

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

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présentée par :

M^{me} Nora ZIANI

Sujet

**Etude et élaboration d'hétérojonction Si-OTC pour la réalisation de
dispositifs photovoltaïques**

Soutenue le : 28/10/2020

devant le jury d'examen composé de :

Mr MEGHERBI Mohamed	Professeur, UMMTO	Président
Mr BELKAID Mohammed Said	Professeur, UMMTO	Rapporteur
Mr KHIREDDINE Abdelkrim	Professeur, UAM de Bejaia	Examineur
Mr BERRAH Smail	Professeur, UAM de Bejaia	Examineur
Mr NTSOENZOK Esidor	Professeur, Université d'Orléans (France)	Examineur
M ^{me} HATEM Djedjiga	Maître de conférences A, UMMTO	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Le travail réalisé tout au long de cette thèse n'aurait pas pu être mené à bien et aboutir sans la confiance, l'aide, le soutien et la contribution de nombreuses personnes, que je souhaite leurs exprimer toute ma reconnaissance.

Ce travail a été effectué en collaboration, entre le Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, le Laboratoire des Matériaux et des Structures Multifonctionnels de Roumanie et l'Institut Femto-St de l'Université de Technologie Belfort Montbéliard (UTBM) de France.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse le Professeur BELKAID Mohammed Said, Doyen à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour sa patience, ses très bons conseils et ses remarques pertinentes. Je le remercie pour le temps qu'il m'a consacré malgré ses nombreuses responsabilités administratives. Son encadrement et ses encouragements ont été un apport précieux pour ce travail. Je le remercie aussi pour les conseils pleins d'expérience et de sagesse qu'il m'a donnés tout au long de cette thèse.

Je présente mes remerciements à Monsieur MEGHERBI Mohamed Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et d'avoir examiné mon travail.

Je souhaite également remercier les membres du jury, Monsieur KHIREDINE Abdelkrim et Monsieur BERRAH Smail Professeurs à l'Université de Bejaia, Monsieur Esidor NTSOENZOK Professeur à l'Université d'Orléans (France) et Madame Djedjiga HATEM, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour leur contribution et la discussion lors de ma soutenance. Je les remercie pour leur lecture attentive et leurs remarques pertinentes.

Plus particulièrement, je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon responsable scientifique pendant mon stage financé par l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) dans le cadre du programme Eugen Ionescu, Docteur Aurelian Catalin GALCA, Directeur de recherche au sein de laboratoire des Matériaux et des Structures Multifonctionnels (Roumanie), qui m'a fait confiance pour mener une partie de ce travail et m'a grandement facilité l'accès aux moyens techniques, où j'ai réalisé la majeure partie de mes dépôts ainsi que les différentes mesures optiques et électriques. Je le remercie également pour sa patience, sa générosité, ses

conseils et son regard critique et d'avoir bien dirigé mon stage. Ce stage a été très enrichissant, il m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances, en particulier dans l'élaboration de mes essais expérimentaux.

J'aimerais également remercier le Docteur Ionel STAVARCHE pour les mesures d'effet Hall réalisées pendant le stage. Je remercie aussi à ce titre Roxana RADU pour toutes les mesures de résistivité et pour sa patience pour faire les liaisons entre les échantillons et les supports à l'aide des fils très fins.

Concernant mon travail durant le stage à l'institut Femto-St, je suis reconnaissante à Monsieur Mohammad Arab Pour Yazdi, Docteur de l'Université de Technologie Belfort Montbéliard (UTBM), pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire (MN2S) et d'avoir bien dirigé mon stage de perfectionnement, pour son aide précieuse dans les manips, sa disponibilité, son suivi au quotidien, sa patience et ses conseils pertinents. Mais également merci à Alain BILLARD, Professeur de l'UTBM, pour sa gentillesse, sa disponibilité, et nos échanges qui ont soulevé beaucoup de discussions sur les dépôts de couches minces par la technique de pulvérisation cathodique. Je souhaite exprimer ma gratitude envers Monsieur Pascal Briois, Maître de conférences de l'UTBM, pour son aide technique sur les analyses électriques. Je remercie aussi, Monsieur Eric Aubry, Docteur à l'UTBM pour m'avoir formé à l'utilisation du spectromètre UV-Vis-NIR et d'avoir apporté son regard sur mes résultats, qui a suscité des échanges nombreux et nourris. De même, je remercie Mahsasadat Safavi Doctorante au sein de l'UTBM pour les images MEB réussies sur les couches minces, pour les sorties et les discussions intéressantes, mais aussi pour les bons moments qu'on a partagé ensemble.

Je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'UMMTO pour leur aide qu'ils m'ont apporté durant toutes ces années, pour les moments partagés, et pour leur gentillesse et convivialité, un grand merci à chacun d'eux.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous mes amis (es) pour l'appui indéfectible qu'ils m'ont témoigné et leur soutien moral tout au long de la thèse.

Il est de rigueur de citer les personnes qui nous ont le plus inspirées. Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien indéfectible de ma famille et plus particulièrement mes parents. Mes remerciements vont à mes frères et à mes sœurs: Ali, Samir, Sabrina et Cylia pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse,

mais surtout à mes parents pour leur présence et leur soutien inconditionnel depuis de très nombreuses années. Je vous remercie pour tous les sacrifices que vous avez faits pour nous offrir le meilleur. Que le chemin a été long et dur pour en arriver là, je vous serai éternellement reconnaissante. Je remercie enfin mon cher époux pour son soutien et ses encouragements, sans oublier ma belle famille. Un grand merci à tous.

LISTES DES FIGURES

Fig I.1 Spectre solaire AM1.5 en fonction de la longueur d'onde (Données extraites de pvighthouse.com.au)	4
Fig I.2 Schéma des interactions entre un semiconducteur et des photons incidents	4
Fig I.3 Schéma représentatif d'une jonction pn (hétérojonction) sous illumination	5
Fig I.4 Diagramme de bande d'une jonction pn à l'équilibre thermodynamique	5
Fig I.5 Caractéristique J(V) dans l'obscurité et sous éclairage d'une cellule solaire standard en fonction de la tension externe	7
Fig I.6 Structure de la cellule Al/Si/OTC/grille Ag(a), et son diagramme de bandes (b).....	7
Fig I.7 Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérostructure du type OTC/Si.....	9
Fig I.8 Diagramme de bandes d'énergie en présence d'états d'interface.....	10
Fig I.9 Modes de conduction dans la jonction OTC/n-Si polarisée en direct	12
Fig I.10 Graphique de différents MTC [12, 13]	15
Fig I.11 Schéma de principe de semiconducteurs (types n et p)	17
Fig I.12 a) Diagramme énergétique des atomes d'Oxygène et de Métal non liés b) diagramme énergétique d'une liaison ionique Oxygène-métal VBM : Maximum de la bande de valence, CBM : Minimum de la bande de conduction [14]	17
Fig I.13 Illustration schématique de la liaison chimique entre un ion oxyde et un cation adaptée pour l'approche CMVB	21
Fig I.14 Structure delafossite polytype 3R et polytype 2H (cas CuFeO ₂)	22
Fig II.1 Schéma d'un dispositif (a) et principe de pulvérisation cathodique magnétron (b)27	
Fig II.2 Différents mécanismes d'interaction d'un ion énergétique avec la surface de la cible	27
Fig II.3 Exemple de signal issu d'un générateur de courant continu pulsé à moyenne fréquence [72]	29
Fig II.4 Représentation de la machine de dépôt utilisée pour les films SnO ₂ et ZnO.....	30
Fig II.5 Photographies d'ensemble (a) et de l'intérieur (b) du dispositif expérimental de dépôt (Alcatel 604) des films CuFeO ₂	31
Fig II.6 Schéma de diffraction des rayons X (DRX) en configuration $\theta/2\theta$ et la photographie du dispositif utilisé	33
Fig II.7 Photographie du MEB utilisé	34

LISTES DES FIGURES

Fig II.8 Principe et photographie d'un spectrophotomètre à double faisceau utilisé [78].....	35
Fig II.9 Vue extérieure de l'ellipsométrie spectroscopie utilisée (a), réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon (b)	36
Fig II.10 Courbes de transmission du quartz et du dépôt d'oxyde d'étain sur quartz.....	38
Fig II.11 Exemple de courbe de transmission de SnO ₂	38
Fig II.12 Détermination de la bande optique, a) gap indirecte et b) gap direct.....	40
Fig II.13 Photographie et schéma de principe de la méthode des 4 pointes	41
Fig II.14 Schéma du principe de l'effet Hall.....	42
Fig II.15 Liaisons des contacts par des fils métalliques sur le support de mesures électriques	42
Fig II.16 Positionnement des contacts pour les mesures Van der Pauw (a) et Hall (b)	43
Fig III.1 Variations de l'épaisseur des films SnO ₂ (a) et le libre parcours moyen des espèces pulvérisées (b) en fonction de la pression de travail	48
Fig III.2 Spectre DRX d'échantillon déposé à une pression de 0.25 Pa avant et après recuit .	48
Fig III.3 Variations de la transmittance optique sous différentes pressions de dépôt (a), la transmittance avec et sans tenir en compte de transmittance de substrat (b) en fonction d'énergie du photon (hv)	49
Fig III.4 Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (a), E_g et E_u (b) en fonction d'énergie du photon (hv) pour les films SnO ₂ déposés sous différentes pressions de pulvérisation	49
Fig III.5 Coefficient d'absorption α (a), et son logarithme (b) des couches minces SnO ₂ pour différentes valeurs de pression de travail en fonction de l'énergie photonique (hv).....	50
Fig III.6 Courbes de dispersion des films SnO ₂ en fonction de la pression de dépôt.....	50
Fig III.7 Résistivité électrique, durée de vie (a), mobilité et concentration de Hall (b) des films SnO ₂ déposés à différentes pressions de pulvérisation	51
Fig III.8 Epaisseur des films SnO ₂ en fonction du taux d'oxygène (%O ₂)	52
Fig III.9 Transmission pour différentes concentrations d'O ₂ des films SnO ₂ et ZnO en fonction de la longueur d'onde	52
Fig III.10 $(\alpha h\nu)^{0.5}$ des couches SnO ₂ et ZnO en fonction de la longueur d'onde.....	53
Fig III.11 Variations de $\ln(\alpha)$ des films SnO ₂ et ZnO en fonction des teneurs en O ₂	53
Fig III.12 Evolution du gap optique (a) et Énergie d'Urbach (b) des films SnO ₂ et ZnO en fonction de concentration partielle d'O ₂	53

LISTES DES FIGURES

Fig III.13 Fonction de dispersion d'énergie et indice de réfraction n , des films SnO ₂ et ZnO en fonction du taux d'O ₂	55
Fig III.14 Résistivité électrique des films SnO ₂ en fonction de concentration partielle d'O ₂ ..	55
Fig III.15 Spectres DRX des films du SnO ₂ déposés sous différentes concentrations d'O ₂ après recuit à 500°C/2h	57
Fig III.16 Spectres de transmittance optique et diagrammes $(\alpha h\nu)^2$ des films SnO ₂ pour différentes concentrations partielles d'O ₂ après recuit.....	58
Fig III.17 Variations du gap optique (a) et de l'énergie d'Urbach (b) en fonction du taux d'oxygène avant et après recuit	58
Fig III.18 Variations de l'indice de réfraction des films SnO ₂ avant et après recuit	60
Fig III.19 Variations de la résistivité électrique des films SnO ₂ avant et après recuit.....	60
Fig III.20 Micrographies électroniques de la surface des films en fonction de l'épaisseur AZO: (a) 94 nm, (b) 216 nm et (c) 562 nm.....	62
Fig III.21 DRX des films AZO pour différentes épaisseurs	63
Fig III.22 Spectres de transmission pour différentes épaisseurs d'AZO.....	64
Fig III.23 Résistivité des films AZO pour différentes épaisseurs	65
Fig III.24 Diffractogrammes des rayons X du film CuFeO ₂ en fonction de la température de dépôt	67
Fig III.25 Transmittance des films CuFeO ₂ avec la variation de la température de dépôt en fonction de la longueur d'onde	68
Fig III.26 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces CuFeO ₂ déposées sous différentes températures de substrat RT, 380°C et 460°C	68
Fig III.27 Diffractogrammes des rayons X des films CuFeO ₂ en fonction du débit d'O ₂	70
Fig III.28 Observations au MEB de la surface des dépôts CuFeO ₂ réalisés sur des substrats en verre en fonction du débit d'O ₂ :10 sccm(a) et 11 sccm(b).....	71
Fig III.29 Effet du débit d'O ₂ sur la transmittance des films CuFeO ₂	72
Fig III. 30 Extraction linéaire de l'énergie du gap optique	73
Fig III.31 Variations de la résistivité électrique des films CuFeO ₂ en fonction du débit d'O ₂	73
Fig IV. 1 Explication schématique de l'équation de continuité dans l'état permanent pour les cellules solaires	79
Fig IV. 2 Recombinaisons radiative, SRH et processus de recombinaison Auger	82

LISTES DES FIGURES

Fig IV. 3 La distribution typique des états dans la bande interdite du semiconducteur cristallin (a) et de l'amorphe (b).....	84
Fig IV. 4 Interface de SCAPS permettant de définir la structure (b) et structure d'un échantillon simulé	86
Fig IV.5 Structure des cellules ZnO/Si modélisée (a), vu de la structure sous logiciel SCAPS(b).....	87
Fig IV.6 Diagrammes de bandes de l'hétérojonction ZnO/p-Si.....	90
Fig IV.7 Diagramme de bandes à l'équilibre de l'hétérojonction ZnO/p-Si, caractéristiques J(V) de cellules simulées sous SCAPS en condition d'éclairement.....	90
Fig IV.8 Diagramme de bandes à l'équilibre de l'hétérojonction ZnO/p-Si, caractéristiques J(V) de cellules simulées sous SCAPS en condition d'éclairement.....	91
Fig IV.9 Paramètres I(V) des cellules mesurées en condition d'éclairement AM1.5G en fonction de l'épaisseur de couche ZnO (a1,a2) et des épaisseurs de couche i-ZnO (b1,b2)	92
Fig IV.10 Effet des défauts volumiques de Si (a) et de ZnO (b) sur V_{co} , J_{cc} , FF et η des cellules ZnO/Si.....	94
Fig IV.11 Influence de la densité de défauts d'interface sur les caractéristiques de la cellule ZnO/p-Si.....	95
Fig IV.12 Réponse spectrale de l'hétérojonction ZnO/p-Si en fonction des états d'interface. 95	
Fig V.1 Caractéristique I(V) de structure n-AZO/Si pour le silicium de type n et p	99
Fig V.2 Caractéristique I(V) d'hétérojonction p-CuFeO ₂ /Si pour le silicium de type n et p. 100	
Fig V.3 Caractéristique J(V) de cellule ZnO/p-Si simulée sous obscurité et en condition d'éclairement.....	101

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I.1 Principaux OTC de type n et leurs propriétés	18
Tableau I.2 OTC de type p conçus conformément à la CMVB	21
Tableau III.1 Conditions de dépôt de SnO ₂ en fonction de pression de travail et de débit d'O ₂	46
Tableau III.2 Conditions d'élaboration des couches minces d'AZO	61
Tableau III.3 Epaisseurs des couches minces d'AZO en fonction du temps de dépôt	61
Tableau III.4 Conditions d'élaboration des couches minces CuFeO ₂	65
Tableau III.5 Concentration atomique de différentes espèces chimiques des films CuFeO ₂ étudiés.....	66
Tableau III.6 Energies de gap optiques et résistivité électrique des couches minces de CuFeO ₂ déposées sous différentes températures de substrat	69
Tableau III.7 Paramètres de dépôt des films minces CuFeO ₂	69
Tableau III.8 Concentration atomique de différentes espèces chimiques des films CuFeO ₂ étudiés.....	70
Tableau III.9 Epaisseur et bande interdite des films CuFeO ₂ en fonction du débit d'oxygène	71
Tableau IV.1 Paramètres de différentes couches de la cellule modélisée.....	87
Tableau IV.2 Ensemble de paramètres étudiés pour l'hétérojonction ZnO/p-Si	89

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : LES OXYDES TRANSPARENTS SEMICONDUCTEURS POUR LES CELLULES SOLAIRES A HETEROJONCTION	3
I.1 Introduction	3
I.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	3
I.3 Cellules solaires OTC/ Si	7
I.3.1 Diagramme de bandes OTC/Si	8
I.3.2 Le modèle d'Anderson	9
I.3.3 Hétérojonction OTC/Si en présence d'états d'interface (Compléments au modèle d'Anderson)	10
I.3.4 Conduction dans l'hétérojonction OTC/Silicium.....	11
I.4 Oxydes transparents conducteurs (OTC) et semiconducteurs (OTS)	14
I.4.1 OTC de type n	17
I.4.2 OTC de type p	19
I.4.2.a OTC de structure delafossite	22
I.5 Jonctions p-n transparentes	24
I.6 Conclusion.....	24
CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION ..	25
II.1 Introduction.....	26
II.2 Pulvérisation cathodique magnétron.....	26
II.2.1 Principe de pulvérisation cathodique magnétron	26
II.2.2 Effet magnétron.....	28
II.2.3 Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive	28
II.2.3.a Apparition de décharges (instabilité) électrique	28
II.2.4 Dispositifs des pulvérisateurs utilisés	30
II.2.4.a Dispositif RF magnétron utilisé pour les films SnO ₂ et ZnO	30

II.2.4.b Dispositif DC magnétron pulsé utilisé pour les films CuFeO ₂	31
II.3 Techniques d'analyses et de caractérisations.....	32
II.3.1 Propriétés morpho-structurales	32
II.3.1.a Diffraction des rayons X (DRX).....	32
II.3.1.b Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
II.3.1.c Mesure des épaisseurs de films.....	34
II.3.2 Propriétés optiques	34
II.3.2.a Mesures spectrophotométriques.....	34
II.3.2.b Mesures par l'ellipsométrie spectroscopique.....	35
II.3.3 Caractérisations électriques.....	40
II.3.3.a Mesures par la technique des quatre pointes.....	40
II.3.3.b Mesures par effet de Hall.....	41
II.4 Conclusion	43
CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES	
MINCES D'OXYDES TRANSPARENTS SEMICONDUCTEURS.....	44
III.1 Introduction	45
III.2 Synthèse des couches minces d'oxyde d'étain et d'oxyde de zinc par RF magnétron	45
III.2.1 Dépôt de couches minces amorphes de SnO ₂ et ZnO par pulvérisation cathodique- RF.....	45
III.2.1.a Effet de pression d'argon.....	46
III.2.1.b Effet de la concentration partielle d'oxygène.....	51
III.2.1.c Effet du recuit thermique	56
III.3 Elaboration des couches minces de ZnO dopé Al par pulvérisation DC pulsé	61
III.3.1 L'influence de l'épaisseur des couches AZO sur les propriétés optoélectroniques	61
III.4 Synthèse des couches CuFeO ₂ par pulvérisation DC pulsé.....	65
III.4.1 Effet de la température du dépôt sur les propriétés des films CuFeO ₂	66
III.4.2 Effet du débit d'oxygène sur les propriétés des films CuFeO ₂	69
III.5 Conclusion	74

CHAPITRE IV : MODELISATION ET SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES	
OTC/SI	76
IV.1 Introduction	77
IV.2 Modélisation	77
IV.2.1 Equations de base de la modélisation	77
IV.2.2 Génération optique.....	80
IV.2.3 Recombinaison dans les semiconducteurs.....	81
IV.2.3.a Les recombinaisons en volume	81
IV.2.3.b La recombinaison en surface	83
IV.2.4 Défauts dans le semiconducteur	83
IV.3 Logiciel de simulation	85
IV.3.1 SCAPS	85
IV.3.2 Principales étapes de modélisation	86
IV.4 Structure et paramètres de modélisation	87
IV.5 Résultats	89
IV.5.1 Alignement de bandes.....	89
IV.5.2 Rôle de la couche tampon.....	90
IV.5.3 Influence de l'épaisseur des couches émettrice et tampon	91
IV.5.4 Influence de défauts présents dans le volume des couches émettrice et absorbeur	93
IV.5.5 Effet d'états d'interfaces.....	95
IV.5.6 Optimisation de l'hétéro-interface OTC/Si ou réduction de l'effet d'interface ..	96
IV.6 Conclusion.....	97
RESULTATS ET INTERPRETATIONS	98
V.1 Introduction.....	99
V.2 Cas du ZnO dopé Al	99
V.3 Cas du CuFeO ₂	100

TABLE DES MATIERES

V.4 Résultats de modélisation de structure ZnO/Si.....	100
V.5 Récapitulatif.....	101
V.6 Conclusion	102
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	103
BIBLIOGRAPHIE.....	106

Résumé

Le photovoltaïque nécessite de nouveaux matériaux pour diminuer ces coûts et améliorer le rendement. Ces travaux de thèse portent sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde transparent conducteur (OTC) de type n et p; dioxyde d'étain (SnO_2), oxyde de zinc (ZnO) et oxyde mixte cuivre et fer (CuFeO_2) préparés par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron. L'objectif principal recherché est la réalisation de couches minces d'OTC non coûteuses avec des propriétés favorables pour applications comme couche émettrices dans les cellules solaires à hétérojonction. Pour se faire, dans un premier temps l'élaboration et les caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques des films minces obtenus ont été menées. Les résultats obtenus montrent que les propriétés des films SnO_2 , ZnO et CuFeO_2 sont adéquates pour la réalisation des hétérojonctions envisagées. De plus, afin de prévoir et améliorer les caractéristiques photovoltaïques, nous avons pu modéliser par simulation, l'impact des divers paramètres de cellule solaire ZnO/Si sur les performances photovoltaïques. Les résultats indiquent que les défauts de couche absorbante et les états d'interface interviennent de manière sensible dans l'efficacité des hétérojonctions ZnO/Si . Enfin, la réalisation des hétérostructures à partir de ces matériaux (OTC) conduit à des caractéristiques $I(V)$ en obscurité prometteuses. Ces résultats encourageants prouvent l'utilisation d'OTC en plus de couche antireflet mais comme une couche émettrice dans les cellules solaires ce qui réduit le coût de production de ces dernières.

Mots clés: OTC, couches minces, pulvérisation cathodique, hétérojonction, cellule solaire, modélisation

Abstract

New materials are needed to decrease cost and improve photovoltaic cell performance. These thesis works are focused on the study, elaboration, optimization and characterization of transparent conductive oxide (TCO) thin films with n and p type; tin dioxide (SnO_2), zinc oxide (ZnO) and mixed copper and iron oxide (CuFeO_2) prepared by the magnetron sputtering method. The main objective is the development of TCO thin films with a low production costs and better quality for applications as an emitter layer in heterojunction solar cells. In order to achieve this, first the elaboration and the structural, morphological, optical and electrical characterizations of the obtained thin films have been carried out. The obtained results exhibit that the properties of the SnO_2 , ZnO and CuFeO_2 films are suitable for realizing the desired heterojunctions. In order to anticipate and improve the photovoltaic characteristics, we have been modeled by simulation, the impact of the various $\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}/\text{Al}$ solar cell parameters on the photovoltaic performances. The results show that the absorber layer defects and interface states affect significantly the efficiency of ZnO/Si heterojunctions. Finally, the realization of heterostructures from these materials (OTC) leads to promising dark $I(V)$ characteristics. These encouraging results prove the use of OTC in addition to the anti-reflection layer but as an emitter layer in solar cells which reduces the cost of production of the latter.

Keywords: OTC, thin films, magnetron sputtering, heterojunction, solar cell, modeling

Introduction

Notre travail se situe dans le cadre d'une contribution à la réalisation de cellules solaires photovoltaïques de faible coût et des rendements adéquats avec des technologies de mise en œuvre faciles. Ceci dans le cadre global de l'utilisation de l'énergie solaire. Cette source d'énergie, abondante, sûre et inépuisable apparaît comme idéale à exploiter par principe de conversion photovoltaïque. L'énergie solaire repose sur le principe de l'effet photovoltaïque, qui consiste à convertir l'énergie émise par le soleil en électricité.

Les cellules photovoltaïques les plus performantes à l'heure actuelle sont composées de semiconducteurs inorganiques comme le silicium principalement la structure à homojonction. Cependant, le coût élevé pour réaliser la structure appropriée avec un rendement élevé est un inconvénient majeur pour ces cellules solaires. La recherche dans ce domaine se penche plus particulièrement sur l'amélioration des propriétés des cellules photovoltaïques tout en réduisant leur coût de fabrication.

En conséquence, des cellules solaires à hétérojonction obtenues par dépôt d'un Oxyde Transparent Conducteur (OTC) à large bande interdite sur une couche de silicium ont attiré beaucoup d'attention, en raison de la simplification des étapes de fabrication, de réduction des coûts de production notamment du fait des faibles températures de dépôt des couches minces des matériaux utilisés dans leur élaboration. En effet, la technologie des structures à hétérojonction permet un meilleur compromis entre le coût de fabrication et les performances grâce à la combinaison des avantages des couches minces et du silicium cristallin. En outre de sa compatibilité avec les procédés à basse température, ce type de cellules solaires permettent la liberté de choisir le matériau, l'épaisseur des couches ainsi que les concentrations des dopants.

Grâce à leur bonne conductivité électrique et leur transmittance dans le visible et aussi dans le proche infrarouge, les oxydes conducteurs optiquement transparents (transparent conducting oxides, TCO) suscitent l'intérêt de nombreuses recherches. Pour, une cellule solaire, il est essentiel que le rayonnement solaire la traverse jusqu'à la couche absorbante de Si et que les électrons générés puissent circuler jusqu'à leur point de collecte. Pour cela, le matériau constituant doit avoir une énergie de bande interdite élevée et être suffisamment conducteur. Avec une large bande interdite, les oxydes transparents conducteurs répondent à ces critères et demeurent, dans ce domaine de structure à hétérojonctions, les matériaux les plus utilisés à ce jour.

Ainsi, les recherches effectuées au cours de cette thèse ont consisté à faire l'élaboration et la caractérisation des oxydes transparents conducteurs (OTC) sous forme de couches minces, leur intégration dans les dispositifs photovoltaïques à hétérojonction ainsi que l'étude et la modélisation numérique, des hétérojonctions en Oxyde Transparent Conducteur (OTC) et silicium.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Dans le premier chapitre nous aborderons le fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque, la structure des cellules à hétérojonctions en silicium et les oxydes transparents conducteurs (OTC).

Dans le deuxième chapitre nous présenterons le principe de la technique mise en œuvre pour l'élaboration des films OTC. Une description du dispositif expérimental utilisé sera donnée. Les différentes techniques de caractérisation seront également présentées.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des films d'oxydes transparents conducteurs: l'oxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde de zinc ZnO et oxyde mixte fer et cuivre CuFeO_2 , ainsi qu'à l'analyse de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des films obtenus.

Dans le quatrième chapitre nous utilisons la simulation numérique pour mettre en évidence les paramètres prépondérants pour l'obtention de rendements élevés pour les cellules photovoltaïques Ag/OTC/Si/Al. Nous y présenterons les modèles physiques ainsi que l'outil de simulation SCAPS utilisé dans ce travail.

La partie résultats et interprétations consistant en l'incorporation des films développés précédemment dans les hétérojonctions OTC/Si est décrite dans le dernier chapitre. Les propriétés optoélectroniques des films ainsi élaborées seront confronter à celles utilisées dans la modélisation.

Ce manuscrit s'achèvera par les conclusions et les perspectives du fait des résultats obtenus.

Chapitre I : Les oxydes transparents semiconducteurs pour les cellules solaires à hétérojonction

I.1 Introduction

Les cellules solaires à hétérojonctions à base d'oxyde transparent conducteur/silicium cristallin (OTC/Si) ont suscité beaucoup d'intérêt au cours de la dernière décennie [1–9]. Les publications sur différents aspects de la cellule solaire à hétérojonction silicium, allant de la compréhension des phénomènes physiques fondamentaux à l'optimisation des dispositifs, ont considérablement augmenté. Dans ce chapitre, nous présentons et expliquons le principe de la création d'énergie électrique grâce à l'énergie lumineuse dans les cellules solaires. Nous donnerons également une description générale des oxydes transparents conducteurs et le développement d'oxydes de type p seront présentés.

I.2 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Le principe fondamental de fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire la génération de tension et de courant électrique par l'interaction entre le rayonnement électromagnétique reçu du soleil sur une jonction de deux matériaux différents, à savoir les semiconducteurs de type n et p. Trois processus physiques se produisent lorsque la cellule solaire conventionnelle est éclairée:

- Absorption des photons du rayonnement incident par le matériau semiconducteur et génération de paires électrons-trous
- Séparation des porteurs de charge grâce à un champ électrique créé par la jonction p-n entre les deux semiconducteurs
- Transport et collecte des porteurs aux électrodes de sortie

La conversion de la lumière en énergie photovoltaïque repose sur les propriétés des matériaux semiconducteurs à absorber la lumière. Cependant, la lumière visible que nous voyons tous les jours n'est qu'une partie du rayonnement solaire total incident sur la terre. Dans le secteur photovoltaïque, le spectre solaire global AM1.5 Global est utilisé comme référence standard, avec une puissance générée d'environ 1000 W/m^2 . Le suffixe G dans AM1.5G signifie que le rayonnement global (direct, diffus et réfléchi) a été pris en compte. Le spectre AM1.5 présente une large gamme de longueurs d'ondes, de l'ultraviolet à l'infrarouge comme le montre la Fig I.1. Toutefois, il n'existe pas de matériau idéal capable d'absorber tout le spectre solaire. Seuls les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g du matériau semiconducteur peut être absorbée.

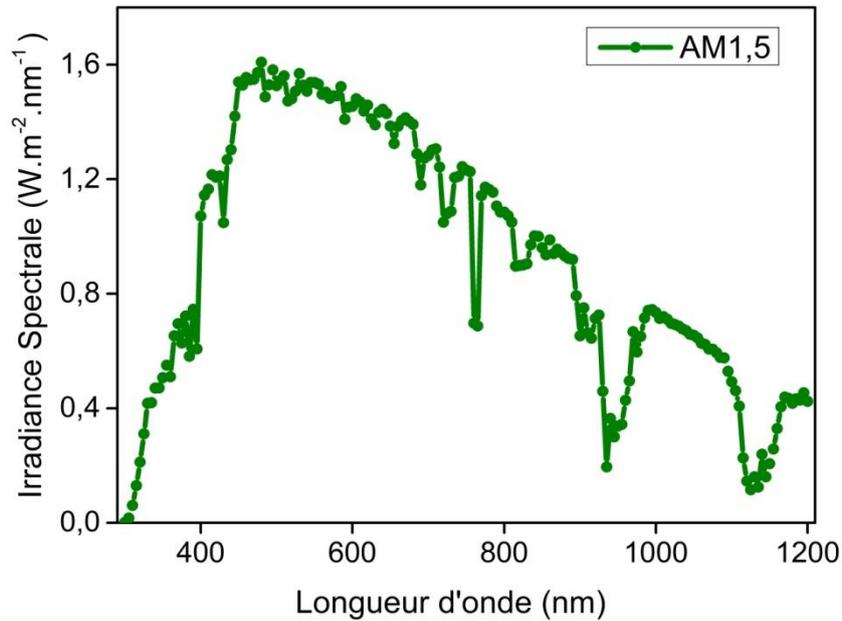


Fig I.1 Spectre solaire AM1.5 en fonction de la longueur d'onde (Données extraites de pvlighthouse.com.au)

De plus, chaque photon d'énergie suffisante ($h\nu > E_g$) ne peut créer qu'une seule paire électron-trou, l'énergie excédentaire étant transférée en chaleur via des phénomènes de thermalisation (création de phonons). La Fig I.1 montre la fraction maximale du spectre solaire qui pourrait être convertie en électricité en utilisant une cellule solaire au silicium à homojonction.

Un semiconducteur est constitué d'une bande de valence et d'une bande de conduction, dans lesquelles circulent les porteurs de charges, respectivement positives (les trous) et négatives (les électrons). La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence E_v et le bas de la bande de conduction E_c forme la bande interdite ou gap E_g . Pour les cellules à base de silicium ($E_g = 1.12 \text{ eV}$), le rayonnement solaire utilisé lors de la conversion électrique se situe aux longueurs d'ondes inférieures à $1.1 \mu\text{m}$.

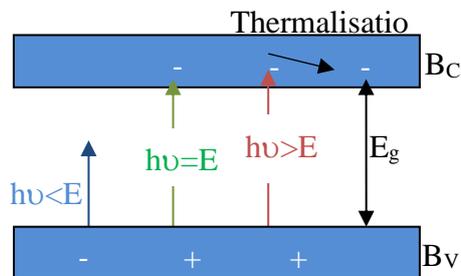


Fig I.2 Schéma des interactions entre un semiconducteur et des photons incidents

CHAPITRE I: LES OXYDES TRANSPARENTS SEMICONDUCTEURS POUR LES CELLULES SOLAIRES A HETEROJONCTION

Les cellules solaires à base silicium cristallin sont basées sur une jonction p-n. Le silicium dopé au bore est le semiconducteur de type p, la partie n étant obtenue par diffusion de phosphore à sa surface. Lorsqu'un photon est absorbé au niveau de la ZCE et donc une paire électron-trou créée. Ces porteurs de charge sont soumis au champ électrostatique régnant dans la ZCE : l'électron diffuse vers la région de type n et le trou vers la région de type p. Les porteurs ainsi séparés pourront être collectés par les contacts avant et arrière, pour pouvoir générer du courant (Fig I.3).

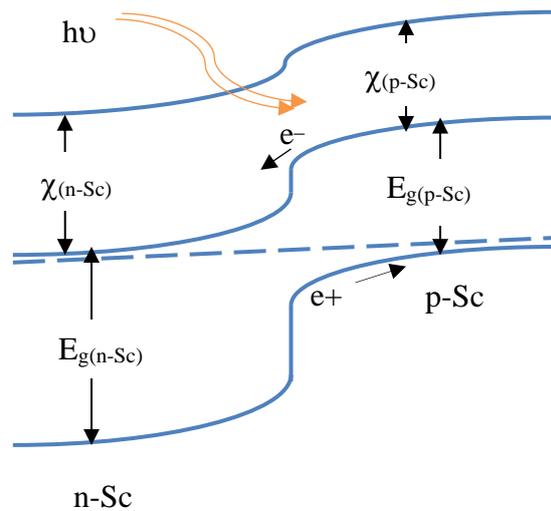


Fig I.3 Schéma représentatif d'une jonction p-n (hétérojonction) sous illumination

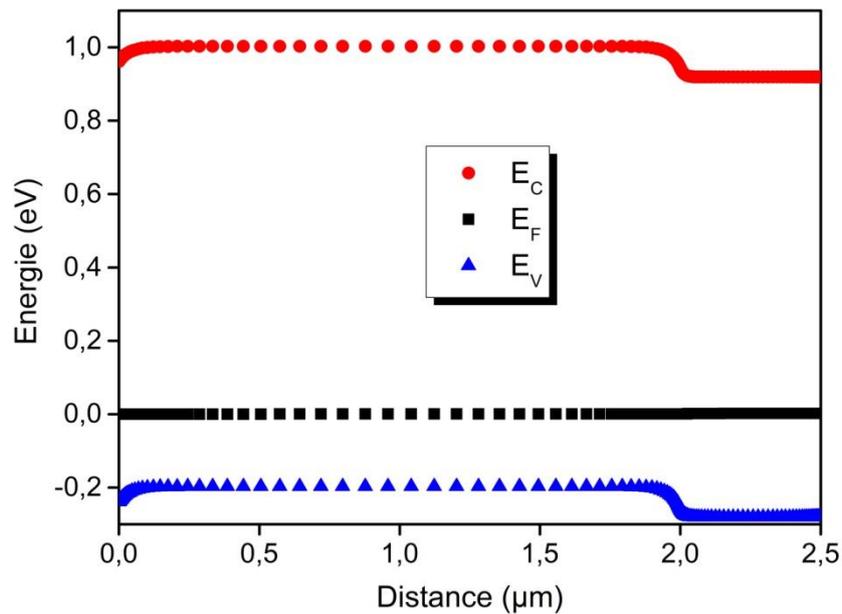


Fig I.4 Diagramme de bande d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique

CHAPITRE I: LES OXYDES TRANSPARENTS SEMICONDUCTEURS POUR LES CELLULES SOLAIRES A HETEROJONCTION

Pour la caractérisation des cellules solaires, la courbe de courant-tension (JV) est une caractéristique importante qui permet d'évaluer la performance des cellules solaires. La Fig I.5 présente la densité de courant J en fonction de la tension V d'une cellule solaire standard. Cette caractéristique JV peut être décrite simplement par le modèle à une diode comme suit :

$$J(V) = J_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - |J \cdot R_s|)}{n k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V - |J \cdot R_s|}{R_{sh}} - J_{ph} \quad [10] \quad (I.1)$$

Avec J_0 la densité de courant de saturation, q la charge élémentaire de l'électron, K_B la constante de Boltzmann, T la température, n le facteur d'idéalité décrivant la qualité de la diode, R_s la résistance série, R_{sh} la résistance shunt, R_p la résistance parallèle et J_{ph} la densité de courant photogénéré. Sous obscurité, la cellule solaire possède la caractéristique d'une diode, comme le montre le premier terme de l'équation I.1. Lorsque la cellule est éclairée, la courbe caractéristique est translatée vers le bas par rapport à celle sous obscurité, comme représenté sur la Fig I.5, en ajoutant la densité de courant photogénérée J_{ph} . La tension de circuit ouvert V_{co} et la densité de courant de court-circuit J_{cc} sont les points d'intersection de la courbe JV avec les axes tension et courant, respectivement. La courbe JV permet également de calculer la puissance électrique maximale P_m générée par la cellule solaire qui correspond à un produit d'une densité de courant J_m et d'une tension V_m . Un autre paramètre important est ce qu'on appelle le facteur de forme FF qui est le rapport P_m au produit de V_{co} et J_{sc} . Enfin, le rendement de conversion d'énergie η est le quotient de la puissance fournie par la puissance incidente :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (I.2)$$

Lorsque les deux parties de la jonction p-n sont constituées du même matériau, la jonction est une homojonction. Lorsque la partie n et la partie p sont constituées de matériaux différents, la jonction est appelée hétérojonction. Le principe des cellules solaires à base de couches minces d'OTC est le même, si ce n'est que les deux matériaux impliqués dans la création de la jonction p-n sont différents, ce qui est appelé hétérojonction.

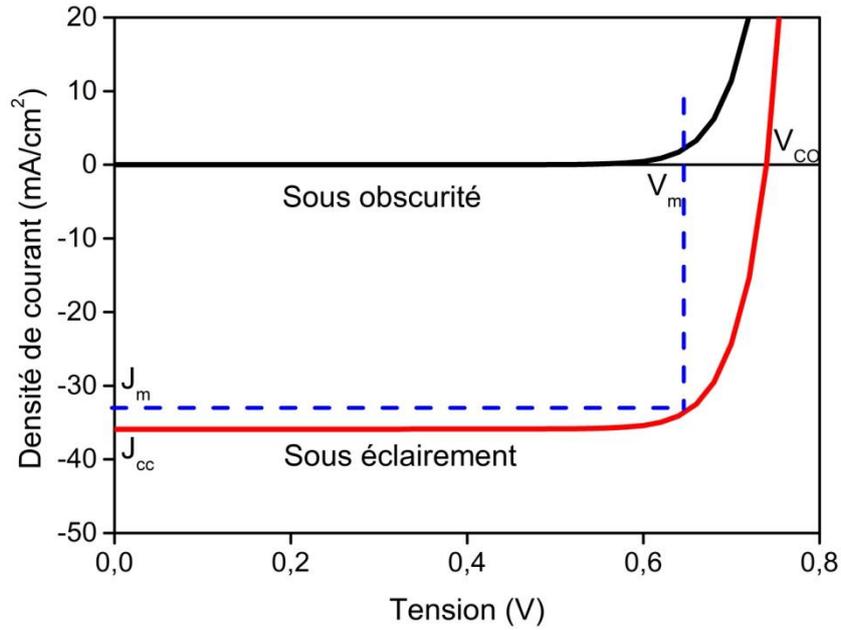


Fig I.5 Caractéristique $J(V)$ dans l'obscurité et sous éclaircissement d'une cellule solaire standard en fonction de la tension externe

I.3 Cellules solaires OTC/ Si

Les cellules solaires OTC/silicium sont composées d'une plaquette de silicium monocristallin dopé n ou p sur lequel est déposée une fine couche d'oxyde transparent conducteur intrinsèque ou dopé, constituant une hétérojonction p-n. La Fig I.6 présente l'empilement standard utilisé pour ces dispositifs.

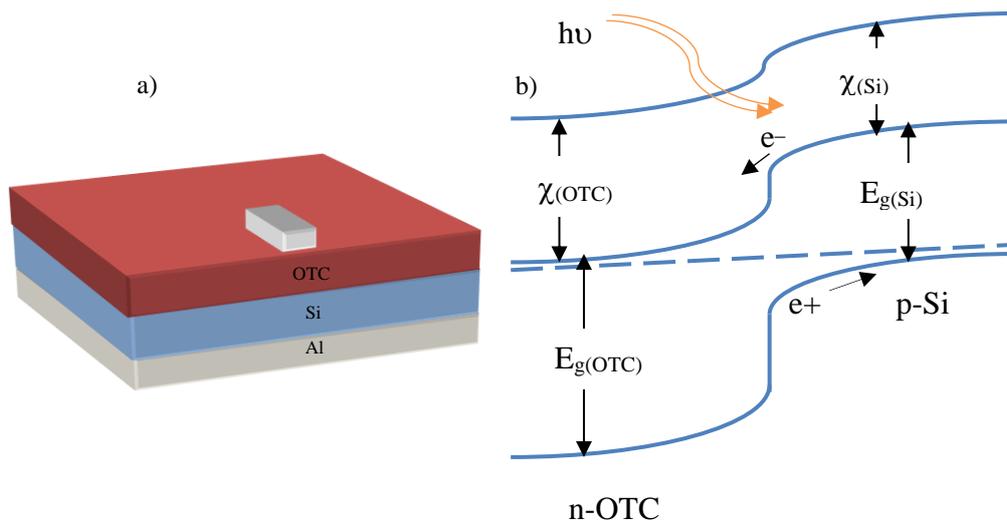


Fig I.6 Structure de la cellule Al/Si/OTC/grille Ag(a), et son diagramme de bandes (b)

Les photons incidents sont absorbés dans le Si, appelé absorbeur, et créent des paires électrons-trous. Ces porteurs sont ensuite séparés par le champ électrique existant au niveau de la jonction p-n et collecté par les contacts avant et arrière, pour pouvoir générer du courant.

I.3.1 Diagramme de bandes OTC/Si

Dans le cas des cellules solaires OTC/Si les deux semiconducteurs impliqués dans la jonction ne sont pas de même nature, ils forment donc une hétérojonction. Le matériau de type n a une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur, et n'absorbera pas ou peu les photons incidents, dans la gamme de longueurs d'ondes intéressantes pour la conversion.

Le Fig I.7 montre un diagramme des bandes d'une hétérojonction OTC/c-Si. À cause de la différence de largeur de bande interdite des deux semiconducteurs, il existe un désaccord des bords de bande de valence (ΔE_V) et un écart des bords de bande de conduction (ΔE_C).

- **Discontinuité de bandes de valence et de conduction ΔE_V , ΔE_C**

$$\Delta E_C = \chi_{OTC} - \chi_{Si} \quad (I.3)$$

$$\Delta E_V = (E_{gOTC} - E_{gSi}) - \Delta E_C \quad (I.4)$$

Une hétérojonction est caractérisée par la hauteur de barrière E_b entre le OTC et Si, la barrière Schottky (V_a) entre le Si et l'OTC.

$$\text{Cas n-Si : } E_{bn} = e\Phi_{OTC} - e\chi \quad V_d = e\Phi_{OTC} - e\Phi_{Si} \quad (I.5)$$

$$\text{Cas p-Si : } E_{bp} = E_g + e\chi - e\Phi_{OTC} \quad V_d = \Phi_{Si} - \Phi_{OTC} \quad (I.6)$$

Φ_{OTC} : le travail de sortie d'OTC,

Φ_{Si} : le travail de sortie du silicium

χ : l'affinité électronique du silicium.

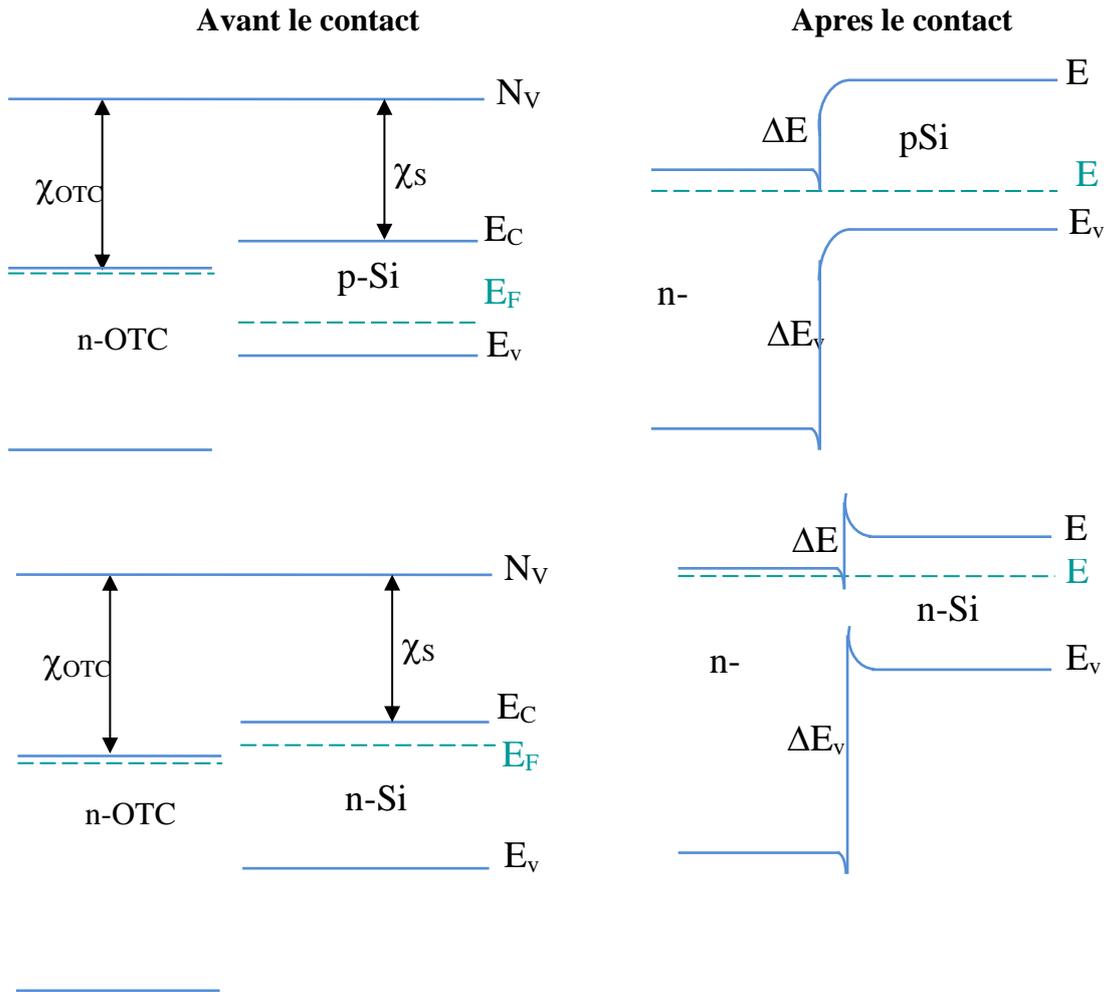


Fig I.7 Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérostructure du type OTC/Si

I.3.2 Le modèle d'Anderson

Le modèle d'Anderson est le modèle de base pour décrire les conditions de mise en contact de deux matériaux semiconducteurs. Ce modèle est basé sur les propriétés électroniques des matériaux que sont le gap E_g , la permittivité électrique ϵ , l'affinité électronique χ et le niveau de dopage δ . Lors du raccordement des bandes de conduction et de valence, la différence entre les gaps et les affinités électroniques sont à l'origine des discontinuités (écart des bords de bande ΔE_v et ΔE_c). Dans ce modèle, on considère que le transport de charges se fait par injection dans les régions quasi-neutres et aussi par les phénomènes de génération/recombinaison dans la zone de charge d'espace.

I.3.3 Hétérojonction OTC/Si en présence d'états d'interface (Compléments au modèle d'Anderson)

Le modèle d'Anderson ne prend pas en compte les états d'interface. Or le transport de charge à travers ces états n'est pas négligeable et peut être prédominant par les phénomènes de piégeage au niveau ces états d'interface. L'introduction de défauts d'interface peut être à l'origine des deux phénomènes suivants [11]:

- les états d'interface chargés peuvent modifier la structure de bandes en diminuant ou augmentant le niveau de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi.
- les états d'interface sont à l'origine d'un grand nombre de centres de recombinaison qui expliquent les valeurs élevées du courant de saturation souvent mesurées.

L'influence de ces états d'interface sur les recombinaisons peut être quantifiée par les vitesses de recombinaison de surface (Sit).

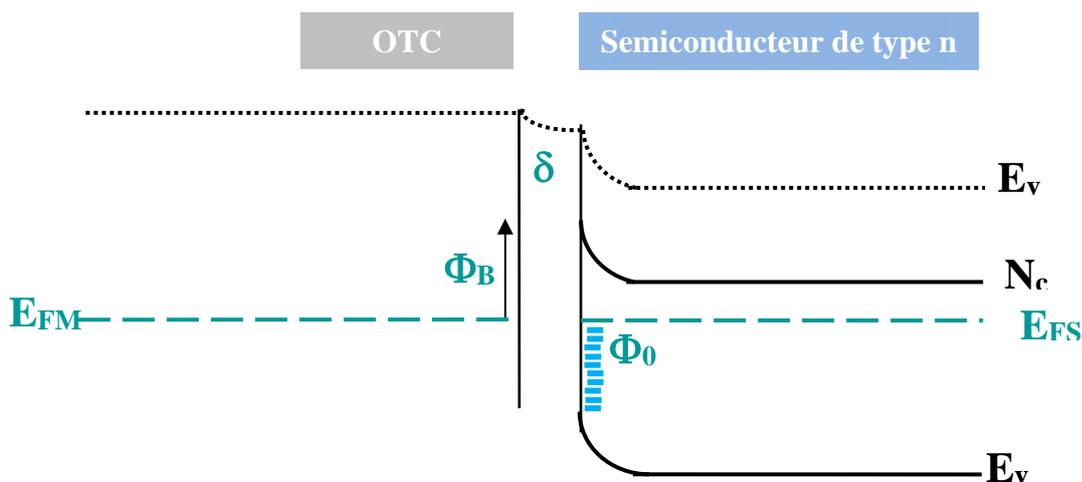


Fig I.8 Diagramme de bandes d'énergie en présence d'états d'interface

Dans cette configuration, la hauteur de barrière dépend de la valeur de Φ_0 :

$$\Phi_B = \frac{E_g}{e} - \Phi_0 \quad (I.7)$$

Le niveau de Fermi est dit bloqué par les états d'interface à une énergie Φ_0 .

I.3.4 Conduction dans l'hétérojonction OTC/Silicium

Dans l'hétérojonction OTC/silicium, le courant est essentiellement dû aux porteurs majoritaires. Ce courant est conditionné par des phénomènes physiques différents dans les différentes régions de la structure, à savoir à l'interface et dans la zone de charge d'espace du silicium.

Dans la zone de charge d'espace du silicium, compte tenu de la présence d'un gradient de concentration et d'un champ électrique, les porteurs de charges diffusent et donnent naissance à un courant dit de diffusion selon l'équation (I.8).

$$j = j_{sd}(e^{eV/KT} - 1) \quad (I.8)$$

$$J_{sd} = eN_d v_d e^{-eV_d/KT} \quad (I.9)$$

Avec

J_{sd} : courant de saturation

v_d : vitesse des porteurs à l'interface

N_d : densité d'électrons dans le silicium

V_d : tension de diffusion de la structure

T : la température, K la constante de Boltzmann.

A l'interface la barrière de potentiel peut être traversée par les électrons de plusieurs façons. On compte cinq modes de conduction que l'on retrouve sur la Fig 1.9:

Le principal mode de conduction est décrit par le modèle thermoélectronique (1). Il correspond au passage des électrons au-dessus de la barrière du silicium vers l'OTC. Ce mode peut être complété par une conduction par effet tunnel (2), qui correspond au passage des porteurs au travers de la barrière. Ensuite, un courant de génération-recombinaison (3), correspondant à l'association d'un électron et d'un trou dans la ZCE, peut venir s'ajouter au courant thermoélectronique (en polarisation directe, l'électron vient du silicium et le trou vient d'OTC). Cette recombinaison électrons-trous peut également se produire dans la zone quasi-neutre du silicium: injection de porteurs minoritaires (4). Enfin, le dernier mode de conduction correspond au courant de recombinaison à l'interface (5) entre les deux matériaux. Les électrons du silicium sont piégés à l'interface et la franchissent par effet tunnel.

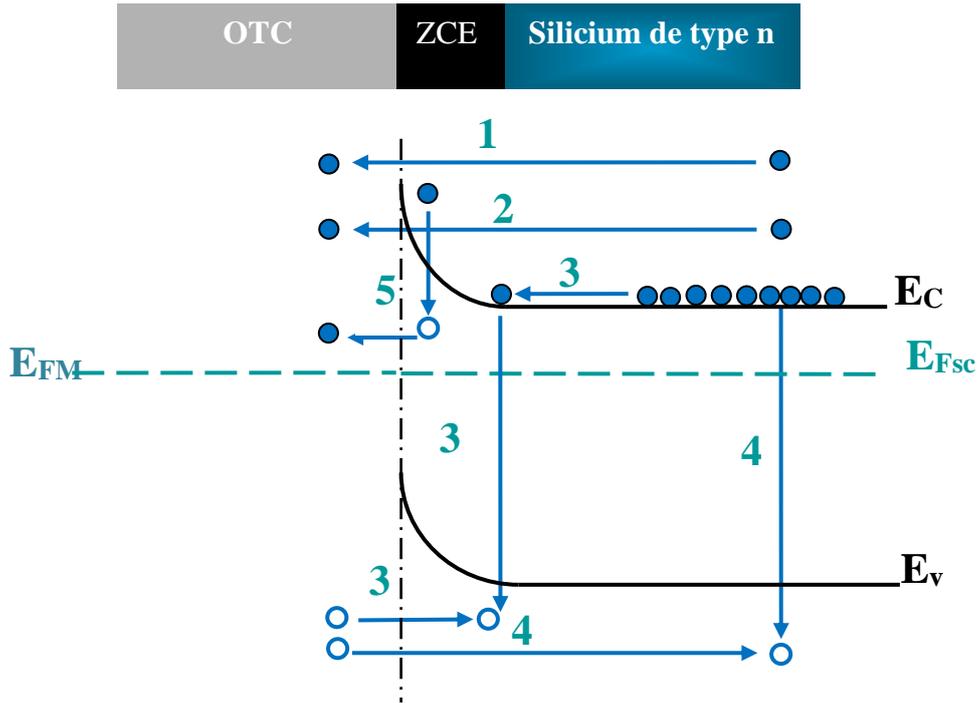


Fig I.9 Modes de conduction dans la jonction OTC/n-Si polarisée en direct

- **Courant thermoélectronique**

L'expression du courant thermoélectronique existant au niveau d'une hétérostructure OTC/Si, en fonction de la barrière de potentiel existant à l'interface. En absence de toute polarisation, le courant résultant est nul de sorte que chacun des courants thermoélectroniques s'écrit :

$$J_{OTC \rightarrow sc} = J_{sc \rightarrow OTC} = A^* T^2 e^{-e\Phi_b/KT} \quad (I.10)$$

T étant la température, K la constante de Boltzmann, A^* la constante de Richardson. $A^* = \frac{4\pi e m^* K^2}{h^3}$, m^* est la masse effective d'un électron libre et h est la constante de Planck.

Φ_b : la hauteur de la barrière

En présence de polarisation, la barrière OTC-silicium est inchangée, le courant thermoélectroniques $J_{OTC \rightarrow sc}$ est donc inchangé.

La barrière OTC/silicium devient $e\Phi'_b = e\Phi_b - eV = e(V_d - V)$.

le courant du silicium vers l'OTC s'écrit:

$$J_{sc \rightarrow OTC} = A^* T^2 e^{-e(\Phi_b - V)/KT} \quad (I.11)$$

Le courant résultant est donné par : $J = J_{sc \rightarrow OTC} - J_{OTC \rightarrow sc}$

$$J = A^*T^2 e^{-e(\Phi_b - V)/KT} - A^*T^2 e^{-e\Phi_b/KT}$$

$$J = A^*T^2 e^{-e\Phi_b/KT} (e^{eV/KT} - 1)$$

$$J = J_{se} (e^{eV/KT} - 1) \quad (\text{I.12})$$

$$J_{se} = A^*T^2 e^{-e\Phi_b/KT} \quad (\text{I.13})$$

J_{se} : courant de saturation thermoélectronique

La majeure partie des porteurs suivent ce mode de conduction.

Le courant thermoélectronique est souvent remplacé par une relation semi-empirique de la forme suivante :

$$J = J_{se} (e^{(eV - R_s)/nKT} - 1) \quad (\text{I.14})$$

Avec n : facteur d'idéalité

R_s : résistance série.

- **Courant par effet tunnel**

Pour le contact ohmique, lorsque le dopage en surface d'un semiconducteur de type n est très élevé (supérieur à quelques 10^{18} at.cm⁻³), les électrons de la couche active traversent la barrière de potentiel au lieu de passer par-dessus, c'est l'effet tunnel. Dans le cadre d'un contact Schottky, pour un semiconducteur moins dopé, on retrouve également cet effet. En polarisation directe, l'effet tunnel est quasiment inexistant car la zone de charge d'espace est trop grande et le champ électrique trop faible pour permettre aux électrons de traverser. En revanche, en polarisation inverse la probabilité d'observer un courant tunnel augmente avec de fortes tensions pour les semiconducteurs à grand gap, de part l'importance des champs électriques régnant à ces fortes tensions. Ce courant vient alors s'ajouter au courant d'émission thermoélectronique, ce qui donne des courants de fuites en inverse, à tension élevée, bien supérieurs à ceux prédits par le modèle thermoélectronique.

En résumé, dans le cas du contact Schottky, l'effet tunnel n'intervient qu'en polarisation inverse. Dans ce cas, le courant de saturation est la somme du courant thermoélectronique et du courant tunnel, avec une prédominance du courant thermoélectronique par rapport au courant tunnel à faible tension et inversement au fur et à mesure que la tension augmente.

I.4 Oxydes transparents conducteurs (OTC) et semiconducteurs (OTS)

Les matériaux transparents conducteurs (MTC) peuvent être divisés en deux catégories: OTC et non- OTC. Dans les deux catégories, il existe des matériaux de type p et de type n. Les différents matériaux transparents conducteurs sont présentés à la Fig I.10. Dans ce paragraphe, nous traitons des oxydes transparents conducteurs (OTC) de type n et p.

Les oxydes sont des composés constitués d'atomes d'oxygène (électronégatif) ainsi que d'autres atomes moins électronégatifs que ce dernier. En effet, il est possible de trouver des isolants (Al_2O_3 , SiO_2), des conducteurs (ITO, AZO) et des semiconducteurs (ZnO, IGZO, SnO_2).

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO pour Transparent Conducting Oxides ou OTS Transparent Semiconducting Oxides) développent une combinaison de deux propriétés qui les rendent particulièrement attractifs. Ils sont transparents dans la région du visible voire de l'infrarouge grâce à leurs gaps énergétiques supérieurs à 3 eV et leurs conductivités se rapprochent fortement de celles des métaux quand ils sont dopés. Ces Oxydes Transparents et Conducteurs sont en réalité des semiconducteurs dégénérés, possédant un niveau de Fermi très proche de leur bande de conduction (B_C), voire même à l'intérieur de cette bande.

Pour des matériaux Semiconducteurs à petit gap comme le silicium ($E_{g\text{Si}}=1.12$ eV) ou le germanium ($E_{g\text{Ge}}=0.75$ eV), la transparence dans le visible est de 0% et les conductivités (à 300K) de 10^{-3} S.m^{-1} et 1 S.m^{-1} respectivement. Au contraire, pour un matériau à grand gap (>4 eV) tel que SiO_2 (un isolant) la transparence dans le visible est de 100% mais la conductivité chute à 10^{-17} S.m^{-1} . Un matériau transparent dans le domaine du visible ne doit pas absorber la lumière dans une gamme de longueurs d'onde allant de 3.3 à 1.5 eV (du violet vers le rouge). Afin de parvenir à une transparence élevée et une conductivité suffisante, il faut choisir des matériaux avec une bande interdite appropriée.

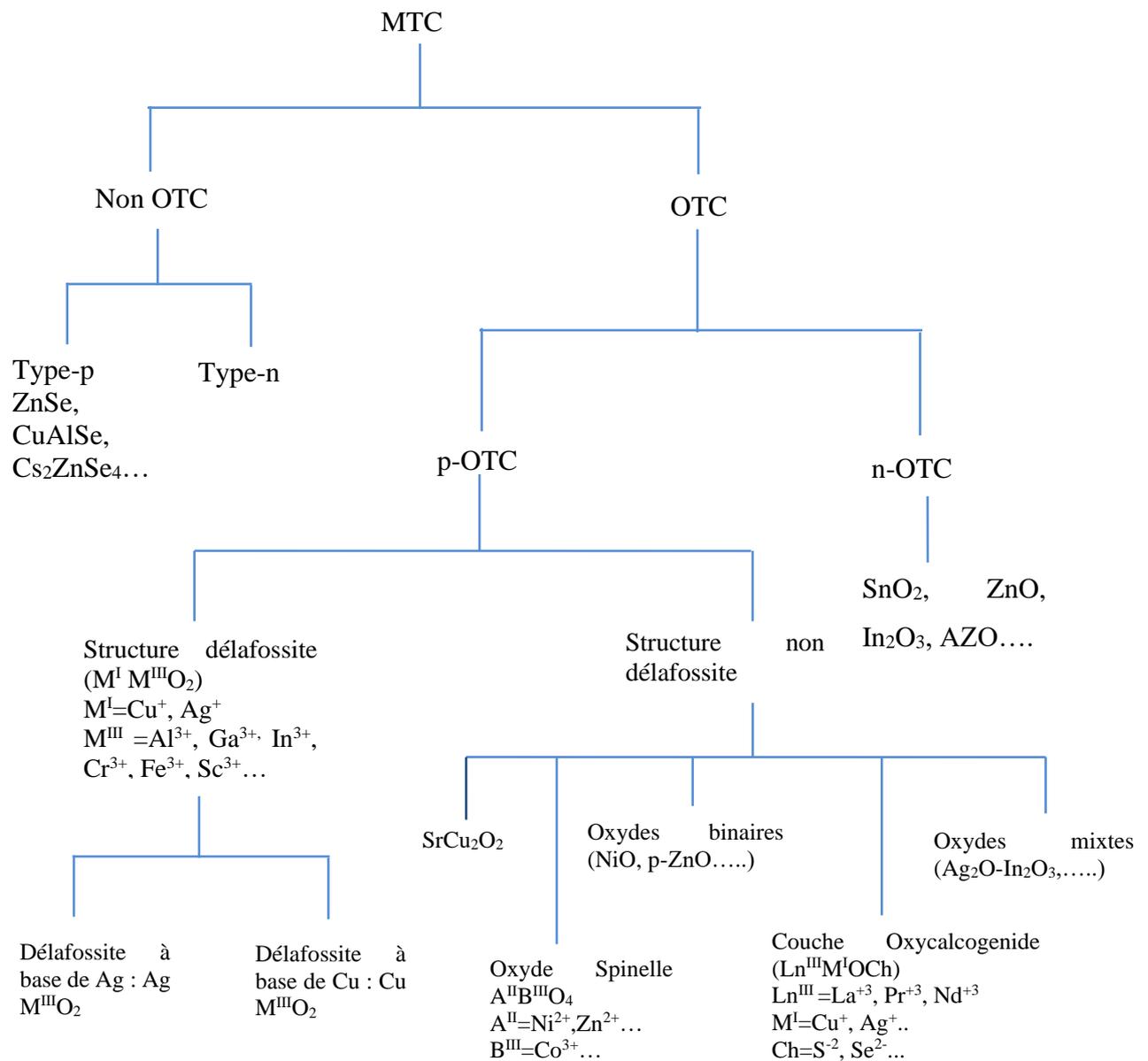


Fig I.10 Graphique de différents MTC [12, 13]

Selon la théorie des bandes, une large bande interdite (> 3.0 eV) est nécessaire pour permettre la pénétration de la lumière visible. Néanmoins, la plupart de ces matériaux présentent un caractère isolant. Afin de rendre les matériaux conducteurs, un niveau accepteur ou un niveau donneur doivent coexister au niveau de la bande interdite. Ces dopages sont généralement associés à des défauts structuraux ou à des éléments dopants induisant les niveaux accepteurs ou donneurs dans la structure de bandes en fonction du type de dopage. Dans ce cas, les photons visibles avec des énergies variant d'environ 1.6 à 3.2 eV ne peuvent pas exciter les électrons pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction. Malgré tout, ces énergies pourraient exciter les électrons à partir du niveau donneur vers la bande de conduction (semiconducteur de type n) ou à partir de la bande de valence vers le niveau accepteur (semiconducteur de type p). Ce dernier phénomène induit la création de trous dans la bande de valence et, en conséquence, les matériaux deviennent ainsi conducteurs (semiconducteur de type p). Le schéma de principe des semiconducteurs (types n et p) est présenté dans la Fig I.11.

En physique du solide, les bandes de conduction et de valence peuvent être décrites comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques impliquées dans la liaison. Par définition, dans les oxydes l'atome le plus électronégatif est l'oxygène quel que soit le métal. Ainsi, les électrons de la plus haute orbitale de type s du métal sont transférés à l'orbitale 2p de l'oxygène (Fig I.12). Globalement, la bande de valence d'OTC est créée par l'orbitale 2p de l'oxygène, alors que la bande de conduction est créée par des orbitales issues du métal (orbitales s, p ou d suivant l'atome/ion concerné), le diagramme énergétique de liaison oxygène-métal est illustré à la Fig I.12.

Une nouvelle classe d'oxyde semiconducteur focalise l'attention des chercheurs. Il s'agit des oxydes semiconducteurs amorphes (AOS). La capacité d'un semiconducteur à se former en phase amorphe repose sur sa tendance à former des liaisons ioniques. En effet, comme on l'a déjà cité, la liaison métal-oxygène est principalement ionique : les électrons de l'atome de métal sont attirés par l'atome d'oxygène. Ainsi, les électrons de la plus haute orbitale de type s du métal sont transférés à l'orbitale 2p de l'oxygène. Grâce à leur structure amorphe, ils ont une très bonne uniformité sur une grande surface, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. De plus, leur mobilité est supérieure à celle du silicium amorphe hydrogéné et celle des molécules organiques.

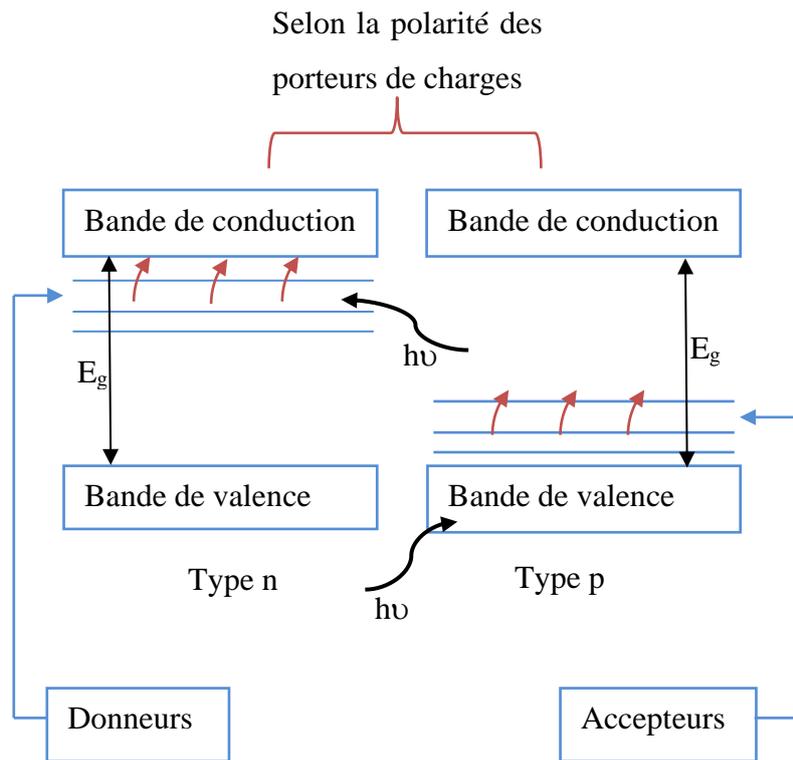


Fig I.11 Schéma de principe de semiconducteurs (types n et p)

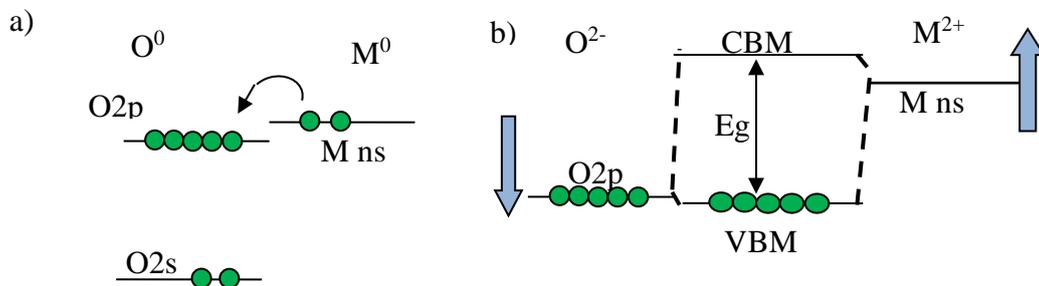


Fig I.12 a) Diagramme énergétique des atomes d'Oxygène et de Métal non liés b) diagramme énergétique d'une liaison ionique Oxygène-métal VBM : Maximum de la bande de valence, CBM : Minimum de la bande de conduction [14]

I.4.1 OTC de type n

Actuellement, les oxydes transparents conducteurs offrant les meilleures propriétés sont ceux dopés n (n-OTC). En 1907, Badeker et al.[14] ont rapporté pour la première fois un matériau conducteur transparent de CdO qui n'est pas couramment employé à cause de sa toxicité. Les expériences sur ces matériaux ont permis de rapides développements des OTC, les recherches étant orientées vers les matériaux les plus attractifs commercialement. Depuis 1960,

plusieurs matériaux OTC de type n ont été étudiés tels que des oxydes simples (ZnO , In_2O_3 et SnO_2) [13–15] ainsi que des composés plus complexes (Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$, In_2SnO_4 , Cd_2SnO_4 [18]) et les oxydes métalliques multi-composants qui sont des combinaisons de ZnO , In_2O_3 et SnO_2 [17–26]. Actuellement, l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, généralement appelé l'oxyde d'indium-étain ou ITO) est un matériau largement utilisé pour la plupart des applications. Ce matériau a une densité de porteurs de charges (électrons) de $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ avec une mobilité de $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ et une conductivité de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} . Sa transparence est de l'ordre de 85% entre 400 et 1100 nm sous forme de couche mince. Toutefois, du fait de la rareté et du prix élevé de l'indium, l'utilisation croissante des ITO est limitée. Par conséquent, il s'avère nécessaire de développer de nouveaux OTC pour se substituer à l'ITO. Récemment, des structures binaires, ternaires et quaternaires ont été obtenues [18, 29–34], ayant de bonnes propriétés optoélectroniques, ont fait l'objet de nombreuses investigations. Les n-OTC sont généralement composés de cations métalliques ayant une configuration d^{10} tels que Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , et Sn^{4+} afin de s'affranchir de l'absorption optique due aux transitions d-d au sein de ces éléments. Le Tableau I.1 récapitule les caractéristiques (composition, conductivité, transparence, gap) des principaux n-OTC.

Le meilleur candidat à considérer est l'AZO, qui a une résistivité inférieure à $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, et il est peu coûteux et non toxique. Néanmoins, la technologie doit évoluer afin de le déposer dans de bonnes conditions sur de grandes surfaces et à haute vitesse.

Les applications de ces matériaux sont nombreuses, on note majoritairement les contacts électriques transparents (pour les écrans plats par exemple), mais aussi les cellules solaires, les fenêtres fonctionnelles, les diodes électroluminescentes, les applications électrochromiques [32–36].

Tableau I.1 Principaux OTC de type n et leurs propriétés

Matériaux	Epaisseur (nm)	Transmittance moyen (spectre visible) (%)	Conductivité (S.cm^{-1})	Gap optique (eV)	Année	Ref
ITO	~200	85	4.7×10^3	3.86	2019	[37]
ZnO-Al	~276	82	1.9×10^3	3.76	2015	[38]
ZnO-Ga	~550	~80	4.9×10^3	-	2015	[39]
ZnO-Ti	352	90	0.68×10^3	3.45	2018	[40]

CHAPITRE I: LES OXYDES TRANSPARENTS SEMICONDUCTEURS POUR LES CELLULES SOLAIRES A HETEROJONCTION

ZnO-V	200-240	90	10^4	3.74	2016	[41]
SnO₂-F	~440	86	2.7×10^3	-	2013	[42]
CdO:Ce, Gd	-	~80	3.2×10^3	2.99	2013	[43]
TiO₂:Nb	~300	60-70	1.4×10^3	-	2014	[44]
Zn₂In₂O₅	400-500	>85	3.4×10^3	3	1998	[45]
In₄Sn₃O₁₂	>300	>80	5×10^3	3.5	1997	[46]
Cd₂SnO₄	240	~80	5×10^3	3.52	2014	[47]

I.4.2 OTC de type p

Les matériaux cités précédemment sont tous de type n. Les matériaux transparents conducteurs de type p sont eux relativement rares. Les premiers travaux sur des OTC de type p concernent des films minces de NiO est datent de 1993[48]. Sa résistivité à température ambiante est de $1.4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, et sa transmittance moyenne dans le spectre visible est d'environ 40% pour une épaisseur de couche d'environ 110 nm. En 1997, la voie des OTC de type p est ouverte avec les travaux de H. Kawazoe sur CuAlO₂ [49] présente une haute transparence (80%). En effet, de nombreux p-OTC sont désormais étudiés et notamment à base de cuivre monovalent (Cu(I)) à structure delafossite non dopés tels que CuGaO₂, CuCrO₂, CuScO₂... ou dopés (K, Ca, Mg, Fe...) [49–57] . Les dopages au magnésium sur ces delafossites se sont révélés être très prometteurs permettant d'augmenter significativement les conductivités (jusqu'à $2.2 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour CuCrO₂:Mg) [58]. Des oxydes mixtes ont également été répertoriés de type p comme SrCu₂O₂, In₂O₃-Ag₂O₃, [32, 45, 54] ou encore NiCo₂O₄ à structure spinelle [59]. Des oxy-chalcogénures (LaOCuS, LaOCuSe, LaOCuTe) [59–61] ont tous été référencés comme des p-OTC. Les différents p-OTC étudiés à l'heure actuelle sont présentés dans la Fig I.10. Ces matériaux sont pour la plupart des semiconducteurs intrinsèquement de type p dont la conductivité peut être accentuée par un dopage approprié. Il est possible de modifier une conductivité de type n en p par un dopage. Le cas probablement le plus connu est celui du ZnO, OTC de type n dans son état naturel. De nombreux dopages soit sur le site du zinc (Li, Na, K, Cu, As, Sb...), soit sur le site de l'oxygène (N, P...) [62,63] ont pour objectif de stabiliser le ZnO de type p.

Le problème majeur à l'élaboration d'OTC type p (ou p-SCs) performants est la difficulté de stabiliser des porteurs de charge positive au sommet de la bande de valence. En

effet, dans les oxydes métalliques, la bande de valence est majoritairement à caractère 2p de l'oxygène [64]. Lors d'un dopage p, les niveaux accepteurs auront donc plutôt tendance à se former sur l'oxygène. Cependant, le déficit d'électrons engendré par le dopage p est alors souvent naturellement compensé par auto-compensation de charge en créant une sous stoechiométrie en oxygène. De plus, compte tenu de la forte ionicité de la liaison oxygène-métal, la faible hybridation entre les orbitales 3d du métal et 2p de l'oxygène ne permet pas (en général) aux trous une grande mobilité sur l'ensemble de la B_V du solide. Pour ces raisons, les p-OTC ne possèdent pas encore de conductivités semblables à celles des n-OTC.

Hiroshi Kawazoe et al. [49] proposent une explication et une solution possible à ce problème. Le problème vient de la forte différence entre les niveaux d'énergie des orbitales de valence de l'oxygène (2p) et du métal (variable suivant l'élément considéré). En particulier, l'orbitale de valence de l'oxygène est située à un niveau d'énergie significativement inférieur à celui de l'orbitale de valence du métal. La conséquence est que dans le solide, ces orbitales n'interagissent pas entre elles, et le solide possède un caractère ionique. Globalement, la bande de valence du matériau est donc créée par l'orbitale 2p de l'oxygène, alors que la bande de conduction est créée par des orbitales issues du métal. Or que les trous assurant la conduction sont localisés dans la bande de valence du matériau. Si la bande de valence du matériau est uniquement créée par l'oxygène, comme dans le cas présent, alors il en résulte que les trous sont localisés au niveau de l'oxygène et sont donc très peu mobiles.

Afin de pallier ce problème, une possibilité est de faire en sorte que la bande de valence soit formée par une interaction entre les orbitales de valence de l'oxygène et du métal, ce qui signifie que la liaison oxygène-métal doit être non pas ionique mais covalente, ce qui revient à dire que l'orbitale de valence du métal (orbitale de type d pour les éléments de transition) doit être située à un niveau d'énergie le plus proche possible de l'orbitale 2p de l'oxygène. Si cette condition est remplie, alors, dans le solide, l'orbitale 2p de l'oxygène et l'orbitale de valence du métal interagissent afin de former la bande de conduction et la bande de valence (comme illustré dans la Fig I.13). Les trous présents dans la bande de valence ne sont alors plus localisés au niveau de l'oxygène mais délocalisés dans le matériau, et sont donc significativement plus mobiles que si l'orbitale de valence est formée par l'oxygène seul. Cette méthode consistant à synthétiser un oxyde volontairement choisi covalent est appelée **modulation chimique de la bande de valence** par Kawazoe et al.. De nombreux OTCs de type p conçus à l'aide de la CMVB sont résumés dans le Tableau I.2.

CHAPITRE I: LES OXYDES TRANSPARENTS SEMICONDUCTEURS POUR LES CELLULES SOLAIRES A HETEROJONCTION

Tableau I.2 OTC de type p conçus conformément à la CMVB

Matériaux	Année	Technique	Epaisseur (nm)	Transmittance moyen (vis)(%)	Conductivité S.cm ⁻¹	Réf
CuAlO ₂	2000	PLD	500	80	9.5×10 ⁻¹	[32]
CuGaO ₂		PLD	500	80	6.3×10 ⁻²	[32]
SrCu ₂ O ₂		PLD	120	-	4.8×10 ⁻²	[32]
ZnRh ₂ O ₄	2002	-	-	-	7×10 ⁻¹	[65]
LnCuOCh(L n=La,Pr ;Nd ;Ch=Se,Te)	2002- 2005	PLD	-	-	-	[66] - [68]
InGaO ₃ (Zn O) _m	2003	R-SPE	120			[69]
YCuOSe	2007	-	-	-	1.4×10 ⁻¹	[70]

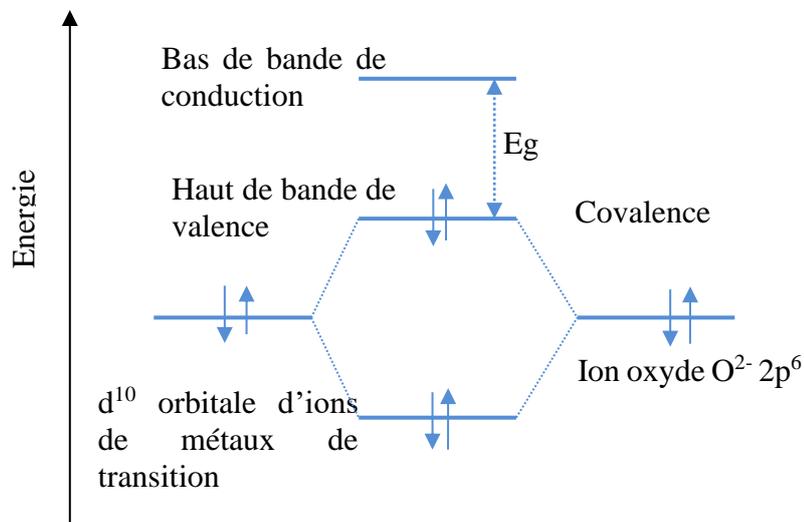


Fig I.13 Illustration schématique de la liaison chimique entre un ion oxyde et un cation adaptée pour l'approche CMVB

I.4.2.a OTC de structure delafossite

Certains oxydes de formule chimique $A^+B^{3+}O_2$ cristallisent dans la structure delafossite. Dans cette structure cristallographique, A représente le cation monovalent tel que $A^+ = Ag^+$, Cu^+ , Pd^+ ou Pt^+ et B^{3+} représente le cation trivalent tel que Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , etc.

La structure delafossite présente un empilement alternatif des couches de cations A^+ et de couches d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A^+ est linéairement coordonné à deux atomes d'oxygène appartenant aux couches d'octaèdres $B^{3+}O_6$ supérieure et inférieure (Fig I.14 cas $CuFeO_2$). Selon la séquence d'empilement des plans compacts d'atomes d'oxygène, deux polytypes sont essentiellement formés: le polytype rhomboédrique 3R (Fig I.14 a) et le polytype hexagonal 2H (Fig I.14 b). Si l'on appelle O1, O2 et O3 les trois types de plan d'oxygène possibles, nous pouvons observer des séquences ... O1AO1-B-O2AO2-B ... (polytype 2H) ou ...O1AO1-BO2AO2-B-O3AO3-B ... (polytype 3R). Le polytype le plus fréquemment rencontré est le polytype 3R correspondant au groupe d'espace $R\bar{3}m$, et seulement quelques delafossites présentent également le polytype 2H comme $CuAlO_2$, $CuScO_2$ ou encore $CuYO_2$ [60] correspondant au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les deux polytypes sont présentés dans la Fig I.14.

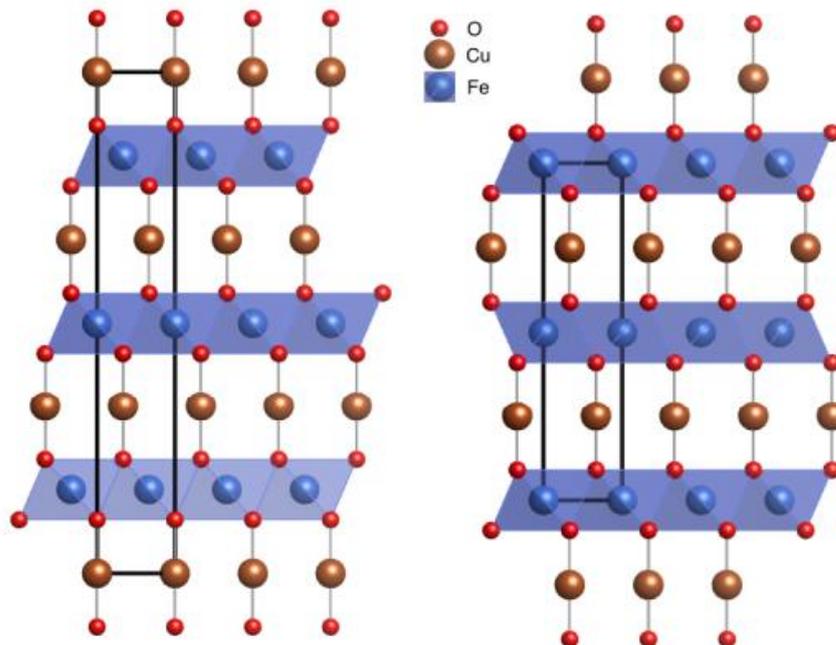


Fig I.14 Structure delafossite polytype 3R et polytype 2H (cas $CuFeO_2$)

Concernant la conductivité de type p des delafossites, une forte stabilité des trous est observée eu égard à une forte hybridation entre l'orbitale d^{10} de l'ion A^+ et l'orbitale 2p de l'oxygène. Ceci provoque une délocalisation du trou et lui fait gagner en stabilité thermodynamique. Deux autres mécanismes expliquent la conductivité de type p. D'une part, des lacunes de l'ion A^+ se forment dans le matériau. Ainsi une non-stœchiométrie en l'ion A^+ induira la présence de trous dans le matériau. D'autre part, l'oxygène peut être présent dans la structure dans des sites interstitiels. De plus, l'existence d'un défaut de l'atome B sur le site de l'atome A qui induit la présence de deux oxygènes interstitiels afin d'expliquer le caractère p des delafossites.

Dans le cas d'oxyde mixte fer et cuivre ($CuFeO_2$) par exemple, un excès de cuivre entraîne immédiatement la formation de Cu_2O ou de Cu ou de CuO en fonction de la quantité d'oxygène présente, alors qu'un excès de fer entraîne la formation de phase spinelle $Cu_2Fe_2O_4$. Il est intéressant de noter que la phase delafossite se transforme en phase spinelle à la fois en atmosphère oxydante ($CuFe_2O_4 + CuO$) et en atmosphère réductrice ($Fe_3O_4 + Cu$). La rupture des liaisons O-Cu-O de la structure delafossite due, soit à l'insertion d'oxygènes excédentaires, soit à la migration des espèces cuivre dans ces plans de cuivre, génère des glissements des couches les unes par rapport aux autres et permet de stabiliser ainsi la structure spinelle.

Actuellement, les recherches d'OTC de type p de structure délafossite se concentrent principalement sur des matériaux à base de cuivre. Il existe relativement peu de travaux sur les matériaux à base d'argent car les matériaux de structure délafossite basés sur Ag sont difficiles à synthétiser par une réaction simple à l'état solide. De plus, les coûts élevés des matières premières limitent également ses applications futures.

Les applications des délafossites liées à leurs propriétés optoélectroniques nécessitent l'élaboration de ces composés sous forme de films minces. L'élaboration de phases délafossites sous forme de couches minces reste toutefois compliquée et nécessite soit des températures de dépôt relativement élevées (de l'ordre de $500^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$) soit des traitements thermiques post-dépôt pouvant aller jusqu'à $1100^{\circ}C$ afin de cristalliser les phases délafossite. Dans les cas où les films sont déposés à haute température, les substrats utilisés sont en quartz ou en saphir.

- **Problème de recuit des delafossite**

Par exemple, dans les cellules solaires, il est nécessaire d'élaborer plusieurs couches successives. Il est important que l'élaboration d'une couche ne détruise pas les couches précédemment déposées. Les conditions difficiles d'élaboration de la phase CuFeO_2 [66], notamment les recuits à 600°C , peuvent présenter un danger pour les couches déjà déposées.

I.5 Jonctions p-n transparentes

Pour voir l'apparition d'une électronique active (transistors bipolaire, diode), il est nécessaire de fabriquer des jonctions p-n transparentes. La jonction p-n est un module élémentaire de la plupart des appareils électroniques tels que les diodes, les transistors, les cellules solaires, les LED et les circuits intégrés.

L'intérêt des jonctions transparentes est d'autoriser la transmission visible du spectre solaire tout en absorbant les UVs. Ces dispositifs pourraient être utilisés simultanément en tant que barrière anti UV et cellules photovoltaïques. La synthèse de nouveaux matériaux et l'amélioration des propriétés optélectronique des p-OTC a permis de réaliser des dispositifs électroniques transparents.

I.6 Conclusion

La première partie de ce chapitre s'est concentrée sur les bases du fonctionnement des cellules photovoltaïques, les notions d'absorption du rayonnement, ainsi que les principaux paramètres électriques des cellules solaires. Les propriétés des hétérojonctions qui sont au centre des performances photovoltaïques des dispositifs ont été montrées, principalement la structure du diagramme de bande et le mode de conduction. Enfin, la dernière partie est consacrée aux oxydes transparents conducteurs, de type n et type p. Ces derniers ont été choisis dans ce travail comme candidats potentiels pour former l'hétérojonction OTC/Si, vu leurs propriétés très intéressantes.

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode utilisée pour la croissance des films ainsi que les différentes techniques d'analyses employées pour caractériser les couches minces synthétisées.

Nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique magnétron pour la croissance des couches minces de l'oxyde d'étain (SnO_2), de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde mixte fer cuivre (CuFeO_2).

Nous avons utilisé diverses techniques de caractérisation pour déterminer les propriétés physicochimiques des couches minces synthétisées. Nous présenterons et décrirons ci-après le fonctionnement des instruments de mesure ainsi que le principe de chaque analyse.

II.2 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de dépôt en phase vapeur appelé PVD (Physical Vapor Deposition) qui a été utilisée au cours de cette thèse pour réaliser des couches minces d'oxyde transparents semiconducteurs.

La technique de dépôt par pulvérisation magnétron est l'une des techniques de synthèse de films minces les plus utilisées car elle permet d'obtenir par voie sèche tous types de matériaux : métalliques ou céramiques en les déposant sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur qui peut supporter de haute température de travail. Elle permet également d'obtenir des matériaux homogènes à faible températures avec généralement une bonne adhésion sur les supports. Un autre avantage important de cette technique est la possibilité de contrôler les paramètres de dépôts pour produire des films de structures contrôlées.

II.2.1 Principe de pulvérisation cathodique magnétron

La synthèse des couches minces par les procédés PVD se déroule principalement en trois étapes: la création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide, le transport des espèces pulvérisées sous forme de vapeur vers le substrat et enfin la condensation de cette vapeur au niveau du substrat et la formation du film.

Un schéma de dispositif et principe de pulvérisation cathodique magnétron sont représentés dans la Fig II.1. Le procédé de pulvérisation cathodique consiste en l'application d'un champ électrique entre une cathode (cible) et une anode (le substrat), suivie de l'introduction d'une faible quantité de gaz neutre (l'Argon) dans une chambre de dépôt sous

vide à l'aide d'un système de pompage (une pompe primaire et une pompe secondaire). La décharge électrique permet de générer un plasma à la surface de la cible constitué par des atomes d'Ar faiblement ionisés et neutres (Fig II.1). Les ions Ar^+ sont alors accélérés vers la cible chargée négativement et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge. Les différents processus qui se produisent au cours du bombardement d'ions incidents sont représentés dans la (Fig II.2).

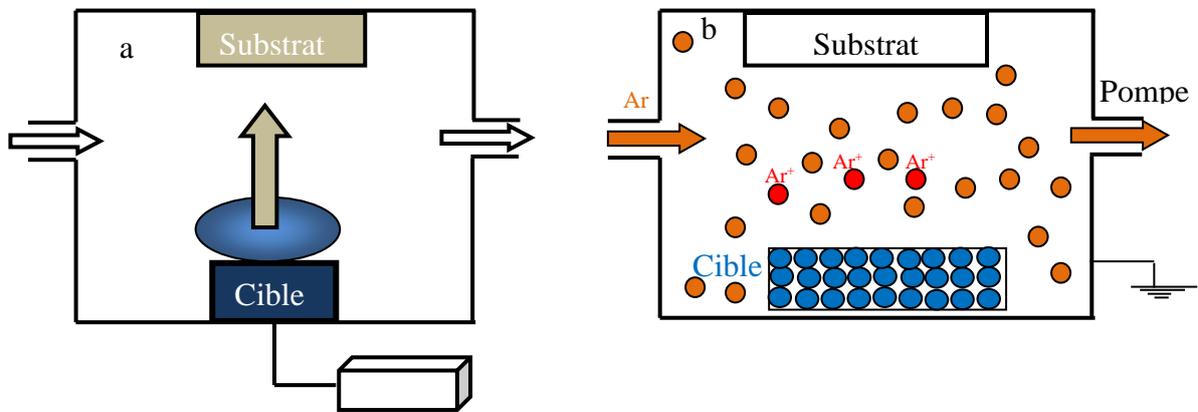


Fig II.1 Schéma d'un dispositif (a) et principe de pulvérisation cathodique magnétron (b)

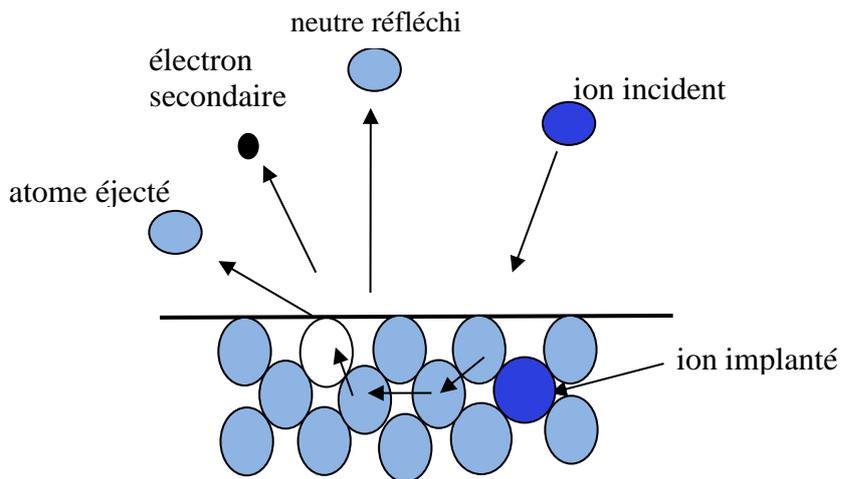


Fig II.2 Différents mécanismes d'interaction d'un ion énergétique avec la surface de la cible

II.2.2 Effet magnétron

L'effet magnétron est basé sur l'application près de la surface de la cible d'un fort champ magnétique généré par deux aimants concentriques de polarités inverses, installés à l'arrière de la cible. Ce champ magnétique sert à piéger à la surface de la cible les électrons secondaires émis et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Ce qui permet d'augmenter le taux d'ionisation des atomes d'Ar et donc d'obtenir un meilleur taux de pulvérisation des atomes de la cible. L'utilisation d'un magnétron conduit également à l'augmentation de vitesse de dépôt dans la gamme de $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ et favorise la synthèse de films plus dense.

II.2.3 Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

La synthèse de films céramiques, oxydes, carbures, nitrures peut être réalisée suivant deux méthodes : la pulvérisation d'une cible céramique ou la pulvérisation d'une cible métallique avec l'ajout d'un gaz réactif au gaz porteur [71], appelée pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Pour l'oxyde, la pulvérisation d'une cible céramique nécessite l'introduction d'une fraction de gaz réactif (O_2) pour rétablir la stœchiométrie du film. En effet, lors de l'introduction d'un gaz réactif dans un réacteur, simultanément à l'argon, une proportion du gaz chimiquement actif (O_2 , CH_4 , $\text{N}_2 \dots$) interagit avec les parois de la chambre de déposition et la cible, le reste étant évacué par le groupe de pompage. La proportion réagissant avec la cible est alors pulvérisée sur le métal pour créer le dépôt. Ce mode de travail induit des phénomènes d'instabilité électrique de régime de pulvérisation à cause de l'interaction du gaz réactif avec la surface de la cible.

II.2.3.a Apparition de décharges (instabilité) électrique

L'interaction entre le gaz réactif et la cible entraîne la formation du composé à la surface de la cible (contamination), ces composés sont souvent des isolants électroniques. Par conséquent, lors du bombardement de la cible avec les espèces positifs Ar^+ , il se produit une accumulation de charges positives sur la surface de films diélectriques jusqu'à atteindre la tension de claquage de l'isolant (composé) et alors produire un arc électrique. Cet arc électrique s'accompagne de projections de matière de la surface de la cible, ce qui détériore la qualité du dépôt. Pour palier à ce problème de l'instabilité électrique (arc électrique), plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature [72–76].

Une première manière est d'utiliser un courant continu pulsé à moyenne fréquence (10 à 100 kHz) schématisé sur la Fig II.3. Le principe du processus est le suivant : pendant le temps de polarisation (T_{on}), la cible est polarisée négativement, ce qui entraîne une accumulation des charges positives sur sa surface, préférentiellement sur la zone contaminée. Puis, durant l'arrêt de l'application de la tension négative (T_{off}), voire une tension légèrement positive, les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cathode et neutralisent les espèces positives accumulées sur la cible. La cible est alors à nouveau disponible pour une période de pulvérisation sans encombre. Le déchargement complet a une durée de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Cela correspond à des fréquences typiques de l'ordre de 50 kHz pour éviter l'instabilité électrique [72].

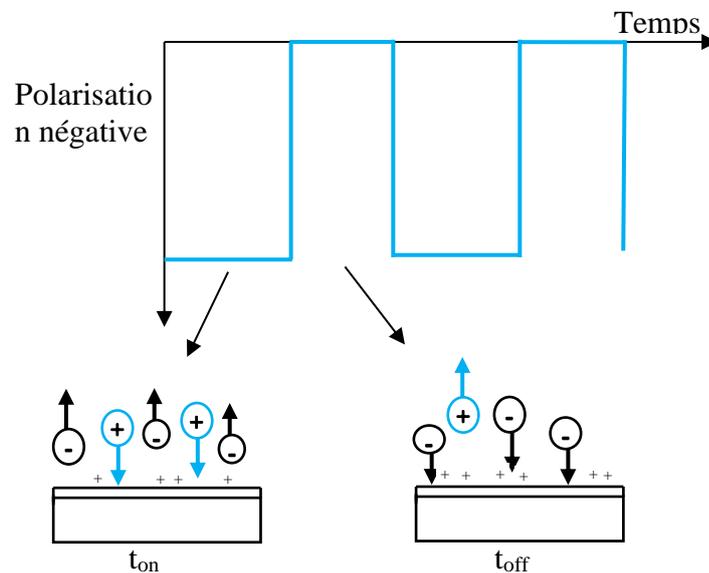


Fig II.3 Exemple de signal issu d'un générateur de courant continu pulsé à moyenne fréquence [72]

Il est également possible d'utiliser une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz), elle permet de neutraliser les charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Avec la fréquence utilisée, les électrons sont attirés pendant la polarisation positive et sont repoussés pendant la polarisation négative. La surface de la cible se comporte comme un condensateur qui prend une charge négative appelée tension d'autopolarisation permettant d'équilibrer le nombre de charges positives et négatives. Avec cette technique, des matériaux isolants peuvent être pulvérisés. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques, et aux faibles vitesses de dépôt.

II.2.4 Dispositifs des pulvérisateurs utilisés

Pour l'élaboration des films minces d'oxydes transparents semiconducteurs du type n: SnO_2 et ZnO , nous avons utilisé la pulvérisation magnétron assistée par radiofréquence. Pour le dépôt des films d'oxydes transparents semiconducteurs du type p d'oxyde mixte fer et cuivre (CuFeO_2), nous avons opté pour la pulvérisation cathodique à courant continu pulsé à moyenne fréquence.

II.2.4.a Dispositif RF magnétron utilisé pour les films SnO_2 et ZnO

Le réacteur utilisé pour la réalisation des films SnO_2 et ZnO est un pulvérisateur fonctionnant en radiofréquence de marque Kart.l Lesker, la Fig II.4 montre la machine de dépôt utilisée. Le plasma est démarré et entretenu par une source électrique alternative fonctionnant à 13,56 MHz. Le dispositif est équipé d'une jauge de pression (PFEIFFER Vacuum) pour mesurer la pression de travail, ainsi que de débitmètres massiques de marque Hastings (power Pad 400) afin de contrôler les débits de gaz introduits. Trois cibles sont montées à l'intérieur de la chambre, elles sont alimentées par un générateur RF (TRUPlasma RF1003). Le porte substrat est placé en vis-à-vis des cibles, lesquelles sont ajustables en hauteur.

Ce mode de fonctionnement permet de réaliser des dépôts de bonne qualité à basse température d'OTC (AZO et ITO) et d'argent, si bien qu'il permet de réaliser des échantillons de manière plus reproductible et à plus grand débit.



Fig II.4 Représentation de la machine de dépôt utilisée pour les films SnO_2 et ZnO

II.2.4.b Dispositif DC magnétron pulsé utilisé pour les films CuFeO_2

L'équipement utilisé pour la réalisation des films CuFeO_2 est le dispositif de pulvérisation (Alcatel 604). La photographies de dispositif expérimental utilisé est illustré sur la Fig II.5. Le réacteur est équipé d'un groupe de pompage (pompe primaire et pompe turbomoléculaire) permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa. Les débits des gaz O_2 et Ar sont contrôlés par des débitmètres massiques de marque Brooks. La pression totale de travail est mesurée en utilisant une jauge absolue MKS Baratron. Les cibles sont alimentées à l'aide d'un générateur DC pulsé (Advanced Energy Pinnacle+) et d'un générateur continue (Pinnacle MDX 500). Un dispositif de chauffage à résistance électrique est positionné derrière le porte-substrat. Les revêtements sont déposés à des températures différentes et le substrat est placé en rotation pendant le dépôt à une vitesse de 60 tours par minute.

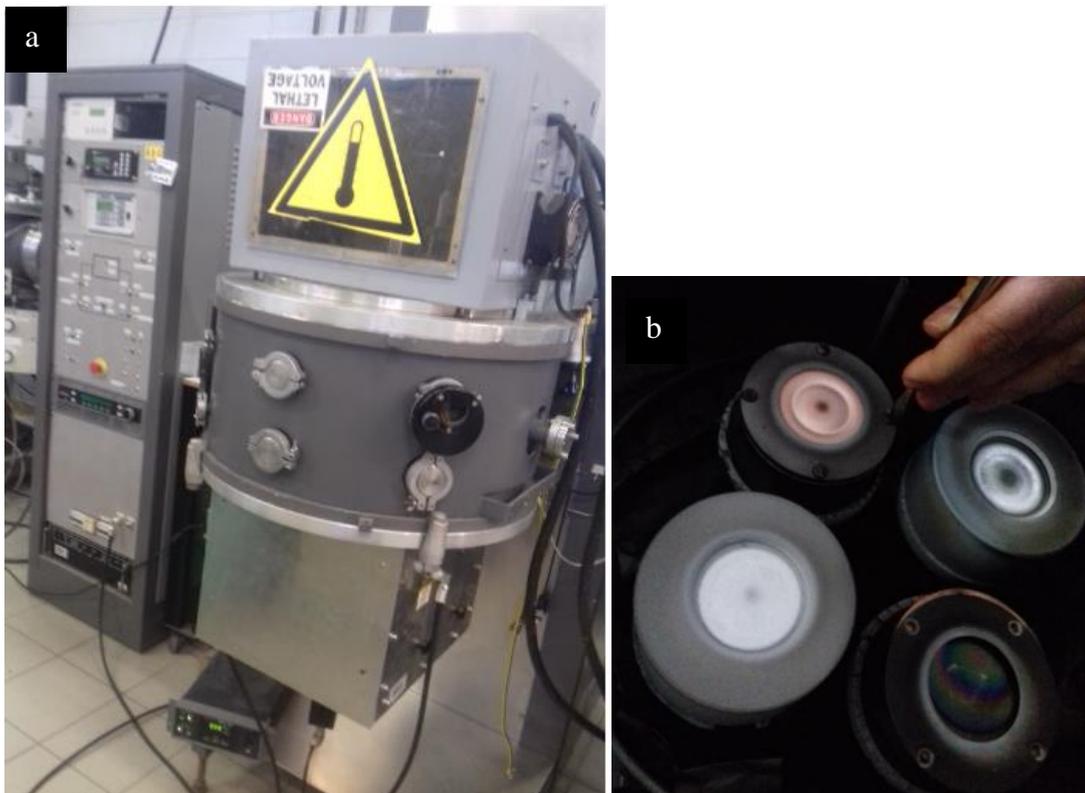


Fig II.5 Photographies d'ensemble (a) et de l'intérieur (b) du dispositif expérimental de dépôt (Alcatel 604) des films CuFeO_2

II.3 Techniques d'analyses et de caractérisations

L'épaisseur des films SnO_2 est déterminée par l'ellipsométrie spectroscopique (SE). La morphologie des revêtements CuFeO_2 est observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), tandis que la composition des films est obtenue à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (EDS) monté sur le MEB. La caractérisation structurale des films est réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX). La conductivité électrique à température ambiante est mesurée par la méthode quatre pointes. La concentration et la mobilité des porteurs de charge des films SnO_2 sont évaluées à l'aide de mesures par sonde de Hall. Ainsi, la transmittance optique des films CuFeO_2 est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR et les films SnO_2 et ZnO par l'ellipsométrie spectroscopique. Les détails de chaque technique sont décrits dans les paragraphes suivants.

II.3.1 Propriétés morpho-structurales

II.3.1.a Diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse permet d'identifier les phases présentes dans les films et de mettre en évidence leur caractère cristallin. Afin de caractériser la structure des films minces, la Diffraction des Rayons X (DRX) a été utilisée. L'équipement mis en œuvre dans ce travail est un diffractomètre BRUKER D8 focus équipé d'un détecteur linéaire LynxEye et d'une anticathode en cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Co}} = 0,178897 \text{ nm}$). Les diagrammes de diffraction sont collectés en configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ) sous air pendant 8,3 minutes sur une plage angulaire allant de 20° à 80° avec une vitesse de balayage (2θ) de $0,1^\circ/\text{s}$. Une illustration schématique de DRX en configuration $\theta/2\theta$ est représentée dans la Fig II.6. De nombreuses informations liées à la structure cristalline des films peuvent être obtenues à partir de la mesure de DRX.

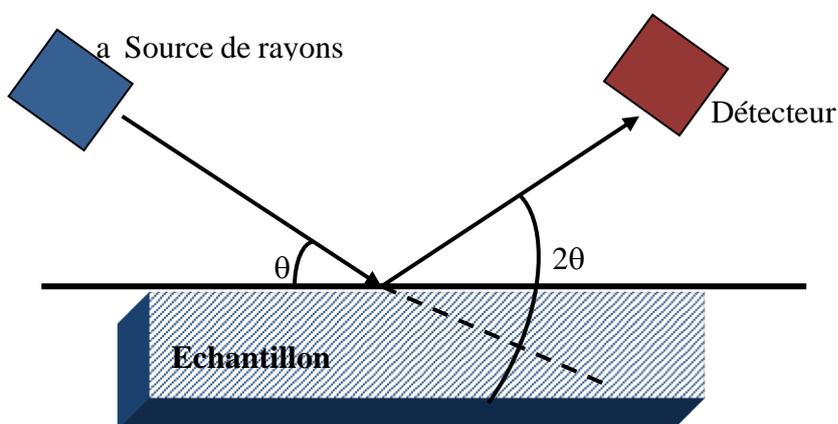




Fig II.6 Schéma de diffraction des rayons X (DRX) en configuration $\theta/2\theta$ et la photographie du dispositif utilisé

La taille moyenne des grains et les paramètres de maille peuvent être calculés par la formule de Scherrer et la relation de Bragg depuis les raies de diffraction principales. Le principe de base de la diffractométrie est présenté sous la forme de la loi de Bragg [77]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec d = distance interréticulaire

θ = angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon

n = ordre de diffraction,

λ = longueur d'onde des rayons X.

II.3.1.b Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface des couches minces AZO et CuFeO_2 est observée par Microscopie Electronique à Balayage (JEOL JSM-7800F) qui permet d'obtenir des résolutions nanométriques et ainsi de révéler les reliefs d'extrême surface grâce à une tension d'accélération pouvant monter jusqu'à 1.5 kV. Son principe consiste en un faisceau d'électrons finement focalisé et dévié à travers des lentilles électromagnétiques qui balaie la surface d'un échantillon. L'interaction électrons-matière donne naissance, en tous points de la surface balayée aux émissions suivantes : électrons secondaires, rétrodiffusés, photons lumineux et rayonnement X.

L'exploitation de ces émissions permet d'observer la morphologie, la topographie et la microstructure d'un film et la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents.

Le microscope est équipé d'un détecteur EDS pour l'estimation de la composition des films. La photographie de dispositif expérimental de MEB est présentée par la Fig II.7. Plusieurs informations telles que l'épaisseur des couches, leur morphologie, leur microstructure et leur orientation cristalline peuvent être obtenues.

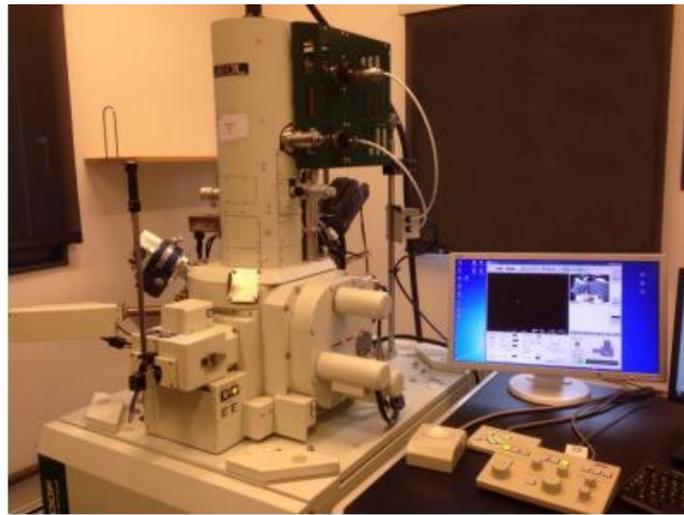


Fig II.7 Photographie du MEB utilisé

II.3.1.c Mesure des épaisseurs de films

L'épaisseur des films est un paramètre de base très important qui a un impact sur plusieurs propriétés, en particulier pour des couches d'OTC. Dans notre travail, on a utilisé la méthode optique à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique pour mesurer l'épaisseur des films SnO_2 et ZnO . Concernant les couches minces CuFeO_2 , l'épaisseur est déterminée par le MEB.

II.3.2 Propriétés optiques

II.3.2.a Mesures spectrophotométriques

Les propriétés optiques des films CuFeO_2 , sont mesurées avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR. La gamme spectrale de travail s'étend de 200 nm à 2600 nm, couvrant le spectre ultra-violet (UV), le visible, et le proche infrarouge (NIR). Il est doté du logiciel de contrôle/acquisition Cary WinUV et permet de faire des mesures de transmission et de réflexion dans la plage de longueur d'onde (200 nm à 2600 nm). Le principe de

fonctionnement est illustré sur la Fig II.8 [78]. Lors de nos expériences, les films sont déposés sur des substrats du verre qui constitue la référence pendant les mesures afin d'éliminer l'influence du substrat lors de l'interprétation des spectres.

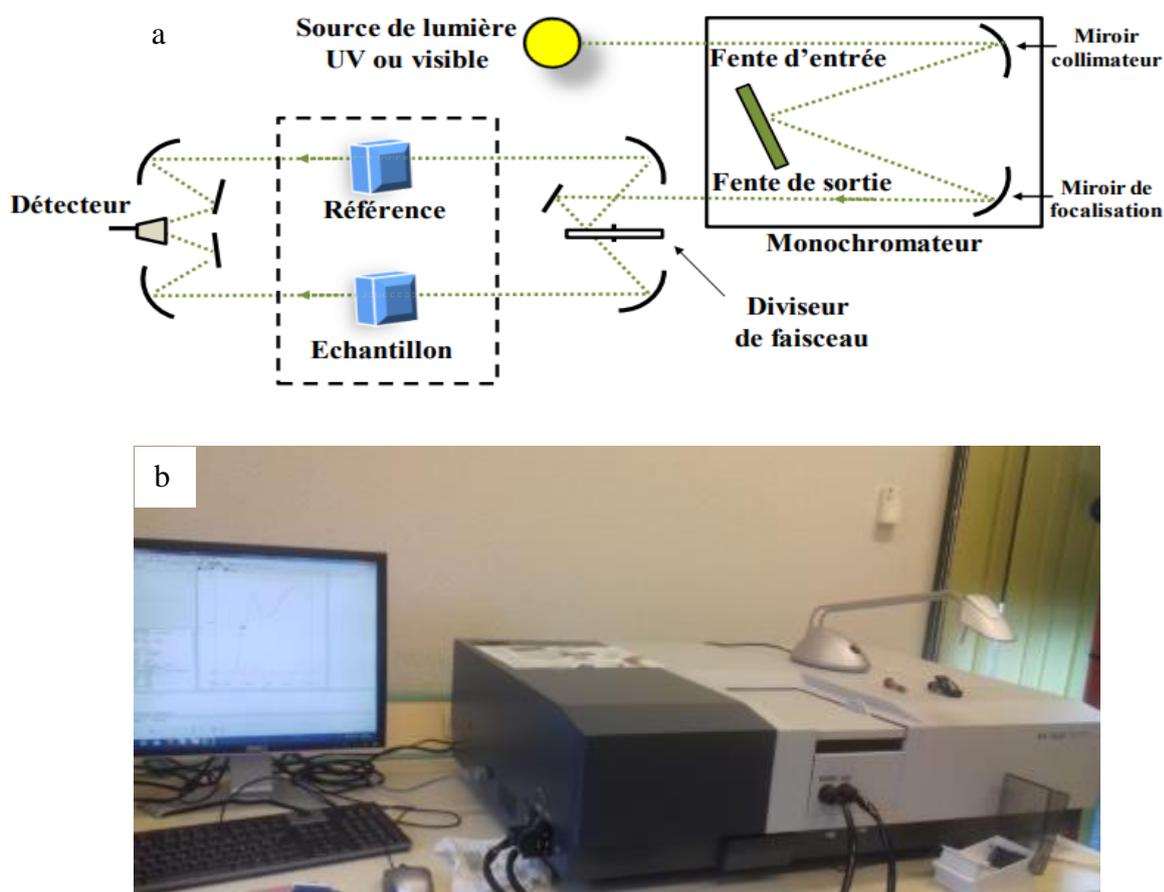


Fig II.8 Principe et photographie d'un spectrophotomètre à double faisceau utilisé [78]

II.3.2.b Mesures par l'ellipsométrie spectroscopique

Les courbes de transmissions des films SnO₂ et ZnO déposés sur substrat de quartz amorphe sont mesurées par l'ellipsométrie spectroscopie conventionnelle.

L'ellipsométrie spectroscopique (SE) est une technique optique d'analyse de surface. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. La quantité mesurée dans cette technique est le rapport noté ρ entre les coefficients de réflexion de l'échantillon pour des polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp^{j\Delta} = \rho \quad (\text{II.2})$$

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$$

où $\tan(\psi)$ et Δ représentent respectivement, le rapport des modules $|\rho|$ et la différence de phase introduite par la réflexion. Ce paramètre ρ est fonction des indices de réfraction et de l'épaisseur des couches minces. La photo de l'ellipsométrie spectroscopie utilisée est montrée à la Fig II.9. L'utilisation d'un modèle physique est nécessaire pour déterminer l'indice de réfraction complexe (n et k), l'épaisseur et l'énergie du gap (E_g) de la couche déposée à partir des mesures de ψ et Δ .

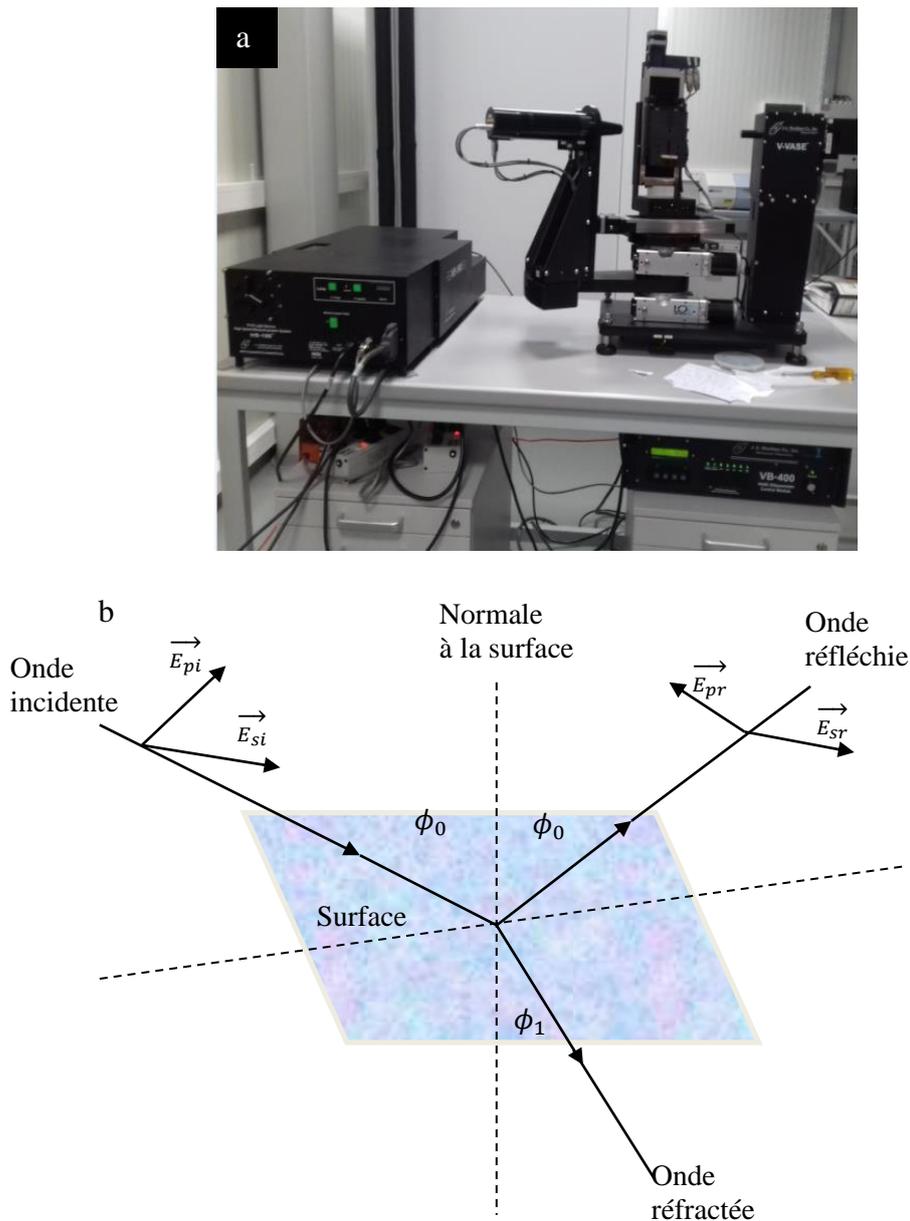


Fig II.9 Vue extérieure de l'ellipsométrie spectroscopie utilisée (a), réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon (b)

Les épaisseurs et les indices de réfraction des films de SnO₂, ZnO déposés sur substrats de silicium ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique WVASE 32 Woollam. A partir des mesures réalisées à différents angles d'incidence (60° jusqu'à 75°), on peut obtenir l'épaisseur et l'indice de réfraction des films. On utilisant le modèle optique de Cauchy [79, 80] avec un coefficient d'extinction K=0 :
$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda(\mu m)^2} \quad (II.3)$$

Cette analyse a été faite dans la gamme de longueur d'onde 380-1500 nm.

- **Calcul du gap à partir des courbes de transmission optique**

En effet, la transmission optique T est le rapport entre l'intensité de lumière transmise par l'échantillon et l'intensité de lumière incidente ($T_{SnO_2/SiO_2} = I/I_0$). Afin de mettre en considération la transmission dans le substrat, la transmission du substrat nu (quartz amorphe sans couche de SnO₂) a été mesurée. Les spectres de transmissions du quartz et des couches de SnO₂ sont présentés à la Fig II.10. Pour la transmission dans les couches SnO₂, on a fait deux calculs, avec et sans tenir en compte de transmission du substrat (c'est-à-dire $T_{SnO_2} = T_{SnO_2/SiO_2}/T_{SiO_2}$). Le spectre obtenu prend alors en compte le substrat et le film d'oxyde d'étain. Le deuxième calcul est réalisé sans prendre en considération la transmission du substrat. Cette mesure est représentée par la courbe indexée « T_{SnO₂/T_{SiO₂}» sur le graphique.}

- Sans tenir en compte de transmission du substrat (juste la transmission de couche de SnO₂, T_{SnO₂}) :
$$T_{SnO_2} = \frac{I_{SnO_2}}{I_0} \quad (II.4)$$

Avec I₀ : intensité de rayonnement incident, I_{SnO₂} : intensité de rayonnement transmis par la couche de SnO₂.

- Tenir en compte de la transmission dans le substrat (T_{SiO₂}):

$$T_{SiO_2} = \frac{I_{SiO_2}}{I_0} \quad ; \quad T_{SnO_2} = \frac{T_{SnO_2}}{T_{SiO_2}} \quad (II.5)$$

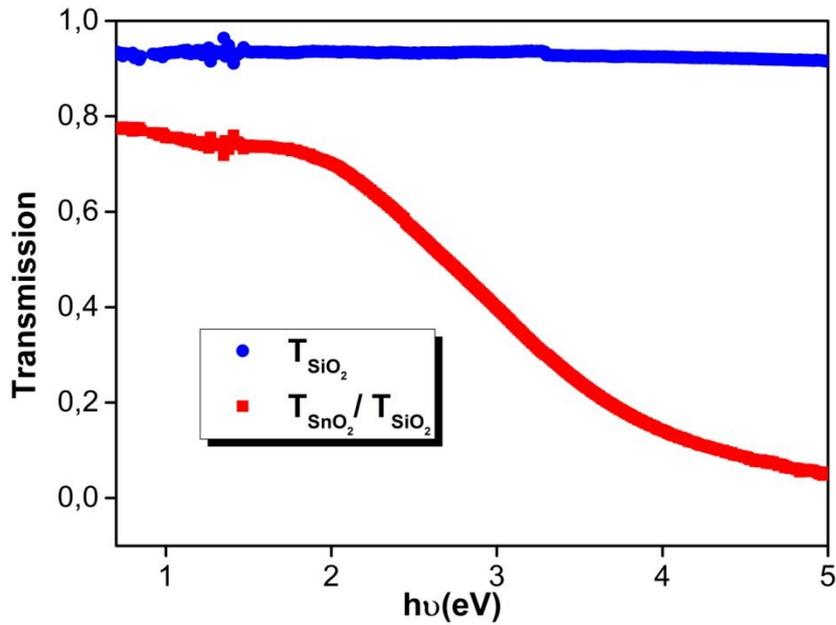


Fig II.10 Courbes de transmission du quartz et du dépôt d'oxyde d'étain sur quartz

Un exemple de spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde obtenu est présenté en Fig II.11 sur lequel on distingue 3 régions, la région 1 dans laquelle tout le faisceau émis est absorbé (forte absorption), la région 2 qui représente la région d'absorption des photons d'énergie légèrement supérieure à celle de la bande interdite du matériau, et la région 3 caractérisée par la présence d'interférence due à la réflexion des ondes lumineuses incidentes à l'interface et par la surface de l'échantillon (faible absorption) .

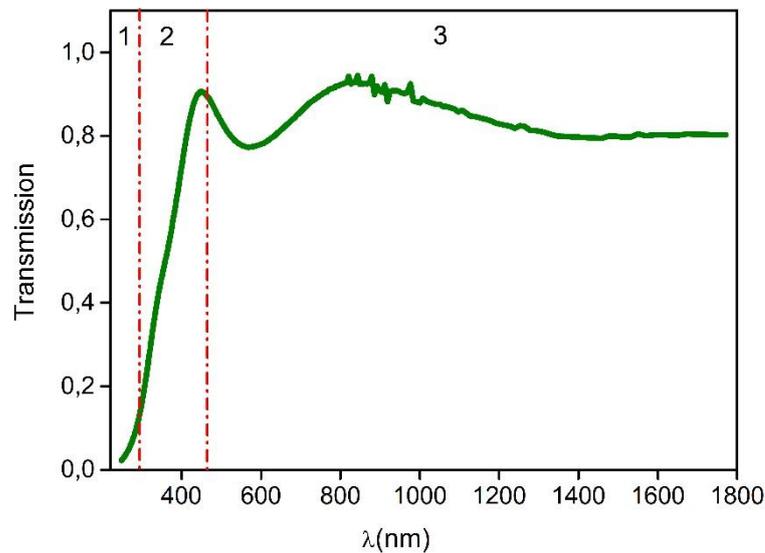


Fig II.11 Exemple de courbe de transmission de SnO₂

Le spectre d'absorption des films sont déduits par les spectres de transmission en appliquant la relation de Bouguer-Lambert-Beer (loi de Beer) [81] : $\alpha = -\ln(T)/d$ (II.6)

Dans les semiconducteurs amorphes, l'absorption optique fait intervenir, en plus des états délocalisés (bande de valence et bande de conduction), des états localisés des queues de bandes et de la bande interdite. Ce spectre peut être divisé en trois régions distinctes, associées à l'absorption du matériau.

- 1) Une zone de faible absorption, aux basses énergies, caractéristique du dopage,
- 2) Une zone à la limite du gap, où l'absorption suit la loi d'Urbach,
- 3) Et une zone où α augmente fortement, qui peut être modélisée par la loi de Tauc.

A basse énergie, l'absorption résulte de transitions entre états localisés de la bande interdite. Elle est très peu intense et la région spectrale correspondante est considérée comme transparente. A moyenne énergie, l'absorption résulte de transitions entre états localisés en bord de bande de valence et de conduction, qui résultent de la structure partiellement désordonnée du matériau, et des états étendus de la bande opposée. La forme expérimentale du coefficient d'absorption dans cette zone appelée "queue d'Urbach" suit une loi du type [82] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp [(h\nu - E_u)/E_u] \quad (\text{II.7})$$

où α_0 , σ et E_0 sont des constantes représentatives du matériau. E_u présente l'énergie d'Urbach, mesure "l'extension" de la queue d'Urbach et constitue une mesure indirecte du désordre de structure. Cette loi empirique, qui se vérifie pour un grand nombre de solide ionique, cristallin ou amorphe, peut s'expliquer par la présence de deux effets dans le solide: un couplage électron-phonon, et la présence d'impuretés et de défauts.

A haute énergie, l'absorption résulte de transitions électroniques entre états étendus de bande à bande. Elle est couramment décrite par la loi de Tauc [83]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.8})$$

Où n et A sont des constantes. n caractérise le type de transition optique et prend les valeurs de 1/2, 2, 3/2 ou 3 si la transition est respectivement : permise indirecte, permise directe, interdite directe ou interdite indirecte. Il a été montré qu'une transition permise indirecte ($n=0.5$) impliquant une bande d'énergie due à des défauts situés dans le gap, pouvait avoir lieu dans le cas d'oxyde semiconducteurs amorphes [84]. Pour les films SnO_2 recuit, des transitions direct ($n=2$) ont été considérés [85].

La Fig II.12 illustre la détermination de l'énergie de la bande optique E_g à partir des données de transmission. Pour calculer l'énergie du gap, on trace $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ et l'extrapolation linéaire de la partie quasi-linéaire de $(\alpha h\nu)^n$ jusqu'à l'axe des abscisses c'est-à-dire pour $\alpha=0$, permet d'obtenir la valeur du gap optique (gap indirect $n=0.5$, gap direct $n=2$).

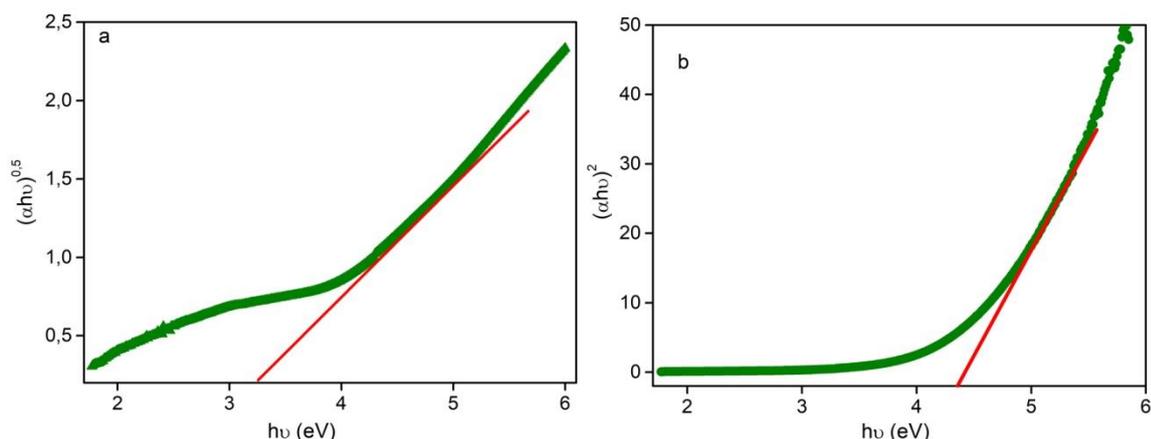


Fig II.12 Détermination de la bande optique, a) gap indirecte et b) gap direct

II.3.3 Caractérisations électriques

II.3.3.a Mesures par la technique des quatre pointes

La conductivité électrique des films déposés sur substrats en quartz est mesurée à température ambiante par la méthode des quatre pointes (système Jandel). La configuration utilisée est illustrée à la Fig II.13. Pendant les mesures, les quatre pointes métalliques sont mises en contact avec la surface de l'échantillon. Une source de courant traverse les deux sondes externes ; un voltmètre mesure la tension V aux bornes des deux sondes internes. La distance entre les sondes est de 1 mm. La source de courant est un générateur Keithley 237 et la tension est mesurée avec un multimètre Keithley 2700. La résistance du film est dérivée de la formule (II.8). La valeur moyenne de cinq mesures a été prise en compte.

$$R_s = 4.532 \times \frac{V}{I} \tag{II.9}$$

Où 4,532 est un facteur de forme propre à la mesure sur les couches minces, V : tension mesurée entre les pointes 2 et 3 (V), I : courant appliqué entre 1 et 4 (A)

Connaissant l'épaisseur du film d , sa résistivité peut être obtenue à partir de l'équation suivante [86].

$$\rho = R_S d \quad (\text{II.10})$$

A partir de la résistivité du film, on peut calculer sa conductivité par la formule ci-dessous. La conductivité électrique est la grandeur inverse de la résistivité et s'exprime en (S.cm^{-1}) .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.11})$$

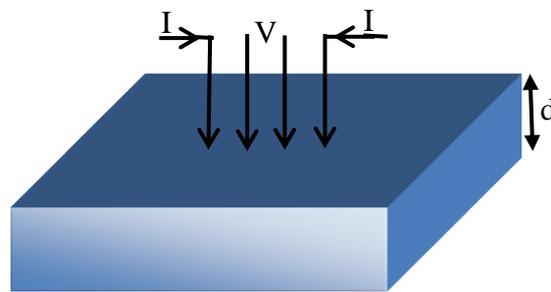


Fig II.13 Photographie et schéma de principe de la méthode des 4 pointes

II.3.3.b Mesures par effet de Hall

L'effet Hall permet de déterminer les propriétés électriques (la concentration, la mobilité des porteurs de charge et le type de conductivité) d'un matériau parcouru par un courant électrique en présence d'un champ magnétique.

La Fig II.14 montre le schéma du principe de l'effet Hall. En absence de champ magnétique, les porteurs de charges se déplacent à une vitesse v_x suivant l'axe x , l'application du champ magnétique dévie la trajectoire des porteurs dans une direction parallèle à l'axe y , la force Lorentz exercée sur les porteurs pour générer ce déplacement est donnée par l'équation $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. En conséquence, une tension de Hall V_H peut être produite entre les deux faces latérales du film.

Cet effet s'observe pour un barreau semiconducteur traversé par un courant électrique I (Fig II.14), tout en étant soumis à un champ magnétique B . Si ce champ magnétique est perpendiculaire au sens de passage du courant, une tension de Hall V_H apparaît sur les faces

latérales du barreau. Cette tension est proportionnelle au courant et à l'intensité du champ magnétique.

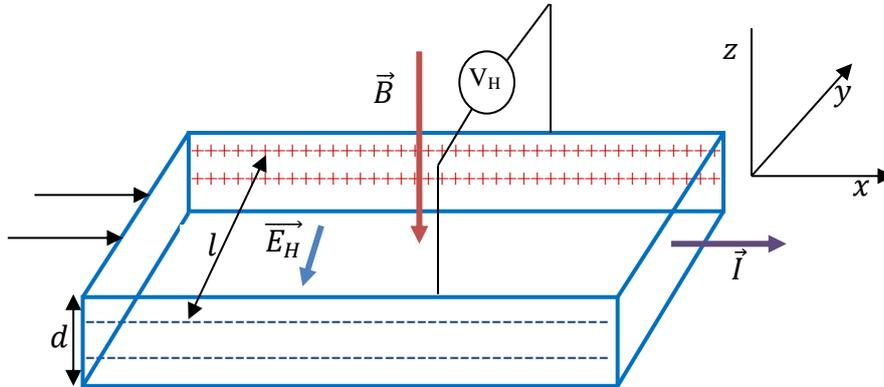


Fig II.14 Schéma du principe de l'effet Hall

Pour les mesures électriques par effet Hall, les 4 coins de l'échantillon sont reliés à une plaquette par un contact électrique. Les liaisons des contacts par des fils métalliques sont montrées à la Fig II.15. Cette plaquette possède plusieurs configurations de câblage qui peuvent être modifiées pour des mesures en configuration Van der Pauw par exemple. Les contacts ont été réalisés par la pulvérisation cathodique aux 4 coins de l'échantillon. Le positionnement des contacts pour les mesures électriques est illustré à la Fig II.16.

Le théorème de Van der Pauw permet de calculer une résistance carrée R_S (Ω /surface). La résistivité est alors calculée en multipliant R_S par l'épaisseur d de l'échantillon.

La résistivité ρ est la solution de l'équation de Van der Pauw (II.12).

$$y(x) = e^{-\pi R_A/R_S} + e^{-\pi R_B/R_S} - 1 \quad (\text{II.12})$$

Avec : $\rho = R_S * d$,

R_A et R_B sont les résistances calculées entre la tension entre deux coins et le courant mesuré entre les deux autres coins comme illustré sur la Fig II.16b.

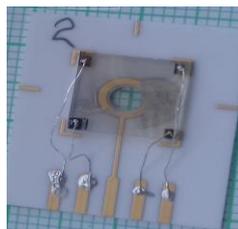


Fig II.15 Liaisons des contacts par des fils métalliques sur le support de mesures électriques

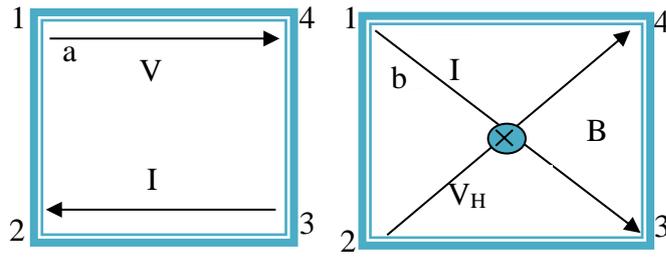


Fig II.16 Positionnement des contacts pour les mesures Van der Pauw (a) et Hall (b)

En présence de champ magnétique B perpendiculaire au sens de passage du courant, la tension de Hall V_H est donnée par la formule (II.13).

$$|V_H| = \frac{I \cdot B_z}{N_s q} \quad (\text{II.13})$$

La concentration de porteurs (cm^{-3}) est calculée à partir de la tension Hall selon la formule suivante (II.14).

$$|N_s| = \frac{I \cdot B_z}{V_H q} \quad (\text{II.14})$$

$$N_s = \frac{N}{d}$$

Avec I l'intensité du courant en mA, B_z l'intensité du champ magnétique en T, N_s la densité surfacique de porteurs en cm^{-2} , q la charge élémentaire (1.602×10^{-19} C).

Connaissant la résistivité ρ , la constante de Hall R_H et la concentration N, la mobilité de Hall et la durée de vie peuvent être calculé par les formules (II.15 et II.16).

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{II.15})$$

$$\tau = \frac{m^*}{N e^2 \rho} \quad (\text{II.16})$$

Avec m^* la masse effective.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux procédures expérimentales: la pulvérisation cathodique rf-magnétron et DC pulsé pour développer la synthèse de nos couches minces d'oxyde transparent conducteur (OTC) pour les applications envisagées. Par la suite, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques optiques et électriques ont été détaillées.

Chapitre III : Elaboration et caracterisation des couches minces d'oxydes transparents semiconducteurs

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de différents paramètres de dépôt sur les propriétés optoélectroniques des oxydes transparents conducteurs ou semiconducteurs (OTC ou OTS). À cet effet, à partir du procédé de pulvérisation cathodique décrit précédemment dans le chapitre II, nous avons synthétisé des films minces d'OTS du type n (oxyde d'étain (SnO_2), oxyde de zinc non dopé (ZnO) et dopé Aluminium (AZO)) et OTS du type p (oxyde mixte cuivre et fer, CuFeO_2); en vue de leur utilisation comme couche émettrice pour les cellules solaires OTC/Si. Pour ce faire, nous décrivons d'abord les conditions de synthèse des films OTS (n et p), puis l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés des films de SnO_2 , ZnO , AZO et CuFeO_2 .

III.2 Synthèse des couches minces d'oxyde d'étain et d'oxyde de zinc par RF magnétron

Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des films élaborés, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. De nombreux résultats ont été publiés concernant l'effet des conditions du dépôt par pulvérisation cathodique sur les propriétés des couches minces [37, 40, 87–93]. Nous nous focalisons ici sur l'influence de la pression de dépôt, la pression partielle d'oxygène, la température de substrat et le traitement thermique après dépôt sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films ainsi élaborés.

III.2.1 Dépôt de couches minces amorphes de SnO_2 et ZnO par pulvérisation cathodique-RF

Les films minces non dopé de SnO_2 et de ZnO ont été élaborés par la pulvérisation cathodique magnétron assisté par radiofréquence à température ambiante. Une cible céramique d'oxyde d'étain, de diamètre de 38.1 mm et une épaisseur de 3mm, et une cible métallique de zinc ont été utilisées pour les films de SnO_2 et ZnO respectivement. Nos dépôts ont été réalisés sur les substrats de silicium monocristallin d'orientation (111) et de quartz amorphe. Les substrats (quartz amorphe, silicium) sont nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant dix minutes pour éliminer les contaminants de la surface. Puis, ils sont séchés à l'aide d'un pistolet en azote. Les dépôts sont opérés à une puissance de dépôt de 50 W pour SnO_2 et 40 W pour ZnO pendant 30 min. La pression de consigne avant dépôt est d'environ 2.0×10^{-6} mbar. Avant chaque dépôt, une durée de 20 min de pré-pulvérisation a été effectuée pour éliminer les impuretés dans le vide.

Une série de dépôts des films SnO₂ a été effectuée sous différentes pression de pulvérisation (allant de 0.22 à 0.40 Pa), avec une distance cible-substrat de 170 mm et dans les conditions opératoires résumées dans le Tableau III.1. Ainsi, la concentration partielle d'oxygène a été variée pour une autre série de couches minces de SnO₂. Dans ce cas une distance cible-substrat a été fixée à 80 mm. Les expériences ont été faites en variant la pression partielle d'oxygène de 0% à 10% avec un débit d'argon constant de 70 sccm, et une pression totale de dépôt de 0.4 Pa. Tableau III.1 résume les conditions de dépôt de SnO₂ en fonction de pression de travail et de débit d'O₂.

Concernant les films de ZnO, la pression partielle d'oxygène a été variée de 2% à 10% (III.1) avec un débit d'argon constant de 50 sccm, et une pression totale de dépôt de 0.3 Pa. Une distance cible-substrat de 80 mm.

$$O_2 [\%] = \frac{\text{débit } d'O_2 [\text{sccm}]}{\text{débit } d'O_2 [\text{sccm}] + \text{débit } A_r [\text{sccm}]} \times 100 [\%] \quad (\text{III.1})$$

Tableau III.1 Conditions de dépôt de SnO₂ en fonction de pression de travail et de débit d'O₂

Débit d'argon (sccm)	70	60	50	45	35	
Pression de dépôt (Pa)	0.4	0.34	0.3	0.25	0.22	
Mode réactif						
Oxygène (%)	0	2	4	6	8	10
Débit d'oxygène (sccm)	0	1.42	2.91	4.46	6.08	7.7

III.2.1.a Effet de pression d'argon

L'influence de la pression de travail sur les propriétés des couches minces SnO₂ a été étudiée dans un plasma d'argon. La Fig III.1a montre l'évolution de l'épaisseur pour des pressions d'argon allant de 0.22 à 0.40 Pa. L'évolution de l'épaisseur en fonction de la pression de dépôt (Fig III.1a) semble beaucoup moins impactée par la pression de dépôt. On constate une très faible augmentation de l'épaisseur (autour de 3 nm) entre 0.22 et 0.34 Pa, puis elle diminue de 8 nm à la pression de 0.4Pa.

Le libre parcours moyen des particules éjectées de la cible est calculé en fonction de la pression de travail, en utilisant l'équation suivante [94] :

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A p} \quad (\text{III.2})$$

tel que : T est la température de gaz de molécule, 398 et 323 K, d: présente le diamètre de molécule (pour SnO₂ d=0.145 nm), N_A: est le nombre d'Avogadro. La Fig III.1b montre le libre parcours moyen des espèces pulvérisées en fonction de la pression de travail.

Selon l'équation (III.2) la variation de libre parcours moyen des particules pulvérisées (λ) est inversement proportionnelle à la pression du travail. En effet, la pression de travail augmente le nombre des particules pulvérisées et le degré de diffusion [95], et comme la valeur de libre parcours moyen des particules pulvérisées (λ) et la distance cible-substrat (l) sont comparables. Par conséquent, un faible effet de pression de travail sur l'épaisseur des films SnO₂. A une pression de 0.4 Pa, le λ décroît à 111 nm ($\lambda < l$) et les espèces pulvérisées subissent plusieurs collisions ce qui induit à l'effet de thermalisation et donc une petite réduction de l'épaisseur. Donc elles perdent toute leur énergie cinétique au cours des chocs contre les autres espèces et ne peuvent pas atteindre le substrat.

Par contre à basse pression, la perte d'énergie des espèces pulvérisées au cours de leur trajet est plus faible qu'à haute pression, car les collisions sont moins nombreuses entre la cible et le substrat.

Les couches minces préparées par pulvérisation cathodique magnétron à une pression de pulvérisation de 0.25 Pa ont subi un recuit. La caractérisation structurale des films déposés à une pression de pulvérisation de 0.25 Pa avant et après recuit est présentée à la Fig III.2. D'après les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX), les films de SnO₂ juste après le dépôt présentent une structure amorphe. Ils se cristallisent après le traitement thermique à 400°C pendant une heure sous la structure tétragonale (Fig III.2). Ces pics (110)26.61°, (101)33.89° et (211)51.77°, sont indexés à partir des données cristallographiques fichier (icdd # No.00-041-1445) du Centre International pour Données de Diffraction (CIIDD ou ICDD).

Les spectres de transmission optique résultant de nos couches minces de SnO₂ déposées sous différentes pressions de travail sont illustrés dans la Fig III.3a. Les films SnO₂ présentent une faible diminution de transparence dans le domaine du visible pour les faibles pressions d'argon, puis la transmission montre une petite augmentation à une pression de 0.4 Pa. Ceci est dû à la présence des défauts lors de la croissance des films, et la diminution de la transmission à 0.4 Pa revient à la faible épaisseur.

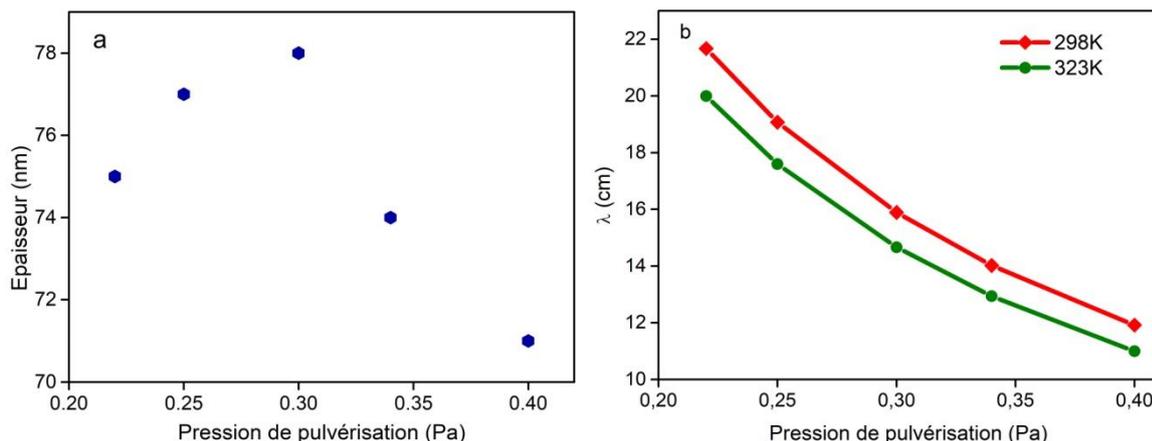


Fig III.1 Variations de l'épaisseur des films SnO₂ (a) et le libre parcours moyen des espèces pulvérisées (b) en fonction de la pression de travail

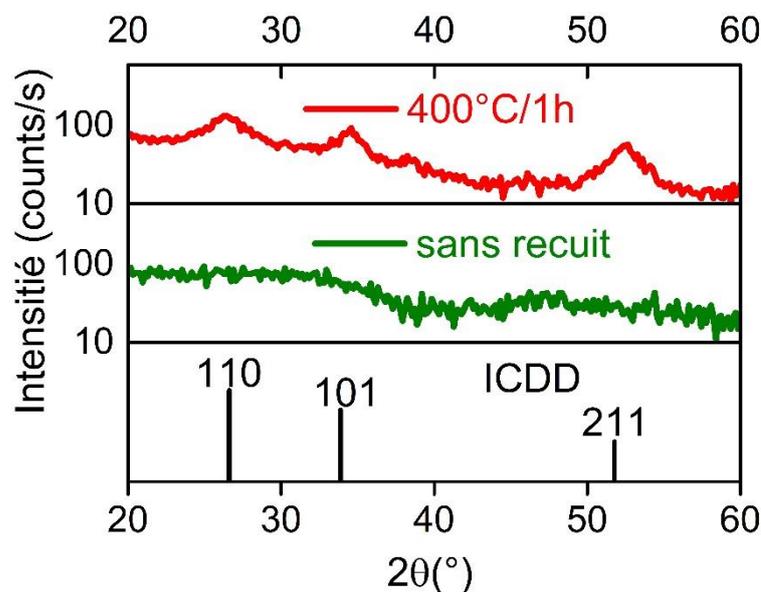


Fig III.2 Spectre DRX d'échantillon déposé à une pression de 0.25 Pa avant et après recuit

Le gap optique est déduit de la courbe de $(\alpha h\nu)^{0.5}$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) en extrapolant la courbe à l'axe énergétique (Fig III.4a). Dans les Fig III.5a et Fig III.5b, les coefficients d'absorption et les logarithmes des coefficients d'absorption des couches minces de SnO₂ sont représentés en fonction de l'énergie photonique à des pressions de travail allant de 0.22 à 0.4 Pa. Le gap optique des couches SnO₂ augmente avec l'augmentation de la pression de dépôt. La variation de l'énergie d'Urbach (E_U) est constante au départ puis elle diminue à 0.4 Pa (Fig III.4b). Cette augmentation du gap peut être corrélée à l'augmentation de la concentration des défauts dans les couches amorphes [96]. En effet, les films amorphes

contiennent une concentration élevée des défauts due à la présence des impuretés et des vacances, ce qui induit à la présence des états localisés dans le gap [97].

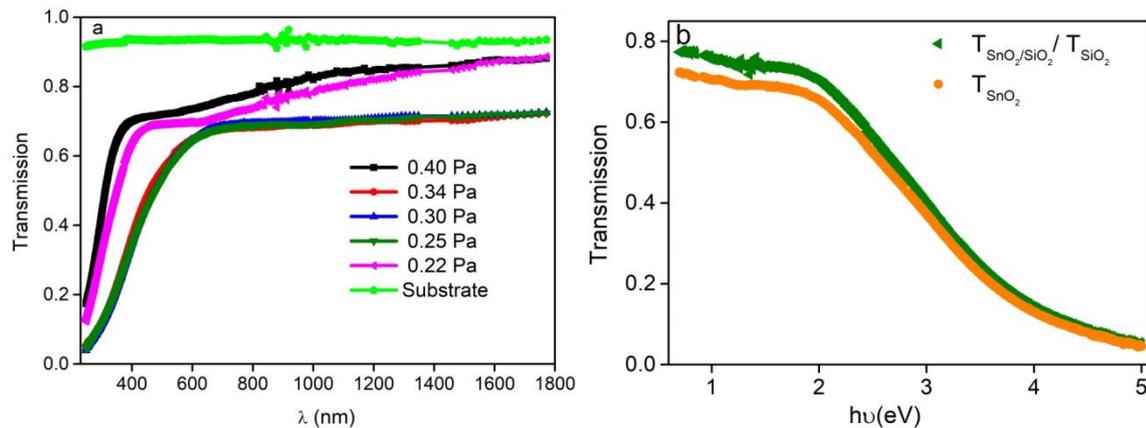


Fig III.3 Variations de la transmittance optique sous différentes pressions de dépôt (a), la transmittance avec et sans tenir en compte de transmittance de substrat (b) en fonction d'énergie du photon ($h\nu$)

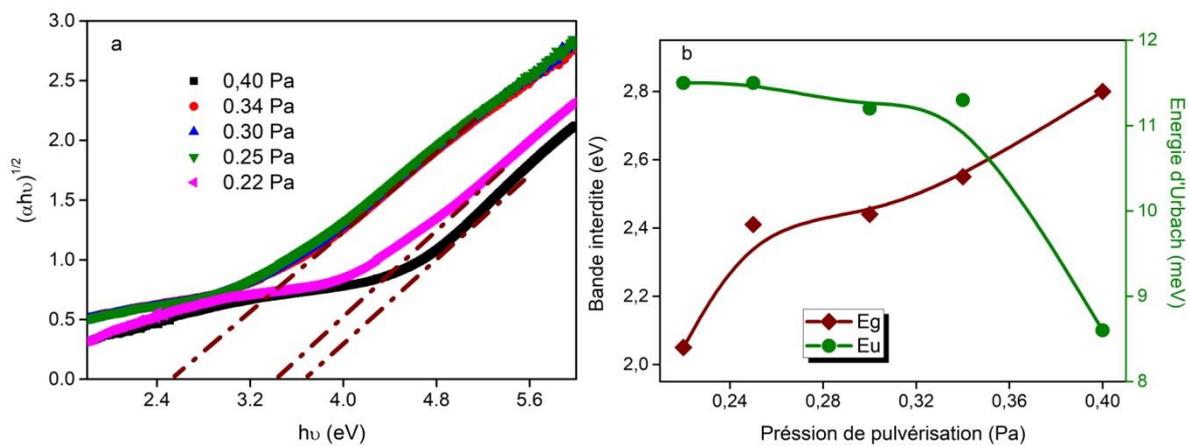


Fig III.4 Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et l'extrapolation linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (a), E_g et E_u (b) en fonction d'énergie du photon ($h\nu$) pour les films SnO_2 déposés sous différentes pressions de pulvérisation

Il est clair que la densité est liée à l'indice de réfraction [98–100], elle augmente avec l'augmentation de l'indice de réfraction. Fig III.6 présente les courbes de dispersion des films SnO_2 en fonction de la pression de dépôt. D'après la Fig III.6, l'indice de réfraction des couches minces de SnO_2 montre une faible diminution (de 2.17 à 2.15) avec l'augmentation de pression de dépôt. Par conséquent, les films plus denses s'obtiennent à des basses pressions de dépôt.

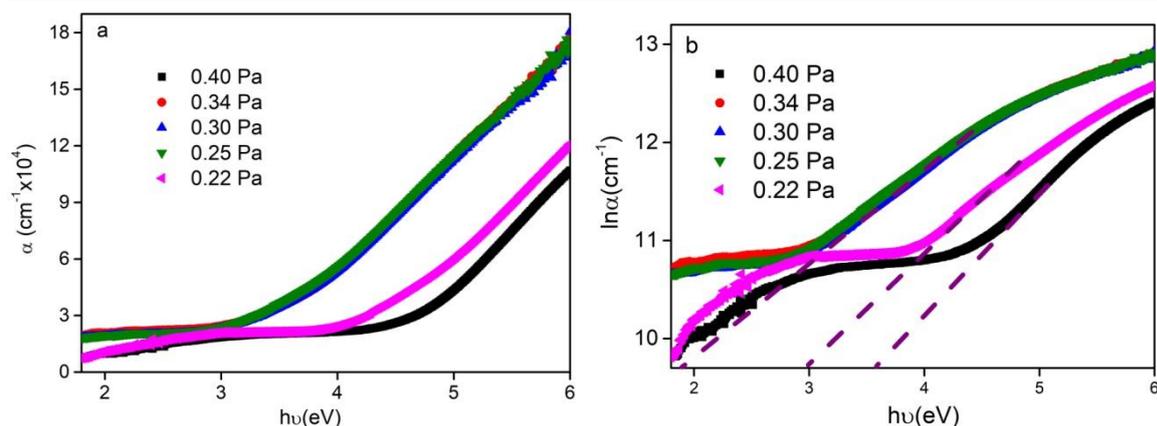


Fig III.5 Coefficient d'absorption α (a), et son logarithme (b) des couches minces SnO₂ pour différentes valeurs de pression de travail en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$)

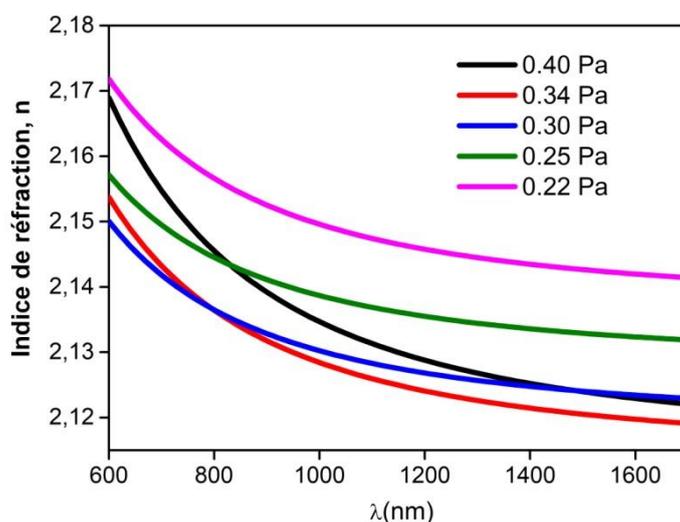


Fig III.6 Courbes de dispersion des films SnO₂ en fonction de la pression de dépôt

La résistivité électrique, la concentration, la mobilité et la durée de vie des porteurs de charge, mesurés par effet Hall, sont présentées dans les Fig III.7a et Fig III.7b. Quand la pression de l'enceinte de dépôt varie de 0.25 à 0.30 Pa, la résistivité électrique montre une légère augmentation (de 8.71 à 11.18 $\Omega \cdot \text{cm}$). A 0.4 Pa, la résistivité diminue à une valeur de 0.62 $\Omega \cdot \text{cm}$. Ceci est dû probablement à l'augmentation des porteurs libres. On constate d'après la Fig III.7b, que la concentration des films SnO₂ augmente (de 2.14×10^{16} jusqu'à $1.50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) avec l'augmentation de la pression de dépôt (de 0.25 à 0.4 Pa). Dans la gamme de 0.3 à 0.4 Pa, la mobilité μ et la concentration n des porteurs de charge augmentent avec l'augmentation de pression de travail. Ceci est dû à l'augmentation des défauts dans les pressions de travail élevées [101–103]. La variation de résistivité peut être expliquée par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e\mu N \quad (\text{III.3})$$

tel que ρ est la résistivité, N est la concentration des porteurs de charge, μ est la mobilité, et e est la charge d'électron.

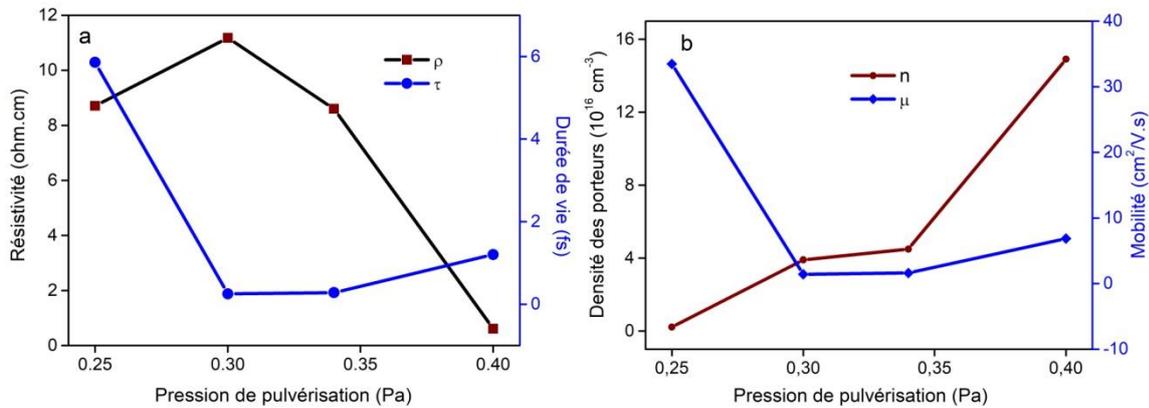


Fig III.7 Résistivité électrique, durée de vie (a), mobilité et concentration de Hall (b) des films SnO₂ déposés à différentes pressions de pulvérisation

III.2.1.b Effet de la concentration partielle d'oxygène

Outre le dopage, les vacances d'oxygène dues à la non stoechiométrie des films déposés sont les principaux facteurs de conduction électrique dans les oxydes. Ces vides d'oxygène forment des niveaux donneurs d'électrons peu profonds près de la bande de conduction et sont facilement ionisables à la température ambiante. Ainsi, chaque vacance d'oxygène doublement chargée contribue pour deux électrons libres, en préservant la neutralité de charge [104–106]. Par conséquent, la variation de la concentration partielle d'oxygène (%O₂) est l'un des moyens les plus efficaces pour contrôler les propriétés électriques d'oxyde transparent semiconducteur.

L'évolution de l'épaisseur des films de SnO₂ en fonction de la concentration d'oxygène est présentée à la Fig III.8. Cette courbe montre une décroissance de l'épaisseur des films SnO₂ de 293 nm à 120 nm quand la concentration partielle d'oxygène augmente de 0 % à 10 %. L'origine de ces effets peut s'expliquer par deux phénomènes. Le premier est l'oxydation de la surface de la cible [107,108]. En effet, à faible concentration d'O₂, le dépôt a lieu dans une atmosphère uniquement composée d'argon, la surface cible sera moins oxydée avec une réaction d'oxydation qui se produit sur le substrat. Ainsi les éléments pulvérisés sont principalement des atomes, ce qui induit à des épaisseurs plus élevées. Cependant, pour une concentration d'O₂ plus élevée, la surface cible de SnO₂ s'oxyde en raison de la basse pression et les éléments pulvérisés sont majoritairement des d'agrégats d'atomes. Ce qui diminue le

rendement de pulvérisation (épaisseur) et l'énergie cinétique des espèces pulvérisées. Le second phénomène est la repulvérisation du substrat. En effet, lors de la pulvérisation cathodique de cibles d'oxydes, des ions d'oxygène hautement énergétiques ainsi que des atomes neutres d'argon (Ar) bombardent la surface en développement, ce qui produit une répulvérisation du film en formation [109–112].

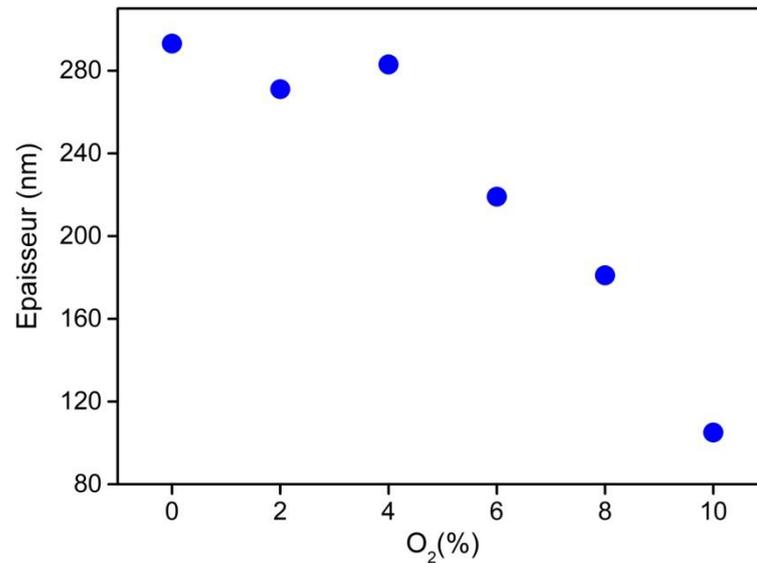


Fig III.8 Epaisseur des films SnO₂ en fonction du taux d'oxygène (%O₂)

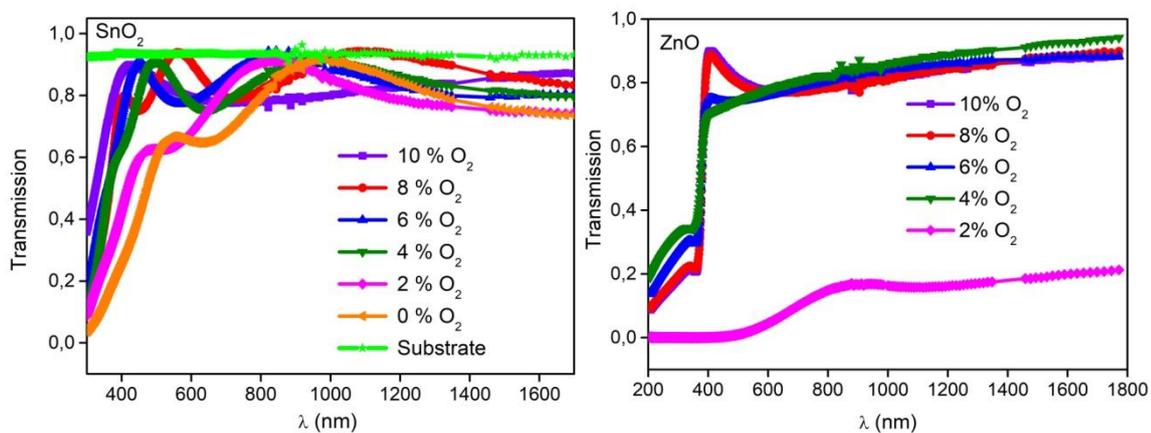


Fig III.9 Transmission pour différentes concentrations d'O₂ des films SnO₂ et ZnO en fonction de la longueur d'onde

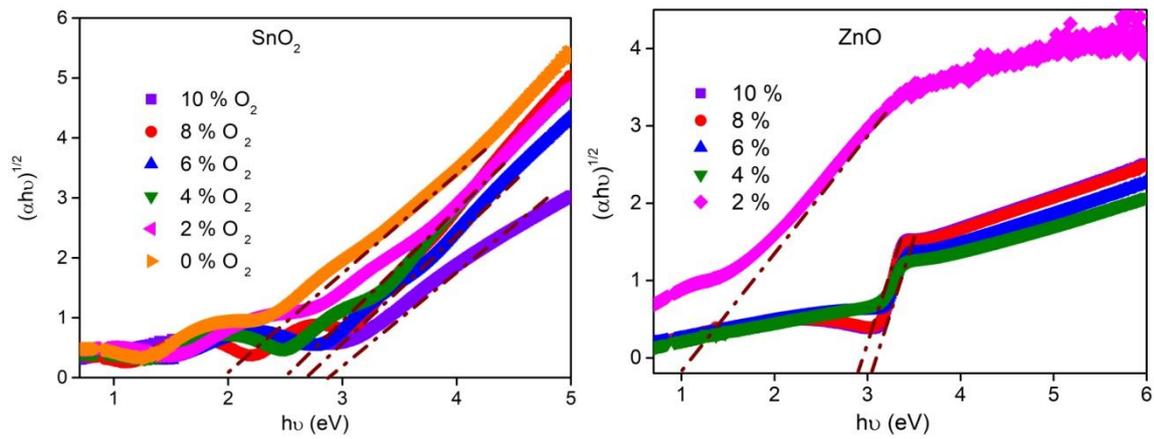


Fig III.10 $(\alpha h\nu)^{0.5}$ des couches SnO₂ et ZnO en fonction de la longueur d'onde

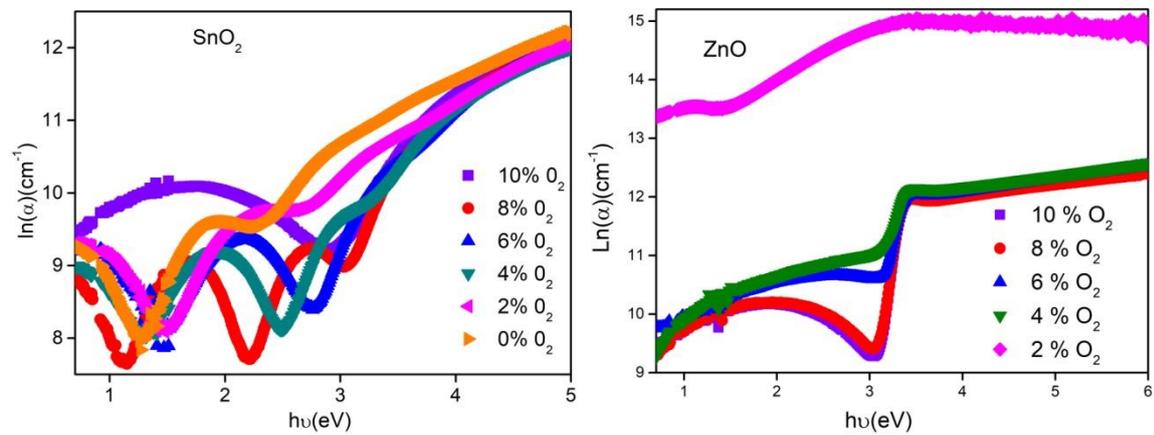


Fig III.11 Variations de $\ln(\alpha)$ des films SnO₂ et ZnO en fonction des teneurs en O₂

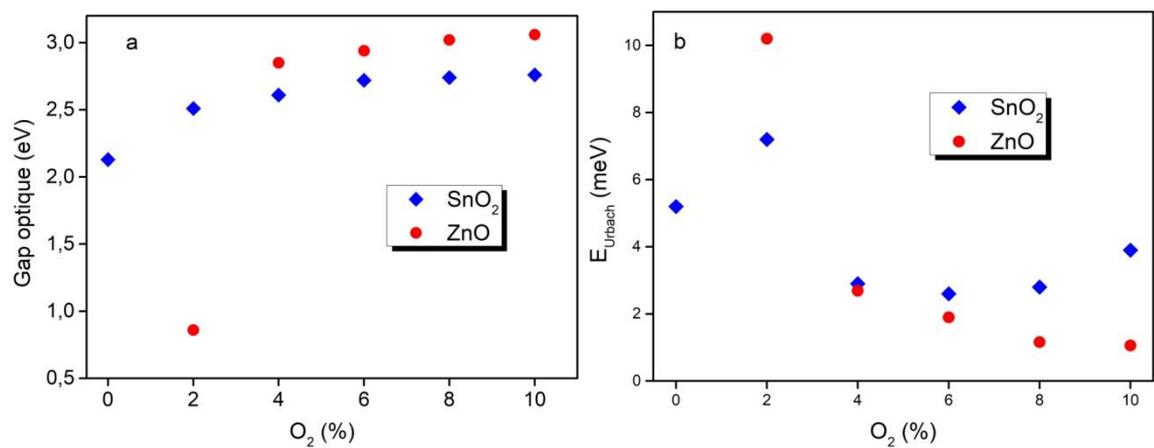


Fig III.12 Evolution du gap optique (a) et Énergie d'Urbach (b) des films SnO₂ et ZnO en fonction de concentration partielle d'O₂

La Fig III.9 illustre la transmittance des films SnO₂ et ZnO de différentes concentrations d'O₂ en fonction de la longueur d'onde. La transmission optique dans le visible des films augmente avec l'augmentation de la concentration d'O₂. En effet, la croissance des films dans des conditions riches en oxygène (O₂/O₂+Ar croit), améliore la stœchiométrie des films et ils deviennent plus transparents.

La Fig III.10 nous montre la variation de $(\alpha h\nu)^{0.5}$ en fonction de l'énergie d'irradiation $h\nu$ des couches minces de SnO₂ et ZnO déposées sur substrats de verre pour les différentes concentration d'O₂. L'extrapolation linéaire à partir des courbes montrées sur la Fig III.10 nous permet de déterminer les énergies de gap de ces couches. L'évolution du gap optique des films SnO₂ est montrée à la Fig III.12a, elle présente une augmentation, de 2.10 eV à 2.50 eV, dans un premier temps (<6% O₂), puis il devient quasiment constant à 2.74 eV, dans un second temps (>6% O₂). Même comportement est observé pour les films du ZnO (le gap optique augmente de 2.28 eV à 3.22 eV). Ainsi, l'amélioration de la transmittance et du gap optique des films peut être attribuée à la compensation des vacances d'oxygène par l'augmentation de la pression partielle d'oxygène [107,113,114].

L'énergie d'Urbach des couches minces est liée aux défauts structurels, à la densité des dislocations, aux impuretés involontaires et à certains défauts des états de vacance de l'oxygène (V_O) et de l'étain interstitiel (Sn_i) [96]. La variation de l'énergie d'Urbach des films SnO₂ et ZnO en fonction de la concentration partielle d'O₂ est illustrée dans la Fig III.12b. Notre fitting montre que la valeur de l'énergie d'Urbach des films de SnO₂ augmente puis elle diminue avec l'augmentation de la concentration d'O₂. Pour les films ZnO, l'E_U diminue. Cela est dû au fait que la quantité de vide d'oxygène et de Sn (ou Zn) interstitiel dans les films diminue lorsque la concentration d'O₂ augmente de 4 à 10 % et que la stœchiométrie des films s'améliore. Par conséquent, on peut observer que la largeur des états localisés dans la bande optique des films est plus importante en cas de faible concentration d'O₂ (0 à 2 %) et que ces défauts diminuent à mesure que la concentration en O₂ augmente.

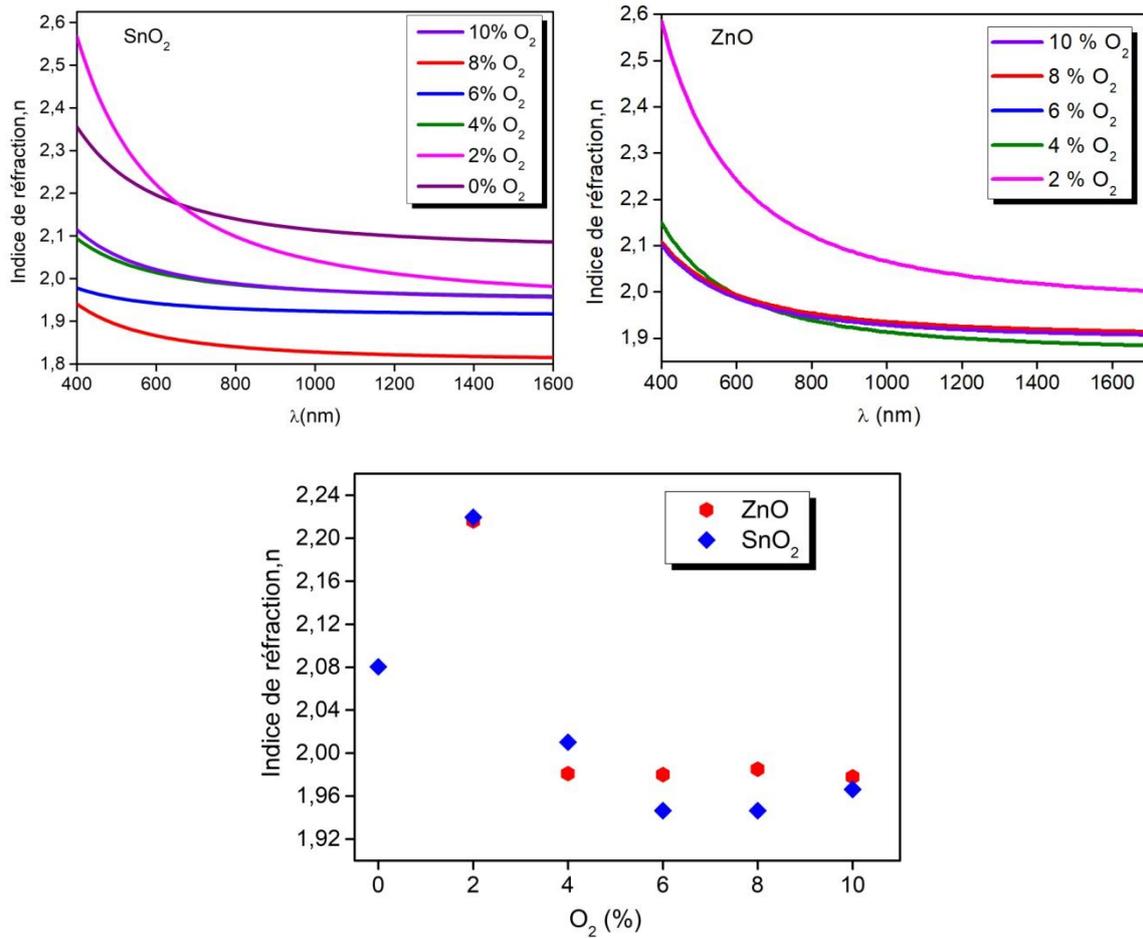


Fig III.13 Fonction de dispersion d'énergie et indice de réfraction n , des films SnO_2 et ZnO en fonction du taux d' O_2

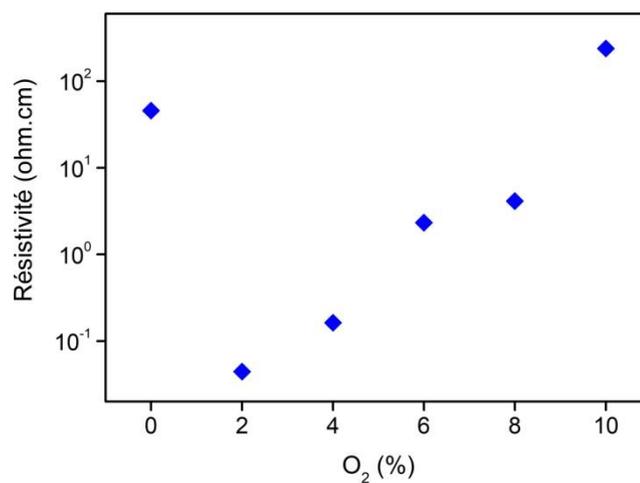


Fig III.14 Résistivité électrique des films SnO_2 en fonction de concentration partielle d' O_2

Le maximum de l'indice de réfraction est présenté dans la Fig III.13. Cette courbe montre deux tendances, une diminution rapide suivie d'une réaugmentation. La variation de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la concentration d'O₂ peut être expliquée par la variation de la densité des films de SnO₂ [98–100]. En effet, sans oxygène dans l'enceinte, les atomes sont pulvérisés avec une énergie cinétique plus élevée ce qui produira des films plus denses. La repulvérisation du substrat va également engendrer une augmentation de la densité. Par conséquent, la densité diminue avec l'augmentation de concentration d'O₂.

Les résistivités mesurées des films SnO₂ sont présentées dans la Fig III.14, en faible concentration d'O₂, le film est conducteur ($\rho=4.0\times 10^{-2}$ Ω.cm), deux phénomènes peuvent expliquer ce comportement. D'une part, la stœchiométrie n'est donc pas corrigée par l'incorporation de nouveaux atomes d'oxygène. D'autre part, les films déposés sans oxygène sont plus denses, ce qui peut favoriser la mobilité des porteurs. Par conséquent, les films produits sont riches en lacunes d'oxygène et devraient présenter de très bonnes mobilités: il est donc conducteurs. Dans les hautes concentrations d'O₂, la résistivité montre une augmentation jusqu'à 2.0×10^2 Ω.cm, ce comportement peut être expliqué par le fait que à des hautes concentrations d'O₂, les ions d'oxygène hautement énergétiques peuvent provoquer une repulvérisation considérable du film déposé, induisant des défauts structuraux sur la surface de film en croissance, ce qui augmente la résistivité [107].

III.2.1.c Effet du recuit thermique

La Fig III.15 montre l'évolution des spectres de diffractions des rayons X (DRX) de nos couches SnO₂ synthétisées pour différentes concentrations d'O₂. L'identification des phases existantes dans ces films est faite en comparant ses spectres expérimentaux aux données de références qui constituent le fichier (icdd # 00-041-1445) avec le numéro No.00-041-1445, du Centre International pour Données de Diffraction (CIIDD). L'analyse par diffraction des rayons X montre que les couches minces déposées sans recuit présentent une structure amorphe, due au dépôt à température ambiante. Après recuit sous air à une température de 500°C pendant 2 heures, les films présentent des pics de diffraction intenses à des angles de Bragg $2\theta=26.61^\circ$, 33.89° , 51.77° qui correspondent respectivement aux plans (110), (101) et (211) de la structure tétragonale du SnO₂ sans phase secondaire. Les spectres DRX montrent l'augmentation de l'intensité du pic avec l'augmentation de la concentration partielle d'oxygène. Le pic le plus fort provient de la diffraction du plan (110) pour une concentration d'O₂ de 8 %, tandis qu'à un taux d'oxygène de 10 %, l'intensité des pics (101), (101) et (211) est réduite. Par conséquent, avec

l'augmentation du taux d'oxygène dans le plasma pendant la croissance des films de SnO₂, la concentration des vides d'oxygène diminue progressivement dans les films. Ainsi, l'incorporation d'atomes d'oxygène aux sites du réseau améliore la formation de la qualité cristalline des films de SnO₂, dans des orientations spécifiques [91,113]. Cependant, à une concentration d'O₂ de 10 %, la qualité cristalline diminue en raison de la nouvelle pulvérisation des particules provenant des films en croissance et de la collision des atomes éjectés avec les ions d'oxygène [95,101].

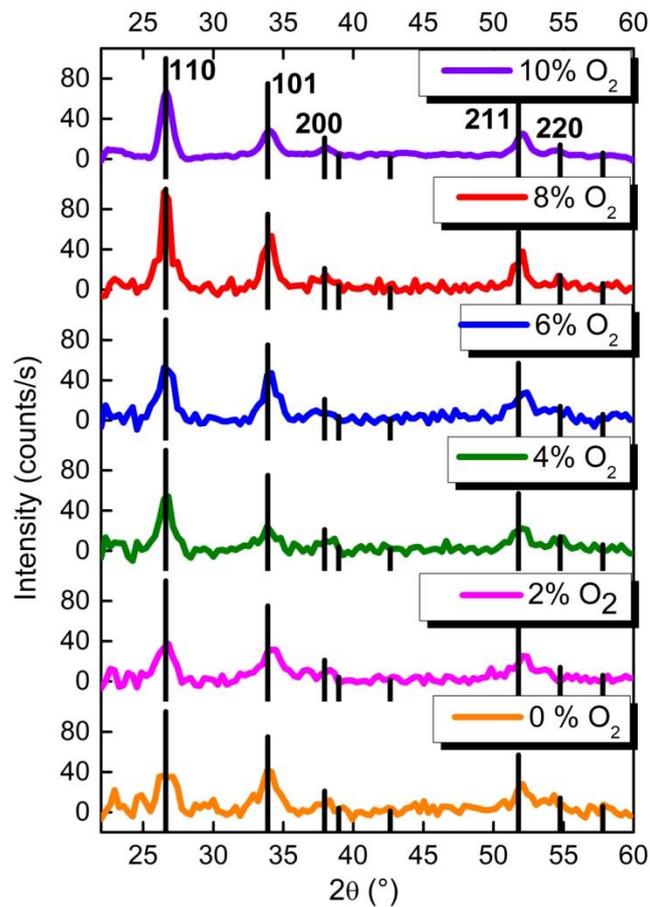


Fig III.15 Spectres DRX des films du SnO₂ déposés sous différentes concentrations d'O₂ après recuit à 500°C/2h

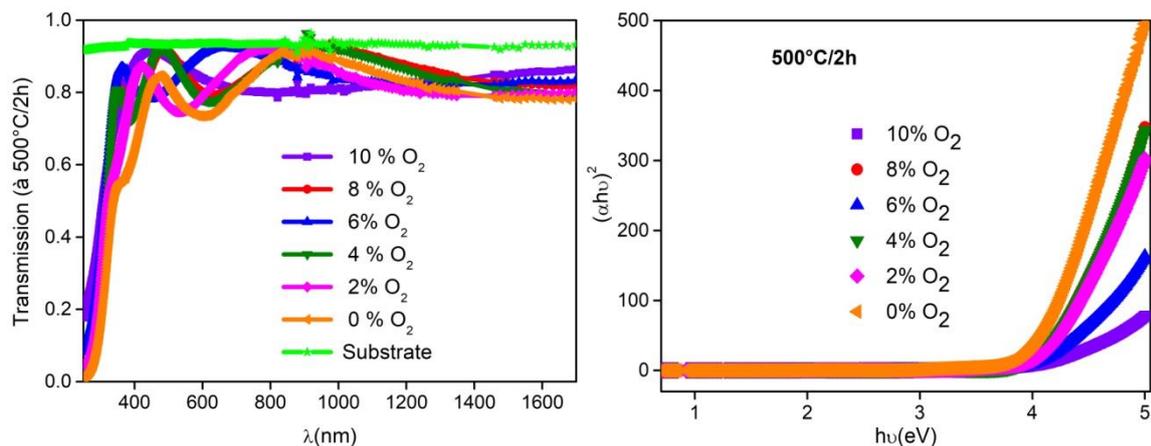


Fig III.16 Spectres de transmittance optique et diagrammes $(\alpha h\nu)^2$ des films SnO_2 pour différentes concentrations partielles d' O_2 après recuit

Les spectres de transmittance des films SnO_2 pour différentes concentrations partielles d' O_2 après recuit sont présentés à la Fig III.16. Pour les couches recuites à 500°C , les courbes montrent une excellente transparence dans le domaine du visible, avec une légère augmentation à des hautes concentrations d' O_2 , présentant une transmission moyenne de l'ordre de 90 %. Cette augmentation de la transmission des films recuits avec l'augmentation de la concentration d' O_2 peut être expliquée par l'amélioration de la cristallinité de ces films. Pour cette température, la concentration en oxygène des films doit être en équilibre avec l'atmosphère de recuit, donc une meilleure répartition entre les atomes d'étain et d'oxygène obtenue pour toute la gamme d' O_2 [107]. Cela veut dire que la température de recuit joue un rôle primordial non seulement sur les propriétés cristallographiques mais aussi sur les propriétés optiques.

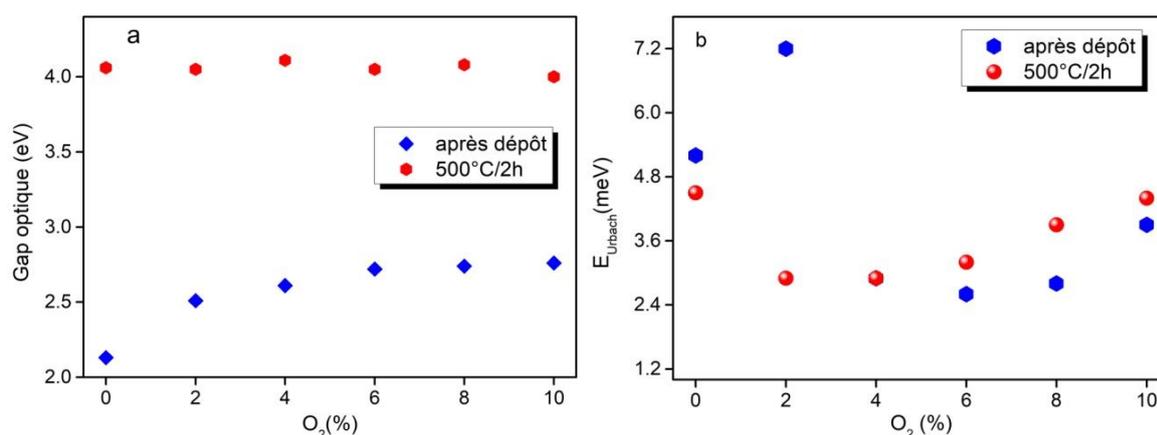


Fig III.17 Variations du gap optique (a) et de l'énergie d'Urbach (b) en fonction du taux d'oxygène avant et après recuit

Les valeurs des gaps optiques de ces films en fonction de concentration d'O₂ après recuit sont représentées sur la Fig III.17a en utilisant la relation de Tauc comme il est expliqué en détail dans le Chapitre II. Nous remarquons que ces valeurs varient entre 4.06–4.00 eV. Le gap optique des couches minces de SnO₂ augmente dans les films recuits à 500°C/2h, comparativement aux couches amorphes. De plus, la variation de la bande interdite des films en fonction de la concentration d'O₂ est constante. Cette augmentation peut être attribuée à la réduction des lacunes d'oxygène dans les couches minces recuites [113,114].

L'énergie d'Urbach en fonction du taux d'oxygène avant et après recuit est décrite à la Fig III.17b. A température ambiante, la quantité des vacances d'oxygène et des sites interstitiels Sn dans les films diminue quand la concentration d'O₂ augmente, ainsi la stoechiométrie des films s'améliore (Section III.2.1b). A une température de recuit de 500°C, l'étain est plus facilement oxydé par l'oxygène. Ensuite, la quantité de défauts due aux sites interstitiels Sn est plus élevée que celle induite par les lacunes d'oxygène ce qui provoque la diminution de l'E_U quand la concentration d'O₂ augmente. Pour les matériaux cristallins, l'E_U est liée directement aux défauts induit par la température, tandis que pour les couches amorphes, l'E_U devient plus grande en raison des contributions des défauts thermiques et structurels [115,116]. En plus des haute concentration d'O₂, l'E_U recuit à 500°C montre une légère augmentation par rapport à E_U des échantillons amorphes. Par conséquent, tous ces défauts induisent une augmentation exponentielle de la limite d'absorption fondamentale (queue d'Urbach).

La variation de l'indice de réfraction à $\lambda=630$ nm pour les films amorphes et recuits est présentée en Fig III.18. On observe que la valeur de l'indice de réfraction des films amorphes diminue de 2.08 à 1.94 avec l'augmentation de la concentration partielle d'O₂ puis elle augmente ($n=1.96$) à une concentration de 10% d'O₂. Le même comportement est observé pour les films recuits à 500°C/2h. Cette variation de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la concentration en O₂ peut s'expliquer par la variation de la densité des films de SnO₂. Par conséquent, la densité diminue avec l'augmentation de la concentration partielle d'O₂ et la température de recuit. De plus, les variations de la stoechiométrie et les contraintes dans les couches de SnO₂ [117–119] induisent la modification de l'indice de réfraction [120] dans les films recuit à 500°C.

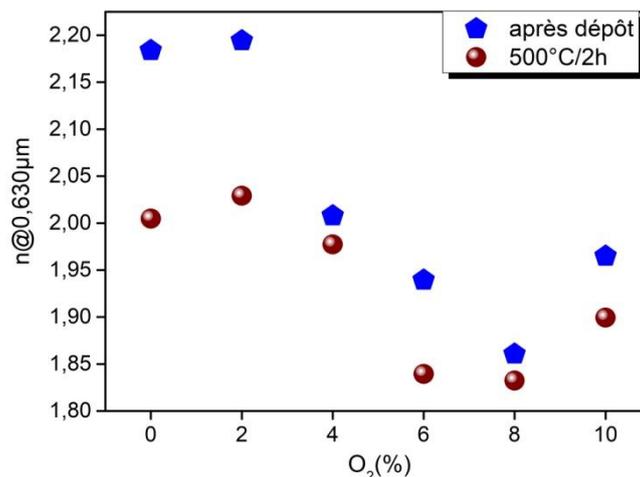


Fig III.18 Variations de l'indice de réfraction des films SnO_2 avant et après recuit

La variation de la résistivité électrique des films SnO_2 avant et après recuit est illustrée à la Fig II.19. La résistivité est plus petite dans les films sans recuit (amorphes) à des faibles concentrations d' O_2 , elle est de 4.0×10^{-2} ohm.cm. Après recuit à $500^\circ C$, la variation de la résistivité montre des fluctuations, elle augmente à des concentrations d' O_2 (de 0 à 4% et à 8%), puis elle diminue à des concentrations d' O_2 de (6% et 10%). L'augmentation initiale de la résistivité de $0.01 \Omega.cm$ à $3.19 \Omega.cm$ causée par le recuit à $500^\circ C$ peut être attribuée à la présence de centres de diffusion [121]. Le recuit peut également favoriser le réarrangement structural et réduire les effets de stress interne des films [121,122]. En outre, les joints des grains constituent des voies préférentielles pour la pénétration de l'oxygène dans les couches, ce qui augmente la concentration d'oxygène dans le film.

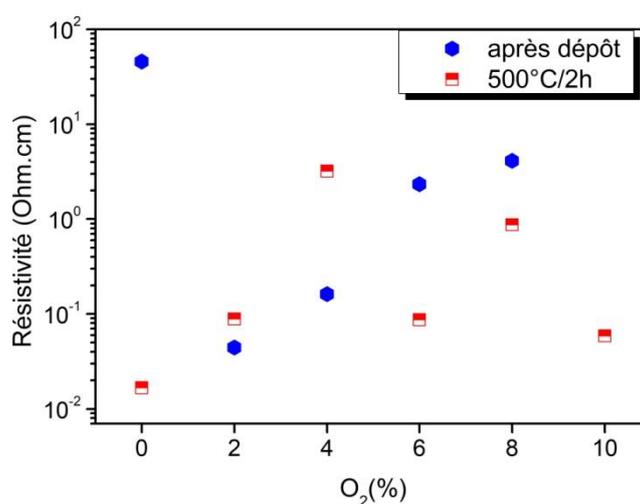


Fig III.19 Variations de la résistivité électrique des films SnO_2 avant et après recuit

III.3 Elaboration des couches minces de ZnO dopé Al par pulvérisation DC pulsé

Afin d'obtenir des couches minces ZnO dopé Al (AZO) avec la pulvérisation magnétron DC pulsé, on a utilisé deux cibles métalliques Zinc (Zn) et Aluminium (Al). Le débit d'argon est fixé à 200 sccm et celui de l'oxygène est de 10 sccm. Le dépôt est réalisé sur un substrat de silicium (Si) monocristallin et sur des substrats rectangulaires en verre. Les substrats ont été chauffé jusqu'à environ 520°C pendant le processus d'élaboration des dépôts. Les autres paramètres opératoires sont présentés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 Conditions d'élaboration des couches minces d'AZO

Cible	Tension (V)	Puissance (W)	Fréquence (KHz)	Temps Off (μ s)
Zn	234	59	70	4
Al	152	29	50	4

III.3.1 L'influence de l'épaisseur des couches AZO sur les propriétés optoélectroniques

Les dépôts des couches minces AZO ont été réalisés pendant différentes durées de dépôt, les valeurs des épaisseur obtenues sont listées dans le Tableau III.3. Il montre une augmentation de l'épaisseur du film avec la durée de dépôt.

Tableau III.3 Epaisseurs des couches minces d'AZO en fonction du temps de dépôt

Durée du dépôt (minutes)	15	30	60
Epaisseur (nm)	94	216	562

Les micrographies issues des observations au MEB de la surface du film AZO déposées sur substrat du verre obtenues pour différentes épaisseurs sont comparées à la Fig III.20. Tous les films montrent une bonne couverture avec une morphologie granulaire. Lorsque l'épaisseur augmente, la morphologie des films devient plus rugueuse avec une taille de grains plus grande à une épaisseur de 562 nm. En dépit du fait que les dépôts ont été réalisés à haute température aucune fissure n'a pu être observée sur la surface des films. Certains auteurs [123] relient l'évolution de la morphologie de surface des films AZO en fonction de l'épaisseur avec les différents modes de croissance du film pendant le dépôt. Cependant, à des faibles épaisseurs (94 nm), des fines nanocristallites se développent avec une surface lisse et uniforme. En

augmentant l'épaisseur de la couche de 216-562 nm, la taille des grains augmente et ils forment des petites cristallites en conséquence la morphologie devient plus rugueuse.

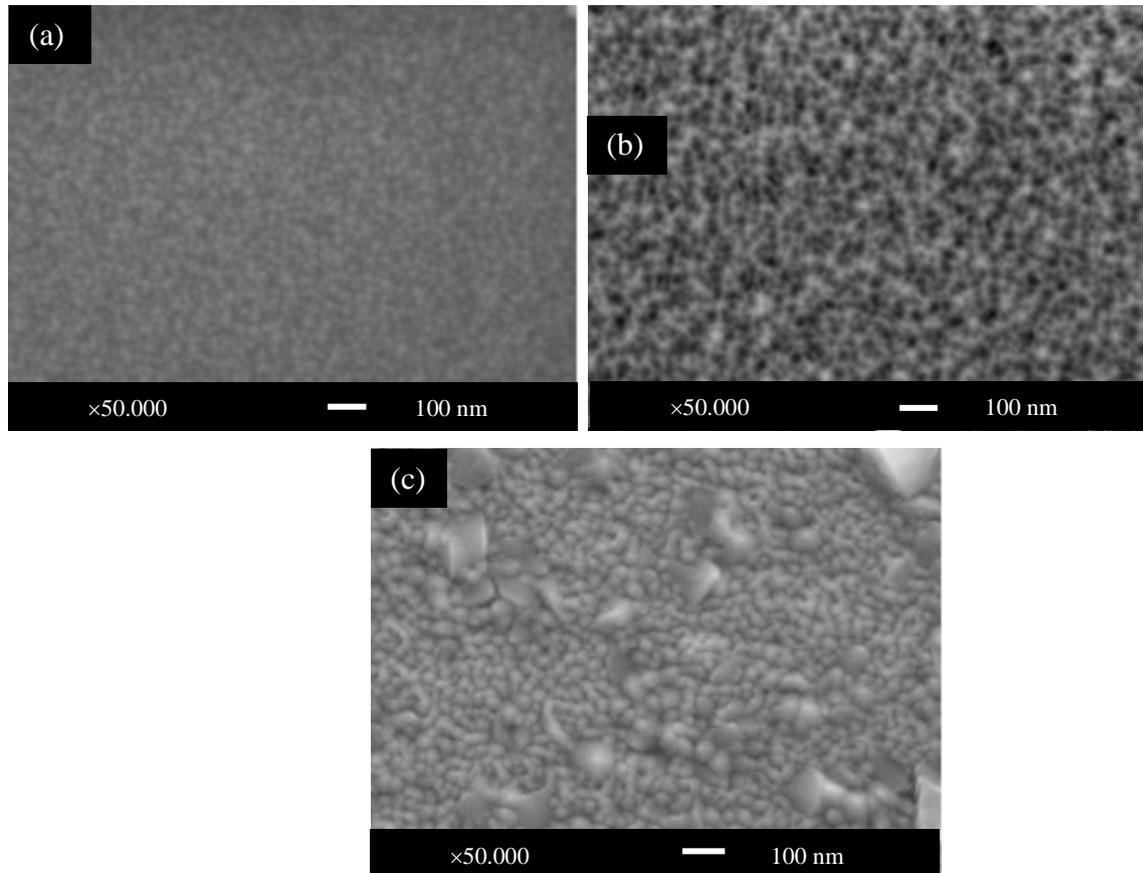


Fig III.20 Micrographies électroniques de la surface des films en fonction de l'épaisseur
AZO: (a) 94 nm, (b) 216 nm et (c) 562 nm

Les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur des revêtements à différentes épaisseurs sont présentés dans la Fig III.21. On remarque que tous les films présentent une raie de diffraction autour de l'angle 2θ de 40.34° correspond bien au plan (002) de la structure wurtzite du ZnO (JCPDS 01-079-0205), donc une orientation préférentielle (002) par rapport à l'axe c perpendiculaire aux substrats. L'intensité du pic de diffraction est plus intense pour la plus grande épaisseur, ce qui signifie que l'épaisseur des films a un effet sur la cristallinité des couches. Ceci est dû à l'accroissement de la taille des grains dans les couches plus épaisses (Fig III.20).

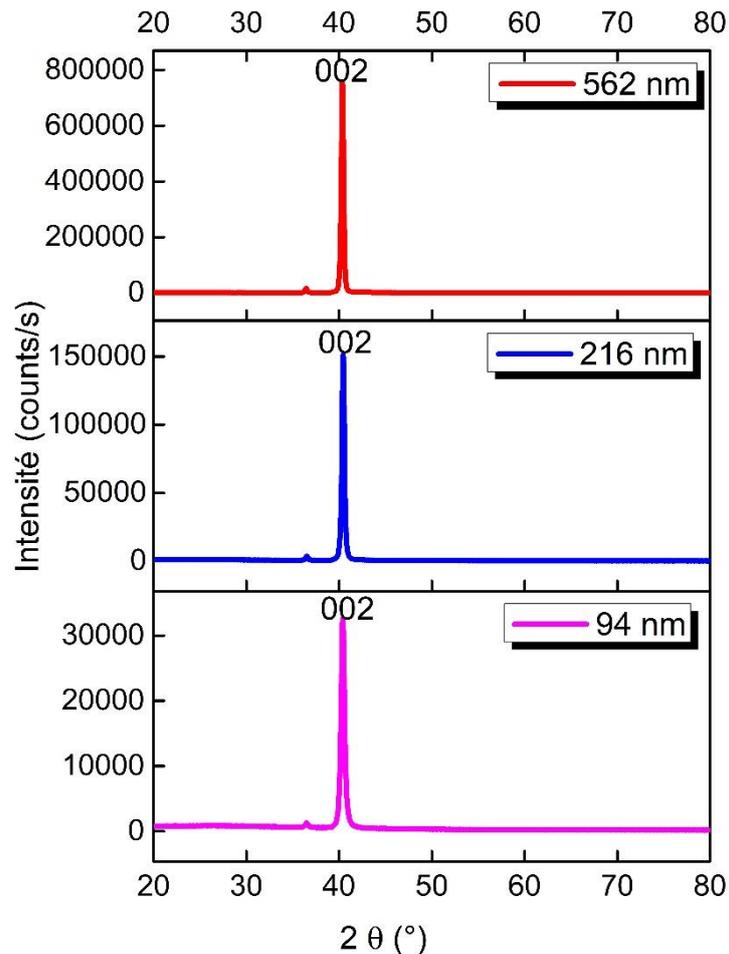


Fig III.21 DRX des films AZO pour différentes épaisseurs

L'influence de l'épaisseur des couches minces AZO sur la transmission optique est présentée dans la Fig III.22. Les spectres de transmission montrent des fluctuations dues à l'interférence de la lumière sur les interfaces film/air et film/substrat. L'augmentation du nombre d'oscillations lors de la prolongation du temps de dépôt indique que les films deviennent de plus en plus épais. Les résultats montrent une excellente transparence dans le domaine de visible. La transmittance moyenne, qui est définie comme le rapport entre la transmission total et le nombre des points enregistrés dans la plage du visible de 300 à 800 nm, est présentée en médaillon de Fig III.22, indique que la transmission moyenne dans le spectre du visible diminue dans les films plus épais. Cette diminution de la transmission des films avec l'augmentation de l'épaisseur peut être expliquée par l'augmentation de l'absorption dans les couches épaisses [124].

La valeur du gap est estimée à partir du seuil fondamental d'absorption du film pour un gap direct. Les valeurs des gaps sont calculées à partir de ces courbes d'absorption, elles sont

estimées à 3.45, 3.70 et 3.59 eV pour les épaisseurs de 94, 216 et 562 nm respectivement. La bande interdite E_g des films AZO augmente au départ avec l'augmentation de l'épaisseur puis elle rétrécit à 562 nm d'épaisseur. Ce qui signifie que l'épaisseur affecte l'écart entre les bandes optiques des films AZO. En effet, l'énergie de gap (E_g) du film est affectée par la microstructure et les propriétés électriques des films, y compris la taille de cristallite, le stress et la concentration des porteurs de charge. Avec l'augmentation de l'épaisseur du film, la concentration de porteurs de charge augmente, par conséquent le gap croit selon l'effet Burstein-Moss (BM).

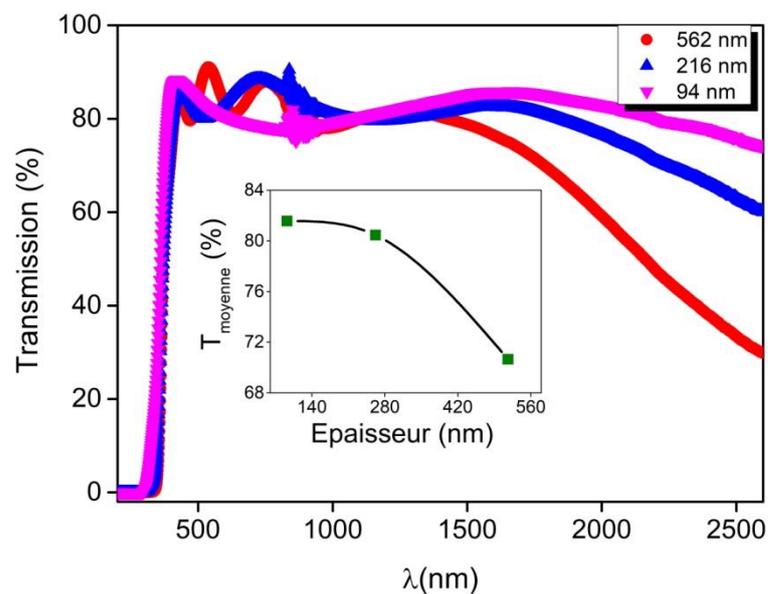


Fig III.22 Spectres de transmission pour différentes épaisseurs d'AZO

L'effet bien connu de **Burstein-Moss** [125,126] suggère que l'écart de bande peut être augmenté avec une augmentation de la concentration des porteurs de charges. En général, quand la concentration des porteurs augmente, le semiconducteur de type n devient un semiconducteur dégénéré et le niveau de Fermi monte dans la bande de conduction. Les états inférieurs de la bande de conduction sont d'abord occupés par des électrons; par la suite, il y a plus d'énergie nécessaire pour que les électrons soient excités à partir de la bande de valence à des états supérieurs dans la bande de conduction, conduisant à une extension de la bande interdite optique [127]. Toutefois, la réduction de la largeur de bande interdite à 562 nm peut être causée par la diminution du nombre de défauts dans les films.

La variation de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des films AZO est présentée sur la Fig III.23. L'allure de la résistivité montre une faible augmentation (de

9.5×10^{-3} à 1.02×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$) suivie d'une diminution de 4.6×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ à 562 nm d'épaisseur. La diminution de la résistivité dans les films épais est liée à l'augmentation de la concentration des porteurs dans les couches épaisses induit par l'amélioration de la cristallinité et la croissance de taille des grains dans les couches à des épaisseurs élevées [123,128]. Donc la diminution des joints de grains et par conséquent l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

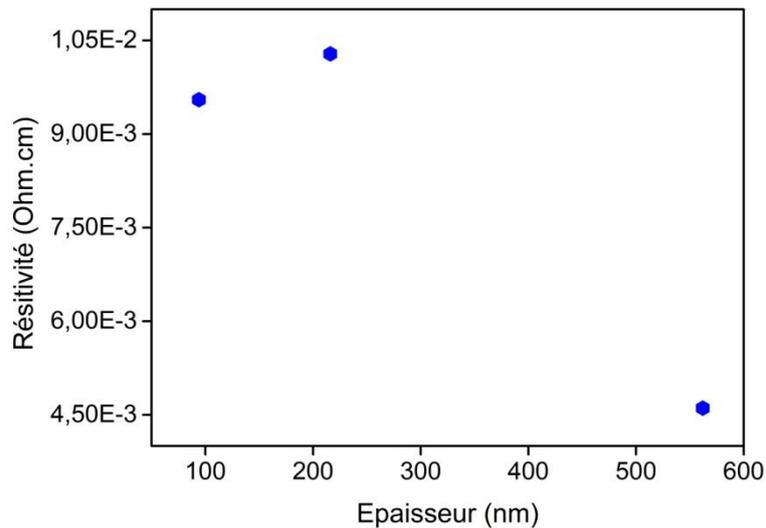


Fig III.23 Résistivité des films AZO pour différentes épaisseurs

III.4 Synthèse des couches CuFeO_2 par pulvérisation DC pulsé

Nous avons élaboré des couches minces de l'oxyde mixte cuivre et fer (Cu-Fe-O), par la pulvérisation cathodique DC pulsé. Les films sont déposés sur des substrats rectangulaires en Verre Equipement, $76 \times 26 \text{ mm}^2$ d'épaisseur de 1.1 mm) et sur des plaques de silicium. Deux cibles métalliques ont été utilisées: fer et cuivre. Les débits d'argon et d'oxygène sont fixés respectivement à 100 sccm et 10 sccm. Les dépôts ont été effectués sous une pression de travail de 2 Pa. Une distance cible-substrat égale à 60 mm. Les paramètres de dépôt utilisés pour chaque cible sont illustrés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 Conditions d'élaboration des couches minces CuFeO_2

Cible	Tension (V)	Puissance (W)	Fréquence (KHz)	Temps Off (μs)
Cu	290	8	/	/
Fe	356	128	50	4

III.4.1 Effet de la température du dépôt sur les propriétés des films CuFeO₂

La température de dépôt est un paramètre important dans tous les procédés de dépôt: plus la température est élevée, plus les atomes déposés disposent d'une énergie importante pour se réorganiser. Les températures de dépôts ont été variées de la température ambiante (RT), 380°C et 460°C. La composition des films est mesurée par analyse EDS et les résultats sont présentés dans le Tableau III.5. Les mesures EDS montrent que la température du substrat n'a pas d'influence significative sur le rapport [at.%Fe/at.%Cu] qui reste proche de 1.00 pour tous les films.

Tableau III.5 Concentration atomique de différentes espèces chimiques des films CuFeO₂ étudiés

Température (°C)	RT	380
Cu (%)	45.66	50.92
Fe (%)	54.34	49.08

L'analyse structurale par diffraction des rayons X des couches minces de CuFeO₂ déposées sur des substrats chauffés in situ à différentes températures est présentée dans la Fig III.24. Les films déposés à température ambiante présentent une structure amorphe. A partir de 380°C, on observe l'apparition des pics caractéristiques de la structure délafossite CuFeO₂. Les pics DRX apparaissent à 2 θ = 36.59, 40.37°, 41.80° et 72.43°, ce qui correspond respectivement aux plans (006), (101), (012) et (110) qui sont caractéristique de la phase 3R orthorhombique du CuFeO₂ avec les paramètres de maille suivants: a = 3.0278 Å, c = 17.0936 Å, z = 3 Å (fiche JCPDS N° 01-085-0605). Aucun pic correspondant à des phases secondaires n'est observé.

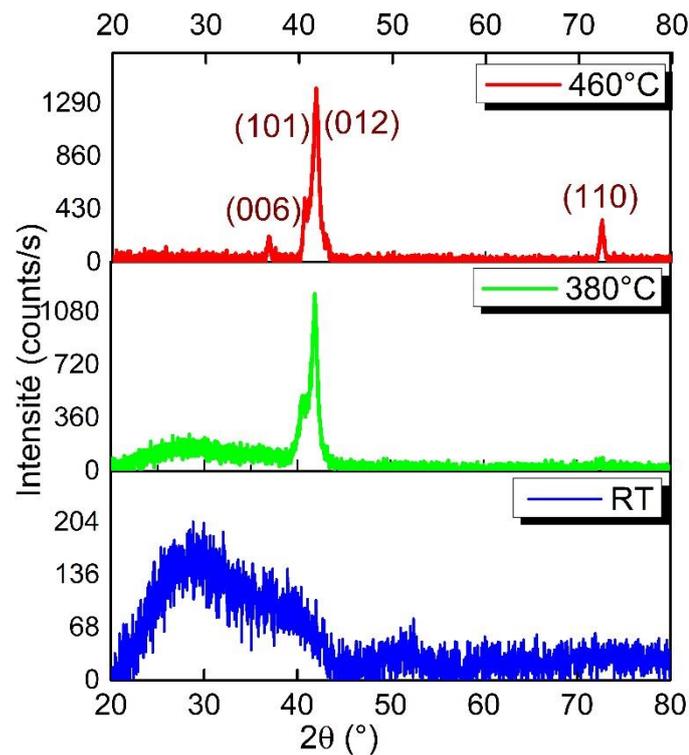


Fig III.24 Diffractogrammes des rayons X du film CuFeO_2 en fonction de la température de dépôt

La transmission optique des couches minces a été étudiée pour les longueurs d'onde allant de 200 à 1600 nm. La variation de la transmittance du film en fonction de la température du dépôt est présentée dans la Fig III.25. En partant du dépôt RT, la température du dépôt des couches minces CuFeO_2 favorise une légère réduction de la transmission. Comparativement à d'autres délafossites CuCrO_2 , CuAlO_2 , CuInO_2 , CuGaO_2 , le CuFeO_2 est caractérisé par une faible transmittance dans le spectre du visible. Ce comportement peut s'expliquer par l'absorption de la lumière visible par CuFeO_2 , qui possède une largeur de bande interdite (2.28 eV) plus petite que celle de CuAlO_2 (3.5 eV) [129], de CuGaO_2 (3.6 eV), de CuInO_2 (3.9 eV) [130] et de CuCrO_2 (3.1 eV) [131,132].

La Fig III.26 nous montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'irradiation $h\nu$ des couches minces de CuFeO_2 déposées sur substrats de verre sous différentes températures de substrat RT, 380°C et 460°C. L'extrapolation linéaire à partir des courbes nous permet de déterminer les énergies de gap de ces films. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.6. Les énergies de gap direct déterminées passent de 2.43 eV pour l'échantillon déposé à RT à 2.47 eV pour l'échantillon déposé à 380 °C puis tendent à se réduire pour les températures de dépôt de 460°C.

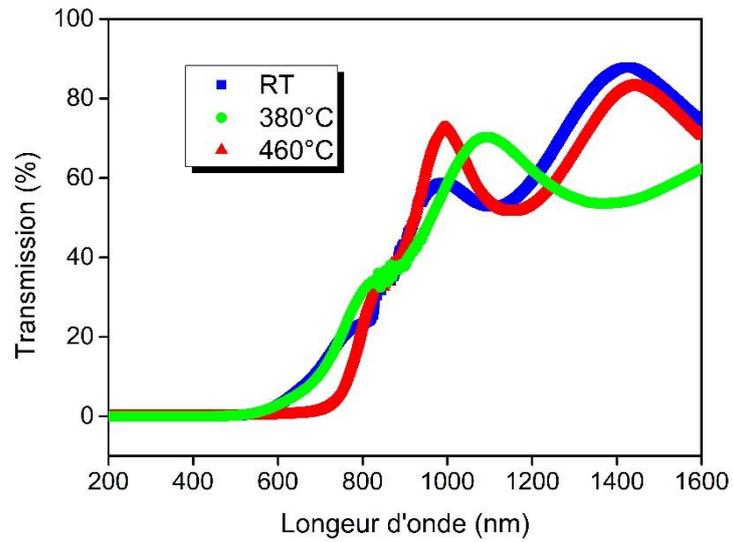


Fig III.25 Transmittance des films CuFeO₂ avec la variation de la température de dépôt en fonction de la longueur d'onde

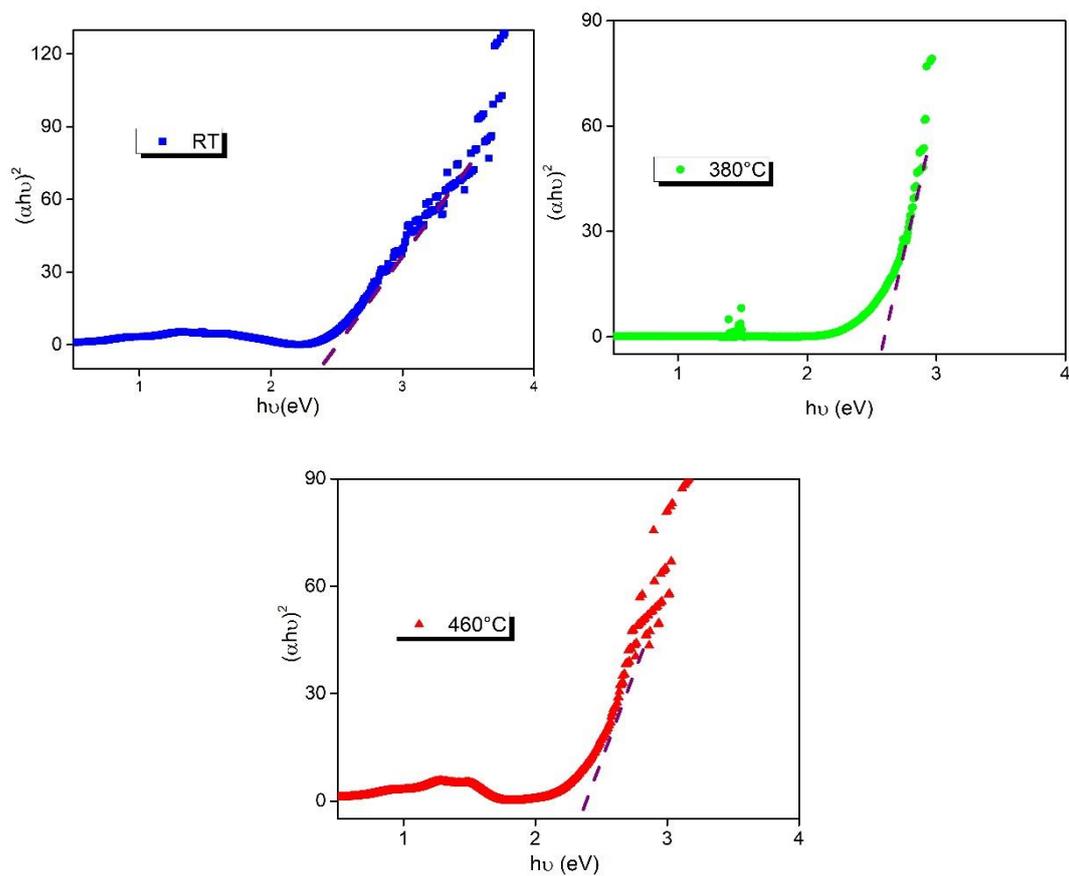


Fig III.26 Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces CuFeO₂ déposées sous différentes températures de substrat RT, 380°C et 460°C

Tableau III.6 Energies de gap optiques et résistivité électrique des couches minces de CuFeO₂ déposées sous différentes températures de substrat

Température (°C)	RT	380	460
Eg (eV)	2.43	2.47	2.28
Résistivité (Ω.cm)	10 ³	0.11	0.68

Le dépôt à RT a la résistivité électrique la plus grande ($\rho = 1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25 °C). Pour les échantillons déposés sur des substrats chauffés, la résistivité électrique diminue quand la température de dépôt varie de RT °C à 380 °C, elle atteint 0.11 Ω.cm pour les couches minces déposées à 380 °C. Ensuite, elle augmente légèrement pour les températures de dépôt supérieures (Tableau III.6), elle atteint 0.68 Ω.cm pour les couches minces déposées à 460 °C. Cette augmentation de la résistivité est due aux lacunes de cuivre et des oxygènes interstitiels [133,134]. Dans la littérature, la résistivité électrique des couches minces de CuFeO₂ varie de 0.32 à 1.56 Ω.cm [135–137] à température ambiante. Dans cette étude, la résistivité électrique déterminée pour les couches minces CuFeO₂ est cohérente avec cette gamme de valeur.

III.4.2 Effet du dédit d'oxygène sur les propriétés des films CuFeO₂

Le débit d'oxygène est un paramètre crucial dans la mesure où l'oxygène est un réactif qui intervient directement dans la chimie du dépôt (comme on a déjà cité paragraphe III.2.1.b). Une variation de ce paramètre peut favoriser ou défavoriser certaines réactions, pouvant se traduire soit par des vitesses de dépôt différentes, soit par des compositions de film différentes. En particulier, un excès d'oxygène pourrait aboutir à la formation de la phase CuFe₂O₄ et un défaut d'oxygène à la formation de cuivre ou de fer métallique. Ainsi, différentes valeurs de débit d'oxygène ont été testées. Le Tableau III.7 illustre les conditions d'élaborations des couches minces CuFeO₂ en fonction du débit d'oxygène dans le réacteur.

Tableau III.7 Paramètres de dépôt des films minces CuFeO₂

O ₂ (sccm)	Duré de dépôt (min)	Température du substrat (°C)	P _{Cu} (watt)	P _{Fe} (watt)
10, 11, 12	30	380	8	85

Les mesures EDS montrent que le débit d'O₂ a une influence sur le rapport [at.%Fe/at.%Cu] qui augmente à haut débit d'O₂. La composition des films est mesurée par analyse EDS et les résultats sont présentés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 Concentration atomique de différentes espèces chimiques des films CuFeO₂ étudiés

Débit O ₂ (sccm)	10	11	12
Cu (%)	49.59	52.59	58.20
Fe (%)	50.41	47.41	41.80

Fig III.27 illustre les spectres DRX en fonction du débit d'O₂. Tous les films se cristallisent sous la structure délafossite (JCPDS # 01-085-0605) avec les pics (012), (110). On remarque que l'intensité de diffraction de pic (012) est plus grande pour 11 sccm d'O₂, alors que pour les films déposés à 11 et 12 sccm, le pic de diffraction (110) disparaît et seul le pic de diffraction de (012) est observé. Ceci implique que le taux d'oxygène des films est essentiel pour la croissance de CuFeO₂ orientée sur l'axe c.

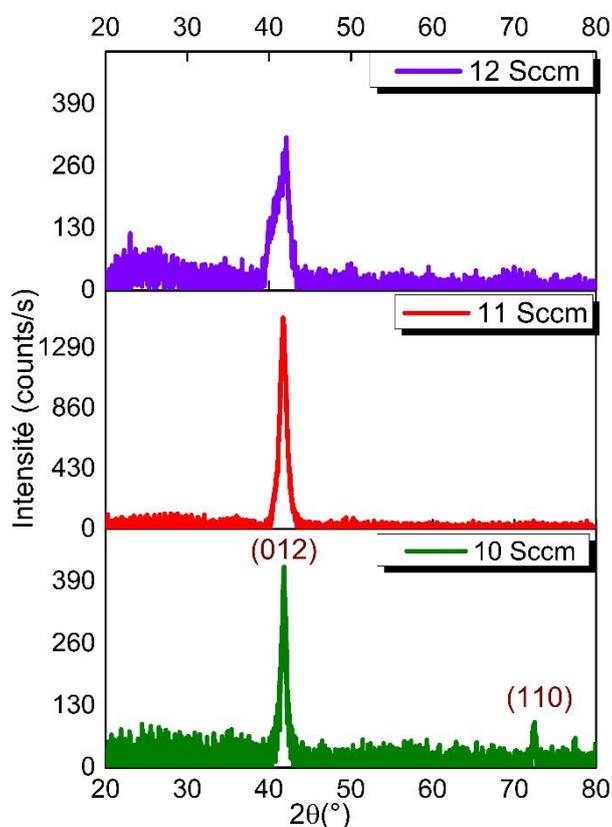


Fig III.27 Diffractogrammes des rayons X des films CuFeO₂ en fonction du débit d'O₂

La micrographie électronique de la surface des films déposés sur des substrats en verre à des débits d'oxygène de 10 et 11 sccm est présentée Fig III.28. Tous les films présentent une surface granulaire très dense. Une évolution de la morphologie des films avec la diminution du débit d'oxygène est observée. Pour le film déposé à 10 sccm, certains grains sont exceptionnellement gros, ce qui rend la surface plus rugueuse. Pour les films déposés à un débit d'O₂ de 11 sccm, les granulométries se répartissent d'une manière uniforme. La surface du film déposé à 11 Sccm montre une morphologie dense et lisse.

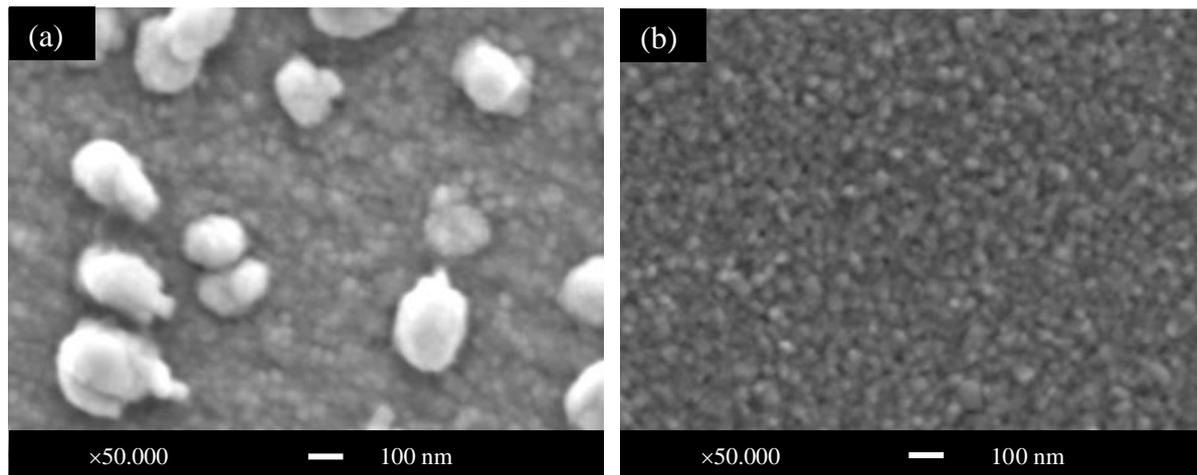


Fig III.28 Observations au MEB de la surface des dépôts CuFeO₂ réalisés sur des substrats en verre en fonction du débit d'O₂ :10 sccm(a) et 11sccm(b)

Tableau III.9 Epaisseur et bande interdite des films CuFeO₂ en fonction du débit d'oxygène

O ₂ (sccm)	Epaisseur (nm)	E _g (eV)
10	245	3.08
11	233	3.27
12	204	3.46

L'épaisseur et bande interdite des films CuFeO₂ en fonction du débit d'oxygène sont listées dans le Tableau III.9. Les épaisseurs des films CuFeO₂ mesurées sont de 245, 233 et 204 nm pour les débits d'O₂ de 10, 11 et 12% respectivement. Ils montrent une décroissance quand O₂ augmente, ceci est dû à l'amélioration de cristallinité des films dans les conditions riches en O₂ (Fig III.28).

Les spectres de transmission en fonction du débit d'O₂ sont présentés dans la Fig III.29. Généralement, la transmission optique est influencée par les défauts, la taille des grains, les

conditions de surface et l'épaisseur des films. Ainsi, dans cette étude, les défauts et la taille des grains sont étroitement liés à la pression d'O₂, ce qui peut contribuer à l'écart de transmission. Les films déposés à 10 sccm peuvent avoir beaucoup de lacunes d'oxygène. Ces défauts agissent comme des centres de diffusion de la lumière et diminuent la transmission optique. Avec l'augmentation du débit d'O₂, les défauts diminuent et la taille des grains augmente, ce qui entraîne une augmentation de la transmission optique. Nous observons que la transmittance dans le proche infrarouge a une valeur près de 75 %, ce qui favorise l'utilisation de ces films dans les dispositifs actifs dans le visible et le proche infrarouge [138]. La bande interdite directe, E_g, a été déduite par la relation de Tauc. Comme montre le Tableau III.8, les valeurs d'E_g pour les films CuFeO₂ déposés à des débits d'O₂ de 10, 11, 12 sccm ont été estimées à 3.08, 3.27, 3.46 eV respectivement. Il montre une légère augmentation de la bande interdite directe avec l'augmentation du débit d'oxygène. Un comportement similaire a été rapporté par plusieurs auteurs [136,137].

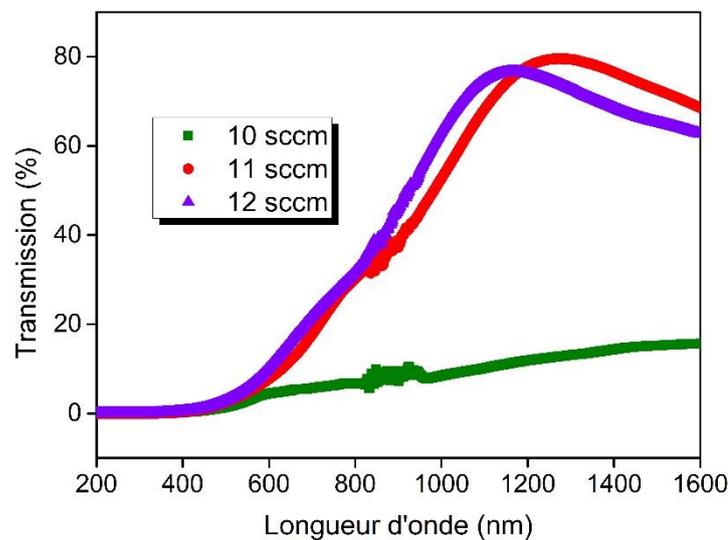


Fig III.29 Effet du débit d'O₂ sur la transmittance des films CuFeO₂

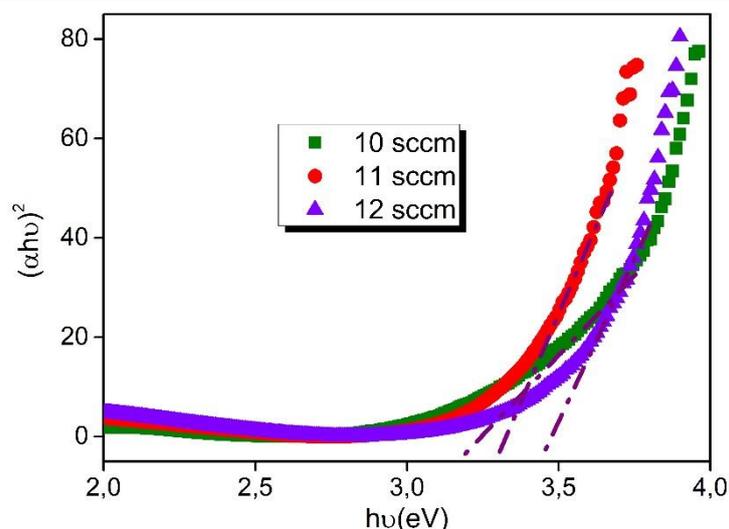


Fig III. 30 Extraction linéaire de l'énergie du gap optique

La Fig III.31 montre les variations de la résistivité à température ambiante des films CuFeO_2 en fonction du débit d' O_2 . La résistivité augmente avec l'augmentation d' O_2 . La plus faible résistivité $26.62 \Omega.\text{cm}$ a été obtenue avec 10 sccm d' O_2 , tandis que la plus forte résistivité $4.5 \times 10^3 \Omega.\text{cm}$ a été obtenue avec 12 sccm d' O_2 . Un débit d'oxygène plus élevé améliore la stoechiométrie et la taille des grains des films minces ce qui induit à l'augmentation de la résistivité électrique des couches minces CuFeO_2 [138].

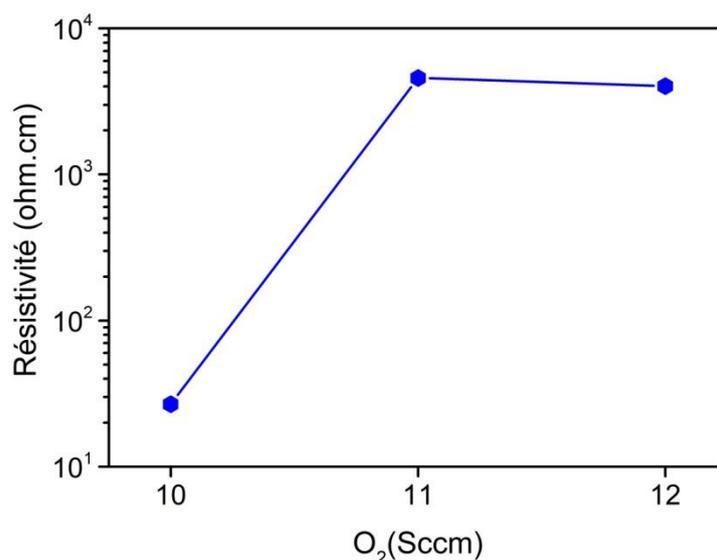


Fig III.31 Variations de la résistivité électrique des films CuFeO_2 en fonction du débit d' O_2

Les résultats ont montré que, l'oxygène modéré pourrait améliorer l'orientation de l'axe c et la qualité cristalline du CuFeO_2 et donc améliorer la transmission et la résistivité optique.

Les mesures de l'effet de Seebeck ont montré que tous les dépôts CuFeO_2 élaborés dans les différentes conditions citées précédemment sont de type p.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact de la pression de pulvérisation, la concentration partielle d'oxygène, le recuit thermique, la température du substrat et l'épaisseur des films sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de nos échantillons. Les résultats des caractérisations montrent que les films SnO_2 préparés à une pression de 0.4Pa présentent une structure amorphe et une résistivité électrique de $0.61 \Omega \cdot \text{cm}$ avec une concentration en porteurs libre de $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une transparence optique de 85%.

L'étude de la pression partielle a mis en évidence deux phénomènes : l'oxydation de la cible, ainsi que la repulvérisation du substrat. Ces deux phénomènes ont un effet à la fois sur les propriétés optoélectriques et sur l'indice de réfraction. En effet, pour les fortes concentrations d'oxygène, l'oxydation de la cible et la repulvérisation du film déposé peut diminuer la vitesse de dépôt des couches minces. Ainsi, la transmission optique dans le visible, le gap optique et la résistivité électrique des films SnO_2 et ZnO augmentent avec l'augmentation de la concentration partielle d' O_2 . Cela peut s'expliquer par l'amélioration de la stoechiométrie des films dans des conditions riches en oxygène (moins conducteur) qui deviennent ainsi plus transparents. Cependant, l'incorporation d'oxygène entraîne une diminution de vacances d'oxygène dans les couches minces, ainsi qu'une diminution des défauts dans les films, ce qui induit à la réduction de l'indice de réfraction.

Pour compléter cette étude, deux paramètres paraissent très intéressants à étudier, température de recuit et l'épaisseur des films. L'étude de l'influence de la température de recuit a permis de montrer que le dépôt à température ambiante est amorphe alors que les couches minces SnO_2 recuites à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ ont une structure tétragonale. Le traitement thermique appliqué aux couches minces SnO_2 favorise l'augmentation de la transmission totale (90.46%), du gap optique (4.05 eV) et de la résistivité électrique ($3.19 \Omega \cdot \text{cm}$). L'énergie d'Urbach (E_U) recuit à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ présente une légère augmentation (autour de 1 meV) par rapport à l' E_U des échantillons amorphes.

De plus, l'influence de l'épaisseur des films d'AZO sur les propriétés structurales, morphologiques et optoélectriques a été étudiée. Les performances des films d'AZO peuvent être ajustées en modifiant leur épaisseur. L'augmentation de l'épaisseur des films favorise la

croissance des grains de structure hexagonale et donc la diminution de la densité de défauts, ce qui affecte les propriétés optoélectroniques. La transmittance moyenne optimale dans le domaine visible est de 81.59 % avec une résistivité électrique de $9.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ sont obtenues pour une épaisseur d'AZO d'environ 94 nm.

Les films OTS du type p (CuFeO_2) ont été également synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron avec des cibles métalliques de Cu et Fe en présence d'une atmosphère réactive d'argon et d'oxygène. Afin d'obtenir des films bien cristallisés, ils sont déposés sur un substrat chauffé. Les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur des films CuFeO_2 déposés pour les températures 380 et 460°C, montrent l'apparition de la structure délafossite CuFeO_2 sans la phase secondaire (structure spinelle). Les propriétés optoélectroniques des films CuFeO_2 déposés sur un substrat chaud sont améliorées. La résistivité la plus petite, de 0.11 $\Omega \cdot \text{cm}$, et la transmittance maximale, de 34.37% (correspondant à une longueur d'onde de 800 nm), ont été atteintes pour la couche mince déposée à 380°C.

En ce qui concerne le film de CuFeO_2 déposé à différents débits d'oxygène, les couches CuFeO_2 présentent une orientation préférentielle le long de l'axe c de la structure délafossite, ce qui est bénéfique pour l'amélioration de la conductivité dans un dispositif optoélectronique. Une résistivité de 26.62 $\Omega \cdot \text{cm}$ est obtenue avec une faible transmittance pour le film déposé à 10 Sccm d'oxygène.

Chapitre IV : Modélisation et simulation des cellules solaires OTC/Si

IV.1 Introduction

Les travaux de modélisation dédiés au photovoltaïque accompagnent efficacement les efforts de recherche pour améliorer les rendements et diminuer les coûts dans cette filière [131–134]. Les études expérimentales d'optimisation des cellules à hétérojonction peuvent donc s'avérer longues et coûteuses et les travaux de modélisation électrique se sont imposés comme un outil indispensable à la conception et à l'optimisation de ce type de cellule. Ils permettent d'une part de simuler des dispositifs qui ne sont pas fabriqués systématiquement et d'autre part d'accéder à des grandeurs physiques internes de la cellule qui peuvent être difficilement accessibles sur le plan expérimental. La modélisation numérique est donc un outil précieux pour extraire plus d'informations possible sur le matériau étudié. Dans ce chapitre, on a fait une étude à l'aide de simulations numériques afin d'optimiser les performances des cellules à hétérojonctions oxyde transparent conducteur/Silicium (OTC/Si). Nous allons présenter les modèles physiques utilisés pour simuler le fonctionnement de dispositifs à base de semiconducteurs, le simulateur numérique SCAPS, employé durant notre étude ainsi que les résultats obtenus.

IV.2 Modélisation

L'objectif est de décrire la stratégie retenue pour simuler les paramètres de chaque couche et de la cellule Ag/OTC/c-Si/Al. On explicitera aussi les hypothèses et les modèles théoriques permettant de rendre compte de la conduction dans ces cellules.

IV.2.1 Equations de base de la modélisation

La modélisation numérique implique souvent la résolution des équations aux dérivées partielles avec certaines conditions aux limites en utilisant soit la méthode aux différences finies ou la méthode des éléments finis. Elle permet de contrôler les propriétés des couches constituant le dispositif (la cellule) en tant que paramètres d'entrée du modèle et par conséquent, l'évaluation des tendances des changements de performances de dispositif. Les équations de base permettant de simuler le fonctionnement des dispositifs à base de semiconducteur sont les équations de Poisson, de continuité et de transport pour les trous et les électrons. Celles-ci sont résolues de manière auto-cohérente par le simulateur.

- **Equation de Poisson**

L'équation de Poisson (IV.1) relie le potentiel électrostatique ψ à la densité de charge locale ρ qui est la somme des charges mobiles créées par les électrons (n), les trous (p) et les charges fixes créées par les impuretés ionisées provenant des dopants (N_D^+ et N_A^-) et des défauts (ρ_{def}). ϵ est la permittivité électrique locale dépendant du matériau, E est le champ électrique.

$$\text{div}(\epsilon \cdot \nabla \psi) = -\rho = -(p - n + N_D^+ - N_A^- + \rho_{def}) \quad (\text{IV.1})$$

$$E = -\nabla \psi \quad (\text{IV.2})$$

- **Equations de continuité**

Les équations de continuité des porteurs de charge décrivent l'évolution de la concentration des électrons et des trous en fonction du temps. Pour les électrons et pour les trous, l'équation de continuité relie la concentration d'électrons n (de trous p) au vecteur densité de courant J_n (J_p) et aux termes de génération G et de recombinaison R . q est la charge de l'électron en valeur absolue.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n + G_n - R_n \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p + G_p - R_p \quad (\text{IV.4})$$

Pour la modélisation des cellules solaires, on travaille dans l'état permanent où la variation par rapport au temps est nulle. Alors, nous avons :

$$-\frac{1}{q} \nabla \cdot J_n = +G_n - R_n \quad (\text{IV.5})$$

$$\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p = G_p - R_p \quad (\text{IV.6})$$

Physiquement, cette équation veut dire que la variation de la densité du courant dans un volume donné est la différence entre le taux de génération et le taux de recombinaison, c'est-à-dire que le nombre des porteurs est conservé. La Fig IV.1 explique schématiquement cette équation pour une dimension.

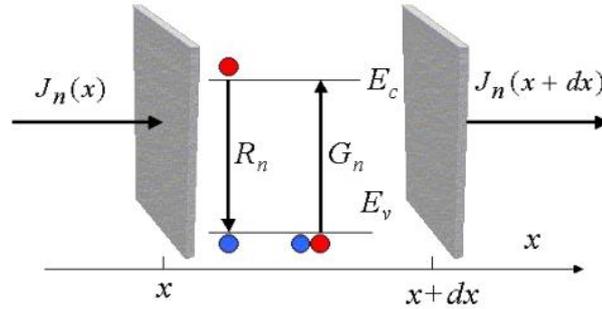


Fig IV.1 Explication schématique de l'équation de continuité dans l'état permanent pour les cellules solaires

- **Equations de transport**

La conduction électrique est caractérisée par le mouvement des porteurs libres dans les bandes de conduction et de valence pour des températures supérieures à la température ambiante. En effet, l'existence de courants électriques dans un semiconducteur s'explique par la présence de champ électrique et aussi par l'existence d'un gradient de concentration des porteurs de charge dans le semiconducteur. Les courants induits par le champ électrique sont les courants de dérive et les courants induits par le gradient de concentration de porteurs sont appelés courants de diffusion. Le modèle de dérive-diffusion [10] est le plus couramment utilisé pour modéliser le transport de charge dans un semiconducteur.

Dans le modèle de Dérive-Diffusion, les densités de courant J_n et J_p sont proportionnelles aux gradients des quasi-niveaux de Fermi ϕ_n et ϕ_p :

$$J = J_n + J_p \quad (IV.7)$$

$$J_n = -qn\mu_n \nabla \phi_n \quad (IV.8)$$

$$J_p = -qp\mu_p \nabla \phi_p \quad (IV.9)$$

où μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous. Les quasi-niveaux de Fermi des trous et des électrons sont donnés par les relations (IV.10) et (IV.11) valables dans l'approximation de Boltzmann, où n_i est la concentration de porteurs du matériau intrinsèque ($E_F = E_i$) définie par:

$$\phi_n = \psi - \frac{kT}{q} \ln \frac{n}{n_i} \quad (IV.10)$$

$$\phi_p = \psi + \frac{kT}{q} \ln \frac{p}{p_i} \quad (IV.11)$$

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \quad (\text{IV.12})$$

On peut aussi réécrire les densités de courant en reliant les mobilités μ_n et μ_p aux coefficients de diffusion respectifs D_n et D_p . Les densités de courant (IV.13) et (IV.14) sont en fait la somme de deux termes: l'un exprime le mouvement des porteurs créé par le champ électrique E , l'autre terme révèle le mouvement de diffusion.

$$J_n = qn\mu_n\varepsilon + qD_n\nabla n \quad (\text{IV.13})$$

$$J_p = qp\mu_p\varepsilon + qD_p\nabla p \quad (\text{IV.14})$$

En résolvant numériquement l'ensemble d'équations (IV.1), (IV.5), (IV.6), (IV.13) et (IV.14), le logiciel de modélisation trouve la solution convergente pour n , p et ψ pour toute la structure.

IV.2.2 Génération optique

Sous l'effet de la lumière, des paires électrons-trous peuvent être générées dans un semiconducteur par des transitions bande à bande ou par des transitions qui impliquent des états dans le gap. Le taux de photogénération G est ensuite calculé à partir de l'équation (IV.16) valable pour une lumière monochromatique et qui symbolise l'interaction photon-matière. On considérera qu'un photon absorbé conduit à la génération d'une paire électron-trou, autrement dit, le rendement quantique interne est de 100%.

$$g_n = g_p = G(x) \quad (\text{IV.15})$$

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda)I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (\text{IV.16})$$

Avec $I_0(\lambda)$ intensité de photon à $x=0$, $I(\lambda, x)$ intensité de photon au point x , $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption qui dépend de la longueur d'onde de la lumière λ .

Le taux de photogénération total est l'intégral de taux de photogénération spectral pour le spectre solaire borné par λ_{\max} et λ_{\min} :

$$G(x) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} G(\lambda, x) d\lambda \quad (\text{IV.17})$$

IV.2.3 Recombinaison dans les semiconducteurs

Sous illumination continue, les porteurs libres photogénérés tentent de revenir à l'état initial par le processus de recombinaison. La recombinaison d'un électron avec un trou dans un semiconducteur peut se produire soit directement par la rencontre des deux particules, soit indirectement par l'intermédiaire d'une impureté. Le taux de recombinaison qui correspond au nombre de porteurs qui disparaissent par unité de volume et de temps permet d'évaluer les phénomènes de recombinaison. On associe souvent à chaque mécanisme de recombinaison des porteurs de charges une durée de vie, le paramètre le plus fréquemment utilisé dans un semiconducteur excité qui est relié au taux de recombinaison par l'équation (IV.18).

$$R = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (\text{IV.18})$$

Δn (Δp) étant la densité d'électrons (trous) en excès. Les durées de vie des électrons et trous sont τ_n et τ_p . La durée de vie correspond à la durée moyenne entre la génération d'un porteur et sa recombinaison. Les processus de recombinaison des porteurs en excès dans le semiconducteur peuvent avoir lieu dans le volume ou en surface.

IV.2.3.a Les recombinaisons en volume

Les recombinaisons en volume sont dues à des phénomènes différents, chacun étant lié à un taux de recombinaison propre. Ils regroupent trois types de recombinaisons: la recombinaison radiative U_{Rad} , la recombinaison Auger U_{Auger} et la recombinaison du mécanisme de Shockley Read Hall (recombinaison SRH) U_{SRH} . La recombinaison en volume U_{tot} vaut donc :

$$U_{vol} = U_{Rad} + U_{Aug} + U_{SRH} \quad (\text{IV.19})$$

Les taux de recombinaison en volume s'expriment en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

La recombinaison radiative est aussi appelée recombinaison de bande à bande. Elle correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence avec l'émission d'un photon.

$$U_{Rad} = Bnp \quad (\text{IV.20})$$

où B est le coefficient de recombinaison radiative, n et p sont les concentrations des électrons et trous respectivement. Pour le silicium, le coefficient de recombinaison radiative B mesuré expérimentalement vaut $9,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K [143].

La recombinaison Auger est considérée comme une interaction à trois particules. Lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence, l'énergie excédentaire est transférée sous forme d'énergie cinétique à un autre porteur libre (électron ou trou). Ce porteur perd alors progressivement son énergie par thermalisation comme le montre la Fig IV.2. Le taux de recombinaison U_{Aug} :

$$U_{Aug} = A_n n^2 p + A_p p^2 n \quad (IV.21)$$

avec A_n et A_p les coefficients Auger pour les électrons et les trous dont les valeurs mesurées expérimentalement (pour Si cristallin) sont $A_p = 9,9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ et $A_n = 2,8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K [144].

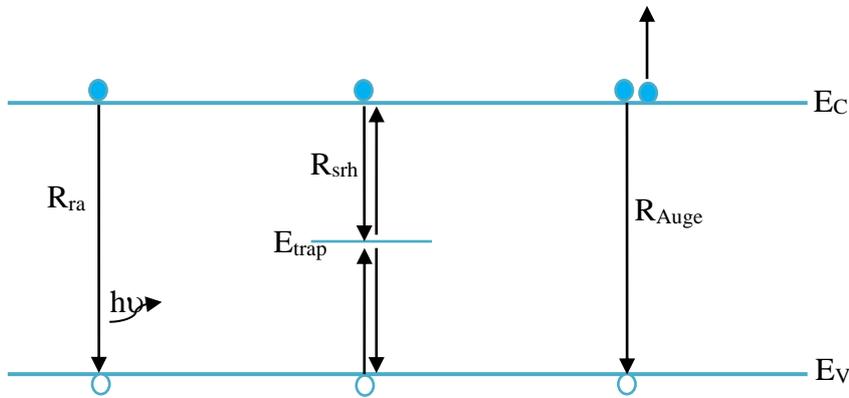


Fig IV.2 Recombinaisons radiative, SRH et processus de recombinaison Auger

La recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH): les défauts présents dans le réseau cristallin peuvent jouer le rôle de centres recombinants pour les charges libres. La recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) décrit les processus de recombinaison des porteurs excédentaires via des défauts situés à une énergie E_t dans la bande interdite d'un matériau semiconducteur [14,146]. On distingue le taux de recombinaison des électrons r_n et le taux de recombinaison des trous r_p tels que :

$$r_n = C_n n N_{RV} - e_n N_{RO} \quad (IV.22)$$

$$r_p = C_p p N_{RO} - e_p N_{RV} \quad (IV.23)$$

dans lesquels e_n et e_p sont respectivement les taux d'émission (en s^{-1}) des électrons et des trous, C_p et C_n sont les coefficients d'absorption des trous et des électrons.

Les termes $N_{RO} = N_R f_R$ et $N_{RV} = N_R(1 - f_R)$ sont respectivement les densités de centres recombinants occupés et vides, avec N_R la concentration de centres recombinants et f_R la fonction d'occupation donnée à l'équilibre thermodynamique par :

$$f_R = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{IV.24})$$

IV.2.3.b La recombinaison en surface

Les porteurs de charge (électrons ou trous) peuvent être engendrés ou se recombiner en surface. Les recombinaisons liées aux défauts à la surface du substrat de semiconducteur sont considérées comme des recombinaisons de type SRH. Le taux de recombinaison à la surface, qui s'exprime couramment en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, est défini par l'expression suivante

$$U_{\text{Surf}} = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_p} + \frac{p_s + p_1}{S_n}} \quad (\text{IV.25})$$

avec n_s la densité de défauts à l'interface (valeur par unité de surface), p_s et n_s les concentrations de trous et d'électrons à l'interface. S_n et S_p sont les vitesses de recombinaison pour les électrons et pour les trous. La recombinaison surfacique est majoritairement due aux états profonds.

La diminution des recombinaisons à l'interface d'hétérojonction est l'un des éléments clés permettant l'augmentation de la durée de vie des cellules à hétérojonction. Deux voies permettent de minimiser les recombinaisons surfaciques :

- La diminution des défauts, les densités de défauts à l'interface peuvent être réduites en déposant une couche qui passive les liaisons pendantes : SiO_2 , a-Si-H, i-TCO...
- La diminution de la concentration des porteurs minoritaires à la surface par effet de champ. En appliquant une charge fixe à la surface ou en dopant la couche déposée sur le silicium cristallin, on impose une courbure des bandes qui provoque une diminution de la concentration d'un des deux types de porteurs dans le c-Si à proximité de la surface, ce qui réduit les recombinaisons à l'interface.

IV.2.4 Défauts dans le semiconducteur

De nombreux défauts sont créés dans les matériaux semiconducteurs pendant leur synthèse et leur élaboration. Ces défauts sont inévitables et leur impact sur la densité de courant car c'est impossible d'avoir des matériaux parfaitement constitués (sans défauts).

Du point de vue de formation, on peut distinguer les défauts volontairement introduits dans le matériau (par exemple par dopage où les impuretés sont ajoutées de façon contrôlée pour modifier la conductivité, le type de porteurs de charge) et ceux créés de façon non contrôlée (par exemple des lacunes du réseau, ruptures de chaînes des matériaux organiques...). Les liaisons pendantes et les impuretés font apparaître des états électroniques vers le milieu de la bande interdite que l'on qualifie de défauts profonds.

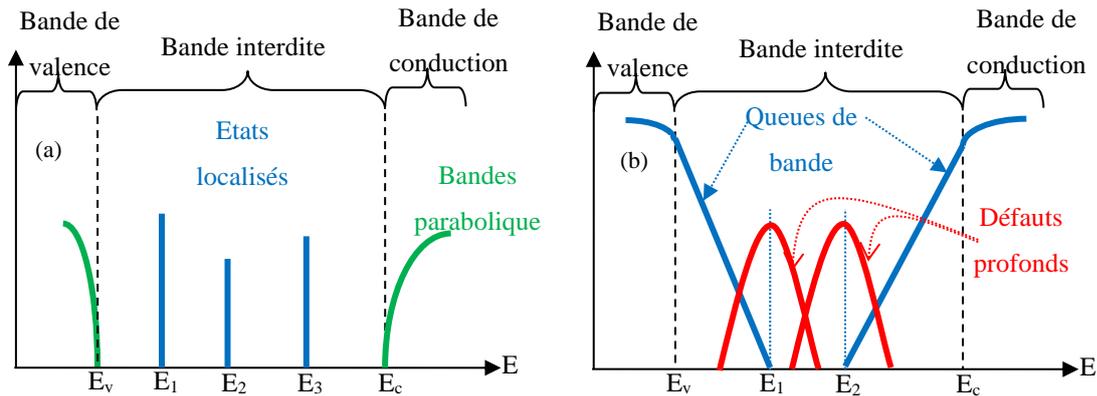


Fig IV.3 La distribution typique des états dans la bande interdite du semiconducteur cristallin (a) et de l'amorphe (b)

La Fig IV.3 résume les principales différences distinguant la densité d'états du semiconducteur cristallin et celle du semiconducteur amorphe. Dans le cas d'un semiconducteur cristallin, des états localisés discrets apparaissent dans sa bande interdite. Pour les matériaux semiconducteurs amorphes (désordonnés), il existe des états dans la bande interdite qui forment un ensemble continu d'états localisés [147].

La distribution d'états dans la bande interdite est modélisée par deux queues de bande (tail bands) et deux gaussiennes (Fig IV.3). Ces queues de bande sont des états en bord de bande (tail states) de type donneur du côté de la bande de valence et accepteur du côté de la bande de conduction. Quant aux états profonds, ils correspondent à des liaisons non-satisfaites ou pendantes dans le semiconducteur. Ils sont modélisés par deux distributions gaussiennes de type donneur et de type accepteur. La largeur de la queue de bande de valence, aussi appelée énergie d'Urbach $E_u = k_B T V$ est associée au désordre dans le matériau.

- La charge qui apparaît dans les états discrets de semiconducteur cristallin est donnée par:

$$qN_{net} = q(N_D^+ - N_A^-) \quad (IV.26)$$

Où N_D^+ est la concentration des états discrets localisés de type donneur ionisés et N_A^- est la concentration des états discrets localisés de type accepteur ionisés.

- La densité nette d'états continus dans le semiconducteur amorphe est donnée par:

$$qN_{net} = q(p_T - n_T) \quad (IV.27)$$

où p_T représente la concentration des trous piégés dans les états localisés continus de type donneur du gap et n_T représente la concentration des électrons piégés dans les états localisés continus de type accepteur.

IV.3 Logiciel de simulation

La simulation de l'hétérojonction OTC/Si exige de disposer d'un logiciel permettant de modéliser correctement les défauts dans la bande interdite du matériau et la densité d'états d'interface de l'hétérojonction. Ainsi, pour mettre en évidence l'influence de différents paramètres (épaisseur, type de dopage, défauts, états d'interface ...) sur la caractéristique courant-tension, nous avons réalisé un projet de simulation en utilisant le logiciel SCAPS.

IV.3.1 SCAPS

Ce logiciel a été développé par le département électronique et information des systèmes (ELIS) à l'université de Gent en Belgique [148,149]. SCAPS-1D « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un simulateur unidimensionnel pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires en couches minces à hétérojonction. Il a été extensivement testé sur des cellules solaires à base de CdTe et Cu(In,Ga)Se₂ par M. Burgelman et al. [150,151]. Il permet de définir et de simuler le fonctionnement d'une structure composée éventuellement d'un empilement de couches de matériaux semiconducteurs différents. Avec SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre définis de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière). Avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire. SCAPS présente une interface accueillante qui permet une prise en main assez facile pour définir une structure donnée et simuler son fonctionnement à l'obscurité ou sous éclairage, l'interface de logiciel SCAPS est montrée à la Fig IV.4.

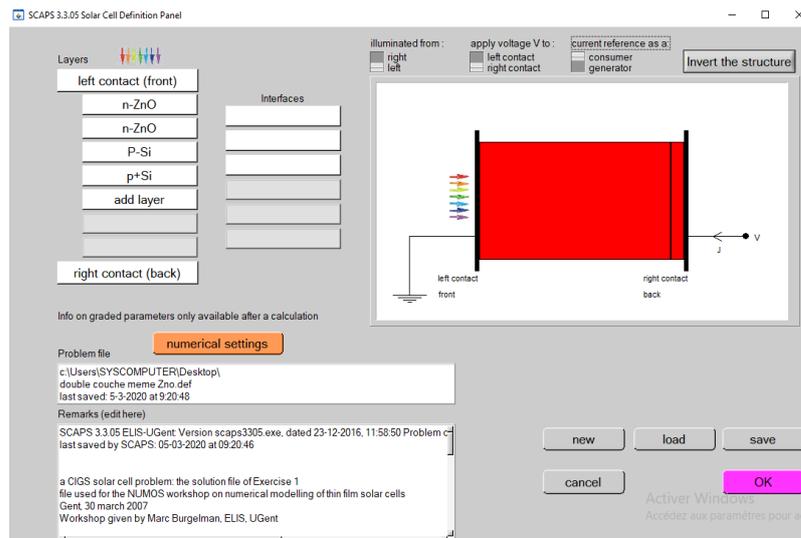
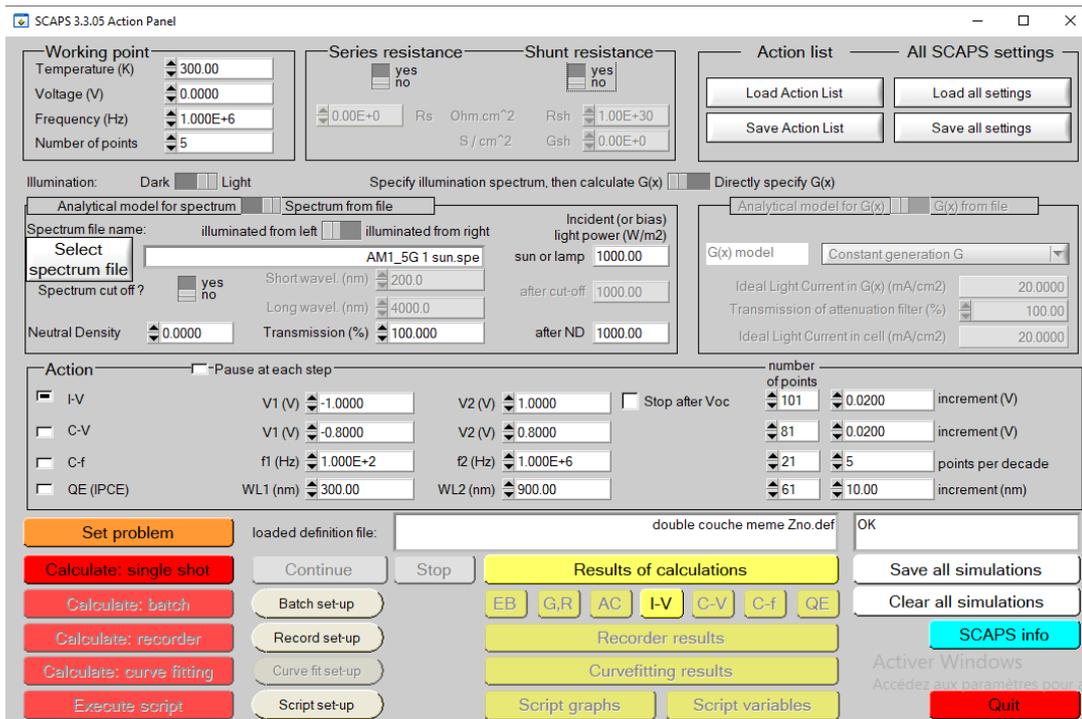


Fig IV.4 Interface de SCAPS permettant de définir la structure (b) et structure d'un échantillon simulé

IV.3.2 Principales étapes de modélisation

- Spécification de la Structure
- Spécification des matériaux et des modèles : Définition du matériau constituant chaque région de la structure et choix des modèles physiques appropriés.
- Sélection des paramètres à extraire
- Analyse des résultats

IV.4 Structure et paramètres de modélisation

La structure de la Fig IV.5 représentant une hétérojonction oxyde de zinc/Silicium (ZnO/c-Si) a été simulée. Le substrat est du silicium cristallin avec une épaisseur de 200 μm sur lequel se trouve une fine couche du ZnO de quelques nanomètres d'épaisseur. Pour mieux passiver la surface du silicium cristallin, une fine couche de c-Si fortement dopé [152] a été utilisée pour créer un champ qui va repousser les porteurs minoritaires dans le volume et ainsi diminuer les recombinaisons en surface, cet effet de champ communément appelé bulk surface field (BSF). Les contacts ohmiques sont placés aussi bien sur la face avant que sur la face arrière. Le Tableau IV.1 montre les paramètres de différentes couches de la cellule modélisée.

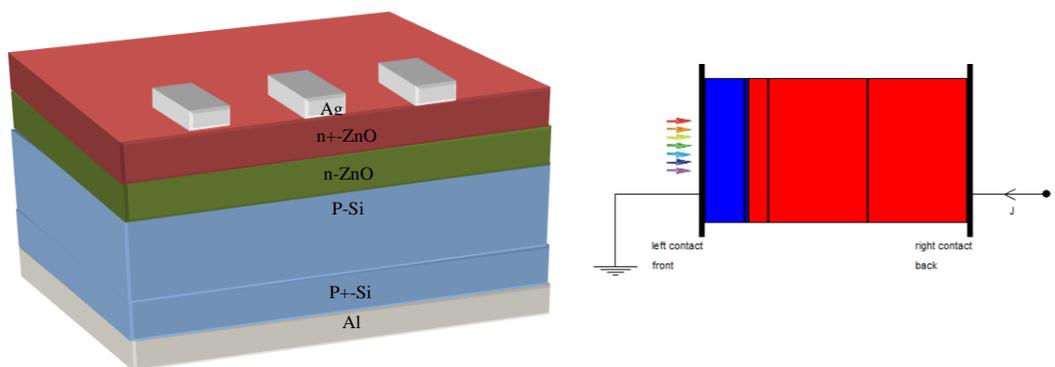


Fig IV.5 Structure des cellules ZnO/Si modélisée (a), vue de la structure sous SCAPS(b)

Tableau IV.1 Paramètres de différentes couches de la cellule modélisée

	n-ZnO	i-ZnO	c-Si
Epaisseur	100-500 nm	20 - 50 nm	200 μm
Affinité électronique (eV)	4.65	4.65	4.05
mobilité d'électron ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	100	100	1500
mobilité de trou ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	25	25	480
Energie du gap (eV)	3.37	3.37	1.12
Densité d'états effective de Bande de conduction N_c (cm^{-3})	2.8×10^{19}	2.8×10^{19}	2.8×10^{19}
Densité d'états effective de Bande de valence N_v (cm^{-3})	2.8×10^{19}	2.8×10^{19}	1.04×10^{18}
Dopage (cm^{-3})	1×10^{19}	0	1×10^{16}
Constants diélectrique (ϵ)	8.5	8.5	11.9
Section efficace des trous (cm^2)	10^{-10}	-	10^{-8}
Section efficace des électrons (cm^2)	10^{-10}	-	10^{-8}

Durant nos simulations, la condition de bandes plates a été utilisée, elle permet de fixer automatiquement le potentiel de surface ψ_s à l'interface entre le contact et le semiconducteur, de façon à satisfaire la condition de neutralité à l'interface (bandes plates) :

$$\begin{aligned}\psi &= \phi_n + \frac{kT}{q} \exp\left(\frac{n_s}{n_i}\right) \\ &= \phi_p - \frac{kT}{q} \exp\left(\frac{p_s}{n_i}\right)\end{aligned}\tag{IV.28}$$

Les concentrations de porteurs surfaciques n_s et p_s sont calculées de façon à respecter la neutralité électrique : $\rho_s = 0$, et avec $n_s p_s = n_i^2$.

Les couches n-ZnO et i-ZnO constituant la cellule sont polycristallines. Elles contiennent donc un grand nombre de défauts qui dépendent du processus de fabrication. Le modèle pour la distribution d'états dans la bande interdite d'ZnO est décrit de deux gaussiennes au milieu de la bande interdite représentant les défauts profonds. Pour une position simple de défauts dans la couche Si on a choisi un niveau de défaut au milieu de la bande interdite. De même, des défauts d'interface ont été considérés pour obtenir un modèle plus réaliste. Le pincement du niveau de Fermi à l'interface ZnO/Si a été modélisé par une densité variable (1×10^8 jusqu' à $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), des défauts donneurs placés au milieu du gap Si. La cellule est simulée sous un éclairage solaire AM1.5 avec une densité de puissance de 100 mW/cm^2 et à une température de 300K. Pour l'ensemble des modèles, les calculs ont été effectués pour une température de 300 K.

En intégrant les différents paramètres des matériaux dans le logiciel de simulation, les changements dans les valeurs de tension de circuit ouvert (V_{co}), densité de court circuit (J_{cc}), facteur de forme (FF) et de rendement photovoltaïque (η) en fonction de différents paramètres tel que la concentration de défauts, l'épaisseur de chaque couche ainsi que l'effet des états d'interface seront étudiés.

IV.5 Résultats

Le fonctionnement de la cellule à hétérojonctions dépend d'un grand nombre de paramètres. Ces paramètres liés aux matériaux utilisés et à la géométrie de la cellule sont interdépendants ce qui rend indispensable l'étude de l'influence de tous ces paramètres. Pour étudier l'effet d'un paramètre, nous allons le faire varier sur un intervalle donné tout en fixant tous les autres paramètres. Pour chaque variation d'un paramètre donné, nous avons généré les caractéristiques courant-tension $J(V)$ sous l'éclairement AM1.5 afin d'extraire les caractéristiques de sortie: la tension de circuit ouvert V_{co} , la densité de courant de court-circuit J_{cc} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η de la cellule. Le Tableau IV.2 récapitule l'ensemble de paramètres étudiés pour l'hétérojonction ZnO/p-Si.

Tableau IV.2 Ensemble de paramètres étudiés pour l'hétérojonction ZnO/p-Si

Structure	Epaisseur de l'émetteur	Epaisseur de couche tampon	Densité de défauts de l'émetteur	Densité de défauts de l'absorbeur	Etats d'interfaces (Di)
ZnO/p-Si	100-500 nm	10-50 nm	10^{16} - 10^{17} cm ⁻²	10^9 - 10^{14} cm ⁻²	10^8 - 10^{13} cm ⁻²

IV.5.1 Alignement de bandes

Dans les simulations, l'alignement des bandes à l'interface ZnO/c-Si est réalisé selon la règle de l'affinité électronique [153,154]. Les différences d'affinité électronique et de largeur de bande interdite entre les deux semiconducteurs provoquent l'apparition de discontinuités au niveau des bandes de conduction ΔE_C et des bandes de valence ΔE_V , comme illustré sur le schéma de la Fig IV.6. On les calcule de la façon suivante :

$$\Delta E_C = \chi_{OTC} - \chi_{Si} \quad (IV.29)$$

$$\Delta E_V = (E_{gOTC} - E_{gSi}) - \Delta E_C \quad (IV.30)$$

L'affinité électronique et la largeur de bande interdite du silicium cristallin étant bien connues et valant respectivement 4.05eV et 1.12eV, les valeurs de ΔE_C et ΔE_V dépendent alors des paramètres de bande des couches de ZnO. Ces discontinuités de bandes constituent des barrières de potentiel que les porteurs peuvent franchir par différents mécanismes physiques [10]: par effet thermoïonique, par effet tunnel, ou par une combinaison de ces 2 phénomènes (Chapitre

I, section.3). Dans cette structure, la barrière représentée est celle que doivent franchir les trous photogénérés dans le substrat silicium pour être collectés en face avant de la cellule.

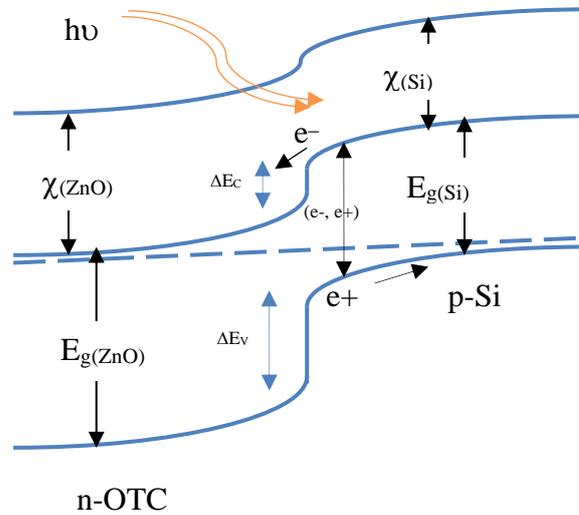


Fig IV.6 Diagrammes de bandes de l'hétérojonction ZnO/p-Si

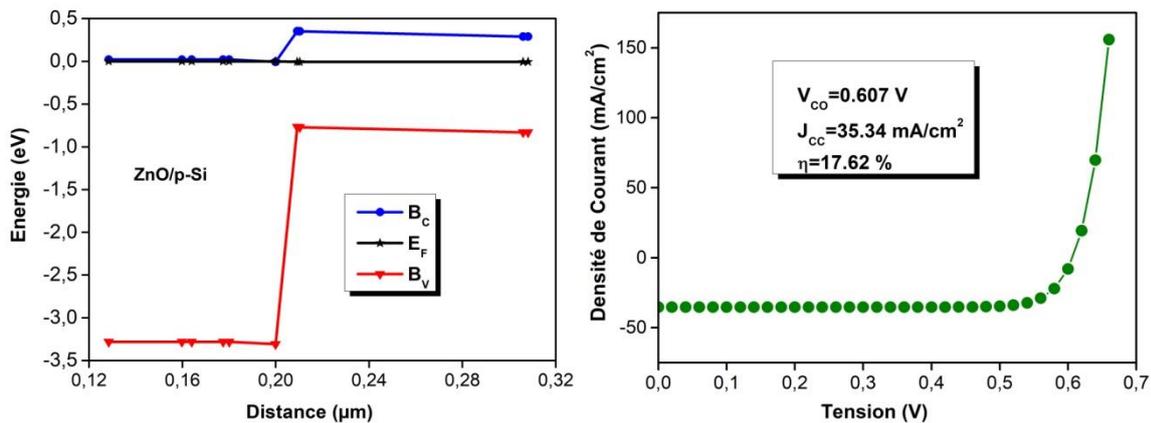


Fig IV.7 Diagramme de bandes à l'équilibre de l'hétérojonction ZnO/p-Si, caractéristiques J(V) de cellules simulées sous SCAPS en condition d'éclairciment

La Fig IV.7 représente les diagrammes de bandes de la cellule ZnO/p-Si simulés sous SCAPS à l'équilibre thermodynamique. Le désaccord de bande au niveau de la bande de conduction est de 0.39 eV et de 2.54 eV au niveau de la bande de valence.

IV.5.2 Rôle de la couche tampon

Afin d'améliorer le V_{co} sans provoquer de pertes résistives, l'insertion d'une couche tampon entre le substrat c-Si et l'émetteur est nécessaire. La couche tampon (ou intrinsèque) est un matériau dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Le premier rôle de la couche tampon, est de former la jonction p-n avec l'absorbeur Si. Sans cette couche de

passivation, la concentration de centres recombinants est tellement élevée que les porteurs photogénérés dans l'absorbeur et ces porteurs seront recombinés avant d'être extraits de la cellule. La structure de bande d'une cellule en présence des états d'interface est montrée à la Fig VI.8.

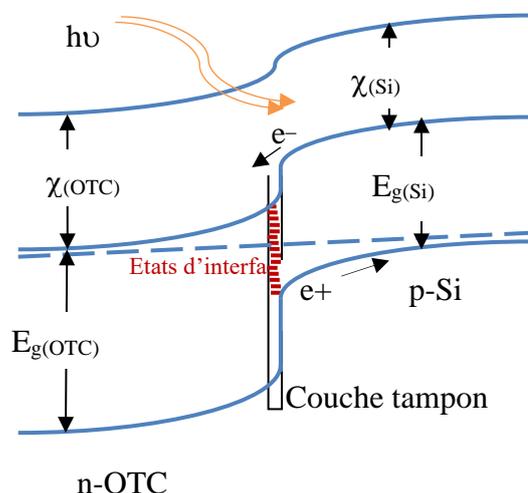


Fig IV.8 Diagramme de bandes à l'équilibre de l'hétérojonction ZnO/p-Si, caractéristiques J(V) de cellules simulées sous SCAPS en condition d'éclairement

Le dépôt d'une couche tampon permet de réduire cette concentration et permet donc une meilleure passivation de la surface du silicium cristallin et l'alignement optimal des bandes de conduction.

IV.5.3 Influence de l'épaisseur des couches émettrice et tampon

Dépôt de couche i-OTC a pour but de passiver la surface du c-Si. Dans les cellules à hétérojonction OTC/i-OTC/Si, l'épaisseur de cette couche de (i)a-OTC est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Nous nous sommes intéressés à étudier le rôle de cette couche de passivation et en particulier l'influence de son épaisseur sur les performances des cellules OTC/Si. Des cellules n-ZnO/i-ZnO/p-Si ont été simulées sous logiciel SCAPS avec différentes épaisseurs des couches émetteur (ZnO dopées n) et intrinsèque (i-ZnO).

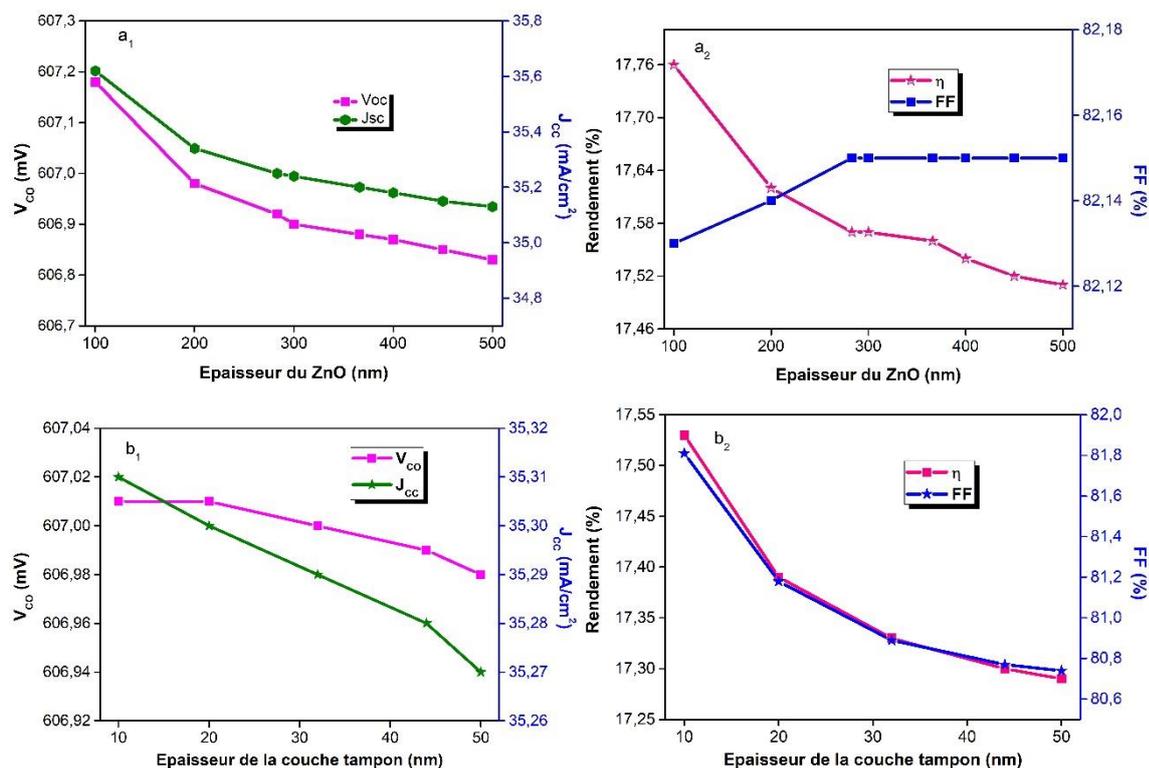


Fig IV.9 Paramètres I(V) des cellules mesurées en condition d'éclairement AM1.5G en fonction de l'épaisseur de couche ZnO (a1, a2) et des épaisseurs de couche i-ZnO (b1, b2)

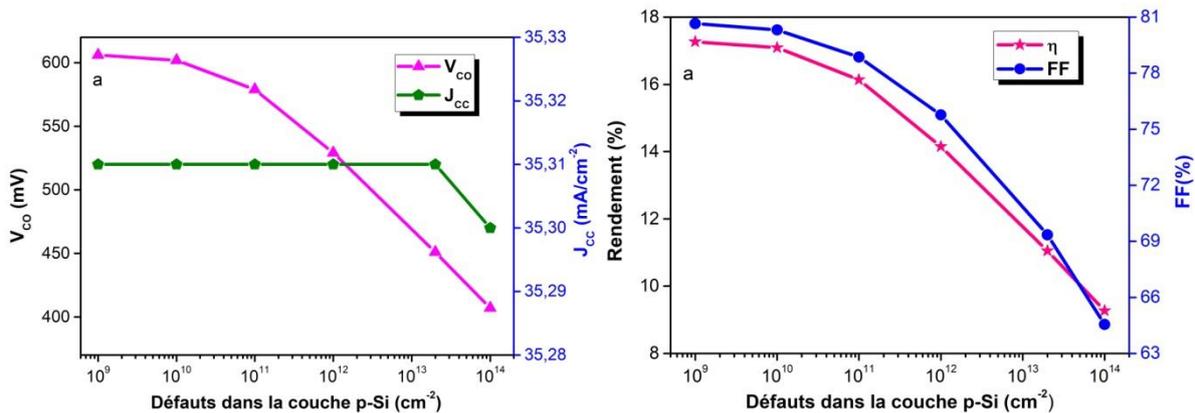
L'effet de l'épaisseur de l'émetteur (n-ZnO) sur la tension de circuit ouvert (V_{co}), la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), le facteur de forme (FF) et le rendement (η) de la cellule solaire n-ZnO/i-ZnO/p-Si est illustré à la Fig IV.9a. Les caractéristiques photovoltaïques J_{cc} , V_{co} et η montrent une légère diminution avec l'augmentation de l'épaisseur du ZnO de 100 à 500 nm. Ce phénomène est dû à l'augmentation de l'absorption optique de l'émetteur avec l'épaisseur [155–157]. En effet, la grande partie de la zone de charge d'espace se trouve dans le substrat Si en raison de la grande différence dans les niveaux de dopage de deux matériaux, les photons atteignant Si contribuent plus à la génération de porteurs. Comme J_{cc} est directement lié aux porteurs photogénérés, l'absorption dans une couche de ZnO plus épaisse provoque une baisse de J_{cc} et une légère diminution de V_{co} avec l'augmentation de l'épaisseur du ZnO. Ensuite, on remarque que la variation de FF est quasiment constante, quelle que soit l'épaisseur de l'émetteur. Ce qui peut s'expliquer aisément par un faible effet de la résistance série de l'émetteur avec l'épaisseur [158]. L'optimum en rendement est obtenu à 17.60 % avec une épaisseur de l'émetteur de 200 nm.

Les résultats d'extraction des paramètres J(V) des cellules n-ZnO/i-ZnO/p-Si, en fonction de l'épaisseur de la couche tampon i-ZnO, sont donnés en Fig IV.9b. Dans cette

simulation, l'épaisseur de l'émetteur est fixée à 200 nm. On observe que l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de 10 à 50 nm entraîne une faible réduction de J_{sc} , η et du FF. La variation de V_{co} peut être considérée constante lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente. En effet, dans les cellules ayant une couche tampon plus épaisse, la grande quantité de photons entrants sera absorbée dans la couche tampon, par conséquent moins de photons peuvent atteindre la couche absorbante. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui indiquent que la réduction de l'épaisseur du ZnO inférieure à 20 nm améliore le rendement de la cellule solaire [156].

IV.5.4 Influence de défauts présents dans le volume des couches émettrice et absorbeur

Dans cette partie, on montre les défauts de quelle couche (les défauts de Si ou les défauts du ZnO) qui provoque la courbure des bandes de la cellule ZnO/Si, qui donne ainsi les mauvaises performances. La simulation s'effectue de deux manières différentes. Dans la première simulation, les défauts ont été ajoutés à la couche de Si. L'autre simulation, les défauts ont été introduits dans la couche de ZnO. Le modèle pour la distribution d'états dans la bande interdite est décrit dans la partie 2.4. Ce modèle est utilisé dans le logiciel SCAPS. Il s'agit de deux gaussiennes au milieu de la bande interdite représentant les défauts profonds de type donneur et accepteur. La distribution d'états dans le gap du silicium et ZnO sont représentées sur la Fig IV.2. L'influence de défauts présents dans le volume des couches émettrice et absorbeur sur les performances des cellules ZnO/Si est présentée sur la Fig IV.10.



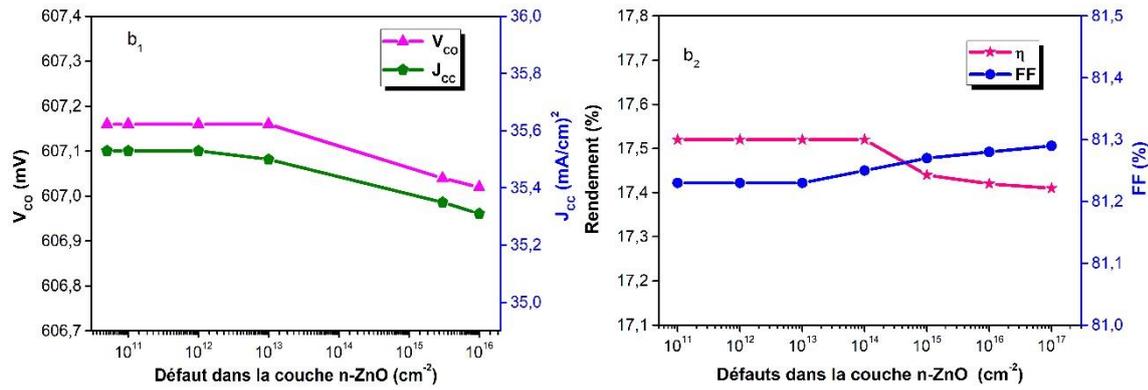


Fig IV.10 Effet des défauts volumiques de Si (a) et de ZnO (b) sur V_{co} , J_{cc} , FF et η des cellules ZnO/Si

Quand la densité de défauts de couche absorbante Si augmente de 10^9 à 10^{14} cm^{-2} , les caractéristiques de sortie V_{co} , FF et η des cellules ZnO/Si, montrent une diminution remarquable. La dégradation des performances des cellules, dues aux défauts de volume de l'absorbant (Si), est en fait dictée par la position du niveau de Fermi dans la couche, c'est-à-dire par l' E_A , pour une densité de défauts donnée. Lorsque celle-ci augmente, le niveau de Fermi entre dans la région énergétique correspondant au maximum de densité d'états de défauts profonds [159]. Les recombinaisons en volume augmentent alors fortement. Ces recombinaisons dégradent la collecte des porteurs photogénérés provenant du substrat cristallin : V_{oc} , FF et η s'en trouvent fortement diminués. La chute de FF peut aussi être expliquée par la diminution de la concentration de porteurs libres dans la couche de Si, qui provoque une élévation significative de sa résistivité.

La Fig IV.10b montre l'influence de densité de défauts de l'émetteur (ZnO) sur les performances de la cellule. Quand la densité de défauts de couche de ZnO varie de 10^{11} à 10^{17} cm^{-2} , on constate un effet négligeable sur les paramètres J_{cc} , V_{co} , FF et η .

Par conséquent, en utilisant une couche interfaciale du ZnO au lieu d'une couche interfaciale à base de Si donne une bonne courbe J-V. Nous pouvons conclure que la raison principale de la dégradation des caractéristiques des cellules à hétérojonction n-ZnO/i-ZnO/Si est due aux défauts de la couche absorbante (c-Si). Ces défauts pourraient être affectés par une combinaison de l'épaisseur de la couche d'interface, de la densité des défauts, de la section efficace de capture des défauts et de l'emplacement des défauts.

IV.5.5 Effet d'états d'interfaces

Des recombinaisons peuvent se produire au niveau de l'hétérointerface OTC/Si. En effet, il existe des états de surface (défauts) qui peuvent se comporter comme des centres recombinants et cela se traduit par une augmentation de la recombinaison sur la face avant de la cellule. Pour une bonne modélisation de l'hétérojonction OTC/Si, il est indispensable de tenir compte des défauts à l'interface OTC/Si. Ainsi, pour le calcul de la densité de défauts à l'interface ZnO/c-Si, nous projetons la densité calculée dans la couche de c-Si vers une fine couche défectueuse d'épaisseur 1 nm de silicium cristallin à cette interface [160]. La distribution d'états de ces défauts est prise en compte comme étant un niveau d'énergie placé au milieu du gap de type donneur due aux lacunes d'oxygène.

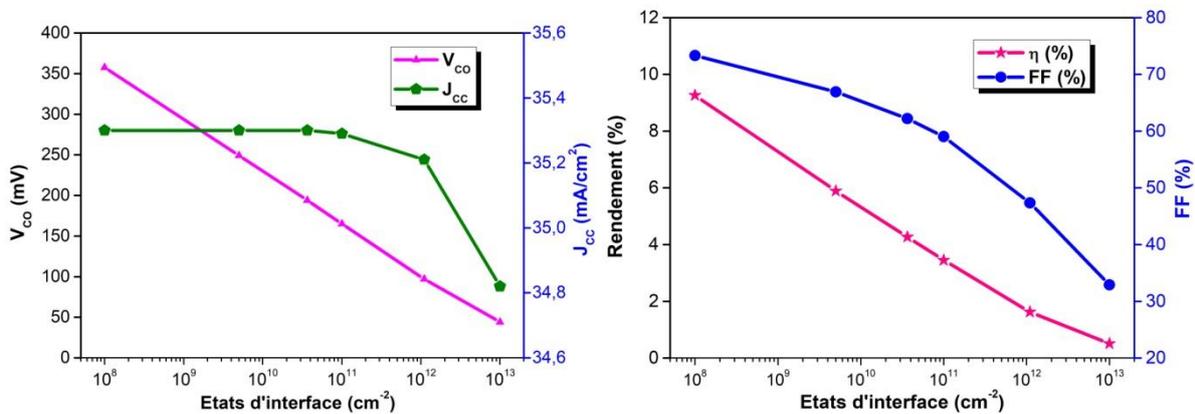


Fig IV. 11 Influence de la densité de défauts d'interface sur les caractéristiques de la cellule ZnO/p-Si

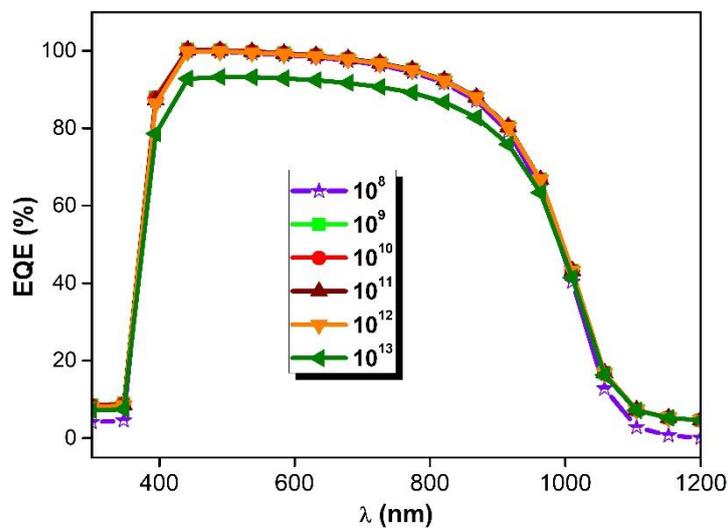


Fig IV.12 Réponse spectrale de l'hétérojonction ZnO/p-Si en fonction des états d'interface

La Fig IV.11 montre l'influence de la densité D_i de défauts d'interface sur les performances des cellules ZnO/p-Si. Pour les densités d'états d'interface inférieure à 10^{12} cm^{-2} , le courant de court circuit J_{cc} n'est pas sensible aux défauts d'interface. En augmentant D_i de 10^{12} à 10^{13} cm^{-2} , J_{cc} diminue de $35,29 \text{ mA/cm}^{-2}$ à $34,82 \text{ mA/cm}^{-2}$. Lorsque D_i varie de 10^8 à 10^{13} cm^{-2} , nous observons une dégradation de la tension de circuit ouvert V_{co} de 357 mV à 44 mV , par conséquent une baisse importante du rendement avec D_i croissant. En effet, les porteurs qui se recombinent à l'interface OTC/Si sont des porteurs photogénérés dans l'absorbeur c-Si de la cellule. Les états d'interface affectent plus la tension de circuit ouvert V_{co} comme la montre l'équation (IV.31).

$$V_{OC} = \frac{1}{q} \left\{ \phi_B - nKT \ln \left(\frac{qN_v S_i}{J_{sc}} \right) \right\} \quad (\text{IV.31})$$

où ϕ_B représente la hauteur effective de la barrière, n le facteur d'idéalité et S_i la vitesse de recombinaison de l'interface (déduite de D_i).

L'effet des états d'interface sur le rendement quantique externe (EQE) de l'hétérojonction ZnO/p-Si est présenté sur la Fig IV.12. Ces résultats montrent que pour des valeurs D_i inférieures à 10^{12} cm^{-2} , les recombinaisons induites à travers ces états d'interface sont négligeables donc sans influence sur le rendement quantique externe de la cellule. Par contre une densité de défauts d'interface supérieure à 10^{12} cm^{-2} entraîne une réduction du EQE.

On constate ainsi que J_{cc} et EQE se dégradent uniquement par la présence d'une grande densité de défauts à l'interface.

La passivation des hétéro-interfaces émetteur/c-Si est donc très importante pour obtenir un bon V_{co} . Une densité de défauts importante à ces hétérointerfaces se traduit par une recombinaison plus importante à travers ces états ce qui limite les performances de la cellule.

IV.5.6 Optimisation de l'hétéro-interface OTC/Si ou réduction de l'effet d'interface

Les recombinaisons à l'interface ZnO/c-Si sont dues à la présence d'une densité non-nulle de pièges d'interface (D_{it}) dans la bande interdite du substrat silicium. Néfastes aux performances des cellules solaires, ces recombinaisons peuvent être réduites en améliorant la passivation de l'interface. Notamment, l'optimisation du dépôt de la couche intrinsèque permet d'abaisser la densité de pièges en-dessous de 10^{11} cm^{-2} voire 10^{10} cm^{-2} [161] ce qui permet l'obtention de tension de circuit ouvert (V_{co}) relativement élevée.

Les désaccords de bande peuvent être optimisés en jouant sur les paramètres d'OTC que sont l'affinité électronique et la largeur de bande interdite. Les propriétés d'OTC dépendent des conditions de dépôt et peuvent être « contrôlées » en jouant par exemple sur le taux d'oxygène présent dans l'OTC [162,163].

Le rendement des cellules OTC/Si dépend, en effet, du décalage de bandes de valence ΔE_V et de conduction ΔE_C entre OTC et c-Si, de l'épaisseur des couches émetteur et tampon, des défauts volumiques de l'absorbeur et des défauts d'interface.

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude détaillée expliquant comment modéliser les cellules photovoltaïques à hétérojonction, tout en présentant les équations de base de simulation, les phénomènes de recombinaisons, la génération optique, les défauts volumiques et interfaciales présentant dans le semiconducteur.

Nous avons également étudié la dépendance des performances de cellule n-ZnO/i-ZnO/p-Si avec l'épaisseur des couches tampon et émetteur. Il s'est avéré que le rendement de conversion diminue légèrement à mesure qu'on augmente l'épaisseur des couches émetteur et tampon. Une épaisseur de 200 nm pour la couche émettrice et 20 nm d'épaisseur pour la couche tampon assure un meilleur transport des porteurs en réduisant leurs absorptions dans les couches moins épaisses.

En outre, nos simulations de telles structures (n-ZnO/i-ZnO/p-Si) ont effectivement révélé que les défauts des couches et les états d'interface interviennent de manière sensible dans l'efficacité des cellules. De même, le rendement photovoltaïque fortement dépendant de la quantité de défauts profonds de l'absorbeur (Si). En effet, lorsqu'on augmente la densité de défauts Si, ces défauts favorisent les recombinaisons en volume, ce qui dégrade les performances photovoltaïques des cellules ZnO/p-Si. De plus, nous retrouvons avec nos simulations que l'interface d'une cellule ZnO/p-Si est la plus critique en terme d'impact sur le rendement de conversion en particulier à cause de la recombinaison des porteurs photogénères. Par ailleurs, la passivation des hétérointerfaces émetteur/c-Si est donc très importante pour obtenir une meilleure valeur de tension de circuit ouvert. Une densité de défauts importante à ces hétérointerfaces se traduit par une recombinaison plus importante à travers ces états ce qui limite les performances de la cellule.

Résultats et interprétations

V.1 Introduction

La technique de pulvérisation cathodique magnétron est une méthode d'élaboration intéressante, très efficace et facile à mettre en œuvre. Elle permet d'obtenir des dépôts en couches minces d'oxyde de zinc dopé Al (AZO) et d'oxyde fer cuivre (CuFeO_2), présentant des propriétés prometteuses (structurales, optiques et électriques) pouvant servir dans les structures de base pour les cellules photovoltaïques.

V.2 Cas du ZnO dopé Al

Nous avons réalisé expérimentalement des couches minces de ZnO dopé Al sur les deux substrats de silicium n et p. Les conditions optimales d'élaboration des films d'AZO sont: une température de dépôt de 520 °C, les débits d'argon et d'oxygène sont fixés à 200 sccm et 10 sccm respectivement avec une distance cible substrat de 60 mm. Dans ces conditions d'élaboration, les couches minces d'AZO ont montré des meilleures propriétés optoélectroniques (une bonne conductivité électrique de 217 S.cm^{-1} , une importante transmission de 88% sur la gamme (UV-Vis-PIR) avec un large gap optique de 3.7 eV).

Ce dépôt, nous a permis l'obtention des hétérojonctions n-AZO/n-Si et n-AZO/p-Si dont les caractéristiques I(V) à l'obscurité obtenues sont présentées à la Fig V.1. Les mesures indiquent que la structure n-AZO/Si présente bien un effet Schottky.

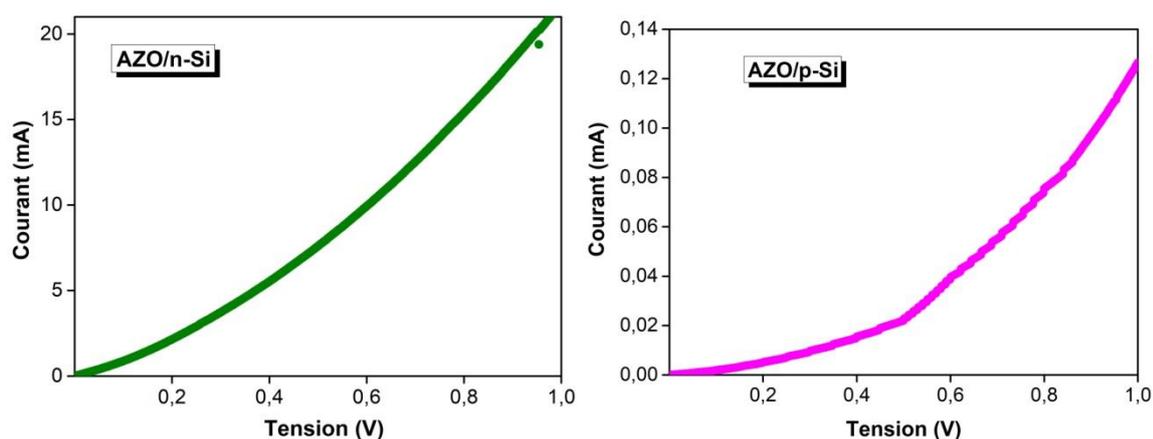


Fig V.1 Caractéristique I(V) de structure n-AZO/Si pour le silicium de type n et p

V.3 Cas du CuFeO₂

Nous avons ainsi déposé des couches minces de l'oxyde mixte cuivre et fer (CuFeO₂) sur les deux substrats de silicium (n et p). Dans ce cas, les débits d'argon et d'oxygène sont fixés respectivement à 100 sccm et 10 sccm. La distance cible-substrat est fixée à 60 mm avec une température de dépôt de 380°C. Les dépôts ont été effectués sous une pression de travail de 2 Pa. Les propriétés optoélectroniques optimales des films CuFeO₂ obtenues sont: (un gap optique de 2.47 eV, une transmission moyenne de 34.37% et une conductivité électrique de 9.09 S.cm⁻¹).

Les courbes présentant le courant en fonction de la tension appliquée sous obscurité, pour les hétérojonctions CuFeO₂/p-Si et CuFeO₂/n-Si sont rassemblées sur la Fig V.2. De même, nous remarquons que la structure p-CuFeO₂/Si forme bien une hétérojonction.

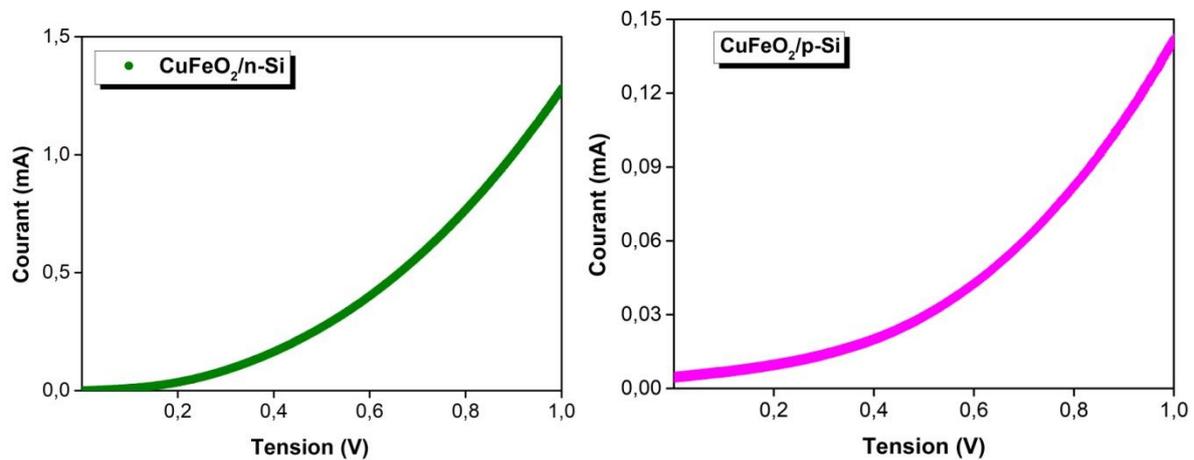


Fig V.2 Caractéristique I(V) d'hétérojonction p-CuFeO₂/Si pour le silicium de type n et p

V.4 Résultats de modélisation de structure ZnO/Si

Dans le cadre de nos travaux de simulation de cellule ZnO/p-Si, dont les paramètres de modélisation de silicium (gap optique de 1.12 eV, dopage de 1×10^{16} et mobilité de 1500 cm²/V.s), et de ZnO (gap optique de 3.37 eV, dopage de 1×10^{19} et mobilité de 100 cm²/V.s), permettent d'obtenir un rendement optimum de 17.62 %. La caractéristique J(V) obtenue pour la cellule ZnO/p-Si est présentée dans la Fig V.3.

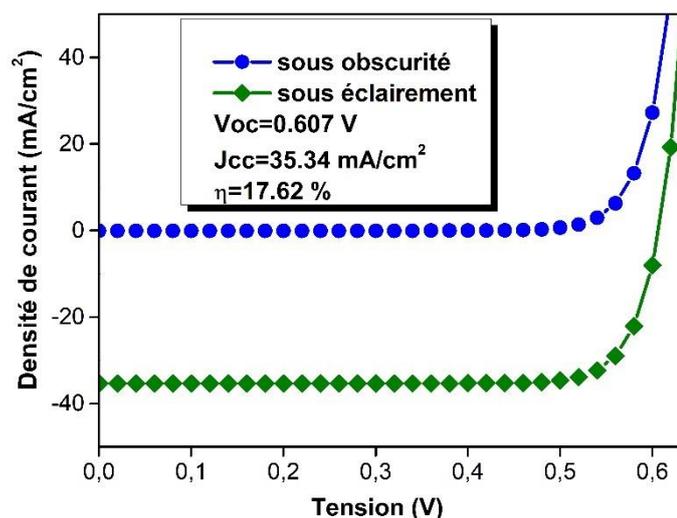


Fig V.3 Caractéristique $J(V)$ de cellule ZnO/p-Si simulée sous obscurité et en condition d'éclairciment

Dans le cas de la structure avec un substrat de type n, la cellule ZnO/n-Si ne donne pas un bon rendement photovoltaïque. En effet, les cellules solaires ZnO/p-Si possèdent un rendement théorique beaucoup plus élevée que les structures ZnO/n-Si, ces derniers sont plus stables expérimentalement et elles présentent moins de concentration de défauts.

V.5 Récapitulatif

Dans le cas des travaux expérimentaux, nous avons réalisé les couches minces d'AZO dont les propriétés optoélectroniques sont comparables à celle utilisées dans nos travaux de simulation.

En effet, le gap optique (E_g) d'AZO élaboré de 3.70 eV proche de 3.37eV utilisé dans la simulation, une transmittance de 88% proche de 90% et une conductivité électrique de 217 $S.cm^{-1}$ un peu plus grande que la conductivité employée lors de modélisation, 160 $S.cm^{-1}$.

En se basant sur les résultats de simulation et d'expérimentation, on peut conclure que les couches minces d'AZO et $CuFeO_2$ peuvent être servir comme couches émettrices dans les cellules solaires de type OTC/Si.

Au regard des propriétés des films et des caractéristiques $I(V)$ intéressantes obtenus dans ces travaux de thèse, des caractérisations $I(V)$ sous lumière sont à mener sur les hétérostructures réalisées afin d'avoir les performances de ce type des cellules photovoltaïques.

V.6 Conclusion

Les propriétés intéressantes des couches minces d'OTC (AZO et CuFeO_2) élaborées dans cette thèse offrent la possibilité d'être utilisées comme émetteur dans les hétérostructures (AZO/Si et CuFeO_2/Si) et d'obtenir ainsi des cellules photovoltaïques à hétérojonction.

Les performances optoélectroniques des films d'AZO élaborées sont semblables aux paramètres utilisés lors de la modélisation. Nous avons pu atteindre par simulation un rendement de 17% pour les cellules solaires ZnO/Si.

Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse portent sur la réalisation et la caractérisation des oxydes transparents conducteurs (OTC), en couches minces et leur intégration dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction, présentant ainsi de bons rendements et un coût réduit. Afin de pouvoir atteindre notre objectif, deux approches principales ont été menées dans cette étude, la première consiste en la réalisation et la caractérisation des couches minces d'OTC en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron. La deuxième approche concerne la modélisation numérique d'une structure de cellules photovoltaïques à hétérojonction à base d'oxyde transparent conducteur (OTC).

Dans un premier temps, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2), d'oxyde de zinc non dopé (ZnO) et dopé Aluminium (AZO) et d'oxyde mixte fer et cuivre (CuFeO_2) par la technique de pulvérisation cathodique magnétron sous différentes conditions de dépôt.

Nous avons étudié l'influence de la variation de pression de pulvérisation sur les propriétés des couches minces de SnO_2 . Les résultats des caractérisations montrent que les films SnO_2 préparés à une pression (optimale) de 0.4Pa présentent une résistivité électrique de $0.61 \Omega \cdot \text{cm}$ avec une concentration en porteurs libre de $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une transparence optique de 85%.

Nous avons également présenté les évolutions des caractéristiques optoélectriques des films SnO_2 , ZnO et CuFeO_2 en variant la concentration partielle d'oxygène. En effet, pour les fortes concentrations d'oxygène, la repulvérisation du film déposé peut diminuer la vitesse de dépôt des couches minces. Ainsi, la transmission optique dans le visible des films SnO_2 , ZnO et CuFeO_2 augmente avec l'augmentation de la concentration partielle d' O_2 , alors que la conductivité électrique diminue. Cela peut s'expliquer par l'amélioration de la stœchiométrie des films dans des conditions riches en oxygène (moins conducteur) qui deviennent ainsi plus transparents. En plus, le traitement thermique appliqué aux couches minces SnO_2 favorise l'augmentation de la transmission totale (90.46%), du gap optique (4.05 eV) et de la résistivité électrique ($3.19 \Omega \cdot \text{cm}$). L'énergie d'Urbach (E_U) recuit à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ présente une légère augmentation (autour de 1 meV) par rapport à l' E_U des échantillons amorphes.

En outre, les résultats de diffraction des rayons X obtenus sur des films CuFeO_2 déposés à partir de 380°C , montrent l'apparition de la structure *délafoosite* CuFeO_2 sans la phase secondaire (structure *spinelle*). Les propriétés optoélectroniques des films CuFeO_2 déposés sur un substrat

chaud sont améliorées. La résistivité la plus petite, de $0.11 \Omega \cdot \text{cm}$, et la transmittance maximale, de 34,37% (correspondant à longueur d'onde de 800 nm), ont été atteintes pour les couches minces déposées à 380°C .

L'influence de l'épaisseur du film AZO, qui est contrôlée via le temps de dépôt sur les propriétés électriques et optiques, a été également étudiée. L'augmentation de l'épaisseur des films favorise la croissance des grains de structure hexagonale et donc la diminution de la densité de défauts, ce qui affecte les propriétés optoélectroniques. La transmittance moyenne optimale dans le domaine visible est de 81.59 % avec une résistivité électrique de $9.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ sont obtenues pour une épaisseur d'AZO d'environ 94 nm.

Afin d'optimiser la structure des cellules solaires OTC/Si, nous avons utilisé un logiciel à une dimension (SCAPS) pour simuler numériquement les performances photovoltaïques en fonction des divers paramètres de la cellule (épaisseurs de l'émetteur et couche interfaciale, défauts volumiques, états d'interfaces).

Nous avons étudié la dépendance des performances de cellule n-ZnO/i-ZnO/p-Si avec l'épaisseur des couches tampon et émettrice. Les résultats de la modélisation ont montré que le rendement de conversion montre une légère diminution à mesure qu'on augmente l'épaisseur des couches émettrice et tampon. De ce fait, une épaisseur de 100 nm pour l'émetteur et 20 nm d'épaisseur de couche tampon assure un meilleur transport des porteurs en réduisant leurs absorptions dans les couches moins épaisses.

De plus, les résultats de nos simulations révèlent que les défauts de couche absorbante et les états d'interface interviennent de manière sensible dans l'efficacité des cellules. Ainsi, le rendement photovoltaïque dépend essentiellement de la quantité de défauts profonds de l'absorbeur (Si). En effet, lorsqu'on augmente la densité de défauts Si, ces défauts favorisent les recombinaisons en volume, ce qui dégradent les performances photovoltaïques des cellules ZnO/p-Si. Nous retrouvons également avec nos simulations que l'interface d'une cellule ZnO/p-Si a un impact sur le rendement de conversion en particulier à cause de la recombinaison des porteurs photogénérés. Par conséquent, la passivation des hétéro-interfaces OTC/c-Si est très importante pour obtenir une meilleure valeur de tension de circuit ouvert (V_{co}).

Par la suite, nous avons comparé les propriétés des films obtenus à celle utilisées dans la modélisation et à la simulation numérique afin d'être en meilleur accord avec l'expérience et

donc de mieux comprendre le fonctionnement des cellules photovoltaïques à hétérojonction et de permettre ainsi d'identifier des voies d'amélioration de leur rendement.

Les performances optoélectroniques des films d'AZO élaborées sont comparables aux paramètres utilisés lors de la modélisation. Nous avons d'ailleurs pu atteindre par simulation un rendement de 17% pour les cellules solaires ZnO/Si. Ces résultats nous ont permis de conclure que les propriétés intéressantes des couches minces d'OTC élaborées dans cette thèse offrent la possibilité d'être utilisées comme couche émettrice dans les hétérostructures (AZO/Si et CuFeO₂/Si) et d'obtenir ainsi des bons rendements des cellules photovoltaïques à hétérojonction. De ce fait, des caractérisations I(V) sous lumière restent à mener sur les hétérostructures réalisées dans cette thèse.

Le travail et les résultats acquis dans le cadre de cette thèse permettent d'ouvrir de nombreuses perspectives dans les domaines des applications employant les hétérostructures électroniques avec des OTC. Il sera intéressant d'étudier l'impact des variations du travail de sortie des OTC dans la couche émettrice dans les cellules photovoltaïques, de même que le décalage des bandes d'hétérojonction et du gap de la couche tampon sur les performances de ces cellules. Il pourrait être également intéressant de faire des études avec d'autres structures différentes de celles étudiées durant ce travail, on peut penser par exemple aux:

- structures bifaciales à hétérojonction en OTC et Si
- cellules solaires à multijonctions toutes transparentes (hétérojonctions entre OTC type n et type p)
- cellules solaires avec de couche tampon à base d'OTC en face arrière

En dehors du photovoltaïque, les couches minces d'OTC peuvent retrouver une diversité d'applications dans d'autres domaines de l'optoélectronique, dans des multistruures électroniques voire même dans des structures hybrides organiques – inorganiques.

Bibliographie

- [1] H. Kobayashi, Y. Kogetsu, T. Ishida, et Y. Nakato, « Increases in photovoltage of “indium tin oxide/silicon oxide/mat-textured n -silicon” junction solar cells by silicon preoxidation and annealing processes », *J. Appl. Phys.*, vol. 74, n° 7, p. 4756-4761, oct. 1993, doi: 10.1063/1.354346.
- [2] A. A. Ibrahim et A. Ashour, « ZnO/Si solar cell fabricated by spray pyrolysis technique », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 17, n° 10, p. 835-839, oct. 2006, doi: 10.1007/s10854-006-0031-2.
- [3] G. G. Untila, T. N. Kost, A. B. Chebotareva, et M. A. Timofeyev, « Optimization of the deposition and annealing conditions of fluorine-doped indium oxide films for silicon solar cells », *Semiconductors*, vol. 47, n° 3, p. 415-421, mars 2013, doi: 10.1134/S1063782613030275.
- [4] H.-W. Fang, T.-E. Hsieh, et J.-Y. Juang, « Effects of indium concentration on the efficiency of amorphous In-Zn-O/SiO_x/n-Si hetero-junction solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 121, p. 176-181, févr. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.11.003.
- [5] G. G. Untila, T. N. Kost, et A. B. Chebotareva, « Bifacial 8.3%/5.4% front/rear efficiency ZnO:Al/n-Si heterojunction solar cell produced by spray pyrolysis », *Sol. Energy*, vol. 127, p. 184-197, avr. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.01.028.
- [6] D. G. Baik et S. M. Cho, « Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells », *Thin Solid Films*, p. 5, 1999.
- [7] N. Aqab, H. Riaz, et A. Nayfeh, « Aluminum doped zinc oxide-silicon heterojunction solar cell by low temperature atomic layer deposition », in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Portland, OR, USA, juin 2016, p. 0598-0601, doi: 10.1109/PVSC.2016.7749667.
- [8] N. Ziani, « Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à base d'un TCO sur les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [9] Goudjil, « Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [10] Henry Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, 2ième édition. 1990.
- [11] A. Hertanto, H. Liu, D. Yeghikyan, B. G. Rayaprol, N. P. Kherani, et S. Zukotynski, « Back Amorphous-Crystalline Silicon Heterojunction (bach) photovoltaic device », in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Philadelphia, PA, USA, juin 2009, p. 001767-001770, doi: 10.1109/PVSC.2009.5411466.
- [12] J. Crepelliere, « Metalorganic Chemical Vapour Deposition of p-type Delafossite CuCrO₂ Semiconductor Thin Films: Characterization and Application To Transparent P-N junction », Thèse de Doctorat, L'Université du Luxembourg en Physique, 2016.
- [13] L. V. Olivante, Éd., *Materials science research trends*. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [14] K. Bädeker, « Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen », *Ann. Phys.*, vol. 327, n° 4, p. 749-766, 1907, doi: 10.1002/andp.19073270409.
- [15] D. Hocine, « Elaboration de films minces de TiO₂ par APCVD : optimisation des propriétés optoélectroniques et structurales pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.

- [16] D. Hatem, « Structures électroniques à base de matériaux organiques pour application aux cellules solaires photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [17] F. Nemmar Belhocine, « Etude et réalisation des cellules solaires photovoltaïques à base de matériaux organiques », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie.
- [18] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, et X. Wu, « Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄ », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, n° 6, p. 2646-2660, nov. 2000, doi: 10.1116/1.1290371.
- [19] Q. Jiang, J. Lu, et Z. Ye, « Plasma-induced surface textures of ZnO:Al transparent conductive films », *Vacuum*, vol. 111, p. 42-47, janv. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.09.016.
- [20] F. Meng, J. Shi, Z. Liu, Y. Cui, Z. Lu, et Z. Feng, « High mobility transparent conductive W-doped In₂O₃ thin films prepared at low substrate temperature and its application to solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, p. 70-74, mars 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.11.030.
- [21] M. Wang *et al.*, « Transparent and conductive W-doped SnO₂ thin films fabricated by an aqueous solution process », *Thin Solid Films*, vol. 544, p. 419-426, oct. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.02.088.
- [22] Y. Sato *et al.*, « Study on inverse spinel zinc stannate, Zn₂SnO₄, as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 4, p. 1304-1308, déc. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.06.057.
- [23] Y.-Y. Choi, K.-H. Choi, H. Lee, H. Lee, J.-W. Kang, et H.-K. Kim, « Nano-sized Ag-inserted amorphous ZnSnO₃ multilayer electrodes for cost-efficient inverted organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 7, p. 1615-1623, juill. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.01.013.
- [24] T. Ushiro *et al.*, « Structural variation of thin films deposited from Zn₃In₂O₆ target by RF-sputtering », *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, n° 5-6, p. 1075-1082, mars 2001, doi: 10.1016/S0025-5408(01)00583-9.
- [25] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoën, et B. Partoens, « Electronic structure of transparent oxides with the Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, n° 20, p. 205503, mai 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/20/205503.
- [26] C. J. Diliegros Godines, C. G. Torres Castanedo, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, et O. Zelaya Ángel, « Transparent conductive thin films of Cd₂SnO₄ obtained by the sol-gel technique and their use in a solar cell made with CdTe », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, p. 150-155, sept. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.05.023.
- [27] T. Moriga *et al.*, « In₂O₃–ZnO transparent conductive oxide film deposition on polycarbonate substrates », *Vacuum*, vol. 83, n° 3, p. 557-560, oct. 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2008.04.051.
- [28] T. O. Mason, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, N. Mansourian-Hadavi, et B. J. Ingram, « Defect chemistry and physical properties of transparent conducting oxides in the CdO–In₂O₃–SnO₂ system », *Thin Solid Films*, vol. 411, n° 1, p. 106-114, mai 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00197-9.
- [29] B. G. Lewis et D. C. Paine, « Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides », *MRS Bull.*, vol. 25, n° 8, p. 22-27, août 2000, doi: 10.1557/mrs2000.147.
- [30] A. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, et S. W. Joo, « Wet-chemical dip-coating preparation of highly oriented copper–aluminum oxide thin film and its opto-electrical

- characterization », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, n° 2, p. 220-224, janv. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2010.10.047.
- [31] T. Minami, « New *n*-Type Transparent Conducting Oxides », *MRS Bull.*, vol. 25, n° 8, p. 38-44, août 2000, doi: 10.1557/mrs2000.149.
- [32] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, et H. Hosono, « Transparent *p*-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of *p-n* Heterojunctions », *MRS Bull.*, vol. 25, n° 8, p. 28-36, août 2000, doi: 10.1557/mrs2000.148.
- [33] B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni, et T. O. Mason, « Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides », *J. Electroceramics*, vol. 13, n° 1-3, p. 167-175, juill. 2004, doi: 10.1007/s10832-004-5094-y.
- [34] H. Hosono, « Built-in Nanostructures in Transparent Oxides for Novel Photonic and Electronic Functions Materials », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 1, n° 2, p. 106-118, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1744-7402.2004.tb00160.x.
- [35] D. Hatem et M. S. Belkaid, « SnO₂ Thin Films Prepared by APCVD for Organic Solar Cells Application », *Adv. Mater. Res.*, vol. 685, p. 166-173, avr. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.685.166.
- [36] D. Hocine, M. S. Belkaid, M. Pasquinelli, L. Escoubas, P. Torchio, et A. Moreau, « Characterization of TiO₂ antireflection coatings elaborated by APCVD for monocrystalline silicon solar cells », *Phys. Status Solidi C*, vol. 12, n° 3, p. 323-326, mars 2015, doi: 10.1002/pssc.201400085.
- [37] O. Boussoum, M. S. Belkaid, C. Renard, G. Halais, et F. Farhati, « Effect of the Annealing Gas and RF Power Sputtering in the Electrical, Structural and Optical Properties of ITO Thin Films », *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 11, n° 2, p. 02010-1-02010-7, 2019, doi: 10.21272/jnep.11(2).02010.
- [38] C. Liu, Z. Xu, Y. Zhang, J. Fu, S. Zang, et Y. Zuo, « Effect of annealing temperature on properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed DC reactive magnetron sputtering », *Mater. Lett.*, vol. 139, p. 279-283, janv. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.106.
- [39] H.-R. An, H.-J. Ahn, et J.-W. Park, « High-quality, conductive, and transparent Ga-doped ZnO films grown by atmospheric-pressure chemical-vapor deposition », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 2, p. 2253-2259, mars 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.028.
- [40] F. Bouaraba, M. S. Belkaid, et S. Lamri, « Impact of Sputtering Pressure on Structural, Optical, Electrical and Morphological Properties of Titanium Doped Zinc Oxide Thin films Using Metallic Target », *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 10, n° 4, p. 04001-1-04001-5, 2018, doi: 10.21272/jnep.10(4).04001.
- [41] K. Medjnoun *et al.*, « Growth of Nanostructured Thin Films of Zn_{1-x}V_xO using rf-magnetron Sputtering with Low and High Vanadium Loading: Physico-chemical Characterization, Optical and Electrical Properties Evaluation », *IEEE*, p. 6, 2016, doi: 10.1109/IRSEC.2016.7984080.
- [42] G. Rey, C. Ternon, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni, et D. Bellet, « Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO₂ thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 18, p. 183713, nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829672.
- [43] L. L. Pan, G. Y. Li, et J. S. Lian, « Structural, optical and electrical properties of cerium and gadolinium doped CdO thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 274, p. 365-370, juin 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.066.
- [44] N. Oka, Y. Sanno, J. Jia, S. Nakamura, et Y. Shigesato, « Transparent conductive Nb-doped TiO₂ films deposited by reactive dc sputtering using Ti-Nb alloy target, precisely controlled in the transition region using impedance feedback system », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, p. 551-556, mai 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.126.

- [45] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, et S. Takata, « Preparation of transparent conducting $Zn_2In_2O_5$ films by d.c. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 317, n° 1-2, p. 326-329, avr. 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00548-8.
- [46] T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, et T. Kakumu, « Preparation of transparent conducting $In_4Sn_3O_{12}$ thin films by DC magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 308-309, p. 13-18, oct. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00530-0.
- [47] K. Jeyadheepan, M. Thamilselvan, K. Kim, J. Yi, et C. Sanjeeviraja, « Optoelectronic properties of R-F magnetron sputtered Cadmium Tin Oxide (Cd_2SnO_4) thin films for CdS/CdTe thin film solar cell applications », *J. Alloys Compd.*, vol. 620, p. 185-191, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.056.
- [48] H. Sato, T. Minami, S. Takata, et T. Yamada, « Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 236, n° 1-2, p. 27-31, déc. 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90636-4.
- [49] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, « P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$ », *Nature*, vol. 389, n° 6654, p. 939-942, oct. 1997, doi: 10.1038/40087.
- [50] K. Tonooka, H. Bando, et Y. Aiura, « Photovoltaic effect observed in transparent p-n heterojunctions based on oxide semiconductors », *Thin Solid Films*, vol. 445, n° 2, p. 327-331, déc. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)01177-5.
- [51] D.-S. Kim, T.-J. Park, D.-H. Kim, et S.-Y. Choi, « Fabrication of a transparent p-n heterojunction thin film diode composed of p- $CuAlO_2$ /n- ZnO », *Phys. Status Solidi A*, vol. 203, n° 6, p. R51-R53, mai 2006, doi: 10.1002/pssa.200622137.
- [52] D. Xiong *et al.*, « Hydrothermal synthesis of ultrasmall $CuCrO_2$ nanocrystal alternatives to NiO nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 47, p. 24760, 2012, doi: 10.1039/c2jm35101c.
- [53] N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj, et J. Tate, « Transparent p-type conducting $CuScO_{2+x}$ films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 9, p. 1325-1326, août 2000, doi: 10.1063/1.1289906.
- [54] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, et H. Kawazoe, « $SrCu_2O_2$: A p-type conductive oxide with wide band gap », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 2, p. 220-222, juill. 1998, doi: 10.1063/1.121761.
- [55] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, et H. Hosono, « Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor $CuInO_2$ with delafossite structure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 11, p. 1583-1585, mars 2001, doi: 10.1063/1.1355673.
- [56] R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, et J. Tate, « p-type conductivity in $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ films and powders », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 12, p. 8022-8025, juin 2001, doi: 10.1063/1.1372636.
- [57] J. Tate *et al.*, « p-Type oxides for use in transparent diodes », *Thin Solid Films*, vol. 411, n° 1, p. 119-124, mai 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00199-2.
- [58] H. Sun, « Synthèse par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisation de revêtements d'oxydes conducteurs transparents à base de $CuCrO_2$ de structure délafossite », Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM), France, 2016.
- [59] K. Ueda *et al.*, « Electrical and Optical Properties and Electronic Structures of $LnCuOS$ ($Ln = La \sim Nd$) », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 19, p. 3692-3695, sept. 2003, doi: 10.1021/cm030175i.
- [60] J. Tate *et al.*, « Chalcogen-based transparent conductors », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 17, p. 5795-5799, juill. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.073.

- [61] T. Kamiya et H. Hosono, « Creation of new functions in transparent oxides utilizing nanostructures embedded in crystal and artificially encoded by laser pulses », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 4, p. S92-S102, avr. 2005, doi: 10.1088/0268-1242/20/4/011.
- [62] H. von Wenckstern *et al.*, « Anionic and cationic substitution in ZnO », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 37, n° 2-3, p. 153-172, déc. 2009, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2009.11.008.
- [63] J. L. Lyons, A. Janotti, et C. G. Van de Walle, « Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 25, p. 252105, déc. 2009, doi: 10.1063/1.3274043.
- [64] J. Robertson et B. Falabretti, « Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides », in *Handbook of Transparent Conductors*, D. S. Ginley, Éd. Boston, MA: Springer US, 2011, p. 27-50.
- [65] H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, et H. Hosono, « ZnRh₂O₄: A p-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh³⁺ in a 4d⁶ configuration », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 7, p. 1207-1209, févr. 2002, doi: 10.1063/1.1450252.
- [66] H. Hiramatsu *et al.*, « Degenerate electrical conductive and excitonic photoluminescence properties of epitaxial films of wide gap p-type layered oxychalcogenides, LnCuOCh (Ln=La, Pr and Nd; Ch=S or Se) », *Appl. Phys. A*, vol. 79, n° 4-6, p. 1521-1523, sept. 2004, doi: 10.1007/s00339-004-2837-1.
- [67] H. Hiramatsu *et al.*, « Intrinsic excitonic photoluminescence and band-gap engineering of wide-gap p-type oxychalcogenide epitaxial films of LnCuOCh (Ln=La, Pr, and Nd; Ch=S or Se) semiconductor alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 9, p. 5805-5808, nov. 2003, doi: 10.1063/1.1618932.
- [68] T. Kamiya *et al.*, « Two-dimensional electronic structure and multiple excitonic states in layered oxychalcogenide semiconductors, LaCuOCh (Ch=S, Se, Te): Optical properties and relativistic ab initio study », *Thin Solid Films*, vol. 486, n° 1-2, p. 98-103, août 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.235.
- [69] H. Hosono, « Electrical and Photonic Functions in Transparent Oxide Semiconductors: Utilization of Built-in Nanostructure », *MRS Proc.*, vol. 796, p. V1.1, 2003, doi: 10.1557/PROC-796-V1.1.
- [70] K. Ueda *et al.*, « Optoelectronic properties and electronic structure of YCuOSe », *J. Appl. Phys.*, vol. 102, n° 11, p. 113714, déc. 2007, doi: 10.1063/1.2821763.
- [71] Westwood (W.D.), « Reactive sputtering. Phys. », *Thin Solid Films*, vol. 14, n° 1, 1989.
- [72] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », p. 23, 2005.
- [73] A. Billard et C. Franzl, « Low-frequency modulation of pulsed dc or rf discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86, p. 722-727, 1996.
- [74] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, et F. Milde, « Pulsed magnetron sputter technology », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 61, n° 1-3, p. 331-337, 1993.
- [75] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, and H. Mazille., *"Revêtement et traitements de surface"*. 1998.
- [76] P. Briois, « Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire », PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
- [77] K. Liu, T. A. Schmedake, et R. Tsu, « A comparative study of colloidal silica spheres: Photonic crystals versus Bragg's law », *Phys. Lett. A*, vol. 372, n° 24, p. 4517-4520, 2008.

- [78] « UV/Visible », 1998.
<https://www.google.com/search?q=http%3A%2F%2Fdalmeyda.chez.com%2Fcours%2Fspectro%2FUV-spectro.htm.&oq=http%3A%2F%2Fdalmeyda.chez.com%2Fcours%2Fspectro%2FUV-spectro.htm.&aqs=chrome..69i58j69i57j69i60.6438j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8>.
- [79] A. L. Cauchy, « Sur la réfraction et la réflexion de la lumière », *Bull. Sci. Mathématiques*, vol. 14, 1830.
- [80] A. C. Galca *et al.*, « Substrate–target distance dependence of structural and optical properties in case of Pb(Zr,Ti)O₃ films obtained by pulsed laser deposition », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 14, p. 5938-5943, mai 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.056.
- [81] J. E. Sinko, B. I. Oh, H.-A. Eckel, et S. Scharring, « The Bouguer-Lambert-Beer Absorption Law and Non-Planar Geometries », présenté à Beamed Energy Propulsion: Seventh International Symposium, Ludwigsburg, (Germany), 2011, p. 245-257, doi: 10.1063/1.3657031.
- [82] F. Urbach, « The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids », *Phys. Rev.*, vol. 92, n° 5, p. 1324-1324, déc. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.1324.
- [83] J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *Phys. Status Solidi B*, vol. 15, n° 2, p. 627-637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [84] M. Anwar, S. A. Siddiqi, et I. M. Ghauri, « Optical Absorption In Amorphous Thin Films SnO₂ Deposited by Thermal Evaporation », *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 21, n° 12, p. 2017-2032, mai 2007, doi: 10.1142/S0217979207037144.
- [85] E. A. Davis et N. F. Mott, « Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors », *Philos. Mag.*, vol. 22, n° 179, p. 0903-0922, nov. 1970, doi: 10.1080/14786437008221061.
- [86] F. M. Smits, « Measurement of sheet resistivities with the four-point probe », *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 37, n° 3, p. 711–718, 1958.
- [87] S. Bansal, D. K. Pandya, et S. C. Kashyap, « Charge transport mechanism in high conductivity undoped tin oxide thin films deposited by reactive sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 524, p. 30-34, déc. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.09.062.
- [88] C. Kim, S. Cho, S. Kim, et S. E. Kim, « Comparative Analysis of SnO_x Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering with Different SnO/Sn Target Compositions », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, n° 12, p. P765-P771, 2017, doi: 10.1149/2.0061712jss.
- [89] M. Zadsar, H. R. Fallah, M. Haji Mahmoodzadeh, A. Hassanzadeh, et M. Ghasemi Varnamkhasti, « Substrate temperature effect on structural, optical and electrical properties of vacuum evaporated SnO₂ thin films », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, n° 4, p. 432-437, août 2012, doi: 10.1016/j.mssp.2012.02.011.
- [90] B. L. Zhu *et al.*, « Structural, electrical, and optical properties of F-doped SnO or SnO₂ films prepared by RF reactive magnetron sputtering at different substrate temperatures and O₂ fluxes », *J. Alloys Compd.*, vol. 719, p. 429-437, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.193.
- [91] S. E.-K. Kim et M. Oliver, « Structural, electrical, and optical properties of reactively sputtered SnO₂ thin films », *Met. Mater. Int.*, vol. 16, n° 3, p. 441-446, juin 2010, doi: 10.1007/s12540-010-0614-6.
- [92] Z. Deng *et al.*, « Characterization of amorphous p-type transparent CuFeO₂ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at room temperature », *Thin Solid Films*, vol. 589, p. 17-21, août 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.04.066.

- [93] G. Fang, D. Li, et B.-L. Yao, « Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 68, n° 4, p. 363-372, déc. 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(02)00544-4.
- [94] « Mean Free Path, Molecular Collisions ». Disponible sur: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Kinetic/menfre.html>.
- [95] K. Wasa, M. Kitabatake, et H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [96] T. Kamiya, K. Nomura, M. Hirano, et H. Hosono, « Electronic structure of oxygen deficient amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO_{4-x}: Optical analyses and first-principle calculations », *Phys. Status Solidi C*, vol. 5, n° 9, p. 3098–3100, 2008.
- [97] A. R. Zanatta, M. Mulato, et I. Chambouleyron, « Exponential absorption edge and disorder in Column IV amorphous semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 9, p. 5184-5190, nov. 1998, doi: 10.1063/1.368768.
- [98] A. C. Galca, G. E. Stan, L. M. Trinca, C. C. Negrila, et L. C. Nistor, « Structural and optical properties of c-axis oriented aluminum nitride thin films prepared at low temperature by reactive radio-frequency magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 524, p. 328-333, déc. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.015.
- [99] M. Jerman, Z. Qiao, et D. Mergel, « Refractive index of thin films of SiO₂, ZrO₂, and HfO₂ as a function of the films' mass density », *Appl. Opt.*, vol. 44, n° 15, p. 3006, mai 2005, doi: 10.1364/AO.44.003006.
- [100] S. Polosan, A. C. Galca, et M. Secu, « Band-gap correlations in Bi₄Ge₃O₁₂ amorphous and glass-ceramic materials », *Solid State Sci.*, vol. 13, n° 1, p. 49-53, janv. 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.007.
- [101] K. Ellmer, « Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 21, p. 3097-3108, nov. 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/21/301.
- [102] B. Bissig, T. Jäger, L. Ding, A. N. Tiwari, et Y. E. Romanyuk, « Limits of carrier mobility in Sb-doped SnO₂ conducting films deposited by reactive sputtering », *APL Mater.*, vol. 3, n° 6, p. 062802, juin 2015, doi: 10.1063/1.4916586.
- [103] S. Elhalawaty, K. Sivaramakrishnan, N. D. Theodore, et T. L. Alford, « The effect of sputtering pressure on electrical, optical and structure properties of indium tin oxide on glass », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 12, p. 3326-3331, avr. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.014.
- [104] Ç. Kılıç et A. Zunger, « Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 9, févr. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.095501.
- [105] Y. Mizokawa et S. Nakamura, « ESR and electric conductance studies of the fine-powdered SnO₂ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 14, n° 6, p. 779, 1975.
- [106] S. Samson et C. G. Fonstad, « Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 10, p. 4618-4621, oct. 1973, doi: 10.1063/1.1662011.
- [107] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, et E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [108] K. Ellmer, « Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, n° 4, p. R17-R32, févr. 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/4/201.
- [109] D. Depla, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Depositing Aluminium Oxide: A Case Study of Reactive Magnetron Sputtering », in *Reactive Sputter Deposition*, vol. 109, D. Depla et S. Mahieu, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 153-197.
- [110] S. S. Kamble, J. K. Radhakrishnan, et R. Krishnamoorthy, « Effect of O₂ flow rate on the characteristics of ZnO thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering »,

- Mater. Technol.*, vol. 33, n° 11, p. 709-715, sept. 2018, doi: 10.1080/10667857.2018.1497834.
- [111] X. Liu, Y. An, Z. Lin, et J. Liu, « Effects of oxygen partial pressure on the microstructure, electrical and optical properties of the Sn-doped In₂O₃ thin films », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 32, n° 24, p. 1850284, août 2018, doi: 10.1142/S0217984918502846.
- [112] R. E. I. Schropp et A. Madan, « Properties of conductive zinc oxide films for transparent electrode applications prepared by rf magnetron sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 66, n° 5, p. 2027-2031, sept. 1989, doi: 10.1063/1.344341.
- [113] A. De et S. Ray, « A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 24, n° 5, p. 719-726, mai 1991, doi: 10.1088/0022-3727/24/5/014.
- [114] Y.-C. Ji, H.-X. Zhang, X.-H. Zhang, et Z.-Q. Li, « Structures, optical properties, and electrical transport processes of SnO₂ films with oxygen deficiencies: Structure and properties of SnO₂ films with oxygen deficiencies », *Phys. Status Solidi B*, p. 1-8, juill. 2013, doi: 10.1002/pssb.201349086.
- [115] R. C. Rai, « Analysis of the Urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 15, p. 153508, avr. 2013, doi: 10.1063/1.4801900.
- [116] C. Rincón *et al.*, « Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach's energy of CuIn₅Se₈ », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 9, p. 4423-4428, nov. 2001, doi: 10.1063/1.1405144.
- [117] T. Ashida, K. Kato, H. Omoto, et A. Takamatsu, « Influence of carbon dioxide gas on internal stress and film density of tin oxide films grown by magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 21, p. S14-S16, août 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.03.022.
- [118] M. Ruske, G. Brauer, J. Pistner, et U. Pfafflin, « Properties of SnO₂ films prepared by DC and MF reactive sputtering », *Thin Solid Films*, p. 5, 1999.
- [119] H. Ning *et al.*, « Effect of Intrinsic Stress on Structural and Optical Properties of Amorphous Si-Doped SnO₂ Thin-Film », *Materials*, vol. 10, n° 1, p. 24, janv. 2017, doi: 10.3390/ma10010024.
- [120] F. Hiroyuki, *Spectroscopic Ellipsometry Principales and Applications*. Japan, 2003.
- [121] T. Sasabayashi *et al.*, « Comparative study on structure and internal stress in tin-doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 445, n° 2, p. 219-223, déc. 2003, doi: 10.1016/j.tsf.2003.08.047.
- [122] B. Yaglioglu, Y.-J. Huang, H.-Y. Yeom, et D. C. Paine, « A study of amorphous and crystalline phases in In₂O₃-10 wt.% ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 496, n° 1, p. 89-94, févr. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.255.
- [123] B. L. Zhu, J. Wang, S. J. Zhu, J. Wu, D. W. Zeng, et C. S. Xie, « Thickness study of AZO films by RF sputtering in Ar + H₂ atmosphere at room temperature », *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, n° 7, p. 1251-1258, juill. 2012, doi: 10.1002/pssa.201228014.
- [124] B.-Z. Dong, G.-J. Fang, J.-F. Wang, W.-J. Guan, et X.-Z. Zhao, « Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 3, p. 033713, févr. 2007, doi: 10.1063/1.2437572.
- [125] E. Burstein, « Anomalous Optical Absorption Limit in InSb », *Phys. Rev.*, vol. 93, n° 3, p. 632-633, févr. 1954, doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
- [126] T. S. Moss, « The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide », *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, n° 10, p. 775-782, oct. 1954, doi: 10.1088/0370-1301/67/10/306.
- [127] Z.-L. Tseng, L.-C. Chen, J.-F. Tang, M.-F. Shih, et S.-Y. Chu, « Thickness Effect of Nb-Doped TiO₂ Transparent Conductive Oxide Grown on Glass Substrates Fabricated by

- RF Sputtering », *J. Electron. Mater.*, vol. 46, n° 3, p. 1476-1480, mars 2017, doi: 10.1007/s11664-016-5180-3.
- [128] B.-Z. Dong, G.-J. Fang, J.-F. Wang, W.-J. Guan, et X.-Z. Zhao, « Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 3, p. 033713, févr. 2007, doi: 10.1063/1.2437572.
- [129] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, et N. Hamada, « Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO₂ », p. 6, 2014.
- [130] X. Nie, S.-H. Wei, et S. B. Zhang, « Bipolar Doping and Band-Gap Anomalies in Delafossite Transparent Conductive Oxides », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 6, p. 066405, janv. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.066405.
- [131] M. J. Han, Y. W. Li, Z. H. Duan, J. Z. Zhang, et S. Zhang, « Electronic transition and electrical transport properties of delafossite CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0 ≤ x ≤ 12%) films prepared by the sol-gel method: A composition dependence study », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 16, p. 163526, oct. 2013, doi: 10.1063/1.4827856.
- [132] H. Sun, M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, J.-F. Pierson, F. Sanchette, et A. Billard, « Towards delafossite structure of Cu–Cr–O thin films deposited by reactive magnetron sputtering: Influence of substrate temperature on optoelectronics properties », *Vacuum*, vol. 114, p. 101-107, avr. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.01.009.
- [133] P. Pokhriyal, A. Bhakar, A. K. Sinha, et A. Sagdeo, « Colossal dielectric permittivity and mechanism of AC conduction in bulk delafossite CuFeO₂ », *J. Appl. Phys.*, vol. 125, n° 16, p. 164101, avr. 2019, doi: 10.1063/1.5064483.
- [134] S. Götzendörfer, R. Bywalez, et P. Löbmann, « Preparation of p-type conducting transparent CuCrO₂ and CuAl_{0.5}Cr_{0.5}O₂ thin films by sol–gel processing », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 52, n° 1, p. 113-119, oct. 2009, doi: 10.1007/s10971-009-1989-z.
- [135] Z. Deng *et al.*, « The effect of oxygen partial pressure on the properties of CuFeO₂ thin films prepared by RF sputtering », *Vacuum*, vol. 115, p. 1-5, mai 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.01.025.
- [136] H.-Y. Chen et J.-H. Wu, « Transparent conductive CuFeO₂ thin films prepared by sol–gel processing », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 11, p. 4844-4847, mars 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.01.022.
- [137] Y. Li, L. Chen, Q. Deng, Y. Shen, G. Wang, et S. Wang, « Effect of lack of oxygen on optical and electrical properties of RF magnetron sputtering deposited CuFeO_{2-x} thin films », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 32, n° 31, p. 1850379, nov. 2018, doi: 10.1142/S0217984918503797.
- [138] S. Wu, Z. Deng, W. Dong, J. Shao, et X. Fang, « Effect of deposition atmosphere on the structure and properties of Mg doped CuCrO₂ thin films prepared by direct current magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 595, p. 124-128, nov. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.10.061.
- [139] D. Diouf, « Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud 11, France, 2010.
- [140] W. El-Huni, « Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas coût et très haut rendement à base de nitrures des éléments III-V », Thèse de Doctorat, l'Université Paris-Saclay, France, 2016.
- [141] R. Lachaume, « Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2014.

- [142] D. Reaux, « Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si:H/c-Si): modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface », Thèse de Doctorat, l'Université Paris-Saclay, France, 2017.
- [143] H. Schlangenotto, H. Maeder, et W. Gerlach, « Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon », *Phys. Status Solidi A*, vol. 21, n° 1, p. 357-367, janv. 1974, doi: 10.1002/pssa.2210210140.
- [144] J. Dziewior et W. Schmid, « Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, n° 5, p. 346-348, sept. 1977, doi: 10.1063/1.89694.
- [145] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 5, p. 835-842, sept. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [146] R. N. Hall, « Electron-Hole Recombination in Germanium », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 2, p. 387-387, juill. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [147] M. H. Cohen, H. Fritzsche, et S. R. Ovshinsky, « Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, n° 20, p. 1065-1068, mai 1969, doi: 10.1103/PhysRevLett.22.1065.
- [148] <https://users.elis.ugent.be/ELISgroups/solar/projects/scaps.html>.
- [149] M. Burgelman, P. Nollet, et S. Degraeve, « Modelling polycrystalline semiconductor solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 361-362, p. 527-532, févr. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [150] A. Niemegeers et M. Burgelman, « Numerical modelling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells », in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, Washington, DC, USA, 1996, p. 901-904, doi: 10.1109/PVSC.1996.564274.
- [151] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, et A. Abass, « Advanced electrical simulation of thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 296-301, mai 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.032.
- [152] J. del Alamo, J. Eguren, et A. Luque, « Operating limits of Al-alloyed high-low junctions for BSF solar cells », *Solid-State Electron.*, vol. 24, n° 5, p. 415-420, mai 1981, doi: 10.1016/0038-1101(81)90038-1.
- [153] R. L. Anderson, « Experiments On Ge-GaAs Heterojunctions », p. 14.
- [154] J. T. Calow, P. J. Deasley, S. J. T. Owen, et P. W. Webb, « A review of semiconductor heterojunctions », *J. Mater. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 88-96, janv. 1967, doi: 10.1007/BF00550056.
- [155] B. Hussain, A. Ebong, et I. Ferguson, « Zinc oxide as an active n-layer and antireflection coating for silicon based heterojunction solar cell », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 139, p. 95-100, août 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.03.017.
- [156] L. Chen, X. Chen, Y. Liu, Y. Zhao, et X. Zhang, « Research on ZnO/Si heterojunction solar cells », *J. Semicond.*, vol. 38, n° 5, p. 054005, juin 2017, doi: 10.1088/1674-4926/38/5/054005.
- [157] S. Vallisree, R. Thangavel, et T. R. Lenka, « Modelling, simulation, optimization of Si/ZnO and Si/ZnMgO heterojunction solar cells », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 2, p. 025910, nov. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaf023.
- [158] D. Pysch, A. Mette, et S. W. Glunz, « A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, n° 18, p. 1698-1706, nov. 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.05.026.
- [159] R. Lachaume, J. Coignus, X. Garros, P. Scheiblin, D. Munoz, et G. Reimbold, « Impact of bulk defects in hydrogenated amorphous Si layers on performance of high efficiency HeteroJunctions solar cells assessed by 2D modeling », in *2012 13th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS)*, Grenoble, France, mars 2012, p. 97-100, doi: 10.1109/ULIS.2012.6193366.

- [160] A. S. Gudovskikh *et al.*, « Determination of band offsets in a-Si:H/c-Si heterojunctions from capacitance–voltage measurements: Capabilities and limits », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 19, p. 7481-7485, juill. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.11.198.
- [161] M. A. Gluba, N. H. Nickel, K. Hinrichs, et J. Rappich, « Improved passivation of the ZnO/Si interface by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 4, p. 043502, janv. 2013, doi: 10.1063/1.4788675.
- [162] A. S. Ryzhikov *et al.*, « Microstructure and electrophysical properties of SnO₂, ZnO and In₂O₃ nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 96, n° 3, p. 268-274, déc. 2002, doi: 10.1016/S0921-5107(02)00378-1.
- [163] S. E.-K. Kim et M. Oliver, « Structural, electrical, and optical properties of reactively sputtered SnO₂ thin films », *Met. Mater. Int.*, vol. 16, n° 3, p. 441-446, juin 2010, doi: 10.1007/s12540-010-0614-6.