité de courant tunnel J_{tunnel} décroît exponentiellement avec l'épaisseur w de la barrière.

$$J_{tunnel} \propto e^{-w} \quad \text{Eq.III. 3}$$

1.3.3 Le franchissement de la barrière par effet tunnel assisté thermiquement

Il s'agit de la combinaison des deux effets précédents. Un électron acquiert de l'énergie cinétique, insuffisante pour lui permettre de franchir la barrière, mais suffisante pour atteindre

une zone où la barrière est assez fine pour être franchie par effet tunnel. La densité de courant correspondante dépend donc de la température, de la hauteur de la barrière et de son épaisseur.

1.3.4 Emission tunnel assistée par les défauts ou (hopping)

Les impuretés et autres défauts du cristal (lacunes, dislocations...) présents dans la barrière offrent des niveaux ponctuels d'énergies dans la bande interdite du semi-conducteur. En sautant successivement d'un de ces états localisés à un autre, l'électron peut traverser la barrière de potentiel. La densité de courant correspondante dépend du type d'impuretés donc des niveaux d'énergie induits et de leur concentration dans le semi-conducteur.

2 Interfaces entre l'absorbeur et l'électrode

Le rôle de l'électrode transparente est de transporter le courant et de transmettre la lumière.

Le contact entre un TCO et un semiconducteur forme ce qu'on appelle une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction entre deux semiconducteurs différents, par opposition à une homojonction, réalisée à partir d'un même semiconducteur avec deux dopages différents.

Il existe une grande variété de configurations possibles selon les valeurs de gap et d'affinité électronique des deux semiconducteurs réunis dans une hétérojonction [88]. Le principe de base qui permet de comprendre qualitativement le transport au travers d'une hétérojonction est l'égalisation des niveaux de Fermi.

2.1 Travail de sortie et barrières de potentiel

Pris séparément, chacun des semiconducteurs en contact se trouve dans un équilibre électronique, avec un niveau de Fermi bien déterminé. Pour extraire du matériau un électron situé au niveau de Fermi, il faut dépenser une énergie dénommée travail de sortie et notée Φ_{Sc} . Lorsque deux matériaux de travaux de sortie différents sont mis en contact dans une hétérojonction, l'équilibre établi dans chacun des matériaux est perturbé, comme dans une jonction p-n.

Le matériau au travail de sortie le plus élevé a tendance à attirer les électrons de l'autre matériau, créant une zone de charge d'espace et une migration locale des porteurs jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre électrostatique avec une courbure de bandes autour de l'interface. La courbure de bandes compense la différence initiale de travaux de sortie, de manière à équilibrer les niveaux de Fermi.

Dans le cas d'une hétérojonction TCO-SC, quatre cas de figure peuvent se produire (figure III-6), selon le type de dopage du semiconducteur et les travaux de sortie relatifs :

- Lorsque le semiconducteur est de type n (donc à faible travail de sortie, environ 4.07 eV), un TCO au travail de sortie inférieur crée une zone enrichie en électrons au voisinage de l'interface, tandis qu'un TCO au travail de sortie supérieur fait apparaître une zone désertée. On préférera donc utiliser un TCO à faible travail de sortie pour l'électrode côté n afin d'éviter de créer une barrière de potentiel ;
- Lorsque le semiconducteur est de type p (donc à fort travail de sortie), un TCO au travail de sortie inférieur fait apparaître une zone désertée, tandis qu'un TCO au travail de sortie supérieur crée une zone enrichie en trous près de l'électrode. On préférera donc, au contraire, un TCO à fort travail de sortie.

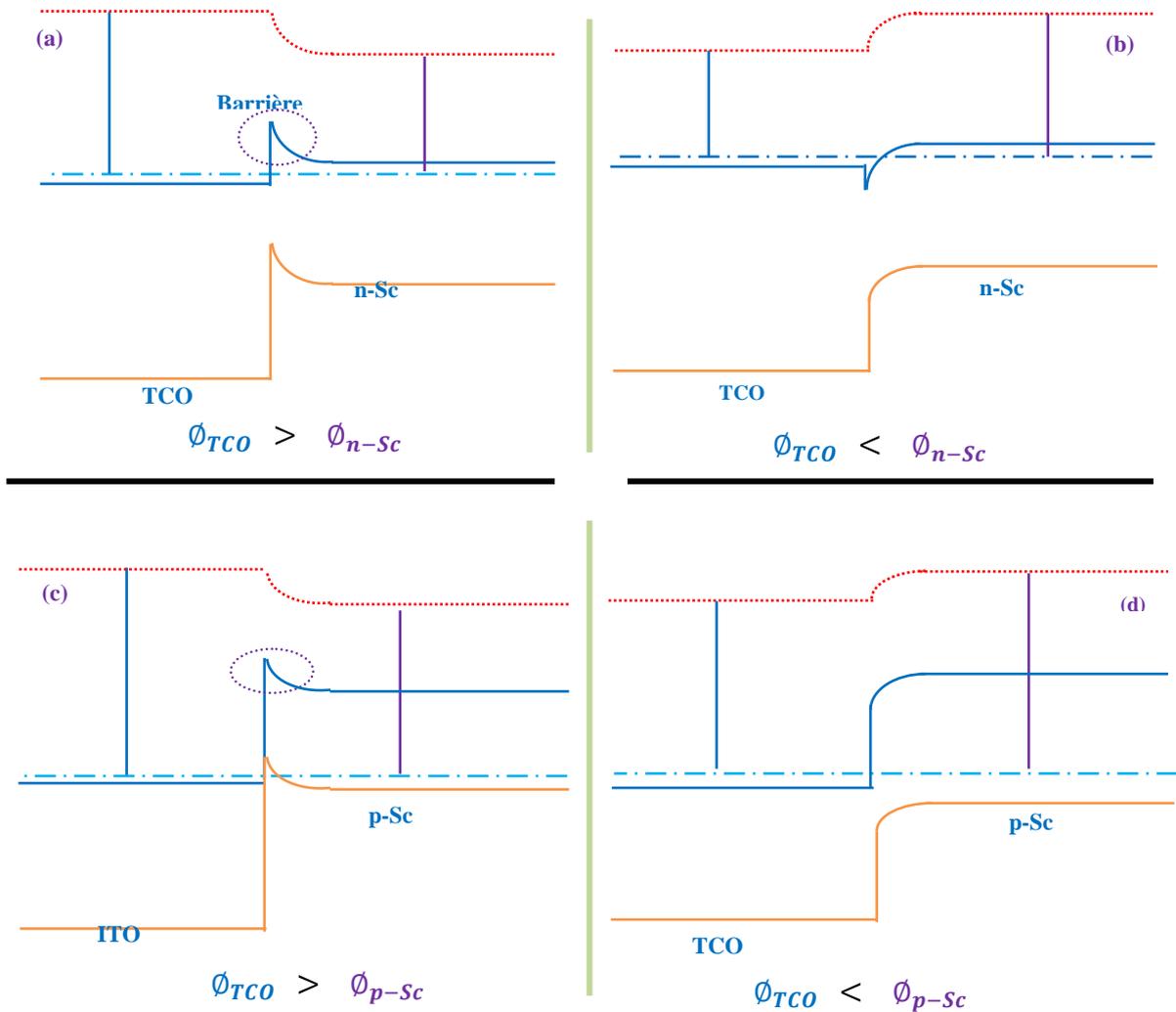


Figure III- 6. Diagramme de bandes au contact TCO–semiconducteur dans les quatre configurations possibles

3 Etat de l'art du contact ohmique ITO /GaAs

3.1 Contact ohmique sur GaAs

La formation de contacts ohmiques avec les semiconducteurs III-V et en particulier le GaAs est plus difficile qu'avec le silicium ou le germanium en raison de la réactivité de leurs constituants et de leur interdiffusion. Le Schottky-Mott ne tiens pas compte de ce type d'interface et la répartition de la charge électronique sur les surfaces des solides est influencée par la qualité de l'état de surface et d'autres propriétés de la surface.

Lorsqu'un métal et un semi-conducteur entrent en contact, la répartition de la charge des surfaces en contact change d'une manière inconnue. Ainsi, la réalisation d'un contact ohmique sur GaAs par simple dépôt d'un métal de faible travail de sortie n'est pas observée. Pour la plupart des métaux conventionnels, les expériences mettent en évidence des contacts de type Schottky. Les métaux généralement utilisés [89] pour la réalisation de contact ohmique sur GaAs sont composés d'empilement de plusieurs matériaux AuGe, PdGe, PdSi, Ti/Pt/Au, NiGeAu, NiGeNiAu.

La théorie simple présentée ci-dessus ne peut pas expliquer ni prévoir les hauteurs de barrière à de telles interfaces, car elle suppose que les affinités électroniques et les travaux de sortie restent inchangées lorsqu'un contact est établi (ce qui n'est pas le cas [90]).

3.1.1 Les approches d'obtention de contact ohmique sur le GaAs

1. Utilisation des métaux de la colonne IB (Au, Ag, Cu), ces métaux diffusent de manière interstitielle dans le cristal, ils présentent des limites de solubilité élevé dans le GaAs ($> 4,132 \text{ at/cm}^3$ pour l'Au).
2. La deuxième approche : est l'utilisation du Pt, Pb, Ni, ils diffusent également de manière importante dans le GaAs, leur interaction avec le GaAs se traduit par la formation des composés Pd₂Ga, PdAs, NiAs.
3. L'utilisation d'une interface avec les métaux réfractaire (Ti, W, Mo), ces métaux sont relativement inertes [91] et spatialement forment une interface très abrupte. Pour cette raison ils sont fréquemment utilisés comme barrière de diffusion pour bloquer toute réaction métallurgique indésirable.
 - Dans les travaux Zhou et al [92] : l'insertion d'une couche de Titane dans le contact Au/Pt/Ti/n-GaN a permis de réduire considérablement la résistance spécifique de contact.

- Kowalczyk et al [93] ont montré que l'utilisation du Titane permet de réduire l'oxyde d'Arséniure (As_2O_3) et l'oxyde de Gallium (Ga_2O_3) suivant la réaction IV.1 :



Avec A : est soit le Ga ou l'As.

Le titane réagit en premier lieu avec le As_2O_3 et une fois totalement réduit, il réagit avec le Ga_2O_3 pour le réduire.

3.1.2 Contact ITO /GaAs

Le contact Schottky ITO/ GaAs a été largement utilisé dans les applications optoélectroniques [34]. Divers études de l'utilisation de l'ITO sur les III-V ont démontré qu'il très délicat d'obtenir un contact ohmique ce qui est du à l'interdiffusion des éléments In, Sn et l'oxygène.

L'arséniure de gallium a une affinité électronique $\chi_{SC} = 4.07\text{eV}$ à 300K et le travail de sortie de l'ITO est entre 4.3 et 5.2 eV [95], il est supérieur à celui du GaAs, lors de la mise en contact, on observe une courbure des bandes d'énergie vers le haut, mais la hauteur de barrière résultante est faible. On se retrouve alors à la limite de deux modes de conduction précédemment décrits (tunnel assisté par le thermique). Il est donc nécessaire d'avoir du GaAs de type n fortement dopé (autour de $1 \times 10^{18} \text{at.cm}^{-3}$) si l'on veut obtenir un contact ohmique de bonne qualité.

4 Technique de caractérisation électrique des contacts ohmiques : mesure de la résistance spécifique de contact TLM (Transfert Length Method)

Le contact ohmique est caractérisé par sa résistance spécifique de contact qui s'exprime en Ohm multiplié par la surface en centimètre carré. La méthode TLM (*Tranfert Length Method*) est une méthode de caractérisation des résistances spécifiques de contact métal/semi-conducteur proposée par W. Shockley en 1964 [96]. La méthode l-TLM (linear Tranfert lenght Methode) est la plus utilisé pour déterminer cette résistance spécifique de contact [96]. Elle consiste à réaliser des plots rectangulaires à des distances variables croissantes et de mesurer la résistance entre ces plots. Une variante de cette méthode consiste à réaliser des plots circulaires c'est la méthode c-TLM (circular Transfert Lenght Methode). Nous présentons ici les motifs l-TLM et c-TLM ainsi que les modèles mathématiques qui leurs sont associés.

4.1.1 Structures TLM circulaires (c-TLM)

Une des méthodes le plus utilisée pour déterminer la résistance spécifique de contact ρ_c , fait appel aux motifs TLM circulaires (c-TLM). Elle consiste en la réalisation des plots circulaires comme le montre la figure III-7. Les contacts, entourés d'un même plan de masse (π), obligent les lignes de champs à se répartir de manière homogène.

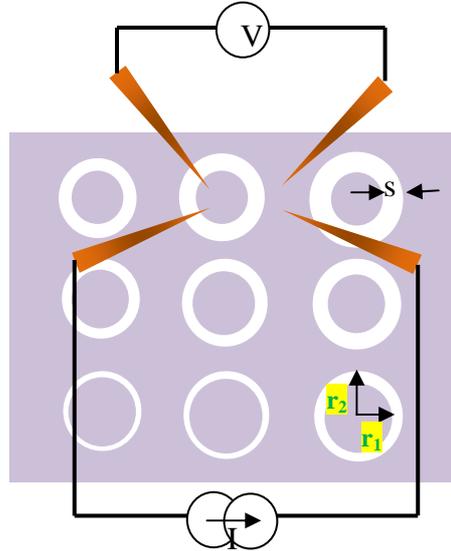


Figure III- 7 . Schéma d'un motif c-TLM

La structure TLM est composée de plots circulaires de rayon r_1 fixe et d'espacement s variable, r_2 correspond au diamètre externe du contact. Il permet de déduire la résistance entre deux contacts R_T .

Le tracé de cette résistance en fonction de l'espacement s donne la courbe représentée sur la figure III-8.

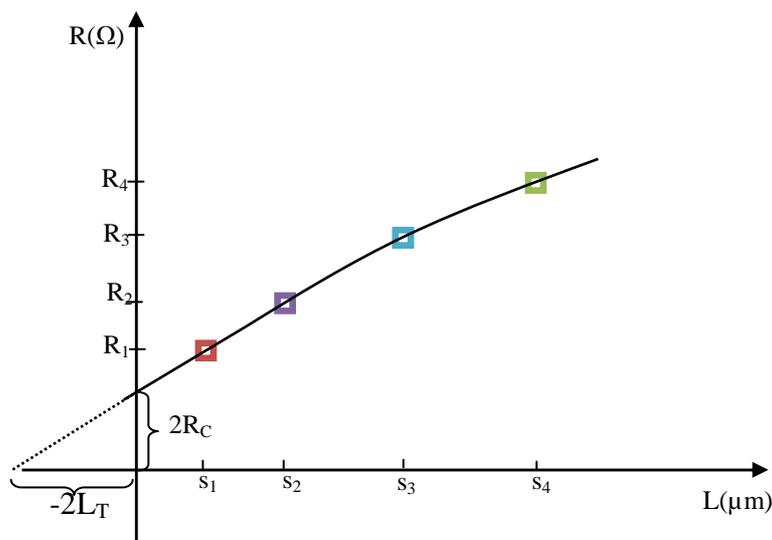


Figure III- 8 . Courbe représentant la résistance totale mesurée en fonction de la distance des cercles, permettant l'extraction des caractéristiques du contact.

L'équation correspondante, dans le cas où $r_1 \gg s$, est donnée par la relation linéaire entre R_T et s en utilisant des facteurs de correction [97] et [98]. La droite obtenue est représentée par la figure III- 9 et son équation est de la forme :

$$R_T = \frac{R_{SH}}{2\pi r_1} [s + 2L_T].c \quad \text{Eq.III. 5}$$

Avec c le facteur de correction :

$$c = \frac{r_1}{s} \ln \left[\frac{r_1+s}{r_1} \right] \quad \text{Eq.III. 6}$$

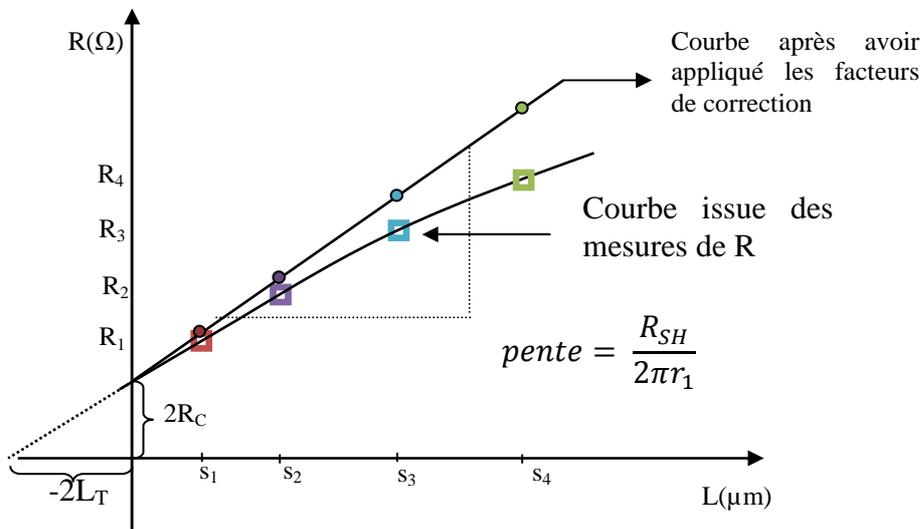


Figure III- 9 . Courbe représentant la résistance totale

La résistance spécifique de contact peut être déterminée par la relation [99]:

$$\rho_c = R_{SH} \cdot L_T^2 \quad \text{Eq.III. 7}$$

4.1.2 Structures TLM linéaires (l-TLM)

La structure est dite Linear Transfer Length Method (l-TLM) qui consiste à réaliser un motif constitué de plusieurs contacts rectangulaires (de largeur l et de longueur w) avec des espaces différents entre les plots de contact. Qui permet de déterminer la résistance totale entre deux plots adjacents (R_T).

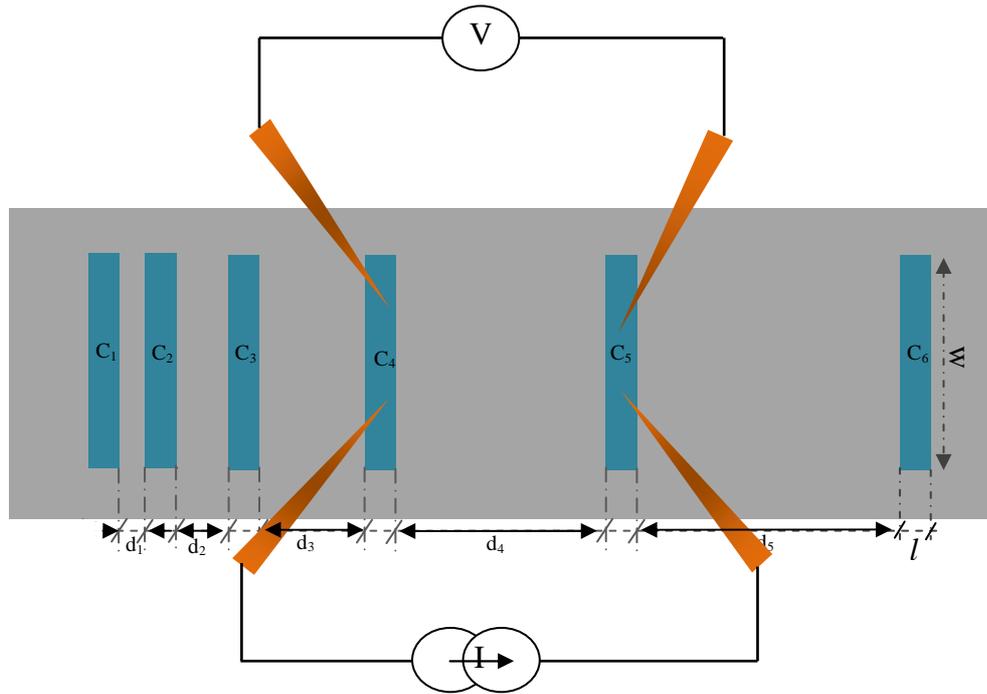


Figure III- 10 . Schéma d'un motif TLM linéaire

La résistance totale du contact (R_T) mesuré entre deux plots regroupe la résistance du semi-conducteur (R_{SH}) et des deux résistances de contact (R_c).

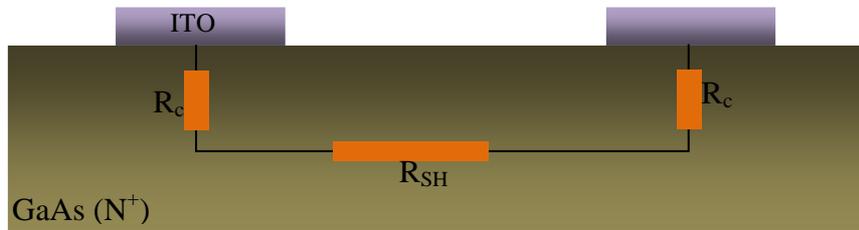


Figure III- 11 . Représentation électrique de la résistance totale mesurée

$$R_T = 2R_c + R_{SH} \quad \text{Eq.III. 8}$$

Puisque la résistance du semi-conducteur varie en fonction de la distance (d) séparant les deux plots de contact.

$$R_{SH} = \frac{R_c}{L_T} \times W \quad \text{Eq.III. 9}$$

avec L_T la longueur de transfert et R_{SH} la résistance carrée de la couche.

Afin d'extraire ces valeurs et d'obtenir la résistance spécifique de contact ρ_c , la résistance totale est mesurée entre deux contacts séparés de la distance d en traçant R_T en fonction de l'espacement d , on obtient une droite. La figure III-12 représente le tracé de R_T , en fonction de d avec comme ordonnée $2R_c$ et comme abscisse à l'origine $2L_T$.

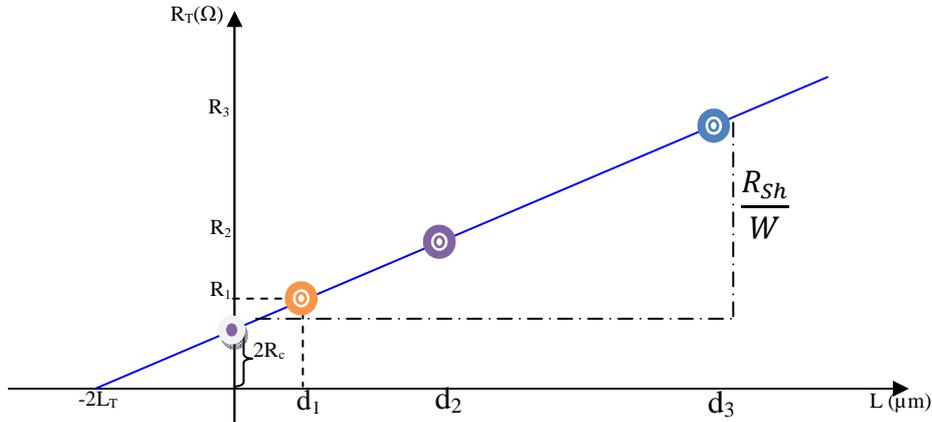


Figure III- 12. Courbe représentant la résistance totale mesurée en fonction de la distance entre plots, permettant l'extraction des caractéristiques du contact.

L'équation de la droite obtenue est la suivante :

$$R_T = d \frac{R_{SH}}{w} + 2R_c \quad \text{Eq.III. 10}$$

Et, d'après [100] l'expression de la résistance spécifique de contact ρ_c est de la forme :

$$\rho_c = R_c \cdot w \cdot L_T \cdot \left[\tanh \left(\frac{d}{L_T} \right) \right] \quad \text{Eq.III. 11}$$

Ces deux méthodes de mesure et de calcul de la résistance spécifique de contact sont simples et facile à mettre en œuvre. Dans cette thèse, nous avons opté à utiliser de la structure l -TLM pour caractériser les contacts ITO/GaAs selon les motifs dessinés dans le paragraphe précédent.

5 Développement d'un contact ohmique ITO/GaAs

5.1 Préparation de la surface

Les substrats de verre, SiO_2 ($1\mu\text{m}$) /Si et n-GaAs, ont été nettoyés avec de l'acétone et de l'alcool; puis ils ont été rincés à l'eau désionisée et séchés à l'azote.

Le GaAs a subit deux nettoyages différents, dans le but d'étudier leurs influence sur le contact électrique (états de surface) sur les quels nous reviendrons dans le chapitre suivant.

5.2 Réalisation des masques TLM

Les motifs TLM sont réalisés sur les échantillons de n-GaAs dopé Si, d'orientation (100), de résistivité $10^{-3} \Omega.cm$ et la concentration des porteurs $N= 2x 10^{18} cm^{-3}$, par lithographie laser ; les étapes de réalisation des masques TLM sont les suivantes :

Le procédé de formation du contact ohmique (figure III- 13) comporte une préparation de la surface (Acétone, Ethanol), dépôt une couche de silice, dépôt d'une résine suivi d'une lithographie électronique. Développement sous un révélateur et gravure de la silice (HCL) suivi d'un nettoyage avec différentes solutions.

Et deux approches ont été appréhendé :

1. Dépôt d'ITO sur GaAs contact direct
2. Dépôt ITO/Ti/GaAs avec une fine couche interfaciale de Titane

Les deux structure sont suivi de la pulvérisation du Ti et Au pour former le contact métallique ensuite les motifs sont obtenus par lift-off et pour finir un recuit est réalisé sous RTA.

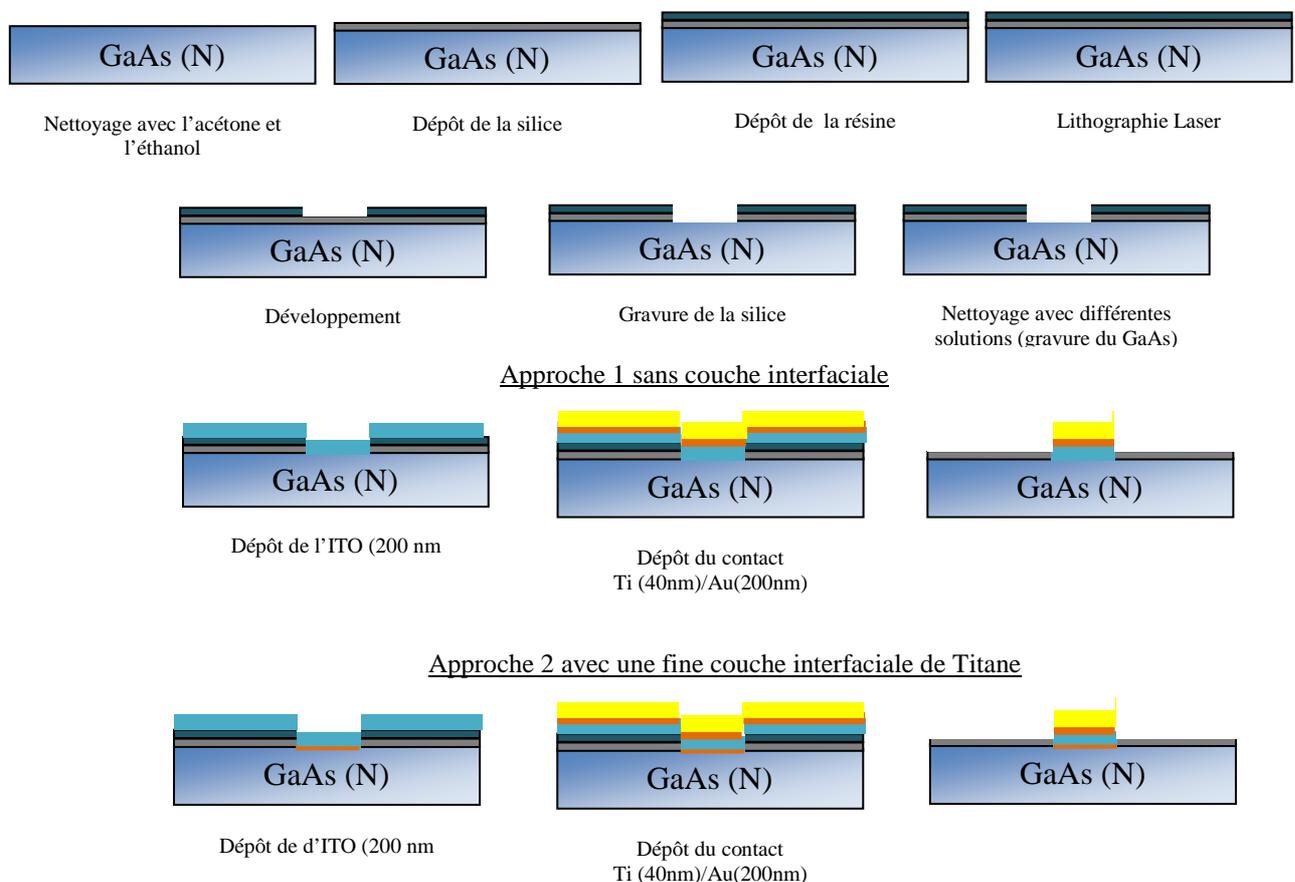


Figure III- 13 . Process utilisé pour la formation du contact ohmique

5.3 Dépôt de l'ITO

La cible ITO utilisée dans notre travail consiste en un mélange de In_2O_3 : SnO_2 dans un rapport de 90/10 % en poids. LA pulvérisation cathodique a été réalisé température ambiante. Trois vitesse de dépôt ont été utilisées à 0.11 nm/s , 0.17 nm/s et 0.28 nm/s en contrôlant le courant et la tension. Des films d'ITO avec une épaisseur de 200 nm ont été déposés.

5.4 Composition du contact métallique

Le contact Au (200nm)/ Ti (40 nm) a été déposé sur la surface des échantillons par pulvérisation cathodique DC.

		Durée de dépôt	I (mA)	V (V)	Pression de dépôt
Au	200 nm	540	200	324	9 μ bar
Ti	40 nm	800	200	322	8 μ bar

Tableau III- 2. Paramètres de dépôt du contact métallique

5.5 Recuit RTA

Après avoir enlever la résine avec l'acétone sous ultrason durant 15 minute, les échantillons Au (200nm)/Ti(40nm)/ITO/n-GaAs et Au (200nm)/Ti(40nm) / ITO(200nm)/Ti /n-GaAs, ont subit des traitements thermiques sous RTA à différentes températures pour diverses durées et sous différent atmosphères (Vide, N_2). Le but de cette étape est d'optimiser différent paramètres afin d'obtenir un contact ohmique à des températures relativement basse (inférieur à 550°C températures de croissance de GaAs sur Si).

6 Matériel de caractérisation ITO /n-GaAs

Le banc de mesure de la caractéristique courant-tension utilisé est montré sur la figure III-14. Le système est constitué de 4 pointes avec des manipulateurs, équipé d'un microscope afin de pouvoir positionner les pointes. Les 4 pointes sont reliées à générateur SMU Keithley 236 commandé par un ordinateur.



Figure III- 14. Banc pour test sous pointes à 4 manipulateurs (PROBER SOM4 –CTU-IEF)

Chapitre IV
Résultats et Discussions

1 Propriétés des couches minces d'ITO

1.1 Condition de dépôt

Les paramètres de dépôt des couches minces d'ITO par sputtering sont critiques : l'optimum correspondra à un compromis entre la transmission optique, la conductivité électrique, l'homogénéité en matériau et en épaisseur sur l'échantillon.

Avant de s'intéresser au dépôt d'ITO sur GaAs, des dépôts d'ITO sur substrat de verre, SiO₂ ont été réalisés en s'appuyant sur les paramètres trouvés dans la littérature, et ceux optimisés par d'autres équipes de la CTU, les conditions de dépôt retenues sont les suivantes :

Paramètres de dépôt	
Puissance de pulvérisation RF	(150,100,60) W
Debit d'Ar	36.6 sccm
Pression de la chamber	8. 10 ³ mbar
durée de dépôt (200nm)	(705, 1125, 1860) s
Rotation du porte substrat	10 tr/min
Distance cible-substrat	75 mm
Température de depot	Ambient

Tableau IV- 1. Paramètres de dépôt

1.2 Propriétés structurale

1.2.1 Epaisseur et rugosité

L'optimisation des paramètres de dépôt nous a permis de déposer des couches d'ITO d'épaisseur de 180 à 200 nm, pour la mesure de ces épaisseurs à l'aide du profilomètre mécanique (Dektak 32), une marche à l'aide d'un ruban a été réalisée sur le substrat.

Pour la mesure de la rugosité de surface, nous avons procédé à une analyse AFM (Atomic Force Microscopy). Nous avons pu observer une rugosité de l'ITO de quelques nanomètres selon l'atmosphère de recuit.

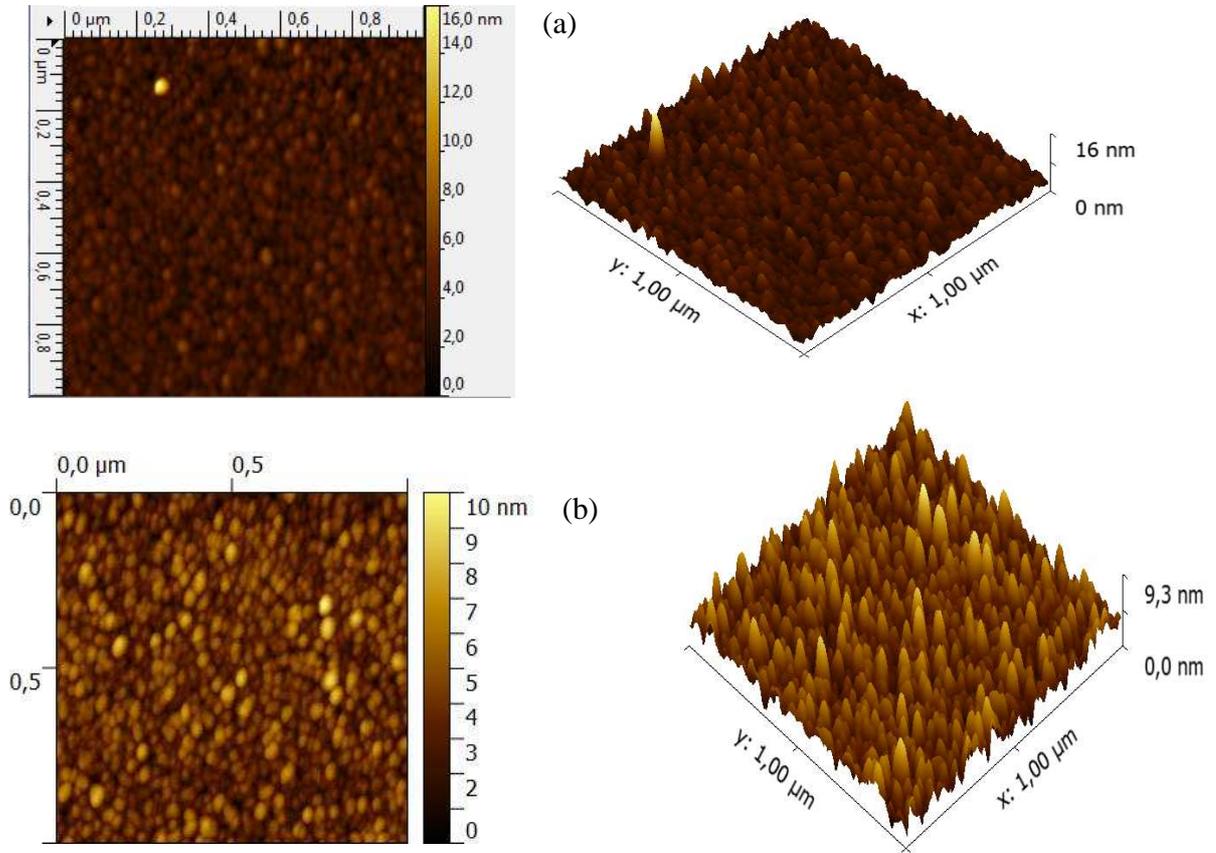


Figure IV- 1. Mesure AFM (2D et 3D) de la surface des couches d'ITO et recuites sous atmosphère de N_2 (a) et sous vide (b).

La figure IV- 1 nous informe sur la morphologie de la surface et la rugosité moyenne (Ra) de la couche d'ITO déposée à la puissance 60 W. L'ITO ayant subi un traitement thermique sous N_2 présente une rugosité moyenne de 1.08 nm, tant dit que l'ITO recuit sous vide présente une rugosité moyenne de 1.19 nm. A haut puissance de dépôt (150W) la rugosité moyenne de surface est de l'ordre de 2.5 nm et 1.37 nm pour le recuit sous N_2 et vide respectivement.

1.2.2 Diffraction des rayons X

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philips X'Pert, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (avec un balayage de l'angle 2θ de 20° à 90°). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK_α (avec un rapport $K\text{-}\alpha_2/K\text{-}\alpha_1=0.5000$), ayant une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$, avec une tension de 45KV et un

courant de 40 mA. Pour l'identification des pics observés sur les spectres de diffraction, nous avons utilisé la fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction standards Card).

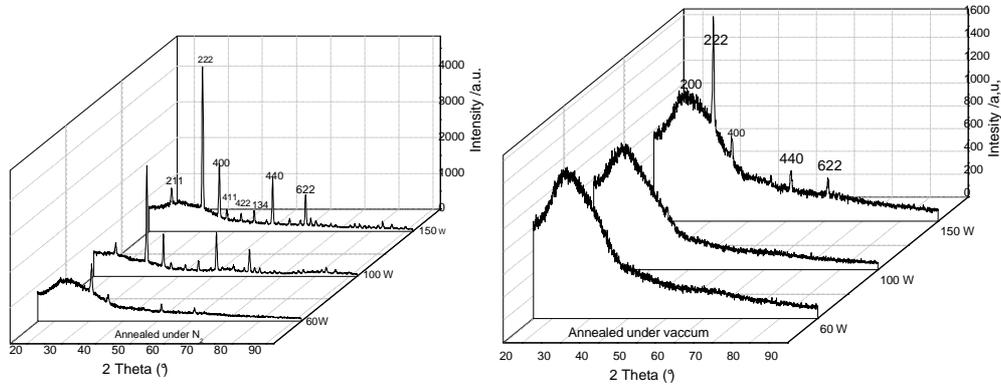


Figure IV- 2. Diagrammes DRX montrant Effet de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit

La figure IV- 2 montre les diagrammes des rayons X des échantillons élaborés à 60, 100, 150W, et recuit sous N₂ et vide. Nous constatons que les films d'ITO déposés avec les puissances 60 et 100 W et recuit sous vide présentent une structure amorphe. Le dépôt à 150W révèle une structure polycristalline, des pics correspondant aux plans (222), (400), (440) et (622) apparaissent clairement avec une orientation préférentielle suivant le plan (222), pic caractéristique de la structure bixbyite de l'In₂O₃ [72]. Quand on recuit sous N₂, la DRX révèle les mêmes pics pour toutes les puissances de dépôt, sauf que pour les dépôts à 100 et 150W d'autres pics sont identifiés suivant les plans(411) (422), (135).

Le rapport entre les intensités des pics (222) et (400) nous informe sur la cristallinité des couches d'ITO [101] (paramètre de qualité du cristal). Les valeurs I_{222} / I_{400} sont 6,96 et 4,23 pour les échantillons déposés à une puissance RF de 150 W et recuits sous atmosphère de N₂ et sous vide respectivement, ce rapport est supérieur à 3.3 valeur standard de la poudre de ITO cristalline [101]. L'intensité la plus élevée du pic (222) est obtenue pour les échantillons recuits au N₂ confirmant une meilleure cristallinité.

Les conditions de dépôt et l'atmosphère du recuit ont une influence sur la cristallisation de l'ITO. Il apparaît sur les diagrammes DRX de nos couches d'ITO recuites sous N₂, que les intensités I_{hkl} des différents pics augmentent quand les puissances de dépôt sont plus élevées.

1.2.3 Analyse XPS

La spectroscopie de photoémission par RX, nous permet de déterminer la composition de nos films minces d'ITO. La figure IV- 3 montre le spectre global de l'ITO et recuit sous N_2 . Les pics des éléments In, Sn, O sont observés. L'énergie de liaison a été définie de 0 à 1200 eV. Un pic de carbone (C) 1s apparaît à une énergie de liaison de 284 eV, la présence de ce pic est liée à la contamination de surface, due au fait que les échantillons ont été conservés dans des boîtes en plastique et ont été exposés à l'air.

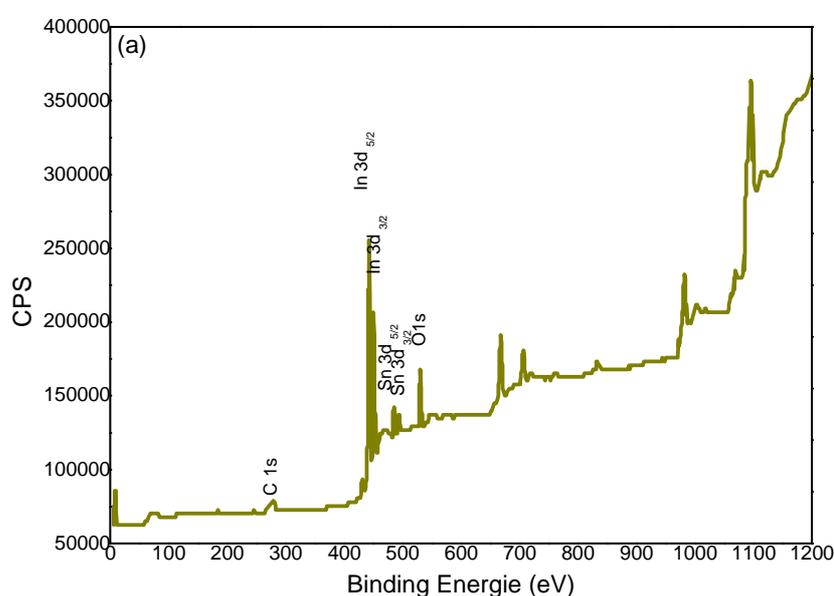


Figure IV- 3 . Spectre global de l'ITO déposé à 150 W et recuit sous N_2

La figure IV-4.b représente le spectre XPS de Sn3d, deux pics sont localisés aux énergies de liaison 486.9 et 495.3eV, qui sont attribués pour aux pics Sn3d_{5/2} et Sn3d_{1/2}, ces énergies correspondent à l'état de liaison Sn⁺⁴ dans le SnO₂ [44-45].

Les pics de l'In3d_{3/2} et In3d_{5/2} sont observés dans la figure IV-4.c à des énergies de liaison 444.73 et 452.3 eV correspondantes aux énergies de liaison In⁺³ pour In₂O₃ [102].

L'énergie de liaison de l'O_{1s} est localisée à 530.5 eV (figure IV-4.d), le pic d'oxygène est à la fois lié à l'indium et à l'étain [44].

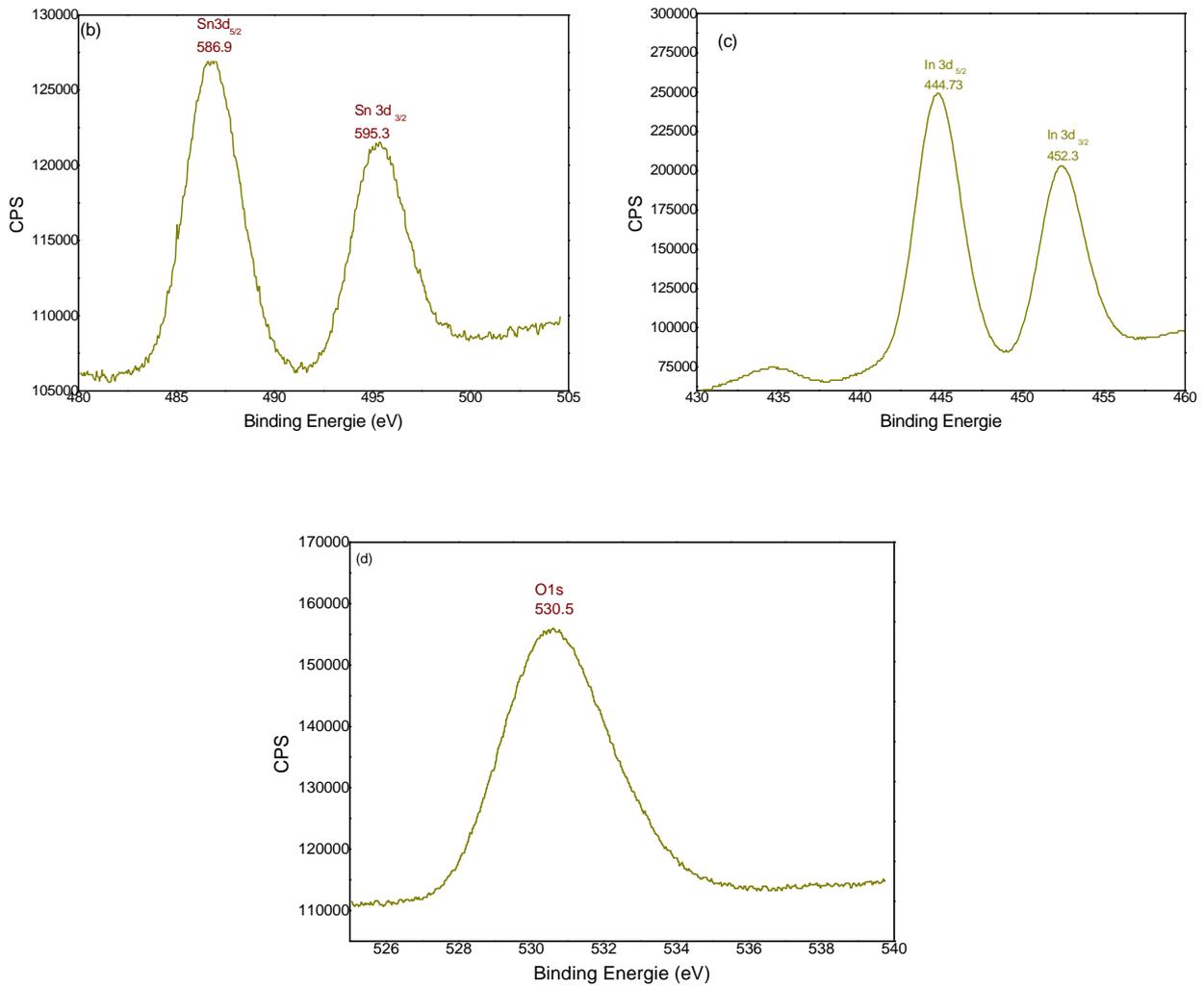


Figure IV- 4 . Spectre XPS des éléments, (b) Sn 3d, (c) In 3d (d) O 1s pics pour la couche mince d'ITO déposé à 150 W et recuite sous N₂

Le tableau suivant résume la position des pics en fonction des puissances de dépôt et recuit sous N₂, comparé à des résultats trouvés dans la littérature.

RF Power	O1s	In3d	Sn3d
60 W	530.37	444.76	486.88
100 W	530.37	444.76	486.6
150 W	530.5	444.73	486.9
ITO-Crist. [44]	530.1	444.6	486.4
ITO-amorphous [44]	531.4	445.0	-----
ITO-RTA-Crist. annealed [103]	-----	444.3	486.3

Tableau IV- 2. *Dépendance de la position des pics O1s, In3d et Sn3d des puissances de dépôt*

1.2.4 Caractérisation MEB

Les examens au microscope électronique ont permis de visualiser l'état de surface la morphologie en section transversale des couches minces d'ITO.

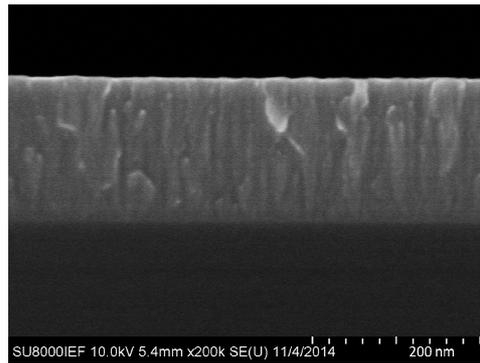


Figure IV- 5. *Image section transversale de l'ITO sans recuit*

L'image IV-5 révèle une structure colonnaire. La désorientation de ces domaines les uns par rapport aux autres est très faible et une colonne peut être considérée comme un monocristal avec une grande densité de défauts, les joints de grains : espaces entre colonnes sont composés d'ITO amorphe. Cette structure en colonne est parfaitement en accord avec ce qui est généralement observé pour les couches minces déposées par pulvérisation cathodique.

Les images de surface des échantillons recuits par RTA à 400°C sous vide (a-1) et sous N₂ (a-2) sont présentées sur la figure IV-6. Des fissures non négligeables apparaissent sur la surface de l'échantillon traité sous vide, nous suggérons que c'est dû à la relaxation de ses contraintes entre

l'ITO et le substrat. Ces fissures deviennent plus importantes avec le recuit à 500°C sous vide (b-1).

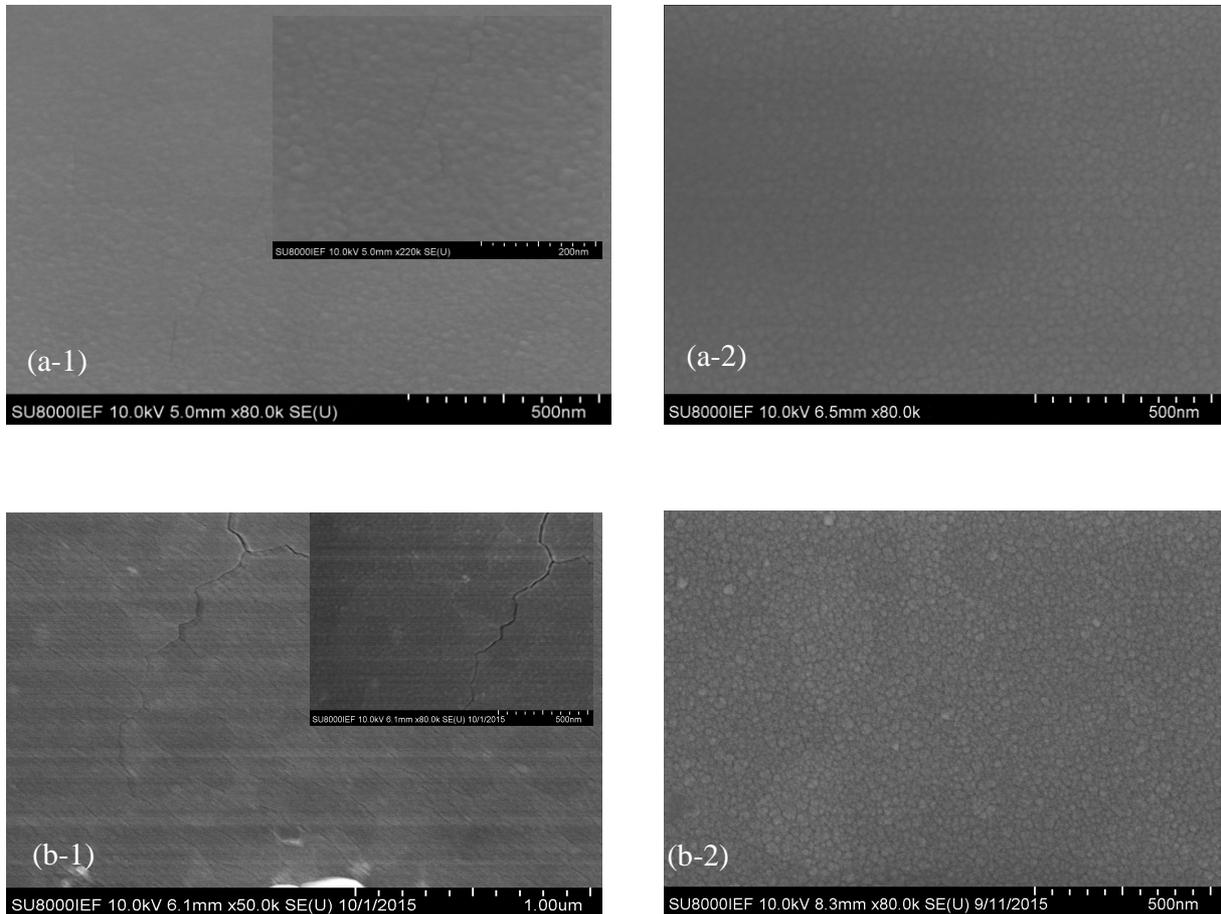


Figure IV- 6. Morphologies de surface des couches minces recuites sous vide et sous N_2 à 400 °C et 500 °C

Pour déterminer l'épaisseur d'une couche, il est nécessaire de disposer d'une marche avant le dépôt des films, un ruban d'adhésif est une solution rapide, que l'on pourra nettoyer facilement après dépôt des couches minces d'ITO. La hauteur sera ensuite mesurée par profilomètre mécanique DEKTAK32.

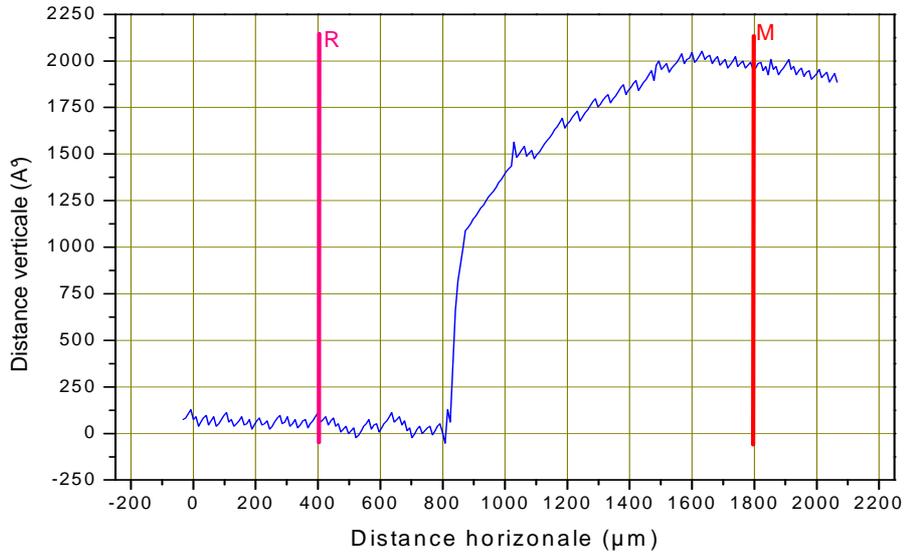


Figure IV- 7. Mesure de l'épaisseur de la couche par profilomètre optique

Les épaisseurs des films minces d'ITO obtenus varient entre 180 et 200 nm, présentant une uniformité de 20% sur un substrat de 3 pouces. Toute augmentation de l'épaisseur des couches minces d'ITO au-delà de 200 nm environ diminue la transmittance de ces couches [104]. D'après les travaux de Park et al [105] et Vink et al [106] ont rapporté que l'augmentation des épaisseurs au-delà de 200 nm entraînera une formation d'une couche amorphe au voisinage du substrat et polycristalline à la surface et à la limite il n'y aura plus de contact entre l'ITO et le substrat.

1.3 Propriétés électrique

1.3.1 Influence des de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit

La figure IV- 8 montre la dépendance de la résistivité, de la concentration des porteurs et de la mobilité des films de la puissance RF et de l'atmosphère de recuit. Tous les films ont été déposés à une pression de 8×10^{-3} mbar à température ambiante. Les échantillons recuits sous atmosphère d'azote (N_2) présentent des performances supérieures à celles des échantillons recuits sous vide.

La résistivité diminue avec l'augmentation de la puissance RF pour les échantillons recuits sous N_2 pour atteindre une valeur de $2.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à la puissance de dépôt 150W, tandis qu'elle augmente pour les recuits sous vide. La concentration des porteurs de charges (n) passe de $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour le dépôt à 60 W à $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 100 W puis augmente à 150 W pour le recuit sous

atmosphère N₂ alors qu'elle diminue pour les échantillons recuits sous vide avec augmentation de puissance de dépôt. La mobilité des porteurs de charge augmente pour les recuits sous N₂.

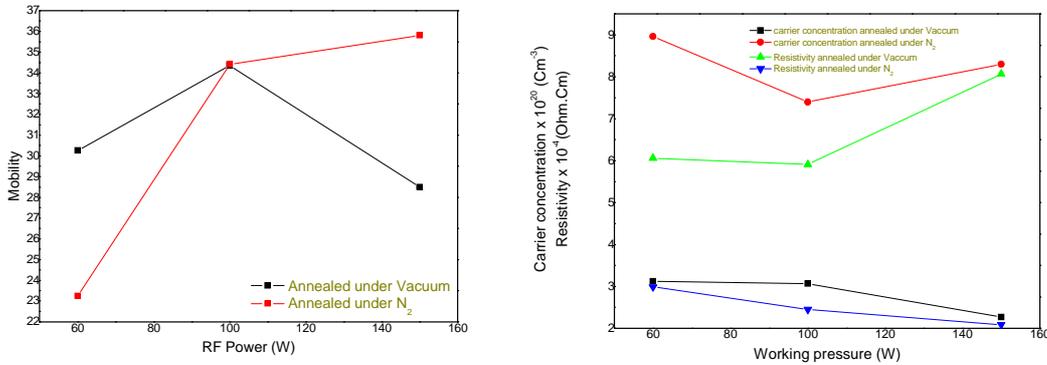


Figure IV- 8. Propriétés électriques des films d'ITO en fonction de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit

1.3.2 Influence des températures de recuit sous N₂

Le tableau ci-dessous, nous montre les propriétés électriques pour les températures de recuit 500°C et 530°C, on constate que le recuit à 530 °C entraîne une diminution de la mobilité des porteurs et une légère variation de la résistivité des couches minces d'ITO, quand à la concentration des porteurs elle augmente avec l'augmentation des puissances de dépôt.

	ITO 60 (198 nm)		ITO 100 (185 nm)		ITO 150 (198 nm)	
	500	530	500	530	500	530
mobilité (cm ² /V.s)	34.88	31.18	36.78	30.23	35.81	29.23
Concentration (cm ⁻³)	8.14x10 ²⁰	9.62x10 ²⁰	8.33x10 ²⁰	1.03x10 ²¹	8.30x10 ²⁰	9.99x10 ²⁰
Résistivité (Ω.cm)	219x10 ⁻⁴	2.08x10 ⁻⁴	2.03x10 ⁻⁴	1.99x10 ⁻⁴	2.09x10 ⁻⁴	2.13x10 ⁻⁴

Tableau IV- 3 . Variation des caractéristiques électrique de l'ITO pour les différentes puissances de dépôt recuit à 500 °C et 530°C

Le tableau IV. 4 présente l'influence des températures de recuit sur les propriétés électriques des couches minces d'ITO élaborées avec la puissance RF 100 W, et recuit sous N₂ dans le four RTA. Une haute mobilité est obtenue pour un recuit à 380 °C avec une petite résistivité.

	380	440	480	500
mobilité (cm ² /V.s)	38.88	37.76	33.42	36.78
Concentration (cm ⁻³)	8.31 x10 ²⁰	7.08x10 ²⁰	6.80 x10 ²⁰	8.33x10 ²⁰
Résistivité (Ω.cm)	1.93 x10 ⁻⁴	2.33x10 ⁻⁴	2.74x10 ⁻⁴	2.03 x10 ⁻⁴

Tableau IV- 4. *Variation des propriétés électriques en fonction de la température de recuit sous N₂*

Dans le but de mettre en évidence la possibilité d'influence du Titane sur les propriétés des films minces d'ITO, un dépôt d'une fine couche de Titane sur du SiO₂ suivis d'un dépôt d'ITO (ITO/Ti/ SiO₂) à été réalisé et ces propriétés électriques sont à comparer avec celle de l'ITO/ SiO₂. Les structures sont recuites à 500°C sous vide et N₂.

	Recuit sous N ₂		Recuit sous vide	
	ITO/SiO ₂	ITO/Ti/SiO ₂	ITO/SiO ₂	ITO/Ti/SiO ₂
mobilité (cm ² /V.s)	23.25	30.02	30.26	31.86
Concentration (cm ⁻³)	8.95x10 ²⁰	8.82x10 ²⁰	3.12x10 ²⁰	2.94x10 ²⁰
Résistivité (Ω.cm)	2.99x10 ⁻⁴	2.35x10 ⁻⁴	6.64x10 ⁻⁴	6.66x10 ⁻⁴

Tableau IV- 5. *Influence des recuits sous N₂ et Vide et de l'insertion de la couche de Ti sur les propriétés électriques de l'ITO.*

On constat que de la couche de Titane, présente une influence importante sur les propriétés des films minces recuits sous N₂, tandis son influence est moins importante pour les recuits sous vide.

L'influence des températures de recuit sous N₂ durant 30 min sous RTA de la structure ITO/Ti/SiO₂ est représentée dans la figure suivante :

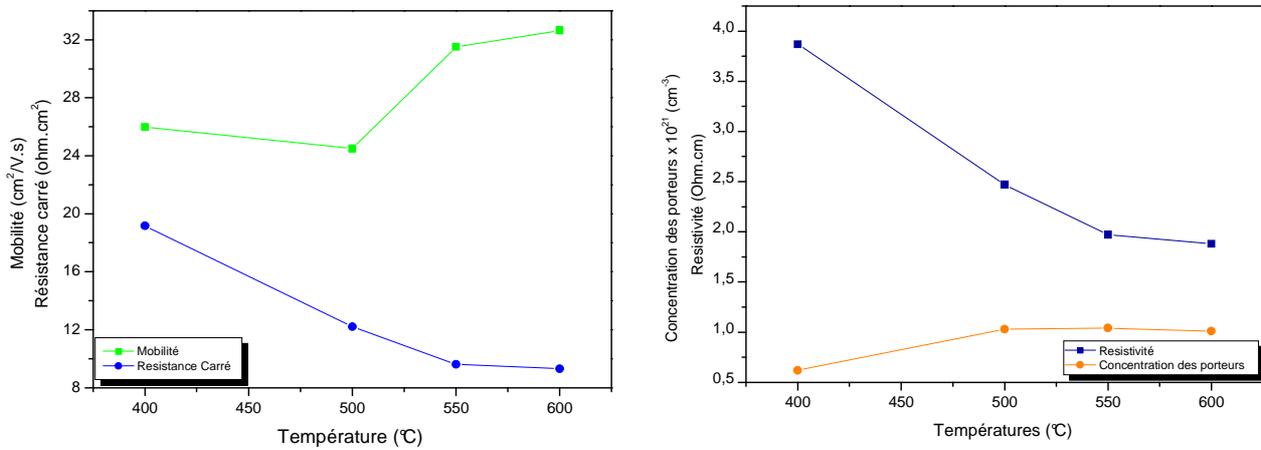


Figure IV- 9 . Effet des températures de recuit sur les propriétés électriques de la couche ITO/Ti

On remarque une augmentation de la concentration des porteurs jusqu'à la température 550° C puis une légère diminution à 600 °C avec une diminution de la résistivité et de la résistance carrée des couches minces.

1.4 Propriétés optiques

1.4.1 Influence de la puissance de dépôt et de l'atmosphère de recuit

a. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

L'influence des températures de recuit et des puissances de dépôt sur les propriétés optiques des couches minces d'ITO est résumé dans le *tableau IV-6* qui rassemble les valeurs des indices de réfraction et des transmittances obtenues pour la longueur d'onde 550 nm, de l'ITO déposé avec les puissances de dépôt 60, 100 et 150 W et recuit sous atmosphère d'azote à différentes températures.

	INDICE DE REFRACTION			TRANSMITTANCE (%)		
	ITO 60	ITO 100	ITO 150	ITO 60	ITO 100	ITO 150
380	1.836	1.826	1.81	94.4	95	93.2
440	1.818	1.822	1.803	94.7	95.4	94
480	1.815	1.836	1.833	95.1	96.1	96.3
500	1.784	1.86	1.828	94.5	96.7	96.3
530	1.759	1.777	1.76	93	93.9	92.6

Tableau IV- 6. Dépendance de l'indice de réfraction et de la transmittance des températures de recuit et puissances de dépôt

b. Gap optique

Le gap optique est déduit de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) en extrapolant la courbe à l'axe énergétique, le coefficient d'absorption (α) peut être évalué à partir du coefficient d'extinction en utilisant la formule donnée dans le chapitre II. La figure suivante montre que le gap optique augmente avec l'augmentation des puissances de dépôt pour les recuits sous azote (3.86 - 3.87 et 3.90 eV) tandis qu'il diminue avec les traitements thermiques sous vide (3.77 – 3.75 et 3.72 eV).

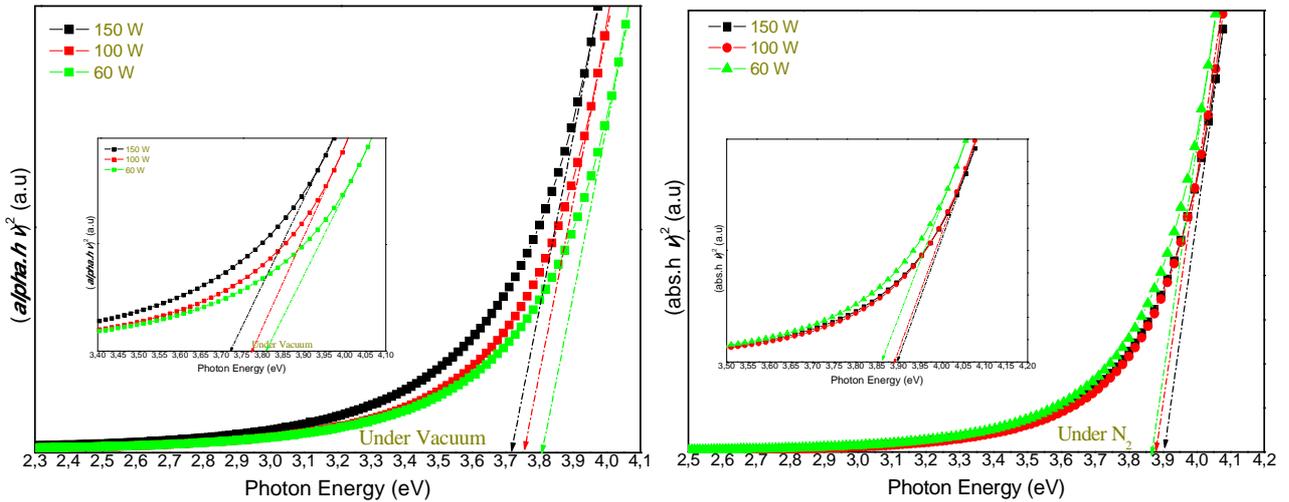


Figure IV- 10. Absorption et gap optique

2 Propriétés électriques de l'interface ITO/GaAs dopée Si

2.1 Processus de réalisation des contacts

Dans cette étude, nous avons développé le contact ohmique ITO/n-GaAs. La structure de caractérisation utilisée est celle des 1-TLM (figure IV-11).



Figure IV- 11 Photo d'une structure TLM réalisée. La largeur des plots est de $140\ \mu\text{m}$ et de longueur $1\ \text{mm}$ et les distances de séparation sont de $10, 20, 50, 100, 200$ et $300\ \mu\text{m}$.

La figure IV-11 montre le profil du masque TLM, réalisé par le profilomètre mécanique DEKTAK32.

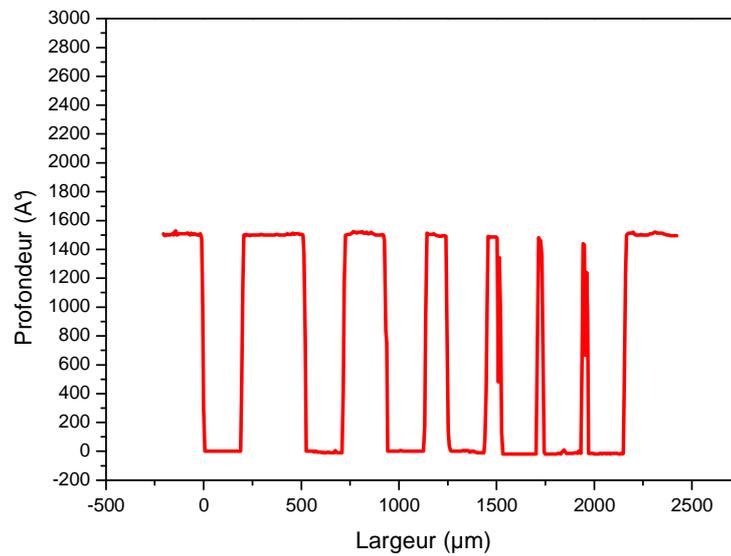


Figure IV- 12. Image profilomètre de la structure TLM après développement de la résine

2.2 Caractéristique I (V) du contact ITO/GaAs

Nous allons présenter, les caractéristiques I(V) du contact ITO/n-GaAs suivant différents paramètres température, durée et atmosphère de recuit ainsi que l'effet d'insertion de d'une fine couche de Ti.

2.2.1 Influence des nettoyages de surface de GaAs

La phase de dégraissage est primordiale car elle influence énormément la reproductibilité et l'homogénéité des dépôts chimiques ultérieurs.

Nous avons adopté une technique de dégraissage successive à l'aide des solvants suivants : acétone, Ethanol, puis rinçage à l'eau désionisée et séché par un flux d'azote.

Après la phase de dégraissage, les échantillons ont subit deux procédés de décapage chimique visant à éliminer la couche d'oxyde natif sur le GaAs:

Net 1: $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ (10:50) (10 s) et $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ (10:100) (15s)

Net 2 : $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ ((1:1:200) (15 s) suivi $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ (10: 100) (10 s) et en fin $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ (10: 50) (immersion rapide)

a. Avec et sans couche interfaciale

La caractérisation I(V) correspondant à l'interface ITO/GaAs recuit sous N_2 à 500°C durant 20 min est présentée sur la figure IV-13. Elle montre clairement un changement de comportement électrique en fonction du nettoyage. Le nettoyage 2 donne de moins bons résultats, tout en restant acceptables pour un contact ohmique.

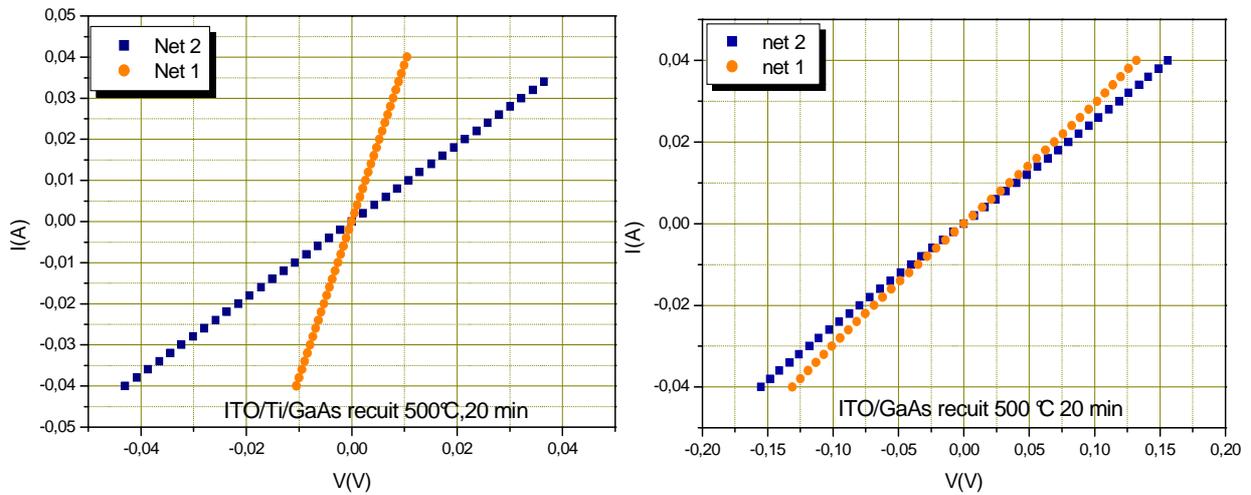


Figure IV- 13. Caractéristique $I(V)$ en fonction du nettoyage

2.2.2 Influence de la puissance de dépôt

La caractéristique courant-tension a été observé pour deux puissances RF (150 et 60 W), on constate la courbe $I(V)$ du dépôt à 60W présente une pente inverse ($\Delta V/\Delta I$) plus petite que celle du dépôt à 150 W. Ceci du au fait que le dépôt à une grande puissance fourni des énergies élevées aux espèces pulvérisées, ce qui provoque des pénétrations dans le substrat n-GaAs.

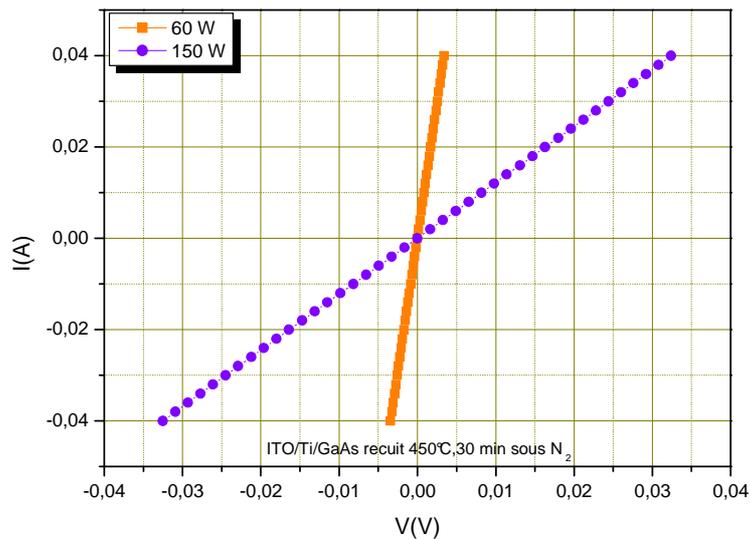


Figure IV- 13. Caractéristique $I(V)$ suivant la puissance de dépôt

2.2.1 Influence de l'atmosphère de recuit

Dans la littérature, les recuits sont majoritairement effectués sous N_2 . Nous avons réalisé une étude sur l'influence de recuit sous vide et N_2 afin d'améliorer la qualité du contact. Ces recuits sont effectués durant 20 min à $500^\circ C$, les résultats sont regroupés dans la figure IV-15.

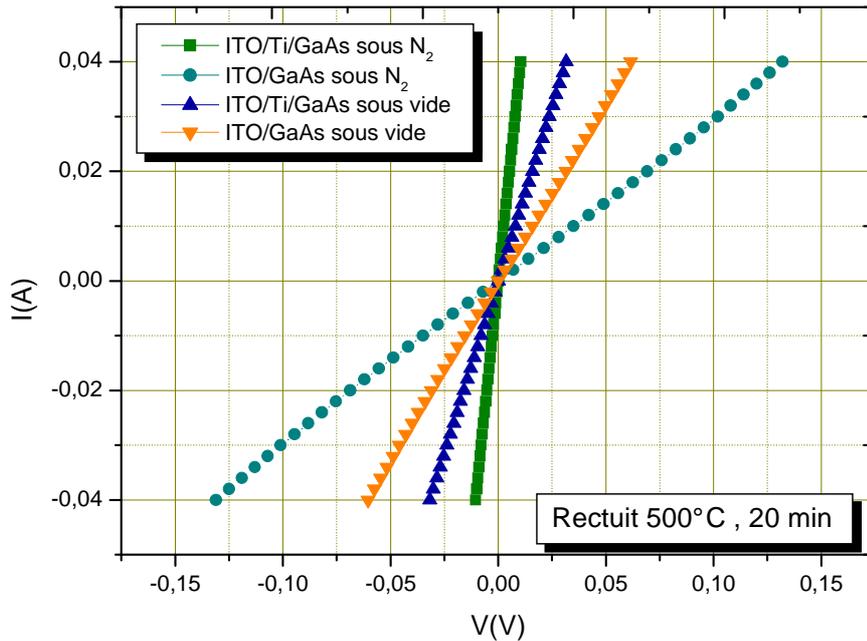


Figure IV- 14 Caractéristique $I(V)$ suivant l'atmosphère de recuit avec et sans couche interfaciale

On constate que les recuit sous N_2 donne des résistances (pente inverse $(\Delta V/\Delta I)$) inférieures à celles des recuits sous vide pour le contact avec et sans couche de Titane.

2.2.2 Influence de la durée de recuit

Les échantillons ont été nettoyés suivant le cycle 1, et sont déposés à une puissance 60 W, recuit pour différentes températures.

a. Sans couche interfaciale

Le contact ITO/GaAs a subi des recuits à 450°C et 500 °C pour différentes durées, la figure IV-16 montre que l'augmentation de la durée de recuit diminue la pente inverse ($\Delta V/\Delta I$) de la caractéristique I(V) pour les recuit à 450°C le contact devient ohmique pour une durée de traitement thermique de 30 min.

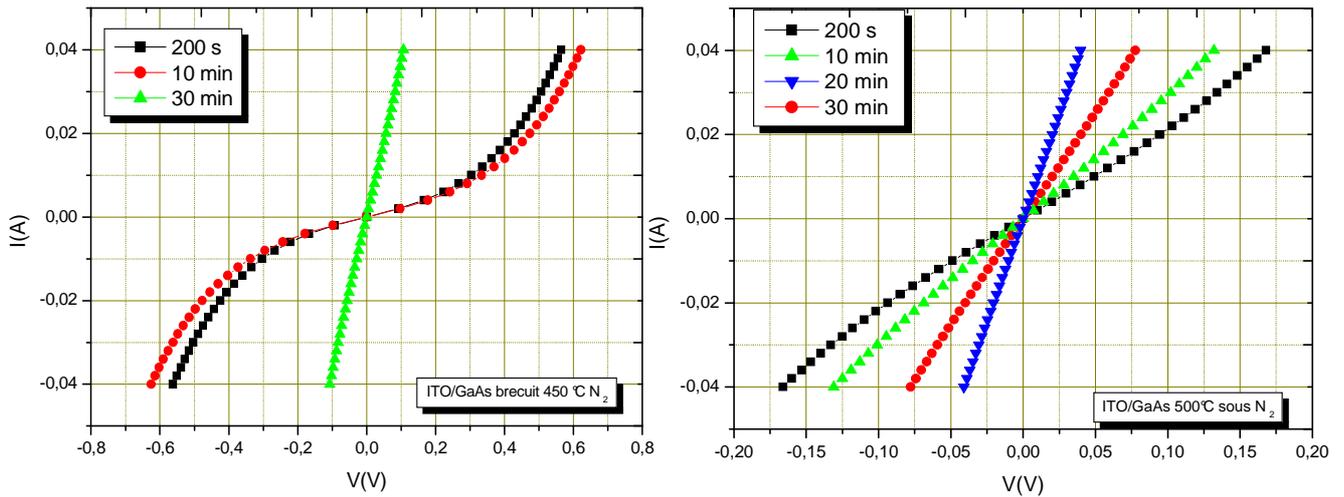


Figure IV- 15. Caractéristique I(V) en fonction de la durée de recuit

b. Avec l'insertion d'une couche de Titane

Le recuit du contact ITO/Ti/n-GaAs montre une caractéristique I(V), linéaire pour les recuits à 500°C dont la pente inverse diminue avec l'augmentation de la durée de recuit, et pour 30min de recuit elle montre une augmentation. Tandis que pour le recuit à 450 °C, pour 200s et 10 min les caractéristiques I(V) sont non linéaire et pour 30 min elle devienne linéaire.

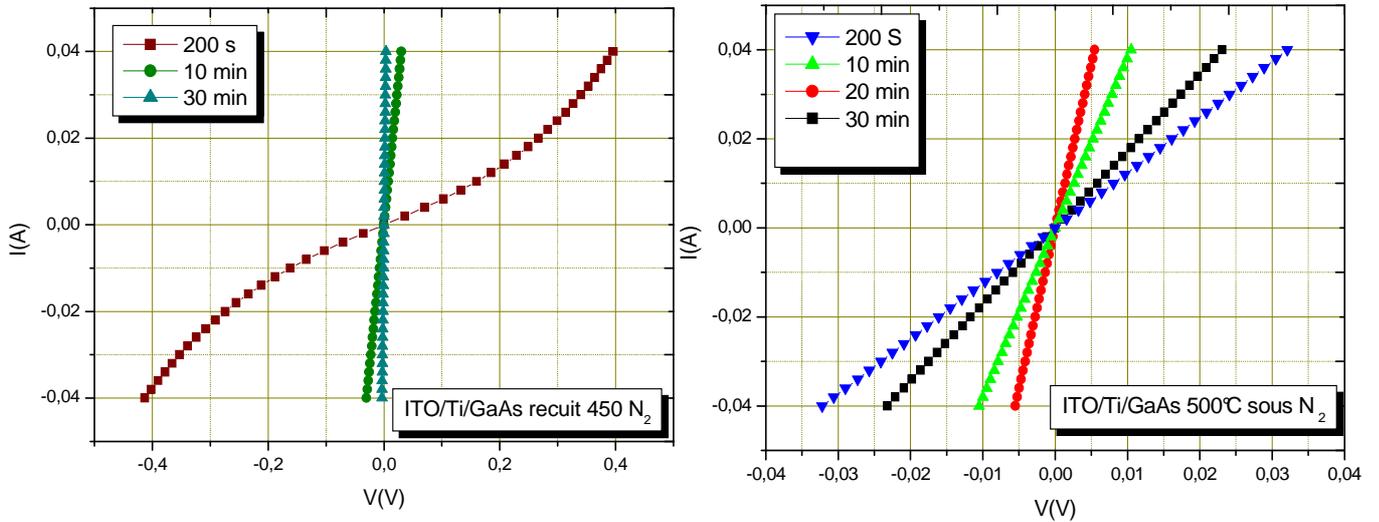


Figure IV- 16. Caractéristique $I(V)$ en fonction de la durée de recuit

2.2.3 Influence des températures de recuit

Les montées en température peuvent induire une diffusion des éléments (Sn,In,O) au sein du GaAs. Celle-ci peut engendrer une amélioration ou bien une dégradation la résistivité des contacts ITO/GaAs. Nous présenterons la caractéristique courant-tension du contact ITO/GaAs avec et sans l'insertion de la couche de Titane.

a. Sans couche interfaciale

La caractérisation $I(V)$ correspondant à l'interface ITO/GaAs présentée sur la figure IV- 18 montre clairement un changement de comportement électrique. En effet, il est de type non linéaire pour les recuits à basses températures (Schottky), puis devient ohmique pour le recuit à température 500 °C.

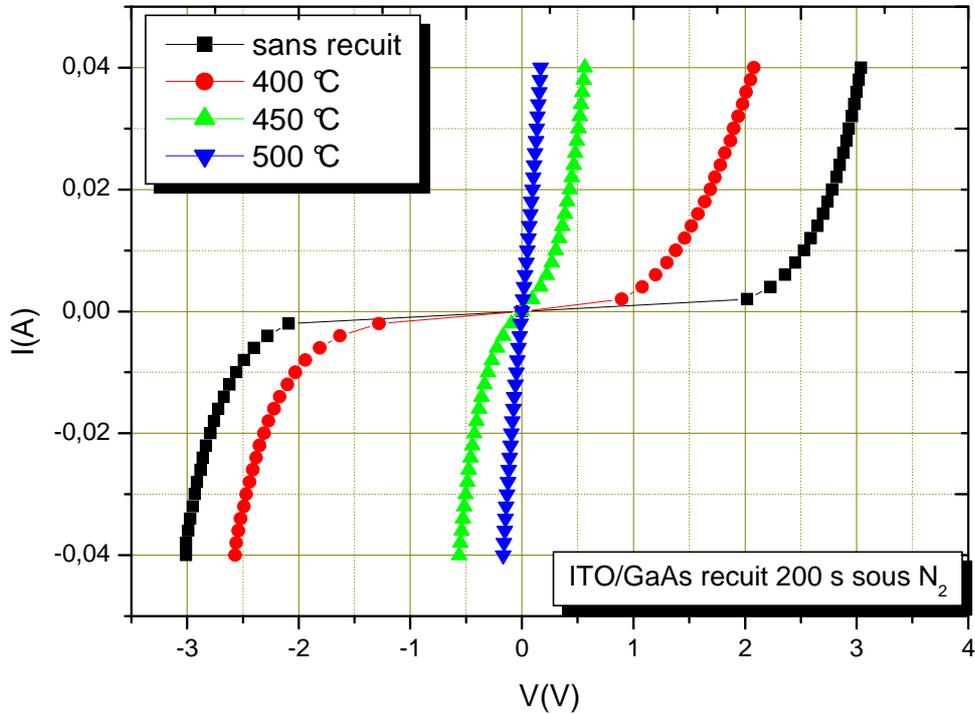


Figure IV- 17. Caractéristiques $I(V)$ du contact ITO/GaAs à différentes températures

b. Avec l'insertion d'une couche de Titane

La figure IV- 19 montre la caractéristique $I(V)$ du contact ITO/n-GaAs avec l'insertion d'une couche interfaciale de Titane. Le contact est non linéaire pour le recuit à 400° C, il devient ohmique au recuit à 450 °C. Aux températures 500, 550 et 600°C le contact présente une caractéristique $I(V)$ linéaire dont pente inverse augmente avec l'augmentation de la température, par ailleurs, la valeur de résistance la plus réduite est obtenue pour un recuit à 450°C.

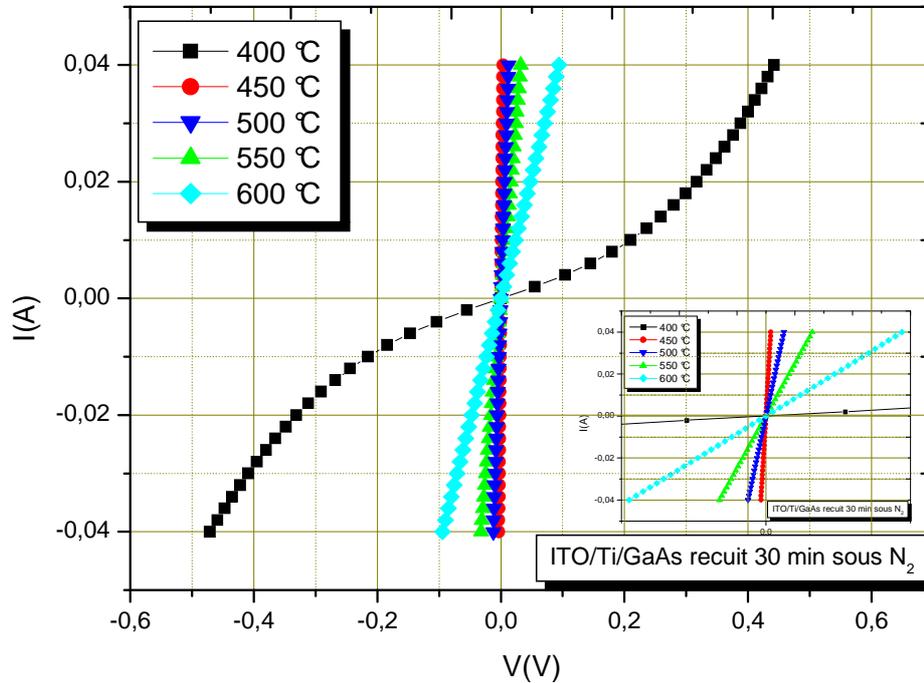


Figure IV- 18. *Caractéristiques I(V) du contact ITO/Ti/GaAs à différentes températures*

2.3 Résistance spécifique des contacts ohmiques ITO /n-GaAs

Pour l'analyse du comportement électrique de l'interface ITO/GaAs, nous avons fait appel à méthode TLM (l-TLM) décrite dans le chapitre précédent, elle permet de mesurer directement la variation de la tension en fonction du courant appliqué, et la résistance totale est calculée par le logiciel LabView directement, qui fournit un fichier de R_T en fonction des distances des plots TLM.

Le tracé de la résistance totale (R_T) nous permet d'extraire résistance spécifique de contact (R_c) (Méthode décrite dans le chapitre III). Cette procédure nous permet de vérifier l'ohmicité des contacts réalisés et de déterminer la résistivité du contact ρ_c .

Avant de procéder à la mesure de la résistance totale, nous avons systématiquement effectué des mesures I(V) sur les contacts réalisés sur différents échantillons (non présentées ici).

2.3.1 Caractéristique I(V) en fonction des distances entre les plots

La figure IV-20 représente la caractéristique I(V), mesuré en fonction de la distance des plots la structure ITO/Ti/GaAs recuit sous N₂ durant 30 min. par cette mesure est extraite la résistance totale qui va nous permettre de déterminer la résistance de contact R_C et de calculer la Résistance Spécifique du Contact (RSC).

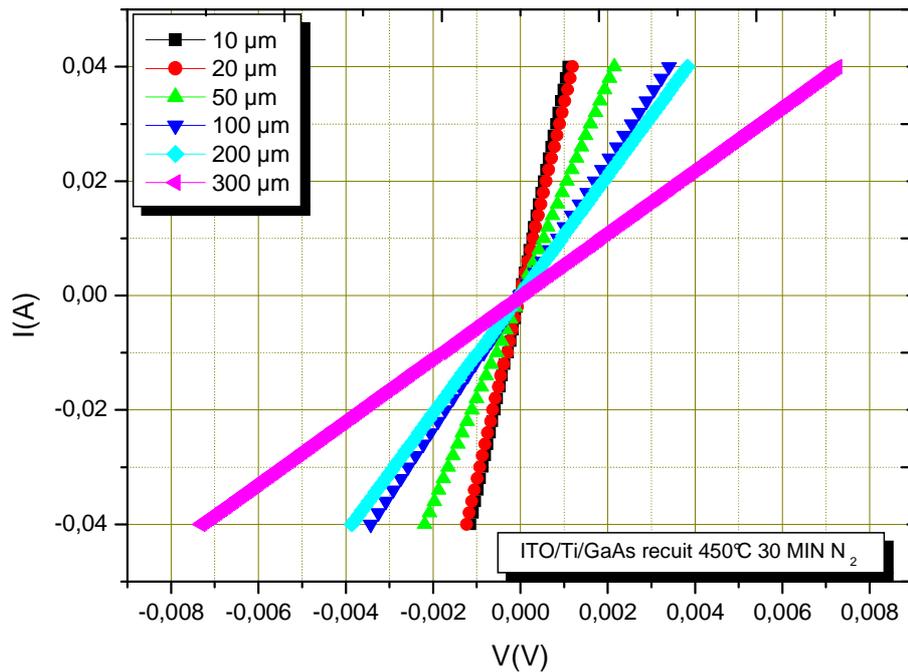
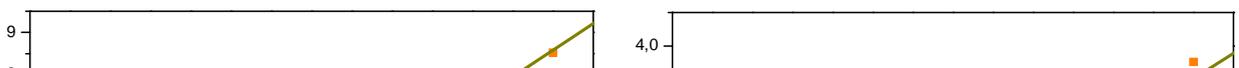


Figure IV- 19. Caractéristique I(V) en fonction de la distance entre deux pots adjacents

2.3.2 Résistance spécifique de contact (RSC)

Après la phase de recuit, les échantillons ont été caractérisés électriquement par la méthode TLM. Le motif TLM utilisé dans cette étude présente six espacements différents : 10, 20, 50, 100 ,200 et 300 µm. Les espacements de 10 et 20 µm sont parfois exclus de la caractérisation en raison d'un défaut de fabrication dû à un lift-off incomplet.

Le protocole de mesure TLM : une fois le comportement du contact obtenu est ohmique, des mesures des résistances totales (R_T) en fonction de la distance entre deux plots adjacents sont effectuées afin d'estimer les valeurs des résistances de contact (R_C) et des longueurs de transfert (L_T) qui vont nous permettre de remonter à la Résistance Spécifique de contact (RSC). La valeur



de cette résistance est alors reportée sur un graphe en fonction de la distance entre les plots et dans le cas d'un contact ohmique, les résultats des résistances totales obtenues sont linéairement dépendant de la distance entre les plots et sont similaires à ceux présentés sur la Figure IV. 21 et peuvent être décrit par l'Equation III.9.

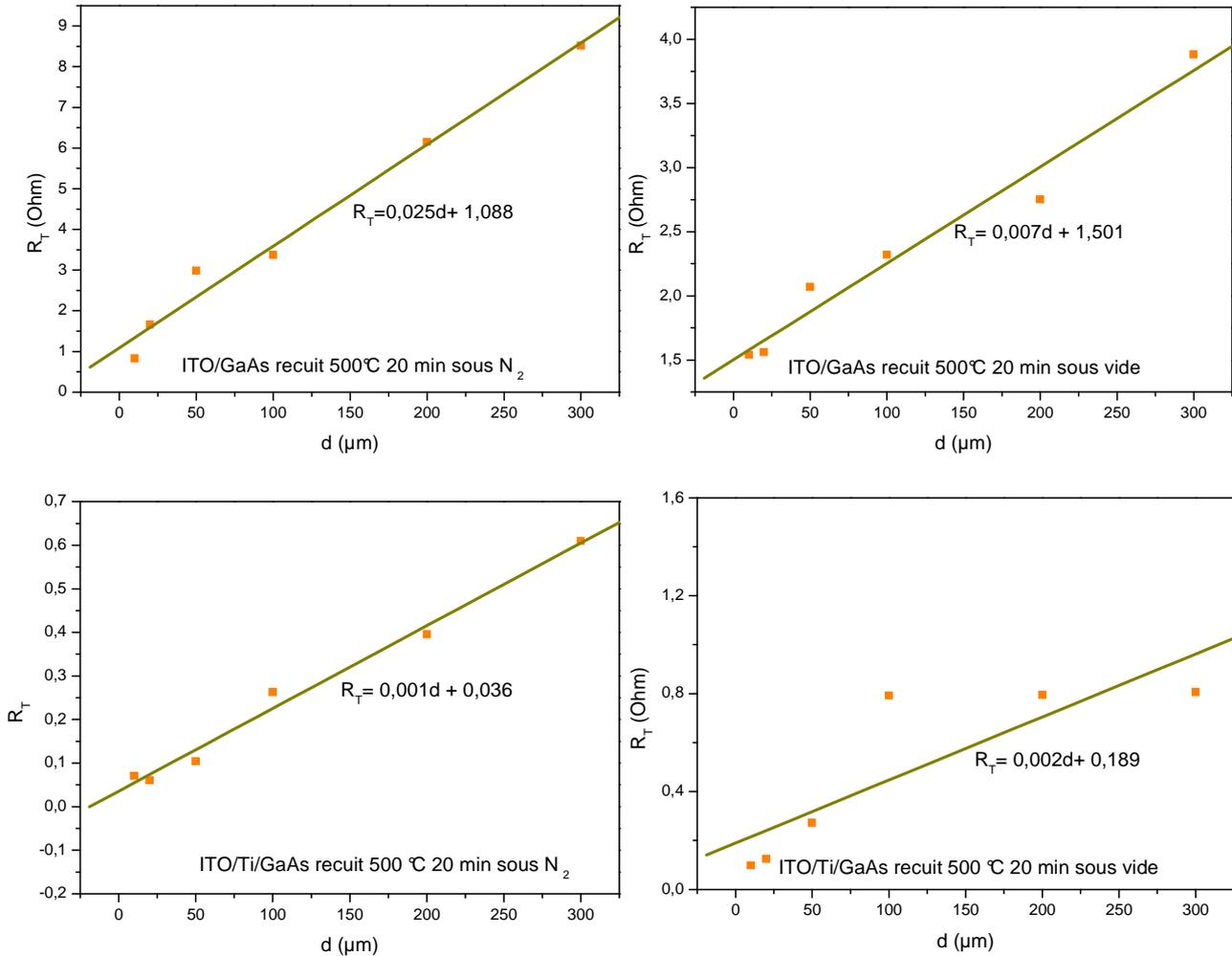


Figure IV- 21 . Resistance R_T en fonction de la distance entre les plots TLM

a. Effet de l'atmosphère de recuit

Pour les interfaces Métal/ITO/GaAs ayant subi un recuit à 500°C sous azote et sous vide durant 20 min, on obtient respectivement une résistance spécifique de contact de $\rho_C = 2.36 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $\rho_C = 1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et pour les interfaces Métal/ITO/Ti/GaAs une RSC de $6.46 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le recuit sous azote et de $8.97 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le recuit sous vide sont obtenues.

b. Effet de la température des durées de recuit

Les résistances de contact et les longueurs de transfert, pour les contacts ITO/GaAs ayant subi un recuit sous Azote à 500°C durant 10, 20 et 30 min sont présentés dans le tableau suivant :

	500 °C			
	Avec Ti		sans Ti	
	R _C	L _T	R _C	L _T
200 S	0,2465	385,15	0,043	97,28
10 min	0,0495	73,33	0,845	281,66
20 min	0,018	18	0,544	21,71
30 min	0,255	251	0,3015	100,5

Tableau IV- 7. Résistance de contact R_C (Ω) et longueur de transfert L_T (μm)

La résistance spécifique de contact est calculée pour chaque échantillon, les résultats obtenus en fonction des durées de recuit sont présentés dans la figure IV-22 .

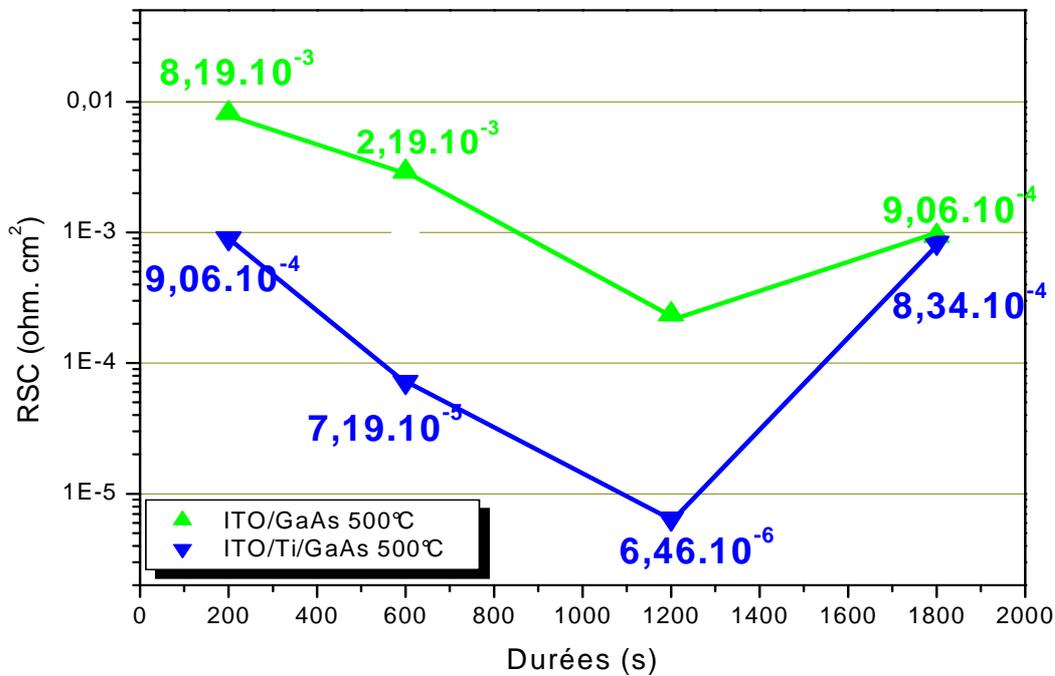


Figure IV- 22. Résistance spécifique de contact ITO/GaAs en fonction de la durée de recuit, avec et sans couche interfaciale (Ti).

Le recuit à 500°C durant 20 min sous N₂ a révélé une plus faible résistance spécifique de contact (RSC) de $6,48 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le contact ITO/GaAs avec l'insertion d'une couche interfaciale de Titane.

Une résistance spécifique de contact pour l'interface ITO sur GaAs (N) de $2,36 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ a été obtenue à 500°C, elle est supérieure à celle obtenue à 550°C pour l'interface ITO sur GaAs (N) ($\rho_C = 5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$) [107].

Interprétation

L'insertion de la couche interfaciale de Titane entre l'ITO et le semiconducteurs n-GaAs permet de réduire considérablement la RSC à $6,48 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, ce résultat est à comparer avec ceux correspondant à l'interface Au/Ti/GaAs, à savoir $\rho_C = 1,7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 500 °C et $\rho_C = 2,5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 500°C[33].

Plusieurs phénomènes peuvent être attendus en présence de la couche de Ti. Le fait d'insérer le Titane qui a un travail de sortie de 4,3 eV entre l'ITO (4,3 eV) et le GaAs dont l'affinité électronique est de 4,07 eV qui sont de même ordre de grandeur doit théoriquement réaliser un contact ohmique de qualité. En plus du fait que le Ti est un métal réfractaire qui empêche l'interdiffusion des éléments, une étude menée par Kowalczyk et al [93] a montré que le Ti agissait sur l'oxyde de Galium (Ga₂O₃), ou l'oxyde s'allie avec le Titane pour former Ti₂O₃[108]. Et selon Park et al [109] il y'aura formation de TiO_x. Mahajan et al ont observé pour l'étude de du contact Ti/Pt/Au sur GaAs que l'insertion du Titane apporte une amélioration à la résistance spécifique de contact et l'analyse SIMS avant et après recuit révèle une diffusion, insignifiante du Ti dans le GaAs [93].

Conclusion

Conclusion

L'objectif de la thèse est de contacter électriquement l'hétérostructure GaAs/Si avec l'électrode transparente en ITO, afin de réaliser un démonstrateur de cellule solaire tandem est atteint.

Nous avons donc opté pour l'utilisation de l'ITO pour réaliser le contact avant de la cellule tandem à base de GaAs/Si. Nous avons vu que l'obtention de contact ohmique ITO/GaAs est très délicate et dépend de plusieurs paramètres.

Nous avons dans une première étape optimisée les paramètres de dépôts des couches minces d'ITO, suivis de recuit sous atmosphère d'azote et sous vide à différentes températures. Des résistivités de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ont été obtenues pour la température de recuit de 400°C sous les différents atmosphères avec des valeurs du gap optique de 3,86 - 3,87 et 3,90 eV ceci pour un recuit sous azote (N_2); pour le recuit sous vide et pour des puissances de dépôt de 60, 100 et 150 W respectivement les valeurs du gap ont diminué, elles sont de 3,77 - 3,75 et 3,72 eV. Les caractérisations par DRX montrent que toutes les couches déposées avec différentes puissances et ayant subi un traitement thermique à 400°C sous N_2 ont une structure polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan (222) et son intensité augmente avec la puissance de dépôt tandis que pour le recuit sous vide la structure est amorphe pour 60 et 100 W et elle devient polycristalline pour le dépôt effectué à 150 W.

Dans la deuxième étape nous avons utilisé la méthode I-TLM pour déterminer la résistance spécifique de contact (RSC) et mis en évidence la dépendance de la qualité du contact ITO/n-GaAs du nettoyage de surface, des températures, des durées et de l'atmosphère des recuits.

Une résistance spécifique de contact ITO/n-GaAs de $3,99 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ a été obtenue pour un recuit à 550°C durant 30 minutes sous N_2 . Cette température est celle de croissance du GaAs sur Si. Notre objectif étant d'obtenir un contact ohmique avec une RSC réduite à des températures inférieures à celle de cristallisation du GaAs sur Si.

En se référant aux approches utilisées dans la littérature pour l'obtention de contact ohmique sur le GaAs, nous avons opté pour l'utilisation d'une couche interfaciale de Titane (Ti) très fine. Le titane étant un métal réfractaire (empêche l'interdiffusion des éléments entre

----- *Conclusion* -----

l'ITO le GaAs), et du fait que l'ITO/Ti présente une transmittance de 80% pour l'épaisseur de 10 nm de Titane [100] donc il ne va pas affecter la qualité de l'électrode transparente.

L'insertion de la couche de Ti nous a permis d'obtenir une résistance spécifique de contact égale à $6,48 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 500 °C durant 20 min sous flux de N₂, ce résultat est à comparer avec ceux correspondant à l'interface Au/ Ti/ GaAs, à savoir $\rho_C = 1.7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 450° C et $\rho_C = 2.5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 500°C [33].

Dans ce travail, l'insertion de la couche de Ti nous permet d'obtenir la meilleure résistance spécifique de contact qui est rapportée à ce jour entre l'ITO et n-GaAs à une température relativement basse. Des expériences peuvent être menées sur l'impact de l'épaisseur de Titane et des recuits sur le contact ITO/Ti/GaAs.

En perspective il serait intéressant et opportun de mener des études complémentaires sur la qualité de l'interface ITO/GaAs et ITO/Ti/GaAs pour mieux appréhender la compréhension des mécanismes des réactions entre l'ITO, le Ti et le GaAs, ceci d'une part, puis valider expérimentalement ces étapes technologiques en les intégrant dans un démonstrateur de la cellule solaire tandem GaAs/Si.

Bibliographies

Bibliographies

- [1] Fang S. F et al, « Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, n° 7, p. R31-R58, 1990.
- [2] D. Thibaut, « Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière », thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, 2009.
- [3] D. M. Chapin et al, « A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power », vol. 25, p. 676-677, 1954.
- [4] E. Observ, « Baromètre du Solaire Photovoltaïque », *Systèmes Sol.*, vol. 160, p. 69-83, 2004.
- [5] G. Ramon Alcubilla, « Technologie de fabrication des cellules photovoltaïques GaAlAs/GaAs à hétérojonctions caractérisation électrique et extension aux applications spatiales », Université PAUL SABASTIER de Toulouse, France, 1985.
- [6] W. El-Huni, « Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas coût et très haut rendement à base de nitrures des éléments III-V », Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI- Paris-Saclay, France, 2016.
- [7] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium », Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Algérie, 2011.
- [8] D. Kohen, « Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïques », thèse doctorat, Université Gratian-politaine, 2012.
- [9] J. SZLUFCHIK et al, « Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells », *Proc. IEEE*, vol. 85, n° 5, p. 709-730, 1997.
- [10] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of the recombinations of holes and electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 5, p. 835-842, 1952.
- [11] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 2^e éd. Masson, 1990.
- [12] M. A. Green et al, « Solar cell efficiency tables (Version 50) », *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 25, n° 7, p. 668-676, 2017.
- [13] J. Damon-Lacoste, « Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène. », thèse doctorat, École Polytechnique, France, 2007.
- [14] V. Yannick, « Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince », thèse doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, France, 2005.
- [15] F. Wilfried, « Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations », thèse doctorat, Université Paris-Sud 11, France, 2011.
- [16] P. Chiu et al, « 35.8% space and 38.8% terrestrial 5J direct bonded cells. », présenté à Proc. 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Denver, 2014, p. 11-13.
- [17] K. Louarn, « Etude et réalisation de jonctions tunnel à base d'hétérostructures à semiconducteurs III-V pour les cellules solaires multi-jonction à très haut rendement. », thèse doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France, 2018.

- [18] A. W. Bett et al, « Highest efficiency multi-junction solar cell for terrestrial and space applications », présenté à In 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, 2009, p. 1-6.
- [19] NREL Press Release, NR-4514, 16, 2014.
- [20] J. Tracy et J. Wise, « Space solar cell performance for advanced GaAs and Si solar cells », 1988, p. 841-847 vol.2.
- [21] M. Burgelman et al, « Advanced electrical simulation of thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 296-301, mai 2013.
- [22] S. Lopatin et al, « Z -contrast imaging of dislocation cores at the GaAs/Si interface », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 15, p. 2728-2730, oct. 2002.
- [23] K. Hayashi et al, « MOCVD growth of GaAsP on Si for tandem solar cell application », 1994, vol. 2, p. 1890-1893.
- [24] J. M. Gee et G. F. Virshup, « A 31%-efficient GaAs/silicon mechanically stacked, multijunction concentrator solar cell », 1988, p. 754-758 vol.1.
- [25] J.A. Carlin et al, « High efficiency GaAs-on-Si solar cells with high V_{oc} using graded GeSi buffers », 2000, p. 1006-1011.
- [26] K. Derendorf et al., « Fabrication of GaInP/GaAs//Si Solar Cells by Surface Activated Direct Wafer Bonding », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, n° 4, p. 1423-1428, 2013.
- [27] N. Shigekawa et al, « Surface-activated-bonding-based InGaP-on-Si double-junction cells », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 4S, p. 04ER05, 2014.
- [28] K. Kacha et al, « Investigation of GaAs/Si solar cell with interfacial defects using ANFIS technique », 2015, p. 106-110.
- [29] Z. Liu et al, « Optical loss analysis of four-terminal GaAs/Si tandem solar cells », 2016, p. 1914-1917.
- [30] W.-J. Jiang et al, « The effect of indium tin oxide as an ohmic contact for the 850 nm GaAs oxide-confined VCSELs », *Solid-State Electron.*, vol. 46, n° 11, p. 1945-1948, 2002.
- [31] C. L. Chua et al, « Indium tin oxide transparent electrodes for broad-area top-emitting vertical-cavity lasers fabricated using a single lithography step », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 9, n° 5, p. 551-553, 1997.
- [32] R. Alcotte, « Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques de semiconducteurs III-As sur substrat silicium et formation de contacts ohmiques pour les applications photoniques et RF sur silicium », thèse doctorat, Université de Grenoble, France, 2016.
- [33] E. Havard, « Contribution à l'étude de l'injection électrique dans les VCSEL de grandes dimensions », thèse doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France, 2008.
- [34] D.W. Davies et al, « Indium-based ohmic contacts to n-GaAs, fabricated using an ion-assisted deposition technique », *Semicond Sci Technol*, vol. 14, p. 615-620., 1999.
- [35] S.H. Oh et al, « Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films elaborated by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating », *J. Mater.*, vol. 57, p. 4151-4155, 2003.
- [36] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », thèse doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France, 2009.
- [37] R. Azouani, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », thèse doctorat, Université Paris 13, France, 2009.

- [38] K. Badeker, « Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds », *Ann. Phys.*, vol. 22, p. 749, 1997.
- [39] L. Álvarez-Fraga et al, « Indium-tin oxide thin films deposited at room temperature on glass and PET substrates: Optical and electrical properties variation with the H₂-Ar sputtering gas mixture », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, p. 217-222, 2015.
- [40] J.L. Huang et al, « Reactive Magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics – Electrical Resistivity and Optical Properties », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 9, n° 4, p. 424, 2000.
- [41] T. Minami et al, « Physics of very thin ITO conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 270, p. 37-42, 1995.
- [42] W.F. Wu et B.S. Chiou, « Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio frequency magnetron sputtered indium tin oxide films », *Semicon. Sci. Technol*, vol. 11, p. 1317, 1996.
- [43] B. Parida et al, « Highly Transparent Conducting Indium Tin Oxide Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering and Thermal Annealing », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, n° 3, p. 1455-1462, mars 2019.
- [44] D. Spyros, « arXiv:1210.0035v1 [cond-mat.mtrl-sci] » -26-02-2019-.
- [45] J. C. C. Fan et J. B. Goodenough, « X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films », *J. Appl. Phys.*, vol. 48, n° 8, p. 3524-3531, 1977.
- [46] G. Legeay, « Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, l'évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV. », thèse doctorat, Université de Rennes 1, France, 2011.
- [47] W.-F. Wu et B.-S. Chiou, « Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide films », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 2, p. 196-202, 1996.
- [48] N. Nadaud et al, « Structural Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and In₄Sn₃O₁₂ », *J. Solid State Chem.*, vol. 135, n° 1, p. 140-148, 1998.
- [49] S.-H. Yang et al, « Enhanced optical and electrical properties of ITO on a PET substrate by hydrogen plasma and HCl treatment », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 12, p. 125103, 2013.
- [50] H. Lee et S. W. Cho, « Effect of Ar ion Sputtering on the Surface Electronic Structure of Indium Tin Oxide », *Appl. Sci. Conver. Technol.*, vol. 25, n° 6, p. 128-132, 2016.
- [51] H.-N. Cui et al, « Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods », *Vacuum*, vol. 67, n° 3-4, p. 589-594, 2002.
- [52] V. S. Reddy et al, « The effect of substrate temperature on the properties of ITO thin films for OLED applications », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 12, p. 1747-1752, 2006.
- [53] N. Negin et al, « Structural Properties of Post Annealed ITO Thin Films at Different Temperatures », *Iran J Chem Chem Eng*, vol. 28, n° 2, 2009.
- [54] M. D. Benoy et al, « Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation », *Braz. J. Phys.*, vol. 39, n° 4, 2009.
- [55] S. Takayama et al, « Indium tin oxide films with low resistivity and low internal stress », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 21, n° 4, p. 1351-1354, 2003.
- [56] D. C. Paine et al, « A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium tin oxide », *J. App. Phys.* 85 (1999) 8445, vol. 85, p. 8445, 1999.

- [57] Y. Ding et al, « Rapid thermal annealing effects on vacuum evaporated ITO for InGaN/GaN blue LEDs », *J. Semicond.*, vol. 33, n° 6, p. 066004, 2012.
- [58] T. Maruyama et K. Fukui, « Indium tin oxide thin films prepared by chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 203, n° 2, p. 297-302, août 1991.
- [59] T. Furusaki et al, « Preparation and properties of tin-doped indium oxide thin films by thermal decomposition of organometallic compounds », *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, n° 7, p. 803-806, juill. 1986.
- [60] Y. Takahashi et al, « Dip-coating of ITO films », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 218, p. 129-134, sept. 1997.
- [61] H. Kim et al, « Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films », *J Appl Phys*, vol. 88, p. 6021, 2000.
- [62] H. Ohta et al, « Highly electrically conductive indium tin oxide thin films epitaxially grown on yttria stabilised zirconia (100) by pulsed laser deposition. », *App Phys Lett*, vol. 76, p. 2740, 2000.
- [63] Y. Shigesato et al, « Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films », *J. Appl. Phys.*, vol. 71, n° 7, p. 3356-3364, avr. 1992.
- [64] Y. Shigesato et al, « Crystallinity and electrical properties of tin-doped indium oxide films deposited by DC magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 48-49, p. 269-275, 1991.
- [65] M. Huang et al, « Characterisation and Optimisation of Indium Tin Oxide Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering for Heterojunction Silicon Wafer Solar Cell Applications », *Energy Procedia*, vol. 33, p. 91-98, 2013.
- [66] S. Ray et al, « Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 6, p. 3497-3501, 1983.
- [67] J.-W. Ok et al, « Conductive and transparency characteristics of titanium-doped indium-tin oxide (InSnO₂:Ti) films deposited by radio frequency magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 110, p. 196-201, 2014.
- [68] M. F. A. M. Van Hest et al, « Titanium-doped indium oxide: A high-mobility and transparent conductor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 032111, 2005.
- [69] Y. J. Kim et al, « Study on the electrical properties of ITO films deposited by facing target sputter deposition », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 7, p. 075412, 2009.
- [70] R. N. Joshi et al, « Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 257, n° 1, p. 32-35, 1995.
- [71] H. Nanto, T. Minami, S. Orito, et S. Takata, « Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films prepared on low-temperature substrates by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field », *J. Appl. Phys.*, vol. 63, n° 8, p. 2711-2716, 1988.
- [72] Z. Ghorannevis et al, « Structural and morphological properties of ITO thin films grown by magnetron sputtering », *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 4, p. 285-290, 2015.
- [73] V. Edon, « Dépôt d'oxyde de grille par pulvérisation cathodique magnétron: corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés », thèse doctorat, Université Paris Sud 11, France, 2007.
- [74] I. Guesmi, « Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur », thèse doctorat, Université Paris Sud 11, France, 2012.

- [75] G. Yildirim et al, « Role of annealing environment and partial pressure on structure and optical performance of TiO₂ thin films fabricated by rf sputter method », *Cryst. Res. Technol.*, vol. 45, n° 11, p. 1161-1165, nov. 2010.
- [76] D. Kudryashov et al, « Low temperature growth of ITO transparent conductive oxide layers in oxygen-free environment by RF magnetron sputtering », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 461, p. 012021, 2013.
- [77] M. Gulen et al, « Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n° 2, p. 467-474, 2013.
- [78] H. Koseoglu et al., « Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing », *Vacuum*, vol. 120, p. 8-13, 2015.
- [79] A. B. Shabbir, « Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices », Degree of Doctor of Philosophy, University of London Department of Electronic Engineering, 1998.
- [80] E. H. Hall, « On a New Action of the Magnet on Electric Currents », *Am. J. Math.*, vol. 2, n° 3, p. 287, 1879.
- [81] E. Billi, « Développement de capteurs de gaz électro-chimiques pour le contrôle de la pollution de l'air », thèse doctorat, INSA Lyon, France, 2003.
- [82] K. M. G. Siegbahn, « for his discoveries and research in the field of X-ray spectroscopy ».
- [83] J. Bardeen, « Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact », *Physical Review*, vol. 71, p. 717-727, 1947.
- [84] S. Kurtin et al, « Fundamental transition in the electronic nature of solids », *Physical Review Letters*, vol. 22, p. 1433-1436, 1969.
- [85] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », thèse doctorat, Ecole Centrale de Lyon, France, 2003.
- [86] L. Didier, « Contacts ohmiques sur l'Arseniure de Gallium: utilisation de la méthode de dépôt autocatalytique », thèse doctorat, Ecole centrale de Lyon, France, 1984.
- [87] D. Bertrand, « Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium », thèse doctorat, Université de Grenoble Alpes, France, 2016.
- [88] T. Olivier, « Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques », thèse doctorat, Université de Grenoble, France, 2006.
- [89] T.-J. Kim et P. H. Holloway, « Ohmic contacts to GaAs epitaxial layers », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 22, n° 3, p. 239-273, 1997.
- [90] A. Piotrowska, « Ohmic contacts to GaAs: fundamentals and practice », *ACA Phys. Pol. A*, vol. 84, n° 3, p. 991-504, 1993.
- [91] F. Habashi, « Historical Introduction to Refractory Metals », *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 22, n° 1, p. 25-53, 2001.
- [92] L. Zhou et al, « Low resistance Ti/Pt/Au ohmic contacts to p -type GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 23, p. 3451-3453, 2000.
- [93] S. P. Kowalczyk et al, « Interfacial chemical reactivity of metal contacts with thin native oxides of GaAs », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 3, p. 611-616, 1981.
- [94] H. S. Kim et al., « Indium-tin-oxide/GaAs Schottky barrier solar cells with embedded InAs quantum dots », *Thin Solid Films*, vol. 604, p. 81-84, 2016.

- [95] V. Yannick, « Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince », thèse doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I, France, 2005.
- [96] S. Guo et al, « Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells », *Sol. Energy*, vol. 151, p. 163-172, 2017.
- [97] J. H. Klootwijk et C. E. Timmering, « Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs », présenté à Microelectronics Test Structures. Proceedings ICMTS'04, 247apr. J.-C., p. 2004.
- [98] B. Jacobs et al, « Optimisation of the Ti/Al/Ni/Au ohmic contact on AlGaN/GaN FET structures », *J. Crystall Growth*, vol. 241, n° 1-2, p. 1-18, 2002.
- [99] Q. Wang et al., « High quality non-rectifying contact of ITO with both Ni and n-type GaAs », *J. Semicond.*, vol. 36, n° 5, p. 053003, 2015.
- [100] K. Nahatsuka et al, « CoAl ohmic contact material with improved surface morphology for p-type 4H-SiC », *Materials Science Forum*, vol. 389-393, p. 885-888, 2002.
- [101] S. Marikkannu et al, « Studies on the structural, optical, and electrical properties of jet-nebulized spray pyrolysis ITO thin films », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, n° 4, p. 2531-2537, 2015.
- [102] M. Chuang, « ITO Films Prepared by Long-throw Magnetron Sputtering without Oxygen Partial Pressure », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 7, p. 577-583, 2010.
- [103] J. B. Plumley et al., « Crystallization of electrically conductive visibly transparent ITO thin films by wavelength-range-specific pulsed Xe arc lamp annealing », *J. Mater. Sci.*, vol. 53, n° 18, p. 12949-12960, 2018.
- [104] S. Bhagwat et R. P. Howson, « Use of the magnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, n° 2-3, p. 163-171, 1999.
- [105] J. O. Park et al, « Observation of Crystallization Behavior in ITO Thin Films Prepared by RF-Magnetron Sputtering with and without External Heating », *Mater. Sci. Forum*, vol. 449-452, p. 481-484, 2004.
- [106] T. J. Vink et al, « On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part I. Stress and microstructure », *Thin Solid Films*, vol. 266, n° 2, p. 145-151, 1995.
- [107] A. F. Jezierski et al, « Transparent Indium Tin Oxide (ITO) ohmic contacts to both P- and N-GaAs for surface emitting lasers. », in *Rome C4*, p. 446-447.
- [108] J.-J. Chen et al., « Comparison of Ti/AlPt/Au and Ti/Au Ohmic contacts on n-type ZnCdO », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 1, p. 012109, 2006.
- [109] W. Park et al, « Contact characteristics of Silicon and Indium Tin Oxide (ITO) in Polysilicon Thin-Film Transistor », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 48, p. S1-S4, 2006.

Etude et réalisation d'hétérostructures à semiconducteurs pour cellules solaires photovoltaïques multicouches

Résumé: Cette thèse s'inscrit dans le cadre de développement des hétérostructures pour cellules solaires photovoltaïques multicouches à base de l'hétérojonction n-GaAs/p-Si. En effet, toute technologie nécessite de passer par le développement de contact ohmique faiblement résistif pour minimiser les pertes électriques. Dans les cellules solaires l'électrode doit être conductrice et transparente. L'ITO constitue un bon candidat du fait qu'il présente une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une transmittance supérieur à 90 % dans le visible et son utilisation limite la réflexion du GaAs. La dépendance des propriétés électriques du contact ITO/n-GaAs des traitements de surface du GaAs, des températures, des durées et atmosphères de recuit a été mis en évidence. La résistance spécifique de contact (RSC) ITO/n-GaAs diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre un minimum de $2,36 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le recuit à 500°C durant 20 min sous N_2 puis elle augmente pour le recuit 30 min. L'objectif étant d'obtenir une résistance spécifique de contact faible à température relativement basse nous avons introduit une couche interfaciale de Titane (transmittance > 80%) entre l'ITO et le n-GaAs. Le recuit de ce contact à 500°C durant 20 min sous N_2 révèle une RSC de $6,46 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Study and realization of semiconductors heterostructures for multilayer photovoltaic solar cells

Abstract: This thesis is part of the development of heterostructures for multilayer photovoltaic solar cells based on the n-GaAs / p-Si heterojunction. Indeed, any technology requires a development of low-resistive ohmic contact to minimize electrical losses. In solar cells, the electrode must be conductive and transparent. ITO is a good candidate because it has a resistivity in the range of $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and a transmittance up to 90% in the visible range and its use limits the reflection of GaAs. The dependence of the electrical properties of the ITO/n-GaAs contact on the treatments surface of n-GaAs, temperatures, annealing times and atmospheres on the heat treatment has been demonstrated. The specific contact resistance (SCR) ITO/n-GaAs decreases with increasing temperature to a minimum of $2.36 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ for annealing at 500°C for 20 min under N_2 then it increases for annealing for 30 min. The objective is to obtain a specific low contact resistance at relatively low temperature, we introduced an interfacial Titanium layer (transmittance > 80%) between the ITO and n-GaAs, a specific contact resistance of $6.46 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ for annealing at 500°C for 20 min under N_2 .