



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

THESE

Présentée par

Dalila HOCINE

Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat
En Electronique**

Thème :

**Elaboration de films minces de TiO_2 par APCVD : optimisation des propriétés
optoélectroniques et structurales pour applications photovoltaïques**

Thèse soutenue le 22/10/2013

devant le jury composé de :

ISSOLAH Arezki	Professeur, UMMTO	Président
BELKAID Mohammed Said	Professeur, UMMTO	Rapporteur
PASQUINELLI Marcel	Professeur, Université Aix-Marseille III	Examineur
MALEK Ali	Directeur de Recherche, CDER Alger	Examineur
MOUSSI Abderrahmane	Maître de Recherche A, CRTSE (ex UDTS) Alger	Examineur
LAGHROUCHE Mourad	Professeur, UMMTO	Examineur
LE ROUZOU Judikaël	Maître de Conférences, Université Aix-Marseille III	Invité

Dédicaces

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Je remercie profondément mon Directeur de thèse, Monsieur Mohammed Said BELKAID, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), pour son suivi scientifique et ses conseils très enrichissants durant toute la durée de ma thèse. Qu'il trouve ici l'assurance de ma reconnaissance pour m'avoir guidée judicieusement tout au long de mes travaux et pour m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur A. ISSOLAH, Professeur à l'UMMTO, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux membres du jury, Monsieur M. PASQUINELLI, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III, Monsieur A. MALEK, Directeur de Recherche au CDER (Alger), Monsieur A. MOUSSI, Maître de Recherche à l'UDTS (Alger), Monsieur M. LAGHROUCHE, Professeur à l'UMMTO, Monsieur J. LE ROUZO, Maître de Conférences à l'Université d'Aix-Marseille III, qui ont l'amabilité d'examiner ce travail.

Ce travail de thèse a bénéficié d'un soutien financier dans le cadre du projet CMEP – PHC – Tassili "09 mdu 775" issu d'un partenariat entre le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique et l'Egide Français. Que ces organismes soient remerciés ici. Cette thèse s'est déroulée en collaboration, dans le cadre d'un accord-programme, entre le Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et L'Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP) du CNRS, de l'Université d'Aix-Marseille III. L'élaboration des échantillons a eu lieu au laboratoire LATAGE et une partie importante de la caractérisation de ces échantillons et des cellules a eu lieu à l'IM2NP au sein de l'équipe OPTO-PV.

Je remercie sincèrement le Professeur Ludovic ESCOUBAS, Responsable de l'équipe OPTO-PV, et Monsieur Marcel PASQUINELLI, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III pour leur aide infiniment précieuse ainsi que pour les échanges fructueux que nous avons eus tout au long de mon projet de thèse. Je leurs suis particulièrement reconnaissante de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Pendant mes stages scientifiques à l'IM2NP au sein de l'équipe OPTO-PV, j'ai eu le plaisir de travailler avec P. TORCHIO, J.J. SIMON, A. MOREAU, G. RIVIERE, H. DERBAL, J. LE ROUZO, Y.T. GIZACHEW. Je les remercie chaleureusement pour leur collaboration enrichissante et leur souhaite de nombreuses réussites scientifiques. Merci aussi à François WARCHOL, Ingénieur de cette équipe, pour sa gentillesse, son enthousiasme et sa constante bonne humeur.

Je tiens à remercier également Docteur Alain PORTAVOCE, chargé de recherche au CNRS, pour la formation essentielle d'AFM dont j'ai pu bénéficier au sein de leur équipe.

Pendant ma thèse, une partie de la caractérisation des films de TiO₂ a eu lieu à l'UDTS. Je suis extrêmement reconnaissante envers Monsieur A. MOUSSI pour sa collaboration fructueuse, et à travers lui, j'exprime tous mes remerciements aux chercheurs : S. BELHOUSSE pour la formation FTIR, A. KEFFOUS et H. MENARI, avec lesquels j'ai eu l'occasion d'échanger des informations scientifiques. Leur aide dans les mesures a été sincèrement appréciable.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire LATAGE : D. HATEM, L. CHIBANE, F. BOUMEDINE, K. MEDJNOUN, R. ZIRMI, O. BOUGHIAS, O. OURAHMOUN, F. NEMMAR pour leur soutien ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la bonne réussite de cette thèse.

Enfin, un énorme merci à toute ma famille pour m'avoir constamment soutenue et encouragée.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
Motivations et intérêt scientifique du sujet.....	1
Contexte et objectifs de ce travail.....	3
1 ETAT DE L'ART : CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM ET APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE.....	5
1.1 Fonctionnement d'une cellule solaire en silicium cristallin.....	5
1.1.1 Le rayonnement solaire.....	5
1.1.2 La conversion photovoltaïque.....	6
1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire au silicium.....	7
1.1.4 Modélisation électrique d'une cellule solaire.....	8
1.1.5 Caractéristique électrique et paramètres photovoltaïques de la cellule solaire...10	
1.2 Structure des cellules solaires au silicium.....	12
1.2.1 Structure des cellules solaires à haut rendement (PERL).....	12
1.2.2 Structure des cellules solaires commerciales.....	14
1.2.2.1 Cellules solaires à contacts sérigraphiés (Screen Printed Solar Cells)...14	
1.2.2.2 Cellules solaires à contacts enterrés (Buried Contacts Solar Cells).....16	
1.2.2.3 Cellules solaires à hétérojonctions a-Si :H/c-Si.....17	
1.3 Fabrication des cellules solaires à homojonction au silicium.....	18
1.4 Mécanismes de pertes en rendement photovoltaïque.....	25
1.4.1 Pertes physiques.....	25
1.4.2 Pertes technologiques.....	26
1.5 Propriétés des films de dioxyde de titane.....	28
1.5.1 Le choix du TiO ₂	28
1.5.2 Propriétés physiques.....	28
1.5.3 Propriétés structurales.....	31
1.5.3.1 TiO ₂ déposé par le procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD...31	
a) TiO ₂ déposé par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu.....	31
b) TiO ₂ déposé par évaporation sous faisceau d'électrons.....	35
1.5.3.2 TiO ₂ déposé par le procédé sol gel.....	37
1.5.3.3 TiO ₂ déposé par la technique spray pyrolyse.....	42
1.5.3.4 TiO ₂ déposé par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	43
1.5.3.5 TiO ₂ déposé par APCVD (CVD à pression atmosphérique).....	43

1.5.4	Propriétés optiques.....	44
1.5.5	Propriétés électriques.....	46
1.5.5.1	Influence de la température de dépôt et de recuit.....	47
1.5.5.2	Influence de la durée de recuit sous Argon/oxygène.....	48
1.5.5.3	Influence du dopage.....	49
1.6	Applications des films de dioxyde de titane dans le domaine photovoltaïque.....	50
1.6.1	Couches antireflets.....	50
1.6.2	Cellules solaires à hétérojonctions TiO ₂ /c-Si.....	52
1.6.3	Couches TCO (Transparent Conducting Oxide).....	53
1.6.4	Contacts ohmiques.....	53
1.7	Conclusion.....	53
2	MATERIELS ET METHODES.....	54
2.1	Elaboration des films minces de TiO₂ par APCVD.....	54
2.1.1	Le choix de la technique APCVD.....	54
2.1.2	Le choix du précurseur.....	56
2.1.3	Description du dispositif expérimental APCVD.....	56
2.1.4	Principe de dépôt et mécanismes de réaction.....	56
2.1.5	Les conditions optimales de dépôt des films minces de TiO ₂	57
2.2	Présentation des moyens de caractérisation utilisés.....	59
2.2.1	Méthodes de caractérisation des couches minces de TiO ₂	59
a)	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	59
b)	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	61
c)	Mesure de l'épaisseur des films par profilomètre.....	62
d)	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	63
e)	Ellipsométrie spectroscopique.....	65
f)	Spectroscopie UV-Visible.....	67
g)	Mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes.....	68
2.2.2	Méthodes de caractérisation des cellules solaires.....	69
a)	Caractérisation J-V sous éclairement.....	69
b)	La mesure de courant induit par faisceau laser (LBIC).....	70
2.3	Conclusion.....	70
3	RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	71
3.1	Caractérisation morphologique et physicochimique de films minces de TiO₂.....	71
3.1.1	Caractérisation morphologique.....	71
3.1.2	Caractérisation physicochimique.....	73

a)	Analyse de la composition et de la structure chimique des dépôts par spectroscopie FTIR.....	73
b)	Influence de la température de recuit.....	75
3.2	Modélisation et caractérisation optique de films minces de TiO₂.....	76
3.2.1	Design/modélisation optique d'une couche antireflet à base de TiO ₂	76
a)	Design optique.....	76
b)	Modélisation par ellipsométrie.....	76
3.2.2	Résultats de la caractérisation optique par ellipsométrie.....	78
3.2.3	Mesure de la transmittance optique.....	81
3.3	Caractérisation électrique de films minces de TiO₂.....	82
3.4	Performances optiques de la couche antireflet de TiO₂.....	83
3.5	Conclusion.....	83
4	AMELIORATION DES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES EN SILICIUM MULTICRISTALLIN.....	85
4.1	Choix du développement des cellules solaires au silicium multicristallin.....	85
4.2	Déposition des couches antireflet à base de TiO₂ sur la face avant des cellules solaires au silicium multicristallin.....	86
4.3	Analyse SEM.....	86
4.4	Analyse structurale et de composition par spectroscopie EDS.....	87
4.5	Réduction de la réflectivité.....	88
4.6	Les résultats photovoltaïques.....	88
4.7	Mesures LBIC.....	90
4.8	Conclusion.....	90
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	92
	REFERENCES.....	94

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration, la caractérisation et l'application des films minces de TiO_2 déposés par la technique APCVD.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des films minces de TiO_2 et à la caractérisation de leurs propriétés structurales, électriques et optiques en vue de l'optimisation des paramètres conduisant aux meilleures performances de tels films pour une application photovoltaïque.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la contribution de ces couches de TiO_2 déposées par APCVD dans l'amélioration du rendement η des cellules solaires au silicium multicristallin, autrement dit, le gain en rendement qu'on peut atteindre en utilisant la technologie APCVD. Selon nos résultats, cette technologie simple et peu coûteuse induit 14.26% de rendement de conversion avec un gain de +3% absolu par rapport à la cellule de référence (sans couche antireflet).

Ces résultats encourageants prouvent l'efficacité de la méthode APCVD pour l'amélioration du rendement des cellules solaires au silicium.

Abstract

This work deals with the elaboration, characterization and application of the TiO_2 thin films deposited by APCVD technique.

In the first part, we were interested in the elaboration of TiO_2 thin films and characterization of their structural, electrical and optical properties for the optimization of parameters leading to the best performances of such films for a photovoltaic application.

In the second part, we were interested in the evaluation of the contribution of these layers of TiO_2 deposited by APCVD on the enhancement of efficiency η of multicrystalline silicon solar cells, in other words, the gain in efficiency that we can achieve using the APCVD technology. From our results, this simple and low cost technology induces a 14.26% conversion efficiency which is a gain of +3% absolute in comparison to reference cell (without antireflection coating).

These encouraging results prove the effectiveness of the APCVD method for efficiency enhancement in silicon solar cells.

INTRODUCTION

Motivations et intérêt scientifique du sujet

Les énergies renouvelables (ENR) sont un atout incontournable pour résoudre les problèmes écologiques et satisfaire les besoins énergétiques en constante augmentation. Parmi les différentes sources d'énergies renouvelables en progrès, l'énergie solaire photovoltaïque, considérée propre et inépuisable, est l'une des plus prometteuses comme l'énergie d'avenir pour remplacer les autres sources d'énergie fossiles et nucléaires. La production de panneaux solaires efficaces, fiables et rentables qui peuvent être largement utilisés pour remplacer les sources d'énergie fossiles est le principal challenge qui peut encourager l'utilisation de tels dispositifs dans la production de l'électricité solaire à l'échelle industrielle. L'électricité photovoltaïque (PV) est obtenue par la conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en électricité au moyen de cellules solaires conventionnelles fonctionnant à base de l'effet photovoltaïque. Malgré son coût trop élevé comparativement aux autres sources d'énergie non renouvelables, l'électricité solaire s'avère très compétitive et une solution idéale dans les sites isolés (non connectés au réseau).

La progression dans le marché photovoltaïque (PV) passe inévitablement par le développement des hautes technologies de production des cellules solaires basées sur l'optimisation du rapport « coût » au « rendement » pour une production de masse à grande échelle. Récemment, les cellules solaires au silicium multicristallin prédominent le marché et présentent près de 50% des modules PV fabriqués dans le monde [1] en raison des faibles coûts de fabrication au niveau de la production de masse [2] combinés à des rendements de conversion relativement élevés ainsi qu'une grande fiabilité. Cependant, le rendement de conversion de ces cellules est limité par un certain nombre de facteurs de pertes comprenant les pertes optiques par réflexions. Ainsi, la fabrication d'une couche antireflet indispensable qui devrait être incluse sur la face avant de la cellule solaire, s'avère comme l'étape la plus importante dans le processus de fabrication des dispositifs solaires au silicium.

La technologie CVD des couches minces a réalisé de grands progrès et continue de s'attirer un intérêt croissant pour des applications en microélectronique, optoélectronique et en énergie solaire notamment. Dans ce contexte, l'adaptation de la technologie CVD des couches minces au processus de fabrication des cellules solaires multicristallines est une issue clé d'une méthode moderne de production d'électricité photovoltaïque. En effet, en raison de sa viabilité, la technologie CVD s'avère une issue très importante pour une expansion à grande échelle de la technologie PV au sein du marché de l'énergie. La CVD est une méthode simple,

peu coûteuse et très efficace pour l'amélioration du rendement des cellules solaires en réduisant la réflexion et en améliorant le courant de court-circuit. L'APCVD ou la déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique est la variante la plus prometteuse de la CVD pour la fabrication des couches antireflet, due à sa compatibilité avec les exigences industrielles [3], [4]. En effet, Wong et al [5] ont démontré la capacité du système APCVD de déposer le TiO_2 sur 580 cellules solaires par heure. L'utilisation de ce procédé est la solution clé pour diminuer le prix de revient des cellules solaires multicristallines et augmenter leur compétitivité au sein du marché PV, présentant ainsi l'un des axes les plus importants de réduction des coûts de production.

Les matériaux actuellement utilisés en tant que couches antireflet dans les cellules solaires au silicium sont : le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure de silicium (SiN_x), le sulfure de zinc (ZnS) [6], [7], [8]. Pour cette application, le TiO_2 offre le meilleur choix pour une production industrielle vu son indice de réfraction élevé [9], [10] combiné à une excellente transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge [11], [12]. Puisque le TiO_2 est fortement transparent, il agit comme une fenêtre vis-à-vis du rayonnement solaire. De plus, ce matériau présente une très bonne résistance chimique et une excellente stabilité à haute température [13].

Selon Marshall et al [14], dans l'industrie des cellules solaires, les matériaux et techniques sont choisis de sorte à obtenir des réductions importantes des coûts tout en maintenant de bons rendements de conversion. Richards et al [15] ont comparé les deux principaux candidats pour une application industrielle en tant que couche antireflet sur les cellules solaires au silicium, qui sont le TiO_2 et le SiN_x ; ils ont conclu que le TiO_2 présente d'excellentes propriétés optiques avec la possibilité d'être déposé avec des procédés à faible coût tandis que les films de SiN_x sont déposés avec un procédé trop coûteux et présentent des propriétés optiques légèrement plus faibles. En effet, les films de SiN_x sont déposés en utilisant la technique PECVD à 450°C [16], cette technique permet un control précis de l'épaisseur des films élaborés mais exige un ultra-haut vide (UHV) pour générer le plasma et un réacteur sophistiqué pour contenir le plasma. Donc la PECVD est plus chère que l'APCVD qui est de mise en œuvre facile (elle ne nécessite qu'un four tubulaire et un système de gaz) évitant le besoin du vide [3] ou de chambres spécialisées pour les couches [4]. Par conséquent, la méthode PECVD ne peut être applicable à une production de masse à grande échelle de cellules solaires à faible coût (low cost solar cells) comme rapporté par Lien et al [17] qui a proposé la méthode sol gel pour le dépôt de la couche antireflet de TiO_2 . Il est vrai que le sol gel est une alternative, un procédé simple et peu coûteux pour le dépôt des couches antireflet sur les cellules solaires à faible coût ; cependant l'épaisseur des films produits, qui est un paramètre important pour la couche antireflet, n'est pas bien contrôlée avec ce procédé. Dans le processus APCVD, l'épaisseur des films est contrôlée directement par la durée de dépôt. Donc, l'APCVD présente deux avantages distincts: l'uniformité des couches qui est un facteur clé pour les dépositions à grande échelle et le control optimisé des épaisseurs de ces couches. Comme rapporté par d'autres chercheurs [18], l'APCVD est un procédé de dépôt du TiO_2 peu coûteux.

Sheel et al [3] ont démontré la nécessité de la technique APCVD pour les cellules solaires à faible coût et de meilleures performances. Yates et al [19] ont montré le fort potentiel de la méthode APCVD pour l'amélioration du rendement de conversion des cellules PV en combinant la réduction des coûts de fabrication.

L'utilisation de telles couches antireflet de TiO_2 élaborées par la technique APCVD dans les processus de fabrication des cellules solaires au silicium multicristallin dépend de la possibilité d'améliorer les performances de ces dispositifs photovoltaïques.

Contexte et objectifs de ce travail

Ce travail de thèse est issu d'un partenariat dans le cadre du projet CMEP – PHC – Tassili "09 mdu 775" entre le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique et l'Egide Français.

L'objectif de cette thèse est double :

- L'optimisation des propriétés structurales et optoélectroniques des films minces de TiO_2 qui passe nécessairement par une optimisation des paramètres opératoires de la technique de dépôt qu'est l'APCVD conduisant aux meilleures performances de tels films pour une application photovoltaïque ;
- La meilleure contribution possible de ces couches de TiO_2 déposées par APCVD dans l'amélioration du rendement de conversion η des cellules solaires au silicium.

Pour ce faire, ce manuscrit de thèse est établi en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente l'état de l'art sur les cellules solaires au silicium et le dioxyde de titane ainsi que ses applications potentielles dans le domaine photovoltaïque.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du procédé d'élaboration de nos films minces de TiO_2 qu'est l'APCVD et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées pour mesurer leurs propriétés structurales et optoélectroniques. Les dispositifs de caractérisation des cellules solaires sont également décrits.

Les chapitres 3 et 4 présentent les résultats que nous avons obtenus, après caractérisation des films minces de TiO_2 et cellules solaires, ainsi que leurs interprétations.

Le troisième chapitre regroupe les principaux résultats des caractérisations des propriétés structurales, physicochimiques et optoélectroniques, après optimisation, pour nos couches minces de TiO_2 déposées par APCVD. Ceci nous a permis d'avoir une solide connaissance sur les propriétés de ces films. A la lumière de ces résultats, des conclusions concernant l'exploitation de ces propriétés dans les applications comme couches antireflet sur les cellules solaires au silicium, sont également tirées.

Le quatrième chapitre se focalise sur les améliorations que nous avons pu apporter aux cellules solaires au silicium multicristallin par le dépôt d'une couche antireflet à base de TiO_2 élaborée par APCVD. L'apport de cette couche antireflet de TiO_2 sur les performances des cellules solaires multicristallines a été évalué. Aussi, l'uniformité de la distribution du courant photogénéré à travers la surface des cellules solaires, qui est un point crucial pour les performances des cellules solaires de grandes surfaces, a été confirmée.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART : CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM ET APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE

Dans ce chapitre, nous introduisons en premier lieu un état de l'art sur les cellules solaires en incluant quelques éléments de compréhension sur leur structure, fonctionnement et fabrication qui sont nécessaires pour les chapitres suivants.

Nous présentons en second lieu un état de l'art des travaux réalisés sur les films minces de TiO_2 élaborés par différents procédés rapportés dans la littérature. Nous citons ensuite les différentes applications du TiO_2 dans le domaine photovoltaïque.

1.1 Fonctionnement d'une cellule solaire en silicium cristallin

1.1.1 Le rayonnement solaire

L'énergie solaire est émise principalement sous forme de rayonnement électromagnétique, dans la gamme spectrale de 0.2 à 3 μm . On représente le rayonnement par un spectre donnant l'irradiance en fonction de la longueur d'onde (Figure 2). Pour pouvoir comparer et unifier les performances des cellules solaires, la notion d'Air Masse (AM) a été créée. L'Air Masse caractérise le spectre solaire en termes d'énergie émise. On utilise les notations suivantes : AM1 quand le soleil est au zénith et AM0 correspondant à une puissance de 1.36 KW/m² [20] hors atmosphère pour les applications spatiales. Le spectre de référence standard utilisé dans les applications terrestres est AM1.5G qui correspond à un rayonnement d'environ 844 W/m² normalisé à 1000 W/m², quand le soleil est à 45° par rapport au zénith [14]. Ainsi, Les conditions de mesures standards des cellules solaires pour des applications terrestres sont : un spectre AM1.5, une puissance incidente de 1000 W/m² et une température de 25°C.

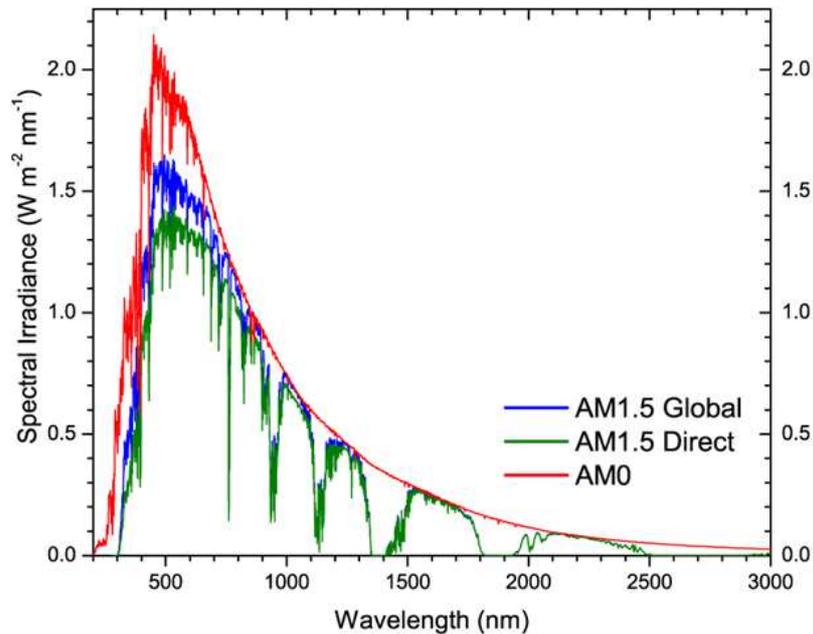


Fig.2. Spectre solaire [21].

1.1.2 La conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque, largement utilisée aujourd'hui, est définie par la transformation directe de l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique au moyen de cellules solaires grâce au processus d'absorption du rayonnement par la matière. Ces cellules solaires peuvent être réalisées sous trois configurations de jonctions :

- Une homojonction PN (constituée du silicium dans la majorité des cas) ;
- Une hétérojonction ;
- Une jonction métal-semiconducteur (structures M-S ou M-I-S).

Le principe de fonctionnement des cellules solaires, dans ces trois configurations, est essentiellement le même ; il est basé sur l'effet photovoltaïque qui se traduit par la génération d'une différence de potentiel électrique au niveau de la jonction créée volontairement dans le semiconducteur suite à l'absorption des photons par le matériau constituant le dispositif. Une description détaillée du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques est reportée dans la littérature [22], [23].

La conversion photovoltaïque est basée sur les mécanismes suivants (figure 3):

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau formant la jonction ;
- Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement (création de paires "électron-trou") ;
- Séparation des photoporteurs ainsi créés par le champ électrique de la jonction ;
- Collecte des porteurs photogénérés, par les contacts métalliques (électrodes).

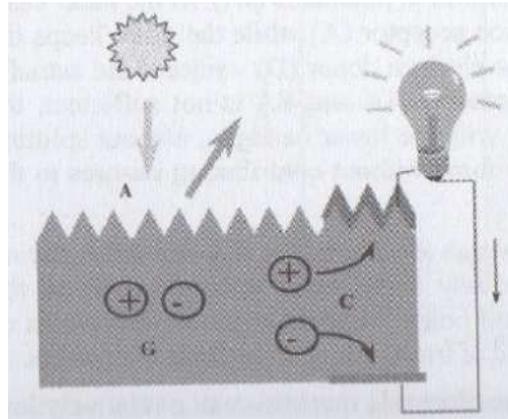


Fig. 3. Le processus photovoltaïque : (A) absorption des photons, (G) génération des porteurs, (C) collecte des porteurs [14].

1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire au silicium

Une cellule solaire conventionnelle au silicium est constituée d'une jonction PN présentant une surface apte à recueillir le rayonnement solaire (Figure 4). Cette structure est constituée d'une base en silicium cristallin de type P d'épaisseur allant de 250-300 μm , faiblement dopée (environ 10^{16} cm^{-3}); cette base est dopée localement n^+ (environ 10^{20} cm^{-3}) pour former l'émetteur d'épaisseur 0.2 μm . En général, La ZCE est d'une largeur variant entre 0.3 - 0.5 μm . L'énergie produite par l'absorption des photons se traduit du point de vue électrique par la création des paires électron-trou dans les zones N et P et dans la zone de charge d'espace ZCE. Le comportement de ces photoporteurs diffère selon le lieu de leur création. Une paire électron-trou photogénérée dans la ZCE est immédiatement dissociée par le champ électrique : les trous sont accélérés vers la zone P et les électrons vers la zone N. Ceci implique un courant de génération. Dans les zones N ou P, les porteurs minoritaires photogénérés diffusent et ceux qui atteignent la ZCE (dépendant de la longueur de diffusion L_d de ces porteurs) sont propulsés vers la région dans laquelle ils deviennent majoritaires, où ils peuvent être collectés par les contacts métalliques (avant et arrière). Ceci implique un courant de diffusion des porteurs minoritaires. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant résultant J_L ; c'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé courant d'obscurité J_{obs} qui résulte de la polarisation du composant. Une structure de grille métallique est réalisée sur la face avant afin de n'occulter qu'une faible partie de la surface éclairée. La métallisation arrière couvre entièrement l'autre face de la cellule. Le dépôt d'une couche antireflet sur la face avant permet de réduire considérablement les pertes par réflexion. Lorsque les deux faces de la cellule solaire sont électriquement connectées à une charge (une résistance R par exemple), elle fonctionne comme un *générateur électrique* sous l'effet de la lumière.

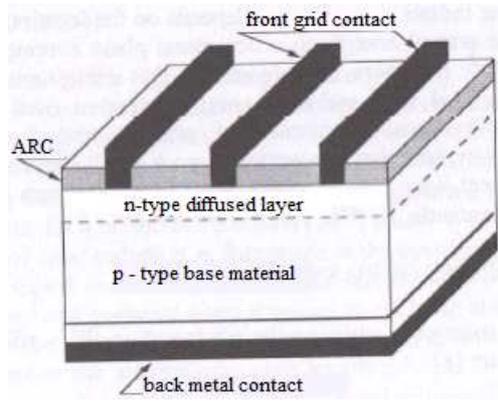


Fig.4. Structure de base d'une cellule solaire à homojonction p-n [14].

1.1.4 Modélisation électrique d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire idéale peut être modélisé en considérant le schéma électrique équivalent de la figure 5 [14].

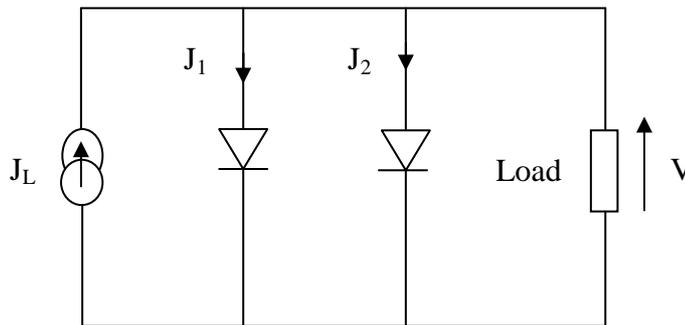


Fig. 5. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire idéale à jonction p-n [14].

La source de courant modélise le courant photogénéré J_L , ou le courant de court-circuit J_{cc} . La première diode modélise le courant de diffusion dans l'émetteur et la base. La deuxième diode modélise le courant de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace. La caractéristique courant-tension de la cellule solaire idéale sous éclairement s'écrit [14]:

$$J = J_L - J_1 - J_2 \quad (1)$$

$$J = J_L - J_{01} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - J_{02} \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

où:

J_1 : courant de génération-recombinaison ou d'effet tunnel dans la ZCE ;

J_2 : courant de diffusion dans les zones neutres ;

q : charge de l'électron ;

V : tension ;

K : constante de Boltzmann ;

T : température (en K).

J_{01} représente "la densité du courant de saturation de la première diode" résultant de la génération thermique des porteurs minoritaires dans les zones neutres base et émetteur. J_{02} est "la densité du courant de saturation de la deuxième diode" qui augmente avec le courant de génération-recombinaison dans la ZCE. Un modèle plus simplifié comportant une seule diode avec une source de courant en parallèle est souvent utilisé. Pour tenir compte des différents courants, nous faisons appel à un modèle plus rigoureux comportant deux diodes.

L'équation (2) correspond au fonctionnement d'une cellule solaire idéale sans pertes. Pour tenir compte des pertes au sein de la cellule et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit une résistance série et une résistance parallèle (shunt) en considérant le schéma électrique de la figure 6.

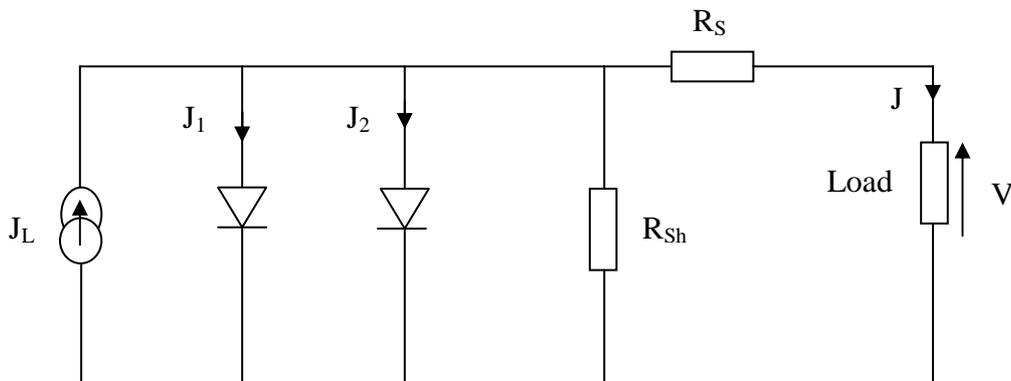


Fig.6. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire réelle à jonction p-n [14].

La résistance série R_S modélise les pertes résistives dans la cellule (émetteur, base, contacts métalliques, contact aux interfaces métal/semiconducteur). Afin de limiter ces pertes résistives ; R_S doit être minimisée en optimisant les contacts métal/semiconducteur et en diminuant la résistivité du matériau utilisé. Et là, il faut trouver un bon compromis car un fort dopage provoque une augmentation de la recombinaison des porteurs.

La résistance parallèle R_{sh} modélise les courants de fuite existant dans la cellule (sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur). Elle doit être la plus élevée possible.

La caractéristique J-V (équation (2)) devient [14] :

$$J = J_L - J_{01} \left[\exp\left(\frac{q(V + J.R_S)}{K.T}\right) - 1 \right] - J_{0n} \left[\exp\left(\frac{q(V + J.R_S)}{n.K.T}\right) - 1 \right] - \frac{V + J.R_S}{R_{Sh}} \quad (3)$$

où :

R_S : résistance série ;

R_{sh} : résistance parallèle ;

n : facteur d'idéalité de la diode.

1.1.5 Caractéristique électrique et paramètres photovoltaïques de la cellule solaire

D'après la caractéristique J-V (Figure 6), il est possible de déduire les paramètres photovoltaïques spécifiques à la cellule notamment :

- Le courant de court circuit J_{cc} : généré pour une résistance de charge nulle (en pratique, ce courant est très proche du photocourant J_L).
- La tension de circuit ouvert V_{co} : obtenue pour une résistance de charge infinie.
- Le facteur de forme FF.
- Le rendement de conversion photovoltaïque η .

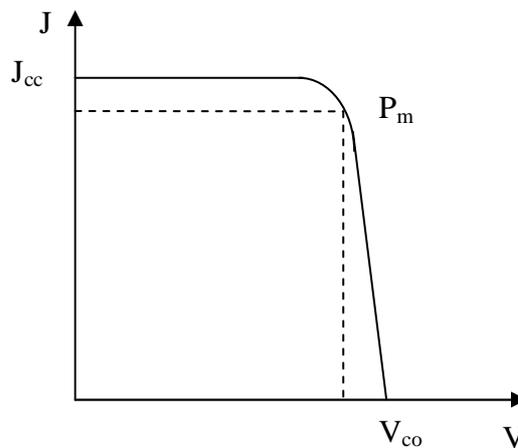


Fig.6. Caractéristique J-V d'une cellule solaire sous éclairage.

a) Le courant de court circuit I_{cc}

L'intensité du courant de court circuit est influencée par les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires mais également par les phénomènes de réflexion de surface et d'absorption du flux lumineux qui dépend essentiellement du gap du matériau constituant le dispositif solaire. Son expression est donnée par [24]:

$$I_{cc} = g_{opt} q A [w + L_n + L_p] \quad (4)$$

où g_{opt} est le nombre de paires électron-trou générées par unité de volume et par seconde. $A [w + L_n + L_p]$ est le volume de génération (w est la largeur de la zone de déplétion et L_n, L_p sont les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans les zones n et p, respectivement) qui augmente avec la diminution de la concentration du dopage dans les deux zones n et p ; ce qui s'explique par l'augmentation consécutive des valeurs de w, L_n et L_p [24]. Cette caractéristique est exploitée dans la réalisation de l'émetteur sélectif ainsi que le BSF localisé des cellules solaires à haut rendement (voir *Section 1.2.1*).

Dans la suite de notre travail, nous allons exploiter cette possibilité d'amélioration du courant de court circuit des cellules solaires au silicium en agissant sur l'un des facteurs optiques à savoir la réflexion de la face avant.

b) La tension de circuit ouvert V_{co}

La tension de circuit ouvert d'une cellule solaire idéale est donnée par l'équation (5) :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \left(\frac{I_{cc}}{I_0} \right) \quad (5)$$

Le courant inverse de saturation I_0 est donné par [24] :

$$I_0 \propto \exp[-E_g/kT] \quad (6)$$

La valeur de la tension de circuit ouvert dépend des intensités des courants de court circuit I_{cc} et de saturation de la diode I_0 ; elle augmente avec l'augmentation du gap E_g du semiconducteur utilisé pour l'absorption du rayonnement [24]. Dans le cadre de cette thèse, nous limitons notre étude aux cellules solaires à base de silicium cristallin.

Le gap optimal des semiconducteurs utilisés pour la conversion photovoltaïque dans les applications terrestres (spectre AM1.5) est estimé à 1.5 eV [24]. En pratique, la plupart des semiconducteurs utilisés ont des gaps variant entre 1.0 à 1.7 eV [25] incluant ainsi ceux du silicium cristallin ($E_g = 1.12$ eV) et du silicium amorphe ($E_g = 1.7$ eV).

c) Le facteur de forme FF

Le maximum de puissance fournie par la cellule (P_m) est défini par le produit $J_m \cdot V_m$. Le facteur de forme FF défini comme le rapport de la puissance maximale débitée par la cellule divisée par sa puissance idéale égale au produit $J_{cc} \cdot V_{co}$. Ce paramètre indique le degré d'idéalité de la caractéristique et renseigne sur la qualité électrique de la cellule. Il est donné par l'expression suivante :

$$FF = \frac{P_m}{J_{cc} \cdot V_{co}} = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{cc} \cdot V_{co}} \quad (7)$$

d) Le rendement photovoltaïque η

Le rendement de conversion photovoltaïque traduit la capacité de la cellule solaire à transformer l'énergie lumineuse qui la percute ; il permet de comparer ainsi les performances des dispositifs photovoltaïques. En fait, Le rendement photovoltaïque est défini par le rapport de la puissance maximale fournie sur la puissance solaire incidente P_i comme suit :

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_i} = \frac{J_{cc} \cdot V_{co}}{P_i} \cdot FF \quad (8)$$

Le facteur de forme est limité dans la plupart des cas par des résistances parasites et diminue considérablement pour une faible augmentation de la résistance série de la cellule solaire [24] impliquant ainsi la réduction du rendement photovoltaïque du dispositif. D'après [26], Une faible résistance série de l'ordre de 5 Ω peut provoquer une réduction du rendement photovoltaïque de 30% comparativement à sa valeur pour une résistance série nulle.

En pratique, un module photovoltaïque se caractérise par sa puissance nominale exprimée en Watt crête (W_c ou W_p en Anglais pour peak Watt); elle correspond à la puissance maximale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque délivrée dans des conditions d'ensoleillement standard (AM1.5). Actuellement, le rendement de la plupart des panneaux solaires commerciaux est d'environ 14% [27], ce qui correspond à une production de 140 W_c pour un module PV qui reçoit 1000 W/m^2 . Jusqu'à présent, la puissance délivrée par un panneau solaire varie entre 50 à 200 W_c .

1.2 Structure des cellules solaires au silicium

1.2.1 Structure des cellules solaires à haut rendement (PERL)

La figure 7 (a), (b) présente deux types de cellules solaires à haut rendement (PERL) sur substrats de silicium monocristallin et multicristallin, respectivement.

Le meilleur rendement de conversion de 24.7% a été obtenu en 1998 par l'université de New South Wales (UNSW) avec des cellules (4 cm^2 d'épaisseurs) sur substrats de silicium monocristallin FZ (Float Zone) de haute qualité en utilisant une technologie de microélectronique : PERL (Passivated Emitter with Rear Locally diffused structure) [14]. Le rendement enregistré pour un module (778 cm^2) est de 22.74% [14], [28].

Comme illustré sur la figure 7 (a), cette structure PERL consiste en une jonction PN peu profonde réalisée sur toute la surface avant. Cette face est texturée en "pyramides inversées" permettant un meilleur confinement optique. Contrairement aux cellules solaires classiques caractérisées par un émetteur et un BSF uniformément dopés, cette cellule présente un émetteur sélectif et un BSF localisé. L'avantage de l'émetteur sélectif est de réduire les recombinaisons dans l'émetteur et à sa surface en réalisant un fort dopage n^+ uniquement sous les contacts (pour assurer un bon contact ohmique) et un dopage plus faible hors ces contacts. Il en est de même pour le BSF localisé. De plus, cette diminution en densité de dopage hors les contacts engendre une augmentation en termes de courant de court circuit J_{cc} comme indiqué dans la *Section 1.1.5*. Une double passivation est assurée sur les deux faces avant et arrière par la formation d'une couche d'oxyde thermique SiO_2 de haute qualité, permettant de limiter les mécanismes de recombinaisons surfaciques des porteurs. Le dépôt d'une double couche antireflet sur l'oxyde (face avant) permet de réduire considérablement les pertes par réflexion. La face arrière est entièrement métallisée et l'oxyde de passivation sert aussi de réflecteur arrière. Le procédé de fabrication d'une cellule à structure PERL nécessite plusieurs étapes d'alignement par photolithographie qui répond à toutes les contraintes de facilité, haute résolution, distances tunnels, tailles nanométriques. Cependant, ce procédé reste long et coûteux et n'est pas compatible avec la production industrielle.

Une approche similaire a été appliquée pour les cellules solaires PERL en silicium multicristallin avec une texturisation "nid d'abeilles" de la surface avant (figure 7 (b)). Les cellules multicristallines ainsi fabriquées présentent un rendement de 19.8% [28] (Tableau 1).

La structure PERL est une grande avancée technologique car elle présente un fort potentiel d'atteindre les plus hauts rendements proches de la limite théorique de l'ordre de 29% (Tableau 1) correspondant à une cellule PV idéale au silicium d'épaisseur 80 μm dans les conditions d'illuminations standard (spectre AM1.5G) et en l'absence de réflexion de la face avant, de recombinaisons surfaciques et volumiques [14], [29]. Cependant, le coût relativement élevé des procédés de fabrication de ce type de cellules constitue un frein pour son industrialisation. Pour pallier à cette contrainte, la solution clé consiste à réduire le nombre de lithographies et le développement de technologies viables et peu coûteuses tout en gardant la même architecture des cellules PERL, ce qui permettra de réaliser des cellules à haut rendement s'inspirant de la structure PERL qui peuvent être adaptées pour l'industrie.

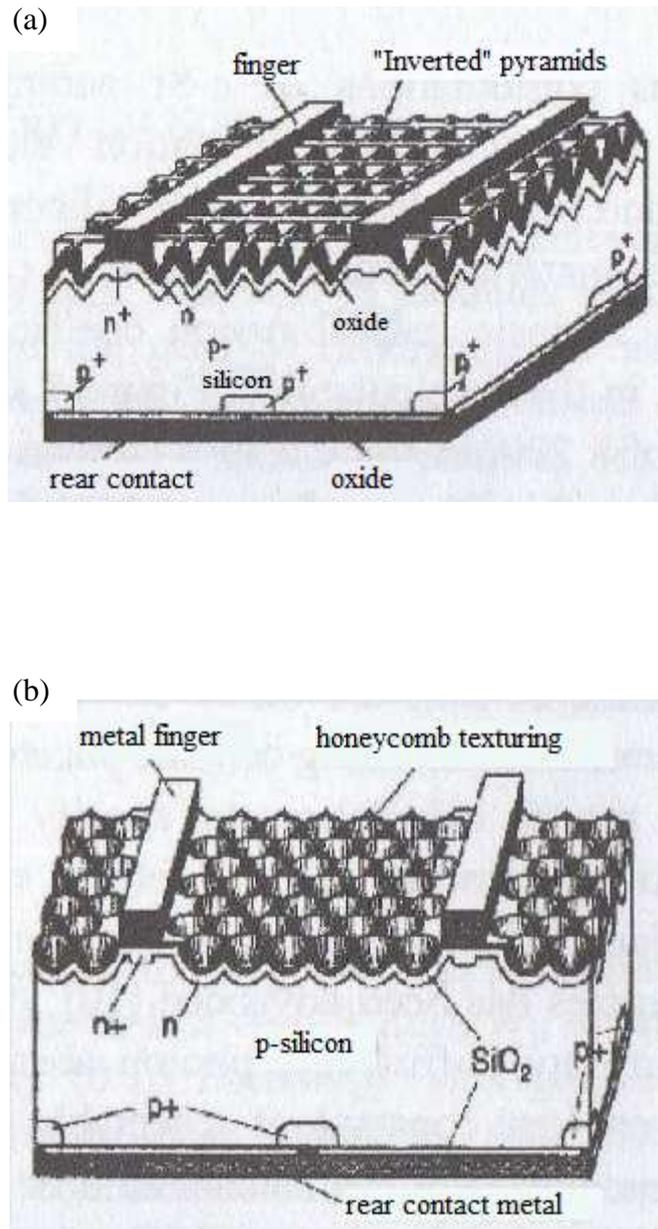


Fig.7. Structure des cellules solaires PERC : (a) au silicium monocristallin avec une surface texturée en pyramides [30] et (b) au silicium multicristallin avec une texturisation "nid d'abeilles" de la surface avant [31].

Tableau 1. Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire idéale, et les meilleurs paramètres obtenus pour les cellules PERL (passivated emitter and rear locally diffused) sous un spectre AM1.5 [14].

	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{co} (mV)	FF (%)	η (%)
Cellule solaire idéale [32]	43.0	769	89	29
Cellule solaire PERL au Si-monocristallin [31]	40.8	708	83.1	24.4
Cellule solaire PERL au Si-multicristallin [33]	38.1	654	79.5	19.8
Cellule solaire réalisable [14]	42.5	730	84	> 26

1.2.2 Structure des cellules solaires commerciales

1.2.2.1 Cellules solaires à contacts sérigraphiés (Screen Printed Solar Cells)

La figure 8 montre la (Screen printed cells) qui consiste en une jonction P-N à base de silicium monocristallin (obtenu par la méthode Czochralski) avec un émetteur uniformément et fortement dopé. La surface de silicium est texturée sous forme de "pyramides" permettant de limiter les pertes par réflexion et d'augmenter le parcours optique des rayonnements lumineux [34]. Comme son nom l'indique, les contacts avant et arrière de la cellule sont réalisés par sérigraphie. Les lignes de grille métallique à base d'Argent (Ag) sont assez larges (150 – 200 μm) afin de limiter les pertes résistives des contacts, et espacées d'une distance de 3 mm. Le contact arrière consiste en une couche d'Aluminium (Al) sérigraphiée sur la face arrière, suivie d'un recuit thermique conduisant à la diffusion d'une zone p^+ formant ainsi un BSF qui permet de confiner les électrons (porteurs minoritaires) dans la base. Une couche antireflet de TiO_2 couvre uniformément la face avant [34], [24]. Des détails concernant la fabrication de ces cellules se trouvent dans les références [24], [34], [35], [44].

D'après Green [35], [36], la principale limitation du rendement de conversion de ce type de cellules (estimé à 14%) provient de l'utilisation de la sérigraphie pour réaliser le contact avant, vu l'incapacité de cette méthode à réaliser à la fois des lignes fines et épaisses. En effet, les lignes de grille doivent être fines afin de réduire le taux d'ombrage (proportionnel à la surface de la grille) et épaisses pour limiter les pertes résistives.

De fortes concentrations de dopage sont nécessaires au niveau de la surface avant afin d'obtenir une faible résistance de contact (de grille) mais également pour compenser les pertes optiques provoquées par l'ombrage dû à la grille métallique obtenue par sérigraphie. Or cette

forte concentration de dopage induit une faible réponse de la cellule à certaines longueurs d'onde du rayonnement solaire particulièrement le Bleu [35]. Pour pallier à ce problème, Green et ses collaborateurs de l'université UNSW ont développé des cellules solaires avec des contacts réalisés soit par photolithographie ou par LAZER [37] donnant lieu à des cellules solaires à contacts enterrés ou "buried contacts solar cells" (voir *Section 1.2.2.2*). La figure 9 présente une vue de coupe d'une cellule solaire au silicium multicristallin à contacts sérigraphiés. Le rendement de conversion moyen industriel atteint par les cellules solaires commerciales au silicium multicristallin est de l'ordre de 14% [38].

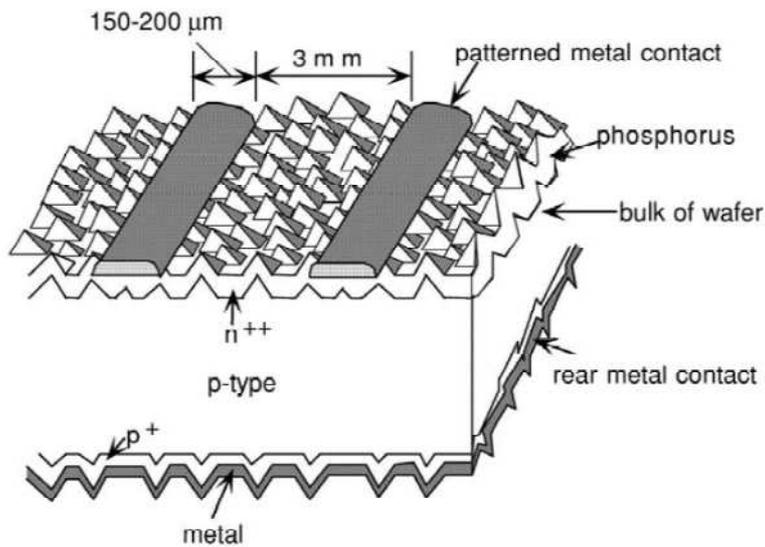


Fig.8. Structure d'une cellule commerciale à contacts sérigraphiés [35].

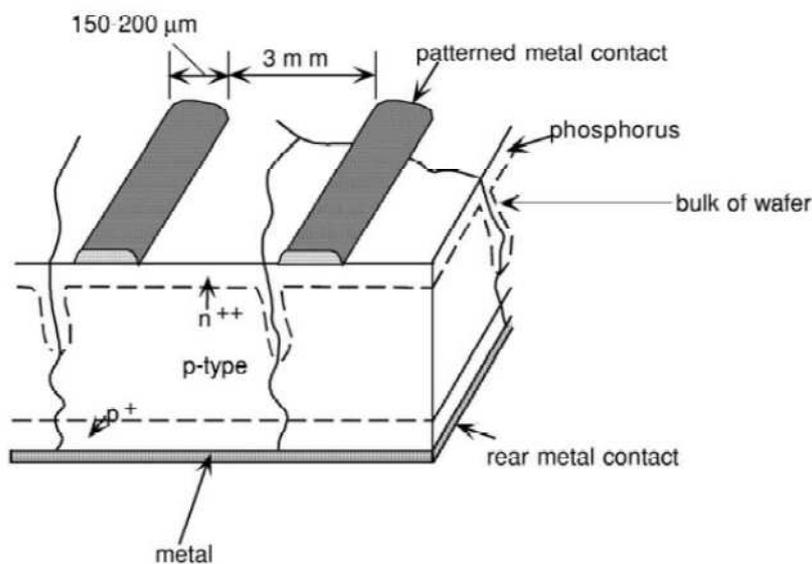


Fig.9. Cellule solaire à contacts sérigraphiés au silicium multicristallin [35].

1.2.2.2 Cellules solaires à contacts enterrés (*Buried Contacts Solar Cells*)

La particularité de cette technologie réside dans l'utilisation du Laser pour la création des zones n^{++} sous forme de rainures (grooves) au niveau de la face avant de la cellule comme illustré par la figure 10 [35], [44]. Autrement dit, les contacts avant de la cellule sont enterrés à l'intérieur du dispositif tout en réduisant l'espace entre les lignes fines de métallisation afin de minimiser les pertes dues à l'ombrage de la grille métallique et assurer une faible résistance série [35]. Ceci permet un dopage plus léger de l'émetteur (sans aucune dégradation de la tension de circuit ouvert) impliquant une meilleure réponse de la cellule à la lumière bleue absorbée près de la surface [34], [44].

Le contact métallique formé du Nickel (Ni), Cuivre (Cu) et Argent (Ag) est déposé par la méthode d'Electrolyse [34], [24]. La largeur des lignes de métallisation est donc réduite à 20 μm (comparée à celle obtenue par sérigraphie) correspondant à une épaisseur de 50 μm [15]. La croissance d'une couche d'oxyde thermique permet la passivation de la face avant de la cellule [34] et sert aussi de couche antireflet [35].

Cette technologie permet d'atteindre des rendements photovoltaïques de l'ordre de 20% en laboratoire [39] et 16.7% en industrie [40].

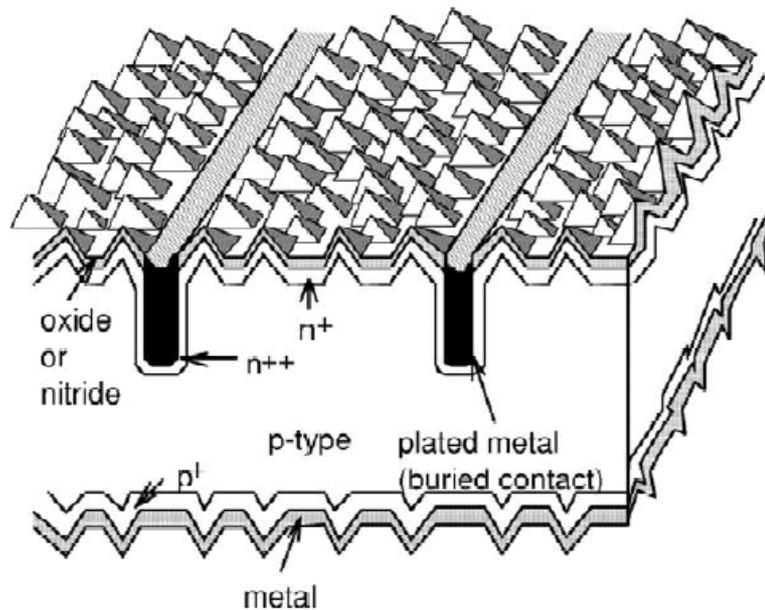


Fig.10. Cellule solaire à contacts enterrés [35].

1.2.2.3 Cellules solaires à hétérojonctions *a-Si:H/c-Si*

Les cellules solaires HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin Layer) sont les cellules à haut rendement les plus commercialisées récemment [44]. La structure de ces cellules met en jonction deux matériaux à gaps différents de silicium amorphe dopé P ($E_g = 1.7 \text{ eV}$) et de

silicium cristallin de type N ($E_g = 1.12$ eV) comme illustré sur la figure 11. La couche très mince (≤ 5 nm) de silicium amorphe intrinsèque (non dopé) insérée comme couche tampon permet de maintenir un champ électrique élevé tout en diminuant la densité des défauts à l'interface ; cette couche joue un rôle important dans l'amélioration des performances du dispositif [41]. L'inversement de polarité au niveau de la face arrière de la cellule permet d'obtenir un équivalent de champ de surface arrière ou BSF [42]. Vu la faible conductivité du silicium amorphe même lorsqu'il est dopé, l'insertion d'une couche de TCO est nécessaire sur les deux surfaces avant et arrière de la cellule pour assurer un bon contact avec les électrodes métalliques sérigraphiées sur les deux faces éclairées [35] ; ceci améliore la réponse de la cellule aux rayonnements lumineux dans les deux directions, une caractéristique très avantageuse dans certaines applications [43], [44]. Les potentialités de la structure HIT, qui sont à l'origine de sa réussite industrielle résident dans son rendement de conversion relativement élevé grâce à l'excellente qualité de passivation de surface assurée par le silicium amorphe hydrogéné [41], ainsi que la possibilité de fabrication à faibles températures ($< 200^\circ\text{C}$) à partir de l'élaboration du substrat [24], [35].

Le principal inconvénient de cette structure est la difficulté d'obtenir un TCO à la fois parfaitement transparent et conducteur, ce qui compromet l'absorption du rayonnement aux pertes résistives ; ce paramètre est responsable de 10 - 15% de perte en courant [35]. Les meilleurs rendements de conversion enregistrés sont de l'ordre de 21% pour des cellules HIT de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ et de 18.4% pour des modules de $80\text{ cm} \times 120\text{ cm}$ [24].

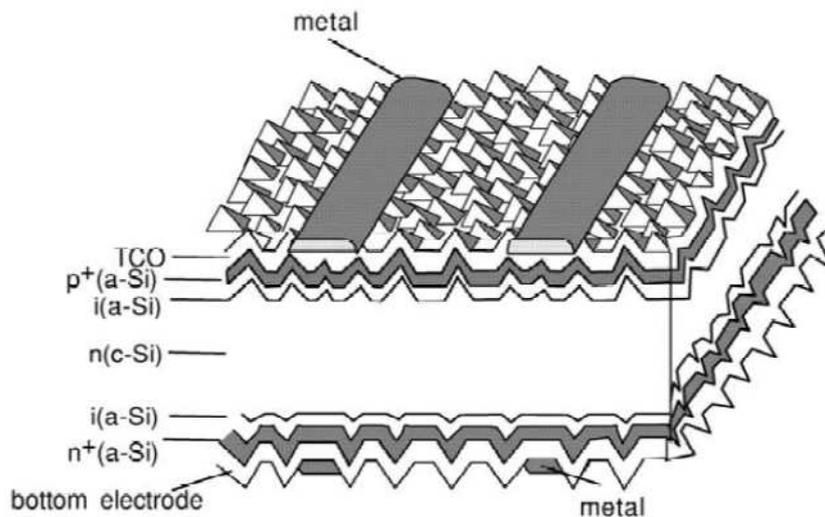


Fig.11. Cellule solaire HIT [35].

1.3 Fabrication des cellules solaires à homojonction de silicium

Chaque fabricant développe sa propre méthode de production, qui dépend de ses choix technologiques et économiques. La figure 12 présente les étapes de fabrication standard d'une cellule solaire industrielle au silicium.

1) Préparation du substrat :

Les substrats de silicium utilisés pour la fabrication des cellules industrielles, sont fins ayant une épaisseur de 200 – 300 μm [45]. Ces plaquettes de type P (dopées au Bore) issues du sciage d'un lingot subissent un décapage chimique dans un bain acide à base d'une mixture d'acide fluorhydrique (HF: 16%), d'acide acétique (CH_3COOH : 20%) et d'acide nitrique (HNO_3 : 64%) afin d'enlever les dommages liés au sciage et pour obtenir des surfaces propres [46], [47].

2) Texturisation de la surface :

Le confinement optique traite [48]:

- I. La réduction de réflexion de la surface avant ;
- II. Modification du chemin optique dans le volume;
- III. Diffusion des rayons lumineux sur la surface arrière.

La texturisation de la surface de silicium est utilisée pour réduire sa réflectivité et donc pour améliorer le confinement optique au sein de la cellule. Le principe de cette opération consiste à créer en surface un relief micrométrique (typiquement 5 – 10 μm) [14] généralement de forme pyramidale, permettant de multiplier les réflexions. Ceci entraîne un piégeage plus important des rayons lumineux pénétrant dans la cellule.

Les différents procédés de texturisation utilisés dans l'industrie photovoltaïque sont les attaques chimiques alcalines (KOH, NaOH), acides [49], texturisation mécanique [50], texturisation Laser. Bien que la texturisation anisotrope (NaOH) soit très efficace pour le silicium monocristallin en réduisant sa réflectivité à 10%, elle est loin d'être appropriée pour le silicium multicristallin à cause des différentes orientations cristallographiques des grains. Conventionnellement, les voies acide et sèche sont appliquées dans le cas des substrats de silicium multicristallin [49], [51].

a) *La technique Isotropic Acid Etching*

Cette technique présente l'avantage d'attaquer la surface de façon isotropique en utilisant la mixture d'un acide nitrique (HNO_3) et d'un acide fluorhydrique (HF) avec des additifs [14], [52]. Cette combinaison permet d'obtenir une surface de silicium multicristallin poreuse

(diamètre des pores 1 – 10 μm) et homogène (figure13) indépendamment de l'orientation cristallographique, et donc une réflectivité plus faible et homogène.

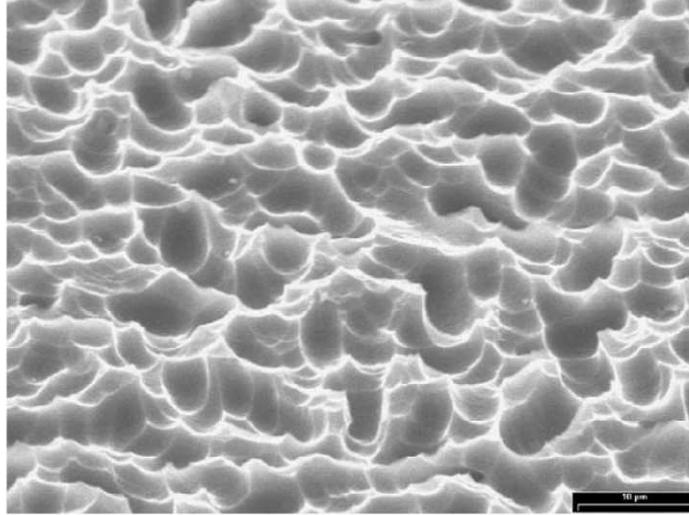


Fig.13. Image SEM d'une surface de silicium multicristallin après texturisation par la technique Isotropic Acid Etching [52].

b) La technique RIE (Reactive Ion Etching)

D'après [49], la réflectivité des substrats de silicium multicristallin ayant subi une texturisation conventionnelle dans une solution acide est plus élevée comparativement à celle des substrats de silicium monocristallin ayant subi le même type de texturisation. Dans ce cas, la texturisation par gravure plasma dite Reactive Ion Etching (RIE) se révèle attrayante et efficace. Cette gravure plasma avec une mixture gazeuse de $\text{SF}_6/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ [49] est une voie de texturisation sèche, sans contact utilisée particulièrement pour des substrats de silicium multicristallin minces, fragiles et de grandes surfaces [14], [52]. Ce procédé permet d'augmenter la rugosité de la surface texturée, ce qui réduit sa réflectivité en minimisant au maximum les pertes de silicium [53] mais provoque également une recombinaison élevée des porteurs dans l'émetteur [52]. Un aperçu des films obtenus par cette technique est présenté à la figure 14. Le Tableau 2 présente une comparaison des paramètres PV des cellules solaires texturées avec des procédés RIE et conventionnel [49].

Tableau 2. Paramètres PV des cellules solaires texturées avec des procédés RIE et conventionnel (de surface 243.36 cm^2 , AM1.5 G.) [49].

Type de texturisation	J_{cc} (mA/cm^2)	V_{co} (mV)	FF	η (%)
RIE	33.80	614	0.786	16.32
Conventionnelle	32.55	612	0.784	15.62

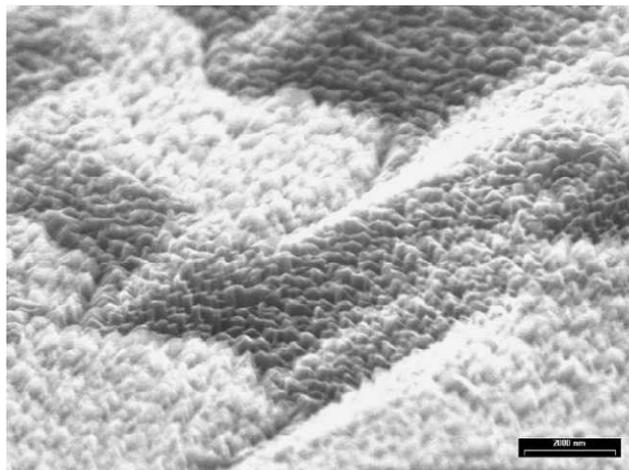


Fig.14. Image SEM d'une surface de silicium multicristallin après texturisation par la technique RIE [52].

3) Formation de l'émetteur

La technique la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque pour la réalisation de l'émetteur N^+ sur un substrat de silicium de type P, est la diffusion gazeuse de phosphore P à partir de $POCl_3$ (trichlorure de phosphoryle) dans un four porté à des températures élevées allant de $800^\circ C$ à $900^\circ C$ pour une durée de 30 minutes, suivie d'un recuit [54], [55]. La profondeur de jonction est généralement de l'ordre de $0.5 \mu m$. D'autres méthodes de diffusion telle que le Spray et la technique SOD sont également utilisées pour la formation de l'émetteur [56]. Le retrait de la couche résiduelle de silicate de phosphore (PSG : Phosphorus Silicate Glass) se fait dans un bain d'acide fluorhydrique HF dilué pendant 30 secondes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée puis d'un séchage [57]. L'isolation de bords (Edge isolation) de l'émetteur c'est-à-dire l'isolation entre l'émetteur et la face arrière est effectuée par le retrait de la couche N^+ des bords de la plaquette (sur la tranche) par une gravure plasma [58], [59]. Sans l'isolation des bords de la cellule, une grande partie du courant photogénéré peut passer directement de l'émetteur au contact arrière au lieu de passer à travers le circuit extérieur [58]. Autrement dit, cette isolation empêche la possibilité de court-circuiter la jonction P-N à la périphérie [53]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'isolation des bords des cellules solaires au silicium [60], [61], [62], [63], [64], la plus récente est proposée par Daniel Kray [58] utilisant le LASER, elle est appelée : "waterjet-guided laser". Cette technique permet de résoudre certains problèmes liés à l'utilisation du Laser conventionnel et semble parfaitement adaptée aux cellules solaires industrielles.

Le rendement photovoltaïque de la cellule dépend cruciallement de la surface de l'émetteur, de la concentration du dopage et de la profondeur de jonction. L'émetteur doit être optimisé de manière à réduire au maximum la résistance série qui dépend fortement de la conduction latérale des porteurs dans cette région [59]. Autrement dit, la collecte d'une grande partie des porteurs minoritaires doit être assurée sans provoquer des pertes résistives. Pour cela, la surface de l'émetteur doit montrer un bon compromis entre la collecte des porteurs (nécessité

d'une surface importante) et la recombinaison de ces photoporteurs qui diminue avec l'épaisseur. D'après [59], le rendement de la cellule solaire est plus élevé pour de faibles valeurs de dopage de l'émetteur en raison de la diminution des recombinaisons des porteurs minoritaires dans cette région. Et là encore, il s'agit de trouver un bon compromis dans la mesure où un faible dopage induit une forte résistance de contact (autrement dit un mauvais contact ohmique). La valeur du dopage de l'émetteur utilisé dans les cellules solaires commerciales à contacts sérigraphiés (SP solar cells) est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} permettant d'atteindre une résistance de contact assez faible [59]. Les résultats de simulation de l'influence du dopage de l'émetteur sur le rendement de conversion des cellules solaires sont présentés sur la figure 15 [59].

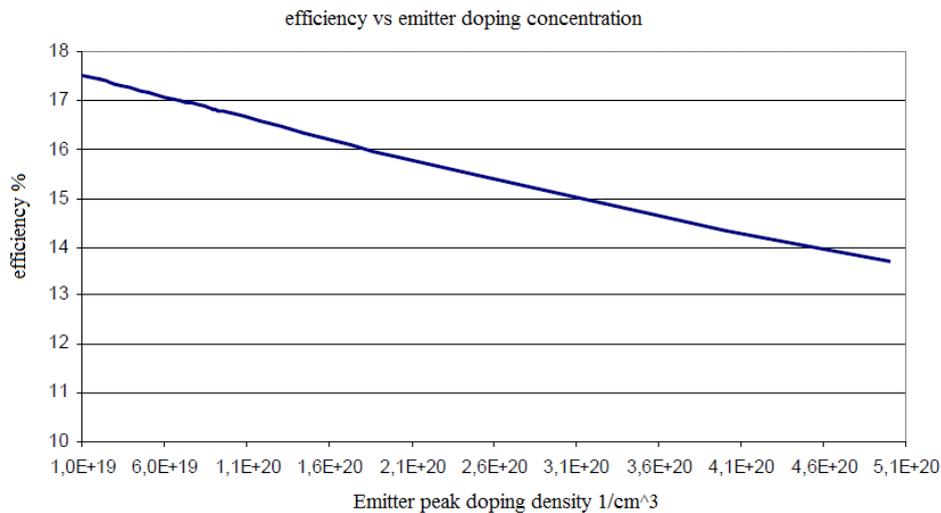


Fig.15. Simulation à 1 dimension de la dépendance du rendement de conversion avec la densité du dopage de l'émetteur [59].

4) Dépôt de la couche antireflet

Le dépôt d'une couche antireflet (CAR) sur la surface texturée permet de réduire d'avantage la réflectivité. Le choix de l'indice de réfraction n_{CAR} et de l'épaisseur d_{CAR} de la couche antireflet peut conduire à l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/semiconducteur.

✓ L'indice de réfraction optimal n_{CAR} s'écrit [65] :

$$n_{CAR} = \sqrt{n_0 \cdot n_{Si}} \quad (9)$$

où n_0 et n_{Si} sont respectivement les indices de réfraction de l'air et du silicium.

✓ Les épaisseurs possibles d_{CAR} pour la couche antireflet sont [65] :

$$d_{CAR} = \frac{(2m + 1)\lambda}{4 \cdot n_{CAR}} \quad (10)$$

Avec: m entier : m = 0, 1, 2, 3, 4...

λ : la longueur d'onde.

Dans le cadre des cellules solaires industrielles au silicium, les matériaux utilisés en tant que couches antireflet sont le dioxyde de titane TiO_2 et le nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x:\text{H}$ [15]. Le nitrure de silicium déposé par PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) est utilisé dans l'industrie PV comme couche antireflet et de passivation (surfactive et volumique) pour les cellules solaires [14]. En effet, ce matériau peut combiner de très bonnes propriétés optiques et passivantes du fait de la présence d'hydrogène en grande quantité dans les couches $\text{SiN}_x:\text{H}$ provenant du silane (SiH_4) utilisé lors du dépôt [66], [67]. Ces dépôts peuvent s'effectuer à des températures proches de 450°C , ce qui permet de limiter les phénomènes de dégradation thermique dans le silicium multicristallin [66].

5) Réalisation du champ de face arrière BSF

Dans l'industrie photovoltaïque, le BSF est réalisé par diffusion thermique d'Aluminium (Al) à haute température ($> 800^\circ\text{C}$) à partir d'une couche d'aluminium d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ [14] déposée sur la face arrière de la cellule. D'après [14], lorsque la température utilisée dépasse 800°C , la concentration d'aluminium dans le BSF augmente à $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ alors que la densité du dopage de la base pour un matériau de résistivité $1 \Omega \text{ cm}$ est de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; ceci conduit à la formation d'une jonction P/P^+ qui repousse les électrons minoritaires de la face arrière très recombinaisonnelle en les confinant dans la base. Ceci augmente aussi la statistique de collection des électrons par le contact de face avant. Le principe de la structure peut être modélisé par une vitesse de recombinaison effective S_{eff} de l'ordre de 200 cm/s au niveau de la jonction P/P^+ très inférieure à celle de la face arrière S_b [14]. De plus, la couche d'aluminium forme un contact ohmique avec l'électrode arrière et l'alliage aluminium/silicium dû au recuit thermique sert d'effet getter des impuretés métalliques [14].

6) Métallisation

Les contacts électriques de la cellule permettant sa connexion au circuit extérieur sont réalisés par sérigraphie d'argent en face avant sous forme de grille métallique et d'aluminium couvrant totalement la face arrière, suivie d'un recuit des métallisations à 600 et 850°C , respectivement [46].

Les cellules solaires ainsi fabriquées sont triées puis testées par les constructeurs sous un spectre lumineux artificiel correspondant à un spectre solaire typique AM1.5 de puissance 1000 W/m^2 sous une température de 25°C . Les rendements de conversion des cellules solaires sont donc normalisés afin de pouvoir les comparer.

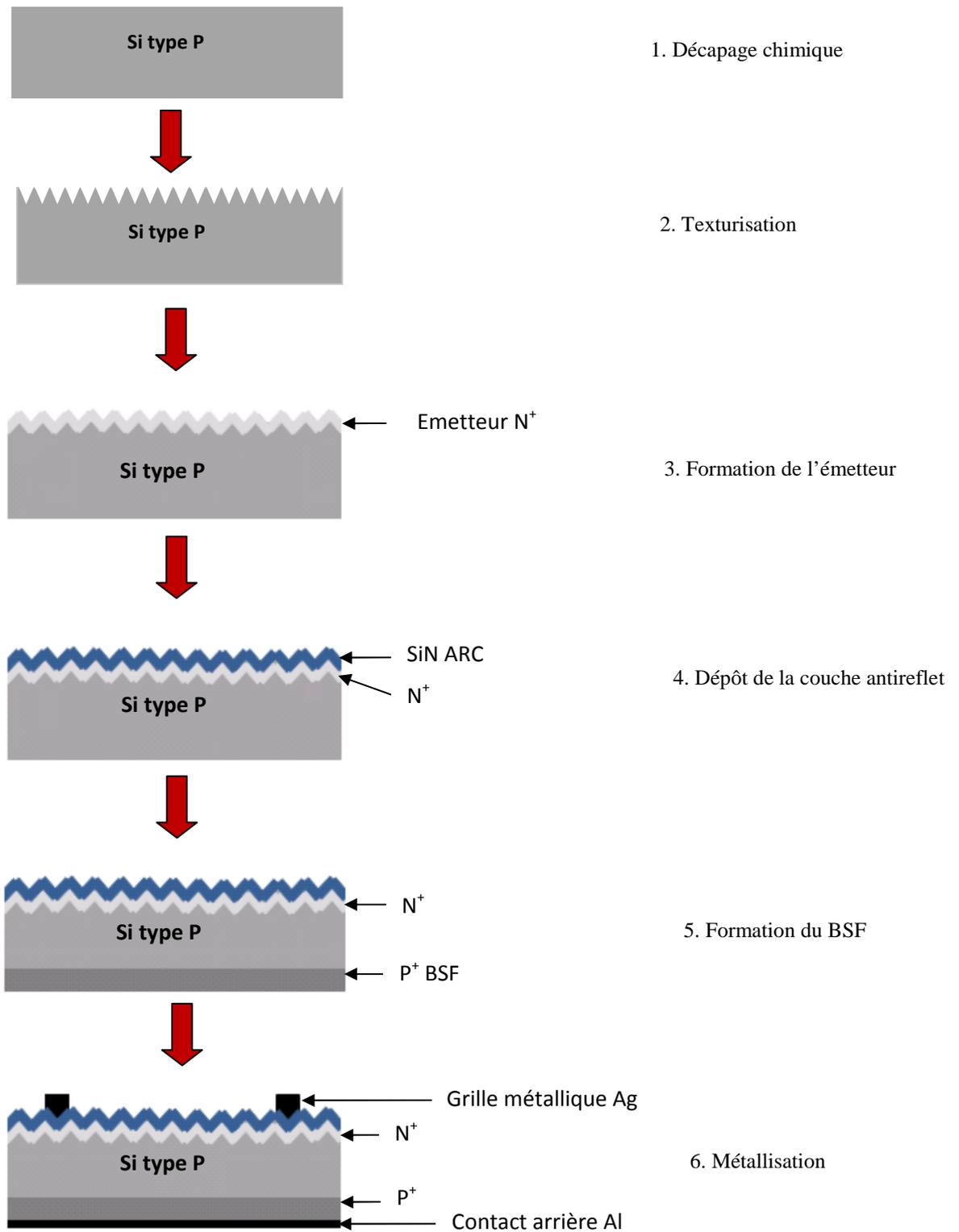


Fig.12. Etapes de fabrication d'une cellule solaire au silicium

1.4 Mécanismes de pertes en rendement photovoltaïque

Dans le cas idéal, le rendement de conversion d'une cellule solaire est défini comme le rapport de la puissance maximale fournie P_m sur la puissance solaire incidente P_i . Cependant, ce rendement est influencé par différentes pertes qui sont soit d'ordre physique (dues à la nature du matériau), soit d'ordre technologique (dues à la technologie utilisée).

$$\eta = P_m/P_i \quad (11)$$

L'équation (11) peut être réécrite comme suit:

$$\eta = (J_{cc}V_{co}FF)/\int_0^\infty P(\lambda)d\lambda \quad (12)$$

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en tenant compte des facteurs de pertes par la formule suivante [14] :

$$\eta = \underbrace{\frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda)d\lambda}{\int_0^\infty P(\lambda)d\lambda}}_{(1)} \cdot \underbrace{\frac{E_g \int_0^{\lambda_g} N(\lambda)d\lambda}{\int_0^\infty P(\lambda)d\lambda}}_{(2)} \cdot \underbrace{\frac{qV_{co}}{E_g}}_{(3)} \cdot \underbrace{FF}_{(4)} \cdot (1 - R) \cdot \underbrace{\frac{A_f}{A_t}}_{(5)} \cdot \underbrace{\eta_d}_{(6)} \cdot \underbrace{\eta_{col}}_{(7)(8)}$$

Certains facteurs ont des limites fondamentales sur lesquelles on ne peut pas intervenir. D'autres facteurs sont d'ordre technologique et peuvent être optimisés.

1.4.1 Pertes physiques

- (1) *Pertes par les photons de grande longueur d'onde*

Les photons possédant une énergie inférieure à E_g ne peuvent pas contribuer à la génération de paires électron/trou et sont donc perdus [14]. Sous éclairement AM 1.5, ces pertes sont estimées à 23% dans le cas du silicium [68].

- (2) *Pertes dues à l'énergie excédentaires des photons*

L'énergie excédentaire des photons absorbés est dissipée sous forme de chaleur (thermalisation), elle est donc perdue pour la conversion. Sous un éclairement AM1.5, ces pertes sont estimées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium [68].

- (3) *Facteur de tension* (qV_{co}/E_g)

Le facteur de tension est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{co}) par la tension de gap (E_g/q). A cause des recombinaisons Auger inévitables, V_{co} ne pourra dépasser 0.65 V pour les cellules solaires au silicium massif, elle pourrait atteindre 0.72 V pour une cellule d'une épaisseur 20 μm [69].

- (4) *Facteur de forme* (FF)

La caractéristique courant-tension I-V d'une cellule solaire ne peut avoir une forme rectangulaire puisqu'elle est représentée par les équations de Boltzmann (suivant une forme exponentielle). Le facteur de forme d'une cellule solaire idéale est estimé à 0.89 [14]. Le facteur de forme est limité dans la plupart des cas par des pertes par résistances série et parallèle.

Le rendement de conversion est donc limité par ces différentes pertes physiques à une valeur théorique maximale de 29% [32]. En pratique, cette valeur est diminuée par des pertes technologiques qui sont potentiellement évitables par l'adaptation de technologies avancées aux processus de fabrication des cellules solaires.

1.4.2 Pertes technologiques

Les pertes technologiques les plus importantes sont occasionnées principalement par des facteurs optiques et électriques incluant les facteurs résistifs et de recombinaison [59].

- Pertes optiques

- (5) *Pertes par réflexion*

Les pertes par réflectivité sont évaluées à 35% dans les cellules solaires au silicium [15]. Ce problème technologique peut être résolu par une texturisation adéquate de la surface avant suivie d'un dépôt de couche antireflet.

- (6) *Pertes dues à l'ombrage des métallisations de contact* A_f/A_t

Les contacts métalliques de la face avant sont opaques et provoquent un ombrage proportionnel à la surface de l'électrode. Il s'agit d'une limite technologique engendrée par le taux de couverture donné par : $1 - A_f/A_t$ où A_f étant la superficie de la face avant non couverte par le contact métallique et A_t l'aire totale [14]. Dans la cellule solaire standard, le taux de couverture est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts (nécessité de métallisations fines) et les pertes causées par résistance série (nécessité de métallisations larges). Dans le cas des cellules solaires à contacts arrière, les contacts métalliques sont localisés sur la face arrière, il en résulte $A_f/A_t = 1$ et donc un taux d'ombrage nul.

- ***(7) Pertes dues à l'absorption incomplète des photons***

Des photons ayant l'énergie nécessaire traversent le matériau sans être absorbés à cause de l'épaisseur limitée de la cellule. L'absorption peut être augmentée par des techniques de "piégeage par réflexion" sur la face arrière de la cellule [14].

- **Pertes électriques**

Dans les cellules solaires, les pertes électriques sont provoquées essentiellement par la résistivité des contacts ohmiques et par recombinaison [59].

- ***(8) Pertes par recombinaison/ rendement de collecte***

Les porteurs photogénérés ne sont pas tous collectés. Certains se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule avant d'atteindre la jonction. Le rendement de collecte est défini comme le rapport entre le nombre de porteurs collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. Ces mécanismes de pertes sont notamment [59]:

- i. Pertes par recombinaison des porteurs dans l'émetteur et la base de la cellule solaire via les défauts, impuretés ou joints de grains ;
- ii. Pertes par recombinaison surfacique en face avant ;
- iii. Pertes par recombinaison surfacique en face arrière.
- iv. Pertes par recombinaison volumique Shockley-Read-Hall (SRH).

- ***Pertes résistives des contacts***

- i. Pertes par résistance série dans la grille métallique et dans le busbar;
- ii. Pertes par résistance de contact aux interfaces métal-semiconducteur ;
- iii. Pertes par résistance série dans la métallisation arrière ;
- iv. Pertes résistives dues aux courts-circuits entre les électrodes positives et négatives de la cellule.

1.5 Propriétés des films de dioxyde de titane

1.5.1 Le choix du TiO_2

Les matériaux actuellement utilisés en tant que couche antireflet dans les cellules solaires au silicium sont : le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure de silicium (SiN_x), le sulfure de zinc (ZnS). Le TiO_2 présente le principal avantage d'avoir d'excellentes propriétés optiques avec la possibilité de réduire les coûts de production [15]. En effet, le TiO_2 peut être déposé à basse température et à pression atmosphérique [70], ceci répond à notre objectif d'élaborer des couches antireflet permettant un meilleur confinement optique tout en réduisant au maximum les coûts de fabrication.

Le TiO_2 est le matériau préféré des expérimentateurs pour sa facilité d'adaptation à la plupart des techniques expérimentales combinée à la familiarité de l'industrie avec sa technologie. Le TiO_2 est utilisé comme couche antireflet dans la plupart des cellules solaires commerciales à contacts sérigraphiés [15].

Les facteurs optiques sont pris en compte lors du choix d'un matériau pour une application comme couche antireflet ; de ce point de vue le TiO_2 offre le meilleur choix pour une production industrielle vu son indice de réfraction élevé (de l'ordre de 2.5 pour l'anatase et 2.7 pour le rutile à 600 nm) [71] combiné à une excellente transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge [72], [73]. De plus, le TiO_2 présente une bonne dureté mécanique [74], une très bonne résistance chimique et une excellente stabilité à haute température [75].

1.5.2 Propriétés physiques

Le dioxyde de titane existe sous sa forme amorphe qui peut être déposée à basse température allant de 100 – 150°C, ou cristalline regroupant trois phases : brookite (orthorhombique, $a = 5.436 \text{ \AA}$, $b = 9.166 \text{ \AA}$, $c = 5.135 \text{ \AA}$), anatase (tétraogonale, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$) [76] et rutile (tétraogonale $a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$) [77]. De nombreuses études rapportent que le TiO_2 se cristallise lorsque la température de dépôt ou de recuit dépasse 350°C [15]. Les propriétés physiques, chimiques, optiques et électriques du TiO_2 dépendent fortement de la phase cristalline de la couche déposée. La phase brookite peu abondante est rarement observée dans les films déposés. Les deux phases : rutile, forme thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable jouent un rôle important dans les applications du TiO_2 . Plusieurs paramètres peuvent affecter la nature de la phase cristalline du TiO_2 déposé ; les plus importants sont : la technique de dépôt, la température de dépôt, la température de recuit, la pression de dépôt, le taux de dépôt, le type de précurseur ainsi que le type de substrat. La phase anatase est généralement observée à des températures de dépôt allant de 350 – 700°C tandis que les hautes températures ($\geq 800^\circ\text{C}$) favorisent la croissance du rutile [15]. Le diagramme de la figure 16 illustre le mécanisme de transformation de la phase anatase à la phase rutile du TiO_2 d'une façon irréversible (en tant que matériau massif)

sous l'effet d'une température de recuit suffisamment élevée [78]. Comme le montre cette figure, la haute température favorise l'agglomération des particules anatase qui s'entassent en formant des particules rutile sous un processus exothermique.

Les cellules élémentaires des deux structures anatase et rutile sont données par la figure 17 [77]. Dans les deux structures, chaque atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène, et les atomes d'oxygène établissant des liaisons avec trois atomes de titane dans une configuration octaédrique. Les deux structures diffèrent par la façon dont sont connectés ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être liés par les arêtes et les sommets dans le cas du rutile et uniquement par les sommets pour l'anatase.

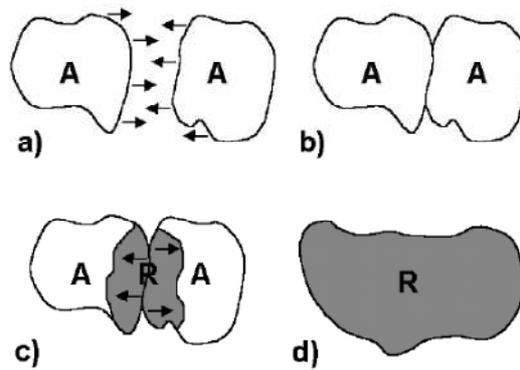


Fig.16. Mécanisme de transformation de la phase anatase à la phase rutile [78].

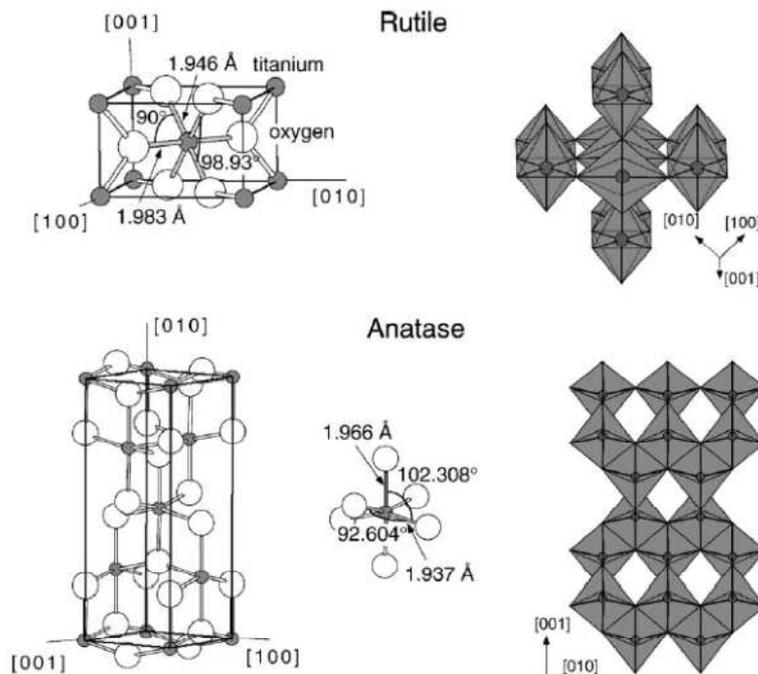


Fig.17. Schéma de la maille élémentaire du TiO_2 sous ses différentes phases : anatase et rutile [77].

Le Tableau 3 présente les propriétés physiques des différentes phases du TiO₂ [76], [77]. La comparaison des trois structures, du point de vue densité, montre que l'anatase est la moins dense des trois phases, ce qui favorise la diffusion des impuretés [79]. Le TiO₂ amorphe présente des densités variant entre 2.4 g/m³ [80] pour les films poreux à 3.2 – 3.65 g/cm³ [81].

Tableau 3. Résumé des propriétés du dioxyde de titane massif [76], [77].

Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Groupe spatial	D_{4h}^{14} - P4 ₂ /mnm	D_{4h}^{19} - I4 ₁ /amd	D_{2h}^{15} - Pbca
Paramètres de maille (nm)	a = b = 0.4584 c = 0.2953 c/a = 0.644	a = b = 0.3733 c = 0.937 c/a = 2.51	a = 0.5436 b = 0.9166 c = 0.5135 c/a = 0.944
Densité (Kg/m³)	4240	3830	4170
Température de fusion (°C)	1870		
Température d'ébullition (°C) à la pression pO₂ 101.325 kPa	2927		
Résistance électrique	Température (K) 773 1073 1473	Résistivité (Ω.m) 3×10^5 1.2×10^2 8.50×10^2	
Constante de Hall (m³/c)	Température (K) 500	Constante de Hall 2×10^{-6}	
Mobilité des électrons, μ (cm²/V.s)	1 [82]	10 [82]	
Gap énergétique (eV)	3.0 (indirect) [82]	3.2 (indirect) [82]	
Indice de réfraction	2.9467	2.5688	2.809
Rayon atomique (nm)			
O	0.066		
Ti	0.146		
Rayon ionique (nm)			
O (-2)	0.14		
Ti (+4)	0.064		

1.5.3 Propriétés structurales

1.5.3.1 TiO₂ déposé par le procédé de dépôt physique en phase vapeur PVD

a) TiO₂ déposé par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (DC magnetron sputtering)

Les propriétés des couches minces de TiO₂ déposé par pulvérisation cathodique dépendent crucialement des conditions de dépôt notamment :

- La pression totale ;
- La distance cible-substrat ;
- La concentration d'oxygène dans le gaz de pulvérisation ;
- La température de recuit.

▪ Effet de la pression totale

Le Tableau 4 montre l'influence de la pression totale dans le gaz de pulvérisation sur les propriétés structurales de TiO₂ déposé par pulvérisation magnétron en mode DC (direct current) [83]. D'après [84], l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la diminution de la pression totale est due à une augmentation du libre parcours moyen des espèces du plasma ; ceci explique la cristallisation progressive du TiO₂ pour de faibles valeurs de pression. Cette cristallisation est accompagnée d'une augmentation de l'épaisseur des couches de TiO₂, d'une réduction de la taille des grains et d'un léger rétrécissement du gap énergétique qui dépend du taux de cristallinité (Tableau 4).

Tableau 4. Effet de la pression totale sur les propriétés structurales du TiO₂ déposé par pulvérisation [83].

Pression totale (mTorr)	Thickness (nm)	Phase	Taille des grains (nm)	E _g sur verre (eV)
4	305	Rutile + Anatase	28	3.12
8	280	Anatase	28	3.17
16	280	Anatase	30	3.18
32	240	Amorphe	30	3.29

- **Effet de la distance cible-substrat**

H. Toku et al [85] ont étudié l'influence de la concentration d'oxygène et la distance cible-substrat sur la structure et la morphologie des films de TiO_2 déposés par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (mode DC) à une température ne dépassant pas 150°C . Comme on peut l'observer à partir des spectres DRX de la figure 18, la cristallinité des films de TiO_2 s'améliore en diminuant la distance cible-substrat d_{s-t} ; les films déposés à une distance $d_{s-t} = 15$ mm ont développé une phase bien cristallisée d'anatase tandis que les films déposés à une distance $d_{s-t} > 25$ mm sont amorphes. En effet, les références [86], [87] indiquent que des films de TiO_2 cristallins de bonne qualité peuvent être obtenus en maintenant le substrat plus près de la cible.

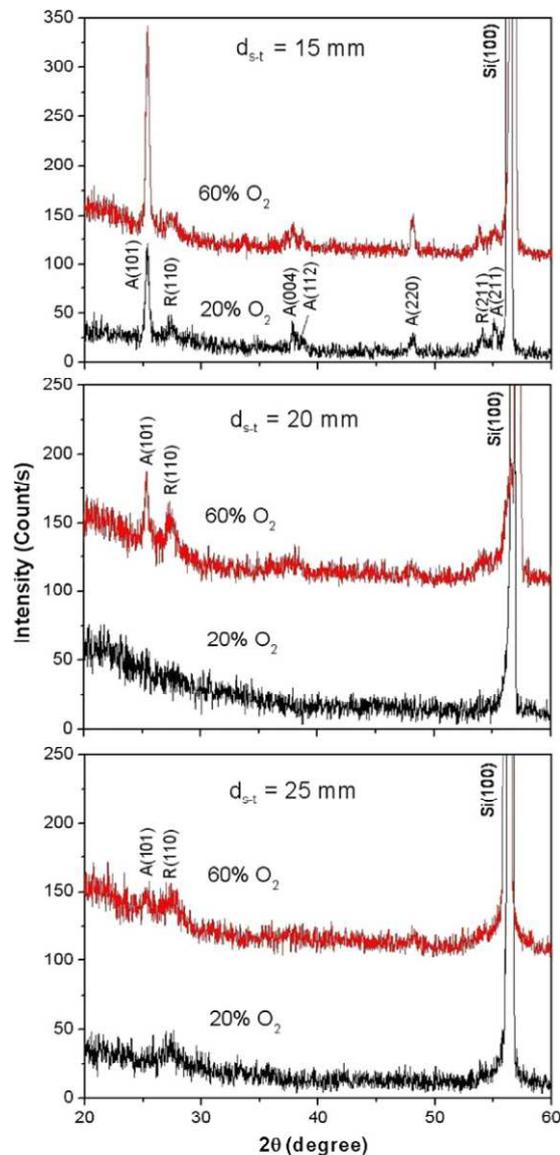


Fig.18. Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de films de TiO_2 déposés sur Si (100) à différentes distances d_{s-t} : 15 (a), 20 (b) et 25 mm (c) [85].

▪ Effet de la concentration d'oxygène

A partir des spectres de diffraction de la figure 19, il s'avère que des pics de diffraction plus prononcés correspondant à la phase anatase pure de TiO_2 apparaissent pour des concentrations en oxygène de 20-30%. Ces pics ont tendance à diminuer graduellement lorsque la concentration d' O_2 est supérieure à 30%. La meilleure condition d'obtenir des films de TiO_2 de phase anatase est de maintenir la concentration d' O_2 à 30% en atmosphère argon-oxygène (Ar/O_2) [85]. La rugosité des films déposés diminue de 11 à 8 nm lorsque la concentration d' O_2 augmente de 20 à 60% (figure 20). Cette valeur augmente à 13 nm pour une concentration en oxygène pur de 100%. Cependant, l'augmentation de la concentration d'oxygène améliore l'uniformité de surface des films, avec une absence d'impuretés, donnant lieu à des dépôts plus homogènes [85].

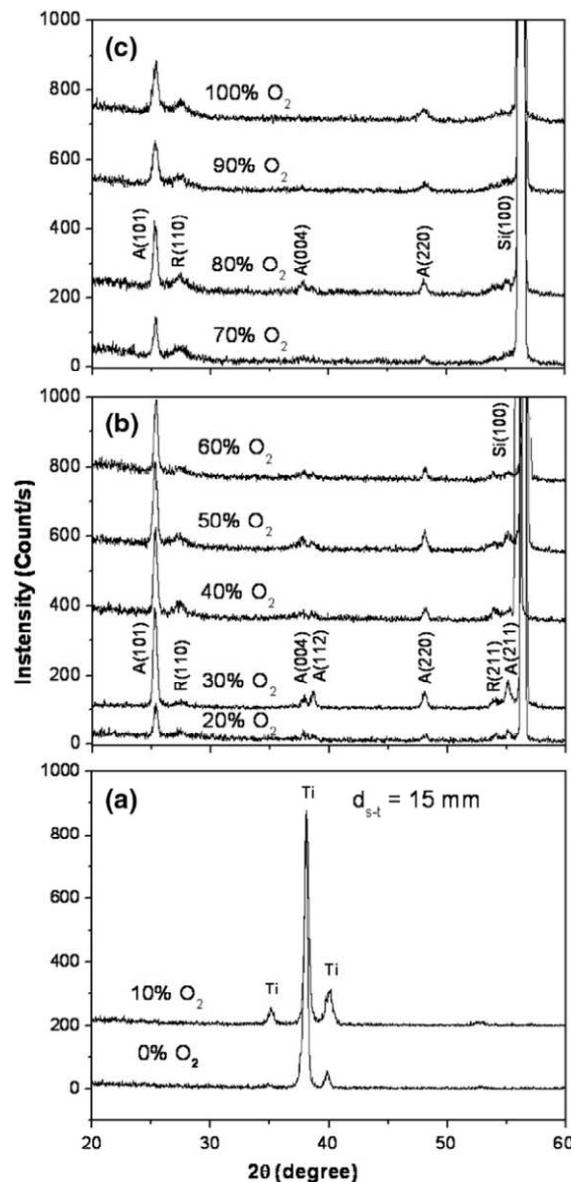


Fig.19. Spectres de diffraction des rayons X des films de TiO_2 déposé sur Si (100) sous des concentrations O_2 variant de 0 – 100% en atmosphère argon-oxygène Ar/O_2 [85].

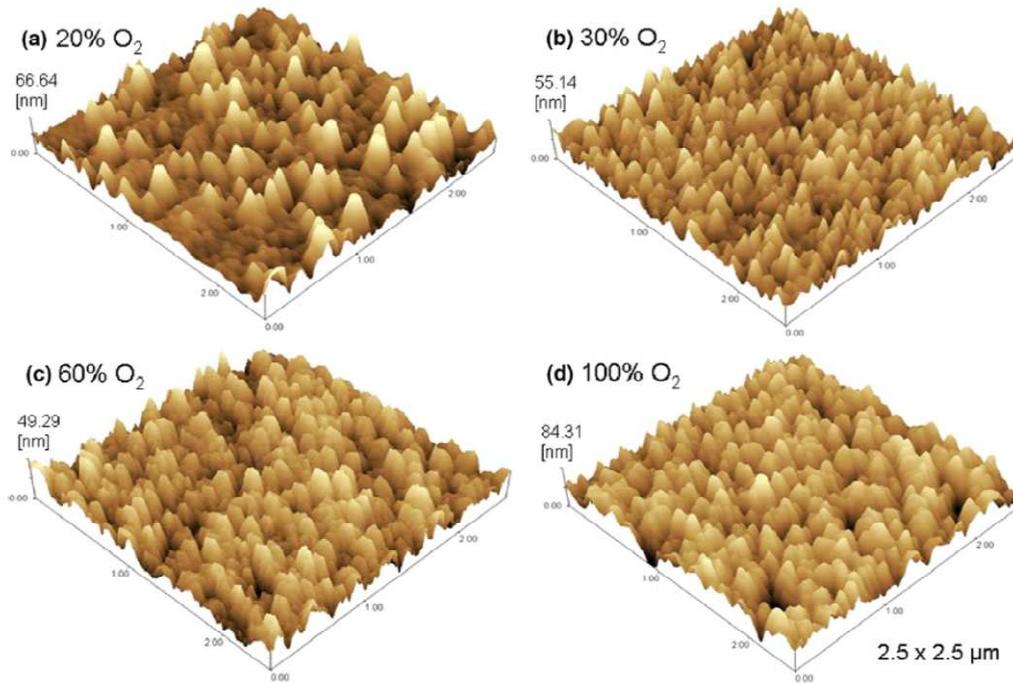


Fig. 20. Images AFM de la surface des films de TiO_2 déposés à une distance $d_{s-t} = 15$ nm, sous des concentrations d' O_2 : 20%, 30%, 60%, 100% [85].

▪ Effet de la température de recuit

L'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales des films minces de TiO_2 déposés par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu a été étudiée par Karunakaran et al [88]. Il a été établi que les films de TiO_2 déposés à une distance cible-substrat $d_{s-t} = 80$ mm sont stoechiométriques.

Les analyses DRX (figure 21) révèlent que ces films sont fondamentalement amorphes ; cependant leur structure se cristallise après un recuit à haute température donnant lieu à des films polycristallins avec une symétrie tétragonale. Lorsque la température de recuit est de 663 K, on observe l'apparition des pics correspondant aux phases cristallines : anatase [(101), (004)] et rutile (110) tandis que la phase anatase avec les orientations (101), (004) et (105) prédomine dans le cas des films recuits à 773 K. La taille des grains augmente également avec l'augmentation de la température de recuit [88]; ce qui engendre une réduction de la concentration des dislocations et des défauts structuraux [89].

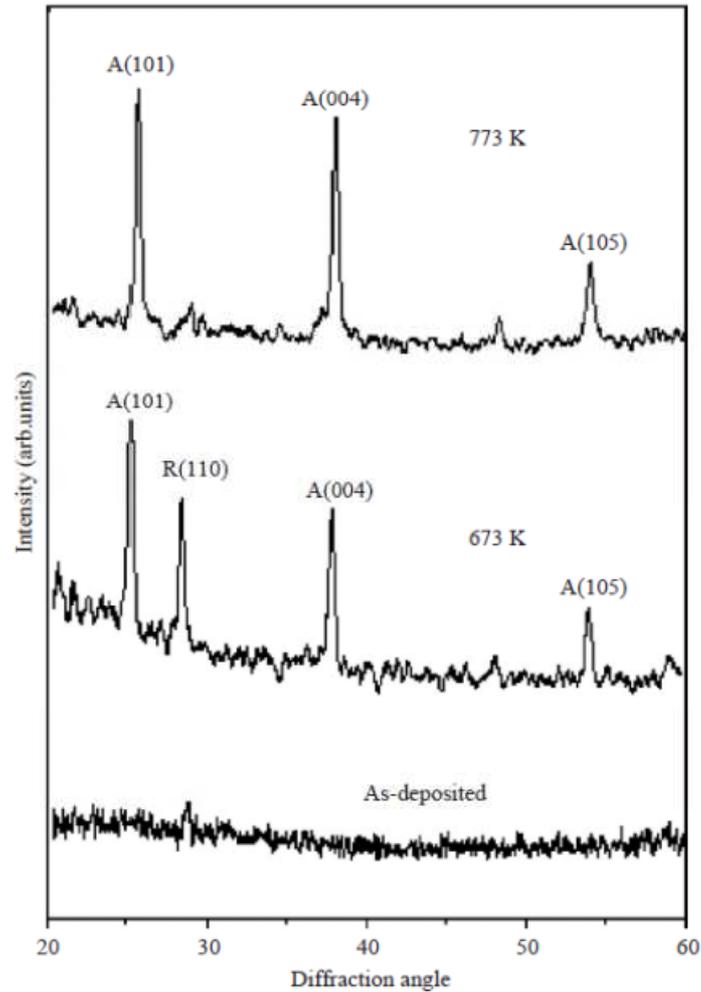


Fig.21. Spectres de diffraction des rayons X des films minces de TiO_2 déposés sur silicium (100) sans et avec recuit à 663 et 773 K [88].

b) TiO_2 déposé par évaporation sous faisceau d'électrons (electron-beam evaporation)

La figure 22 montre les spectres DRX des films minces de TiO_2 déposés par le procédé conventionnel d'évaporation sous faisceau d'électrons, à la température de 473 K, avant et après recuit à l'air sous différentes températures : 573 K, 773 K, 973 K, 1173 K et 1373 K pendant 4 heures. Les couches de TiO_2 présentent une structure amorphe (ou faiblement cristallisée) avant le recuit due à une faible énergie et une faible mobilité des particules heurtant le substrat (diffusion de surface lente) [90]. Après recuit, les films de TiO_2 montrent des pics de diffraction caractéristiques de la phase anatase avec les plans (101), (004) et (105). Quand la température de recuit atteint 1373 K, d'autres pics correspondant aux plans (103), (200) et (204), caractérisant la structure anatase, apparaissent avec une faible intensité. La topographie des films minces de TiO_2 est illustrée par la figure 24. Les analyses AFM indiquent que le RMS de rugosité (Root Mean Square roughness) augmente de 0.40 nm à 5.03 nm avec l'augmentation de la température de recuit de 573 K à 1375 K (figure 23), et en

même temps, la taille des grains augmente de 23 nm à 59 nm [90]. Le recuit thermique améliore la cristallisation de surface tout en augmentant la taille des grains ceci implique une augmentation de la rugosité de surface [90].

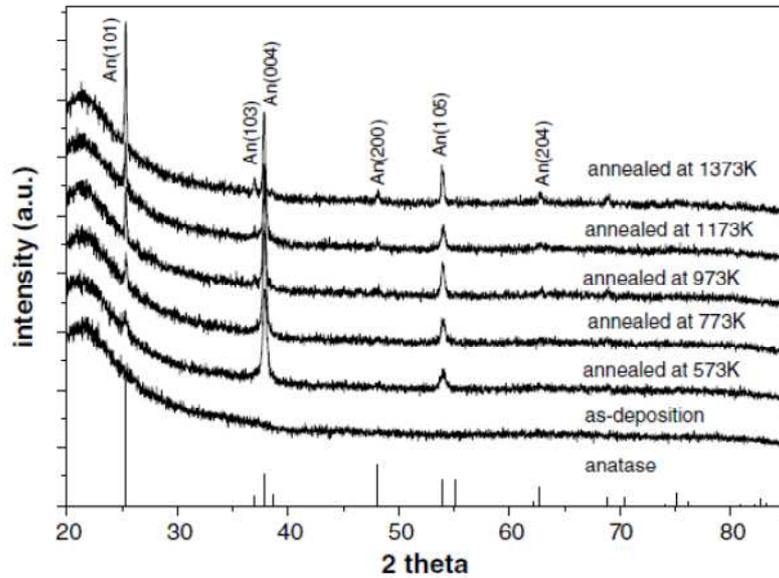


Fig. 22. Spectres DRX des films minces de TiO_2 recuit à différentes températures pendant 4 heures [90].

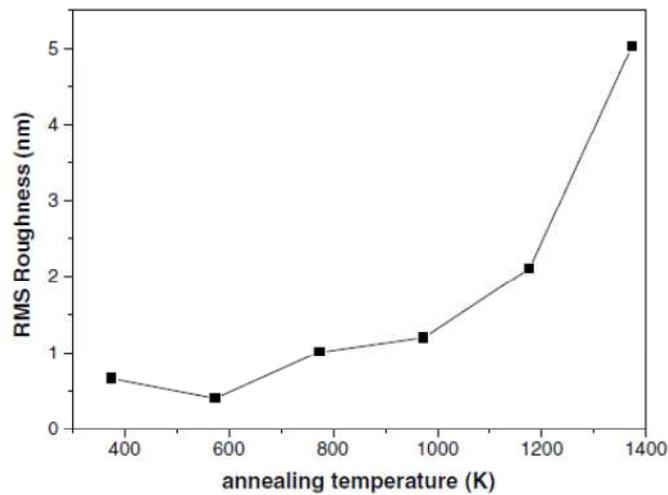


Fig.23. Influence de la température de recuit sur la rugosité de surface des films minces de TiO_2 [90].

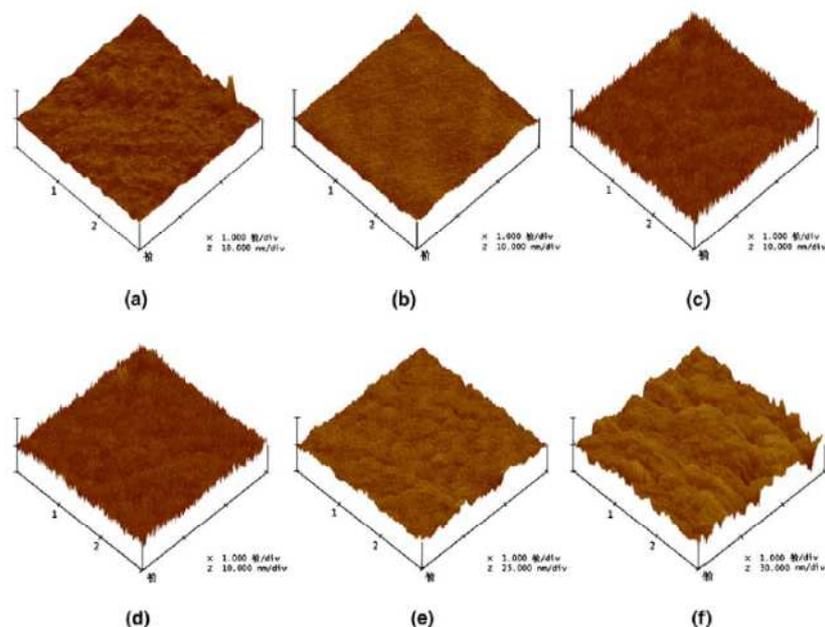


Fig. 24. Images AFM (3D) de la surface des couches minces de TiO_2 avant et après recuit à différentes températures pendant 4 heures [90].

1.5.3.2 TiO_2 déposé par le procédé Sol gel

Des films minces de TiO_2 ont été déposés par voie sol gel sur des substrats de silicium par Legrand-Buscema et al [91]. La caractérisation structurale de ces films montre que la phase anatase est formée après un recuit à 400°C pendant 2 h [91]. La figure 25 montre les spectres de diffraction des rayons X des films minces de TiO_2 déposés sur silicium $\text{Si}(001)$ et recuits à différentes températures variant entre 400 et 800°C pendant 2 h. On peut voir que les films recuits à des températures allant de 400 à 700°C présentent seulement la phase anatase tandis que les films recuits à 800°C montrent, en outre, la présence de la phase rutile. La figure 26 montre l'évolution de la morphologie des couches minces de TiO_2 en fonction de la température de recuit. Comme on peut le voir, les films recuits à des températures allant de 400 à 700°C présentent des grains de même forme ; cependant leur taille augmente avec l'augmentation de la température de recuit. On peut observer aussi une augmentation de la porosité inter granulaire et la rugosité de surface avec l'augmentation de la température de recuit. A 800°C , les grains présentent une autre forme prolongée et anisotrope correspondant à la cristallisation de la phase rutile [91].

L'influence de l'atmosphère de recuit sur les propriétés morphologiques des films de TiO_2 a été étudiée par San Vicente et al [92]. La comparaison entre les figures 27 (a) et (b) montre une diminution de la taille des grains dans les films recuits sous vide.

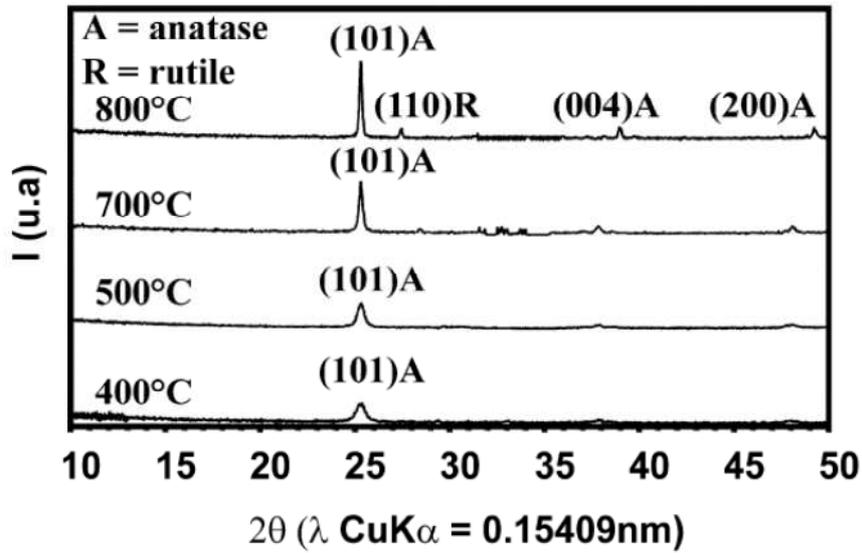


Fig.25. Spectres DRX des films minces de TiO₂ recuits à différentes températures [91].

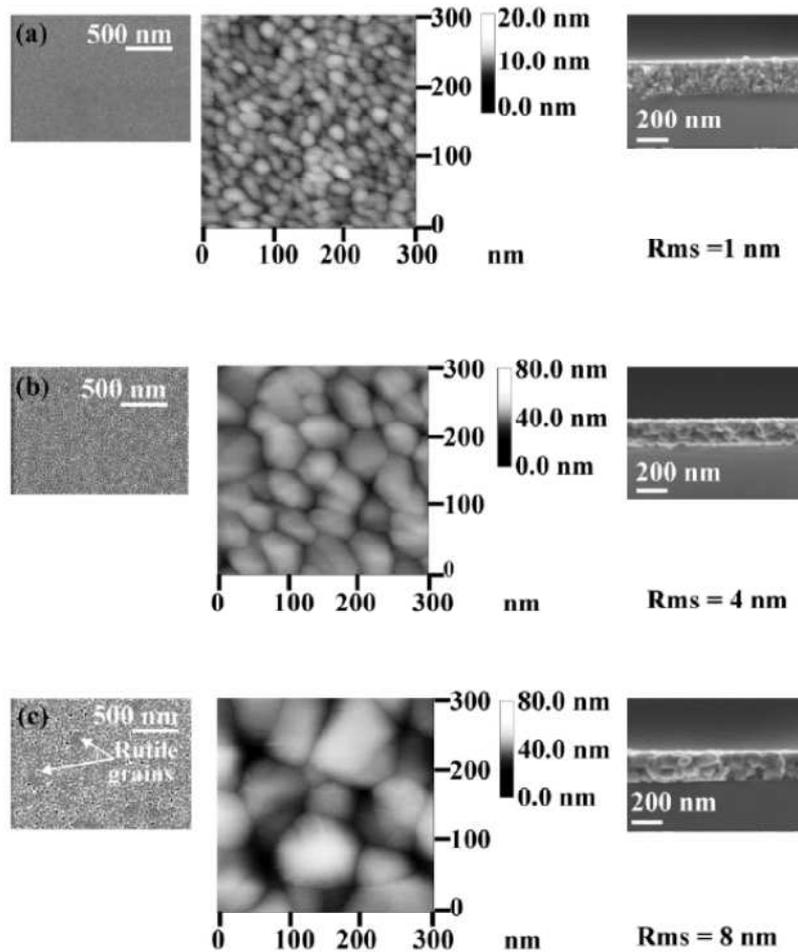


Fig.26. Images SEM et AFM des films minces de TiO₂ recuits à différentes températures pendant 2 h : (a) 400, (b) 700 et (c) 800°C [91].

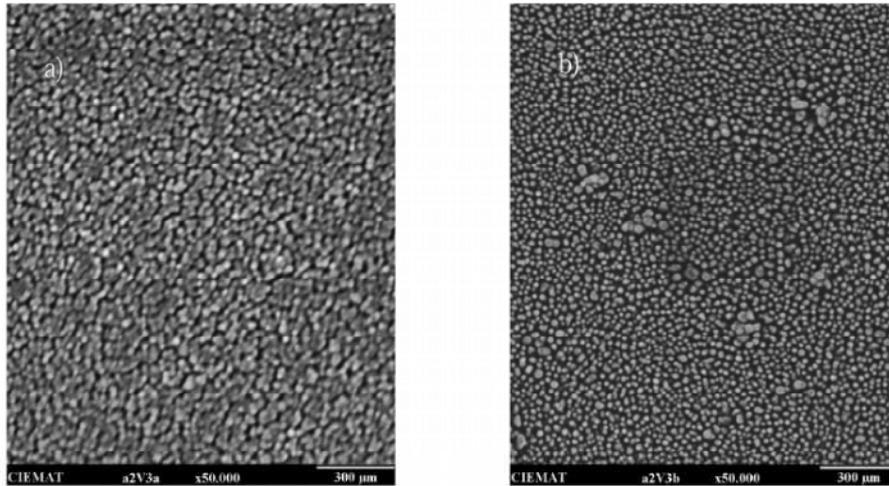


Fig.27. Images SEM des couches de TiO₂ déposées sur verre et recuites à [92]:

- (a) 400°C à l'air ;
- (b) Sous vide.

Hemissi et al [93] ont élaboré du TiO₂ nanocristallin en couches minces par les procédés de sol gel et dip-coating. La figure 28 révèle la structure cristalline des films de TiO₂ déposés sur verre et recuits sous un flux d'oxygène à la température de 400°C pendant 20 min. Ces films présentent une structure anatase avec une orientation préférentielle selon la direction [101] et une phase rutile à $2\theta = 47.67^\circ$ [93]. D'après [94], en utilisant la technique spin-coating, la formation des liaisons Ti-O-Ti de la phase anatase a lieu après un recuit à 450°C tandis que la phase rutile apparait à des températures de recuits supérieures à 700°C. La figure 29 illustre la morphologie des films de TiO₂ recuits à 600°C pendant 30 min révélant les nanoparticules extra fines de TiO₂ avec une taille des grains de 20 nm.

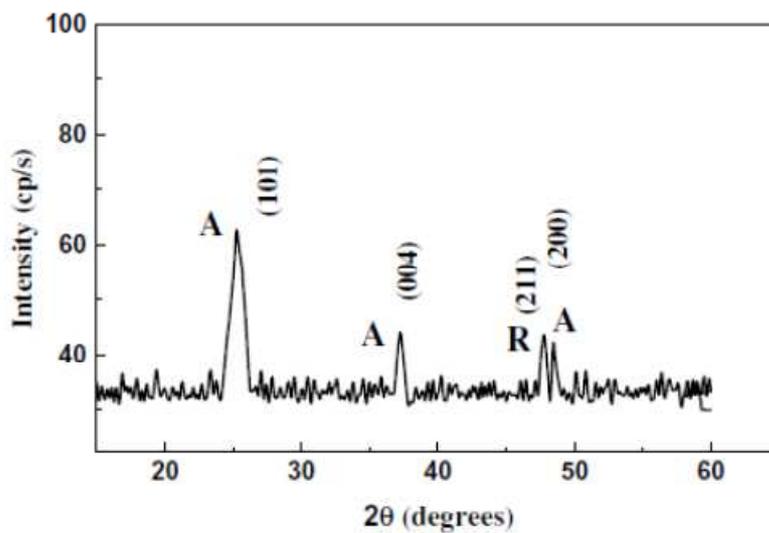


Fig.28. Spectre DRX des couches minces de TiO₂ recuits à 400°C pendant 20 min [93].

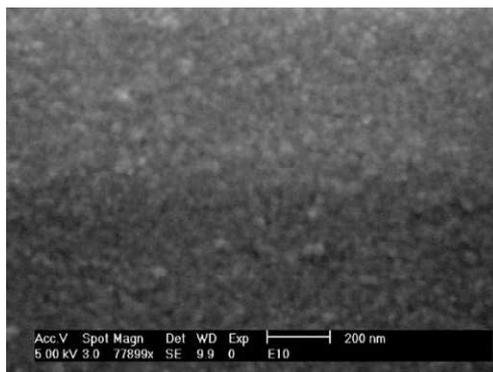


Fig.29. Image SEM des nanoparticules de TiO_2 recuit à 600°C pendant 30 min [93].

L'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales des films minces de TiO_2 élaborés par la technique sol gel dip-coating a été étudiée par [95]. Le processus de croissance des microparticules dans les films de TiO_2 en fonction de la température est illustré sur la figure 30. Il a été rapporté [95] que les microparticules de TiO_2 se développent suivant un processus de densification intra-agglomérée en dessous de 1000°C , tandis que le processus de densification inter-agglomérée prend place quand la température de calcination dépasse 1000°C . En effet, comme on peut le constater sur la figure 30, La cristallinité des films calcinés à 500 et 600°C est visiblement claire mais il est difficile d'identifier les particules secondaires à ces températures (figures 30 (b) et (c)). Par contre, les films calcinés à 700°C (figure 30 (d)) sont composés de particules secondaires ayant des tailles comprises entre $30 - 40$ nm ; dans ce cas les particules primaires comportant ces particules secondaires ne peuvent pas être identifiées. Quand la température augmente à 800°C , le film (figure 30 (e)) bascule vers l'état aggloméré et la taille des grains peut atteindre $50-70$ nm en raison de la densification. La figure 30 (f) montre la densification par calcination à 900°C due à l'élimination des pores inter granulaires. La taille des particules secondaires a augmenté jusqu'à atteindre $70-100$ nm. Cette valeur augmente encore jusqu'à $150-300$ nm aux températures de 1000 et 1100°C (figures 30 (g) et (h)) [95].

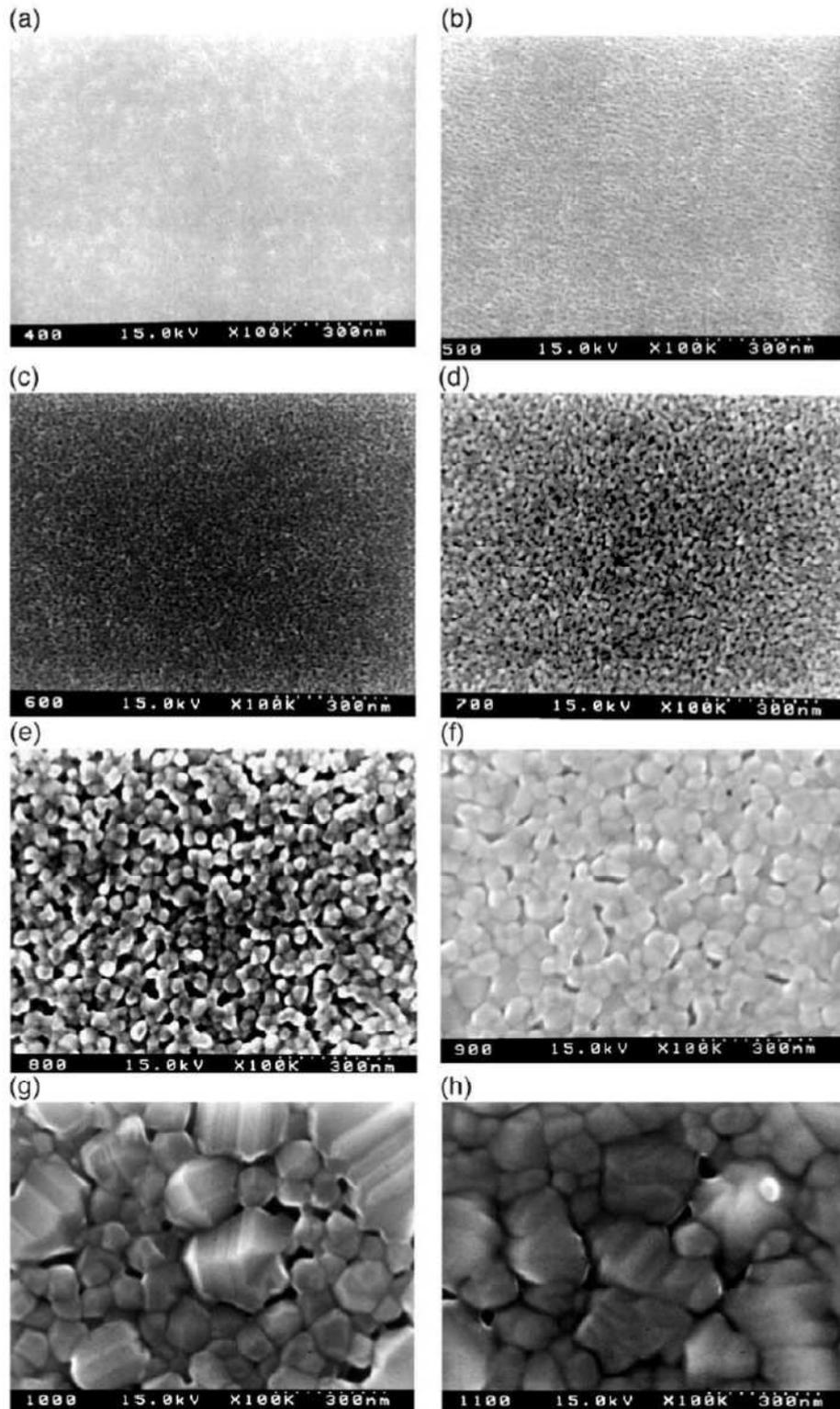


Fig.30. Micrographie SEM des films minces de TiO_2 calcinés à plusieurs températures pendant 1 h [95]:

(a) 400°C ; (b) 500°C ; (c) 600°C ; (d) 700°C ; (e) 800°C ; (f) 900°C ; (g) 1000°C ; (h) 1100°C .

1.5.3.3 TiO₂ déposé par la technique Spray Pyrolyse

La technique Spray Pyrolyse a été utilisée par plusieurs chercheurs [96], [97], [98], [99] pour l'élaboration des couches minces de TiO₂. Shinde et al [99] ont étudié l'influence de l'épaisseur des couches de TiO₂ sur les propriétés structurales de ces films. La figure 31 présente les spectres DRX des films de TiO₂ déposés sur verre à 470°C, à partir du Titanyle acetylacetonate C₁₀H₁₄O₅Ti utilisé comme précurseur, pour différentes valeurs d'épaisseurs. Cette figure révèle que la formation de la phase anatase du TiO₂ se produit lorsque l'épaisseur du film est supérieure ou égale à 123 nm. Ces films présentent des pics de plus en plus prononcés correspondant aux plans (101), (004), (200), (105), et (211) de la phase anatase du TiO₂, ainsi que des pics supplémentaires correspondant aux plans (204) et (116) présents dans les films les plus épais [99].

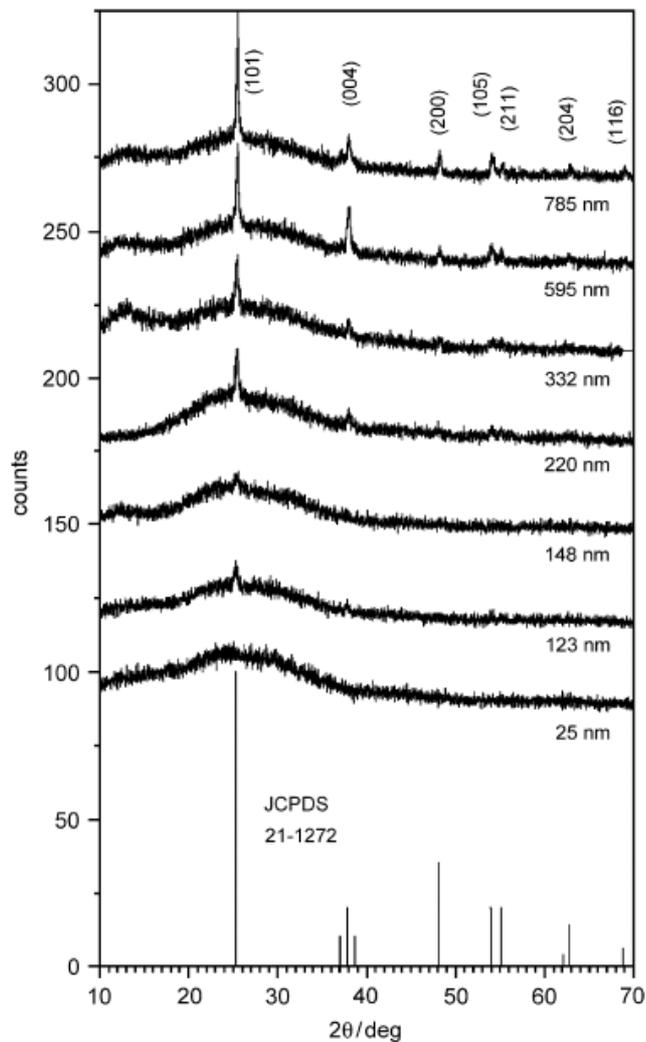


Fig.31. Spectres DRX des films de TiO₂ déposés à 470°C sur verre pour des épaisseurs variant entre 25 et 785 nm [99].

1.5.3.4 TiO₂ déposé par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD

P.S. Shinde et al ont élaboré des films minces de TiO₂ nanocristallin par la technique CVD, en utilisant le Tetraisopropoxide de titane (TTIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄) comme précurseur, à la température de 400°C pendant 20 min [100]. Comme le montre la figure 32, l'apparition des pics correspondant aux plans (101), (200) et (211) confirment la phase anatase pure du TiO₂ avec une structure tétragonale. La taille des grains est estimée à 10 ± 2 nm [100].

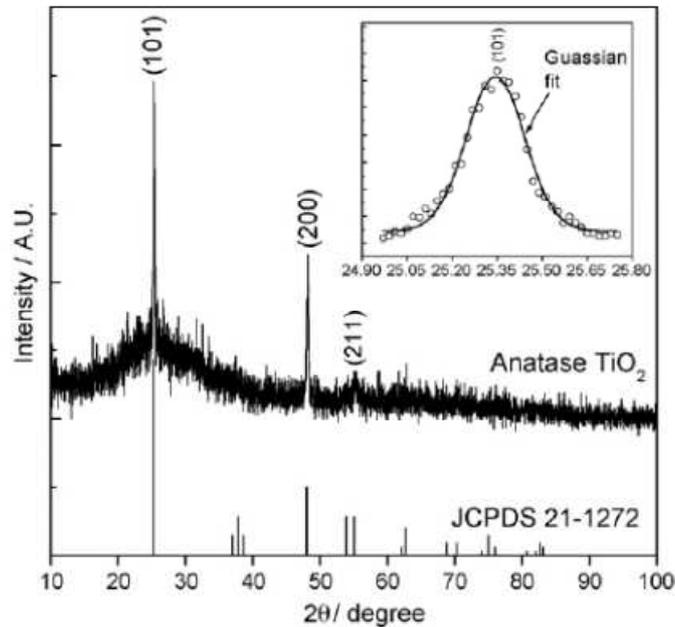


Fig.32. Spectres DRX des films minces de TiO₂ déposés par CVD sur verre à 400°C pendant 20 min (pression totale 1 Torr) [100].

1.5.3.5 TiO₂ déposé par APCVD (CVD à pression atmosphérique)

Quinonez et al [101] ont déposé des couches minces de TiO₂ sur des substrats de verre et d'ITO par la technique APCVD en utilisant le TiCl₄, source de Ti, comme précurseur et l'éthyle acétate (CH₃COOCH₂CH₃) comme source d'oxygène. Ils ont remarqué que les propriétés structurales des films de TiO₂ obtenus dépendent fortement du type de substrat. En effet, comme le montre la figure 33, les films de TiO₂ déposés sur des substrats en verre à des températures supérieures ou égales à 500°C se développent suivant une structure tétragonale de type rutile tandis que les films de TiO₂ déposés sur des substrats d'ITO sont anatases. Par contre, les films de TiO₂ déposés sur verre à des températures inférieures à 400°C sont amorphes. On en déduit que la structure cristalline du substrat semble être un facteur responsable des différentes structures observées dans les films de TiO₂. Une explication claire à ce phénomène de croissance selon la structure cristalline du substrat est donnée par la référence [101].

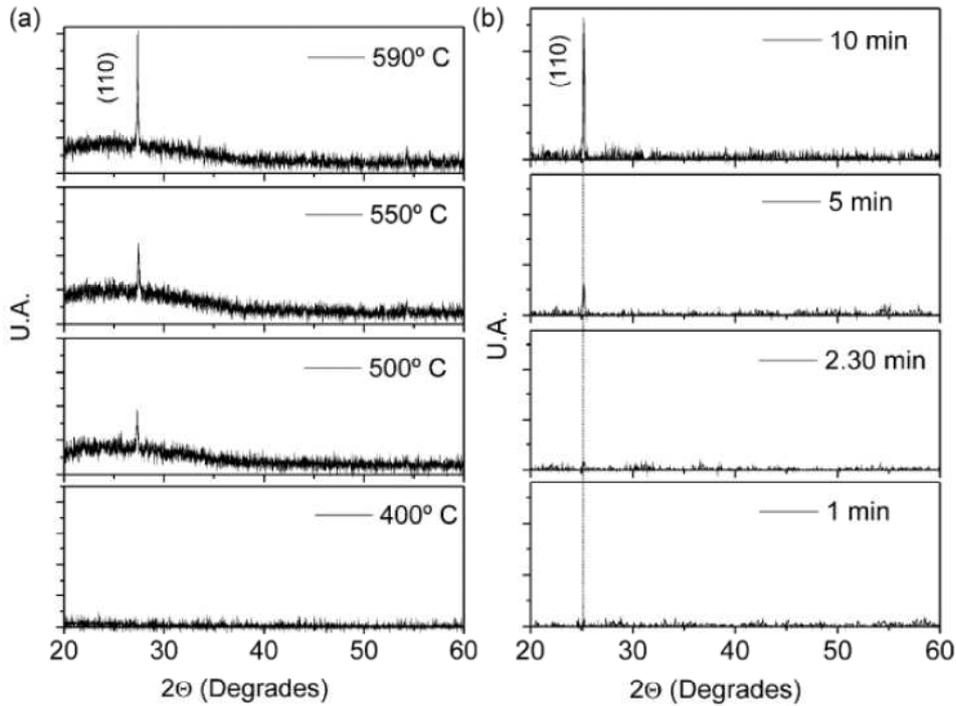


Figure 33. Spectre DRX des films de TiO_2 [101]:

- (a) déposés à différentes températures sur verre ;
- (b) déposés à différentes durées de réaction sur l'ITO.

1.5.4 propriétés optiques

Il est connu que les matériaux sous forme de couches minces présentent des propriétés physiques et optiques différentes de celles des matériaux massifs. En effet, l'indice de réfraction du TiO_2 en couche mince est inférieur à celui du TiO_2 massif [15]. La relation empirique reliant l'indice de réfraction du film n_f à la densité massique ρ du TiO_2 est donnée par l'équation suivante [15]:

$$n_f = 0.42751 \rho + 0.91933 \quad (13)$$

Le rutile (avec un gap de 3.05 eV) possède un indice de réfraction de 2.70 (à $\lambda = 600$ nm) [15] plus élevé que celui de l'anatase estimé à 2.53 (avec un gap de 3.2 eV) [71]. Le TiO_2 amorphe est le matériau caractérisé par un gap plus large (environ 3.5 eV) et un indice de réfraction plus faible (environ 1.9 – 2.0 à $\lambda = 600$ nm) comparativement au TiO_2 polycristallin.

La dépendance de l'indice de réfraction vis-à-vis de la densité massique peut être interprétée physiquement par la densité des sites d'absorption qui est plus importante dans la phase la plus compacte. Cette corrélation entre la densité du TiO_2 et son indice de réfraction est illustrée par la figure 34.

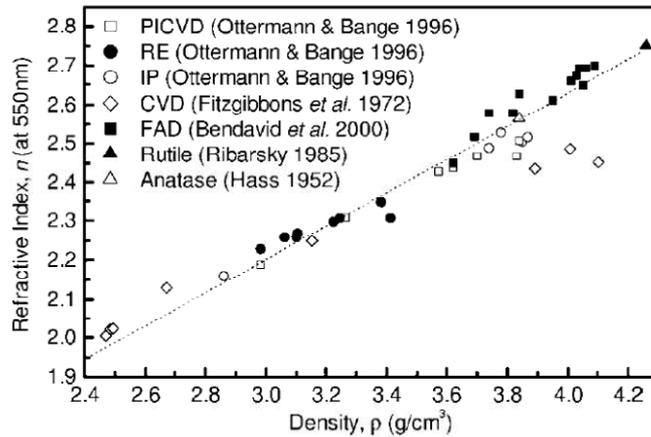


Fig.34. Variation linéaire de l'indice de réfraction n avec la densité ρ pour les films de TiO_2 reportés dans la littérature [102].

En général, les films déposés par la technique de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition PVD), c'est-à-dire l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique, présentent une faible densité massique qui résulte en de faibles indices de réfraction [103]. Le tableau 5 présente une comparaison entre les valeurs de l'indice de réfraction des films minces de TiO_2 élaborés par différentes techniques citées dans la littérature [104].

Tableau 5. Comparaison des valeurs de l'indice de réfraction des films de TiO₂ obtenus par différents procédés cités dans la littérature [104], [110].

Auteur	Technique de dépôt	Phase cristalline	Température de dépôt (°c)	Indice de réfraction n
Lee et al. (Réf. [105])	Pulvérisation	TiO ₂ amorphe sur Si		2.05
Jellison Jr et al. (Réf. [106])	Pulvérisation en courant Radiofréquence	Anatase Rutile	750	3 3
Mardare et al. (Réf. [107])	Pulvérisation en courant Radiofréquence	Anatase Amorphe	250 100	2.43
Eiamchai et al. (Réf. [108])	Sol gel	Anatase	Recuit à 700	2.09 2.13
Duyar et al. (Réf. [109])	Evaporation sous faisceau d'électron		200	2.25 - 2.34
I. Oja (réf. [110])	Spray Pyrolyse	Anatase Rutile	< 400 + recuit à 700 500 + recuit à 700	2.1 – 2.3 2.2 – 2.6

1.5.5 Propriétés électriques

Le TiO₂ est un semiconducteur de type n avec un gap relativement large de 3.05 – 3.5 eV [15]. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ massif est un isolant et possède une résistivité d'environ 10¹³ Ω cm à température ambiante, cette valeur est de l'ordre de 10⁷ Ω cm à 250°C [111]. Cependant, le TiO₂ est considéré comme un bon isolant pour des températures inférieures à 200°C [112].

La conductivité du TiO₂ augmente considérablement suite à des écarts à la stœchiométrie qui peuvent être obtenus par recuit à haute température (>500°C) sous ultra-vide (Ultra High Vacuum : UHV) ou sous atmosphère réductrice et par bombardement avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions) [77]. Ceci conduit à la création de défauts ponctuels qui se présentent soit sous la forme d'ions du titane interstitiels, soit sous la forme de lacunes d'oxygène [77]; ce qui rend le dioxyde de titane semiconducteur de type n [113].

Le recuit sous vide, sous atmosphère réductrice (hydrogène) et le bombardement avec des électrons réduit la surface de TiO_2 et créent des défauts ponctuels comme l'illustre la figure 35 [77]. Ces films sont alors réduits à TiO_{2-x} ou Ti_yO_x [77].

Les propriétés semi-conductrices du dioxyde de titane non-stœchiométrique dépendent essentiellement de la densité des lacunes d'oxygène dans le film. En effet, les mécanismes de conduction dans les films de TiO_2 non-dopés sont liés au déficit des atomes d'oxygène se comportant comme des défauts de type n, avec une densité typique de l'ordre de $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [114]. L'absorption optique dans le visible des films TiO_{2-x} augmente considérablement due à l'augmentation de la densité des lacunes d'oxygène. De plus, les sub-oxydes TiO et Ti_2O_3 présentent des propriétés conductrices métalliques ou semi-conductrices [115].

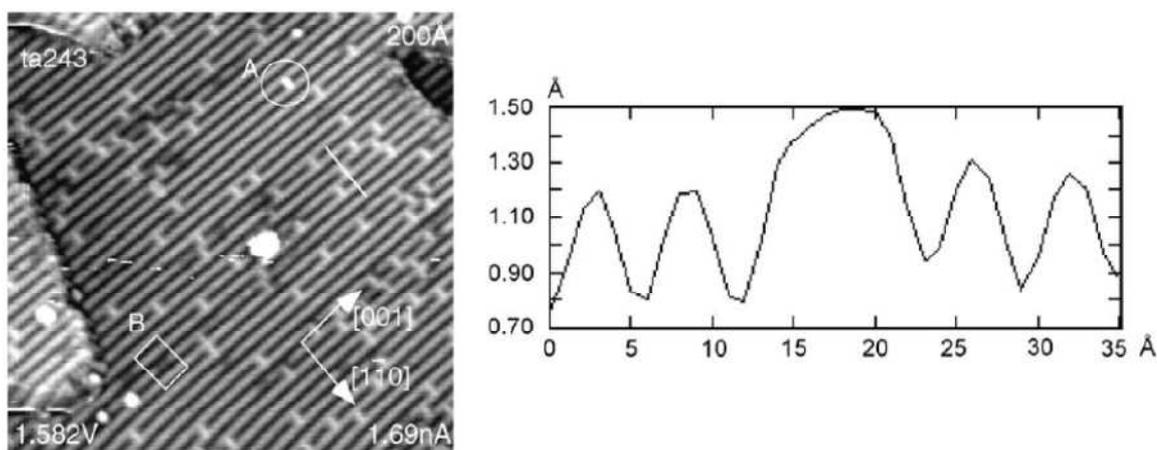


Fig.35. Image STM d'une surface de TiO_2 recuit sous ultra-vide à 1100 K pendant 10 min [116].
Les défauts ponctuels marqués par A sont assignés aux lacunes d'oxygène.

1.5.5.1 Influence de la température de dépôt et de recuit

Battiston et al [117] ont remarqué que les films de TiO_2 développés par PECVD en présence de l'oxygène sont transparents dans le visible et fortement résistifs (Tableau 6). Par contre les films déposés dans un plasma ne contenant pas d'oxygène sont assez conducteurs ayant une résistivité qui dépend de la température de dépôt; ceci peut être expliqué par la formation des ions Ti(III) et Ti(II) connus par leur influence sur la couleur et la résistivité du TiO_2 .

Tableau 6 : Mesures de résistivités des films de TiO₂ sous différentes conditions [117].

Gaz	N ₂	N ₂ + O ₂	Ar	Ar + O ₂
T (K)	ρ (Ω cm)	ρ (Ω cm)	ρ (Ω cm)	ρ (Ω cm)
393	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³
483	(2-10) × 10 ²	> 10 ³	(3-5) × 10 ²	> 10 ³
523	2-5	> 10 ³	0.2-1	(1-3) × 10 ²

Mathews et al [118] ont étudié l'influence de la température de recuit sur la résistivité du TiO₂ pur, ils ont observé une diminution de la résistivité des couches minces de TiO₂ avec l'augmentation de la température de recuit. Cette diminution peut être expliquée par le fait que la taille des grains augmente avec la température de recuit ; ce qui mène à une réduction des joints de grains et par conséquent une diminution de la résistivité.

1.5.5.2 Influence de la durée de recuit sous Argon/oxygène

McCormick et al [119] ont observé une diminution de la résistivité des films de TiO₂ obtenus par pulvérisation après un traitement sous atmosphère d'argon, tandis qu'une augmentation de la résistivité de ces films a été détectée après un recuit sous oxygène.

La figure 36 montre clairement que la résistivité du TiO₂ est fortement liée à la stœchiométrie de la surface TiO_x. Le traitement sous atmosphère d'Argon pendant une durée de 2500 s réduit la surface de TiO₂ en TiO_{1,5} ; ce qui résulte en une diminution de la résistivité des films [119].

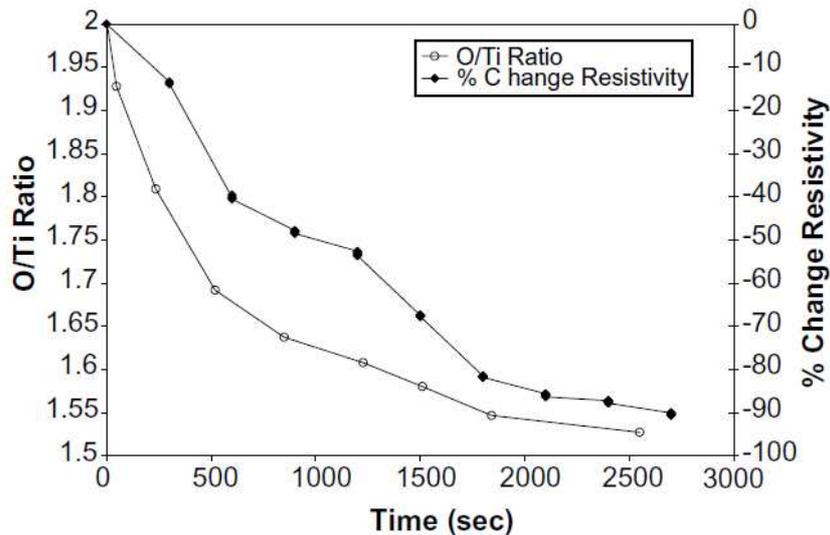


Fig.36. Corrélation entre la variation de la résistivité des films de TiO₂ et le rapport O/Ti en fonction de la durée de réaction [119].

La figure 37 révèle que la résistivité du TiO_2 élaboré par pulvérisation, augmente en fonction de la durée de recuit sous oxygène. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que l'absorption de l'oxygène mène à une réduction des électrons de conduction près de la surface [119].

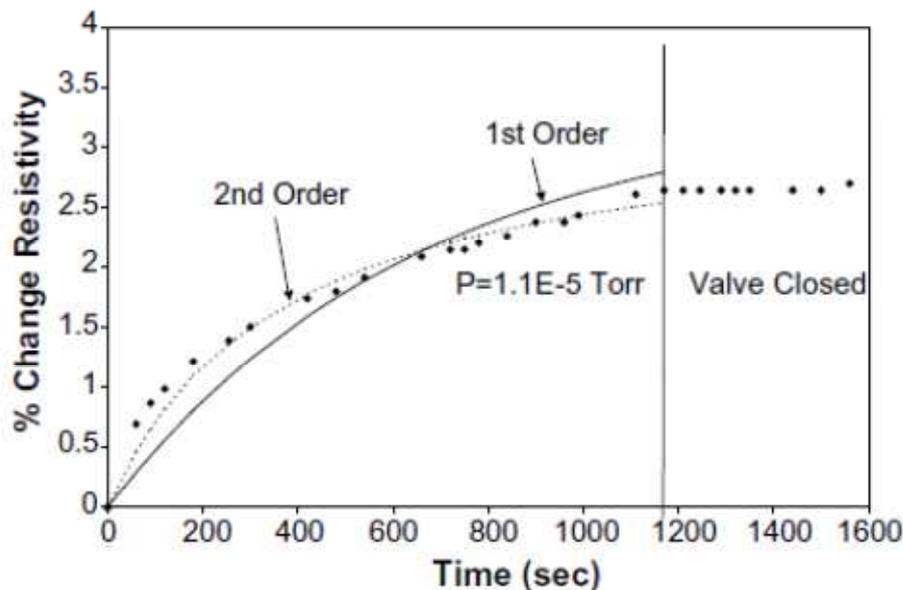


Fig.37. Variation de la résistivité de surface en fonction de la durée de recuit sous oxygène (1.1×10^{-5} Torr) à 300 K [119].

1.5.5.3 Influence du dopage

Les films de TiO_2 dopés sont généralement utilisés comme électrodes conductrices transparentes (TCO) dans les cellules solaires à hétérojonctions [120]. La majorité des dopants incluant le Niobium (Nb) [111], [121], [122], [123], [124], [125], [126], le Tantale (Ta) [111], Vanadium (V) [111], [127], [128], [129], [130], [131], Fluor (F) [111], et Hydrogène (H) [111], [132], [133] améliorent les propriétés semi-conductrices de type N du TiO_2 [15]. Les dopants de type P incluent l'Aluminium (Al) [111], [134], [135], [136], [137], [138], Fer (Fe) [139], [140], [141], [142], [143], et Indium (In) [120].

Les couches de TiO_2 dopé Niobium avec une résistance carrée de $10 - 50 \Omega/\square$ et un indice de réfraction de $2.2 - 2.5$ sont très utilisées en tant que TCO [115]. Park et al [144] ont remarqué que les films amorphes et isolants de TiO_2 dopés Niobium (d'une faible transmittance) sont transformés, après un recuit thermique rapide (RTA) sous vide, en électrodes transparentes et conductrices de type anatase. La conductivité métallique de ces films peut être attribuée à la formation de la phase anatase et l'activation du dopant [144]. La figure 38 montre clairement que la diminution de la résistivité des films de TiO_2 dopés Niobium (NTO), par le processus RTA, est liée essentiellement à une augmentation de la concentration et de la mobilité des porteurs sous l'effet de la température. La structure anatase du TiO_2 est privilégiée pour une application en tant que TCO comparativement à l'amorphe et le rutile [144].

La plus faible résistivité obtenue pour les films de TiO_2 dopé ZnO, produits dans une atmosphère $\text{Ar}+\text{H}_2$, est de l'ordre de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [145].

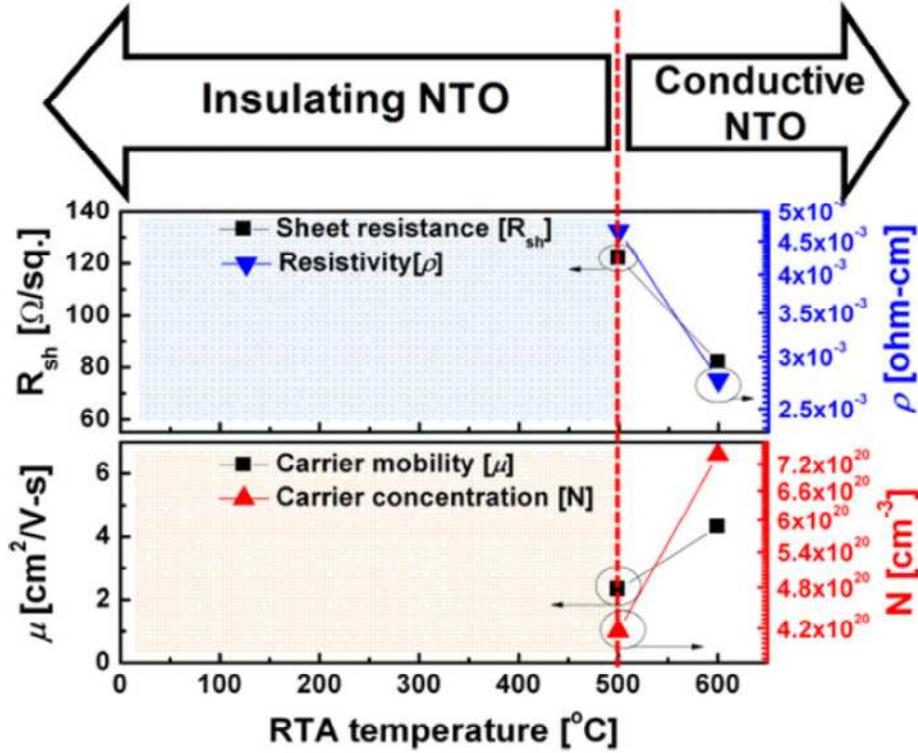


Fig. 38. Résistance carrée, résistivité, mobilité et concentration des porteurs dans les films de TiO_2 dopés Niobium (NTO) en fonction de la température de recuit sous vide [144].

1.6 Applications des films de dioxyde de titane dans le domaine photovoltaïque

1.6.1 Couches antireflets

Il existe deux paramètres standards caractérisant les performances optiques d'une couche antireflet ; le premier est la réflectivité moyenne pondérée R_w définie par [146]:

$$R_w = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} R(\lambda) N_{ph}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} N_{ph}(\lambda) d\lambda} \quad (14)$$

avec $R(\lambda)$ est la réflexion à une longueur d'onde λ et N_{ph} est le flux de photons du rayonnement solaire. Dans l'équation (14), les valeurs utilisées pour λ_{min} et λ_{max} sont typiquement dans la gamme 300 – 400 nm et 1000 – 1200 nm, respectivement [15].

Le deuxième consiste en la densité de courant de court-circuit généré J_{cc} défini par [146]:

$$J_{cc} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} (1 - R(\lambda) - A(\lambda)) N_{ph}(\lambda) IQE(\lambda) d\lambda \quad (15)$$

$$= q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} T(\lambda) N_{ph}(\lambda) IQE(\lambda) d\lambda \quad (16)$$

avec $T(\lambda)$ et $A(\lambda)$ sont la transmission et l'absorption à la longueur d'onde λ , respectivement. IQE est le rendement quantique interne.

Le Tableau 7 présente une comparaison entre les paramètres des couches antireflets les plus utilisées (déposées sur des substrats de silicium) [147]. On y observe que le TiO_2 présente la plus faible réflectivité moyenne comparativement aux autres couches antireflets ; il est donc idéalement adapté à cette application. Le dépôt de Sulfure de zinc (ZnS) par évaporation thermique est une étape standard dans le processus de fabrication des cellules solaires de laboratoire et des cellules à haut rendement ; cependant cette technologie ne peut être pertinente pour des applications de grandes surfaces vu le coût élevé et le faible taux de dépôt de la méthode d'évaporation.

Tableau 7 : Couches antireflet optimisées sur des substrats de silicium [147].

Matériau	TiO_2 (par Spray)	Ta_2O_5	ZnS	SiO_2
Indice de réfraction (n)	2.0	2.1	2.3	1.46
Epaisseur d (nm)	82.0	80.0	68	110
Réflectivité moyenne pondérée R_w (%)	8.9	9	10.7	11.77

L'indice de réfraction optimal permettant de minimiser les pertes par réflexion dans les cellules solaires au silicium encapsulées est estimé à 2.45 par [15]. La figure 39 présente l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche antireflet de TiO_2 déposée par Spray Pyrolyse à $450^\circ C$, présentant un indice de réfraction optimal de 2.44. La réflectivité moyenne des films minces de TiO_2 sur des substrats de silicium avec et sans texturisation,

dans la gamme 350 – 1150 nm, est comparée à la réflectivité des couches de TiO_2 commerciales dans la figure 40.

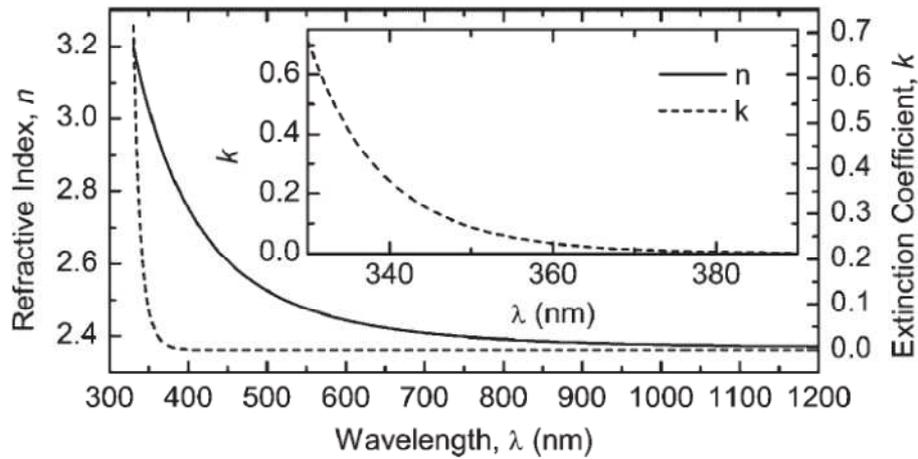


Fig.39. Indice de réfraction et coefficient d'extinction du film mince de TiO_2 déposé par Spray Pyrolyse à 450°C [146].

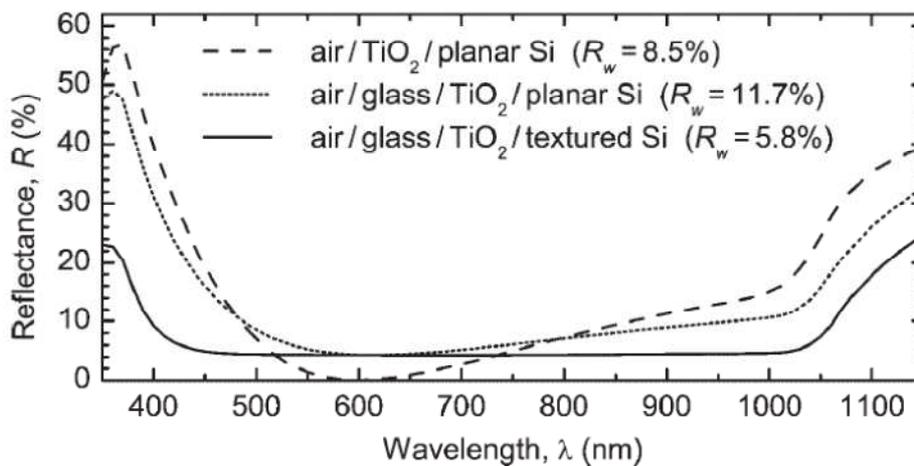


Fig.40. Réflectivité des films minces de TiO_2 d'épaisseurs 63 nm déposés sur des substrats de silicium après encapsulation. Des mesures typiques de réflectivité des couches de TiO_2 commerciales ayant le plus faible indice de réfraction sont présentées pour comparaison [146].

1.6.2 Cellules solaires à hétérojonctions $\text{TiO}_2/\text{c-Si}$

Le TiO_2 dopé indium (In) est utilisé dans la fabrication des cellules solaires à hétérojonctions de type $p\text{-TiO}_2/n\text{-Si}$. Ce type de cellules présente un rendement de conversion de 14.1% avec un gain de 40% comparé au rendement des cellules à base de TiO_2 pur. La tension de circuit ouvert et le facteur de forme correspondants sont évalués à 650 mV et 0.82, respectivement [120].

Un autre type de cellules solaires à hétérojonctions utilise le TiO_2 comme couche antireflet intermédiaire entre le SnO_2 et le silicium donnant lieu à la structure : $\text{F:SnO}_2/\text{TiO}_2/p\text{-Si}$ [148].

1.6.3 Couches TCO (Transparent Conducting Oxide)

Dans l'industrie PV, les TCO (Oxydes Transparents Conducteurs) sont généralement utilisés dans les cellules solaires en couches minces de silicium. Le TCO le plus communément utilisé est l'ITO. Cependant le coût de plus en plus élevé de l'indium reste un inconvénient pour des applications dans les cellules solaires à faible coût. De nouveaux matériaux TCO permettant de remplacer l'ITO sont donc à envisager, et dans ce cadre le TiO_2 est un bon candidat vu son gap élevé, sa transparence excellente dans le visible ainsi que la facilité de son dopage qui lui confère de meilleures propriétés électriques. Les TCO commercialisés ont des résistivités électriques de l'ordre de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ combinée à une transmission optique de l'ordre de 90%. Le dopage du TiO_2 avec du Niobium induit une forte conductivité électrique dans le matériau [144] ; ces films de $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ ayant une résistance carrée allant de $10 - 50 \Omega/\square$ et un indice de réfraction de $2.2 - 2.5$ sont très utilisés en tant que TCO [115]. Les films minces de TiO_{2-x} possèdent une résistivité allant de $10^{-2} - 10^{-3} \Omega/\square$, ce qui indique leur potentiel pour cette application [15]. Chung et al [145] ont obtenu des films de TiO_2 dopés ZnO ayant une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ qui est comparable à celle de l'ITO.

1.6.4 Contacts ohmiques

Les films minces de TiO_2 ont été utilisés par [149] pour la réalisation de contacts ohmiques dans les cellules solaires au Si-mc de type P. La procédure est de déposer le film de TiO_2 entre la couche d'aluminium sérigraphiée et le silicium de type P. Le film formé par l'alliage Titane/silicium (Ti_xSi_y) sous l'effet du recuit thermique (850°C pendant $5 - 30 \text{ min}$) réduit la résistivité électriques du contact à $13 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ [15].

1.7 Conclusion

Nous venons de voir, dans ce chapitre, que la réflexion à la surface du silicium est l'une des causes majeures des pertes optiques dans les cellules solaires. Ces pertes sont à l'origine des plus faibles performances de ces cellules. Pour pallier à ce problème, une couche antireflet de TiO_2 a été mise en œuvre en utilisant un procédé rapide et moins coûteux qu'est l'APCVD décrit en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre décrit les moyens utilisés permettant le bon déroulement de ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre décrit la technique utilisée pour l'élaboration des films minces de TiO_2 qu'est l'APCVD, et met en évidence les conditions optimales de dépôt des couches antireflet de TiO_2 sur les cellules solaires au silicium par ce procédé.

La seconde partie de ce chapitre présente les différentes méthodes expérimentales de caractérisation employées pour mesurer les propriétés structurales et optoélectroniques de nos échantillons de TiO_2 et les performances photovoltaïques des cellules solaires objet de notre étude.

2.1 Elaboration des films minces de TiO_2 par APCVD

2.1.1 Le choix de la technique APCVD

Différentes techniques de fabrication des couches minces de TiO_2 sont couramment utilisées selon l'application envisagée et les propriétés des films désirées. Pour les applications optiques dans les cellules solaires, un haut indice de réfraction, une haute densité ainsi qu'une bonne uniformité d'épaisseur sont nécessaires. Les techniques principales d'élaboration des couches de TiO_2 incluent :

- Spray Pyrolyse [96], [97], [99], [150];
- Sol gel [91], [93], [151];
- Pulvérisation cathodique magnétron DC ou RF [83], [85], [152];
- Evaporation sous faisceau d'électrons (electron-beam evaporation) [153], [154];
- Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD – Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) [101], [155];
- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [117];
- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD – Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [156];
- Dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organométallique (MOCVD – Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [157], [158];
- Dépôt chimique en phase vapeur sous ultra-haut vide (UHV-CVD Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition) [159];
- Dépôt assisté par les ions (IAD – Ion Assisted Deposition) [160], [161];
- Epitaxie par couche atomique (ALE – Atomic Layer Epitaxy) [162].

Selon J.M. Marshall [14], dans l'industrie des cellules solaires, les matériaux et techniques sont choisis de sorte à obtenir des réductions importantes de coûts tout en maintenant de bons rendements de conversion. Dans cette direction, la technique APCVD offre un bon compromis "coût/rendement" pour des applications de grandes surfaces.

L'APCVD est peu coûteuse par rapport à la PVD (évaporation thermique, pulvérisation) qui en plus d'une température élevée nécessite l'utilisation du vide en plus de la haute tension (en général de 5 KV). La PECVD permet un bon control de l'épaisseur des films élaborés mais exige un ultra-haut vide pour générer le plasma et un réacteur sophistiqué pour contenir le plasma, et ce en plus de la température de déposition de 450°C [16]. Donc la PECVD est plus chère que l'APCVD qui est de mise en œuvre facile (elle ne nécessite qu'un four tubulaire et un système de gaz) évitant le besoin du vide [3] ou de chambres spécialisées pour les couches [4]. Par conséquence, la méthode PECVD ne peut pas être applicable à la production à grande échelle de larges surfaces de cellules solaires à faible coût (low cost solar cells) comme rapporté par Lien et al [17] qui a proposé la méthode "sol gel" pour le dépôt de la couche antireflet de TiO₂. Il est vrai que le *sol gel* est un procédé simple et peu coûteux pour le dépôt des couches antireflet sur les cellules solaires à faible coût ; cependant l'uniformité et l'épaisseur qui sont des paramètres importants pour la couche antireflet ne sont pas bien contrôlés avec ce procédé ; il en est de même pour le *spray pyrolyse*. Sachant que ces deux techniques utilisent la même température de dépôt (450°C) que l'APCVD [10], [163], [164]. Donc dans un point de vue facilité de mise en œuvre et coût, le sol gel, le spray et l'APCVD sont du même ordre de coût ; cependant l'APCVD présente deux avantages : l'uniformité des couches et le control optimisé des épaisseurs de ces couches. En effet dans l'APCVD, l'épaisseur des couches est directement contrôlée par la durée de déposition. D.W. Sheel et al [3] ont démontré la nécessité la technique APCVD pour les cellules solaires à faible coût et de meilleures performances. Yates et al [19] ont montré le fort potentiel de la méthode APCVD pour l'amélioration du rendement de conversion des cellules PV en combinant la réduction des coûts de fabrication. D'autres avantages de l'APCVD sont :

- (a) La capacité de production de films de haute pureté sous formes simple, multicouche et nanocristalline avec une bonne homogénéité, une excellente uniformité ainsi qu'une très bonne adhérence à une vitesse de dépôt relativement élevée [155], [100], [165], [166], [167].
- (b) La possibilité d'utilisation de différents substrats et le bon contrôle de l'épaisseur, la microstructure, la vitesse de croissance, la densité ainsi que la porosité des films élaborés en ajustant les paramètres de dépôt [168], [70], [169], [170].
- (c) Possibilité d'adaptation du dépôt à la forme de la surface du substrat quelle que soit sa complexité.
- (d) Processus de fabrication rapide avec une bonne reproductibilité [3], peut coûteux [19], applicable pour une production à grande échelle de larges surfaces [4] et compatible avec les exigences de l'industrie.

2.1.2 Le choix du précurseur

Les deux précurseurs utilisés pour l'élaboration du dioxyde de titane par voie APCVD sont : l'isopropoxyde de titane $Ti(OC_3H_7)_4$ qui est un précurseur organométallique, et le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$). Le principal problème rencontré lors de l'utilisation des précurseurs organométalliques tel que l'isopropoxyde de titane est la contamination des couches déposées par des composés carbonés et hydrogénés provenant d'une dissociation incomplète du précurseur à basse température. Ceci occasionne la création de défauts au sein de la microstructure des films, qui sont à l'origine de fortes densités de courant de fuite. Deux solutions sont envisageables pour pallier à ce problème : la première consiste à recuire les films élaborés sous oxygène et à haute température, la deuxième consiste tout simplement à utiliser un précurseur qui ne contient ni carbone ni hydrogène. Ceci justifie notre choix pour le $TiCl_4$ comme le précurseur le plus approprié pour notre application. Ce précurseur présente d'autres avantages à savoir :

- Sa température de vaporisation relativement basse combinée à une haute stabilité thermique ;
- La possibilité de générer des vapeurs à basses températures ;
- Son faible taux de dépôt qui est très souhaitable pour les applications en couches minces ;
- La croissance de structures rutile à des températures relativement basses, comparativement aux films obtenus à partir de l'isopropoxyde de titane.

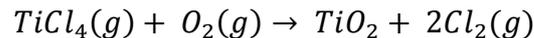
2.1.3 Description du dispositif expérimental APCVD

La figure 41 représente de manière schématique le montage expérimental APCVD que nous avons utilisé pour le dépôt du TiO_2 sur des substrats de verre, de silicium et cellules solaires. Ce montage, disponible au sein de notre laboratoire LATAGE (Tizi-Ouzou, Algérie), est constitué d'un four électrique tubulaire, de marque "Nabertherm", régulé en température dans lequel est introduit un tube ouvert en verre Pyrex sur lequel sont branchées, les canalisations assurant l'arrivée des vapeurs du précurseur, de l'oxygène (O_2) et de l'azote (N_2). L'ensemble du montage est mis dans une hotte aspirante qui permet l'évacuation, lors des expériences, des gaz résultants des réactions chimiques.

2.1.4 Principe de dépôt et mécanismes de réaction

La première étape de l'opération est le nettoyage efficace de la surface des échantillons (verre, silicium) par l'acétone, l'alcool puis un rinçage à l'eau déionisée. Le four étant porté à la température voulue, nous introduisons dans le tube ouvert les substrats préalablement nettoyés et bien séchés. Le précurseur étant du $TiCl_4$ (liquide) commercial de haute pureté (99.9%) est chauffé dans un tube en communication avec le four à $68^\circ C$. La formation des couches de TiO_2 procède selon les étapes suivantes :

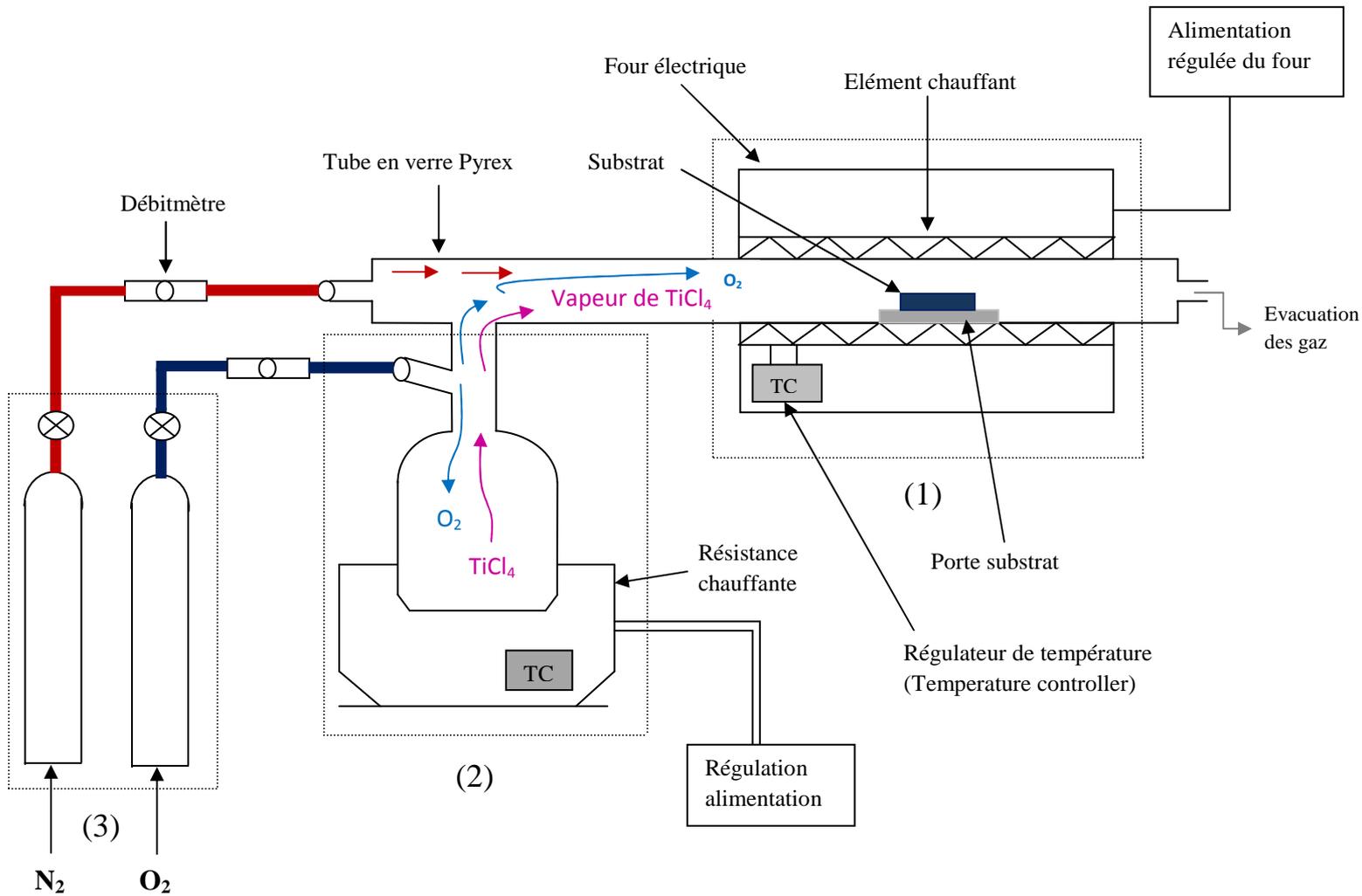
- a) Génération des vapeurs de $TiCl_4$ livrées au réacteur CVD;
- b) Transport des vapeurs de $TiCl_4$ à l'aide d'un flux d'oxygène sec à travers le tube jusqu'à la surface de dépôt;
- c) Réaction en phase gazeuse des vapeurs de $TiCl_4$ avec le gaz d'oxygène pendant le transfert ;
- d) Adsorption des vapeurs sur la surface du solide ;
- e) Mécanismes de surface entraînant la formation du TiO_2 par *oxydation* selon la réaction chimique décrite par l'équation suivante :



Le gaz de chlore (Cl_2) résultant de la réaction est évacué à l'aide d'un système d'évacuation d'une hotte aspirante.

2.1.5 Les conditions optimales de dépôt des films minces de TiO_2

L'utilisation de la technique APCVD pour le dépôt des films minces de TiO_2 est un avantage du fait que l'on maîtrise parfaitement tous les paramètres du procédé à travers de nombreuses expérimentations réalisées sur les TCO, une des filières importantes développées dans notre laboratoire. Cette bonne maîtrise nous a permis la gestion précise des paramètres opératoires et donc l'optimisation de la technique APCVD pour les dépôts des films minces de TiO_2 . Le Tableau 8 résume les conditions optimales de dépôt des films minces de TiO_2 . Les flux de l'oxygène et de l'azote sont réglés à l'aide de débitmètres intégrés au montage expérimental et sont fixés à 1 et 0.5 L min⁻¹, respectivement ; ces paramètres sont gardés constants lors des différentes procédures de dépôt. La pression de l'oxygène est contrôlée à l'aide d'un manomètre et maintenue constante à 1 bar pour toutes les dépositions. Dans ces conditions, des films minces de TiO_2 sont déposés à des températures de 450 et 500°C pendant des durées de 15 et 20 minutes. Ces dépôts sont ensuite suivis de recuits thermiques à l'air afin d'assurer un réarrangement des atomes et d'améliorer la cristallisation. Des substrats de verre, de silicium monocristallin et multicristallin de bonne qualité sont soigneusement choisis pour les dépôts de TiO_2 .



- (1) Réacteur APCVD
 (2) Système support de précurseur (Precursor supply system)
 (3) Système de gaz (Gas system)

Fig.41. Schéma du montage expérimental de la technique APCVD

Tableau 8. Conditions optimales de dépôt des films minces de TiO₂ par APCVD.

Paramètres du processus APCVD	Valeurs
Flux d'O ₂	1 L min ⁻¹
Flux de N ₂	0.5 L min ⁻¹
Pression d'O ₂	1 bar
Température d'évaporation du TiCl ₄	68°C
Température de dépôt	450 – 500°C
Durée de dépôt	15 – 20 min
Température du recuit thermique	450 – 500°C
Durée du recuit thermique	1 – 2 heures

2.2 Présentation des moyens de caractérisation utilisés

Notre présente étude du "TiO₂ par APCVD" a nécessité des moyens de caractérisation lourds que notre laboratoire LATAGE ne possède pas. Nous avons donc fait appel à des collaborations avec le Laboratoire IM2NP de l'Université d'Aix Marseille III (France) et l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium d'Alger (UDTS, Algérie). Nous présentons, ici, les moyens de caractérisation ayant donné les résultats les plus significatifs.

2.2.1 Méthodes de caractérisation des couches minces de TiO₂

a) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

• Appareillage expérimental

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, Scanning Electron Microscopy) afin d'observer la morphologie des couches antireflet de TiO₂ déposées sur la face avant des cellules solaires multicristallines. Nous avons réalisé ces caractérisations MEB à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne à Gardanne en utilisant le microscope de référence : "Hitachi S-4800" équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie des rayons X (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometer) permettant de réaliser aussi des analyses de composition chimique des échantillons. Les paramètres expérimentaux utilisés pour les caractérisations MEB sont réunis dans le Tableau 9.

Tableau 9. Paramètres expérimentaux utilisés pour les caractérisations MEB.

Tension d'accélération (kV)	10
Distance de travail (mm)	2.7 – 9
Agrandissement	15 – 404 kX
Immobilisation sur port d'échantillon	Colle en graphite
Type d'échantillon analysé	Echantillon de TiO ₂ sur silicium multicristallin

Un microscope électronique à balayage comprend les composants principaux suivants [171] :

- Le canon à électrons servant à produire les électrons primaires ;
- La colonne électronique constituée de lentilles électromagnétiques focalisantes et des bobines de déflexion permettant de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon;
- Le détecteur d'électrons secondaires ;
- Le détecteur d'électrons rétro-diffusés ;
- Le détecteur de rayons X (EDS).

- **Principe**

Le microscope électronique à balayage permet d'explorer la surface d'un échantillon point par point en utilisant un faisceau d'électrons produits par une cathode. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons accélérés, qui perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, il y'a essentiellement émission d'électrons secondaires provenant de l'ionisation des atomes du matériau, rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons Auger et de rayons X caractérisant les éléments présents dans l'échantillon comme le montre la figure 42. Ces particules émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont recueillies sélectivement et de manière synchrone par des détecteurs qui génèrent un signal servant à reconstruire l'image en modulant la brillance d'un tube cathodique [171].

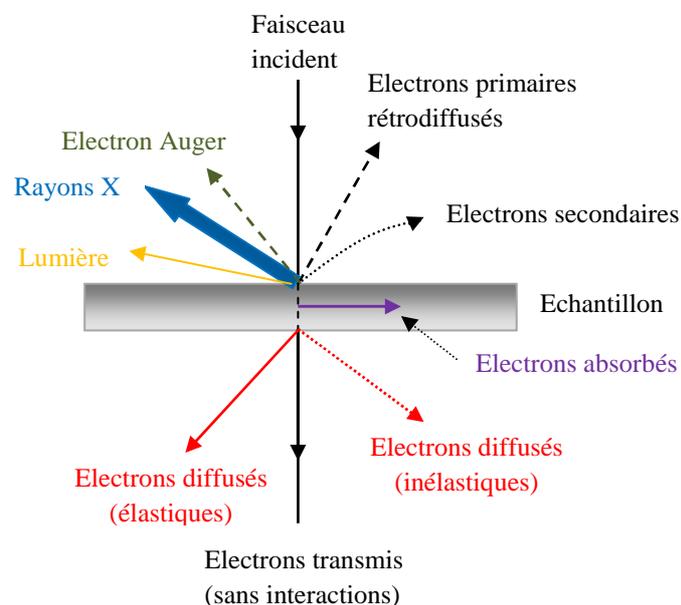


Fig.42. Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [171].

b) Microscopie à Force Atomique (AFM)

- **Appareillage expérimental**

Nous avons utilisé la Microscopie à Force Atomique (AFM) afin d'effectuer une étude granulométrique plus fine et avoir des informations sur l'état de surface des échantillons de TiO₂ déposés par APCVD. Pour cela, nous avons utilisé un appareil de type SPM/AFM Multimode Nanoscope de marque "*NT-MDT Solver*" fonctionnant à l'air sous conditions ambiantes, disponible à l'IM2NP (Marseille). Ce microscope nous a permis de topographier la surface de nos échantillons de TiO₂, de mesurer la valeur moyenne rms (Root Mean Square) de la rugosité de surface et de déterminer la taille des grains ainsi que l'épaisseur de ces couches. La topographie des échantillons est obtenue par balayage en mode Non-Contact (NC-AFM) à la fréquence de résonance de 310.75 kHz (la fréquence de résonance de la pointe étant de 325 kHz selon le constructeur) et à une vitesse de balayage de 1 Hz. Les analyses de rugosité des couches et les mesures de tailles des grains ont été effectuées à l'aide du logiciel "Nova" fourni par le constructeur de l'AFM.

Le microscope AFM NT-MDT est composé principalement:

- D'un levier flexible portant à son extrémité une pointe fine de forme pyramidale qui balaye la surface à examiner (l'échantillon étant fixe), l'ensemble pointe-levier étant appelé *cantilever* ;
- Un détecteur de déflexion du cantilever constitué d'un laser mobile (en X,Y), un miroir de réflexion et une photodiode mobile (en X et Y) à quatre quadrants ;
- Une céramique piézoélectrique qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace.
- Une fibre optique qui envoie le signal à la caméra ;
- Une unité électronique de contrôle **SPM (NT-MDT)**;
- Un ordinateur qui permet de contrôler les paramètres de balayage et l'acquisition de l'image.

L'appareil AFM est placé sur une table anti-vibration dans une enceinte antibruit.

- **Principe**

Différents modes de balayage sont utilisés :

- Le mode "Contact" (CM-AFM): la pointe est en contact physique avec la surface de l'échantillon. Dans ce mode, les forces d'interaction entre la pointe et la surface sont répulsives.
- Le mode "Non Contact" (NC-AFM) : La pointe oscille au-dessus de la surface sans la toucher, à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, et les forces agissant

entre la pointe et la surface de l'échantillon (forces de Van de Waals) sont, dans ce cas, attractives. Ce mode d'opération évite d'endommager la surface à imager.

- Le mode "Contact Intermittent" (Semicontact AFM Mode ou Intermittent Mode) : Dans ce mode, la pointe oscille au-dessus de la surface et entre en contact avec l'échantillon par intermittence. Autrement dit, il s'agit d'une percussion de la surface à examiner par la pointe.

Dans ce travail, nous avons choisi la deuxième méthode. La première étape lors des mesures consiste à régler le laser qui doit être positionné au centre de la photodiode. Les forces d'interaction entre la pointe et la surface induisent une déformation du cantilever tenant la pointe notamment suivant la direction z , et en conséquence une déflexion du rayon laser focalisé sur la face arrière du cantilever. Ce rayon laser est réfléchi via un miroir et capté par la photodiode à quatre quadrants. La différence d'intensité de lumière sur ces quadrants permet de mesurer la déflexion du cantilever (verticale et latérale). Le signal détecté par la photodiode pilote une boucle d'asservissement réglée sur la fréquence d'oscillation du cantilever. Cette boucle commande la distance pointe-surface en agissant sur la tension exercée sur la céramique piézo-électrique portant l'échantillon. En pratique, cette distance entre la pointe et l'échantillon est maintenue constante en fixant l'amplitude du signal. L'enregistrement de la déflexion du cantilever en fonction de la position horizontale donnée par le système de balayage piézoélectrique, permet d'obtenir l'image topographique de l'échantillon analysé.

c) Mesure de l'épaisseur des films par profilomètre

- *Appareillage expérimental*

La mesure mécanique de l'épaisseur de nos couches de TiO_2 est effectuée à l'aide d'un profilomètre mécanique à stylet de haute résolution "*TENCOR P11*", disponible à l'IM2NP de Marseille. Ces valeurs d'épaisseurs sont ensuite comparées à celles obtenues par AFM ou ellipsométrie.

- *Principe*

Pour effectuer les mesures, une marche a été créée sur le pourtour de l'échantillon qui est ensuite placé sur un support horizontal mobile dans le plan (x y) servant de porte-échantillon. Le stylet (pointe) mis en mouvement verticalement entre en contact physique avec la surface à mesurer en la balayant latéralement. L'enregistrement de l'altitude Z , grâce au déplacement vertical de la pointe lors du balayage, en fonction de son déplacement horizontal sur l'échantillon permet d'établir un profil d'épaisseur.

d) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

• Appareillage expérimental

Pour notre étude physicochimique des dépôts, nous avons utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque "Thermo NICOLET" modèle "NEXUS 670" équipé d'un détecteur "DTGS KBr", fonctionnant avec le logiciel OMNIC 6.0. Les mesures ont été effectuées de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour comparaison, les mesures FTIR ont été effectuées en deux modes : "Mode Transmission" (Transmission mode) et "Mode Réflexion Spéculaire" (Specular Reflectance mode) en utilisant l'équipement de référence : "Model 500 Variable Angle Specular Reflectance Accessory USRE Manual, p/n 0014-010" avec un angle d'incidence de 45° . Les spectres ont été pris à la température ambiante. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'UDTS d'Alger.

Ce spectromètre FTIR est composé principalement de (figure 43):

- Source ;
- Interféromètre ;
- Détecteur ;
- Compartiment échantillon ;
- Laser ;
- Ordinateur.

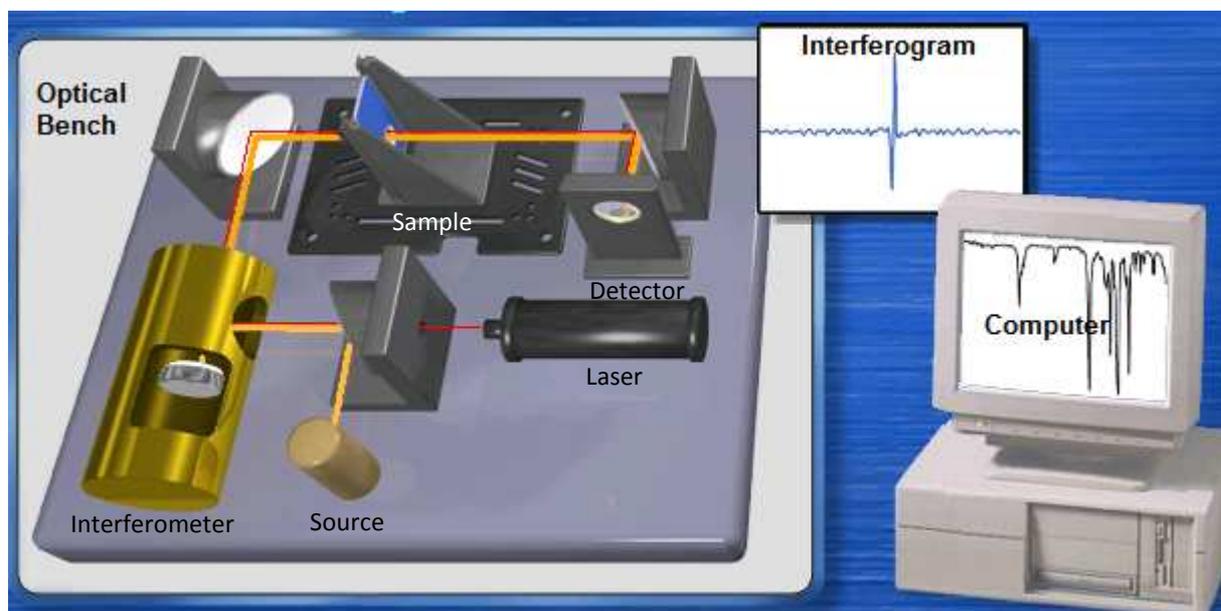


Fig.43. Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

- **Principe**

La source émet un faisceau infrarouge qui est réfléchi via un miroir et dirigé vers l'interféromètre où le codage spectral a lieu. A l'intérieur de l'interféromètre, la radiation de la source est immédiatement divisée en deux faisceaux par la séparatrice. Le premier faisceau (orienté vers un "*miroir fixe*") parcourt un chemin optique fixe tandis que le second un chemin optique de longueur variable (car orienté vers un "*miroir mobile*"), avant d'être recombinaison. Cette configuration donne lieu à des interférences qui peuvent être constructives ou destructives. Ainsi, l'interféromètre permet de "*scanner*" toutes les fréquences du faisceau en sélectionnant une par une les longueurs d'ondes avec la résolution voulue. Ce faisceau modulé est ensuite réfléchi via un couple de miroirs et capté par un détecteur qui mesure l'intensité totale de la radiation infrarouge l'atteignant à travers toutes les fréquences et génère un "*interférogramme de référence*" appelé : "*Background interferogram*". Celui-ci enregistre l'intensité totale du rayonnement infrarouge atteignant le détecteur à chaque position du miroir mobile. L'intensité du rayonnement détecté à une position donnée le long de l'axe des X est indiquée par la hauteur (ou altitude) de la courbe à ce point.

Lorsque l'échantillon est placé, le faisceau infrarouge codé (ou modulé) interagit avec ce dernier où certaines fréquences peuvent être absorbées ou partiellement absorbées. Le détecteur enregistre l'intensité du signal à la sortie de l'échantillon en générant un "*interférogramme de l'échantillon*" appelé "*Sample interferogram*". En conséquence, le faisceau recueilli à la sortie de l'échantillon est différent de celui le heurtant à l'entrée. C'est comme si l'échantillon a laissé une "*empreinte digitale*" dans le faisceau infrarouge. Le laser permet le calibrage interne de l'instrument.

L'ordinateur transforme les deux interférogrammes : de référence (Background interferogram) et de l'échantillon (Sample interferogram) produits par le banc optique en un spectre infrarouge. En effet, l'ordinateur décode les données relatives à chaque interférogramme pour obtenir une courbe d'énergie en utilisant un calcul mathématique complexe à Transformée de Fourier, appelé "*Transformée de Fourier Rapide*". Cette courbe d'énergie montre l'intensité de la radiation atteignant le détecteur à chaque fréquence. A ces deux interférogrammes correspondent alors deux courbes d'énergies : une courbe d'énergie de référence (appelée aussi "*Background energy curve*") qui établit la distribution d'énergie du faisceau infrarouge avant qu'il n'atteigne l'échantillon, et une courbe d'énergie de l'échantillon (appelée aussi "*Sample energy curve*"). La comparaison des deux courbes indique que le changement d'intensité à une fréquence donnée est dû tout simplement à l'énergie absorbée par l'échantillon à cette fréquence. La formule utilisée pour calculer le spectre de transmission est une simple division de la courbe d'énergie de l'échantillon par la courbe d'énergie de référence pour obtenir un pourcentage ($\frac{\text{Sample energy curve}}{\text{Background energy curve}} \times 100$). Dans le spectre de transmission qui en résulte, les fréquences absorbées apparaissent comme des vallées où la transmission est réduite. Par contre, ces fréquences absorbées apparaissent sous forme de pics dans le spectre d'absorbance correspondant.

e) *Ellipsométrie spectroscopique*

Nous avons caractérisé les propriétés optiques des films minces de TiO₂ élaborés par APCVD en utilisant deux techniques optiques : l'ellipsométrie spectroscopique et la mesure de réflectivité.

- **Appareillage expérimental**

Afin de déterminer l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'épaisseur de nos films, nous avons utilisé un ellipsomètre spectroscopique de référence "WINELLI_II 2.2.0.6" existant dans le laboratoire IM2NP de Marseille. Cet appareil est utilisé dans la gamme de 350 à 800 nm avec un angle d'incidence Φ de 75°. Le système est composé principalement d'une source lumineuse, un polariseur tournant, un analyseur, un détecteur, un porte-substrat et un logiciel d'acquisition et de traitement des mesures SOPRA. Les mesures optiques d'épaisseur obtenues par ellipsométrie nous permettent de confirmer les mesures mécaniques obtenues avec le profilomètre.

- **Principe**

Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique est basé sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface plane [172]. Les angles ellipsométriques mesurés ψ et Δ sont reliés aux coefficients de Fresnel r_p et r_s pour une polarisation respectivement parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence (figure 44). La figure 45 illustre le schéma de principe d'un ellipsomètre. L'onde incidente provenant de la source est polarisée rectilignement et focalisée sur la surface d'un échantillon avec un angle d'incidence Φ_0 . Le faisceau réfléchi sur la surface de l'échantillon prend une polarisation elliptique (figure 44) traversant l'analyseur avant d'être collecté par le détecteur et traité ensuite par le logiciel d'acquisition. L'ellipsométrie analyse cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s définis par les relations (17) et (18) :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad (17)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| \exp(i\delta_s) \quad (18)$$

En pratique, le coefficient mesuré ρ qui permet (avec un modèle approprié) de remonter aux constantes optiques du matériau, s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \exp(i\Delta) \quad (19)$$

avec $\tan\psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}$ est le rapport des modules des coefficients de réflexion et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ est la différence de phase introduite par la réflexion.

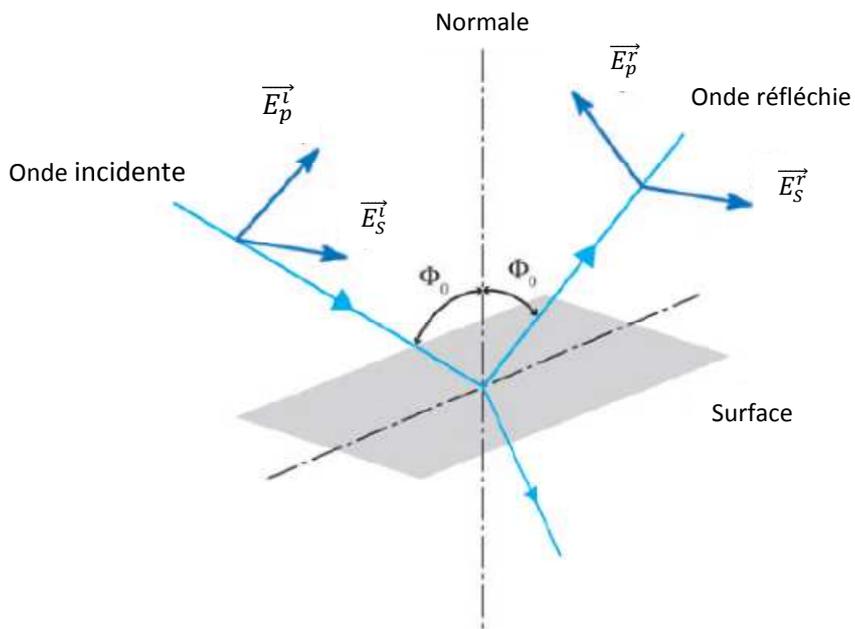


Fig.44. Réflexion des axes de polarisation à la surface [172].

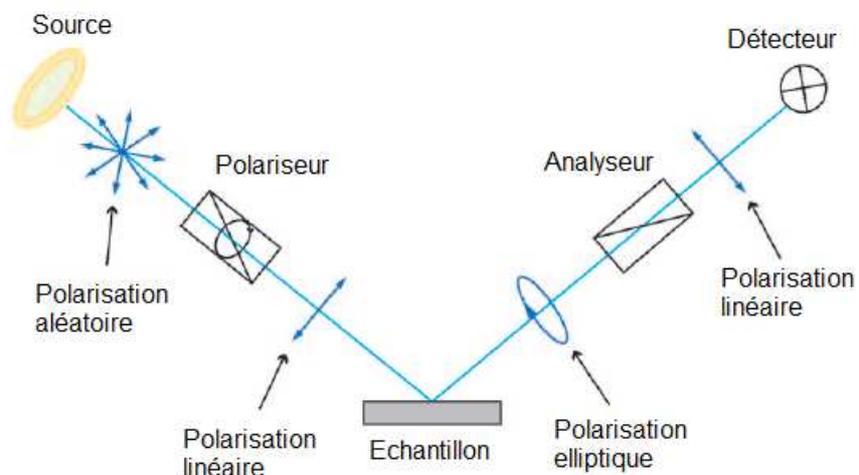


Fig.45. Schéma de principe d'un ellipsomètre [172].

f) Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR incluant le visible, soit entre 180 et 1100 nm. L'absorbance des molécules dans les régions UV ou visible est exploitée en analyse quantitative; ce qui permet d'avoir des informations sur la structure électronique du matériau. La spectroscopie électronique correspond au passage des électrons d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure sous l'effet du rayonnement.

Lorsqu'un photon interagit avec un milieu matériel, il peut être absorbé, réfléchi, diffusé ou transmis [173]. Le choix de la technique à utiliser (transmission ou réflectivité optique) dépend du type du substrat c'est-à-dire transparent ou opaque.

- **Appareillage expérimental**

La technique de transmission optique est applicable pour les substrats transparents ; dans ce cas la lumière n'est que transmise ou absorbée. Afin de mesurer la transmission des films de TiO₂ déposés sur verre, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-Vis-IR de référence "0306029S1", disponible à l'IM2NP (Marseille), dans la gamme allant de 300 – 800 nm.

Dans le cas d'un substrat opaque et non transparent, la technique de transmission n'est pas applicable, on opère donc par réflexion englobant la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse (figure 46). Afin de mesurer la réflectivité des films de TiO₂ déposés sur silicium multicristallin, nous avons utilisé le spectrophotomètre (UV-Vis-NIR) de marque "VARIAN Cary 500" équipé d'une sphère intégrante, disponible au sein de l'UDTS (Alger). L'appareil peut être configuré en modes transmission ou réflexion diffuse. Des mesures de réflectivité sont nécessaires pour évaluer la capacité des couches antireflet de TiO₂ d'améliorer la transmission du rayonnement permettant de créer plus de porteurs (paires électron-trou) ; ce qui induit l'augmentation du courant de court circuit et donc le rendement de photovoltaïque de cellule.

- **Principe**

Le principe de la mesure de réflectivité optique consiste à éclairer un échantillon opaque et diffusant avec un faisceau lumineux provenant d'un monochromateur et de recueillir les rayons réfléchis à l'aide d'une sphère intégrante qui les renvoie sur un photodétecteur équipant la sphère (Figure 47). Le spectre est alors analysé par le détecteur et enregistré.

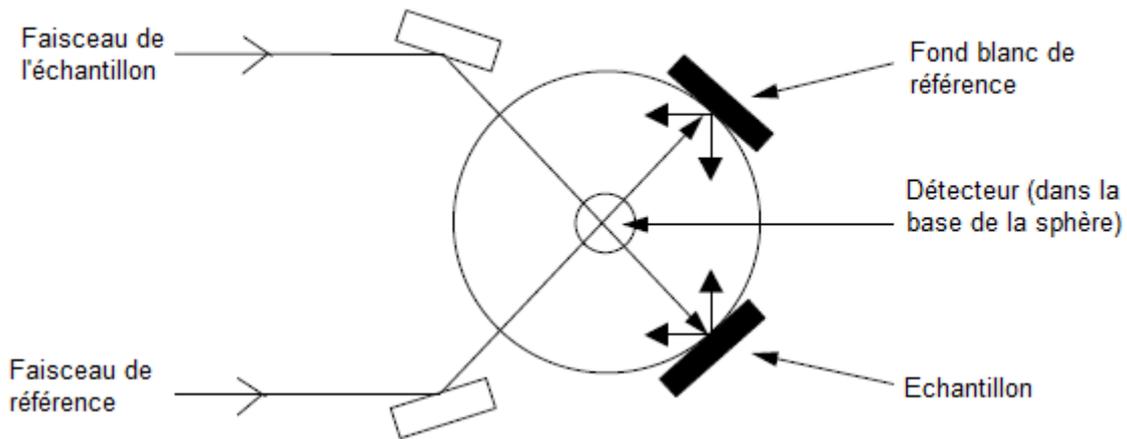


Fig. 47 Schéma du trajet optique de la sphère intégrante [173].

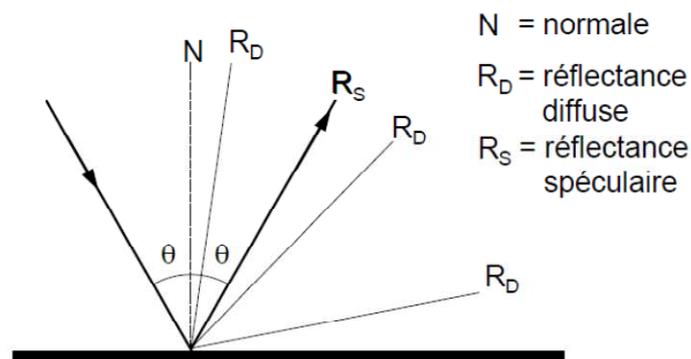


Fig.46. Types de réflexion [173].

g) Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes

Les mesures de résistivité et/ou de résistance carrée de nos films de TiO_2 par la technique des quatre pointes présentées dans cette thèse ont été réalisées au laboratoire IM2NP (Marseille) sur un système “KEITHLEY 236/237 TUTORIAL” dans la configuration linéaire des pointes. Les pointes étant en contact avec la surface de l'échantillon (Figure 48), un courant constant passe à travers les deux pointes extérieures (entre A et D), tandis que la chute de potentiel correspondante ΔV est mesurée à travers les deux pointes intérieures (B et C). Dans ce travail, l'intensité de courant utilisée est de 1 – 2 mA.

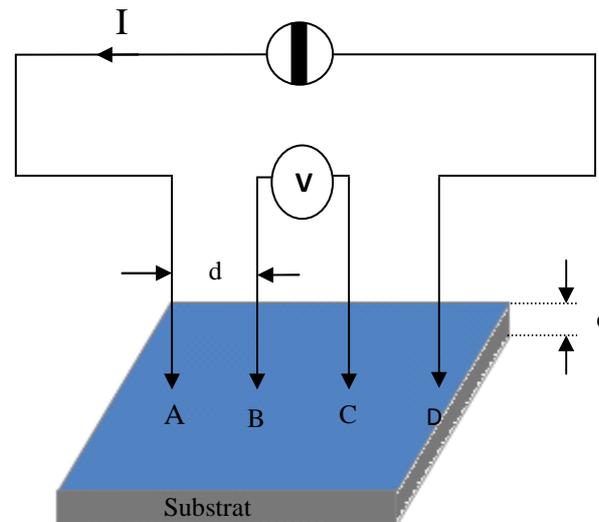


Fig. 48. Mesures par la technique des quatre pointes

2.2.2 Méthodes de caractérisation des cellules solaires

a) Caractérisation J-V sous éclaircissement

Nous avons utilisé un simulateur solaire, disponible à l'IM2NP (Marseille), pour mesurer les courbes courant – tension (I-V) des cellules solaires avec et sans couche antireflet. Ces mesures sont effectuées sous les conditions suivantes : spectre AM 1.5, 100 mW/cm² et 25°C.

On utilise la densité de courant (J en mA/cm²) au lieu du courant total débité par la cellule afin de comparer les cellules de tailles différentes.

Les courbes J-V mesurées sous éclaircissement sont utilisées habituellement pour caractériser et tester les cellules solaires et permettent l'évaluation de :

- La tension de circuit ouvert ;
- Le courant de court-circuit (et la densité du courant de court-circuit) ;
- La puissance maximale ;
- Le facteur de forme ;
- La résistance série ;
- La résistance shunt.

b) La mesure de courant induit par faisceau laser (LBIC)

Afin de caractériser l'uniformité de la distribution du photocourant sur la surface de nos cellules solaires, nous avons effectué des mesures LBIC (Laser Beam Induced Current) en utilisant un banc de mesure LBIC développé à l'IM2NP (Marseille). Cette technique nous a permis de réaliser des cartographies de cellules solaires et de révéler les régions de fortes concentrations de centres recombinants (défauts, joints de grains) qui occasionnent la diminution drastique du photocourant.

Ces mesures sont utiles en perspective éventuelle sur de futures cellules solaires de plus grandes surfaces pour les quelles l'uniformité de la distribution du courant photogénéré peut être considérée comme un paramètre crucial pour les performances des cellules.

Les détails concernant le principe de la caractérisation LBIC et le schéma du banc de mesure expérimental LBIC utilisé sont décrits par G.A. Rivière et al [174].

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur la mise en œuvre et l'optimisation de la technique APCVD. Les conditions opératoires optimales pour l'élaboration des films minces de TiO_2 selon l'application envisagée, sont alors présentées. En conclusion, la technique APCVD présente de grands avantages pour l'élaboration de films minces de TiO_2 en vue d'une utilisation en tant que couches antireflet afin de réduire les pertes optiques.

Les moyens de caractérisation utilisés pour évaluer les performances des films minces de TiO_2 ainsi que celles des cellules solaires sont décrits. Les résultats des caractérisations de ces films sont détaillés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats typiques des caractérisations des propriétés morphologiques, structurales, physicochimiques et optoélectroniques, après optimisation, pour nos couches minces de TiO₂ déposées par le processus APCVD. Cette technique a été optimisée en fonction des paramètres de dépôt et les résultats expérimentaux donnés sont représentatifs de plusieurs échantillons élaborés.

Nous présentons également une interprétation de nos résultats par une évaluation des performances de nos échantillons de TiO₂ élaborés par APCVD en vue d'une utilisation en tant que couches antireflet sur la face avant des cellules solaires au silicium objet de notre étude.

3.1 Caractérisation morphologique et physicochimique de films minces de TiO₂

3.1.1 Caractérisation morphologique

Dans l'objectif d'une étude granulométrique plus fine et pour avoir des informations sur l'état de surface (lisse, rugueuse) des films de TiO₂ déposés, une analyse d'AFM a été effectuée.

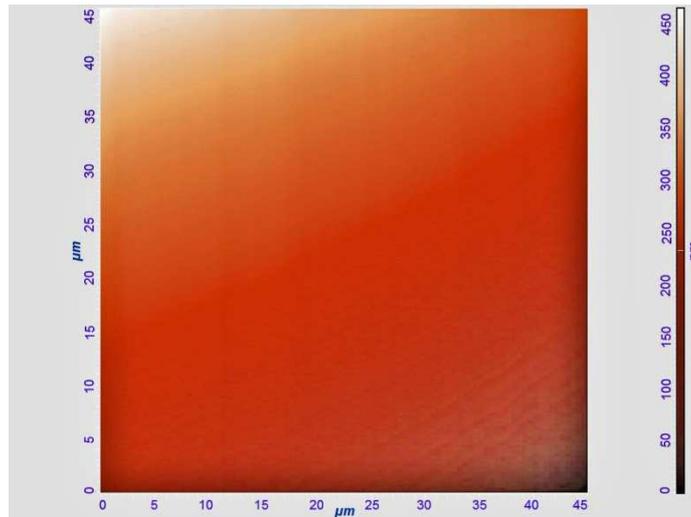
La figure 49 présente des images AFM bidimensionnelles (2D) de la surface du substrat de silicium et du film recuit de TiO₂ déposé sur silicium. L'image 49 (b) révèle une structure polycristalline et une surface homogène des films de TiO₂ déposés. Ces films sont denses, uniformes et compacts, ce qui est compatible avec des applications en cellules solaires. Les films de TiO₂ déposés ont montré une excellente adhérence aux substrats. Les mesures AFM indiquent que l'épaisseur des films de TiO₂ déposés sur silicium est de 56.2 nm et confirment l'épaisseur optique de ces films obtenue par ellipsométrie (voir Section 3.2).

Pour avoir des informations sur l'état de surface des films déposés, une étude de rugosité de surface est effectuée. La rugosité de surface peut être identifiée, de manière quantitative, par la valeur moyenne rms (root-mean-squared) de la rugosité (R_{rms}) qui traduit la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La valeur R_{rms} est donnée par la relation suivante [15].

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N - 1}} \quad (20)$$

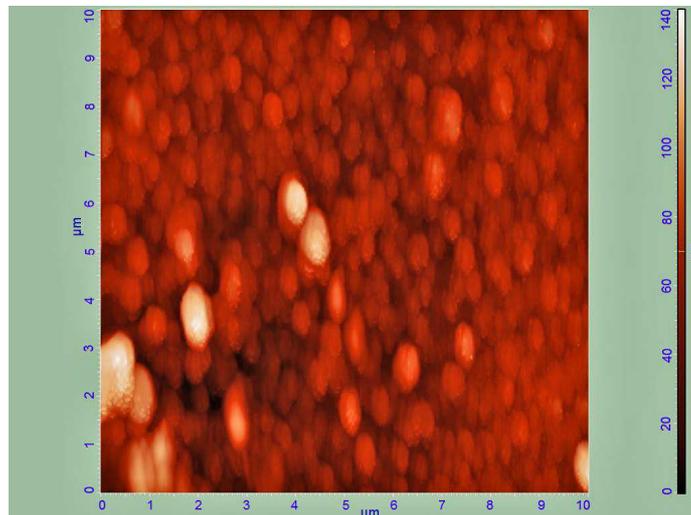
où N est le nombre de valeurs discrètes de Z_n et \bar{Z} la valeur moyenne de Z_n .

(a)



(a) Substrat Si
 $R_{rms} = 2.5 \text{ nm}$

(b)



(b) TiO_2 sur Si
 $R_{rms} = 7.97 \text{ nm}$

Fig.49. Images AFM 2D de :

- (a) Substrat de silicium
- (b) Film mince de TiO_2 déposé par APCVD à 450°C pendant 15 min après un recuit à 450°C pendant 1 hr.

Les analyses AFM confirment une rugosité de surface uniforme et relativement faible des films déposés. Comme nous pouvons le voir sur la figure 49, le substrat de silicium est assez poli avec une rugosité moyenne à la surface (R_{rms}) de 2.5 nm tandis que la rugosité mesurée sur les couches de TiO_2 déposées à 450°C est égale à 5.1 nm ; cette valeur est considérée comme assez faible. Toutefois, la rugosité augmente après un recuit des couches (à 450°C pendant 1 heure) indiquant une valeur $R_{\text{rms}} = 7.97$ nm due à une augmentation de la taille des grains. Ces valeurs RMS de rugosité de surface sont déterminées sur une aire de 1.5 μm par 1.5 μm pour tous les échantillons. Les valeurs moyennes de rugosité obtenues de ces mesures sur nos films de TiO_2 sont en bon accord avec celles reportées par Richards et al [15].

3.1.2 Caractérisation physicochimique

a) Analyse de la composition et de la structure chimique des dépôts par spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR en "mode transmission" de nos films de TiO_2 , déposés par APCVD à 500°C pendant 20 minutes et recuits à 500°C pendant 2 heures, est présenté sur la figure 50. Cette figure révèle la présence de deux pics d'absorption centrés à 423 et 610 cm^{-1} . En se basant sur les données de la littérature [175], ces deux pics principaux sont attribués à la phase cristalline de type rutile du TiO_2 . On observe également la présence d'un troisième pic d'absorption situé à 739 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des liaisons Ti-O [176].

Afin de confirmer que le pic d'absorption le plus intense de 610 cm^{-1} , obtenu en mode transmission, provient du TiO_2 et non pas du substrat de silicium, nous avons réalisé des mesures FTIR en mode "Réflexion Spéculaire" (Specular Reflectance mode) sur les mêmes films sous l'angle d'incidence de 45°. Une autre confirmation de ce résultat est illustrée sur la figure 51. L'absence de pic d'absorption autour de 480 cm^{-1} dans le spectre de la figure 50 (a) signifie que les films déposés ne contiennent pas des sous-oxydes de Ti_2O_3 [175].

Le spectre infrarouge de la figure 50 (b) confirme que nos échantillons de TiO_2 ne sont pas contaminés par une absorption d'impuretés telles que le carbone ou composés organiques par l'absence de pics caractéristiques du CO_2 à 2360 cm^{-1} et 2337 cm^{-1} [177]. Aucune détection de modes de vibrations des groupes OH liés à l'absorption d'eau, correspondants aux nombres d'onde 3400 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} [177], [178], [179], ce qui indique que nos films de TiO_2 ne sont pas contaminés par une absorption d'eau.

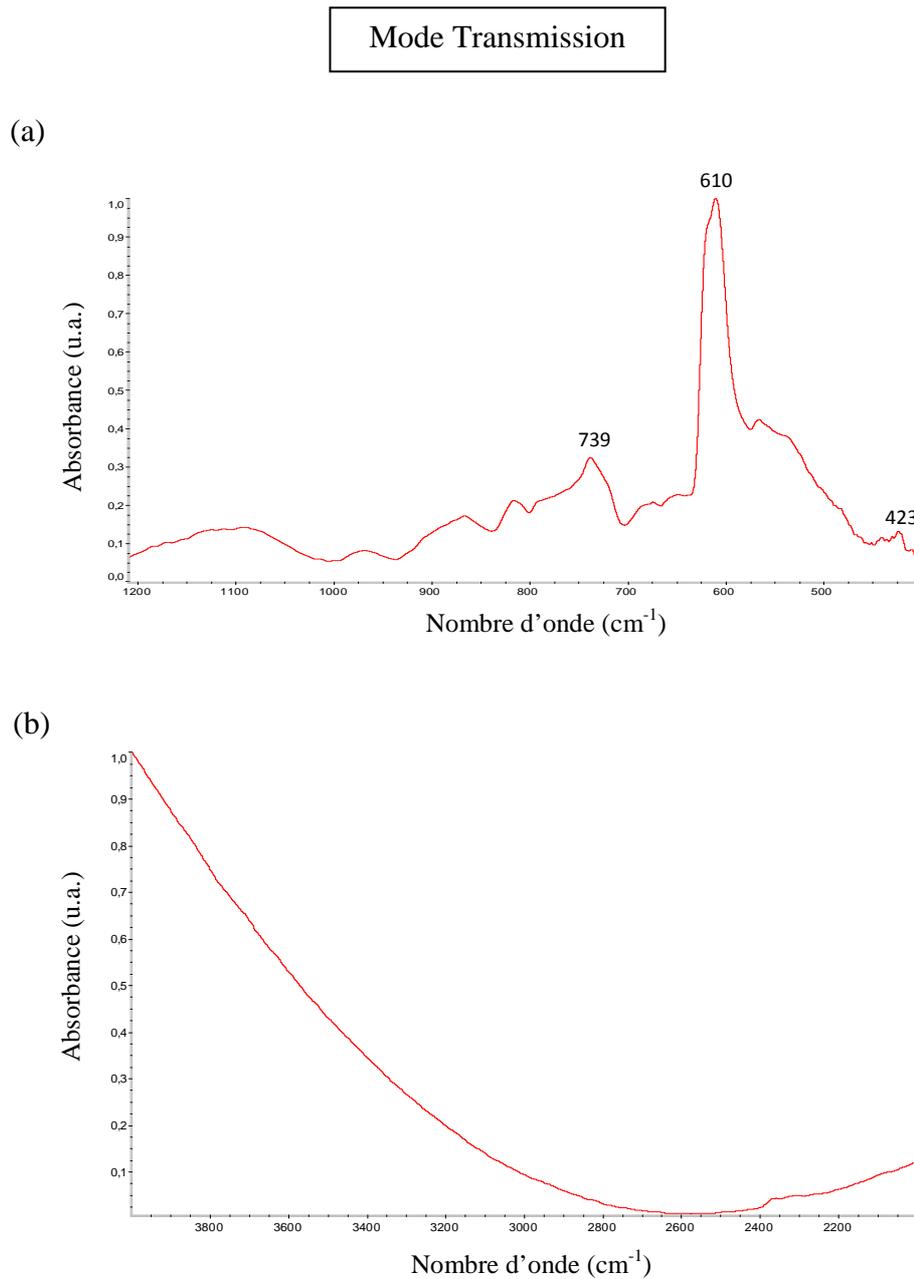


Fig. 50. Spectre FTIR en "mode transmission" des films minces de TiO_2 déposés par APCVD à 500°C pendant 20 min après un recuit à 500°C pendant 2 h :

- (a) Agrandissement de la zone comprise entre 400 et 1200 cm^{-1}
- (b) Agrandissement de la zone comprise entre 2000 et 4000 cm^{-1}

Mode de Réflexion Spéculaire

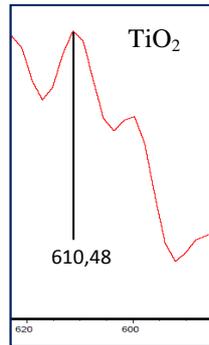


Fig. 51. Spectre FTIR en "mode réflexion spéculaire" des films minces de TiO₂ : Zoom sur la zone comprise entre 580 et 620 cm⁻¹.

b) Influence de la température de recuit

La figure 52 reporte l'évolution de certains pics caractéristiques du TiO₂ avec la température de recuit. Le niveau de signal FTIR augmente avec l'augmentation de la température de recuit de 400 à 500°C faisant ainsi la différence entre les intensités des pics d'absorption, mais en maintenant essentiellement les mêmes caractéristiques.

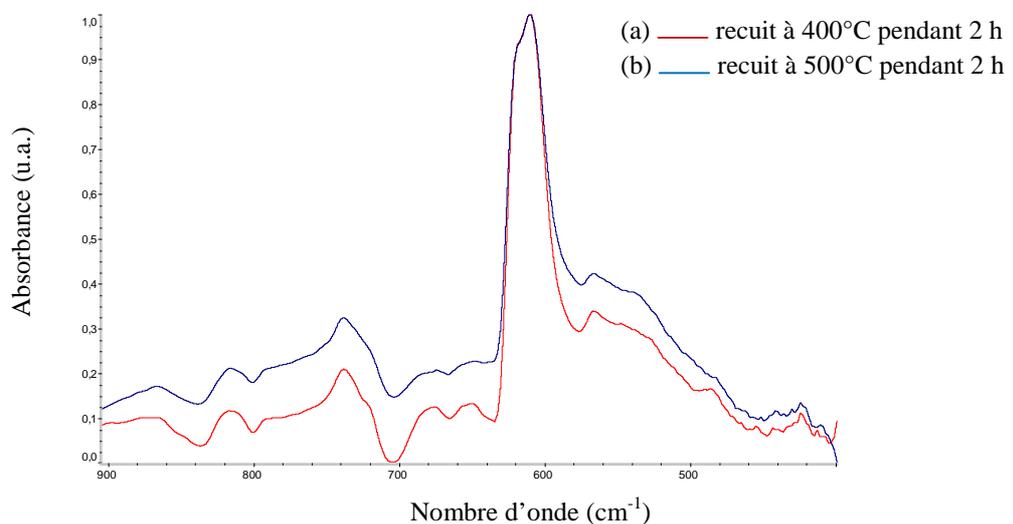


Fig. 52. Comparaison des spectres FTIR des films minces de TiO₂ déposés par APCVD à 500°C pendant 20 min après un recuit à :

- (a) 400°C pendant 2 h
- (b) 500°C pendant 2 h

3.2 Modélisation et caractérisation optique de films minces de TiO_2

3.2.1 Design/modélisation optique d'une couche antireflet à base de TiO_2

a) *Design optique*

Puisque la surface du silicium réfléchit environ 35% des radiations solaires [42], [15], l'insertion d'une couche antireflet sur la face avant de la cellule solaire est nécessaire pour réduire les pertes optiques, augmenter le courant photogénéré et extraire le rendement le plus élevé possible à partir du dispositif photovoltaïque. Dans ce sens, un design optique de la couche antireflet est d'une grande importance avant la fabrication de cette couche antireflet. D'après Lien et al [17], pour atteindre les plus basses valeurs de réflectivité dans le cas des cellules solaires au silicium monocristallin, la couche antireflet de TiO_2 devrait avoir un indice de réfraction de 2.20 à la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm et une épaisseur optimale de 56.8 nm comme l'illustre la figure 53. Ces valeurs calculées sont à comparer avec les valeurs expérimentales caractérisant nos couches antireflets élaborées par APCVD.

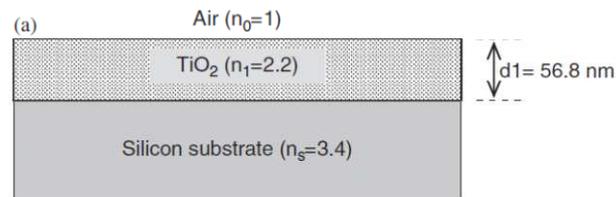


Fig. 53. Design d'une couche antireflet à base de TiO_2 [17].

b) *Modélisation par ellipsométrie*

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique qui mesure le changement de l'état de polarisation du faisceau lumineux après réflexion sur la surface de l'échantillon. Les valeurs mesurées sont les paramètres ellipsométriques, Ψ et Δ . D'après Alvarez-Herrero et al [180], l'intensité du faisceau lumineux transmis par un ellipsomètre idéal à polariseur tournant est défini par :

$$I(t) = I_0(1 + \alpha \cdot \cos 2\omega_p \cdot t + \beta \cdot \sin 2\omega_p \cdot t) \quad (21)$$

où α et β sont habituellement déterminés en utilisant les méthodes à transformée de Fourier ou de Hadamard. Ces valeurs sont liées aux paramètres ellipsométriques mesurés par :

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \cdot \tan A \quad (22)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (23)$$

où A est l'angle analyseur.

En général, l'épaisseur du film et ses constantes optiques peuvent être obtenues par un meilleur ajustement entre les valeurs mesurées expérimentalement et les valeurs calculées théoriquement par l'ellipsomètre au moyen d'un algorithme de régression linéaire. Les données calculées théoriquement ($\Psi(\lambda) - \Delta(\lambda)$, ou $\alpha(\lambda) - \beta(\lambda)$) sont générées en supposant un modèle physique approprié du film associé à des lois de dispersion utilisables pour l'ajustement des courbes. Le but est de minimiser l'écart entre les spectres ellipsométriques mesurés Ψ_{exp} , Δ_{exp} (or α_{exp} , β_{exp}) et calculés Ψ_{cal} , Δ_{cal} (or α_{cal} , β_{cal}). Cet écart est quantifié par le "critère de qualité" σ qui détermine la qualité d'ajustement entre les données calculées à partir d'un modèle de base et les données mesurées expérimentalement. Ce critère de qualité est donné par [181], [180]:

$$\sigma^2(\alpha, \beta) = \frac{1}{N - p - 1} \sum_j [(\alpha_{exp} - \alpha_{cal})^2 + (\beta_{exp} - \beta_{cal})^2]_j \quad (24)$$

et

$$\sigma^2(\tan \Psi, \cos \Delta) = \frac{1}{N - p - 1} \times \sum_j [(\tan \Psi_{exp} - \tan \Psi_{cal})^2 + (\cos \Delta_{exp} - \cos \Delta_{cal})^2]_j \quad (25)$$

où N est le nombre de longueurs d'onde spectrales auxquelles des mesures ellipsométriques ont été effectuées et p le nombre de paramètres analytiques.

Alvarez-Herrero et ses collaborateurs préfèrent utiliser le critère de qualité exprimé dans l'équation (24). D'après l'auteur, c'est une valeur de mesure directe sans calcul trigonométrique, évitant le poids relatif de Ψ et Δ . Dans notre travail, nous avons utilisé le logiciel SOPRA WINELLI II pour la modélisation et l'analyse des données ellipsométriques. Ce logiciel a été employé par plusieurs chercheurs pour la simulation et la caractérisation optique des films de TiO_2 [182], [183], [184], [185], [186]. Pour l'ajustement des données ellipsométriques, nous avons appliqué une fonction diélectrique standard (Standard Dielectric Function) à un modèle à "structure multicouches" (Multilayers Structure Model) qui consiste en un système : Silicium cristallin/ TiO_2 /Vide (ambient) en considérant les lois de dispersions

de Cauchy modifiée et de Lorentz. Ces modèles mathématiques sont décrits avec plus de détails et les expressions de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction sont donnés dans les références [187], [102], [188]. En utilisant la loi de dispersion de Cauchy modifiée, l'indice de réfraction du film est donné par :

$$\hat{n}(\lambda) = n(\lambda) + i.k(\lambda) \quad (26)$$

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (27)$$

Un meilleur ajustement des courbes est obtenu pour le "modèle à structure multicouches" et une comparaison entre les résultats de modélisation et les résultats expérimentaux est présentée dans la section suivante.

3.2.2 Résultats de la caractérisation optique par ellipsométrie

La figure 54 montre la variation de l'indice de réfraction expérimental en fonction de la longueur d'onde pour nos films de TiO₂ déposés sur silicium. Nos résultats d'ajustement pour la loi de dispersion de Cauchy sont reportés dans le Tableau 10. La figure 55 montre une comparaison des spectres ellipsométriques expérimental et calculé. Cette figure confirme qu'un excellent accord est atteint entre les deux spectres calculé et expérimental. Cette comparaison valide notre modèle qui offre les meilleurs résultats.

Tableau 10. Nos meilleurs résultats d'ajustement pour la loi de dispersion de Cauchy

Echantillon	TiO ₂ sur Si
A	1.821
B (μm ²)	0.0305
C (μm ⁴)	0.0085
Épaisseur du film (nm)	56.2
n à 550 nm	2.25
n maximal à 400-800 nm	2.48

Dans ce cas, la partie imaginaire de l'indice de réfraction ou le coefficient d'extinction dans (26) est estimé proche de zéro qui est en bon accord avec les résultats reportés par [180], [15], [189] indiquant que le TiO₂ est transparent pour les longueurs d'onde supérieures à 400 nm.

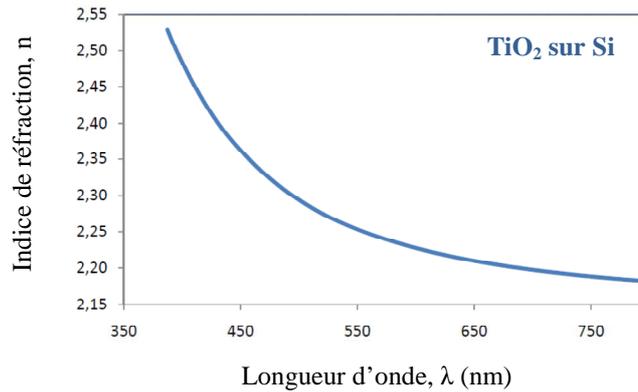


Fig. 54. Variation de l'indice de réfraction expérimental n en fonction de la longueur d'onde λ pour le film mince de TiO_2 déposé sur silicium à 450°C pendant 15 min après un recuit à 450°C pendant 1 hr

Dans ce travail, l'indice de réfraction de nos films de TiO_2 est estimé expérimentalement à $n = 2.25$ à la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm. Ce résultat est conforme à celui obtenu dans la littérature pour les films de TiO_2 élaborés par CVD comme l'illustre la figure 56 (par la ligne horizontale en pointillé). Aussi, cette figure illustre une variation linéaire de l'indice de réfraction n avec la densité ρ' de la couche mince de TiO_2 . Une corrélation linéaire existe entre l'indice de réfraction n et la densité du film ρ' comme ça été admis par plusieurs chercheurs [9], [190-193]. D'après [15], l'équation de cette ligne dans la figure 56 est donnée par :

$$n_f = 0.42751 \rho' + 0.91933 \quad (28)$$

ou

$$\rho' = \frac{n_f - 0.91933}{0.42751} \quad (29)$$

où n_f et ρ' sont respectivement l'indice de réfraction du film de TiO_2 et sa densité (en g/cm^3).

Une diminution de l'indice de réfraction de $n = 2.52$ à $n = 2.18$ avec les longueurs d'onde croissantes entre 390 et 800 nm est observé (Fig. 54). Des résultats similaires ont été obtenus par [194] pour les couches de TiO_2 élaborées par la méthode APCVD.

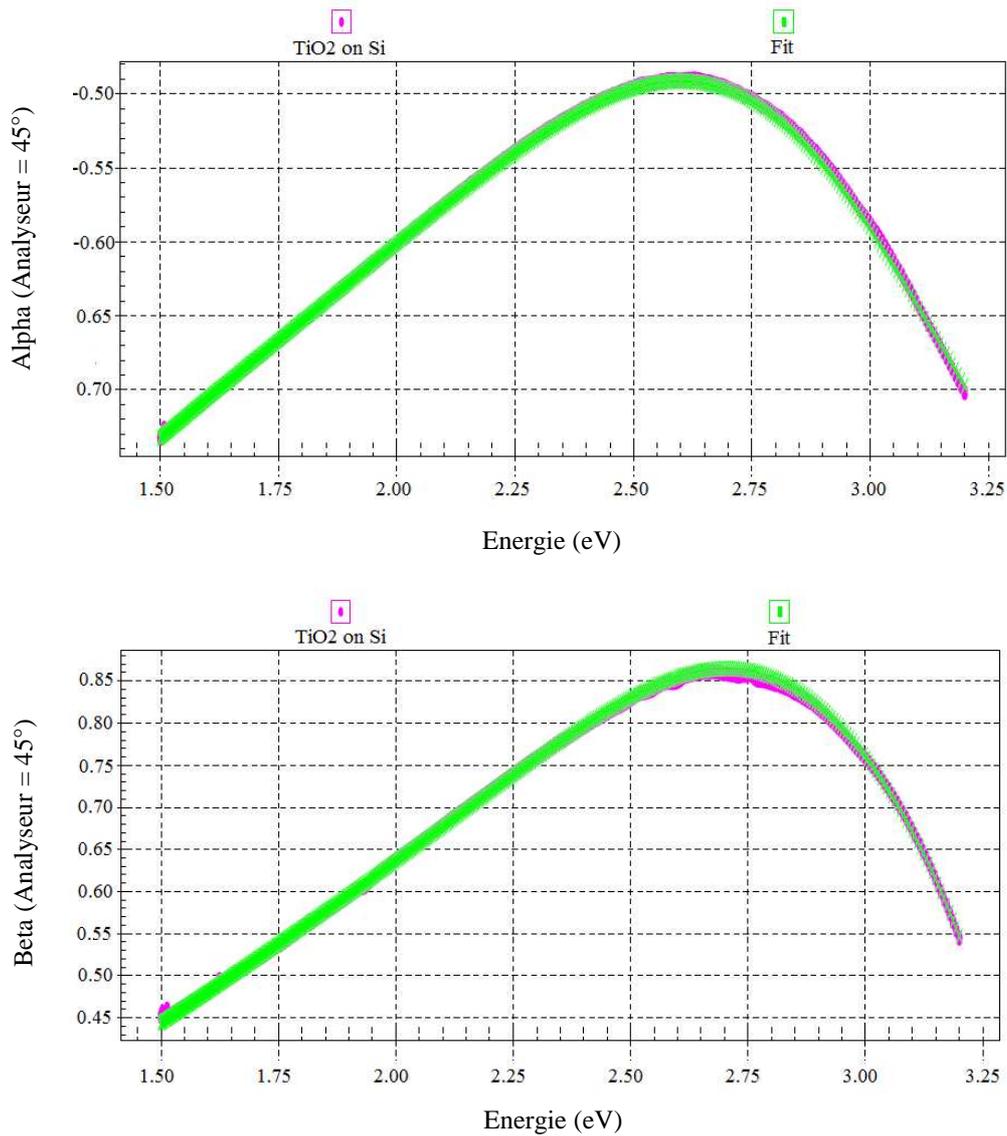


Fig.55. Comparaison des spectres ellipsométriques expérimental et calculé obtenus pour nos films de TiO_2

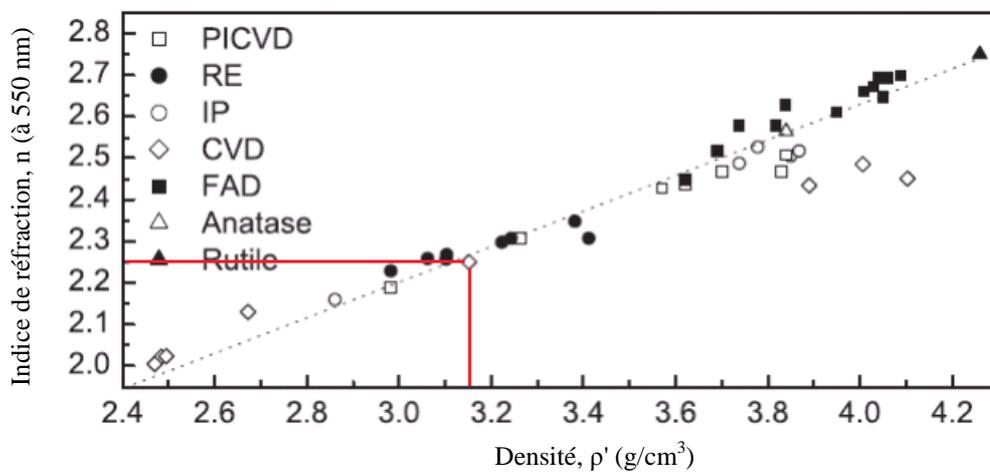


Fig.56. Variation linéaire de l'indice de réfraction n avec la densité ρ' pour les films de TiO_2 reportés dans la littérature (La ligne horizontale en pointillé montre l'indice de réfraction à 550 nm, des films de TiO_2 élaborés par CVD, [102]).

Les propriétés optiques sont étroitement liées à la microstructure des couches minces. La valeur relativement élevée de l'indice de réfraction révèle la compacité et la fine cristallinité des couches minces de TiO₂ déposées. Ceci a été confirmé par les observations d'AFM (Section 3.1.1). L'expression (29) est employée pour mesurer la densité ρ' en (g/cm³) du film de TiO₂. De plus, la porosité φ de l'échantillon dépend de son indice de réfraction comme le montre la relation suivante [102], [195], [196] :

$$\varphi = \left(1 - \frac{n_f^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100 \text{ (\%)} \quad (30)$$

où n_f présente l'indice de réfraction du film de TiO₂, et n_d l'indice de réfraction du TiO₂ anatase dense qui vaut 2.52 à 550 nm dans la littérature [195].

Dans cette étude, la densité du film déposé de TiO₂ est calculée en utilisant (29) à 550 nm et elle est estimée à $\rho' = 3.11 \text{ g/cm}^3$. La porosité de ce même film supposé homogène est déterminée en employant (30) et elle est estimée à $\varphi = 24 \text{ \%}$. Le bon accord trouvé entre nos valeurs expérimentales de l'indice de réfraction et celles obtenues par Richards et al [102] utilisant la technique APCVD à la température de dépôt de 450°C malgré la différence de la température de recuit peut être expliqué en termes de la vitesse de croissance des films qui est plus rapide dans le cas du TPT que celui du TiCl₄ comme ça été observé par Evans et al [197].

3.2.3 Mesure de la transmittance optique

L'information concernant la transmittance optique s'avère essentielle pour évaluer les performances optiques des films minces de TiO₂. La figure 57 reporte le spectre de transmittance optique de nos films de TiO₂ déposés sur verre à 450°C pendant 15 min après un recuit à 450°C pendant 1 hr. Comme nous pouvons le voir, les films de TiO₂ sont optiquement transparents. A la longueur d'onde de 350 nm, la transmittance des films déposés est estimée à 32%. Une valeur similaire a été obtenue par Yu Guo et al [198] pour les films de TiO₂ utilisant la technique APCVD. La transmittance maximale obtenue dans ce travail pour les films de TiO₂ déposés est estimée à 90% (à $\lambda = 800 \text{ nm}$) qui est en bon accord avec la transmittance calculée reportée par Tachibana et al [199]. La présence des pics d'interférence dans le spectre de transmission du TiO₂ est également observée et clairement expliquée par Shinde et al [100].

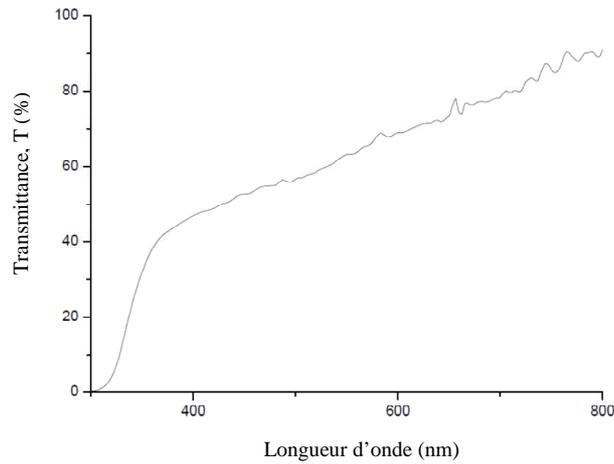


Fig.57. Spectre de transmittance optique du film mince de TiO_2 déposé sur verre

3.3 Caractérisation électrique de films minces de TiO_2

Comme mentionné précédemment (Section 2.2.1), la résistivité électrique des films de TiO_2 a été mesurée par la technique des quatre pointes, en utilisant la relation (31) :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{\Delta V}{I} \right) e \quad (31)$$

Soit encore

$$\rho = 4.53 \left(\frac{\Delta V}{I} \right) e \quad (32)$$

ou ΔV est la chute de potentiel mesuré, I l'intensité du courant appliqué et e l'épaisseur du film de TiO_2 qui vaut 56.2 nm.

La résistance carrée de la couche est donnée par :

$$R_{\square} = 4.53 \frac{\Delta V}{I} \quad (33)$$

Dans ce travail, la résistivité électrique des films de TiO_2 déposés à 450°C et recuits à 450°C pendant 1 hr, est estimée à $\rho = 1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. La résistance carrée de nos films de TiO_2 vaut $R_{\square} = 303 \Omega/\square$.

3.4 Performances optiques de la couche antireflet de TiO₂

Les mesures de transmittance et d'ellipsométrie ont démontré le caractère fortement transparent des couches de TiO₂, ce qui confirme la possibilité de fabrication des couches de TiO₂ présentant les performances optiques optimales nécessaires pour une couche antireflet (CAR) en utilisant la technique APCVD. Comme le montre le Tableau 11, un excellent accord est obtenu entre nos résultats expérimentaux et les résultats de simulation reportés par Lien et al [17] pour la couche antireflet de TiO₂ en vue d'une application en cellules solaires au silicium monocristallin.

Tableau 11. Comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés des paramètres de la couche antireflet de TiO₂

Paramètres CAR	Résultats expérimentaux obtenus dans ce travail	Résultats calculés obtenus par [17]
Indice de réfraction n à $\lambda = 550$ nm	2.25	2.20
Epaisseur d	56.2 nm	56.8 nm

3.5 Conclusion

Des films minces de TiO₂ de très bonne qualité ont été déposés sur verre et substrats de silicium monocristallin par une technique rapide et peu coûteuse qu'est l'APCVD en utilisant le TiCl₄ comme précurseur via une bonne maîtrise et un control précis des paramètres de dépôt. Les résultats de l'optimisation de leurs propriétés morphologiques, optiques et électriques sont présentés et analysés.

Les films ainsi préparés sont uniformes, homogènes ayant une surface relativement lisse et présentant des propriétés optiques très intéressantes pour une application en tant que couches antireflet sur des cellules solaires au silicium monocristallin. Un accord parfait entre les résultats ellipsométriques et les résultats d'AFM, a été confirmé. La valeur élevée de l'indice de réfraction indique la compacité et la fine cristallinité des films de TiO₂ déposés.

Une synergie entre les systèmes avancés de modélisation s'avère essentielle pour la compréhension des caractéristiques physiques et optiques des films. Concernant la modélisation par ellipsométrie, les constantes optiques du TiO₂ sont modélisées en utilisant un modèle à "structure multicouches" (Multilayers Structure Model) qui nous a permis d'obtenir les meilleurs résultats. La validité de notre modèle est confirmée par un excellent accord atteint entre les résultats de modélisation dérivés de notre modèle et les résultats

expérimentaux. La méthode de modélisation que nous avons utilisée s'avère donc très utile pour les chercheurs demandant un modèle précis pour la simulation optique et la caractérisation des couches antireflet de TiO₂.

A la base de nos résultats expérimentaux, la transmittance moyenne mesurée pour les couches de TiO₂ est d'environ 85-90%. Il est intéressant de noter que la valeur typique de l'indice de réfraction de nos films minces de TiO₂ est de $n = 2.25$ à la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm, ce qui correspond à une épaisseur des films de 56.2 nm. Ces résultats expérimentaux obtenus par APCVD sont conformes aux résultats de la littérature concernant les valeurs calculées de l'indice de réfraction et d'épaisseur requis pour une couche antireflet de haute qualité du point de vue industriel.

Combinant la meilleure qualité des dépôts et la possibilité de réduire les coûts de production, la technique APCVD offre le meilleur potentiel à long terme pour la production à grande échelle de couches antireflet ayant la meilleure qualité pour des applications industrielles.

Les résultats des caractérisations morphologiques, optiques et électriques présentés dans ce chapitre, ont démontré notamment la qualité et le caractère fortement transparent de nos couches minces de TiO₂ présentant un indice de réfraction relativement élevé. Ceci a permis la fabrication de couches antireflet en vue d'une application sur les cellules solaires à hétérojonction de silicium. Pour l'application envisagée, nous avons choisi les cellules solaires au silicium multicristallin, les raisons de ce choix sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

AMELIORATION DES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM MULTICRISTALLIN

Ce chapitre présente les améliorations que nous avons pu apporter aux cellules solaires au silicium multicristallin par le dépôt d'une couche antireflet à base de TiO_2 élaborée par la technique APCVD.

La réflectivité de nos couches de TiO_2 déposées par APCVD a été mesurée afin d'avoir des informations sur la capacité de ces couches d'améliorer la transmission du rayonnement solaire, induisant la création de plus de porteurs de charges (paires électron-trou), permettant ainsi l'augmentation du courant photogénéré et donc du rendement photovoltaïque.

Les résultats photovoltaïques des cellules solaires présentant une couche antireflet de TiO_2 , déposée par APCVD, sont présentés et interprétés par comparaison à ceux des cellules solaires sans couches antireflet (cellules de référence). L'apport de cette couche antireflet de TiO_2 sur les performances photovoltaïques des cellules solaires au silicium multicristallin a été donc évalué. Aussi, l'uniformité de la distribution du courant photogénéré à travers la surface des cellules solaires, qui est un point crucial pour les performances des cellules solaires de grandes surfaces, a été confirmée.

4.1 Choix du développement des cellules solaires au silicium multicristallin

Le choix du développement des cellules solaires au silicium multicristallin (Si-mc) s'inscrit dans le programme du projet de notre laboratoire ayant pour objectif la production d'énergie photovoltaïque à faible coût. Pour cela, plusieurs filières sont développées, en particulier la filière des couches minces et la filière multicristalline.

Récemment, les cellules solaires au silicium multicristallin prédominent le marché et présentent près de 50% des modules PV fabriqués dans le monde [1] en raison des faibles coûts de fabrication au niveau de la production de masse [2] combinés à des rendements de conversion relativement élevés ainsi qu'une grande fiabilité. Dans ce contexte, l'adaptation de l'APCVD, qui est une technique peu coûteuse et de mise en œuvre facile, au processus de fabrication des cellules solaires multicristallines est l'un des axes les plus importants de réduction des coûts de production.

4.2 Dépôt des couches antireflet de TiO_2 sur la face avant des cellules solaires au silicium multicristallin

Nous avons effectué nos expériences sur des cellules solaires sans couches antireflet (prises comme cellules de référence) qui nous ont été fournies par l'UDTS (Alger, Algérie). Nous avons divisé la cellule solaire de dimensions $10 \times 10 \text{ cm}^2$ en 4 échantillons de cellules de dimensions $5 \times 5 \text{ cm}^2$ à l'aide d'un stylo en diamant. Chaque échantillon possède un busbar qui est perpendiculaire aux doigts de la grille. Ces doigts ont une largeur de $161.6 \mu\text{m}$ et sont espacés d'une distance de 2.29 mm dans chaque échantillon. Les cellules ont une structure conventionnelle n^+/p , une épaisseur de $300 \mu\text{m}$ et une profondeur de jonction de $0.5 \mu\text{m}$. Une couche mince de TiO_2 d'épaisseur 60 nm a été déposée comme couche antireflet sur la face avant des cellules par la technique APCVD à la température de 450°C pendant 15 min . Les dépôts que nous avons faits à cette température n'ont pas nécessité de recuit thermique. Ceci permet de limiter le budget thermique global.

Le dépôt d'une couche d'oxyde thermique de SiO_2 , comme couche de passivation, est très utilisé dans les cellules solaires à haut rendement (où le nombre d'opérations technologiques n'est pas pris en compte) [18]; cependant notre objectif, ici, était d'avoir une augmentation de rendement d'une cellule solaire avec le moins possible d'étapes technologiques supplémentaires. Ce qui est le cas avec seulement le dépôt d'une couche optimale de TiO_2 par APCVD, opération ne nécessitant pas un budget thermique trop important.

Les couches antireflet de TiO_2 sont déposées en utilisant le montage expérimental APCVD décrit dans le chapitre 2 (Section 2.1.3) selon les conditions standard présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Conditions de dépôt des couches antireflet de TiO_2 par APCVD

Paramètres du processus APCVD	Valeur
Flux d' O_2	1 L min^{-1}
Flux de N_2	0.5 L min^{-1}
Température d'évaporation du TiCl_4	68°C
Température de dépôt	450°C
Durée de dépôt	15 min

4.3 Analyse SEM

Une étude morphologique des films de TiO_2 est nécessaire afin d'avoir des informations sur la qualité de ces films et de comprendre l'influence de leur structure (compacte, colonnaire, poreuse...) sur les performances des cellules solaires. Pour l'application envisagée, la structure compacte est la plus adaptée. Pour cela, nous avons pris un film de TiO_2 parmi les films déposés comme représentatif pour l'étude MEB (ou SEM). Une micrographie SEM typique du film de TiO_2 , déposé sous les conditions optimales en utilisant le TiCl_4 , est représentée sur la figure 58. En se basant sur les observations MEB, on peut

conclure que les films de TiO_2 présentent une morphologie compacte, dense et uniforme avec des petits grains homogènes ; ce qui est très avantageux pour une application en tant que couche antireflet sur la face avant des cellules solaires.

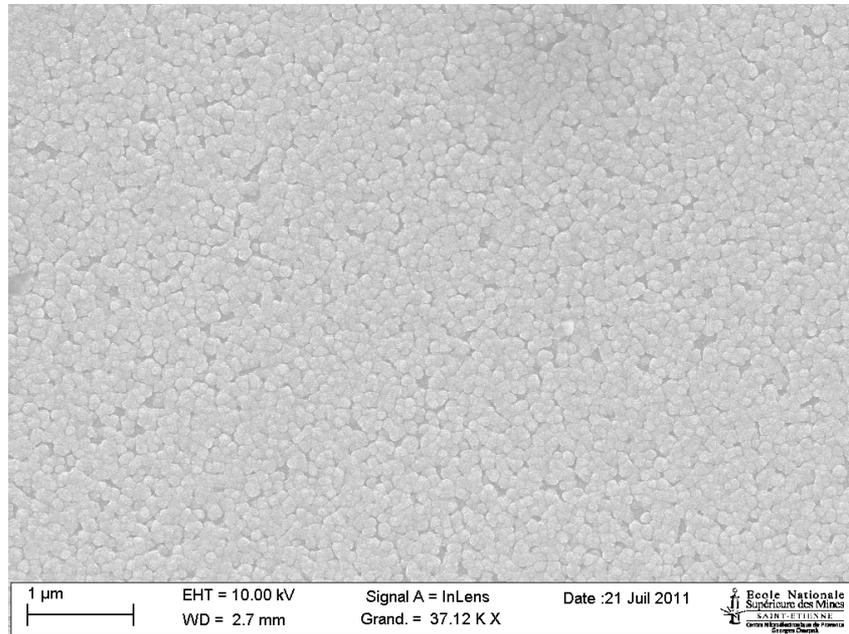


Fig.58. Image SEM de la morphologie de surface du film mince typique de TiO_2 déposé par APCVD

4.4 Analyse structurale et de composition par spectroscopie EDS

Typiquement, le spectre d'analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) associé à la micrographie SEM des films minces de TiO_2 est représenté sur la figure 59. Ce spectre confirme que les couches de TiO_2 contiennent des éléments de Titane (Ti) et d'oxygène (O). Aucun élément de chlore n'a été détecté dans le spectre ; ce qui peut être expliqué par la décomposition complète du précurseur de TiCl_4 avant la déposition. Un modèle similaire d'EDS a été obtenu par [200].

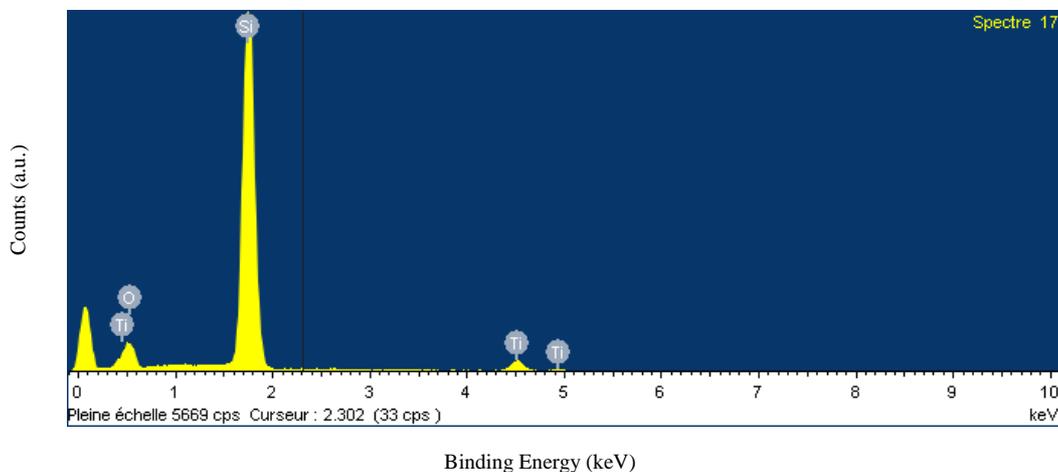


Fig.59. Spectre EDS correspondant du film mince de TiO_2

4.5 Réduction de la réflectivité

La cellule solaire au silicium multicristallin souffre d'une réflectivité de surface élevée qui occasionne la réduction du courant de court circuit et donc du rendement de conversion photovoltaïque du dispositif. Par conséquent, la réduction des pertes optiques consistant en la réflexion d'une partie du rayonnement incident par la face avant de la cellule est extrêmement importante pour un dispositif solaire efficace. Le spectre UV-Vis de réflectance du film mince du TiO₂ dans la gamme 300 – 1150 nm est présenté sur la Figure 60. La réflexion du substrat de silicium multicristallin est d'environ 35% et cette valeur a été réduite à 8.61% comme la réflectance moyenne minimale après le dépôt de la couche antireflet de TiO₂. Une valeur similaire de réflectance a été obtenue par Richards et al [15] pour le TiO₂ en tant que couche antireflet.

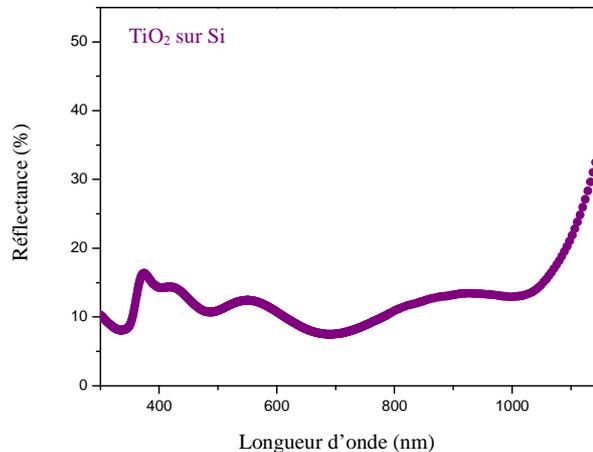


Fig.60. Spectre UV-Vis de réflectance du film mince de TiO₂ déposé par APCVD

4.6 Les résultats photovoltaïques

Les caractéristiques courant – tension (I-V) sous éclairage des cellules solaires au silicium multicristallin avec/sans couche antireflet (CAR) ont été mesurées ; les résultats expérimentaux typiques, que nous avons obtenus, sont résumés dans le Tableau 13 et les courbes résultantes sont présentées sur la figure 61 pour des conditions optimales.

Le paramètre électrique le plus important pour l'industrie des cellules solaires est le rendement photovoltaïque η du fait qu'il incorpore la tension de circuit ouvert (V_{co}), le courant de court circuit (J_{cc}) et le facteur de forme (FF) comme le montre l'équation (34).

$$\eta = V_{co} \cdot I_{cc} \cdot FF / P_{in} \quad (34)$$

où P_{in} est l'intensité du rayonnement incident.

A partir des résultats du Tableau 13, la cellule solaire avec couche antireflet a montré les meilleures performances photovoltaïques, en particulier, un courant de court circuit J_{cc} de 33.86 mA/cm² qui augmente de $\Delta J_{cc} = 5.23$ mA/cm² comparativement à la cellule de référence (sans couche antireflet). Il en résulte, par conséquent, un rendement photovoltaïque maximal de 14.26% qui représente un gain de + 3% absolu par rapport à la cellule de référence. Donc, pour une cellule solaire de référence donnée présentant un rendement de conversion de $\eta\%$, la couche antireflet de TiO₂ déposée par APCVD permet une augmentation de ce rendement de $\Delta\eta = 3\%$. Selon ces résultats, l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires est principalement attribuée à l'augmentation du courant de court circuit, qui est due à la réduction de la réflectivité en face avant et à l'augmentation de la transmission du rayonnement grâce à la couche antireflet de TiO₂. D'après Lien et al [17], une augmentation du rendement de $\Delta\eta = 3.13\%$ a été réalisée sur leurs cellules solaires au silicium due à la déposition de la couche antireflet de TiO₂ par la méthode sol-gel. Les cellules solaires industrielles en silicium multicristallin présentent un rendement de conversion autour de 14% [201]. Des paramètres photovoltaïques similaires ont été obtenus par [202] pour les cellules solaires multicristallines.

Tableau 13. Evolution des paramètres électriques expérimentaux pour les cellules solaires au silicium multicristallin avec et sans couche antireflet.

Cellule	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{co} (mV)	FF	η (%)
Cellule solaire au Si-mc sans CAR (cellule de référence)	28.63	561	0.70	11.24
Cellule solaire au Si-mc avec CAR	33.86	585	0.72	14.26

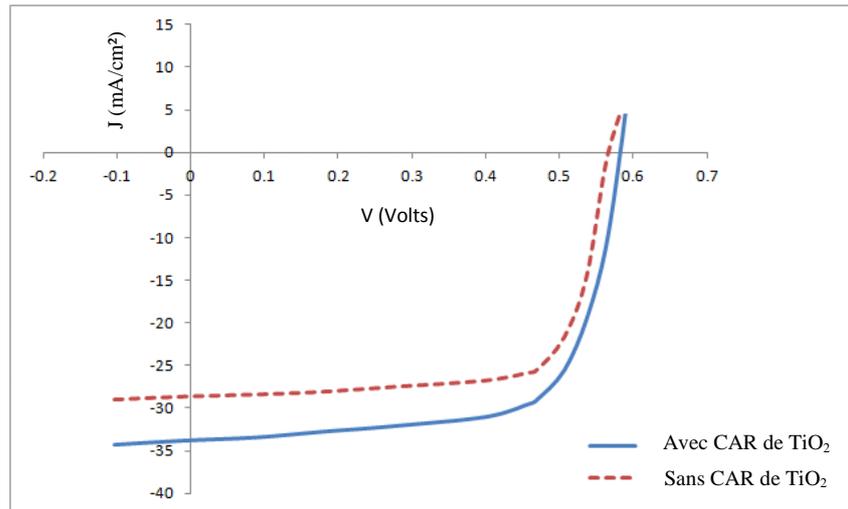


Fig.61. Caractéristiques I-V sous éclairage des cellules solaires typiques au silicium multicristallin avec et sans couche antireflet (CAR)

4.7 Mesures LBIC

La figure 62 montre une cartographie LBIC typique en deux dimensions de la distribution du photocourant à travers la cellule solaire. Les mesures LBIC de la cellule multicristalline typique confirment la bonne homogénéité du photocourant local à travers la cellule. De plus, l'uniformité du photocourant illustrée sur cette figure montre que l'effet des défauts recombinants, dans les grains du Si-poly et les joints de grain, sur la collection du courant est négligeablement faible.

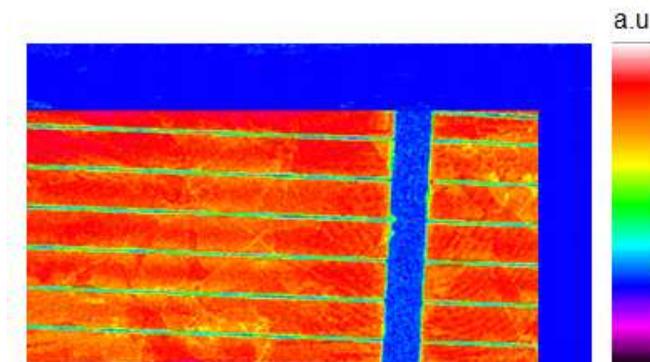


Fig.62. Cartographie (2D) LBIC typique de la distribution du photocourant à travers la cellule solaire

4.8 Conclusion

L'utilisation de la technique APCVD pour la déposition de la couche antireflet sur la face avant de la cellule solaire multicristalline peut augmenter son rendement de conversion de 3%

en valeur absolue (surface de la cellule = 25 cm²). Autrement dit, pour une cellule solaire de référence donnée présentant un rendement de conversion de $\eta\%$, la couche antireflet de TiO₂ déposée par APCVD permet une augmentation de ce rendement de $\Delta\eta = 3\%$.

L'amélioration du rendement de la cellule solaire au Si-mc de 11.24% à 14.26% est principalement attribuée à l'augmentation de la densité du courant de court circuit de 28.63 mA/cm² au 33.86 mA/cm² avec un bénéfice de $\Delta J_{cc} = 5.23$ mA/cm² qui est du à la réduction de la réflectivité de face avant et l'augmentation de la transmission du rayonnement grâce à la couche antireflet de TiO₂. De plus, La caractérisation LBIC a confirmé l'uniformité de la distribution du photocourant dans tout le dispositif.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration, la caractérisation et l'application des films minces du TiO_2 déposés par la technique APCVD.

Dans une première partie nous nous sommes intéressés à l'élaboration des films minces de TiO_2 et à la caractérisation de leurs propriétés structurales et optoélectroniques en vue de l'optimisation des paramètres conduisant aux meilleures performances de tels films pour une application photovoltaïque.

Dans une deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la contribution des couches de TiO_2 déposées par APCVD dans le rendement de conversion η des cellules solaires, autrement dit, le gain en rendement qu'on peut atteindre en utilisant la technologie APCVD.

Les résultats des caractérisations morphologiques, optiques et électriques de nos films de TiO_2 ont démontré notamment la qualité et le caractère fortement transparent de nos couches minces de TiO_2 présentant un indice de réfraction relativement élevé. Les films ainsi préparés sont uniformes, homogènes et relativement lisses en surface ; ils présentent des propriétés optiques très intéressantes pour une application en tant que couches antireflet sur des cellules solaires à homojonction de silicium.

L'adaptation de la technique APCVD au processus de fabrication des cellules solaires au silicium multicristallin permet de réduire davantage les coûts de production (comparativement au processus PECVD), tout en maintenant de bons rendements de conversion.

L'utilisation de la technique APCVD pour la déposition de la couche antireflet sur la face avant de la cellule solaire multicristalline peut augmenter son rendement de conversion de 3% en valeur absolue (sur une surface de 25 cm^2). Autrement dit, pour une cellule solaire de référence donnée présentant un rendement de conversion de $\eta\%$, la couche antireflet de TiO_2 déposée par APCVD permet une augmentation de ce rendement de $\Delta\eta = 3\%$. Cette amélioration du rendement de la cellule solaire est principalement attribuée à l'augmentation de la densité du courant de court circuit qui est due à la réduction de la réflectivité de face avant et l'augmentation de la transmission du rayonnement grâce à la couche antireflet de TiO_2 . Selon nos résultats expérimentaux, la réflectivité est réduite de 35% à 8.6% conduisant à une augmentation du courant de court circuit J_{cc} estimé à 33.86 mA/cm^2 avec un bénéfice de 5.23 mA/cm^2 comparé à la cellule de référence (sans couche antireflet). Cette technologie simple et peu coûteuse induit un rendement de conversion de 14.26% avec un gain de +3%

absolu comparativement à la cellule de référence. Pour une analyse électrique plus complète, la caractérisation LBIC a été effectuée et l'uniformité de la distribution du photocourant dans tout le dispositif a été confirmée.

L'ensemble des résultats acquis au cours de cette étude sont très encourageants et ont montré les potentialités de la technologie APCVD notamment en termes d'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires au silicium multicristallin confirmant sa compatibilité avec les exigences industrielles.

Compte tenu de la réduction des coûts et l'amélioration du rendement, la technologie CVD s'avère comme une issue importante à l'augmentation de la compétitivité des cellules solaires au silicium multicristallin et offre un grand potentiel pour une production commerciale à grande échelle.

Ces travaux de thèse ouvrent de nombreuses perspectives qui portent en particulier sur :

- L'importance d'élargir la technique APCVD à la réalisation d'autres TCOs sur des cellules solaires à homojonction au silicium monocristallin d'une part, et d'autre part, à la réalisation des cellules solaires à hétérojonctions employant des multicouches de TCOs ;
- L'utilisation de substrats de silicium *poreux* oxydés et de bonne qualité optique afin d'améliorer davantage le confinement optique ;
- Le dépôt d'une couche d'oxyde thermique de SiO₂, comme couche de passivation permettant de réduire les pertes par recombinaison comme rapporté par d'autres auteurs [18]. Cette étape technologique est très utilisée dans les cellules solaires à haut rendement ;
- Il serait intéressant d'étudier l'effet de l'utilisation d'une double couche antireflet de TiO₂ en face avant des cellules solaires.

REFERENCES

- [1] Yuang-Tung Cheng, Jyh-Jier Ho, Song-Yeu Tsai, *Solar Energy* 85 (2011) 87–94.
- [2] A. Poullikkas, *Int. Energy & Environ. Found.*, (2010) 617–634.
- [3] D.W. Sheel, H.M. Yates, P. Evans, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3061–3065.
- [4] D.W. Sheel, J.M. Gaskell, *Thin Solid Films* (2011), doi:10.1016/j.tsf.2011.04.206.
- [5] D.C. Wong and A. Waugh, *Materials Research Symposium Proceedings* 426 (1996) 503–511.
- [6] D.S. Ginley, C. Bright, *MRS Bull.* 25 (2000) 15.
- [7] C. Kilic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002).
- [8] H.P. Deshmukh, P.S. Shinde and P.S. Patil, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 220–227.
- [9] M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, O. Anderson and K. Bange, *Nuclear Instruments and Methods in Physics research B* 113 (1996) 288–292.
- [10] B.S. Richards, S.F. Rowlands and A. Ueranatasun, *Solar Energy* 76 (2004) 269–276.
- [11] P.S. Shinde, S.B. Sadale, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 283–290.
- [12] R. Zallen, M.P. Moret, *Solid State Communications* 137 (2006) 154–157.
- [13] B.S Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg, and S.R. Wenham, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, N.J., 2000, pp. 375–378, IEEE.
- [14] J.M. Marshall and D. Dimova-Malinovska, "Photovoltaic and Photoactive Materials – Properties, Technology and Applications", vol. 80, p. 117. London, 2002. ISBN 1-4020-0823-6.
- [15] B.S. Richards, Ph.D. Thesis, University of New South Wales, Australia, 2002.
- [16] AG. Aberle, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001) 239–248.
- [17] Shui-Yang Lien, Dong-Sing Wu, Wen-Chang Yeh, Jun-Chin Liu, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2710–2719.
- [18] Andrew F. Thomson, Keith R. McIntosh, Bryce S. Richards, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference 3-7 September 2007, Milan, Italy.
- [19] H.M. Yates, P. Evans, D.W. Sheel, Z. Remes, M. Vanecek, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1334–1340.
- [20] C. Honsberg, S. Bowden, *Photovoltaic: Devices, Systems and Applications*, Sydney, Australia, University of New South Wales, 1998.
- [21] http://www.nrel.gov/solar_radiation/
- [22] L.D. Partain (Ed.), *Solar Cells and Their Applications*, Wiley, 1995.
- [23] M.A. Green, *Solar Cells; Operating Principles, Technology and Systems Applications*, Prentice-Hall, 1992.
- [24] R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 51 (2005) 1–42.
- [25] R.H. Bube, *Photovoltaic Materials*, Imperial College Press, 1998.
- [26] S.M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, second ed. Wiley, 2004.

- [27] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, *Solar Energy* 85 (2011) 1580-1608.
- [28] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 1991-1993.
- [29] M.A. Green, J. Zhao, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001) 9-16.
- [30] J. Zhao, A. Wang, P.P. Altermatt, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 41 (1996) 87-99.
- [31] M. Green, J. Zhao et al, 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion, 1998, pp. 1187-1192.
- [32] M. Swanson, Proceeding of the 20th European Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, June 2005, pp. 584-589.
- [33] J. Zhao et al, 2nd World Conference on PV Solar Energy Conversion, 1998, pp. 1681-1684.
- [34] R.W. Miles, *Vacuum* 80 (2006) 1090-1097.
- [35] Martin A. Green, *Solar Energy* 74 (2003) 181-192.
- [36] M. Green, et al, Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaics Specialist Conference, Las Vegas, 1985, p. 39.
- [37] M.A. Green, Technical Digest of the International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC), 1994, pp. 391-394.
- [38] Erwann Fourmond, Gilles Dennler, Rémi Monna, " UVCVD silicon nitride passivation and ARC layers for multicrystalline solar cells ", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001) 297-301.
- [39] M.A. Green, A.W. Blakers, S.R. Wenham S.R., et al, in 18th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 1985, pp. 39-42, IEEE.
- [40] T.M. Bruton, in 1st E.U. International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, 1994, vol.1.
- [41] Sakata, H., Nakai, T., Baba, et al, Conference Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, Alaska, 2000, pp. 7-12.
- [42] M.A. Green, *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*. Bridge Printery, Sydney, 1995.
- [43] C. Chieng, M.A. Green, *Prog. Photovoltaics* 1 (1993) 293-299.
- [44] M.A. Green, *Energy Policy* 28 (2000) 989-998.
- [45] Jaehyeong Lee, N. Lakshminarayan, Suresh Kumar Dhungel, et al, *Solar Energy Materials & Solar cells* 93 (2009) 256-261.
- [46] W. Dimassi, M. Bouaicha, M. Kharroubi, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1421-1424.
- [47] M. Ben Rabha, W. Dimassi, M. Bouaicha, et al, *Solar Energy* 83 (2009) 721-725.
- [48] J. Nijs, S. Sivoththman, J. Szlufcik , et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 48 (1997) 199-217.
- [49] Kyoung-soo Lee, Man-Hyo Ha, Jong Hwan Kim, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 66-68.
- [50] P. Fath, C. Borst et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 48 (1997) 229-236.
- [51] S. DeWolf, P. Choulat, E. Vazsnonyi, et al, Proceedings of the 16th EC PVSEC, Glasgow, May 2000, pp. 1521-1524.

- [52] J. Szlufcik, F. Duerinckx, J. Horzel, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 74 (2002) 155-163.
- [53] Jinsu Yoo, Gwonjong Yu, Junsin Yi, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2-6.
- [54] H. Nakaya, M. Nishida, Y. Takeda, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 34 (1994) 219-225.
- [55] A. Rohatgi, Z. Chen, P. Sana, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 34 (1994) 227-236.
- [56] R. Shimokawa, K. Nishida, A. Susuki, et al, *Japanese Journal of Applied Physics* 26 (1987) 1667-1669.
- [57] Youngkuk Kim, Sungwook Jung, Minkyu Ju et al, *Solar Energy* 85 (2011) 1085-1090.
- [58] Daniel Kray, Sybille Hopman, Akos Spiegel, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1638-1644.
- [59] Jaakko Harkonen, Processing of high efficiency silicon solar cells, Ph.D thesis, Helsinki University of Technology Reports in Electron Physics 2001/28 Espoo, October 2001.
- [60] F. Delahaye, M. Lohmann, M. Bauer, et al, in: Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 2004, p. 416-418.
- [61] E. Schneiderlochner, D.H. Neuhaus, F. Schitthelm, et al, in: Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, 2006, pp. 923-925.
- [62] R. Preu, G. Emanuel, H. Schmidhuber, et al, in: Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 2004, pp. 987-981.
- [63] J. Rentsch, F. Binaie, C. Schetter, et al, in: Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 2004, pp. 891-894.
- [64] S. Klein, A. Kubelbeck, W. Stockum, in: PV in Europe – From PV Technology to Energy Solutions, Rome, Italy, 2002, pp. 372-374.
- [65] J. Zhao, A. Wang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 41/42 (1996) 87-99.
- [66] C. Boehme, G. Lucovsky, *Journal of non-crystalline solids* 299-302 (2002) 1157-1161.
- [67] G. Lucovsky, Y. Wu, *Applied Physics Letters* 74 (1999) 2005-2007.
- [68] A. Ricaud, *Presse polytechniques et universitaires romandes*, Lausanne, Suisse, 1997, p. 332.
- [69] M.A. Green, *IEEE Trans Electron Devices* (1984) 671-678.
- [70] DC. Wong, A. Waugh, *Materials Research Symposium Proceedings*, 426 (1996) 503-511.
- [71] G. Hass, *Vacuum*, II (1952) 331-345.
- [72] P.S. Shinde, S.B. Sadale, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 283–290.
- [73] R. Zallen, M.P. Moret, *Solid State Communications*, 137 (2006) 154–157.
- [74] A. Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa, *Thin Solid Films* 360 (2000) 241-249.
- [75] B.S Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg, et al, in 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, N.J., 2000, pp. 375–378, IEEE.
- [76] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [77] Ulrike Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229.

- [78] J.M.G. Amores, V.C. Escribano, G. Busca, *Journal of Material Chemistry* 5 (1995) 1245-1249.
- [79] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, et al, *Solid State Communications* 92 (1994) 267-271.
- [80] M. Yokozawa, H. Iwasa, I. Teramoto, *Japanese Journal of Applied Physics* 7 (1968) 96-97.
- [81] P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel, *Thin Solid Films* 251 (1994) 72-79.
- [82] L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716.
- [83] Dwight R. Acosta, Arturo Martinez, Carlos R. Magana, et al, *Thin Solid Films* 490 (2005) 112-117.
- [84] C. Sella, M. Maaza, O. Nemraoui, et al, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998) 1477-1482.
- [85] H. Toku, R.S. Pessoa, H.S. Maciel, et al, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2126-2131.
- [86] M.C. Barnes, A.R. Gerson, S. Kumar, et al, *Thin Solid Films* 446 (2004) 29.
- [87] M.C. Barnes, S. Kumar, L. Green, et al, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 321.
- [88] B. Karunagaran, Kyunghae Kim, D. Mangalaraj, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 199-208.
- [89] P.K.R. Kalita, B.K. Sharma, H.L. Das, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 313.
- [90] Guanglei Tian, Lei Dong, Chaoyang Wei, et al, *Optical Materials* 28 (2006) 1058-1063.
- [91] C. Legrand-Buscema, C. Malibert, S. Bach, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79-84.
- [92] G. San Vicente, A. Morales, M.T. Gutiérrez, *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 335-338.
- [93] M. Hemissi, H. Amardjia-Adnani, J.C. Plenet, *Current Applied Physics* 9 (2009) 717-721.
- [94] Julija Sabataityté, Iona Oja, Frank Lenzmann, et al, *Comptes rendus Chimie* 9 (5-6) (2006) 708-712.
- [95] Dong Jin Kim, Sung Hong Hahn, et al, *Materials Letters* 57 (2002) 355-360.
- [96] Masayuki Okuya, Koji Nakade, Shoji Kaneko, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70 (2002) 425-435.
- [97] H.P. Deshmukh, P.S. Shinde, P.S. Patil, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 220-227.
- [98] A. Ranga Rao, V. Dutta, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1075-1080.
- [99] P.S. Shinde, S.B. Sadale, P.S. Patil, et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 283-290.
- [100] P.S. Shinde, C.H. Bhosale, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82 (2008) 83-88.
- [101] C. Quinonez, W. Vallejo, G. Gordillo, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4065-4071.
- [102] B.S. Richards, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 369-390.
- [103] Y. Leprince-Wang, D. Souche, K. Yu-Zhang, et al, *Thin Solid Films* 359 (2000) 171-176.
- [104] S. Tripura Sundari, N.C. Raut, Tom Mathews, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7399-7404.
- [105] S. Lee, J. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 241-244.
- [106] G.E. Jellison Jr., L.A. Boatner, J.D. Budai, et al, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9537-9541.
- [107] D. Mardare, P. Hones, *Mater. Sci. Eng. B* 68 (1999) 42-47.

- [108] P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, et al, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 707-712.
- [109] O. Duyar, F. Placido, H. Zafer Durusoy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 095307.
- [110] I. Oja, A. Mere, M. Krunks, et al, *Thin Solid Films* 515 (2006) 647-677.
- [111] S.R. Kurtz, R.G. Gordon, *Thin Solid Films* 147 (1997) 167-176.
- [112] S. Fujitsu, T. Hamada, *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994) 3281-3283.
- [113] W. Gopel, J.A. Anderson, D. Franckel, et al, *Surface Science* 139 (1984) 333.
- [114] J.T. Mayer, U. Diebold, T.E. Madey, et al, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73 (1995) 1-11.
- [115] H. Liang, Ph.D. thesis, Harvard University, 1997.
- [116] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, et al, *Surf. Sci.* 411 (1998) 137.
- [117] G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, et al, *Thin Solid Films* 371 (2000) 126-131.
- [118] N.R. Mathews, Erik R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, et al, *Solar Energy* 83 (2009) 1499-1508.
- [119] John R. McCormick, John R. Kitchin, Mark A. Barteau, et al, *Surface Science* 545 (2003) L741-L746.
- [120] W.A. Badawy, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4979-4984.
- [121] Y. Gao, Y. Liang, S.A. Chambers, *Surf. Sci.* 365 (1996) 638.
- [122] J. Marien, T. Wagner, C. Duscher, et al, *Surf. Sci.* 446 (2000).
- [123] S. Thevuthasan, N.R. Shivaparan, S.A. Chambers, *Appl. Surf. Sci.* 115 (1997) 381.
- [124] S.A. Chambers, Y. Gao, Y.J. Kim, *Surf. Sci. Spectra* 5 (1998) 211.
- [125] Y. Gao, S.A. Chambers, *Mater. Lett.* 26 (1996) 217.
- [126] D. Morris, Y. Dou, J. Rebane, et al, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 13445.
- [127] M. Sambì, G. Sangiovanni, G. Granozzi, et al, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 13464.
- [128] N.J. Price, J.B. Reitz, R.J. Madix, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* 99 (1999) 257.
- [129] J. Biener, M. Baumer, R. Madix, *Surf. Sci.* 450 (2000) 12.
- [130] J. Wang, J. Biener, R.J. Madix, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 3286.
- [131] M. Batzill, B. Katsiev, D.J. Gaspar, et al, *Phys. Rev. B* 66 (2002).
- [132] Q. Zhong, J.M. Vohs, D.A. Bonnell, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1137.
- [133] T. Fujino, M. Katayama, K. Inudzuka, et al, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2716.
- [134] L.S. Dake, R.J. Lad, *Surf. Sci.* 289 (1993) 297.
- [135] X. Lai, T.P.S. Clair, M. Valden, et al, *Prog. Surf. Sci.* 59 (1998) 25.
- [136] D.L. Carroll, Y. Liang, D.A. Bonnell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 2298.
- [137] L.S. Dake, R.J. Lad, *Surf. Sci. Spectra* 4 (1998) 232.
- [138] L.S. Dake, R.J. Lad, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 122.
- [139] A. Bernasik, M. Rekas, M. Sloma, et al, *Solid State Ionics* 72 (1994) 12-18.
- [140] J. Deng, D. Wang, X. Wei, et al, *Surf. Sci.* 249 (1991) 213.
- [141] J.M. Pan, B.L. Maschhoff, U. Diebold, et al, *Surf. Sci.* 291 (1993) 381.
- [142] A.K. See, R.A. Bartynski, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12064.
- [143] U. Diebold, H.S. Tao, N.D. Shinn, et al, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 14474.
- [144] Jun-Hyuk Park, Seong Jun Kang, Seok-In Na, et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2011), doi: 10.1016/j.solmat.2011.03.021.
- [145] Jeng-Lin Chung, Jyh-Chen Chen, Chung-Jen Tseng, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2494-2499.
- [146] B.S. Richards, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 12 (2004) 253-281. (DOI: 10.1002/pip.529)

- [147] D. Bouhafs, A. Moussi, A. Chikouche, J.M. Ruiz, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 52 (1998) 79-93.
- [148] R.G. Gordon, *Photovoltaic Cell*, 1982.
- [149] H. El Omari, J.P. Boyeaux, A. Laugier, in 14th European Conference on Photovoltaics and Solar Energy Conversion, Bedford, U.K., 1994, pp. 827-829.
- [150] W.W. Xu, R. Kershaw, K. Dwight, et al, *Material Research Bulletin* 25 (1990) 1385-1392.
- [151] G. Gusmano, G. Montesperelli, P. Nunziante, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 101 (1993) 1066-1070.
- [152] D. Wicaksana, A. Kobayashi, A. Kinbara, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (1992) 1479-1482.
- [153] C.R. Ottermann, K. Bange, W. Wagner, et al, *Surface and interface Analysis* 19 (1992) 435-438.
- [154] K. Balasubramanian, X.F. Han, K.H. Guenther, *Applied Optics* 32 (1993) 5594-5600.
- [155] O. Kamataki, S. Iida, T. Saitoh, and T. Uematsu, in 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, pp. 363-367, IEEE.
- [156] T-K. Won, S-G. Yoon, H-G. Kim, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 3284-3288.
- [157] P. Babelon, A.S. Dequiedt, H. Mostéfa-Sba, et al, *Thin Solid Films* 322 (1998) 63-67.
- [158] G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, *Chemical Vapour Deposition* 5 (1999) 73-77.
- [159] J-P. Lu, R. Raj, *Journal of Materials Research* 6 (1991) 1913-1918.
- [160] K.H. Guenther, in SPIE, 1990, 1270 (1990) 211-221.
- [161] M.G. Krishna, K.N. Rao, S. Mohan, *Journal of Applied Physics* 73 (1993) 434-438.
- [162] M. Ritala, M. Leskela, E. Rauhala, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 556-561.
- [163] I. Oja Acik, A. Junolainen, V. Mikli, *Applied Surface Science* 256 (2009) 1391–1394.
- [164] Masayuki Okuya, Koji Nakade, Shoji Kaneko, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70 (2002) 425–435.
- [165] V.G. Bessergenev, R.J.F. Pereira, and M.C. Mateus, *Thin Solid Films* 503 (2006) 29 – 39.
- [166] Jun C. Nable, Shanela Nosheen, Steven L. Suib, and Francis S. Galasso, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2821 – 2826.
- [167] A.M.B. Van Mol, “Chemical Vapour Deposition of Tin Oxide Thin Films,” doctorate thesis, Eindhoven University, 2003.
- [168] D.C.Wong, A.Waugh, B. Yui, and P. Sharrock, in 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, N.J., 1994, pp. 1473–1476, IEEE.
- [169] Heung Yong Ha, Suk Woo Nam and Tae Hoon Lim, *Journal of Membrane Science* 111 (1996) 81-92.
- [170] M.G. Nolan, M.E. Pemble, D.W. Sheel and H.M. Yates, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1956–1962.
- [171] <http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>.
- [172] M. Borella, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine - Nancy, 2006.
- [173] Steve Bourgoing, *Photochimie de la lignine et inhibition de la réservation à l’aide de divers agents fluorescents*, Université du Québec à Montréal, 1997.

- [174] Guillaume A. Rivière, Jean-Jacques Simon, Ludovic Escoubas, Wilfried Vervisch, Marcel Pasquinelli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2012), doi:10.1016/j.solmat.2012.01.030.
- [175] V.G. Erkov, S.F. Devyatova, E.L. Molodstova, T.V. Malsteva, and U.A. Yanovskii, *Applied Surface Science* 166 (2000) 51–56.
- [176] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, Z. Nenova, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 591–598.
- [177] Ling Wu, Jimmy C. Yu, Xinchun Wang, Lizhi Zhang, Jiaguo Yu, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 321–328.
- [178] Sang-Hun Jeong, Jae-Keun Kim, Bong-Soo Kim, Seok-Ho Shim, Byung-Teak Lee, *Vacuum* 76 (2004) 507–515.
- [179] Ling Wu, Jimmy C. Yu, Lizhi Zhang, Xinchun Wang, and Wingkei Ho, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2584–2590.
- [180] A. Alvarez-Herrero, A.J. Fort, H. Guerrero and E. Bernabeu, *Thin Solid Films* 349 (1999) 212–219.
- [181] S.Y. Kim, K. Vedam, *Appl. Opt.* 25 (1986) 2013.
- [182] Lianchao Sun, Ping Hou, *Thin Solid Films* 455 - 456 (2004) 525–529.
- [183] Patrik Patzner, Andrey V. Osipov and Peter Hess, *Applied Surface Science* 247 (2005) 204–210.
- [184] G. Triani, J.A. Campbell, and P.J. Evans, *Thin Solid Films* (2009).
- [185] Ana Borrás, Juan R. Sánchez-Valencia, and Jesús Garrido-Molinero, *Microporous and Mesoporous Materials* 118 (2009) 314–324.
- [186] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, and A. Bourgeois, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1405–1414.
- [187] Jennifer L. Wehmeyer, Ron Synowicki, Rena Bizios, and Carlos D. García, *Materials Science and Engineering* (2009).
- [188] S.Y. Kim, H.J. Kim, H.M. Cho, and Y.W. Lee, *Proceedings of SPIE*, vol. 2873, 1996, pp. 234–237.
- [189] M.M. Rahman, G. Yu, and K.M. Krishna, *Applied Optics* 37 (1998) 691–697.
- [190] A. Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa, *Thin Solid Films* 360 (2000) 241–249.
- [191] C.R. Ottermann, K. Bange, *Thin Solid Films* 286 (1996) 32–34.
- [192] D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, B. Samset, *Thin Solid Films* 371 (2000) 218–224.
- [193] H.J. Frenck, W. Klusch, M. Kuhr, R. Kassing, *Thin Solid Films* 201 (1991) 327–335.
- [194] M. Lemiti, J.P. Boyeaux, H. El Omari, A. Kaminski, A. Laugier, *Materials Science in Semiconductor Processing* 1 (1998) 331–334.
- [195] N.R. Mathews, Erik R. Morales, *Solar Energy* 83 (2009) 1499–1508.
- [196] R. Mechiakh, F. Mèriche, *Optical Materials* 30 (2007) 645–651.
- [197] Philip Evans, Martyn E. Pemble, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5750–5755.
- [198] Yu Guo, Xi-wen Zhang, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7117–7121.
- [199] Yasuhiro Tachibana, Hitomi Y. Akiyama, and Susumu Kuwabata, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 201–206.

- [200] Hua-Yan Si, Zhen-Hong Sun, Xu Kang, Wei-Wei Zi, Hao-Li Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 75–81.
- [201] Erwann Fourmond, Gilles Dennler, Rémi Monna, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001) 297-301.
- [202] W. Neu, A. Kress, W. Jooss, P. Fath, E. Bucher, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 74 (2002) 139–146.