

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTE DE GENIE ÉLECTRIQUE ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE

MÉMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE: ÉLECTRONIQUE

OPTION: MICROÉLECTRONIQUE

Présenté par:

M^{elle} ZIANI Nora

Sujet

Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à base d'un TCO sur les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium

Devant le jury d'examen composé de:

Mr. HADDAB Salah	Maître de conférences A	U.M.M.T.O	Président
Mr. BELKAID M ^{ed} Said	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Mr. OUSSALAH Slimane	Maître de Recherche	CDTA (Alger)	Examineur
Mm. LAGHA M. Kahina	Maître de conférences B	U.M.M.T.O	Examinatrice

Soutenu le: 26/06/2013

Remerciements

Je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté de faire ce présent travail.

Durant les années de préparation de ce mémoire, j'ai eu le plaisir de rencontrer et de côtoyer de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici, car leur aide m'a été précieuse :

Un grand merci au Professeur Med Said Belkaid mon promoteur, pour toutes ses orientations et ses précieux conseils, qui m'ont permis d'accomplir ce travail, à qui j'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur HADDAB Salah, Maître de Conférences à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou (UMMTO) d'avoir accepté la présidence de ce jury, je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur OUSSALAH Slimane Maîtres de Recherche dans le Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA) d'Alger et Madame LAGHA MENOUER, Maîtres de Conférences à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou (UMMTO), d'avoir bien voulu évaluer mon travail, et pour leurs remarques pertinentes qui m'ont aidé dans l'élaboration de la version finale de ce manuscrit.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame LAGHA MENOUER Kahina pour m'avoir fait profiter de ses nombreuses connaissances, pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eues et tous ses conseils et remarques qui sont une aide très précieuse.

A tous les membres du Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Électrique (LATAGE), j'exprime ma reconnaissance pour leur amitié, et l'encouragement qu'il m'ont apportée.

A toutes celles et ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail, et qui m'ont apporté leurs connaissances, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus vifs.

Enfin tous mes remerciements, ma reconnaissance et ma gratitude vont à mes très chers parents et à ma précieuse famille pour son soutien indéfectible, sans oublier mes amis(es).

Dédicaces

A mes parents

A mes frères et sœurs

A ma famille

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

Table des matières

Introduction	3
1 Etat de l'art sur les TCO	5
1.1 L'oxyde transparent conducteur (TCO)	5
1.2 Historique	6
1.3 Classification des oxydes transparents conducteurs	7
1.4 Applications des TCO et perspectives	8
1.4.1 Les cellules solaires	9
1.4.2 Revêtements - couches protectrices ou intelligentes	10
1.4.3 Capteurs de gaz	10
1.4.4 Systèmes optoélectroniques	11
1.5 Les caractéristiques des TCO	12
1.5.1 Propriétés optiques des TCO	12
1.5.2 Propriétés électriques des TCO	15
1.5.3 Facteur de mérite	19
1.5.4 Structure de bande des TCO (propriétés électroniques)	20
1.6 La cristallographie de quelque TCO	22
1.7 Méthode de dépôt des TCO en couche mince	27
1.7.1 Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)	29
1.7.2 Spray pyrolyse.	30
1.8 Effet de l'épaisseur des TCO en couche mince sur ses propriétés	32
1.8.1 Sur les propriétés électriques	32
1.8.2 Sur les propriétés optiques	34
2 Les hétérojonctions du type Métal-Semiconducteur	39
2.1 Les hétérostructures	39
2.2 Le contact métal-semiconducteur	41

2.2.1	Caractéristiques d'un contact métal-semiconducteur	42
2.3	Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque du type Métal-Semiconducteur	44
2.4	Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires du type (M-S)	46
2.4.1	Le courant de court circuit I_{cc}	47
2.4.2	La tension de circuit ouvert V_{co}	48
2.4.3	Le facteur de forme (FF)	48
2.4.4	Le rendement de conversion photovoltaïques	48
2.5	Les cellules photovoltaïques du type SnO_2/Si	49
2.6	Les cellules photovoltaïques du type ZnO/Si	50
3	Simulation des hétérojonctions TCO/Si	53
3.1	Logiciel de simulation: PC1D	53
3.2	La simulation électrique sous PC1D	54
3.3	Modèles utilisés pour la simulation sous PC1D	55
3.3.1	Recombinaison Shockley-Read-Hall	55
3.3.2	Mobilité	56
3.3.3	La densité effective (band gap narrowing)	57
3.4	Les modèles optiques	57
3.5	Aperçu du logiciel	58
3.6	La structure des hétérojonctions à simuler	59
3.7	Effet du dopage du silicium sur l'hétérojonction TCO/Si	61
3.8	Influence de la réflexion du TCO sur les hétérojon-ctions TCO/Si	63
3.9	Influence de l'épaisseur du TCO sur les hétérojon-ctions TCO/Si	66
3.9.1	Effet de l'épaisseur du SnO_2 sur l'hétérojonction SnO_2/Si	66
3.9.2	Effet de l'épaisseur du ZnO sur les hétérojonctions ZnO/Si	68
3.9.3	Récapitulation	70
3.10	Influence de gap du TCO sur les hétérojonctions TCO/Si	71
3.11	Récapitulatif	73
3.12	Conclusion	74
	Conclusion	75

Introduction

Le contexte énergétique mondial actuel est marqué par une demande croissante de besoin en énergie dans un contexte de prévision d'une diminution importante voire à long terme un épuisement des énergies fossiles classiques, en particulier le pétrole. Face à cette conjoncture difficile et aux problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, une transition énergétique, qui passe par le recours aux énergies renouvelables, est devenue inéluctable. Parmi ces énergies dites " propres ", l'énergie photovoltaïque, dont le processus physique a été découvert en 1839 par le français Antoine Becquerel, permet la transformation directe de l'énergie solaire en électricité. Cette source d'énergie présente, en outre, l'avantage d'être disponible partout sur la planète et de bénéficier d'un potentiel énergétique considérable. La première cellule photovoltaïque au silicium a été réalisée en 1954 dans les laboratoires Bell aux Etats-Unis et présentait un rendement de conversion de 6 %. Dès lors, de nombreux et rapide progrès ont été réalisés, motivés notamment par la conquête spatiale. Depuis les années 1990, l'énergie photovoltaïque suscite un intérêt grandissant, le but étant à la fois d'essayer de concurrencer les énergies traditionnelles pour une utilisation domestique ou industrielle généralisée, mais également de réduire le coût de conversion photovoltaïque.

Parmi les possibilités qui permettent d'augmenter le rendement de conversion et de diminuer le prix de revient des cellules solaires, la recherche de nouvelles structures et de nouveaux matériaux dans la conception des cellules solaires demandant un faible budget de fabrication est l'une des voies principales. Les nouvelles connaissances acquises dans le domaine des matériaux et des nouvelles structures permettent d'exploiter l'apport de chacun de ces deux paramètres à l'augmentation du rendement photovoltaïque tout en diminuant le prix de revient des nouvelles cellules solaires. C'est dans cette thématique que rentre ce travail de mémoire. Notre attention s'est portée sur l'utilisation des oxydes

transparents conducteurs pour réaliser des cellules solaires à hétérojonction à partir d'un substrat de silicium. Ce type de cellules photovoltaïques est une issue pour réduire le prix de l'électricité solaire à grande échelle. Elles présentent un coût de fabrication faible par rapport aux cellules solaires conventionnelles à homojonction PN vu le coût relativement bas et la facilité de mise en oeuvre des techniques utilisées pour leur fabrication. Elles présentent aussi l'avantage d'avoir un rendement photovoltaïque appréciable.

Quelle que soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire afin d'obtenir un bon rendement. La simulation numérique est couramment utilisée pour l'optimisation des cellules solaires, c'est un moyen performant d'analyse et de compréhension des phénomènes physiques qui peut aider à la réalisation de plusieurs prototypes de cellules avec des conditions et paramètres optimaux. Notre travail a porté sur la simulation et l'analyse des cellules solaires à hétérostructures de type TCO/Si. L'objectif de notre étude est l'analyse de l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde transparent conducteur et de son gap ainsi que de la réflexion sur les performances des cellules solaires à l'aide de la simulation numérique en utilisant le logiciel PC1D.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante: dans le chapitre I nous présentons un état de l'art des TCO et l'effet de leurs épaisseurs sur ses propriétés. Dans un premier temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques. Puis dans un deuxième temps, l'influence de l'épaisseur du TCO en couches minces sur ses propriétés optiques et électriques afin d'avoir un compromis entre l'épaisseur et ses propriétés. Au chapitre II, nous présentons la physique de la structure métal/semiconducteur (M-S). Ensuite nous abordons l'étude des cellules solaires du type M-S avec une attention particulière sur le rôle du TCO (Oxyde Transparent Conducteur) en place et lieu de la couche métallique. Le chapitre III est consacré à la simulation numérique des cellules solaires du type TCO/Si dans le but d'une optimisation de leurs performances. Nous avons utilisé le logiciel PC1D nous permet de simuler numériquement les paramètres photovoltaïques des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de la couche de TCO. Nous présentons le principe de la simulation utilisée, ainsi que l'analyse des résultats de la simulation qui nous permettrons de tirer les conclusions concernant la structure optimale de la cellule.

Chapitre 1

Etat de l'art sur les TCO

Dans ce chapitre nous présenterons l'état de l'art sur les matériaux oxydes semiconducteurs transparents en couches minces. Nous nous intéresserons à leurs propriétés structurales et optoélectroniques, aux techniques permettant leur élaboration ainsi qu'à l'effet de l'épaisseur sur leurs propriétés optiques et électriques.

1.1 L'oxyde transparent conducteur (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCO sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap. Leur intérêt réside dans un compromis entre la conductivité électrique et la transmission optique dans le spectre du visible.

Du point de vue de la structure de bande, la combinaison des deux propriétés dans le même matériau est contradictoire: une matière transparente est un isolant qui possède une bande de valence complètement remplie et une bande de conduction vide, or que la conductivité métallique paraît lorsque le niveau de Fermi s'étend dans une bande avec une grande densité d'états pour fournir la haute concentration du porteur.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption.

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles.

1.2 Historique

Les études sur la transparence et la réalisation des films d'oxyde semi-conducteurs ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leur large gamme d'applications. Les TCO sont connus depuis près d'un siècle. En effet, le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker ; il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [1]. Les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940 [2], avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931 [2] et 1942 [3]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel [2]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M.Matsuoka [4].

Depuis ce temps, il y a eu une amélioration constante dans le dépôt et les propriétés de l'oxyde d'étain SnO_2 , oxyde d'indium In_2O_3 , et des films à base d'oxyde de Zinc ZnO . La dernière décennie a vu le développement de TCO complexes, incluant des oxydes mixtes binaires [5, 6] et ternaires [7, 8] tels que : l'oxyde de zinc étain ZTO [9, 10], l'oxyde de cadmium indium $CdInO$ et l'oxyde d'indium étain gallium $(GaInSn)O$ [10, 11]. Tous les matériaux mentionnés jusqu'ici présentent une conduction de type n (conductivités de type métallique). Cependant, récemment, certains TCO de type p ont été signalés, mais les états accepteurs d'électrons responsables de la conductivité de type p ne sont pas clairement identifiés [12, 13]. En effet, en 1997, Kawazoe et al. ont rapporté l'élaboration de films minces de $CuAlO_2$ présentant une transmission élevée dans le domaine du visible et une conduction de type p [9]. Ceci a ouvert une nouvelle voie dans le domaine de l'optoélectronique en rendant possible la fabrication d'hétérojonction p-n uniquement à base d'oxydes conducteurs transparents.

Matériau	Année	Processus
$Cd - O$	1907	Oxydation Thermique
$Cd - O, Sn - O$	1952	Pulvérisation
$SnO_2 : Cl$	1947	Spray pyrolyse
$SnO_2 : Sb$	1947	pray
$SnO_2 : F$	1951	Spray
$SnO_2 : Sb$	1967	CVD
$Zn - O, Zn - O : Al, In - O$	1971	
In_2O_3	1947	
$In_2O_3 : Sn$	1951	Spray pyrolyse
$In_2O_3 : Sn$	1955	
$In_2O_3 : Sn, Ti-O$	1966	Spray
$Ti - O_2 : Nb, Zn - Sn - O, CdO$	2005	PLD
Zn_2SnO_4, CdO	1992	Pulvérisation
Zn_2SnO_3	1994	Pulvérisation
$a - ZnSnO, Cd - Sn - O$	2004	Pulvérisation
Cd_2SnO_4	1974	Pulvérisation
$a - CdSnO$	1981	Pulvérisation
$InZnO, Zn_2In_2O_5, a - InZnO, In - Ga - Zn - O$	1995	Pulvérisation
$InGaZnO_4$	1995	Pulvérisation
$a - InGaZnO$	2001	PLD

TAB. 1.1 – Histoire des TCO [14].

PLD: L'Ablation par Laser Pulsé (PLD) (Pulsed Laser Deposition).

1.3 Classification des oxydes transparents conducteurs

Selon la polarité des porteurs de charge on distingue deux types de TCO. Les TCO sont de "type n" si les porteurs de charge sont des électrons et si les porteurs de charge sont des trous, les TCO sont dites de "type p".

A ce jour, les TCO les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes simples tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et leurs dérivés comme par exemple $In_2O_3:Sn$, $ZnO:Al$ ou encore $SnO_2 : F$ (Tab. 1.2). Notons que tous ces oxydes sont des conducteurs de type n et ils ont une structure cristalline (Fig. 1.1).

Les TCO de type p connus à ce jour n'ont pas des propriétés électriques et optiques assez performantes pour être utilisés au sein de composés actifs industrialisables. Actuellement, de nombreux travaux de recherches portent aussi bien sur l'amélioration des propriétés de

ces matériaux que sur l'identification et l'élaboration de nouveaux TCO de type p. Récemment, les conducteurs transparents amorphes sont apparus. La majorité de ces TCO amorphe sont présentés par le cation ternaire InGaZnO et le cation binaire CdSnO. Dans ces matériaux amorphes, le mécanisme du transport électronique paraît être complexe mais néanmoins, la performance est très bonne, surtout la mobilité des électrons qui peut être aussi haute que $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, beaucoup mieux que les TCO cristallins commercialisés.

simple	binaire	ternaire
CdO	Cd_2SnO_4	$Zn_{0.45}In_{0.88}Sn_{0.66}O_3$
ZnO	$ZnSnO_3$	$InGaO_3(ZnO)_5$
$In_2O_3 : Mo$	$a - InZnO$	$a - InGaZnO$
$SnO_2 : F$	$a - ZnSnO$	
$ZnO : F$		
$ZnO : B$		
$In_2O_3 : Sn$		
$In_2O_3 : Ti$		

TAB. 1.2 – les différentes classes de TCO de type-n.

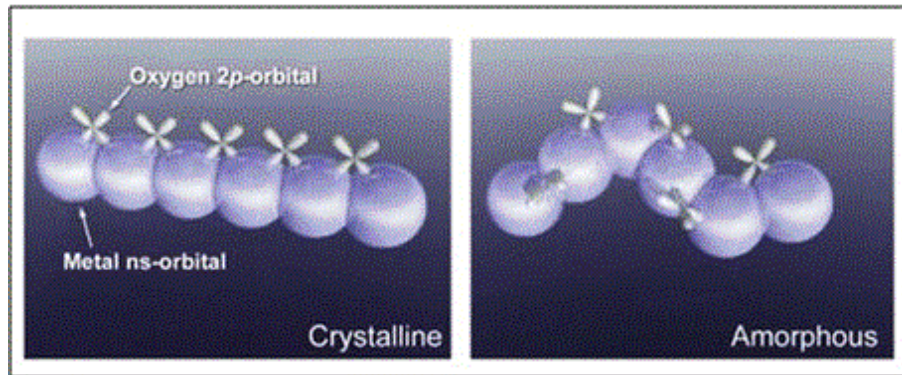


FIG. 1.1 – Structures des TCO [14].

1.4 Applications des TCO et perspectives

Les TCO de type n sont déjà utilisés dans une large variété d'applications, telles que les cellules solaires, les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffante de protection de pare-brise du véhicule contre

le gel et le brouillard [15], les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques (Fig. 1.2).

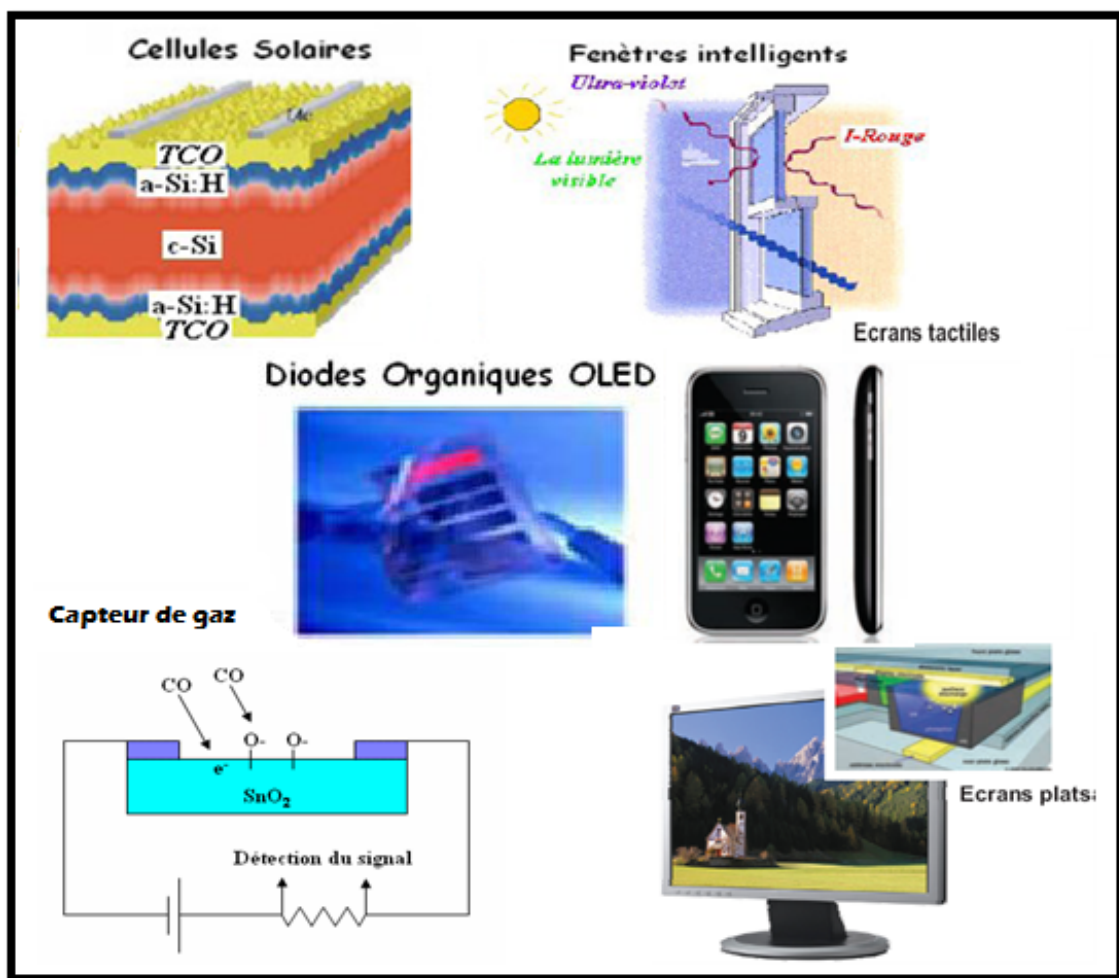


FIG. 1.2 – Illustration de quelques applications des TCO

1.4.1 Les cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères,... etc.

1.4.2 Revêtements - couches protectrices ou intelligentes

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

1.4.3 Capteurs de gaz

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible.

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

Les oxydes métalliques utilisés dans la détection des gaz présentent donc des variations des propriétés électriques après adsorption chimique de molécules gazeuses. Le comportement électrique de ces matériaux semi-conducteurs dépend des modes d'interaction du solide avec la phase gazeuse environnante. Ces interactions sont principalement de trois types :

- la réduction ou l'oxydation des oxydes métalliques.
- l'adsorption du gaz à la surface du semi-conducteur.
- l'échange d'ions.

1.4.4 Systèmes optoélectroniques

Vu leur intérêt, de nombreuses études ont été orientées vers ce domaine d'application. Les oxydes transparents conducteurs ont souvent servi comme électrodes pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Une cellule OLED reprend en fait le principe de la diode électroluminescente qui produit de la lumière lorsqu'elle est parcourue par un courant électrique qui circule de l'anode (+) vers la cathode (-). D'autres études de photoluminescence ont été effectuées sur des nanoparticules d'oxyde d'indium déposées sur le silicium poreux [16].

L'application principale des TCO se concentre essentiellement dans les afficheurs (Fig 1.2). Le marché des TCO a pris un essor important ces dernières années et devrait continuer à croître à l'avenir: ce marché représentait 2,5 milliards de dollars en 2009 et devrait quasiment quadrupler d'ici 2016, d'après les estimations de NanoMarkets [17]. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multipliée par quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d'ici les six prochaines années[17].

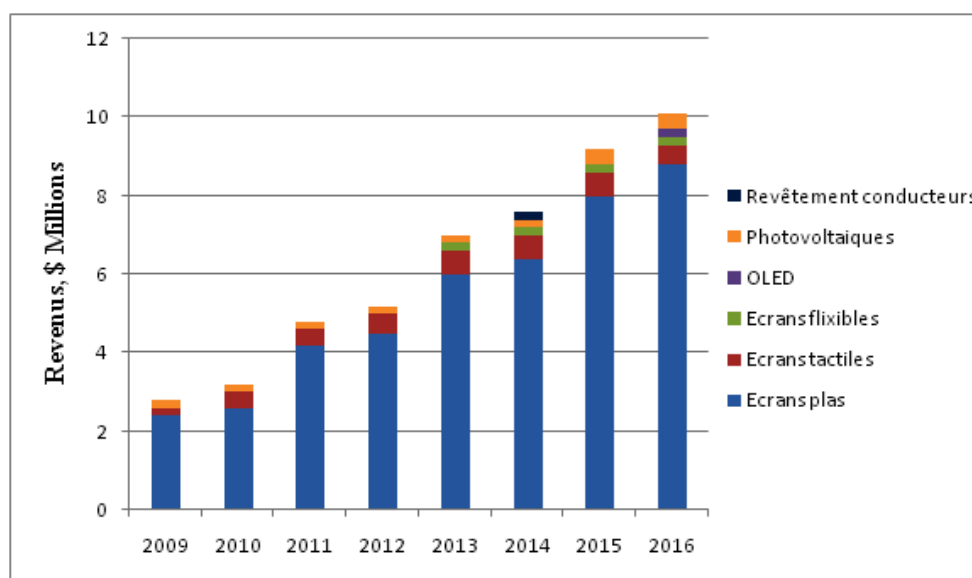


FIG. 1.3 – Marché des TCO par applications [17]

Toutes ces applications correspondent à une thématique en forte émergence: l'électronique transparente. Selon une étude récente[17], le développement de ce domaine peut être divisé en trois générations de dispositifs:

La première génération de dispositifs correspond à l'utilisation passive (car elles utilisent

les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique) de TCO tels que l'ITO et autres matériaux, comme électrodes transparentes. La fabrication de produits tels que les écrans LCD où les écrans tactiles est alors possible. Ces applications existent déjà et sont largement commercialisées (plus de deux milliards de dollars en 2009).

Avec le développement de nouveaux TCO de type n, une seconde génération apparaît, rendant possible la fabrication de transistors transparents (TFTT = Thin Film Transistor Transparent) où encore de diodes électroluminescentes transparentes (T-OLED: Transparent Organic Light Emitting Diodes). Ces applications permettent d'envisager dans un futur proche une nouvelle génération de dispositifs transparents tels que des vitrages éclairants.

On s'attend à ce que d'ici quelque années, le développement de TCO de type p puissent conduire à une troisième génération de dispositifs constitués de jonctions PN transparentes toutes inorganiques. Nous pouvons ainsi envisager la fabrication de circuits électroniques et d'applications combinant toutes les fonctionnalités de l'électronique actuelle et les propriétés de transparence.

Dans ces perspectives de développement de l'électronique transparente, les dispositifs de deuxième et troisième générations nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p.

1.5 Les caractéristiques des TCO

Pour les TCO agissant comme collecteurs transparents de courant, le film TCO doit posséder une haute conductivité et doit être transparent (incolore) dans le visible. En outre, les TCO avec des résistivités élevées sont nécessaires pour certaines applications. Ces différentes caractéristiques sont réalisables en contrôlant soigneusement, à la fois la conductivité électrique et la "fenêtre optique" des électrodes.

1.5.1 Propriétés optiques des TCO

Les propriétés optiques des TCO fournissent un outil puissant pour l'étude des structures de bandes d'énergie, des niveaux d'impuretés, des défauts localisés et les vibrations du réseau. Pour cela il faut d'abord mesurer les spectres de réflexion, de transmission et l'épaisseur des films des TCO ce qui permettra de déduire les constantes optiques principales comme

l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et le gap E_g .

Les propriétés optiques des films de TCO, et les constantes optiques, dépendent fortement des paramètres de dépôt, de la microstructure, du niveau d'impuretés et de la technique de croissance.

Le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO est représenté sur la Fig. 1.4, qui montre trois régions distinctes : absorption, transmission et réflexion [18].

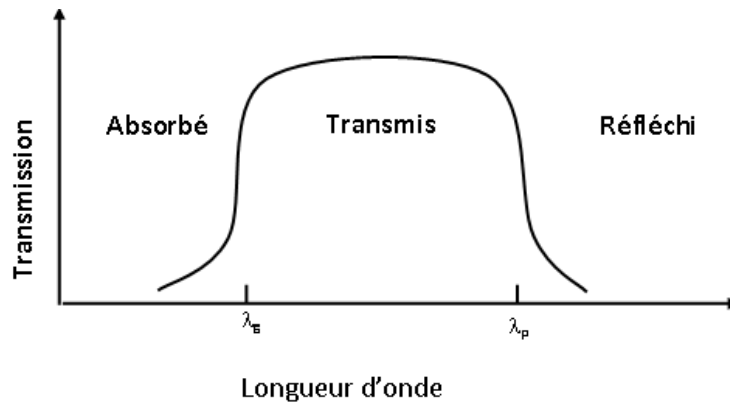


FIG. 1.4 – La fenêtre optique des oxydes transparents conducteurs (TCO).

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise, chaque zone a un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine du proche UV ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction avec :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \geq 3eV \quad (1.1)$$

où h est la constante de Planck, et c est la vitesse de lumière. Dans cette région, on peut estimer la valeur de la bande interdite. Pour les longueurs d'onde élevées, dans le domaine du proche infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchi par le matériau, λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [19].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la

longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad (1.2)$$

où c : désigne la célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [20]:

$$\lambda_p = 2\pi \cdot c \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot \tau}{N \cdot e \cdot \mu}} \quad (1.3)$$

avec ϵ_∞ : la permittivité à haute fréquence et ϵ_0 la permittivité du vide.

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative ϵ du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\epsilon = (n - iK)^2 \quad (1.4)$$

Les parties réelles et imaginaires sont respectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . Ces paramètres déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Près de la fréquence de plasma, les propriétés changent radicalement. Dans la partie infrarouge au dessus de la valeur critique ($\omega < \omega_p$ ou $\lambda > \lambda_p$), la partie imaginaire est grande et la partie réelle devient négative, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour $\omega \ll \omega_p$. Pour ($\omega > \omega_p$ ou $\lambda < \lambda_p$), la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite. L'indice de réflexion est positif et presque constant. Il est défini selon la formule suivante [21]:

$$n = (\epsilon_\infty)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\epsilon_\infty} \quad (1.5)$$

où ϵ_∞ est la permittivité à haute fréquence. Les TCO ont un comportement similaire aux diélectriques dans cette région et sont transparents pour $\omega > \omega_p$. Dans cette fenêtre optique, le film est très peu absorbant ($k^2 \ll n^2$) et la transmission peut s'exprimer :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot e) \quad (1.6)$$

avec T : le coefficient de transmission

R : le coefficient de réflexion

e : l'épaisseur du film considéré

α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

$$\alpha = \frac{4.\pi.K}{\lambda} \quad (1.7)$$

Près de λ_g , la réflexion est nulle et le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande. Après les considérations quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption α s'exprime selon la relation :

$$\alpha \propto \sqrt{(\hbar.\omega - E_g)} \quad (1.8)$$

où $\hbar$: constante réduite de Planck

1.5.2 Propriétés électriques des TCO

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. En effet, le phénomène de transport est le terme appliqué au mouvement des porteurs de charge sous l'action du champ interne où externe. En l'absence d'un champ électrique, le gaz d'électrons dans un semi-conducteur est dans un état d'équilibre, qui est établie à la suite de l'interaction des électrons avec des défauts du réseau. Ces défauts comprennent notamment les imperfections du réseau dans les cristallites, joints de grains, les atomes d'impureté, les vibrations thermiques du réseau (phonons). Si un champ électrique E est appliqué à un matériau, un écoulement de courant électrique, dont la densité J , généralement exprimée en A/m^2 , est donnée par:

$$J = \sigma.E \quad (1.9)$$

où σ est appelé la conductivité électrique du matériau. L'inverse de la conductivité électrique est connue comme la résistivité électrique en $(\Omega.cm)$, elle est exprimée par:

$$\sigma = q.n_v.\mu = \frac{1}{\rho} \quad (1.10)$$

Une des propriétés électriques de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s connue sous le nom de la résistance par carrée, définie comme le rapport de la résistivité ρ par l'épaisseur t de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (1.11)$$

La mobilité des porteurs de charge (μ), mesurée en $cm^2/V.s$, est liée au temps de relaxation (τ) et la masse effective des porteurs de charge (m^*); son expression est donnée par la relation:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.12)$$

La mobilité des porteurs électriques de TCO est généralement déduite de la résistivité électrique et de concentration de porteurs obtenus à partir de mesures à effet Hall. Le temps de relaxation dépend du libre parcours moyen des charges entre deux collisions et de la vitesse de celles-ci. Ces paramètres sont affectés par différents mécanismes de diffusion : diffusion des impuretés ionisées, diffusion des impuretés neutres, diffusion électrons - électrons, diffusion électrons - impuretés et diffusion aux joints de grains [22].

La conductivité des TCO, de type n où p, est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés (Fig. 1.5). Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs.

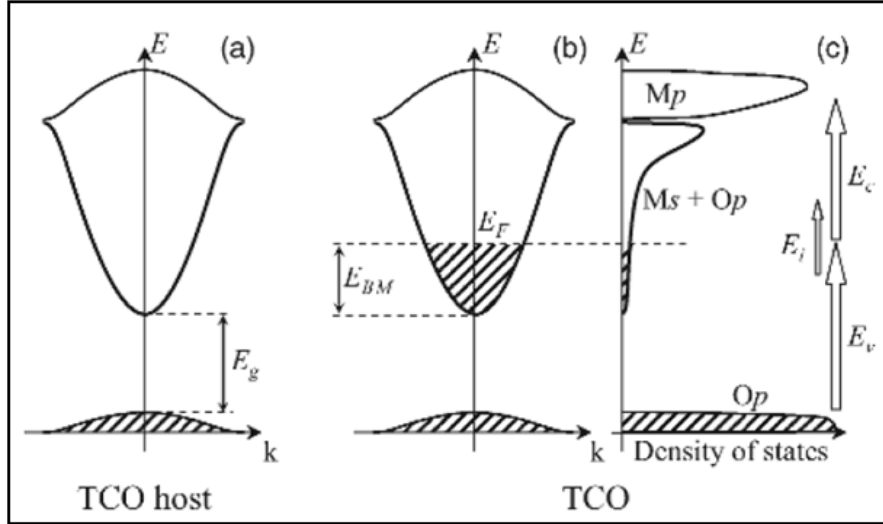


FIG. 1.5 – Structure des bandes électroniques d'un TCO avant et après le dopage [14].

Ces oxydes métalliques peuvent présenter des défauts ponctuels chargés. Il peut s'agir:

- d'oxydes à défaut de métal par lacunes cationiques ou d'oxydes à excès d'oxygène par

anions interstitiels qui libèrent des trous et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p comme l'oxyde de cuivre CuO.

- d'oxydes à défaut d'oxygène par lacunes anioniques ou à excès de métal par cations interstitiels qui libèrent des électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type n comme l'oxyde de zinc.

Des vacances d'oxygène apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction.

Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs. Le tableau suivant présente les éléments utilisés pour le dopage de certains TCO.

Matériau	Dopant
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	$Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te$
ZnO	$Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf$
CdO	In, Sn
$ZnO - SnO_2$	$Zn_2 - SnO_4, ZnSnO_3$
$ZnO - In_2O_3$	$Zn_2 - In_2O_5, Zn_3 - In_2O_6$
$In_2O_3 - SnO_2$	$In_4 - Sn_3O_{12}$
$CdO - SnO_2$	$Cd_2SnO_4, CdSnO_3$
$CdO - In_2O_3$	$CdIn_2O_4$
$GaInO_3, (Ga, In)_2O_3$	Sn, Ge
$Zn - In_2O_3 - SnO_2$	$Zn_2In_2O_5 - In_4Sn_3O_{12}$
$CdO - In_2O_3 - SnO_2$	$CdIn_2O_4 - Cd_2SnO_4$

TAB. 1.3 – Les dopants de quelques TCO.

– Le dioxyde d'étain dopé:

1. In_2O_3 dopé étain (ITO) est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré à bande interdite directe (gap direct) variant entre 3.5 et 4.3 eV selon les auteurs, offrant ainsi une bonne transmission dans le domaine spectral du visible. Dans le cas où l'ITO est dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande de conduction (niveau E_c), son comportement est alors quasi métallique [23]. Deux causes sont à l'origine de cette dégénérescence: les lacunes d'oxygène et l'étain en substitution.

La concentration des porteurs de charges d'un TCO performant est comprise entre $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Après dopage, la densité des porteurs de charge augmente et on note l'apparition de nouveaux niveaux dans la bande interdite, élevant le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction. La largeur de la bande interdite E_g diminue. L'ITO présente généralement une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique σ ($\sigma = Ne\mu$) dépend de la concentration N des porteurs libres et de leur mobilité μ , e étant la charge de l'électron. Dans les TCO, N dépend d'une part de l'état d'oxydation du métal (stoechiométrie de l'oxyde) et d'autre part de la nature et de la quantité des atomes dopants introduits dans le film. Les oxydes de gap $E_g > 3\text{eV}$, parfaitement stoechiométriques et non dopés, se comportent comme des isolants ou alors des conducteurs ioniques [24].

2. SnO_2 dopé Antimoine (ATO) a une plus grande taille de grain ($\approx 600 \text{ \AA}$) sans changement dans les paramètres de maille. Il est clair que Sb est incorporé substitutionnellement. Le dopage également affecte l'orientation préférentielle des cristallites. Typiquement, Les films d'ATO ont une concentration de porteurs $N \geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité $\mu \approx 15\text{-}30 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et une résistivité $\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ($R_{sh} \approx 20\text{-}100 \Omega$) avec $T \approx 80\%\text{-}90\%$. On note que Randhawa et al [25] ont rapporté de meilleurs résultats pour ces films ($\rho \approx 5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $T \approx 95\%$), d'autre part, Shanthi et al [24] ont observé un comportement de recuit semblable à celui des films SnO_2 purs, sauf que les changements des paramètres électriques interviennent au-dessus d'une échelle beaucoup plus petite.
3. SnO_2 dopé Fluor (FTO), Les films de SnO_2 dopé fluor sont polycristallins (taille de grain, $\approx 400 \text{ \AA}$) et cristallisé suivant la structure rutile sans aucun changement dans le paramètre de maille. La diffraction des rayons X pour des films de $\text{SnO}_2\text{:F}$ déposés par spray pyrolyses à différentes températures, montre une orientation préférentielle (200) parallèles au substrat. Ces films ont généralement une haute mobilité (environ $25\text{-}50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) que SnO_2 ou d'ATO. Manificier et al [26], ont rapporté une légère diminution de μ quand SnO_2 est dopé au fluor. N est typiquement environ $5 \times 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ avec $\rho \approx 4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et $T \approx 80\%\text{-}90\%$. Il n'y a aucun changement de μ pour un traitement thermique dans de l'argon ou de l'air à 400°C , mais pour un traitement thermique à vide à 400°C une grande diminution de μ a été rapportée. En général, le recuit à l'air a produit seulement les changements marginaux de N , de μ et de ρ .

1.5.3 Facteur de mérite

Les TCO sont généralement caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une conductivité supérieure à $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et une transmission moyenne dépassant les 80 % dans le domaine du visible[27]. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, un facteur de mérite a été proposé et défini comme étant le rapport entre la conductivité électrique σ et le coefficient d'absorption α (cm^{-1}). Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une forte valeur, or plus ce facteur de mérite est grand, meilleur est le TCO, donné par la relation (1.13).

$$\phi = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} \quad (1.13)$$

Le Tab. 1.4 donne quelques facteurs de mérite pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteur de mérite.

Matériaux	Résistance carrée($\Omega/\square$)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Facteur de mérite (Ω) ⁻¹
ZnO:F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.2	0.02	7
ZnO:Al	3.8	0.05	5
In_2O_3	6	0.04	4
$\text{SnO}_2 : F$	8	0.04	3
ZnO:Ga	3	0.12	3
ZnO:B	8	0.06	2
$\text{SnO}_2 : Sb$	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.20	0.2

TAB. 1.4 – Facteur de mérite pour quelques TCO [24].

A côtés des propriétés électriques et optiques, d'autres critères influent sur le choix des matériaux et de sa méthode de dépôt. La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de mérite. D'autres paramètres relatifs au matériau, sa toxicité, ses propriétés de gravure et ses coûts de production, doivent être pris en considération. Dans le domaine des couches minces, la fréquence du plasma, l'homogénéité du dépôt et sa rugosité de surface,

les stabilités thermiques, chimiques et mécaniques, l'adhérence au substrat et les traitements thermiques minimum nécessaires sont également importants. Enfin les propriétés de surface des TCO peuvent jouer un rôle déterminant sur les performances des dispositifs optoélectroniques. Le Tab. 1.5 résume quelques domaines d'applications spécifiques de TCO en fonction de leurs propriétés correspondantes.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO:F ; Cd_2SnO_4
Haute conductivité	$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$
Faible fréquence de plasma	$\text{SnO}_2 : \text{F}$; $\text{ZnO} : \text{F}$
Haute fréquence de plasma	$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	$\text{SnO}_2 : \text{F}$; ZnSnO_3
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO:F
Très bonne stabilité thermique	$\text{SnO}_2 : \text{F}$; Cd_2SnO_2
Très bonne dureté mécanique	$\text{SnO}_2 : \text{F}$
Très bonne dureté chimique	ZnO:F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO:F
Faible température de déposition	$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$; $\text{ZnO} : \text{B}$; AG
faible toxicité	ZnO:F ; $\text{SnO}_2 : \text{F}$
faible coût	$\text{SnO}_2 : \text{F}$

TAB. 1.5 – Choix des oxydes transparents conducteurs [28].

1.5.4 Structure de bande des TCO (propriétés électroniques)

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. La méthode CLOA (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau.

En effet la coloration des oxydes est principalement due aux cations des métaux de transition du fait de l'excitation des électrons entre les niveaux non dégénérés des orbitales atomiques d. Afin d'éviter toute coloration du matériau, le niveau d de ces métaux doit être complètement rempli. Les TCO sont donc principalement des oxydes à base de cations présentant une configuration électronique de type d^{10} comme Cd^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} et $\text{Sn}^{4+,7+,8+}$.

Des nombreux oxydes métalliques ont de larges bandes interdites en raison des liaisons ioniques entre les cations métalliques et les ions d'oxygène. La nature ionique des liaisons chimiques supprime la formation des niveaux peu profond, i.e. les niveaux donneurs ou

accepteurs, facilement ionisables et renforce également la localisation des électrons et des trous. Cependant, les oxydes métalliques (métaux lourds) de bloc p avec des configurations électroniques ns^0 (où n est le nombre quantique principal) tels que ZnO, CdO, In_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , Sb_2O_3 et leurs oxydes mixtes peuvent être changés en semi-conducteurs de type n par le dopage des électrons. Mais, la situation pour les TCO de type p n'est pas aussi simple que pour les TCO de type n en raison de la localisation forte des trous dans la bande de valence de l'oxyde métallique qui ne peuvent pas migrer sous l'effet d'un champ électrique défini. En effet pour le type n, le minimum de la bande de conduction (CBM) des oxydes métalliques est constitué d'orbitales sphérique s de métal spatialement étalé et la haute conduction électrique est possible si une haute densité de dopage d'électrons est atteinte. Par contre pour les types p le maximum de la bande de valence (VBM) est constitué d'orbitale 2p d'oxygène qui est située plus bas que l'orbitale de valence des atomes métalliques. A cause de la grande électronégativité de l'oxygène, les trous introduits sont localisés près des ions d'oxygène et poursuivent un piège de profondeur. Par ailleurs, la dispersion spatiale de la bande de valence est faible et donc le niveau VBM est plus profond que le dopage de trous est difficile.

Dans le cas des TCO de type n, la forte Interaction entre les orbitales 2p de l'oxygène et ns du métal engendrent la structure des bandes électroniques qualitativement semblable pour tout ces oxydes. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons π liantes et π^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à π formant le haut de la bande de valence (BC). De même la combinaison des orbitales, 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment les orbitales σ liantes et σ^* antiliantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σ^* créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la Fig 1.6 pour la formation de ZnO où l'écart entre σ^* et π forme le gap E_g .

Donc, la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La propagation des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M. Cette notion a été utilisée pour illustrer la possibilité de grande mobilité dans ces mêmes matériaux mais sous forme amorphe.

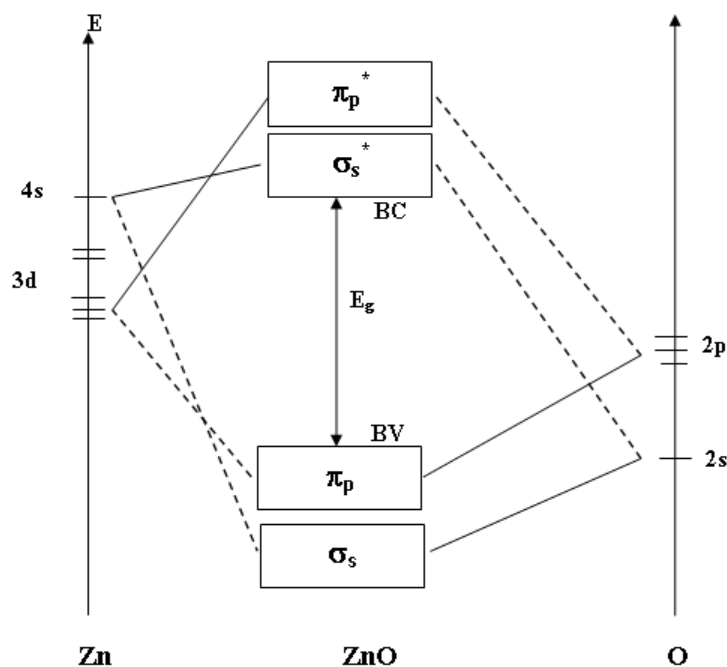


FIG. 1.6 – Diagramme simplifié des bandes électroniques de ZnO [21].

1.6 La cristallographie de quelque TCO

Comme rapporté déjà Il y a plusieurs TCO. Nous concentrons notre travail sur la structure électronique d'un sous-ensemble de ces derniers: le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'indium (In_2O_3), lesquels illustrent leurs propriétés principales.

Le SnO_2 est peut-être le plus simple des TCO. Il est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [29, 30]. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV, selon les auteurs [31, 32]). Il présente un écart à la stoechiométrie du fait de l'existence (plus ou moins grande suivant le mode d'élaboration des couches) de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0.8 < x < 2.0$.

Le dioxyde d'étain SnO_2 connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonale type rutile, avec un groupe d'espace $D4h$. Les paramètres du réseau

cristallin sont les suivants : $a = 4.74 \text{ \AA}$ et $c = 3.19 \text{ \AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain (Rayon $\text{Sn}^{4+} = 0.71 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène (Rayon $\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier (Fig. 1.7). La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [33, 34].

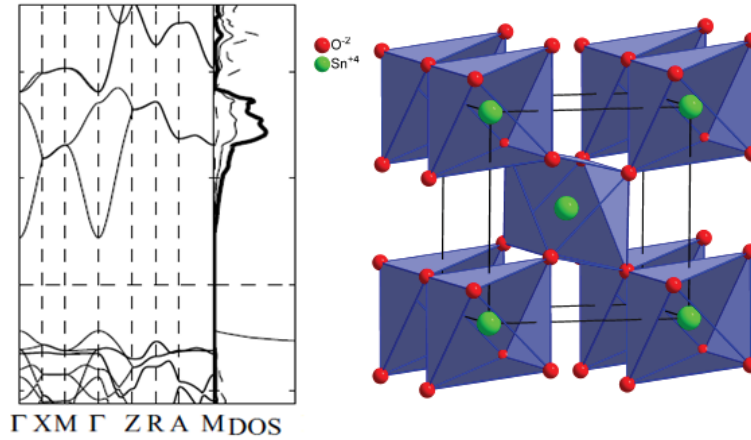


FIG. 1.7 – La structure cristalline (rutile) et la bande interdite de dioxyde d'étain [14].

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs $\vec{K}$ (Fig. 1.7) ($\vec{K}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO_2 est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb). Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible [33]. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ($r=0.132 \text{ nm}$) et du fluor (0.133 nm) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F ($466.5 \text{ k.J.mol}^{-1}$) et Sn-O ($527.6 \text{ k.J.mol}^{-1}$).

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à 350°C . Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stœchiométriques, ils présentent des phases métastables telles

que SnO et Sn_3O_4 . La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C . Cette phase se décompose en SnO_2 et Sn à une température de recuit de 450°C [35]. Ceci montre qu'un recuit des dépôts à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stœchiométrie SnO_2 .

L'oxyde d'indium In_2O_3 est un autre TCO qui est très utilisé. Ceci en raison de ses propriétés optiques, chimiques, et électroniques distinctives, l'oxyde d'indium attire de plus en plus l'attention dans les applications s'étendant des dispositifs optoélectroniques aux sondes chimiques. C'est sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxiques et non toxiques tel que : O_3 [36], CO [37], H_2 [37, 38], NH_3 , NO_2 [38], et Cl_2 [39].

L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C [40]. La densité d'(In_2O_3) est de 7.12 g/cm^3 et peut cristalliser dans deux structures différentes :

- Structure cubique centrée: elle est identique à celle de la bixbyite Mn_2O_3 dont la maille contient 80 atomes. Le groupe d'espace est $\text{Ia}\bar{3}$ et le paramètre de maille est $a = 1,012 \text{ nm}$. Les atomes d'indium sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène
- Structure hexagonale: elle est identique à celle de l'alumine (corindon). On l'obtient soit par ajout de dopants métalliques, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65 kBar et 1000°C [24]).

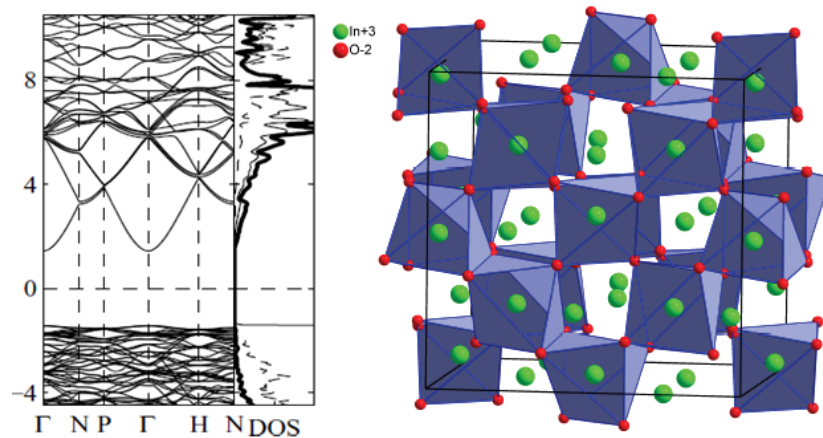


FIG. 1.8 – La structure cristalline (bixbyite) de l'oxyde d'indium et sa structure de bande [14].

Pan et Ma, ont trouvé une transmittance optique (T) dans la région visible et I-Rouge de l'ordre de 90% pour des films purs d'(In_2O_3) déposés par l'évaporation thermique d'un

mélange de SnO_2 - 10 % In dans un oxygène ambiant à 340 °C. C'est la meilleure valeur obtenue pour n'importe quel conducteur transparent non dopé et rivalise ceux pour le système d'ITO très étroitement. L'indice de réfraction dans la région visible s'étend entre 1.9 et 2.08. Muller [25] a rapporté une masse efficace $m^*=0,3m_e$ pour les électrons de conduction.

In_2O_3 est un semi-conducteur de type n avec un gap direct. La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (défauts intrinsèques dans la structure).

Il y a une grande différence dans la littérature concernant l'énergie du gap. À la température ambiante, elle varie entre 3,55 et 3,75 eV [41, 42]. L' In_2O_3 en tant que conducteur transparent a une mobilité plus élevée qui varie dans la gamme $10 - 75 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, avec une concentration d'électron $N \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, et une résistivité $\rho = 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ [41, 26]. Les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement thermique réducteur qui améliore la conductivité. D'autre part, il s'est avéré qu'un traitement thermique d'oxydation a pour conséquence une diminution de la conductivité.

Parmi les TCO les plus importants, notamment pour les applications photovoltaïques, ZnO . Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [43].

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur du groupe II-VI. Il cristallise sous différentes structures, le zinc blende et la Wurtzite. Les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous la structure Wurtzite (Fig. 1.9). Cette structure peut se définir comme un empilement hexagonal d'oxygène ($a=3,250 \text{ \AA}$, $c=5,205 \text{ \AA}$). Les tétraèdres sont liés entre eux par les atomes d'oxygènes et leurs centres sont occupés par un cation Zn^{2+} .

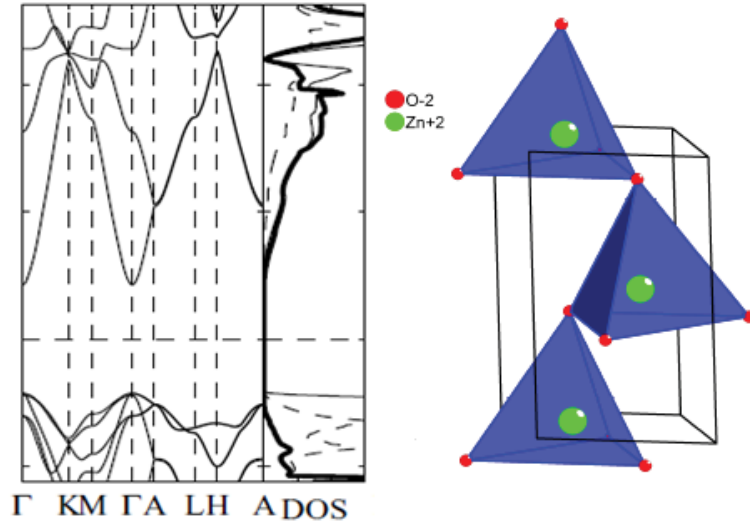


FIG. 1.9 – Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) et sa structure de bande [14].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [44]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [45, 46]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [47, 48].

Srikant et Clarke [49] annoncent que l'énergie de gap du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont sur le même axe des vecteurs $\vec{K}$ (Fig. 1.9) ($\vec{K}$ est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

1.7 Méthode de dépôt des TCO en couche mince

Les couches minces des oxydes transparents conducteurs sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques ” (PVD : physical vapor deposition) ” les méthodes chimiques ” (CVD : chemical vapor deposition) (Fig. 1.10).

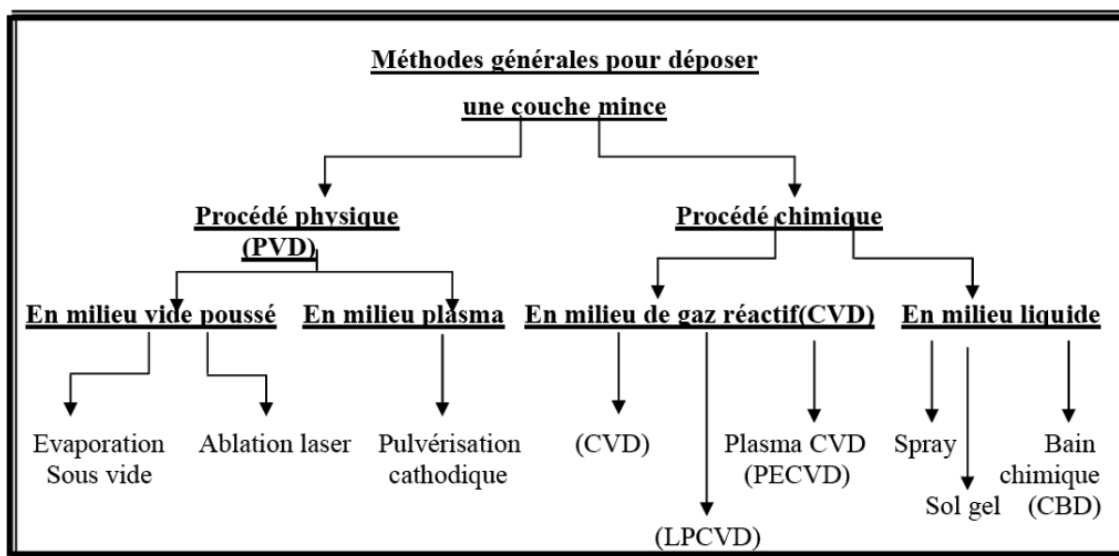


FIG. 1.10 – Classification des procédés de dépôt de couches minces [50].

Les méthodes physiques consistent en la formation du film à déposer par une évaporation puis condensation du matériau. L'évaporation peut se faire par effet Joule, ou à partir d'un canon à électron, et peut être assistée par un bombardement ionique, ou par plasma (pulvérisation cathodique ou sputtering). Les méthodes chimiques font, quant à elle, intervenir des réactions chimiques pour la formation du dépôt. Les précurseurs sont dans ce cas généralement introduits sous forme gazeuse, et réagissent à la surface du substrat pour former le dépôt. La CVD peut être assistée par une excitation extérieure comme un plasma.

Une comparaison générale des différentes techniques de croissance, basée sur les divers paramètres de dépôt et les caractéristiques des films d'oxydes transparents conducteurs,

est montrée dans le Tab. 1.6.

Technique de dépôt	CVD	Spray	Pulvérisation	Electrodéposition	évaporation
Température du substrat	Haute	Haute	Basse	ambiante	Haute
Taux de croissance	Haut	Haut	Bas	Bas	Haut
Uniformité du substrat	Haute	Faible	Excellente	Excellente	Modérée
Reproductibilité	Haute	Modérée	Excellente	Excellente	Modérée
Coût	Modérée	Bas	Haut	Haut	Modérée
Conductivité électrique	Modérée-Excellente	Modérée-Excellente	Excellente	Excellente	Modérée-Excellente
Transmission	Modérée-Excellente	Modérée-Excellente	Excellente	Excellente	Modérée

TAB. 1.6 – Comparaison de diverses techniques de croissance utilisées pour le dépôt des TCO en couches minces [51].

Un récapitulatif du Tab. 1.6 nous permet de classer les diverses techniques comme suit :

- Le procédé spray pyrolyse peut être utilisé pour la croissance des films peu coûteux destinés pour des applications à grande échelle où l'uniformité n'est pas l'exigence fondamentale.
- La technique de croissance par ions assistés est particulièrement appropriée au dépôt de polystyrène (matière en plastique) comme des matériaux où le chauffage de substrat n'est pas possible.
- Pour la croissance des films de qualité reproductibles de dispositifs, la pulvérisation et la CVD ont été intensivement employées. Cependant, les taux de dépôt de méthodes de CVD sont habituellement plus grands que ceux des techniques de pulvérisation. La technique de dépôt par pulvérisation, bien que plus complexe et plus cher, reste la préférée car elle permet une meilleure commande de l'homogénéité de l'épaisseur du film en plus de sa haute qualité. En outre, la technique de pulvérisation est moins toxique que la CVD [51].

Selon le mode de fabrication, les films d'oxyde transparent conducteur peuvent être amorphes,

polycristallins ou monocristallins. Les principaux paramètres opératoires influençant sa structure sont :

- la composition, la pression, les débits du gaz utilisé dans le procédé,
- la nature du substrat, la préparation de sa surface,
- la température opératoire (température du substrat)

1.7.1 Dépôts chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatile du matériau à déposer, en contact soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont :

- la nature et la température du substrat,
- la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz,
- la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction.

Plusieurs types de techniques CVD sont distinguées selon que le dépôt s'effectue à pression atmosphérique (Air Pressure Chemical Vapour Deposition : APCVD), à basse pression comme par exemple (Low pressure Chemical Vapour Deposition : LPCVD), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques: on parle alors de MOCVD Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

Dans un réacteur CVD, il se produit des phénomènes physico-chimiques depuis l'introduction des réactifs gazeux dans le réacteur jusqu'à l'extraction des espèces produites (Fig. 1.11) Ces phénomènes se résument par les étapes suivantes :

- transport des précurseurs gazeux dans le réacteur
- réactions chimiques entre les précurseurs gazeux aux hautes températures à l'intérieur du réacteur
- dépôt au contact avec le substrat des espèces chimiques qui participent aux réactions.
- évacuations des espèces gazeuses produites par les réactions chimiques

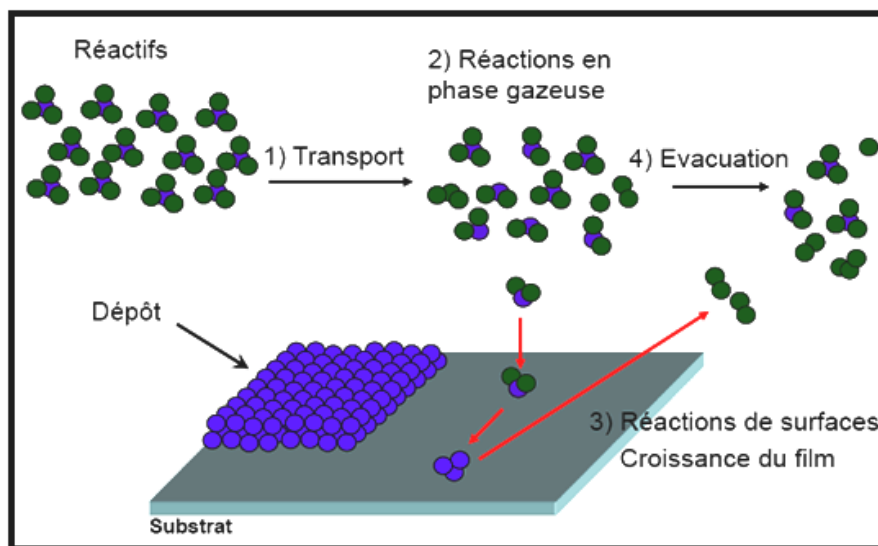
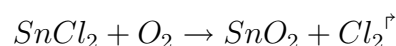


FIG. 1.11 – Phénomènes physico-chimiques se produisant dans un réacteur CVD.

Prenant l'exemple de dépôt des couches SnO_2 dans un réacteur APCVD, ces dernières sont obtenus en mettant une quantité du chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en ébullition contrôlée par une résistance chauffante; les vapeurs résultantes sont transportées par un flux d'oxygène de pression de 0,5 bar à l'intérieur du tube et entrent en réaction, pour se déposer sur les substrats de silicium et de verre déjà introduits dans le four qui est porté à la température de 490 °C. La réaction chimique qui mène à la déposition de l'oxyde d'étain est la suivante :



1.7.2 Spray pyrolyse.

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition, et elle n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité.

” Spray pyrolyse ” est le nom le plus courant donné à cette technique. Il est composé de spray et pyrolyse:

Spray: est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

Pyrolyse: vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs.

La Fig. 1.12 représente le schéma du système spray pyrolyse. Le processus de cette technique est le suivant :

- le substrat est placé sur une plaquette régulée en température.
- le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées.
- les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas des autres composés.
- la solution spray actionnée par le gaz porteur arrive vers l'atomiseur et se projette sur le substrat.
- la température du substrat est mesurée par un thermocouple. La plage de mesure de la température est située entre 300 °C et 600 °C.

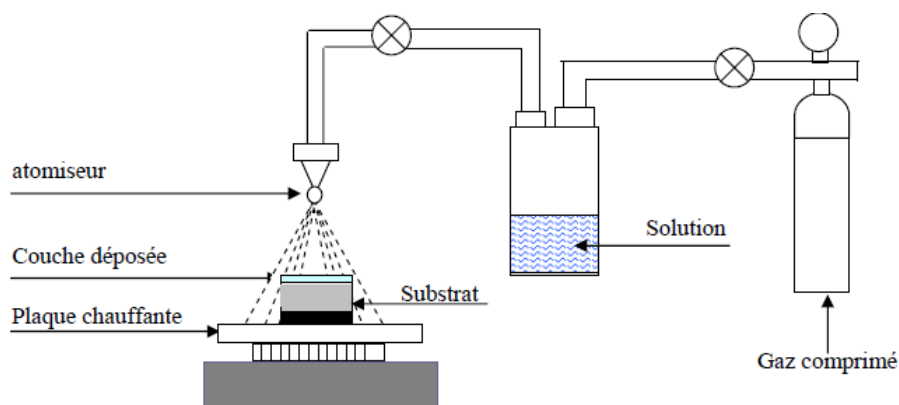


FIG. 1.12 – Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

En effet, le dépôt de couches minces par spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (Fig. 1.12). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique.

Les paramètres de dépôt influençant les propriétés des couches minces:

- la température de substrat .
- La solution du précurseur : le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur.

Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur.

La microstructure des couches minces joue un rôle important sur les propriétés optoélectroniques des oxydes semi-conducteurs transparents. Nous allons nous intéresser à l'influence de l'épaisseur des films d'oxydes semi-conducteurs transparents sur ses propriétés électriques et optiques.

1.8 Effet de l'épaisseur des TCO en couche mince sur ses propriétés

Il est bien connu que la conductivité électrique augmente et la transparence optique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de couche de TCO [52]. Pour un bon compromis entre ces deux exigences plusieurs travaux expérimentaux sont publiés.

1.8.1 Sur les propriétés électriques

La concentration des porteurs dans les couches plus épaisses est relativement importante, ce qui provoque l'accumulation de stress interne qui peut craquer le film et donc diminuer la mobilité des porteurs. Le comportement opposé de ces deux propriétés: la concentration des porteurs et leurs mobilités provoque d'abord la diminution de la résistivité électrique avec l'épaisseur, et qui augmente brusquement par la suite lorsque l'épaisseur critique est atteinte [53]. La Fig. 1.13 montre les variations de la concentration et de la mobilité des porteurs selon l'épaisseur de la couche d'oxyde de Zinc dopé Molybdène MZO [53].

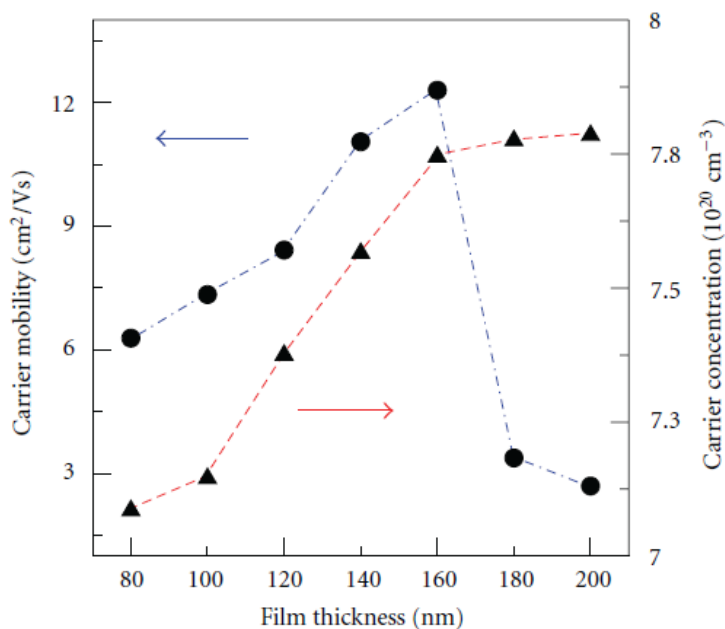


FIG. 1.13 – Influence de l'épaisseur des films MZO sur la concentration et la mobilité des porteurs [53].

D'après Chin-Chiuan Kuo et al [53], la concentration de porteurs augmente avec l'épaisseur du film, mais devient par la suite constante lorsque l'épaisseur du film est plus de 160 nm. En effet Les films de 80 nm d'épaisseur montrent une structure plus désordonnée et des défauts d'empilement qui causent la faible concentration des porteurs. Ces défauts piègent les transporteurs ce qui va réduire la concentration des porteurs libres. Différemment, la mobilité des porteurs augmente initialement avec l'épaisseur du film, mais réduit tout d'un coup lorsque l'épaisseur du film est plus de 160 nm. Cette forte diminution de la mobilité des porteurs peut être attribuée à la discontinuité structurelle ou des fissures [53] ainsi qu'à la collision des porteurs de charge. Des phénomènes similaires ont été signalés dans les films d'oxyde d'indium dopés molybdène MIO [54].

La résistivité électrique de MZO augmente d'abord avec l'épaisseur de film jusqu'à ce qu'elle atteigne un minimum, $1,10 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, à 160 nm d'épaisseur, puis monte soudainement comme la montre la Fig. 1.14.

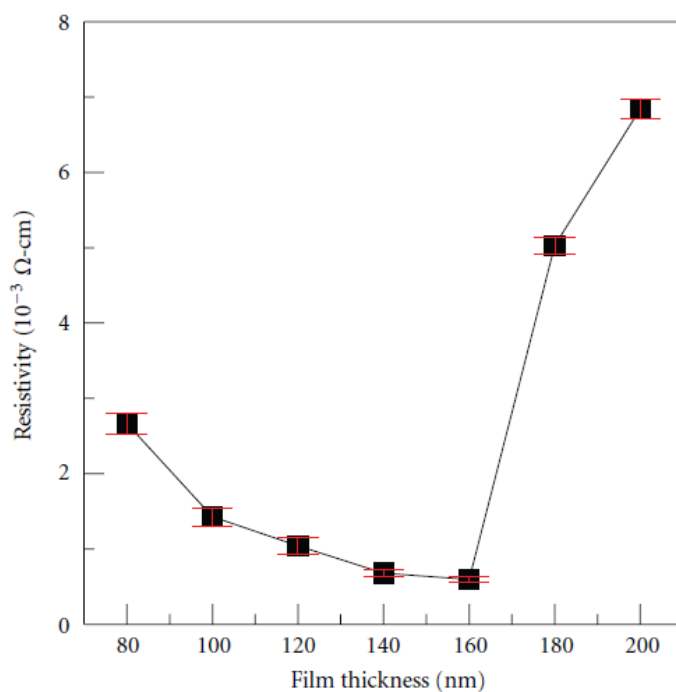


FIG. 1.14 – Variations de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur de MZO [53].

1.8.2 Sur les propriétés optiques

Le Tab. 1.7 présente les constantes optiques des couches minces du dioxyde d'étain dopé Antimoine ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$). A partir de ces données, il peut être observé que tous les films présentent de transmission élevées et que l'indice de réfraction est pratiquement indépendant de l'épaisseur [55].

Épaisseurs(nm)	Indice de réfraction	Transmission(%)
150	1.40	90 (vis)
388	1.40	89 (vis)
600	1.45	82 (vis)
988	1.45	77 (vis)

TAB. 1.7 – Les constantes optiques des couches minces SnO_2 dopé Sb [55].

La Fig. 1.15 représente les courbes de transmission T en fonction de l'épaisseur (d) des couches de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ [55].

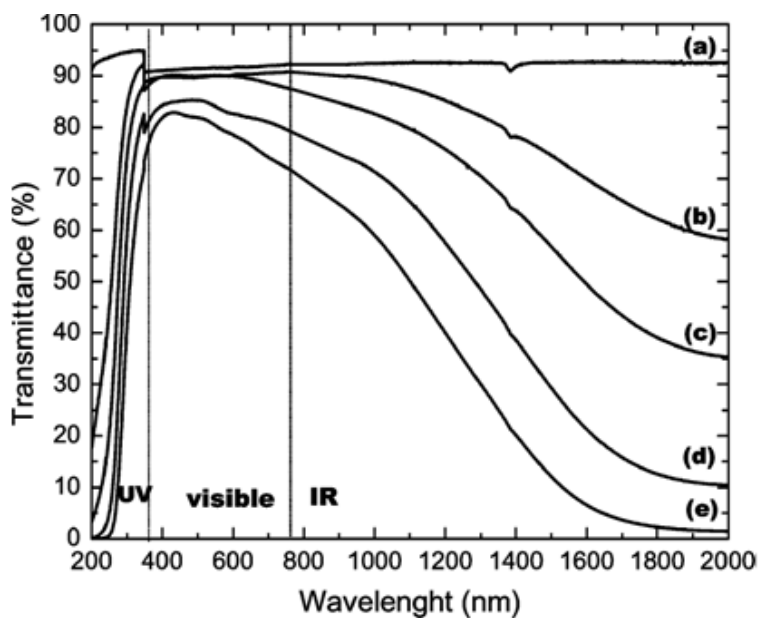


FIG. 1.15 – Les spectres de transmission de l'oxyde d'étain dopé antimoine $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ en fonction de son épaisseur (a)substrat,(b)150 nm,(c)388 nm, (d)600 nm, et(e)988 nm [55].

D'après la Fig. 1.15, la transmission diminue progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette caractéristique est comprise par le fait que l'augmentation de l'épaisseur provoque l'augmentation de la diffusion, la réflexion et de l'absorption optique sur la surface de couche mince. En plus, au-dessus de 900 nm, dans le proche infra-rouge, la transmission totale chute, en raison de l'absorption par les porteurs libres.

La variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces d'oxyde de Zinc dopé Molybdène MZO est présentée dans la Fig. 1.16 [53].

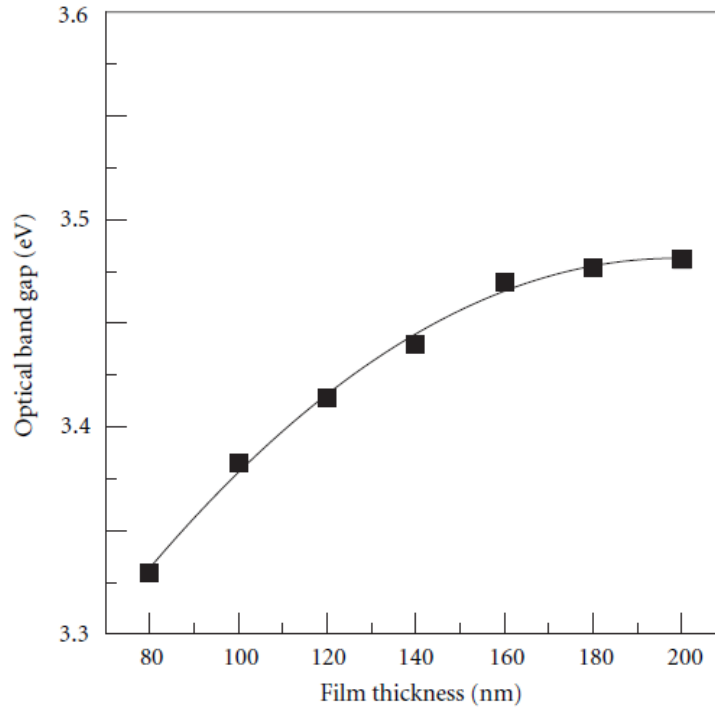


FIG. 1.16 – Le gap en fonction de l'épaisseur de MZO [53].

Si l'on corrèle cette augmentation du gap avec celle de concentration N observée à la Fig. 1.13, on peut alors l'expliquer par l'effet "Burstein-Moss" (BM) [Burstein 1954; Moss 1954]. Les porteurs de charge introduits en plus dans les couches de MZO remplissent les bandes d'énergie situées juste au-dessus de la bande de conduction, provoquant ainsi un élargissement du gap optique qui est décrit comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau. L'équation (1.14) décrit la dépendance de l'élargissement du gap (ΔE_g) avec la concentration des électrons (N), selon la théorie de BM. Il varie selon $N^{2/3}$ [56].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8em^*} \left(\frac{3N \cdot 10^6}{\Pi} \right)^{2/3} \quad (1.14)$$

ΔE_g [eV]: élargissement du gap dû à l'effet Burstein-Moss

h [J.s]: constante de Planck.

N [cm^{-3}]: concentration de porteurs de charge.

e : charge de l'électron.

m^* : masse effective de l'électron dans la bande de conduction.

Les performances globales des couches d'oxyde transparent conducteur en fonction de différentes épaisseurs peuvent être comparées par la valeur de facteur de mérite comme indiqué dans la Fig. 1.17. La transmission moyenne dans le spectre du visible pour les différentes épaisseurs est d'environ 80% comme la montre la Fig. 1.15. Donc la valeur du facteur de mérite est dominée par les performances électriques des couches de MZO. En raison de la plus faible résistivité, la couche MZO d'épaisseur 160 nm a une valeur maximale de facteur de mérite, $5,49 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ [53].

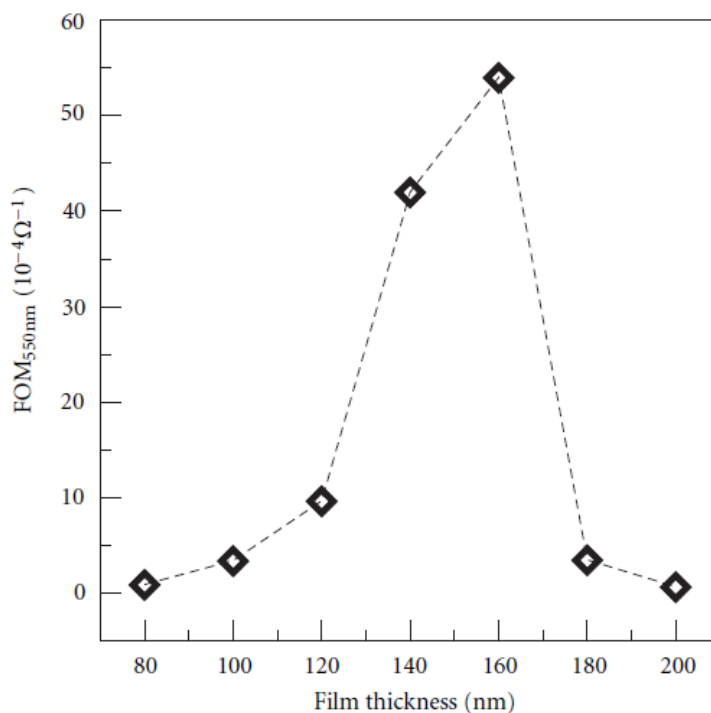


FIG. 1.17 – Le facteur de mérite en fonction de différentes épaisseurs de MZO [53].

Les propriétés optiques et électriques des films de dioxyde d'étain (SnO_2) déposé par APCVD sont résumées dans le Tab.1.8 [57].

Épaisseurs(nm)	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Transparence(%)
150	$3,4.10^{-2}$	>75 (vis)
200	$1,5.10^{-2}$	>75 (vis)
300	$3,0.10^{-3}$	≈ 75 (vis)
400	$5,0.10^{-4}$	<70 (vis)
500	$1,0.10^{-3}$	<70 (vis)

TAB. 1.8 – Les propriétés optiques et électriques des films SnO_2 [57].

Chapitre 2

Les hétérojonctions du type Métal-Semiconducteur

2.1 Les hétérostructures

Une homojonction est constituée par un seul substrat semi-conducteur dans lequel se trouvent deux régions dopées différemment, l'une de type (n) et l'autre de type (p). Par contre une hétérojonction est la mise en contact de deux semi-conducteurs de nature différente.

Dans les cellules solaires conventionnelles à homojonction PN, l'émetteur est constitué par la zone fortement dopée, alors que dans les cellules solaires à hétérojonction cet émetteur est remplacé par le matériau à large gap. Cependant, le problème de recombinaison en surface rencontré dans la cellule photovoltaïque à homojonction est remplacé par le problème des recombinaisons au niveau de l'interface. Il est à signaler que le taux de recombinaison au niveau de l'interface est considérablement inférieur au taux de recombinaison au niveau de la surface. Cette comparaison est valable dans le cas où, le matériau à large gap est passif, c'est-à-dire, présente une faible absorption et une recombinaison nulle.

Les modèles qui traitent des hétérojonctions:

- Le modèle d'Anderson, dans ce cas on ne tient pas compte des états d'interfaces;
- Des modèles tenant compte des états d'interfaces et des pertes qui influent sur le profil des bandes engendrant les recombinaisons;
- Des modèles qui prennent en considération les états d'interfaces et le transport de charge par effet tunnel. Dans notre cas, nous utiliserons le modèle d'Anderson.

Le modèle d'Anderson

Le modèle d'Anderson a été développé en 1960 [58]. Il est considéré comme le modèle de base dans l'étude des hétérojonctions. Ce modèle prend en compte les propriétés électroniques des matériaux qui constituent l'hétérojonction à savoir : l'affinité électronique χ , les largeurs des bandes interdites des matériaux (E_g), les dopages dans les matériaux. Ce modèle ne prend pas en considération les états d'interfaces.

Les hétérostructures constituent une voie intéressante pour la conversion photovoltaïque à faible coût. En effet, les cellules solaires à hétérojonction présentent l'intérêt d'avoir un rapport entre le rendement physique et le rendement économique meilleur que celui des cellules solaires conventionnelles à homojonction PN. Ceci, par le fait que lors de la fabrication de ce type de cellules, l'étape de la diffusion de dopants dans le silicium pour réaliser la jonction est éliminée. Aussi, elles peuvent être réalisées par des techniques de fabrication faciles à mettre en œuvre.

L'étude de la première cellule à hétérojonction a été présentée en 1974 par Fuhs [59], lorsqu'il a proposé de former une hétérojonction entre un émetteur en silicium amorphe avec un substrat en silicium cristallin dans les cellules solaires. Ce type de cellules solaires est nommé HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) ou hétérojonction avec couche intrinsèque. Le plus haut rendement de ce type de cellule est de 22% obtenu par le groupe Sanyo en 1991 [60].

Cependant, les cellules solaires du type Schottky formées à l'aide d'une structure composée d'un métal et d'un semiconducteur en contact sont aussi étudiées à la même époque que les cellules du type HIT. Le concept des cellules solaires à hétérojonction repose sur le contact redresseur qui s'établit entre le métal et le semiconducteur. Le métal est généralement représenté par un oxyde transparent conducteur TCO (Transparent Conductive Oxide). Anderson et Kent [60, 61, 62], ont étudié la première cellule solaire à hétérojonction du type Schottky $\text{SnO}_2\text{-Si}$ en 1975. Cette étude a montré que la barrière Schottky est de 0.8 V lorsque le silicium est de type n et elle est de 0.27- 0.37 V si le silicium est de type P [63, 64]. Des études récentes ont montrées que la hauteur de barrière des diodes du type $\text{SnO}_2\text{-Si(p)}$ atteint 0.87 eV [65, 66, 67].

Pour qu'on puisse comprendre le fonctionnement et les caractéristiques de ces cellules,

détaillant d'abord les principales caractéristiques du contact métal-semiconducteur.

2.2 Le contact métal-semiconducteur

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont en contact, ils échangent des électrons de manière à aligner leurs niveaux de Fermi. Cet échange se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître, comme dans la jonction PN, une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentiel (la tension de diffusion V_d) qui arrête la diffusion des porteurs et définit l'état d'équilibre. En fonction du dopage du semiconducteur et des valeurs des travaux de sortie des deux matériaux, le contact métal-semiconducteur peut être de type redresseur ou ohmique (Tab. 2.1):

Contact	semiconducteur de type n	semiconducteur de type p
Redresseur	$\phi_M > \phi_{Sc}$	$\phi_M < \phi_{Sc}$
Métallique	$\phi_M < \phi_{Sc}$	$\phi_M > \phi_{Sc}$

TAB. 2.1 – Contact ohmique ou 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.

Le contact redresseur est obtenu lorsqu'une zone désertée en porteurs majoritaires d'épaisseur W apparaît du côté semiconducteur par contre le contact métallique est établi lors de l'apparition d'une zone d'accumulation des porteurs majoritaires du côté semiconducteur.

Dans notre cas on s'intéresse au contact schottky sur lequel il repose le fonctionnement des cellules solaires du type Métal-Semiconducteur, le diagramme des bandes d'énergie suivant présente un contact métal-semiconducteur du type redresseur.

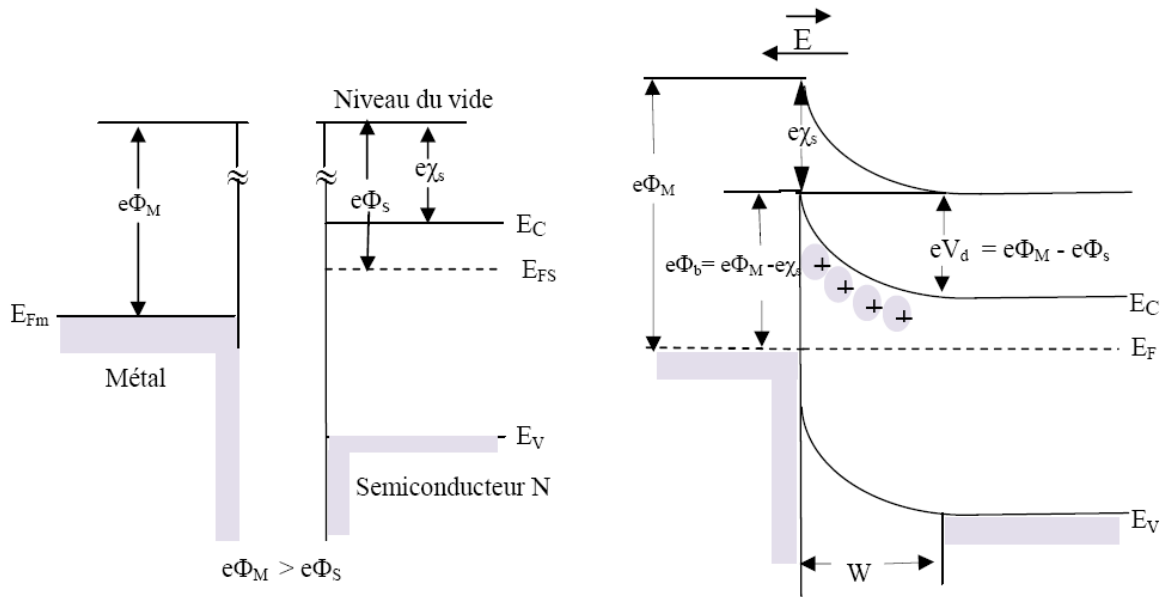


FIG. 2.1 – Cas où le semiconducteur est de type n.

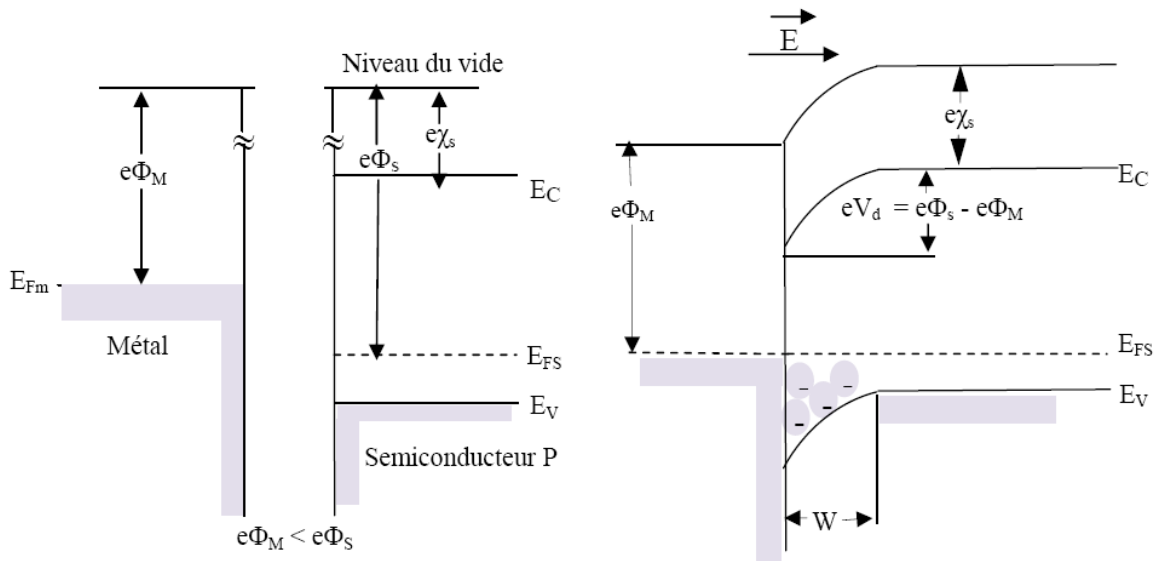


FIG. 2.2 – Cas où le semiconducteur est de type p.

2.2.1 Caractéristiques d'un contact métal-semiconducteur

Un contact métal semiconducteur est caractérisé par la hauteur de barrière ϕ_B entre le métal et le semiconducteur, la barrière Schottky (V_d) entre le semiconducteur et le métal

et du courant électrique traversant le contact avec:

si le silicium est du type n $\phi_B = \phi_M - \chi_{scn}$ (2.1)

$$V_d = \phi_M - \phi_{Sc} = \phi_M - \chi - \frac{E_c - E_{F,n}}{q} \quad (2.2)$$

si le silicium est du type p $\phi_B = E_g + \chi_{scp} - \phi_M$ (2.3)

$$V_d = \phi_{Sc} - \phi_M = \chi + \frac{E_c - E_{F,p}}{q} - \phi_M \quad (2.4)$$

ϕ_M : travail de sortie du métal

χ_s : affinité électronique du semiconducteur.

E_c : niveau d'énergie de la bande de conduction

$E_{F,n}$: niveau d'énergie du niveau de Fermi du semiconducteur type n

$E_{F,p}$: niveau d'énergie du niveau de Fermi du semiconducteur type p.

Le courant électrique à l'obscurité dans l'hétérostructure métal-semiconducteur est dû essentiellement aux porteurs majoritaires. Le courant est différent suivant les regions de la structure; à l'interface, il est conditionné par l'émission thermoionique et tunnel. Dans la zone de charge d'espace du semiconducteur, il est régi par le phénomène de diffusion. Dans un contact métal semiconducteur c'est le processus thermoélectronique qui domine, qui est dû au passage des électrons au dessus de la barrière de potentiel. Il est composé de deux courants, l'un dirigé du métal vers le semiconducteur et l'autre du semiconducteur vers le métal.

Le courant qui circule du semiconducteur vers le métal est exprimé en fonction des barrières ϕ_B et (V_d), soit :

$$J_{Sc \rightarrow M} = \left(\frac{4\pi q m^* K^2}{h^3} \right) T^2 \cdot \exp \frac{-q\phi_B}{KT} \cdot \exp \frac{qV}{KT}$$

$$J_{Sc \rightarrow M} = [A^* T^2 \cdot \exp \frac{-q\phi_B}{KT}] \exp \frac{qV}{KT} \quad (2.5)$$

T étant la température, k la constante de Boltzmann et A* la constante de Richardson.

$A^* = \frac{4\pi q m^* K^2}{h^3}$, m^* est la masse effective d'un électron libre et h est la constante de Planck.

Le courant qui est dirigé du métal vers le semiconducteur s'écrit:

$$J_{M \rightarrow Sc} = -A^* T^2 \cdot \exp \frac{-q\phi_B}{KT} \quad (2.6)$$

Le courant thermoélectronique J_t dans une hétérostructure métal-semiconducteur s'exprime en fonction de la barrière de potentiel existant à l'interface, il est présenté par la somme des deux courants circulant du métal vers le semiconducteur et du semiconducteur vers le métal est donné par la relation (2.7)

$$\begin{aligned} J_t &= [A^*T^2 \cdot \exp^{-\frac{q\phi_B}{kT}}] \exp^{\frac{qV}{kT}} - A^*T^2 \cdot \exp^{-\frac{q\phi_B}{kT}} \\ &= (A^*T^2 \cdot \exp^{-\frac{q\phi_B}{kT}})(\exp^{\frac{qV}{kT}} - 1) \end{aligned}$$

$$\text{Donc} \quad J_t = J_0(\exp^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (2.7)$$

avec $J_0 = A^*T^2 \cdot \exp^{-\frac{q\phi_B}{kT}}$ est le courant de saturation.

La variation du courant en fonction de la tension a la même allure que pour la jonction PN et donc ont la même caractéristique $J(v)$, sauf que le courant de saturation (à l'obscurité) est beaucoup plus grand que celui de la jonction PN.

Dans le cas de la structure M-S(p) avec $\phi_M < \phi_{Sc}$, le courant est un courant de trous. La caractéristique $J(v)$ est la même que dans la structure M-S(n), $\phi_M > \phi_{Sc}$ en changeant le signe de J et de v , le sens passant correspond à une tension métal-semiconducteur négative.

2.3 Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque du type Métal-Semiconducteur

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire sur la capacité des photons à créer des porteurs de charge (électrons et trous) dans un matériau. Dans le cas d'une homojonction PN, lorsque les photons sont absorbés par le semi-conducteur, ils transmettent leur énergie aux électrons par collision. Si l'énergie transmise est supérieure à celle associée à la bande interdite (E_g) du semi-conducteur, des paires électrons-trous sont alors créés dans cette zone de déplétion par arrachement des électrons. Les électrons créés dans la région P et les trous engendrés dans la région N diffusent; sous l'effet d'un champ électrique E qui règne dans cette zone, ces porteurs libres sont drainés vers les contacts métalliques des régions P et N. Il en résulte alors un courant électrique dans la cellule PN et une différence de potentiel (de 0.6 à 0.8 Volt) supportée

entre les électrodes métalliques de la cellule.

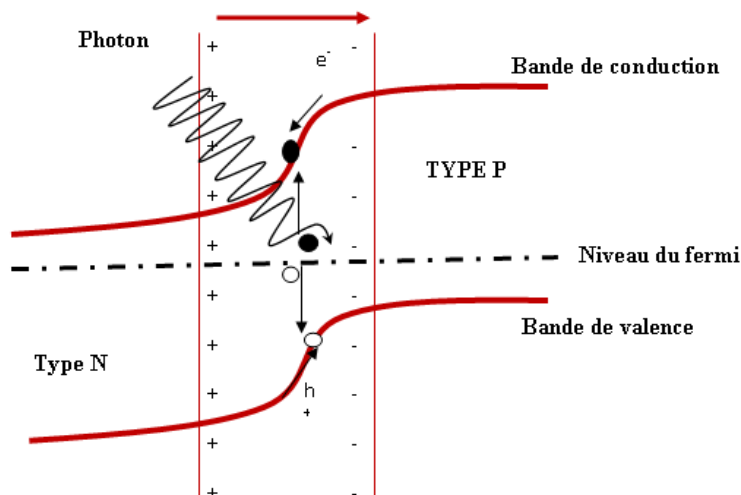


FIG. 2.3 – Principe de la conversion photovoltaïque d'une homojonction.

Lorsque l'hétérostructure métal semiconducteur est éclairée (Fig. 2.4), deux processus peuvent se produire selon l'énergie du photon:

- si l'énergie du photon est supérieure au gap du semiconducteur alors il y'aura création d'une paire électron-trou. Lorsque cette paire est créée dans la jonction ou proche de celle-ci, elle sera séparée par le champ électrique interne (Fig. 2.3).

- si l'energie du photon est plus grande que celle de la hauteur de barrière métal semi-conducteur ϕ_B , les électrons du métal passent du côté semiconducteur.

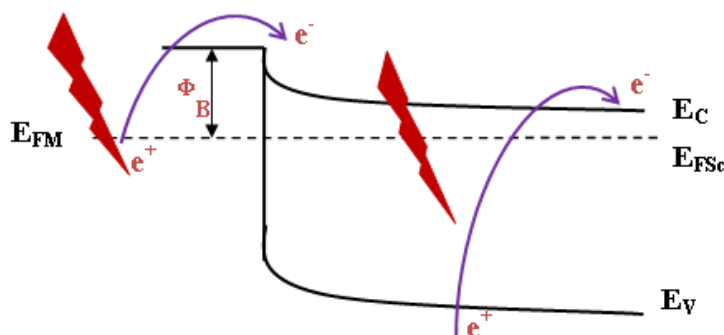


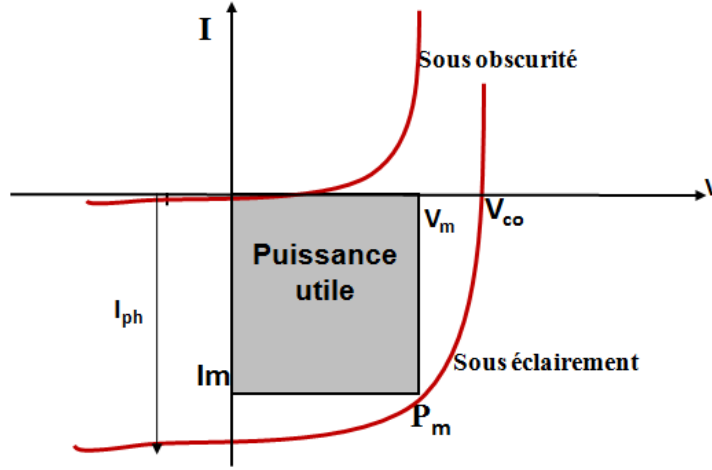
FIG. 2.4 – La structure métal-semiconducteur sous illumination.

Toutefois, il est nécessaire que le métal de l'hétérostructure soit suffisamment transparent pour transmettre le rayonnement solaire dans le substrat actif (semiconducteur) sans atténuation. Deux avantages potentiels des matériaux semi-conducteurs transparents seraient alors exploités: l'effet antireflet de la couche métallique transparente, et la réalisation du contact métallique en face avant présentant une faible résistance de contact.

En effet, il a été démontré que les films d'oxydes transparents conducteurs déposés sur le silicium forme une hétérojonction, qui lors d'une première approximation, peuvent être considérés comme une structure Schottky "transparente" du type métal-semiconducteur (M-S) à cause de la dégénérescence et la forte conduction des TCO du type n.

2.4 Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires du type (M-S)

La courbe intensité-tension, appelée aussi "caractéristique de la cellule solaire" permet le calcul de la puissance électrique développée et du rendement de conversion de la photopile, et donc la comparaison des cellules photovoltaïques entre elles. Plusieurs grandeurs permettent de juger les performances d'une cellule solaire. La courbe $I(V)$ obtenue a typiquement l'allure qui est décrite en Fig. 2.5. De cette courbe, on peut extraire le courant de court circuit (I_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le rendement énergétique η et le facteur de forme (FF). La caractéristique courant-tension d'une cellule à hétérojonction du type métal semiconducteur dépend de la hauteur de barrière métal semiconducteur (équation (2.7)).

FIG. 2.5 – Caractéristique courant/tension $[I(V)]$ d'une cellule solaire.

2.4.1 Le courant de court circuit I_{cc}

Un courant de court circuit I_{cc} correspond au photocourant I_{ph} généré par le rayonnement lorsque les deux électrodes sont en court-circuit à travers un ampèremètre. Pour une distribution spectrale donnée, ce photocourant est proportionnel à l'irradiation du rayonnement incident et à la surface active de captation. Il définit la quantité de paire électron trou générée G qui traverse la jonction sans recombinaison entre les longueurs de diffusion L_n et L_p . La densité du courant de court circuit J_{cc} d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction du type métal semiconducteur est donnée par l'équation (2.8).

$$J_{cc} = q \int_0^\infty \phi(\lambda)(1 - R(\lambda))R_s(\lambda)d\lambda \quad (2.8)$$

avec $\phi(\lambda)$:flux des photons incidents

$R(\lambda)$:coefficient de réflexion

R_s : réponse spectrale ou sensibilité spectrale

$$R_s = \frac{J_{ph}(\lambda)}{qN(\lambda)(1 - R(\lambda))R(\lambda)} \quad (2.9)$$

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

Sous éclaircissement, le courant délivré par la cellule sera donné par l'équation (2.10).

$$J = J_0(\exp^{\frac{qV}{KT}} - 1) - J_{sc} \quad (2.10)$$

2.4.2 La tension de circuit ouvert V_{co}

La tension de circuit ouvert V_{co} , est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction PN, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts couche active-électrode. Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule. A partir de l'expression du courant total de la cellule sous illumination, équation (2.10) dans le cas d'un courant nul, on obtient son expression.

$$V_{co} = \frac{nKT}{q} \ln\left(\frac{J_{cc}}{J_0} + 1\right) \quad (2.11)$$

En remplaçant le courant inverse de saturation $J_0 = A^*T^2 \cdot \exp^{\frac{-q\phi_B}{KT}}$, on obtient la variation de V_{co} en fonction de ϕ_B , J_{sc} et T :

$$V_{co} = n(\phi_B + \frac{KT}{q} \ln \frac{J_{cc}}{A^*T^2}) \quad (2.12)$$

2.4.3 Le facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (FF) de la courbe I-V exprime la différence entre la puissance réelle ($I_m \times V_m$) débitée par la cellule et sa puissance idéale égale au produit ($J_{cc} \times V_{co}$), il traduit les pertes provoquées par les résistances série R_s et résistances parallèle R_p (courants de recombinaisons parasites) de la cellule. Le facteur de forme détermine la qualité électrique de la cellule et il peut nous renseigner sur le vieillissement de la cellule. son expression est donnée par la relation (2.13).

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0,89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{cc} V_{co}} \quad (2.13)$$

2.4.4 Le rendement de conversion photovoltaïques

Le rendement η des cellules photovoltaïques désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la

cellule et la puissance lumineuse incidente à sa surface.

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i} = FF \cdot \frac{V_{co} I_{cc}}{P_i} \quad (2.13)$$

P_i : Puissance d'éclairement reçue par unité de surface.

2.5 Les cellules photovoltaïques du type SnO_2/Si

Hétérostructures à base de matériau conducteur transparent en contact avec un semi-conducteur à faible bande interdite tel que le silicium constituent des convertisseurs photovoltaïques à faible coût avec un rendement supérieur à 10% [68, 69]. Les cellules solaires à hétérojonction SnO_2/Si ont été étudiées initialement par Anderson et Kent en 1975 [60]. Ces cellules solaires présentent un prix de fabrication bas grâce à l'élimination des étapes hautes températures de la fabrication de la jonction et ces dernières ne nécessitent pas de dépôt d'une couche antireflet contrairement aux cellules solaires à homojonction PN. A.K. Gosh a reporté en 1977 [70] que la cellule SnO_2/Si peut atteindre un rendement théorique de l'ordre de 20%. Mais, expérimentalement et à l'échelle du laboratoire il n'a pu avoir qu'un rendement de 9% [70, 71]. Le diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à hétérojonction SnO_2/Si est illustré sur la Fig. 2.6.

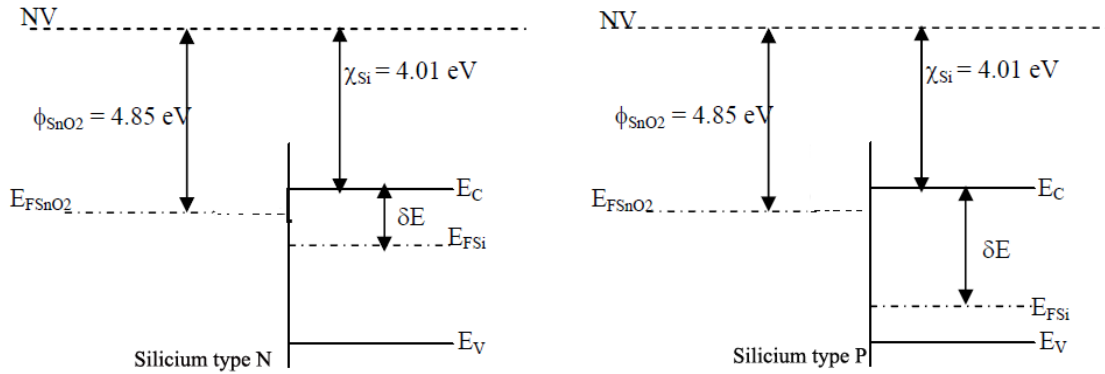
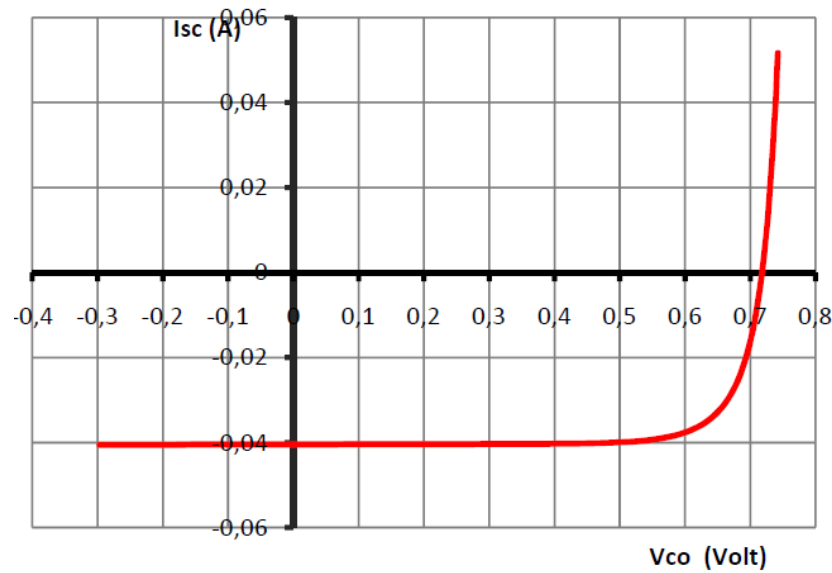


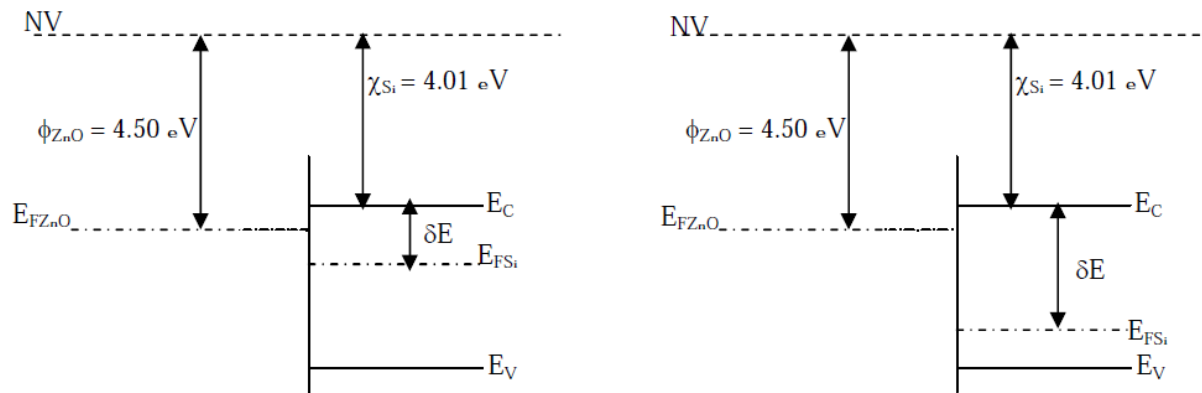
FIG. 2.6 – Le diagramme de bande d'énergie d'hétérostructure du type SnO_2/Si .

La caractéristique courant tension des cellules photovoltaïques SnO_2/Si est représentée sur la Fig. 2.7.

FIG. 2.7 – Caractéristique I-V de la cellule solaire SnO_2/Si [57].

2.6 Les cellules photovoltaïques du type ZnO/Si

L'utilisation des couches minces d'oxydes de Zinc dans le domaine photo-optique et de plus en plus vaste. Dans les cellules photovoltaïques, le ZnO présente un grand intérêt grâce à ces propriétés physiques remarquables. En effet des hétérojonctions ZnO/Si obtenues par différentes méthodes ont fait l'objet de plusieurs publications. Le diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à hétérojonction ZnO/Si est illustré sur la Fig. 2.8.

FIG. 2.8 – Le diagramme de bande d'énergie d'hétérostructure du type ZnO/Si .

contrairement à la structure ZnO/Si(p), l'hétérostructure ZnO/Si(n) montre un large courant inverse, dû principalement à la valeur de la barrière de potentielle de ZnO/Si(n) qui est plus petite que celle de la structure ZnO/Si(p).

En fonction de la différence d'énergie entre le travail de sortie et l'affinité électronique du silicium on peut déduire selon le type du silicium les valeurs de la résistivité pouvant assurer l'existence du contact ohmique ou redresseur entre l'oxyde transparent conducteur et le silicium. Le Tab. 2.2 résume les différentes valeurs des résistivités pour chaque type de contact dans les hétérostructures SnO₂/Si et ZnO/Si [57].

Hétérostruture	Contact Redresseur	Contact Ohmique
<i>SnO₂</i> -Si(n)	$1,71.10^{-4} < \rho < 9.22.10^5$ $\Omega.cm$	Impossible
<i>SnO₂</i> -Si(p)	$1,11.10^{-3} < \rho < 91$ $\Omega.cm$	$4,08.10^4 < \rho < 2,39.10^8$ $\Omega.cm$
<i>ZnO</i> -Si(n)	$1,70.10^{-4} < \rho < 8,50.10^4$ $\Omega.cm$	$\rho = 86.10^4 \Omega.cm$
<i>ZnO</i> -Si(p)	$\rho = 6,00.10^{-6} \Omega.cm$	Impossible

TAB. 2.2 – Contact ohmique où redresseur dans les hétérostrutures SnO₂/Si et ZnO/Si selon la résistivité du silicium [57].

Le Tab. 2.3 donne les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires du type silicium-dioxyde d'étain.

Hétérostructure	J	V	FF	η
<i>SnO₂ – Si(n)</i> (faisceau d'électron)	29	0.521	64	9.9
<i>SnO₂ – Si(n)</i> (pulvérisation)	30	0.505	55	8.27
<i>SnO₂ – Si(n)</i> (CVD)	22.3	0.36	75	6.3
<i>SnO₂ – Si(n)</i> (spray pyrolyse)	33.6	0.49	0.58	9.7

TAB. 2.3 – Caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires du type SnO₂/Si [57].

Les films des TCO déposés sur des semiconducteurs tel que le silicium massif forment des hétérostructures qui peuvent servir de cellules solaires à hétérojonction du type métal-semiconducteur (M-S).

Chapitre 3

Simulation des hétérojonctions TCO/Si

La simulation numérique est couramment utilisée pour l'optimisation des cellules solaires. Pour décrire correctement des composants électroniques dont la taille ne cesse de décroître, il est de plus en plus nécessaire de faire appel à des modèles microscopiques. Ces modèles ne présentant, en générales, pas de solution analytique, la méthode numérique est imposée. celle-ci permet d'obtenir des résultats directement comparables à ceux de l'expérience.

Le Cœur de ce travail est donc la simulation numérique des cellules solaires à hétérojonctions du type TCO/Si permettant d'étudier l'influence de l'épaisseur de couche d'oxyde transparent conducteur, de l'énergie du gap ainsi que de la réflexion sur les paramètres photovoltaïques de ces cellules. Le but de cette étude est de déterminer les paramètres optimaux de la couche d'oxyde transparent conducteur donnant lieu aux meilleures performances.

3.1 Logiciel de simulation: PC1D

Le logiciel de simulation numérique des cellules solaire PC1D (Personnel Computer One Dimensionnel) a une réputation internationale dans la recherche photovoltaïque, il a été développé à l'université " New South Wales de Sydney " en Australie. Son utilisation est très pratique, il permet de simuler n'importe qu'elle structure photovoltaïque.

3.2 La simulation électrique sous PC1D

La simulation électrique par PC1D est basée sur la résolution numérique des trois équations fondamentales de transport de charges dans les semi-conducteurs à une dimension qui sont respectivement l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous. La statistique de Boltzmann détermine la concentration des porteurs. Après le maillage automatique par PC1D de la structure étudiée, le simulateur évalue numériquement la résolution de ces équations à chaque nœud du maillage. L'équation de Poisson s'exprime par la relation (3.1).

$$\nabla \epsilon \cdot \nabla \psi = -q(p - n + N_{D+} - N_{A-}) \quad (3.1)$$

avec ϵ la permittivité électrique, ψ le potentiel électrostatique, q la charge électronique élémentaire, n et p la densité des électrons et des trous et N_{D+} et N_{A-} le nombre d'impuretés ionisées. Les équations de continuité s'expriment par:

pour les électrons:

$$\nabla \vec{j}_n = qR_n + q\frac{\partial n}{\partial t} - qG_n \quad (3.2)$$

et pour les trous

$$-\nabla \vec{j}_p = qR_p + q\frac{\partial p}{\partial t} - qG_p \quad (3.3)$$

Où R représente le taux de recombinaison électron-trou, G le taux de génération et j_n et j_p sont respectivement les densités de courant d'électrons et de trous.

Les densités des porteurs sont calculées par le modèle de Dérive-Diffusion (modèle isothermique de transport). Ce modèle est basé sur l'expression des densités de courants suivantes :

$$j_p = -pq\mu_p \nabla F_p \quad (3.4)$$

$$j_n = +nq\mu_n \nabla F_n \quad (3.5)$$

avec μ_p et μ_n les mobilités des électrons et des trous, F_p et F_n représentent les niveaux de Fermi.

3.3 Modèles utilisés pour la simulation sous PC1D

L'exactitude des simulations numériques dépend fortement du choix des modèles physiques utilisés pour décrire le fonctionnement de la cellule solaire. Dans le cas de la structure à hétérojonction TCO/Si, nous utilisons les modèles suivants :

- recombinaison Shockley Read Hall, recombinaison en surface ;
- mobilité des porteurs dépendant du dopage (modèle de Thuber et al.) ;
- variation de la largeur de bande interdite avec le dopage ;
- pas d'ionisation par impact (chaque photon peut générer une paire électron/trou, si $h\nu > E_g$).

3.3.1 Recombinaison Shockley-Read-Hall

Actuellement, la théorie de Shockley Read Hall est universellement reconnue pour la description des processus de recombinaison de porteurs excédentaires via les niveaux énergétiques dans la bande interdite du semiconducteur. Conformément à la théorie de Shockley Read Hall, le taux de recombinaison, c'est à dire le nombre de porteurs recombines dans 1 cm^3 pendant 1 seconde, la recombinaison Shockley-Read-Hallen volume est donnée par la formule (3.6).

$$R^{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_1) + \tau_p(n + n_1)} \quad (3.6)$$

où n_1 et p_1 sont donnés par la statistique de Fermi pour le niveau d'énergie du piège considéré :

$$n_1 = n_i \exp \frac{E_t}{KT} \quad p_1 = n_i \exp \frac{-E_t}{KT}$$

E_t la position énergétique d'état de piège et n_i est la concentration intrinsèque ($n_i=1.10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour le silicium).

τ_p et τ_n sont respectivement la durée de vie pour les trous et les électrons.

Le Tab. 3.1 indique les paramètres de modèle SRH utilisés dans PC1D.

Le materiau	τ_n (μ S)	τ_p (μ S)
Silicium	10^{-3}	10^{-6}
TCO	1000	100

TAB. 3.1 – Les paramètres de modèle SRH dans PC1D.

le taux de recombinaison Shockley-Read-Hall en surface est donné par l'expression (3.7).

$$R_{surf}^{SRH} = \frac{S_n S_p (np - n_i^2)}{S_p (p + p_1) + S_n (n + n_1)} \quad (3.7)$$

où S_p , S_n sont respectivement la vitesse de recombinaison en surface pour les électrons et les trous. Par défaut, $S_n = S_p = 10^3$ cm/S.

3.3.2 Mobilité

La mobilité des trous où des électrons peut être fixe dans toute la région, où variable en fonction de la température et la densités des porteurs selon l'expression (3.8).

$$\mu(x, T) = \mu_{min} T_n^{B1} + \frac{(\mu_{max} - \mu_{min}) T_n^{B2}}{1 + \left(\frac{N_D(x) + N_A(x)}{N_{ref} T_n^{B3}} \right) \alpha T_n^{B4}} \quad (3.8)$$

T_n est la température normalisée à 300 K.

Sous fort champ électrique (par exemple dans la zone de charge d'espace de la jonction PN) la vitesse de dérive des porteurs n'augmente pas de façon linéaire en fonction du champ électrique. Ce phénomène (saturation de la vitesse des porteurs) peut être décrit comme la dégradation de la mobilité. Dans PC1D la dégradation de la mobilité dans un fort champ électrique est décrite par l'expression (3.9).

$$\mu_{HF} = \frac{\mu_{LF}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu_{LF} E}{\nu_{sat}} \right)^2}} \quad (3.9)$$

où F est le champ d'entraînement, μ_{LF} et ν_{sat} sont respectivement la mobilité dans un faible champ électrique et la vitesse de saturation $\nu_{sat} = 1.10^7$ (cm/s).

Le Tab. 3.2 indique les paramètres de modèle de mobilité utilisés par défaut dans PC1D.

	μ_{max} (cm ² /Vs)	μ_{min} (cm ² /Vs)	N_{ref} (cm ⁻³)	α	B1	B2	B3	B4
électron	1417	60	$9.64 \cdot 10^{16}$	0.664	-0.57	-2.33	2.4	-0.146
trous	470	37.4	$2.82 \cdot 10^{17}$	0.642	-0.57	-2.33	2.4	-0.146

TAB. 3.2 – Paramètres utilisés par défaut dans PC1D dans le modèle de mobilité.

3.3.3 La densité effective (band gap narrowing)

Dans les semiconducteurs fortement dopés, la largeur de la bande interdite diminue en raison de l'apparition d'états supplémentaires dans la bande interdite. Dans PC1D cet effet est présenté par l'expression (3.10).

$$n_{ie}^2 = pn \exp\left(\frac{\Delta E_{gn} + \Delta E_{gp}}{KT}\right) \quad (3.10)$$

avec ΔE_{gn} , ΔE_{gp} présentent le rétrécissement de la bande interdite.

3.4 Les modèles optiques

Pour simuler les effets optiques dans la structure (réflexion, absorption de la lumière, passage de la lumière dans les interfaces) et la génération des porteurs dans la structure résultant d'un éclairage. Pour cela, Le PC1D utilise un tableau de valeurs d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde (dans notre cas, ce tableau correspond au spectre solaire AM1.5G). Il calcule les intensités transmises et réfléchies tout au long de la succession des couches. Enfin, à l'aide de ces intensités, le taux de génération optique dans la structure est calculé selon la formule classique (3.11).

$$G^{opt} = \alpha \cdot \eta \cdot \frac{I(d)}{\hbar \cdot \omega} \quad (3.11)$$

où

- α est le coefficient d'absorption ;
- η est le rendement quantique ;
- $I(d)$ est l'intensité à la profondeur d ;
- $\hbar \cdot \omega$ est l'énergie photonique.

3.5 Aperçu du logiciel

La fenêtre du logiciel PC1D est présentée sur la Fig. 3.1, ce logiciel se divise en quatre parties, les trois premières sont pour la programmation, où il faut introduire les paramètres du dispositif, des régions et de l'excitation. La quatrième partie concerne les résultats de la simulation.

Le PC1D contient des fichiers bibliothèques avec les paramètres des semiconducteurs cristallins utilisés dans la technologie photovoltaïque comme le GaAs, a-Si, AlGaAs, Si, InP et Ge. Les fichiers du spectre solaires sont aussi disponibles dans ce logiciel, essentiellement les spectres (AM0, AM1.5). Certains paramètres variables des matériaux sont saisis à partir des fichiers externes.

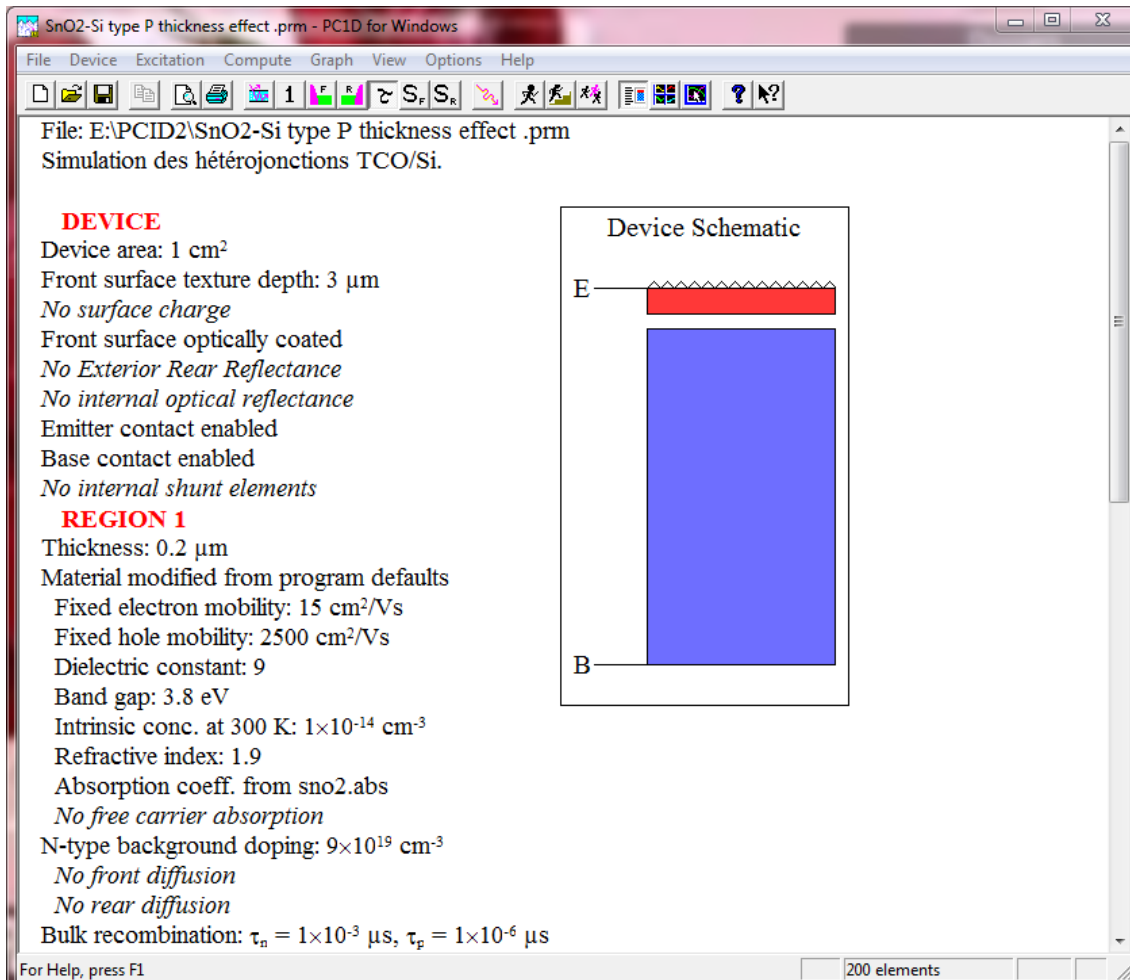


FIG. 3.1 – Fenêtre du logiciel PC1D utilisé en simulation numérique.

3.6 La structure des hétérojonctions à simuler

Nous avons simulé des cellules à hétérojonctions du type Métal-Semiconducteur de surface 1cm^2 avec une texturation à la surface avant pour optimiser le captage du rayonnement. Le calcul des performances de la cellule s'effectue sous illumination standard AM1.5 (100 mW/cm^2).

Pour simuler l'influence des différents paramètres, nous avons tout d'abord défini une cellule solaire de référence avec un ensemble des paramètres fixés, puis nous avons fait varier les paramètres un par un (les autres restant fixes) afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques de la cellule solaire.

La Fig. 3.2 représente la structure de la cellule solaire de référence utilisée dans la simulation des hétérojonctions TCO/Si(p).

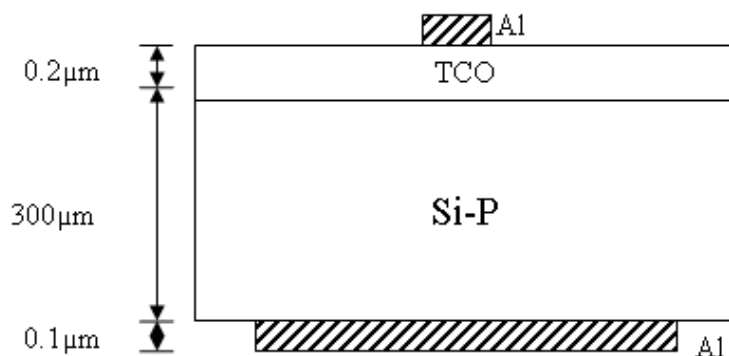


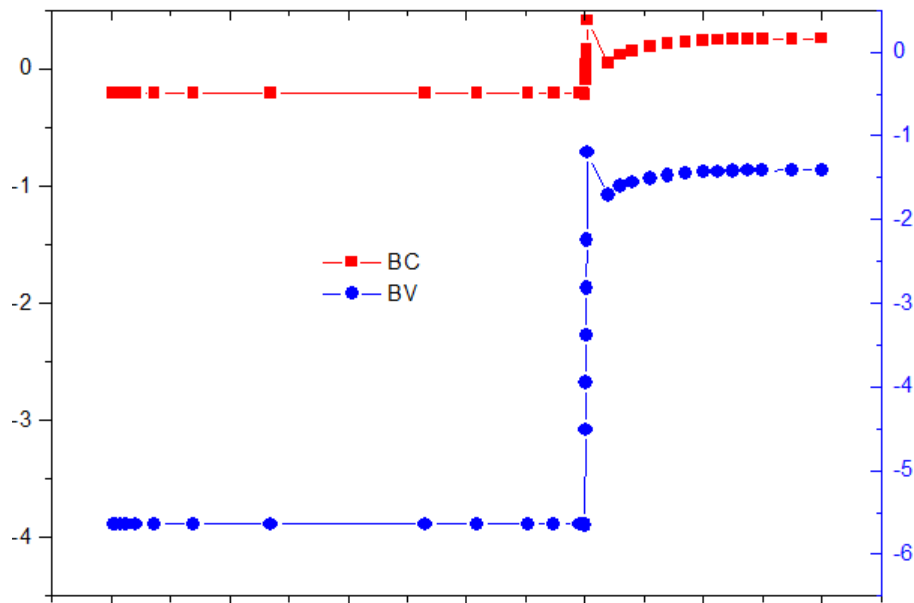
FIG. 3.2 – Structure d'hétérojonction TCO/Si(p) étudiée.

Le Tab. 3.3 illustre les valeurs de différents paramètres de chaque hétérojonction étudiée.

Les paramètres	L'hétérojonction SnO ₂ /Si(p)	L'hétérojonction ZnO/Si(p)
Épaisseur du Silicium (μm)	350	350
Dopage du Silicium (cm^{-3})	1.10^{17}	8.10^{16}
Épaisseur du TCO (nm)	200	200
Concentration du TCO (cm^{-3})	10^{20}	10^{19}
Réflexion du TCO (%)	10	10
Le gap du TCO (eV)	3.6	3.3

TAB. 3.3 – Les paramètres de chaque hétérojonction étudiée.

Les diagrammes des bandes d'énergies des hétérojonctions SnO₂/Si(p) et ZnO/Si(p) sous PC1D sont montrés dans la Fig. 3.3 et la Fig. 3.4.

FIG. 3.3 – Structure de bande d'hétérojonction SnO₂/Si(p).

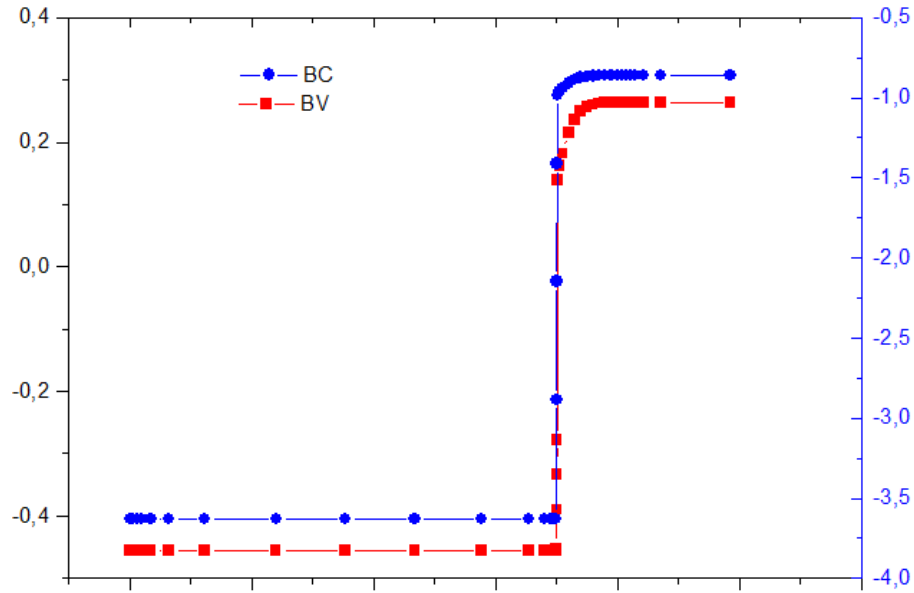
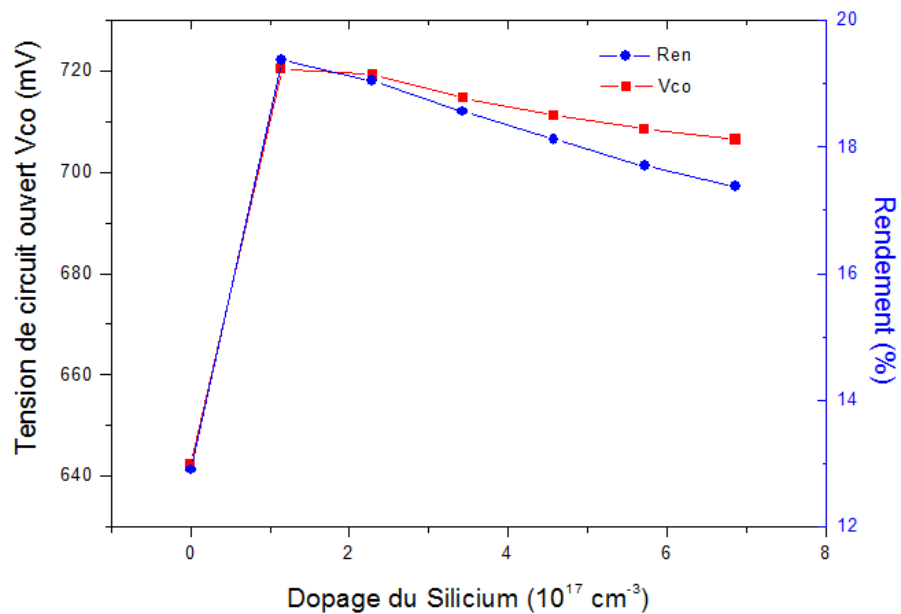
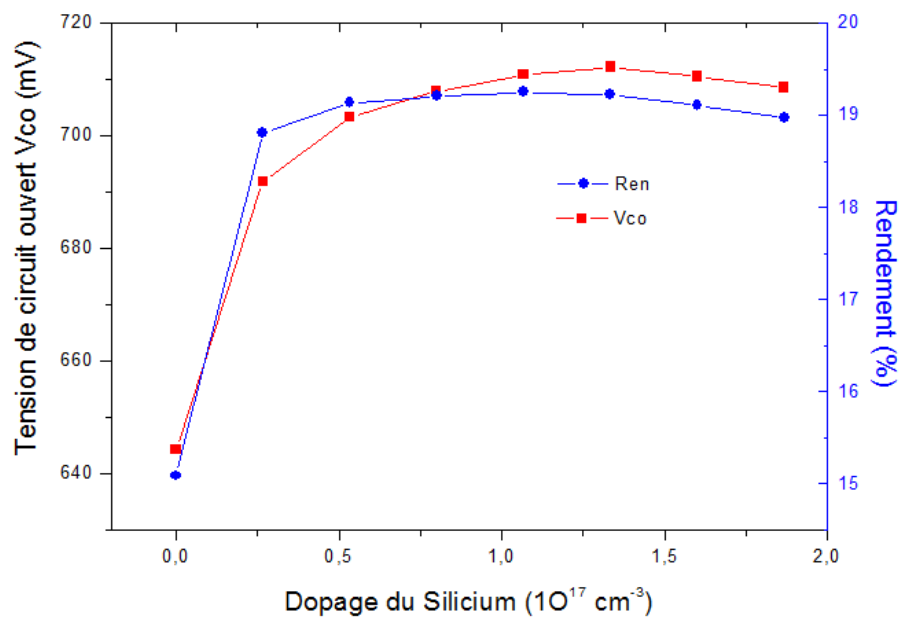


FIG. 3.4 – Structure de bande d'hétérojonction ZnO/Si(p).

3.7 Effet du dopage du silicium sur l'hétérojonction TCO/Si

- Le dopage du silicium influe sur la hauteur de la barrière en modifiant le travail de sortie du silicium. Pour étudier l'influence du dopage du silicium sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires du type TCO/Si(p), l'épaisseur du silicium est fixée à $350\ \mu\text{m}$ et les concentrations du dopage sont variées de 10^{11} à $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ (Fig. 3.5, Fig. 3.6) .

FIG. 3.5 – Effet du dopage du silicium sur l'hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{Si(p)}$.FIG. 3.6 – Effet du dopage du silicium sur l'hétérojonction $\text{ZnO}/\text{Si(p)}$.

le rendement de conversion de la cellule à hétérojonction du type TCO/Si(p) est important pour le substrat de silicium fortement dopé.

Les faibles dopages du silicium type p permettent l'augmentation de la barrière de potentiel entre le semiconducteur et le TCO. La relation (3.12) illustre la dépendance de la barrière de potentiel avec le dopage du silicium (travail de sortie). Plus le travail de sortie du silicium est élevé, plus la barrière de potentiel est importante.

$$V_d = \phi_M - \phi_{Sc} = \chi + \frac{E_c - E_{F,p}}{q} - \phi_M \quad (3.12)$$

3.8 Influence de la réflexion du TCO sur les hétérojonctions TCO/Si

Pour étudier l'influence de réflexion de couche de TCO sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires du type Schottky, TCO/Si, l'épaisseur du silicium est fixée à 350 μm , la réflexion du TCO est varié de 10% jusqu'à 25%.

La Fig. 3.7 et la Fig. 3.8 montrent l'évolution du courant de court circuit I_{cc} , de la tension en circuit ouvert V_{co} et du rendement de conversion ainsi que le facteur de forme, en fonction de la réflexion de la couche de dioxyde d'étain (SnO_2).

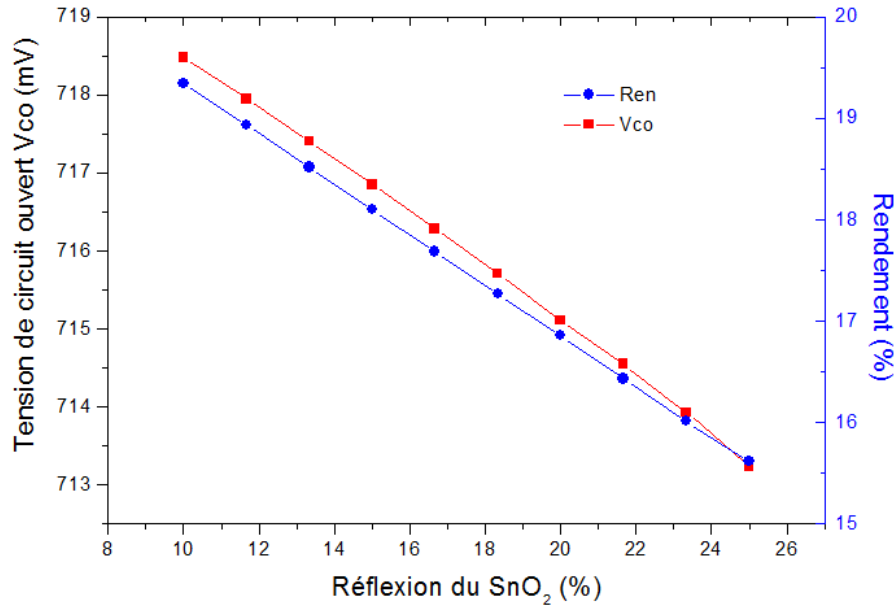


FIG. 3.7 – Variations de V_{co} et η en fonction de la réflexion (R) du SnO_2 .

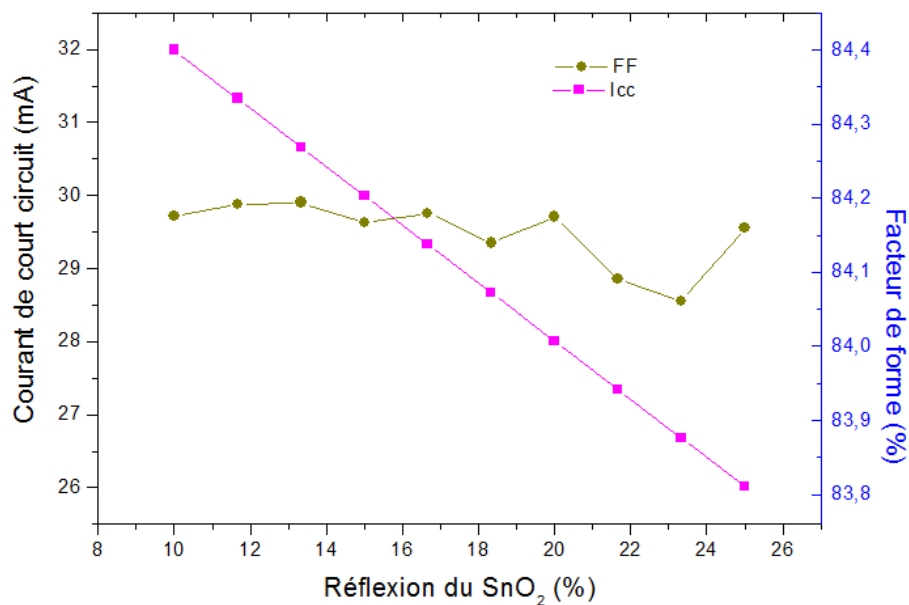


FIG. 3.8 – Variations de I_{cc} et FF en fonction de la réflexion (R) du SnO₂.

L'évolution du courant de court circuit I_{cc}, de la tension en circuit ouvert V_{co} et du rendement de conversion ainsi que le facteur de forme, en fonction de la réflexion de la couche d'oxyde de zinc (ZnO) est présenté dans la Fig. 3.9 et Fig. 3.10.

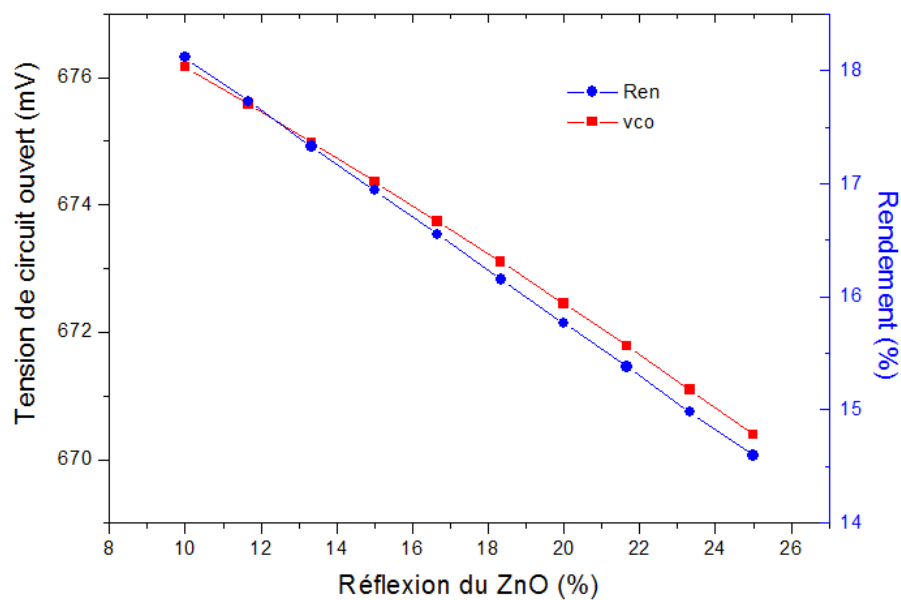
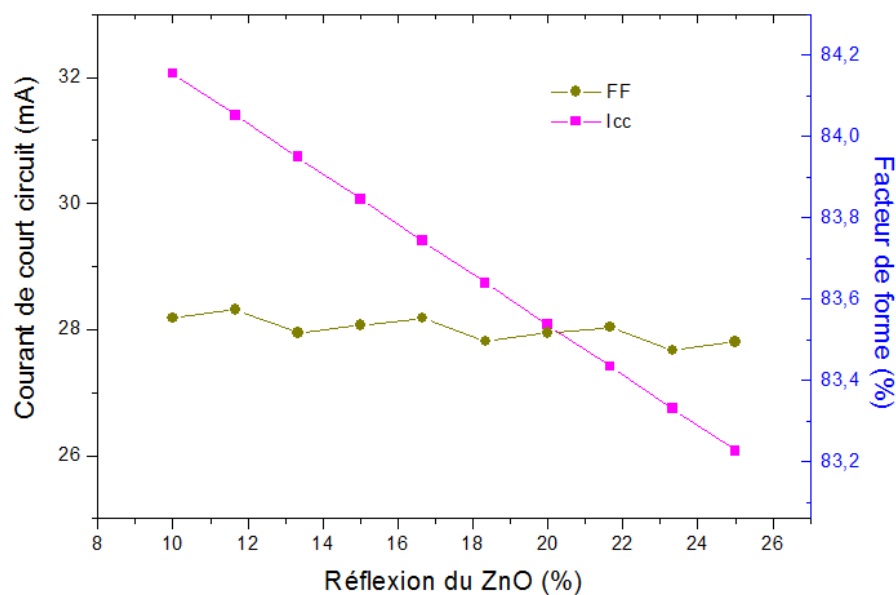


FIG. 3.9 – Variations de V_{co} et η en fonction de réflexion (R) du ZnO.

FIG. 3.10 – Variations de I_{cc} et FF en fonction de réflexion (R) du ZnO.

Pour avoir un bon rendement photovoltaïque dans l'hétérojonction TCO/Si, il faut transmettre le maximum de rayonnement lumineux à travers la couche du TCO vers la couche active, et donc réduire la réflexion du TCO. En effet, la forte concentration d'électrons libres dans la couche de TCO, entraîne une variation de l'indice de réfraction, ce qui provoque l'augmentation de la réflexion, et donc la diminution de la transmission des couches de TCO. Ce qui peut expliquer la diminution de V_{co} , I_{cc} et le rendement photovoltaïque lorsque la réflexion du TCO augmente.

L'hétérojonction	La réflexion du TCO (%)	V_{co} (mV)	I_{cc} (mA)	η (%)
$\text{SnO}_2/\text{Si(p)}$	10	778.5	31.98	19.34
$\text{ZnO}/\text{Si(p)}$	10	676.1	32.06	18.11

TAB. 3.4 – Les paramètres photovoltaïques obtenus.

3.9 Influence de l'épaisseur du TCO sur les hétérojonctions TCO/Si

3.9.1 Effet de l'épaisseur du SnO_2 sur l'hétérojonction SnO_2/Si

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de couche de SnO_2 sur les paramètres photovoltaïques de l'hétérojonction SnO_2/Si , nous avons pris la structure précédente et nous avons fait varier les épaisseurs de 10 nm jusqu'à 900 nm.

La Fig. 3.11 et la Fig. 3.11 montrent l'évolution du courant de court circuit I_{cc} , de la tension en circuit ouvert V_{co} et du rendement de conversion ainsi que le facteur de forme, en fonction de l'épaisseur de la couche de dioxyde d'étain (SnO_2).

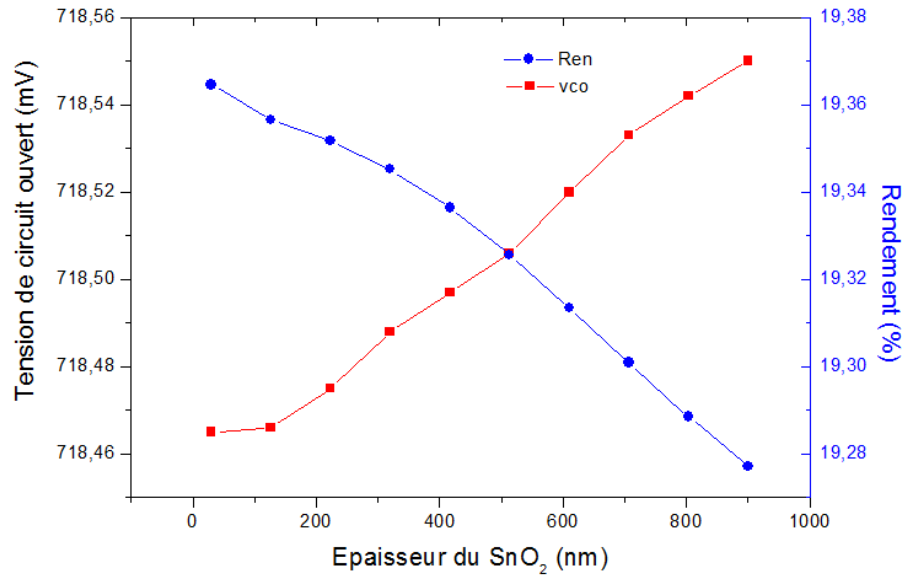


FIG. 3.11 – Variations de V_{co} et η en fonction de l'épaisseur (d) du SnO_2 .

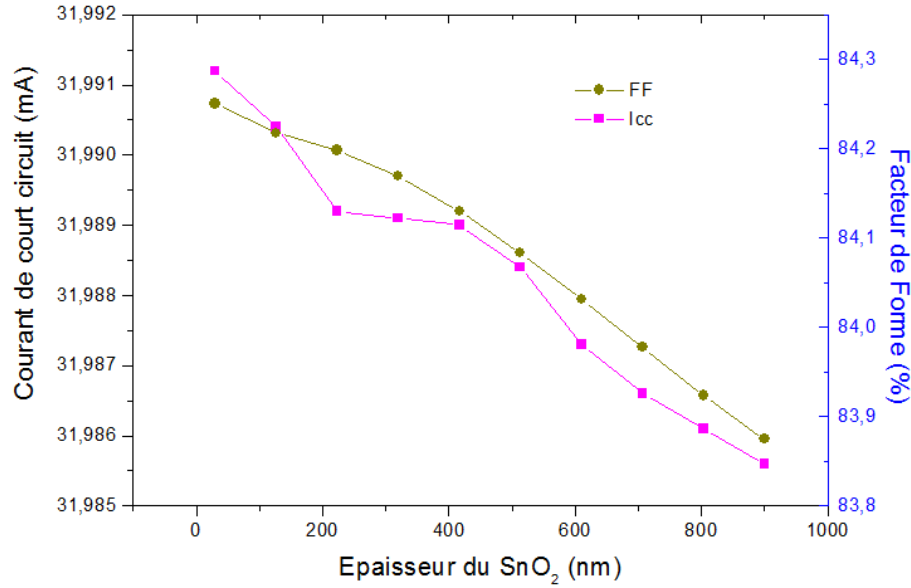


FIG. 3.12 – Variations de I_{cc} et FF en fonction de l'épaisseur (d) du SnO₂.

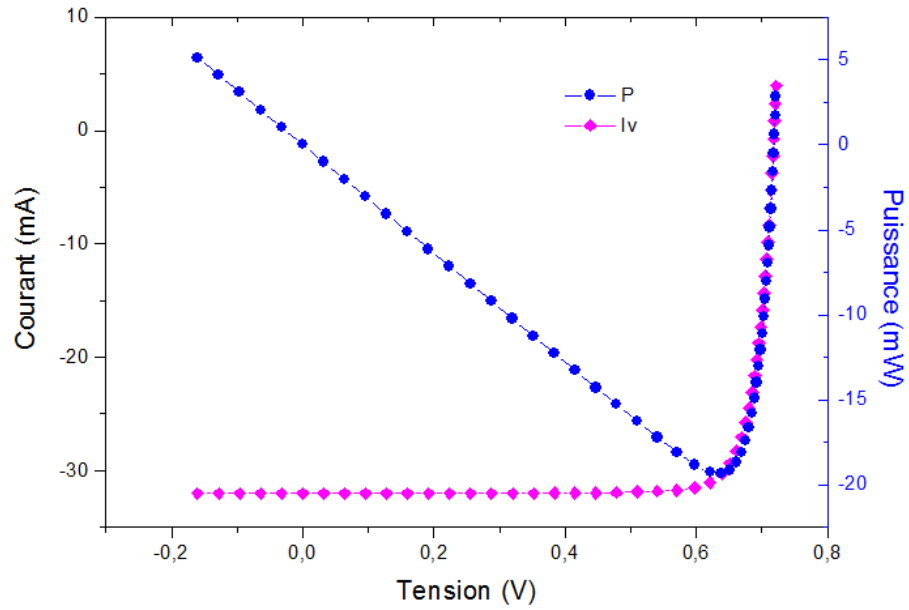
Lorsque l'épaisseur du SnO₂ allant de 10 nm jusqu'à 900 nm, la tension de circuit ouvert varie de 718.46 mV jusqu'à 718.55 mV, le courant de court circuit diminue de 5 μ A et le rendement diminue de 0.1%.

L'augmentation de V_{co} en fonction de l'épaisseur du SnO₂, revient à l'augmentation de la barrière ϕ_B de l'hétérojonction (Equation 3.13), causé par la forte concentration de porteur de charge dans les couches trop épaisses (Ch1 Fig. 1.13). En plus, de la faible transmission on augmentant l'épaisseur de SnO₂ (Ch. 1.8), la lumière commence à être absorbée dans ces couches au lieu d'être transmise au cœur même de la cellule, donc on aura moins de porteurs de charge photogénérées ce qui réduit le courant I_{cc} et donc réduire le rendement photovoltaïque.

$$V_{co} = n(\phi_B + \frac{KT}{q} \ln \frac{J_{cc}}{A^*T^2}) \quad (3.13)$$

Pour évaluer l'effet de l'épaisseur du SnO₂, le maximum de rendement s'obtient avec une épaisseur de SnO₂ autour de 300 nm. À partir de cette épaisseur, le rendement des cellules diminue à cause de la détérioration du facteur de forme, car la couche de SnO₂ devient trop épaisse, ce qui pourrait altérer le transport des charges.

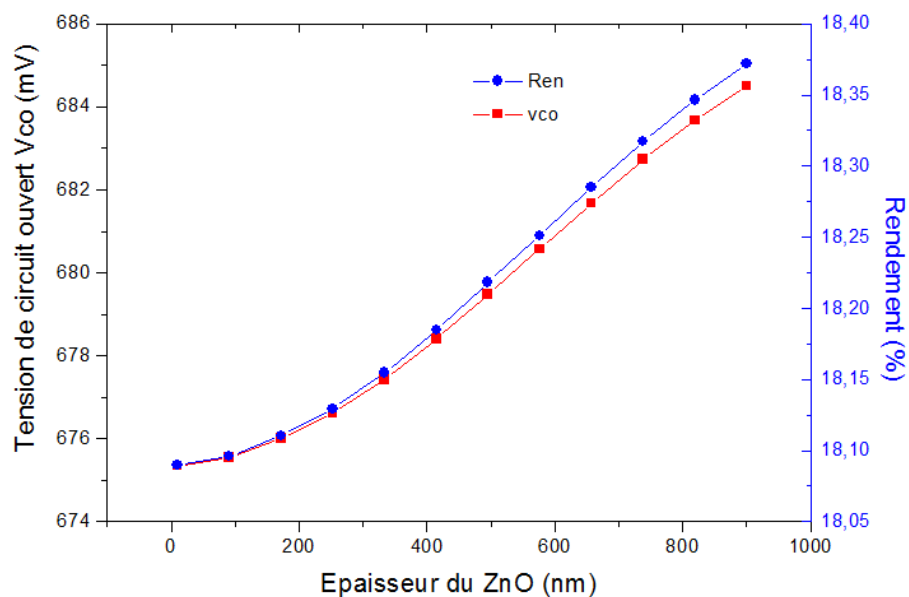
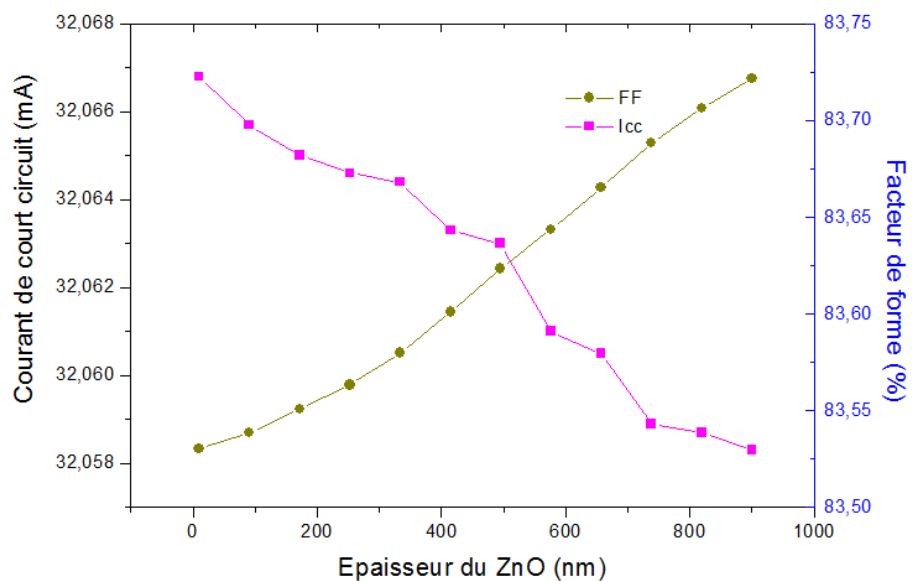
La caractéristique I(V) d'hétérojonction SnO₂/Si(p) est présentée sur la Fig. 3.13.

FIG. 3.13 – Caractéristique d'hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{Si(p)}$.

3.9.2 Effet de l'épaisseur du ZnO sur les hétérojonctions ZnO/Si

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche ZnO sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires du type ZnO/Si, l'épaisseur du silicium est fixée à $350\ \mu\text{m}$ avec un dopage de $8 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ et l'épaisseur du ZnO est variée de 10 nm jusqu'à 900 nm.

La Fig. 3.14, la Fig. 3.15 montrent l'évolution des paramètres photovoltaïques (V_{co} , I_{cc} , η et FF), en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de zinc (ZnO).

FIG. 3.14 – Variations de V_{co} et η en fonction de l'épaisseur (d) de ZnO.FIG. 3.15 – Variations de I_{cc} et FF en fonction de l'épaisseur (d) de ZnO.

Lorsque l'épaisseur du ZnO allant de 10 nm jusqu'à 900 nm, la tension de circuit ouvert augmente de 8 mV, le courant de court circuit montre une petite diminution (de 32,06 jusqu'à 32,05 mA), par contre le rendement augmente de 0,28 %.

L'augmentation de V_{co} en fonction de l'épaisseur du ZnO, revient à l'augmentation de la barrière ϕ_B (Equation 3.13) dû à la concentration élevée des couches trop épaisses. En plus, de l'absorption des couches trop épaisses ou trop dopées, mais les couches de ZnO restent malgré tout très transparentes, en regard de leur épaisseur, et la largeur de sa fenêtre optique (les films de ZnO sont transparents dans le visible et même dans le proche infrarouge) permettent l'augmentation du rendement photovoltaïque en fonction de l'épaisseur de couche du ZnO.

La caractéristique $I(V)$ d'hétérojonction ZnO/Si(p) est présentée sur la Fig. 3.16.

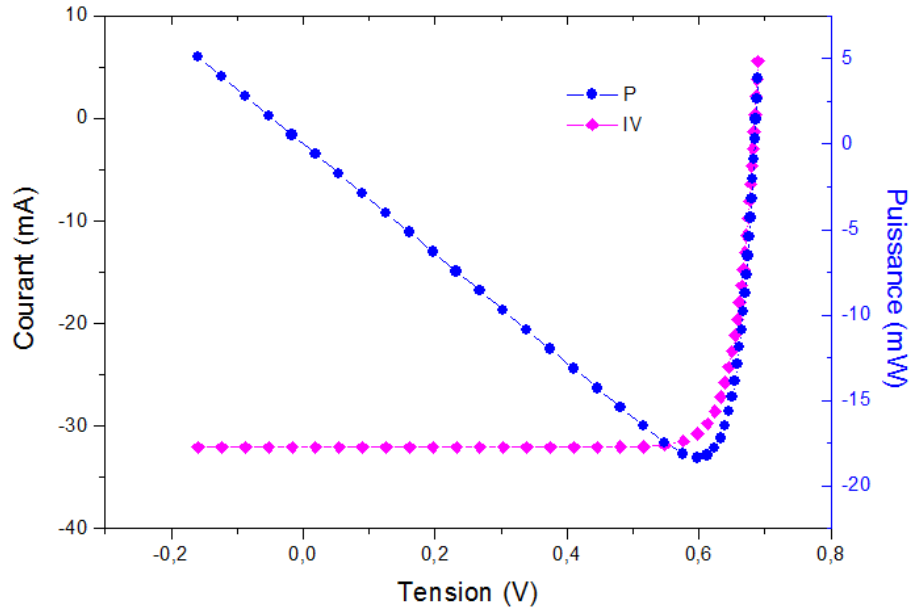


FIG. 3.16 – caractéristique d'hétérojonction ZnO/Si(p).

3.9.3 Récapitulation

L'augmentation du rendement photovoltaïque dans l'hétérojonction ZnO/Si(p) en fonction de l'épaisseur du ZnO et sa diminution dans l'hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{Si(p)}$, peut être expliquée par le fait que le dioxyde d'étain présente une concentration plus élevée (10^{20} cm^{-3}) par rapport à l'oxyde de zinc 10^{19} cm^{-3} et, avec l'augmentation de l'épaisseur on aura donc plus de porteurs libres dans SnO_2 que dans le ZnO, sachant que plus le nombre de porteurs libres absorbent plus de rayonnement ce qui provoque la réduction de transmission de rayonnement de SnO_2 vers la couche active (silicium).

un meilleur rendement photovoltaïque dans l'hétérojonction ZnO/Si(p) est obtenu pour

épaisseur de 900 nm de l'oxyde de zinc, par contre dans le cas de l'hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{Si}(\text{p})$, l'épaisseur de dioxyde d'étain est de 300 nm.

L'hétérojonction	L'épaisseur du TCO (nm)	V_{co} (mV)	I_{cc} (mA)	η (%)
$\text{SnO}_2/\text{Si}(\text{p})$	300	718.48	31.99	19.35
$\text{ZnO}/\text{Si}(\text{p})$	900	708.86	32.05	18.37

TAB. 3.5 – Les paramètres photovoltaïques obtenus.

3.10 Influence de gap du TCO sur les hétérojonctions TCO/Si

L'étude de l'influence du gap de la couche SnO_2 sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires SnO_2/Si , est faite avec la structure précédente on variant le gap du SnO_2 de 3.4 eV jusqu'à 4.6 eV.

La Fig. 3.17, la Figure 3.18 montrent l'évolution de courant de court-circuit, de la tension de circuit ouvert, et de rendement d'hétérojonction en fonction du gap de dioxyde d'étain.

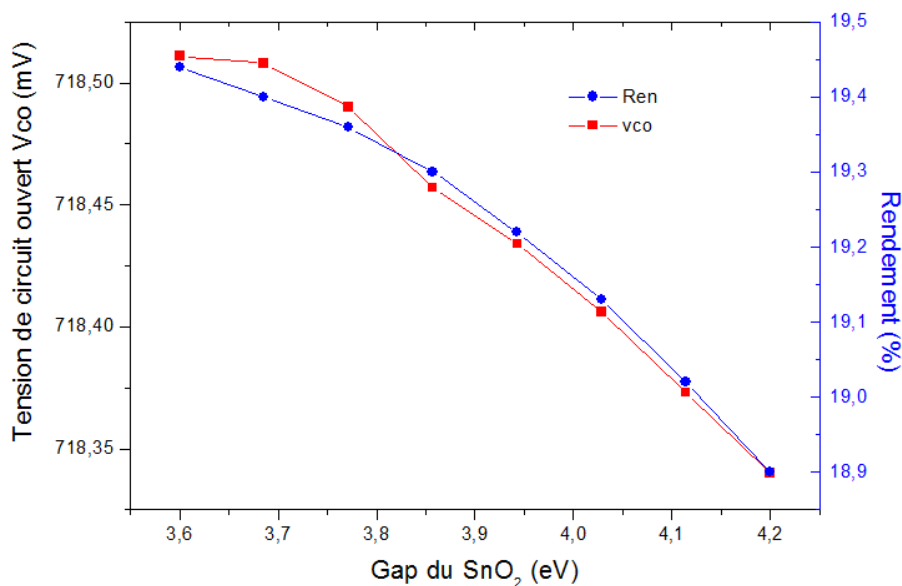
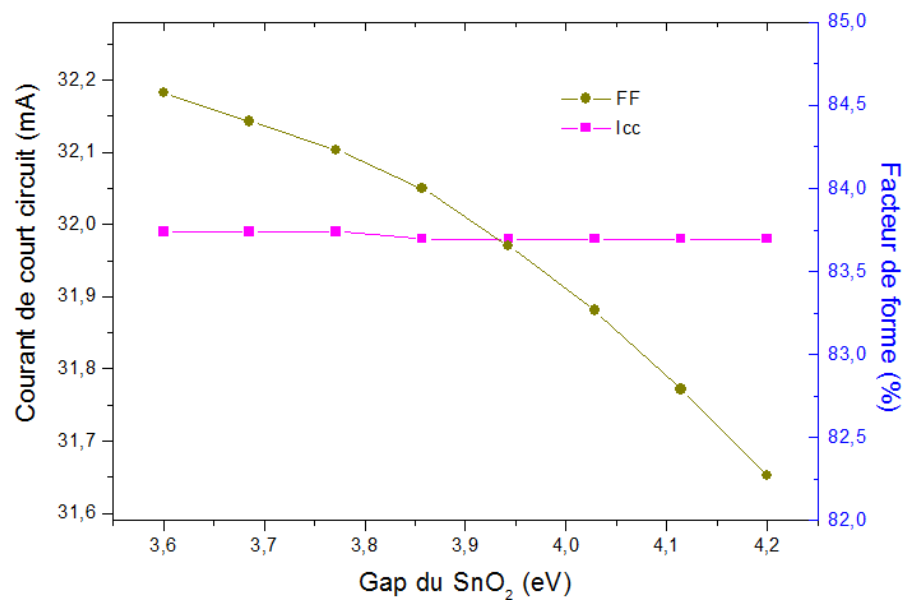
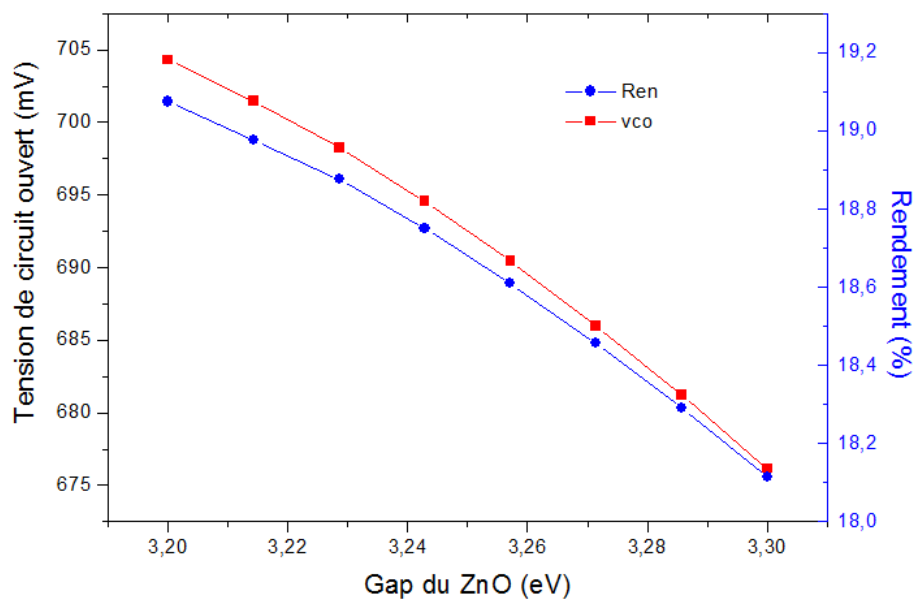


FIG. 3.17 – Variations de V_{co} et η en fonction de gap du SnO_2 .

FIG. 3.18 – Variations de I_{cc} et FF en fonction de gap du SnO_2 .FIG. 3.19 – Variations de V_{co} et η en fonction de gap du ZnO .

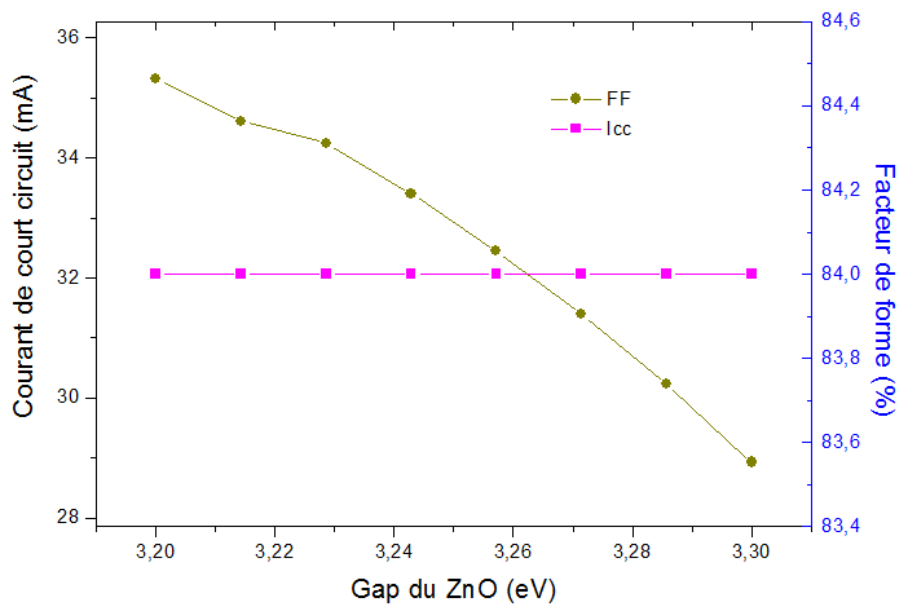


FIG. 3.20 – Variations de Icc et FF en fonction de gap du ZnO.

L'augmentation de l'énergie du gap de TCO fait diminuer le rendement photovoltaïque et la tension de circuit ouvert. Cette diminution est expliquée par lorsque on augmentant le gap du TCO, donc on rapprochant plus de la gamme de l'ultra-violet où les films d'oxyde d'étain et d'oxyde de zinc sont absorbants (Chp1 Fig. 1.4), ce qui va réduire la transmission des rayons à travers le TCO vers le silicium, et donc réduire le rendement de la cellule photovoltaïque.

3.11 Récapitulatif

Le Tab. 3.6 présente un récapitulatif des résultats de simulation, il donne les différents paramètres pour les deux hétérojonctions donnant un bon rendement photovoltaïque:

Les paramètres	L'hétérojonction SnO ₂ /Si(p)	L'hétérojonction ZnO/Si(p)
Épaisseur de TCO (nm)	300	900
Réflexion de TCO (%)	10	10
Le gap de TCO (eV)	3.6	3.2
I _{cc} (mA)	31.99	32.05
V _{co} (mV)	718.48	708.86
η (%)	19.36	18.37

TAB. 3.6 – Récapitulatif des résultats de simulation des hétérojonctions TCO/Si(p).

3.12 Conclusion

La simulation à l'aide du logiciel PC1D des cellules solaires SnO₂/Si et ZnO/Si nous a permis de définir l'influence des paramètres du TCO sur les caractéristiques photovoltaïques de ces cellules solaires. Les résultats obtenus montrent que ces cellules solaires peuvent avoir un rendement de conversion photovoltaïque de l'ordre de 19%. Les simulations ont montré que ce rendement optimum est atteint lorsque d'abord, la concentration de silicium est respectée, puis les paramètres du TCO tels que l'épaisseur de 300 nm pour le SnO₂ et de 900 nm pour le ZnO, une forte transmission de la couche de TCO de l'ordre de 90%, et avec un gap moyen sont bien fixés pour optimiser ce rendement.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'optimisation de la structure d'une cellule solaire de type Métal-Semiconducteur (M-S) notamment l'effet de la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) sur l'hétérojonction.

Dans ce type de cellules les TCO (Oxyde Transparents Conducteur) utilisés présentent un bon compromis entre transparence optique et bonne conductivité électrique. L'oxyde d'étain SnO_2 et l'oxyde de zinc ZnO ont été utilisés comme électrodes transparentes dans les cellules solaires pour leur bonne conductivité électrique combinée à une transparence élevée sur toute l'étendue du spectre visible et du proche infrarouge; ces matériaux peuvent donc agir comme une fenêtre optique vis-à-vis du spectre solaire. D'autre part, l'indice de réfraction de ces couches de SnO_2 et ZnO est compris entre 1.9 et 2.0, ce qui permet leur utilisation comme couche antireflet. De plus l'oxyde d'étain et l'oxyde de zinc présentent l'avantage d'être très résistants à tous les agents chimiques utilisés dans l'industrie photovoltaïque. Toutes ces caractéristiques font de SnO_2 et de ZnO les TCO privilégiés comme contacts électriques transparents pour les cellules solaires de type M-S.

La couche d'oxyde transparent TCO joue un rôle très important dans la contribution au courant de court-circuit, à la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et donc au rendement de conversion des cellules solaires de structure M-S.

Nous avons utilisé la simulation numérique en une dimension (1D) afin d'optimiser les paramètres des cellules solaires de type TCO/Si. Nous avons analysé l'influence de l'épaisseur, de l'énergie du gap, ainsi que de la réflexion de la couche de TCO sur les performances des cellules solaires à l'aide de la simulation numérique avec PC1D. Les résultats acquis en simulation montrent que le dépôt d'une couche de TCO avec une épaisseur moyenne en

hétérojonction avec le silicium améliore, considérablement les performances de ces cellules. Mais avec un gap moyen et une faible réflexion dans la couche de TCO afin de transmettre le maximum de rayonnement lumineux à travers la couche de TCO vers le silicium.

L'épaisseur de la couche de TCO donnant lieu aux meilleures performances est estimée à 300 nm pour le SnO_2 et à 900 nm pour le ZnO. Le rendement de conversion enregistré peut alors dépasser 19%, avec un gap moyen (3.2 eV pour ZnO et 3.6 pour SnO_2) et une transmission de l'ordre de 90%. Compte tenu de ces résultats, les cellules solaires de type TCO/Si présentent un bon compromis rendement de conversion / coût de fabrication et peuvent ainsi permettre des applications potentielles en grandes surfaces.

Ce travail ouvre la voie à de riches perspectives de recherche dans le domaine photovoltaïque par l'étude et l'utilisation d'autres TCO en hétérojonction et en multi-couches avec le silicium.

Bibliographie

- [1] : D. Lambe, D. Lambe et al., Thin solid films, 518(2009), 1222-1224
- [2] : G. Gordon, MRS Bulletin, 25 (2000), 52-57
- [3] : Y. Saadeddin, Thèse Doctorat, Université Bordeaux I, (2009)
- [4] : M. Matsuoka, Japanese Journal of Applied Physics, 10 (1971), 736-746
- [5] : T. Minami et al., Thin Solid Films, 317 (1998), 326-329
- [6] : K. Numera, Nature, 432 (2004), 488-491
- [7] : D.G. Baik et al., Thin Solid Films, 354 (1999), 227- 231
- [8] : G.R.R.A. Kumara et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 215(2010), 1-10
- [9] : P. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature, 389 (1997), 939
- [10] : M.G. MacDowell et al., Applied Physics Letters, 92(2008), 1-3
- [11] : A.J. Freeman et al., MRS Bulletin, 25 (2000), 45-51
- [12] : T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Japanese Journal Applied Physics, L280 (1984), 23
- [13] : V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, Thin Solid Films, 427 (2003), 401
- [14] : D.S.Ginley, J.D.Perkins, Handbook of Transparent Conductors, 9 (2010)
- [15] : M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010), 80
- [16] : K.A.Fayçal, Thèse De Doctorat, Univrsité Oran Es- Senia, 2009
- [17] : M. Lalanne, Thèse De Doctorat, Univrsité Toulouse, 2010
- [18] : R. Tala-Ighil et al., Solar Energy Materials Solar Cells, 90 (2006), 1797-1814
- [19] : P. Drude, Ann. Phys., 3(1900), 369
- [20] : T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, MRS Bulletin, 25(8), (2000), 58-65

- [21] : J.Garnier, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paristech d'Angers, 2009
- [22] : K.S. Ramaiah, V.S. Raja, Applied Surface Science, 253 (2006), 1451-1458
- [23] : L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, Thin Solid Films, 176, 33, (1989)
- [24] : K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2002
- [25] : K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films1, (1986), 102
- [26] : J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, MRS. Bulletin, 14(1979), 163
- [27] : B.G. Lewis, D.C. Paine, Mater. Res. Soc. Bull., 25 (2000), 22
- [28] : R.G. Gordon, MRS Bulltin, (2000), 52-57.
- [29] : G. Heiland, Sensors and Actuators, (1982), 2, 343
- [30] : K. Takahata, T. Sci (Kodansha,Tokyo), 1(1988), 39
- [31] : Kohnke E.E, Phys. Chem. Solids, 23, (1962), 1557-1562
- [32] : K. Reimann and M., Steube, Solid State Commun., 105,(1998), 649-652
- [33] : E. Elangovan et al, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 6, (2004), 197-203
- [34] : V. Kissine, S. Voroshilov, V. Sysoev, Sensors and Actuators, B 55, (1999), 55
- [35] : M. Ornaghi et al, American Chemical Society, 8(2008), 1067-1072
- [36] : E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla, and G. kiriakidis, Sensors Actuators B 80, (2001), 155
- [37] : W. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D. Lee, and N. Yamazoe, Sensors Actuators B 46, (1998), 139
- [38] : M. Liess, Thin Solid Films, 410,(2002), 183
- [39] : J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, and M. Matsuoka, Sensors Actuators B 83, (2002), 19
- [40] : F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010
- [41] : H. K. Muller, Phys. Status Solidi, 27, (1968), 723
- [42] : R. L. Weiher and R. P. Ley, Journal of Applied Physics, 37,(1966), 299
- [43] : A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (2004)
- [44] : E. R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, CRS Press, (1975)
- [45] : E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 165(1999), 348

- [46] : T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35(2000), 193
- [47] : M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80(2002), 3518
- [48] : F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31(1998), 71
- [49] : V. Srikant, D.R. Clarke, Journal of Applied Physics., 83, (1998), 5447
- [50] : S. Hariech, Mémoire de Magister, Université Constantine, (2009)
- [51] : I. Saadeddin, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (2007)
- [52] : C. Liu, T. Matsutani, T. Asanuma et al., Journal of Applied Physics, 93 (2003), 2262–2266
- [53] : C. C. Kuo, C. C. Liu, S. C. He, J. T. Chang, and J. L. He, Journal of Nanomaterials Article ID 140697, (2011), 1-5
- [54] : C. C Kuo, C. C Kuo, C-C Liu, Y. F. Jeng, C. C. Lin, Y. Y. Liou, and J. L. He, Journal of Nanomaterials, (2010), 1-8
- [55] : T.R. Giraldi, Journal of Electroceramics, 13, (2004), 159–165
- [56] : S. Faÿ, Thèse de Doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2003
- [57] : K. Lagha-Menouer, Thèse de Doctorat, Université Tizi-Ouzou (UMMTO), 2011
- [58] : E. Cetinorgu et al., Journal of Crystal Growth, 299 (2007) 259-267
- [59] : D. Munoz Cervantes, Thèse de Doctorat, Université Polytechnique de Catalogne, 2008
- [60] : S. Franz et al., Journal of Electronic Materials, 6 (1977), 107-123
- [61] : H. Y. Kim et al., Optical Materials, 17 (2001), 141-144
- [62] : T. Feng, Journal of applied Physics, 50 (1979), 4972-4974
- [63] : K. Singh et al., Solar Energy Material ans Solar Cells, 56(1996), 343-348
- [64] : S.M. Sze, Physics of semiconductor devices , by John Wiley and Sons, (2007)
- [65] : N. Tugluoglu et al., Applied Surface Science, 239 (2005), 481- 489
- [66] : D.E. Yildiz et al., Materials Science in semiconductor Processing, 13 (2010), 34-40
- [67] : S. Karadeniz et al., Applied Surface Science, 233 (2004), 5-13
- [68] : H. Cachet, A. Messad, M. Froment and J. Bruneaux, in: A. Hugot Le Goff, C.G. Granqvist and C.M. Lampert, Proc. SPIE, 1729 (1992), 114-123
- [69] : T. Feng, A.K. Ghosh and C. Fishman, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 266
- [70] : A.K Gosh et al., Journal of Applied Physics, 49 6(1978), 3490-3498

[71] : H. Cachet et al., Solar Energy Materials and Solar cells, 46 (1997), 101- 114

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la simulation numérique afin d'optimiser les paramètres des cellules solaires à hétérojonction du type oxyde transparent conducteur/silicium (TCO/Si). Nous avons analysé l'influence de l'épaisseur, de l'énergie du gap, ainsi que de la réflexion de couche du TCO sur les performances des cellules solaires à l'aide de la simulation numérique avec PC1D. Les résultats acquis en simulation montrent que ce type de cellules solaires peuvent avoir un rendement théorique de 19% lorsque les paramètres du TCO sont bien choisis. En effet, une épaisseur du SnO_2 de 300 nm dans les cellules SnO_2/Si permet à ces cellules d'atteindre ce rendement. Cette valeur est de 900 nm pour le ZnO lorsqu'il s'agit des cellules ZnO/Si . La simulation a aussi montré qu'une forte transmission des TCO et un gap de l'ordre de 3.2 eV pour le ZnO, et de 3.6 eV pour le SnO_2 sont aussi des valeurs à fixer pour optimiser ce rendement. Compte tenu de ces résultats, les cellules solaires à hétérojonction du type TCO/Si présentent un bon compromis entre le rendement de conversion et le coût de fabrication.

Mots clés: TCO, Hétérojonction, Cellule solaire, Rendement, Simulation.

Abstract

In this work, we have used the simulation in order to optimize parameters of the heterojunction solar cells. Our study consists on the transparent conductive oxides / silicon (TCO/Si) heterojunction cell. We analyzed with using the PC1D simulation, the influence of the layer thickness, the energy of the band gap and reflection on the performances of the solar cell. The simulation's results showed that this type of solar cells can have a theoretical efficiency of 19% when the parameters of the TCO are quite selected. Indeed, a thickness of SnO_2 of 300 nm in the SnO_2/Si cells makes it possible to reach this efficiency. This value is 900 nm for ZnO in the ZnO/Si solar cell structure. This efficiency is optimized with strong transmission of the TCO and a band gap which must be fixed at 3.6 eV for SnO_2 and at 3.2 eV for ZnO. Taking these results into account, the heterojunction solar cells of the TCO/Si type present a good compromise between the conversion efficiency and manufacturing cost.

Key words: TCO, Heterojunction, Solar cell, Efficiency, Simulation.