

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES



Faculté des sciences de l'Ingénieur

Ecole Doctorale : Science et Ingénierie: Matériaux-Structure et Environnement

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Option : Physique des matériaux, couches minces et hétérostructures

Mémoire de Magister sur le Thème :

Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque

Présenté par : BELKHALFA HAKIM

Soutenue le 05Avril 2010

Devant le Jury

MESSAOUD BOUMAOUR	Directeur de recherche	UDTS	Président
ABDERAHMANE MOUSSI	Maître de recherche	UDTS	Examineur
MOHAMED SAADI	Maitre de conférences (B) UMBB		Examineur
RAZIKA TALA-IGHIL	Maitre de conférences (B) UDTS		Rapporteur

Boumerdès, 2010

RESUME

L'oxyde de Zinc est parmi les oxydes transparents et conducteurs les plus prometteurs dans le domaine du photovoltaïque. En effet, il joue le rôle de fenêtre optique permettant de capter plus de photons. Le présent travail consiste à étudier et comprendre le comportement du ZnO déposé par spray pyrolyse avec le recuit de frittage à hautes températures de la métallisation par sérigraphie.

La métallisation par sérigraphie est la technique de fabrication par excellence de cellules solaires à l'échelle industrielle. On se focalise surtout sur les propriétés structurelles et chimiques.

Dans le but d'augmentation du rendement de conversion des cellules solaires à base de silicium, une couche mince d'un oxyde transparent et conducteur TCO est déposée sur une jonction np. Cette couche mince ZnO doit subir le recuit de frittage de la métallisation par sérigraphie de 650°C à 900°C.

Pour l'étude des propriétés structurelles et chimiques, des couches minces d'oxydes de zinc ont été déposées sur des substrats de quartz afin de supporter les hautes températures de la métallisation par sérigraphie.

Il a été constaté que les paramètres structurelles des couches déposées concorde avec la théorie ainsi que la composition chimique des couches n'est pas influencer par l'augmentation de la température de recuit ce que ne va pas nuire au propriétés optiques qui est le but de notre travail.

ABSTRACT

Zinc oxide is one of the most promising transparent and conductive oxides in photovoltaic. Indeed, it acts as an optical window in order to capture more photons. The aim of this work is to study and understand the behaviour of spray deposited ZnO thin films with the annealing at high temperatures for screen printing metallization. After analyzing the optical results, we find that the energy gap of ZnO shifts to low energies with annealing. It starts from 3.49 eV for no-annealed sample to 3.26 eV for the sample annealed at 900°C. We can remark that the preferential orientation change from (101) before annealing. This may reflect the high crystallinity by the enhance of grains size after annealing. This conclusion is also conformed by SEM. ZnO becomes resistive with annealing. RBS results show high Oxygen presence with temperature. In consequence, high temperatures influence considerably the ZnO window layer properties for Silicon solar cells fabrication.

ZnO thin films have been deposited by spray pyrolysis technique onto silicon substrates.

ZnO thin films are used as window layer deposited onto n/p silicon junction. They must undergo metallization step and consequently have to be annealed screen printing temperature from 650°C to 900°C.

Several characterizations have been performed to understand the ZnO behavior.

Structural properties deduced from XRD analysis reveals the preferential orientation change from (101) without annealing to (002) after annealing while crystallographic cell parameters stay unchanged.

RBS analysis gives to us information about ZnO thickness and stoichiometry. High Oxygen presence is observed with annealing.

Finally, FTIR spectra permits to us the identification of all the vibrations present for the ZnO layers.

IN conclusion, annealing at high temperature have direct effect onto the change of some properties for ZnO thin films.

موجز

أكسيد الزنك هي واحدة من الشفافية وموصل وأكاسيد الواعدة في مجال وحدات الطاقة الشمسية. في الواقع انه يلعب دور بصريات لالتقاط المزيد من الفوتونات. العمل الحالي هو دراسة وفهم السلوك من أكسيد الزنك أودعتها الانحلال الحراري رذاذ مع الصلب في درجة حرارة عالية تلبد المعدنة عن طريق طباعة الشاشة.

والمعدنة عن طريق طباعة الشاشة هو بامتياز تقنية لتصنيع الخلايا الشمسية على نطاق صناعي. ويركز بشكل رئيسي على الخصائص التركيبية والكيميائية. من أجل زيادة كفاءة التحويل من الخلايا الشمسية على أساس السيليكون ، وهي طبقة رقيقة من أكسيد موصل شفافة قسم العمليات الميدانية وأودعت عند مفترق أرسنها. ويجب على أكسيد الزنك رقيقة فيلم الخضوع تلبد المعدنة الصلب عن طريق طباعة الشاشة 650 درجة مئوية إلى 900 درجة مئوية.

لدراسة الخصائص التركيبية والكيميائية ، وأفلام رقيقة من أكسيد الزنك ترسبت على ركائز الكوارتز لتحمل درجات الحرارة المرتفعة من المعدنة عن طريق طباعة الشاشة. وقد تبين أن المعلمات الهيكلية للطبقات تودع يتسق مع نظرية التركيب الكيميائي للطبقات لا تتأثر زيادة درجة الحرارة الصلب الذي لا يتعارض مع الخصائص البصرية وهذا هو الهدف من عملنا.

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I LES PRINCIPES DE BASE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ET SES PARAMETRES

Introduction.....	2
I-1- Les semi-conducteurs.....	2
I-1-1 Conduction électrique.....	2
I-1-2 Structure des semi-conducteurs.....	3
I-1-3 Conduction par électron et par trou.....	4
I-1-4 Semi-conducteurs dopés ou extrinsèques.....	5
I-1-4-1 Dopage de type N.....	5
I-1-4-2 Dopage de type P.....	5
I-1-5 Bandes d'énergie des semi-conducteurs dopés.....	6
I-1-6 La jonction P-N.....	7
I-1-6-1 Jonction non polarisée.....	7
I-1-6-2 Jonction P-N polarisée en inverse.....	8
I-1-6-3 Jonction P-N polarisée en direct.....	9
I-1-7 Caractéristiques courant-tension.....	9
I-1-7-1 Caractéristique directe.....	9
I-1-7-2 Caractéristique inverse.....	10
I-2 La cellule photovoltaïque.....	11
I-2-1 Le rayonnement solaire.....	11
I-2-2 La cellule photovoltaïque en silicium.....	11
I-2-2-1 Le silicium comme matériau de base.....	11
I-2-2-2 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	14
I-2-2-3 Schéma électrique équivalent.....	16
I-2-2-4 Caractéristiques électriques et paramètres de la cellule photovoltaïque.....	17
I-2-2-5 Facteurs limitant le rendement.....	18
Conclusion	21

CHAPITRE II L'OXYDE DE ZINC ET LES PROPRIETES DES COUCHES MINCES DE ZnO

Introduction.....	24
II-1 Le ZnO massif.....	27
II-1-1 Structure cristalline.....	28
II-1-2 Défauts atomiques et électroniques dans un cristal de ZnO.....	30
II-2 Le ZnO en couches minces.....	33
II-2-1 Propriétés des couches minces de ZnO.....	34
II-2-1-1 Propriétés structurales.....	34
II-2-1-2 Propriétés électriques des couches minces de ZnO.....	35
II-2-1-3 Propriétés optiques des couches minces de ZnO.....	38
II-2-2 Effet des recuits thermiques sur les propriétés des couches minces de ZnO.....	39
II-2-2-1- Propriétés structurales.....	39
II-2-2-2 Propriétés électriques.....	41
II-2-3 Application des couches minces de ZnO dans la conversion photovoltaïque...	43
II-2-3-1 Couches antireflet.....	43
II-2-3-2- Electrodes transparentes.....	44
II-2-3-3 Hétérojonction ZnO/Si.....	44
Conclusion.....	45

CHAPITRE III DEPOT ET TECHNIQUE DE CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES DE ZnO

INTRODUCTION	46
III-1 Spray pyrolyse.....	46
III-1-1 Dispositif de spray.....	48
III-1-1-1 Ampoule à décanter.....	49
III-1-1-2 Chauffé substrat.....	50
III-2 Nettoyage des substrats.....	52
III-2-1 Nettoyage des substrats de silicium.....	52
III-2-2 Nettoyage des plaquettes de quartz.....	53
III-3 procédure de dépôt des couches minces de ZnO.....	53

III-4 Techniques de caractérisations.....	55
III-4-1 Diffraction des rayons X.....	55
III-4-1-1 Principe de fonctionnement.....	56
III-4-1-2 dispositif expérimental.....	57
III-4-2 Microscope électronique à balayage.....	59
III-4-3 Caractérisations électrique.....	61
III-4-3-1 Mesure de résistivité : Méthode à quatre pointes.....	61
III-4-3-2 Dispositif expérimental.....	62
III-4-4 spectroscopie UV – VISIBLE – PROCHE INFRAROUGE.....	63
III-4-5 Ellipsométrie.....	65
III-4-5-1 Dispositif expérimental.....	66
III-4-6 La spectroscopie RBS.....	67
III-4-7 La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).....	67
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION	
Introduction.....	69
IV- 1 Propriétés structurelles et morphologiques.....	69
IV-2 Propriétés optiques.....	73
IV-2-1 La transmission et la réflexion.....	73
IV-2-2 L’indice de réfraction.....	74
IV-2-3 Le coefficient d’extinction.....	75
IV-2-4 Le coefficient d’absorption.....	76
IV-2-5 Le gap	77
IV- 3 Propriétés électriques.....	77
IV-4 Indice de réfraction et épaisseur des couches.....	79
IV-5 Rutherford back scattering(RBS).....	80
IV-6 FTIR.....	81
Conclusion.....	83
CONCLUSION GENERALE.....	85
ANNEXE.....	88

Le développement scientifique et technologique et par voie de conséquence industriel que connaît le monde a généré des problèmes liés à la surconsommation de l'énergie qui se répercutent négativement sur l'environnement et de l'équilibre de notre planète terre.

La satisfaction des besoins énergétiques est un problème qui se pose avec acuité et suscite l'engouement des pays riches à prospecter de nouveaux sites d'énergies fossiles et à se donner les moyens matériels pour le développement des énergies renouvelables uniques alternatives après épuisement des énergies fossiles.

L'énergie solaire à conversion photovoltaïque, inépuisable et propre, occupe une place prépondérante dans l'éventail des énergies renouvelables.

Cette forme d'énergie, assurée fondamentalement, par des cellules solaires au silicium dont la fabrication est de plus en plus maîtrisée reste relativement élevée. Il s'agit donc d'agir sur le compromis rendement économique / rendement physique, par l'introduction de moyens technologiques permettant d'améliorer le rendement de conversion d'une part et par l'utilisation de nouveaux matériaux et structures qui peuvent à la fois augmenter les performances des dispositifs photovoltaïques et d'être fabriquées par des techniques de mise en œuvre fiables et peu coûteuses, d'autre part.

L'objectif de notre travail, s'inscrit dans ce sens, par l'étude et la réalisation de couches minces d'oxyde de zinc en vue de leur utilisation comme couches antireflets afin de contribuer à un meilleur taux de conversion du rayonnement solaire en électricité.

L'oxyde de zinc, ZnO, fait partie des TCO's (Oxyde transparents et conducteurs) qui sont des matériaux semi-conducteur à grand gap, transparent dans le visible et le proche infrarouge, pouvant présenter une très bonne conductivité lorsqu'ils s'écartent de leur stoechiométrie. Ces qualités de transparence et de conductivité les rendent très prometteurs dans le cadre de la réalisation de cellules solaires, comme électrodes transparentes et/ou couches antireflet.

De plus, le dépôt de ces matériaux, en couches minces, sur du silicium, en fonction du dopage adéquat, donne un rendement plus important

Dans la pratique, les TCO's les plus utilisés sont des oxydes métalliques et principalement l'oxyde d'indium dopé étain ITO, l'oxyde d'étain SnO₂ et l'oxyde de zinc ZnO. Ce dernier présente l'avantage de la non toxicité de ses constituants et leur abondance sur la croûte terrestre. Un intérêt particulier est porté actuellement sur l'étude des propriétés physicochimiques de l'oxyde de zinc et ce pour son utilisation dans diverses applications liées à son utilisation dans les dispositifs optiques émettant dans le bleu, les transducteurs électrique...

Dans la conversion photovoltaïque, ses propriétés en font un matériau très prometteur incitant des travaux de recherche pour son utilisation : c'est aussi l'objectif de notre travail de voir le comportement du ZnO avec le recuit de frittage de la métallisation par sérigraphie, qui est une étape clé pour une fabrication à grand échelle de cellules solaires

Dans le premier chapitre, nous avons donné un aperçu général sur les semi-conducteurs et sur le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Le deuxième chapitre, nous présentons un état de l'art sur les propriétés physicochimique de l'oxyde de zinc à savoir les propriétés structurelles, électriques et optiques et les techniques utilisées, dans la pratique, pour la réalisation des couches minces de ZnO .

Le troisième chapitre est consacré pour la description du montage expérimental réalisé ainsi que la procédure suivie pour la réalisation des dépôts et des recuits à hautes températures ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour l'étude des propriétés de nos couches. Les résultats obtenus sont présentés et discutés au quatrième chapitre.

Introduction :

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous aborderons d'abord quelques notions sur les semi-conducteurs puis sur la source d'énergie exploitée dans le domaine photovoltaïque: le rayonnement solaire. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium et leurs caractéristiques principales.

I-1- Les semi-conducteurs :

I-1-1 Conduction électrique :

Dans le modèle classique, un corps est isolant s'il ne contient pas d'électrons mobiles. Dans un conducteur, des électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin [I-1].

Si n est la densité des électrons libres, v leur vitesse moyenne, dans une barre de longueur L , de section S avec une tension V entre les extrémités, la densité de courant $J = I/S$ est égale à $J = n.e.v.$ [I-2]

La vitesse des électrons est proportionnelle à la force à laquelle ils sont soumis donc au champ électrique $E = V/L$. Si μ désigne la mobilité, on a : $v = \mu.E$

$$J = n.e.\mu.E = \sigma.E = E/\rho \quad (I-1)$$

Le modèle classique a été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Dans l'atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, par suite des interactions entre les atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. La répartition des électrons dans les niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique.

Au zéro absolu, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie [I-3].

Dans les isolants, les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est grande (≈ 5 eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction. Par exemple, la résistivité du diamant est $\rho = 1.10^{12}$ $\Omega.m$ et celle du mica varie entre 10^{10} $\Omega.m$ et 10^{15} $\Omega.m$ [I-4].

Dans les conducteurs, la dernière bande occupée est partiellement remplie : il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande. Pour des métaux bons conducteurs, on obtient [I-4]:

$$\rho_{Ag} = 1,6.10 \Omega.m ; \rho_{Cu} = 1,7.10 \Omega.m ; \rho_{Al} = 2,8.10 \Omega.m$$

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible (≈ 1 eV). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température. Pour le silicium et le germanium, on mesure à 300 K :

$$\rho_{Si} = 2400 \Omega.m ; \rho_{Ge} = 0,5 \Omega.m$$

I-1-2 Structure des semi-conducteurs :

La structure du silicium et du germanium est la même que celle du diamant (cubique Fd3m) fig 1. Chaque atome est lié à 4 voisins placés aux sommets d'un tétraèdre par une liaison covalente : Ces éléments sont « tétravalents ». La figure (I.2) correspond à une représentation sur un plan de la structure. Les traits figurent les électrons de valence.

La théorie des bandes appliquée aux semi-conducteurs amène à considérer une **bande de**

valence entièrement pleine qui est séparée d'une **bande de conduction** par une **bande interdite** distante de l'énergie ΔE . Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron [1-5], il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction avec une probabilité P proportionnelle à :

$$P \propto \exp(-\Delta E / kT) \quad (1-2)$$

où

ΔE est l'écart en énergie séparant les deux bandes et T la température absolue.

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ est la constante de Boltzmann. Pour $T = 300\text{K}$, $kT = 0.0025 \text{ eV}$

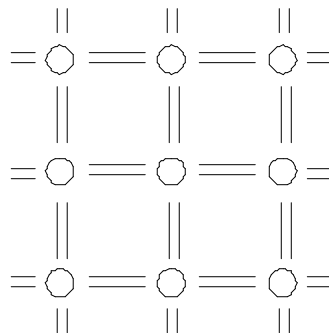
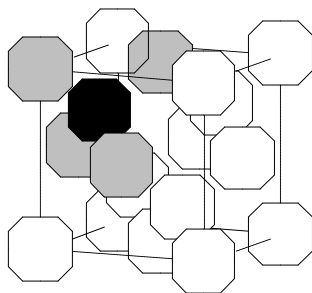


Fig I-1 Diamant

Fig I-2 représentation sur un plan
de la structure

Isolant $\Delta E = 7 \text{ eV}$; Silicium $\Delta E = 1,12 \text{ eV}$; Germanium $\Delta E = 0,7 \text{ eV}$.

Dans un semi-conducteur, ΔE est assez faible pour autoriser, à température ambiante, le passage d'un petit nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

I-1-3 Conduction par électron et par trou :

Si une liaison de valence est brisée (agitation thermique, photon ...) l'électron devient mobile : il laisse un excès de charge positive le « **trou** » (symbolisé par un + dans un carré). Cette lacune va être comblée par un électron voisin libéré par agitation thermique et qui va à son tour laisser un trou : ceux-ci semblent se déplacer dans le réseau. Aux électrons (masse positive, charge négative) correspondent des trous (masse négative, charge positive). Le déplacement des trous étant un processus à deux étapes, leur mobilité dans le réseau est plus faible que celle des électrons [I-5].

Fig I-3 Représentation de la conduction

par électron et par trou

Trous et électrons constituent les **porteurs libres intrinsèques** dont le nombre est fonction de la

température. La neutralité électrique du matériau impose que les trous et les électrons soient en nombres identiques (n_i et p_i). Pour le silicium pur à 300 K, on mesure : $n_i = p_i = 1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Ce nombre est très faible si on le compare au nombre des atomes.

$$\mu_n = 12 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ et } \mu_p = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

La conductivité intrinsèque du matériau $\sigma = e(n_i \cdot \mu_n + p_i \cdot \mu_p)$ (I-3) est très faible.

I-1-4 Semi-conducteurs dopés ou extrinsèques :

Dans un matériau pur, on introduit des impuretés par dopage. Pour que celui-ci soit contrôlable, il faut que le degré de pureté initial global soit supérieur au taux du dopage. Les taux de dopage utilisés sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-11} . Une mole de silicium (28 g) correspond à $6,023 \cdot 10^{23}$ atomes et la densité du silicium est voisine de $7 : 1 \text{ cm}^3$ de silicium contient donc environ $1,5 \cdot 10^{23}$ atomes. Avec un taux de dopage de l'ordre 10^{-10} , il y a environ $1,5 \cdot 10^{13}$ atomes d'impureté par cm^3 [I-6].

I-1-4-1 Dopage de type N :

On introduit dans la matrice de silicium des atomes d'impuretés *pentavalents* tels que le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb. Chaque atome d'impureté amène un électron de valence à passé aisément dans la bande de conduction. La conductivité du matériau (conductivité **extrinsèque**) varie en fonction du taux de dopage,. Les atomes pentavalents ou *donneurs* deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction.

Les données numériques précédentes montrent que le nombre des électrons dans le matériau, fonction du taux de dopage, est supérieur au nombre des trous,

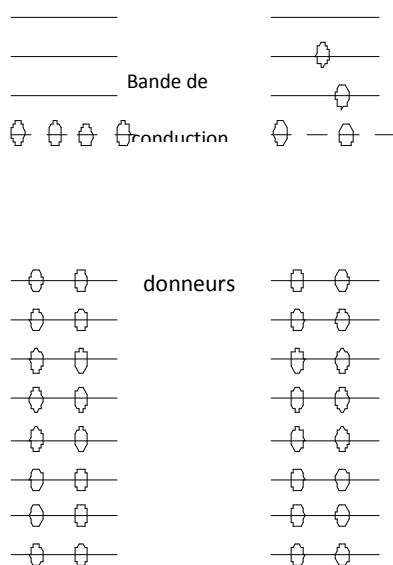
fonction de la température, d'un facteur supérieur à 10^3 . La conduction dite de type N (négative) est assurée par des électrons. Les électrons sont les porteurs majoritaires.

I-1-4-2 Dopage de type P :

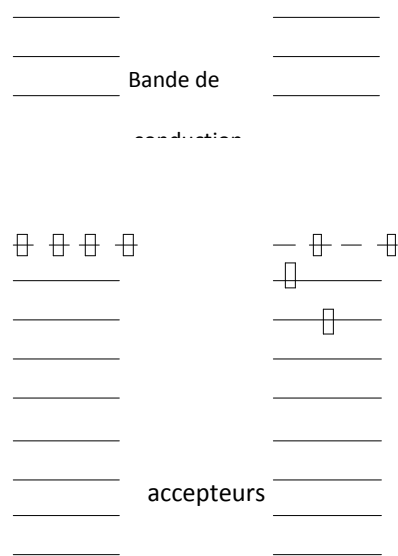
On introduit dans le réseau une impureté *trivalente* : bore B, aluminium Al, gallium Ga, indium In. Il manque à l'impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins. Un faible apport d'énergie ($\approx 0,05$ eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile. Les atomes trivalents (*accepteurs*) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur. La conduction de type P (positive) est assurée par des trous.

I-1-5 Bandes d'énergie des semi-conducteurs dopés :

Type N



Type P



Bande de

Bande de

T = 0 K

T = 300 K

T = 0 K

T = 300 K

Les atomes pentavalents (donneurs) introduisent des charges positives dans le réseau, charges qui attirent les électrons en créant ainsi de nouveaux niveaux dont l'énergie est légèrement inférieure à ceux de la bande de conduction du matériau pur. Si on élève la température, ces électrons peuvent passer dans la bande de conduction.

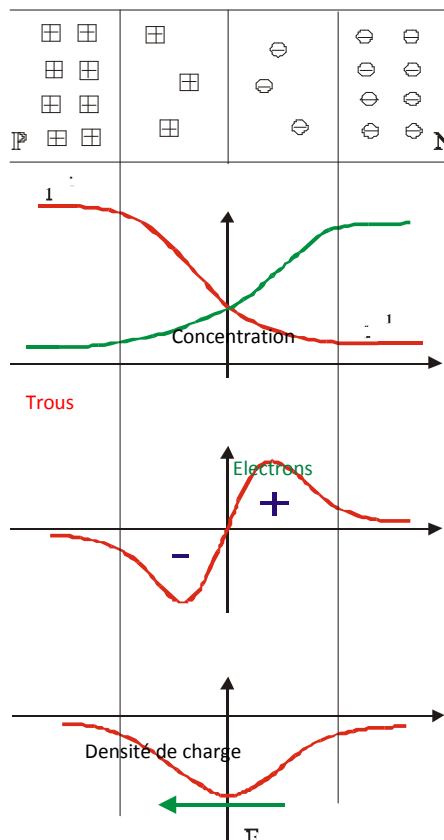
Les atome trivalents (accepteurs), introduisent des trous dans la bande de valence. Si on élève la température, ces trous se comportent comme des charges positives libres.

I-1-6 La jonction P-N :

I-1-6-1 Jonction non polarisée :

Une jonction est constituée par la réunion de deux morceaux de semi-conducteurs dopés P et N (jonction P-N). Les connexions avec le milieu extérieur sont réalisées par des contacts métalliques. Par construction, les jonctions entre métal et semi-conducteur sont purement ohmiques (non redresseuses) [I-1].

En pratique, on part d'une plaque de silicium dopée N sur laquelle on crée en général par diffusion une zone dopée P. On sait donner à la zone de séparation entre les deux matériaux nommée la zone de transition, une épaisseur très faible (typiquement 0,5 μm). Dans cette zone, les taux de dopages et donc le nombre de porteurs libres varient avec la distance. Dans la zone P les porteurs majoritaires sont les trous. Les atomes accepteurs constituent un réseau d'ions négatifs. De même dans la zone N les porteurs majoritaires sont les électrons. Les atomes donneurs constituent un réseau d'ions positifs.



Champ électrique

Fig I-4 La Zone de charge d'espace

Les trous ont tendance à gagner la zone N où ils se recombinaient avec des électrons. De même des électrons de la zone N vont combler des trous de la zone P.

Dans la zone de transition existe une charge d'espace due aux charges non compensées des noyaux des impuretés. En l'absence d'une polarisation externe, existe un champ électrique interne qui s'oppose au mouvement des porteurs majoritaires mais qui accélère les minoritaires. Il existe au niveau de la jonction une barrière de potentiel dont la hauteur est la différence entre les niveaux d'énergie des accepteurs et des donneurs.

Les porteurs minoritaires induisent le courant de diffusion ; les porteurs majoritaires créent le courant de saturation. En l'absence de polarisation, ces deux courants sont égaux.

La diode se comporte comme un condensateur dont le pôle - est la zone P et le pôle + est la zone N. La zone de transition ne contenant pas de porteurs mobiles constitue le diélectrique de ce condensateur.

I-1-6-2 Jonction P-N polarisée en inverse :

Dans cette situation, le champ électrique externe créé par le générateur de f.e.m. V_{inv} s'ajoute au champ interne de la jonction : la hauteur de la barrière de potentiel augmente. On montre que l'épaisseur d de la zone de transition est proportionnelle à $(V_{int})^{-1/2}$. Seul un courant de minoritaires est possible à travers la jonction [I-7].

C'est le courant inverse ou courant de fuite.

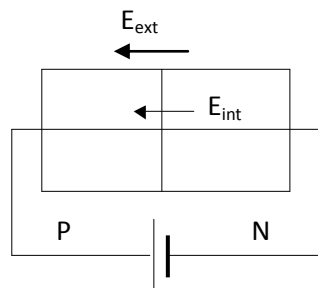


Fig I-5 Représentation d'une jonction P-N

polarisée en inverse

A température ambiante, ce courant est très faible (100 nA). Comme il dépend du nombre des minoritaires, il est fonction de la température : pour le silicium, il est négligeable en dessous de 110°C mais il devient si important au-dessus de 175°C qu'il interdit le fonctionnement de la jonction en diode. Pour le germanium le fonctionnement est impossible au-dessus de 85°C.

I-1-6-3 Jonction P-N polarisée en direct :

Dans cette situation le champ externe créé par le générateur s'oppose au champ interne. Dès que le champ externe dépasse le champ interne, un courant des majoritaires s'établit à travers la jonction. Il existe pour une jonction P-N une tension de seuil qui est caractéristique du matériau :

Si : $V_s \approx 0,55 \text{ V}$

Ge : $V_s \approx 0,15 \text{ V}$

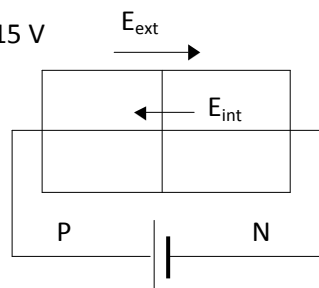


Fig I-6 Représentation d'une jonction P-N

polarisée en direct

Pour des raisons historiques liées aux analogies entre les diodes et les redresseurs à vide et à gaz, on nomme la zone P « *anode* » et la zone N « *cathode* ».

I-1-7 Caractéristiques courant-tension :

I-1-7-1 Caractéristique directe :

En dessous du seuil V_s le courant est très faible. Au-delà, on montre que le courant diode est lié au courant de saturation par :

$$I_D = I_{Sat} (e^{eV/kt}) \quad (I-4)$$

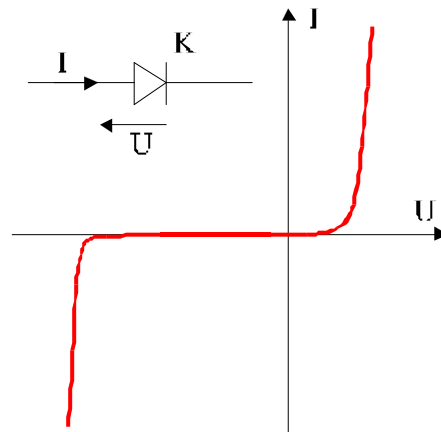


Fig I-7 Le courant en fonction de la tension

Le courant I_{Sat} est appelé courant inverse car si la diode est polarisée en inverse ($V < 0$) $I_D = -I_{Sat}$. Ce courant résulte du débit des charges (trous thermogénérés et électrons) qui traversent la jonction sous l'action du champ électrique. Pour une jonction de surface S , le courant de saturation est donné par : (A est une constante fonction du dopage).

Pour une diode de signal au silicium, à 300 K, I_{Sat} est de l'ordre de 10 nA. Toujours à 300 K, $\psi = k.T / e \approx 26$ mV. Au-delà de la tension de seuil, on a :

$$I_D \approx I_{Sat} \cdot \exp(V / \psi). \quad (I-5)$$

I-1-7-2 Caractéristique inverse :

Si la température est faible, la caractéristique est pratiquement confondue avec l'axe

$I = 0$. Le courant inverse I_{INV} étant un courant de minoritaires croît avec la température.

Au-delà d'une certaine valeur de V_{INV} , il y a claquage de la jonction par effet d'avalanche. L'épaisseur de la jonction étant très faible, même avec des potentiels peu élevés, le champ électrique au niveau de la jonction peut être très grand. Sous l'effet de ces champs intenses ($E > 10^5$ V.cm⁻¹), il y a ionisation des atomes et production d'électrons, qui sont eux-mêmes accélérés et qui provoquent de nouvelles ionisations (avalanche) qui rendent la jonction conductrice : si rien ne limite le courant, il y a destruction de la jonction par emballement thermique. La tension inverse admissible varie selon les diodes entre 50 V et 2000 V [I-9].

I-2 La cellule photovoltaïque :

I-2-1 Le rayonnement solaire :

La surface du Soleil peut être vue comme un corps noir d'une température d'environ 5800 K, conduisant à un pic d'émission autour de la longueur d'onde de 0.5 μ m. Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ 1.36 kW/m² [I-9]. La traversée de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire à cause notamment des conditions climatiques, de l'altitude, de la saison et de l'absorption par les molécules présentes dans

les différentes couches de l'atmosphère (ozone, dioxyde de carbone, vapeur d'eau). Ces dernières absorbent les photons d'énergie proche de leur énergie de liaison, conduisant à des « trous » dans le spectre solaire. Les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère induisent une baisse globale de la puissance incidente sur toute la gamme spectrale.

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

I-2-2 La cellule photovoltaïque en silicium :

Une cellule photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité. L'illumination de la structure génère un courant ainsi qu'une tension, fournissant ainsi une puissance électrique au circuit extérieur. Le matériau utilisé doit donc à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur. De nombreux matériaux et procédés peuvent potentiellement satisfaire ces conditions pour donner une conversion photovoltaïque. En pratique, les matériaux semi-conducteurs, et plus particulièrement le silicium, sont les plus utilisés, le plus souvent sous la forme d'une homojonction p-n [1-10].

I-2-2-1 Le silicium comme matériau de base :

Le silicium massif domine le marché photovoltaïque actuel. Cependant, sa bande interdite (ou gap) est légèrement trop faible pour le fonctionnement optimal des cellules solaires et comme elle est indirecte, son coefficient d'absorption est relativement faible. Néanmoins, l'abondance du silicium sur Terre, le fait qu'il soit non toxique et chimiquement stable dans le temps, sa prédominance sur l'industrie des semi-conducteurs et l'excellente connaissance physique qui en résulte font que les autres matériaux peuvent difficilement rivaliser. Lorsqu'un matériau semi-conducteur est illuminé, une partie du rayonnement est

absorbée et entraîne la création de paires électron-trou : l'énergie d'un photon permet à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Celui-ci laisse une pseudo charge positive dans la bande de valence : le trou. Cette transition est régie par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, et donc du vecteur d'onde. Dans le domaine optique, le vecteur d'onde d'un photon, $k = 2\pi/\lambda$, est de l'ordre du millièème d'Å. Le vecteur d'onde d'un électron varie lui de 0 à $ka = 2\pi/a$, a étant le paramètre de maille du réseau cristallin : k est donc de l'ordre de l'Å⁻¹. Le vecteur d'onde du photon est donc négligeable devant celui de l'électron, sauf autour de 0. Ainsi, l'interaction photon/électron entraîne une transition de l'électron sans changement de vecteur d'onde, c'est-à-dire qu'elle est verticale dans l'espace des k .

Le silicium a un gap indirect ($E_g = 1.12$ eV à 300 K, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_g = 1107$ nm – Figure I-8). Ainsi, une transition électronique entre les extrema des bandes de valence et de conduction est oblique : le vecteur d'onde de l'électron est modifié. La transition électronique peut s'effectuer par le gap indirect à condition qu'un phonon (vibration du réseau cristallin) fasse correspondre préalablement le vecteur d'onde de l'électron au niveau du minimum de la bande de conduction. Un photon de haute énergie peut également entraîner une transition radiative vers le minimum local central de la bande de conduction (premier gap direct d'énergie 3.4 eV, correspondant à une longueur d'onde de 365 nm), suivie d'une thermalisation vers le minimum de la bande de conduction [I-11].

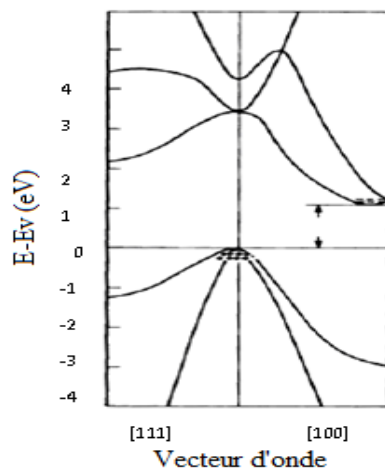


Figure I-8: Structure de bandes E (K) du Silicium.

L'interaction photon/électron peut s'exprimer pour un certain matériau par son coefficient d'absorption. Celui-ci correspond, pour chaque longueur d'onde, au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau (Figure I-9). Pour le silicium, la majorité des photons incidents de longueur d'onde inférieure à 365 nm est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. Ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus importantes. Il faut alors qu'un (ou plusieurs) phonon vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction, réduisant ainsi la probabilité de transition. Le coefficient d'absorption diminue donc pour des longueurs d'onde croissantes. Pour les photons d'énergie inférieure au gap (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est plus absorbé. L'absorption est caractérisée par le taux de génération optique, noté G : il s'agit taux de création de paires électron-trou (en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$). Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type p et trous dans un matériau de type n) sont métastables et n'existeront, en moyenne, que pour un temps égal à la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Cette grandeur définit la durée de vie moyenne avant que les porteurs ne se recombinent et est liée à la longueur de diffusion L_D et au coefficient de diffusion D du matériau par la relation : $L_D = \sqrt{D\tau}$ (I-6)

Pour générer du courant, il faut donc dissocier les paires électron-trou photo générées et les collecter dans un circuit électrique extérieur avant que les porteurs ne se recombinent

[II-12].

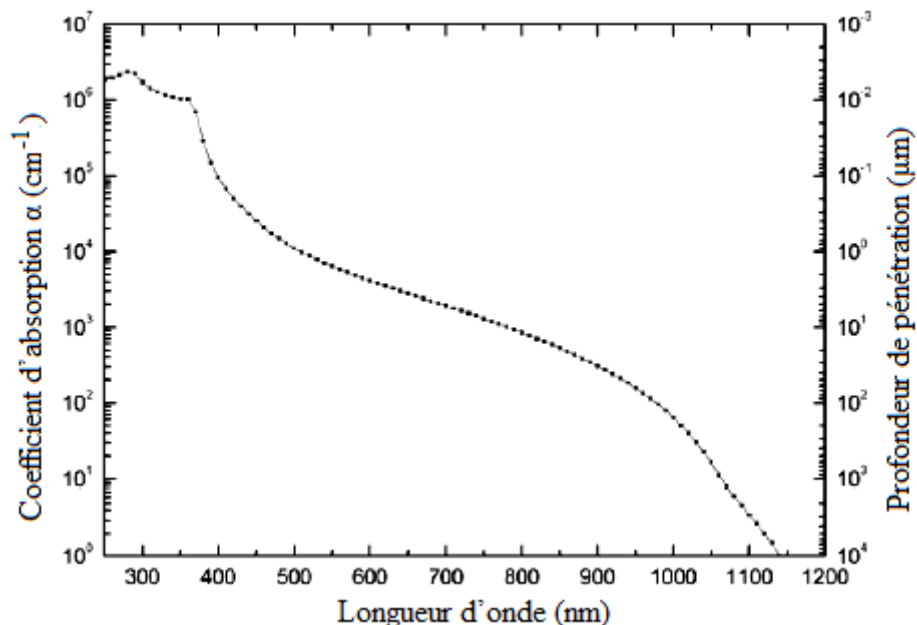


Figure I-9 : Evolution du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde

I-2-2-2 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est formée d'une jonction p-n qui permet de séparer spatialement l'électron et le trou photogénérés grâce à la variation du potentiel électrochimique au sein de la structure. Une paire électron-trou photogénérée dans la zone de charge d'espace (ZCE) est immédiatement dissociée par le champ électrique : les trous sont accélérés vers la zone p et les électrons vers la zone n (voir Figure I-10). On a un photocourant 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 ohmiques. On a un photocourant de diffusion. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant résultant i_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au

courant de diode, appelé courant d'obscurité I_{obs} , qui résulte de la polarisation du composant [I-13]. Le courant résultant I est

$$I = I_{obs} - I_{ph}$$

avec

$$I_{obs} = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkt}\right) - 1 \right) \quad (I-7)$$

où

- q : charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C)
- V : tension aux bornes de la jonction
- k : constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)
- T : température (K)
- I_0 : est le courant de saturation en inverse de la diode. Le coefficient n est le facteur d'idéalité de la diode, fonction de la qualité de la jonction (égal à 1 si la diode est idéale et égal à 2 si la diode est entièrement gouvernée par la génération/recombinaison) [I-14].

Contacts

métall

base

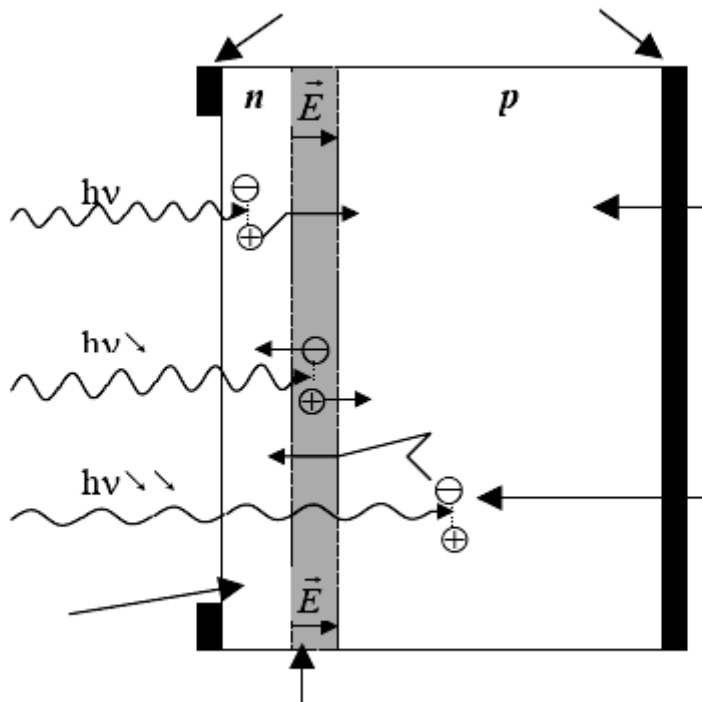


Figure I-10 : schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en silicium et illustration des phénomènes de photogénération et de collecte de porteurs pour différentes longueurs d'ondes

La longueur de diffusion des électrons photogénérés est plus grande que celle des trous. La base présente une épaisseur relativement grande ($\approx 250-300 \mu\text{m}$) et elle est donc le plus souvent de type p : elle va fournir le plus de porteurs. Afin de limiter les recombinaisons avec les porteurs majoritaires, elle est faiblement dopée (environ 10^{16}cm^{-3}). L'émetteur, de type n, est de faible épaisseur ($\approx 0.2 \mu\text{m}$) et fortement dopé (environ 10^{20}cm^{-3}) afin d'obtenir un champ électrique suffisant dans la ZCE ($\approx 0.3 \mu\text{m}$). L'épaisseur de la cellule doit être choisie de manière à ce qu'un maximum de photons soit absorbé par le silicium, tout en tenant compte des contraintes de découpe du matériau.

I-2-2-3 Schéma électrique équivalent :

L'équation (I-7) correspond à un cas idéal du fonctionnement de la cellule photovoltaïque. Pour tenir compte des limitations de la cellule et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série et une résistance parallèle. Ce modèle est représenté par le schéma électrique suivant (Figure I-11) :

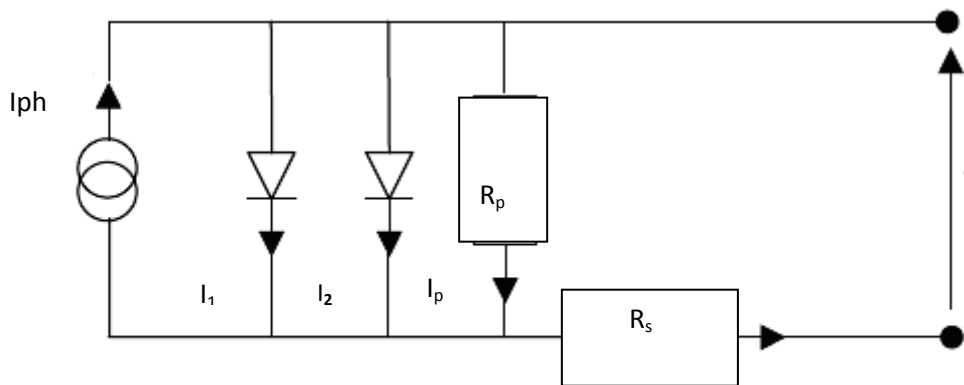


Figure I-11 : schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

L'équation du courant devient

$$I = I_1 + I_2 + I_p - I_{ph} \quad (1-8)$$

$$I = I_{01} \left(\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{n_1 KT}\right) - 1 \right) + I_{02} \left(\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{n_2 KT}\right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (1-9)$$

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La source de courant modélise le courant photogénéré I_{ph} . La première diode (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur. I_{01} est le courant de saturation de ce phénomène. I_2 est le courant de génération/ recombinaison ou d'effet tunnel dans la zone de charge d'espace, avec I_{02} le courant de saturation et n_2 le facteur d'idéalité de la seconde diode ($n_2 \approx 2$). Afin de modéliser les courants de fuite existant dans la structure, la résistance parallèle R_p est ajoutée. Ces courants de fuite peuvent avoir lieu par exemple sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur. La résistance parallèle doit être la plus élevée possible.

La résistance série R_s modélise les pertes résistives dans la structure (base et émetteur), les résistances de contact aux interfaces métal/semi-conducteur et celles du métal à proprement parler. Afin de limiter son influence sur le courant de la cellule, R_s doit être minimisée en optimisant les contacts métal/semi-conducteur et en diminuant la résistivité du matériau. Un compromis est à trouver entre cette dernière et la recombinaison des porteurs : un dopage trop élevé entraîne des recombinaisons trop importantes. Les valeurs de résistivité retenues sont comprises en général entre 0.5 et 5 $\Omega.cm$ pour le substrat initial.

I-2-2-4 Caractéristiques électriques et paramètres de la cellule photovoltaïque :

Afin d'obtenir un générateur électrique autonome, il faut donc, selon l'équation (I-9), que la diode soit polarisée en direct. L'effet photovoltaïque est à la fois une création d'un photocourant et d'une tension qui auto-polarise la diode en direct : on a génération d'une puissance électrique.

En effet, en circuit ouvert, la photogénération de porteurs entraîne une augmentation du nombre d'électrons du côté n de la jonction et de trous du côté p. La séparation de ces charges induit un champ électrique opposé à celui déjà existant à la jonction. Un nouvel équilibre est obtenu pour lequel une tension existe entre les terminaux du circuit extérieur. C'est la tension de circuit ouvert V_{oc} , pour laquelle le courant photogénéré et le courant d'obscurité se compensent exactement ($I = 0$). C'est la tension maximale délivrable par la cellule solaire, permettant d'évaluer le nombre de recombinaisons dans la structure (plus V_{oc} est faible, plus il y a de recombinaisons).

Un autre paramètre important de la cellule est le courant de court-circuit I_{cc} . C'est le courant maximum que l'on peut extraire de la structure et correspond idéalement au courant photogénéré. Ce courant dépend fortement du taux de génération optique G et de la longueur de diffusion L_D des porteurs (et donc des recombinaisons).

La caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire est la superposition de celle de la diode sous obscurité et du courant photogénéré (voir Figure I-12.a). L'éclairement de la structure a pour effet de déplacer la courbe $I(V)$ de la diode vers les courants inverses. Puisque la photodiode est considérée comme un générateur, la convention est d'inverser l'axe des courants, comme illustré par la Figure I-13.b. Notons que la cellule photovoltaïque n'impose ni le courant ni la tension de fonctionnement, seule la courbe $I(V)$ est fixée. C'est la valeur de l'impédance de la charge aux bornes de la cellule qui va imposer le point de fonctionnement. Il est donc essentiel de choisir une charge telle que la puissance délivrée soit maximale.

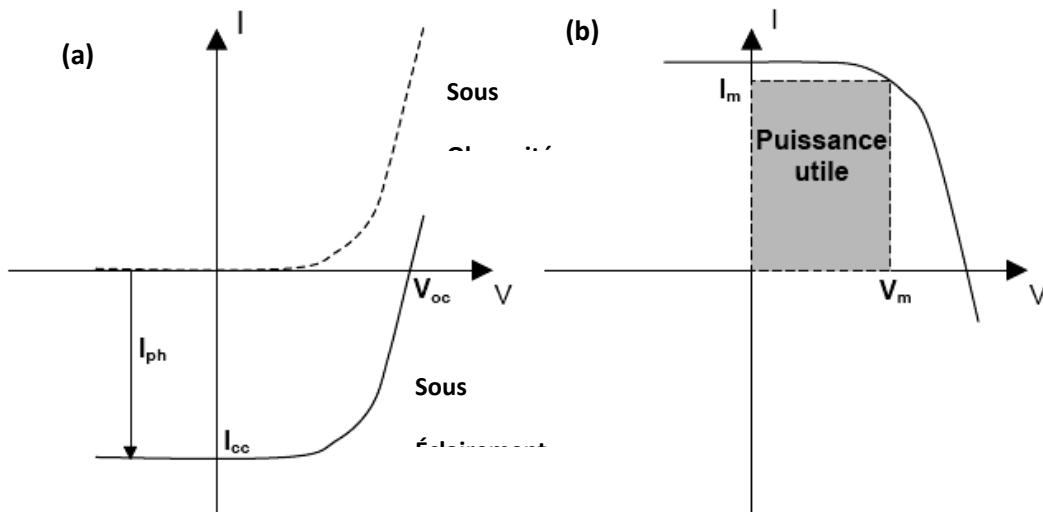


Figure I-12 : (a) caractéristiques courant tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe.

Le maximum de puissance disponible est défini par la tension V_m et le courant I_m . La qualité électrique de la cellule est déterminée par le facteur de forme FF, donné par l'équation suivante :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{oc}} \quad (I-10)$$

Le point de fonctionnement de la cellule sur la courbe $I(V)$ est déterminé par l'impédance de la charge, qui, mal adaptée, n'utilisera pas toute la puissance disponible. Il est donc important de pouvoir travailler avec les valeurs V_m et I_m afin d'utiliser la puissance maximale. Le rendement η est un autre paramètre important pour comparer les performances des photopiles. Il est défini par le rapport de la puissance fournie sur la puissance incidente P_{in} : Pour comparer de manière objective le rendement des cellules solaires, la puissance incidente doit être prise comme identique, par convention sous AM1.5 et à 25°C.

Enfin, afin de comparer la production photovoltaïque avec les autres sources d'énergie, la littérature utilise souvent l'unité Watt crête (W_c ou W_p en anglais pour peak Watt). Correspond à la puissance nominale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque dans conditions d'ensoleillement standard (AM1.5).

I-2-2-5 Facteurs limitant le rendement :

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Ces pertes sont évoquées ciaprès:

1- Les pertes énergétiques :

La première limitation correspond aux photons utiles dans la conversion.

Les photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau, ne peuvent générer de paire électron/trou, et ne sont donc pas absorbés par la cellule photovoltaïque : dans le cas du silicium tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à 1250 nm sont perdus.

Un modèle plus détaillé du phénomène permet toutefois de considérer les mécanismes d'absorption assistée par phonons. Ceci repousse la limite de l'énergie du gap du silicium de

1,124 eV à 1,052 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon [I-16].

Les photons dont l'énergie est supérieure à E_g sont absorbés par le matériau, mais l'excès d'énergie ($h\nu - E_g$) est dissipé sous forme de chaleur par les phonons du réseau : ce phénomène s'appelle la thermalisation. Sous un éclairage de AM1.5, cette perte est évaluée à 33 % dans le cas du silicium [I-17].

Enfin, les photons les plus énergétiques sont absorbés dans les premiers micromètres sous la surface éclairée de la cellule, c'est-à-dire dans la « zone morte » que constitue l'émetteur, à l'intérieur de laquelle les porteurs photogénérés sont perdus par recombinaison avec les dopants.

Compte tenu de ces pertes énergétiques, en considérant que les pertes optiques sont nulles et que chaque photon d'énergie supérieure à E_g génère une paire électron-trous, le rendement maximal d'une cellule photovoltaïque en silicium est de l'ordre de 40%.

2- Les pertes optiques :

Le rendement d'une cellule dépend aussi à la base du nombre de photons γ pénétrant.

Le silicium est un matériau d'aspect métallique, très réfléchissant. L'indice de réfraction du silicium étant environ 3,5, le coefficient de réflexion d'une interface air-silicium est de l'ordre de 30%, ce qui représente les pertes directes des photons par réflexion. D'autre part, il y a une partie des photons qui, bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traversent l'épaisseur de la cellule sans être absorbés. Ce terme devient important quand la cellule est très fine ($<100 \text{ nm}$) conduisant à des pertes par transmission. Ceci peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière).

Différentes préparations de surface permettent de diminuer les pertes par réflexion et/ou transmission des photons ; nous citerons à titre non exhaustif :

- * la texturation de surface (i.e. la formation de relief de taille micrométriques), qui permet de diminuer les réflexions sur la face avant (éclairée), et d'augmenter le trajet optique des photons en les piégeant à l'intérieur du substrat ;
- * le dépôt en face avant d'une couche anti-reflet de Si_3N_4 : H, dont l'indice de réfraction est inférieure à celui du silicium (généralement $n=2$), qui permet de diminuer les pertes par réflexion ;
- * la formation d'un réflecteur en face arrière, dans le cas de cellules classiques, qui permet d'éviter les pertes par transmission

3- Recombinaisons des porteurs photogénérés :

On distingue deux types de recombinaisons, qui ne dépendent que de la qualité du matériau :

- * les recombinaisons de surface : elles sont dues aux défauts cristallographiques présents à la surface, aux liaisons pendantes,... Elles sont caractérisées par S : vitesse de

recombinaison en surface des porteurs minoritaires. Différents traitements de surface permettent de passiver efficacement la surface, tels l'oxydation, le dépôt de nitrure (SiN),... Ainsi, S peut varier de quelques cm/sec pour des surfaces très bien passivées à 107cm/sec pour des surfaces très recombinantes. Plus la cellule est de faible épaisseur, plus les recombinaisons de surface influent sur le rendement de la cellule.

* les recombinaisons en volume (Auger et Shokley-Reed-Hall): elles sont dues aux défauts présents dans le volume du substrat (impuretés, dislocations, joints de grains,...). Elles sont caractérisées par L_D : la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et par τ_D : durée de vie des porteurs minoritaires. L'utilisation d'un substrat de très bonne qualité et très bien passivé en surface et en volume permet d'obtenir une longueur de diffusion des porteurs minoritaires élevée. Dans le cas des couches minces, L_D doit être au moins 3 à 4 fois supérieure à l'épaisseur de la cellule.

4– Les pertes liées à la cellule et au procédé de fabrication:

En effet, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut dépasser 0,89 [I-18], puisque les équations courant/tension sont régies par les équations de

Boltzmann sous forme exponentielle : $\exp(qV/kT)$. Il ne pourra donc pas exister de courbe courant/tension rectangulaire. Ce paramètre dépend de la conception de la cellule, de la qualité de la jonction p-n et du matériau, de la résistivité des contacts métalliques, etc...

[I-19].

A cette première limitation, peuvent s'ajouter également l'influence de la résistance série et de la résistance parallèle qui vont consommer une partie du courant photogénéré et donc affecter le facteur de forme. La résistance série est due à la résistivité du matériau, à la résistance de contact entre le silicium et les connexions métalliques et à la résistance des lignes de connexions. La résistance parallèle quant à elle représente les courants de fuite dans la cellule, les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque, les fuites locales au niveau de la jonction (présence de fissures et dislocations).

De plus, dans le cas d'une cellule classique, on observe un autre type de perte lié à la surface occupée par les contacts sur la face avant éclairée, on parle alors de taux d'ombrage.

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

A part les pertes énergétiques, qui sont inhérentes au matériau silicium, les principaux facteurs limitatifs du rendement des cellules photovoltaïques sont liés à la qualité du matériau utilisé (notamment à la présence de défauts à la surface ou dans le volume du substrat), et au procédé de fabrication de la cellule photovoltaïque (piégeage des photons incidents, réduction des résistances parasites,...). L'utilisation de substrats de silicium de très bonne qualité, couplée à un procédé de fabrication optimisé, permet d'atteindre des rendements supérieurs à

20%.

Cocclusion :

Cette première partie nous a permis de présenter les principes de base du fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. Il en ressort que de nombreux facteurs limitent le rendement de conversion des cellules solaires. Parmi ceux-ci, les phénomènes de réflexion du flux incident sur la face avant du substrat. Nous allons voir que l'Oxyde de Zinc ZnO joue un rôle important dans la réduction de celle-ci. Pour cette raison, la recherche photovoltaïque a unanimement opté, pendant la dernière décennie, pour l'emploi ce matériau en tant que couche antireflet (CAR) et de passivation, avec des rendements nettement améliorés et stabilisés.

CHAPITRE II

L'OXYDE DE ZINC ET LES PROPRIETES DES COUCHES MINCES DE ZnO

Introduction

Le problème que l'on rencontre avec les couches minces servant d'électrodes pour de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires, les écrans plats ...etc, est qu'elles doivent être à la fois conductrices et transparentes dans des bandes de régions spectrales adéquates pour leur utilisation. Cependant, les métaux, possèdent généralement, du fait de leur concentration élevée en porteurs de charges, une haute réflectivité dans le visible. D'autre part, les matériaux les plus utilisés pour leur transparence dans le visible, notamment les verres, ne sont pas conducteurs.

Cependant, il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure, introduisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des **Oxydes Conducteurs Transparents (TCO)**. Ces TCO sont des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci pour des TCO fortement dopés. Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante ce qui les rend conducteurs. De plus, leur gap élevé (3 à 4eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap et les rend donc transparents dans le visible.

Les TCO les plus utilisés en pratique sont des semi-conducteurs dégénérés de type n qui consistent en des oxydes métalliques. La figure II-1 donne une représentation schématique des oxydes les plus couramment utilisés. Au sommet, on retrouve les composés binaires et sur les arêtes les multi-composés obtenus par combinaison de ces derniers. L'avantage des composés binaires tels que le SnO_2 , In_2O_3 , ZnO est la simplicité de contrôler leur composition chimique par rapport aux composés ternaires ou aux multi-composés ($\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, ZnSnO_4 ...).

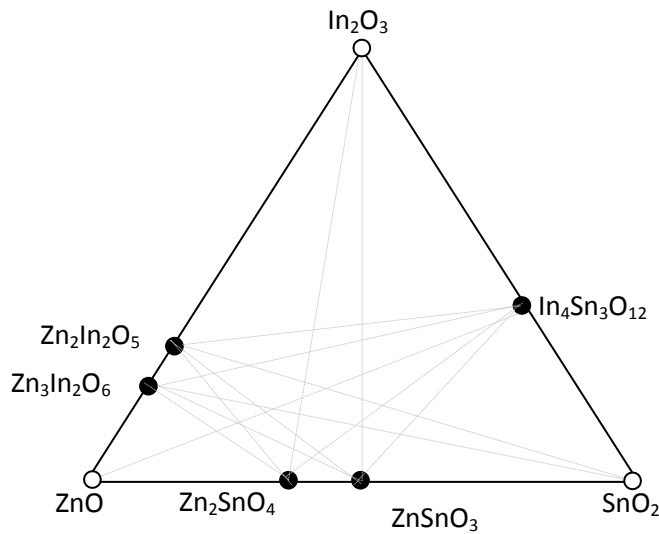


Figure II-1: Les TCO les couramment utilisés comme électrodes transparentes pour les cellules solaires

Ces TCO peuvent être préparés sans impuretés désirables, c'est-à-dire non dopés. Les films obtenus sont des semi-conducteurs dégénérés de type n avec une concentration en porteurs de charges d'environ 10^{20} cm^{-3} . Ces porteurs de charges proviennent des donneurs natifs tels que les sites d'oxygène vacants et/ou des atomes de métal en positions interstitielles [II-1]. Mais généralement de tels films présentent des propriétés instables lorsqu'ils sont utilisés à hautes températures. Pour cela, on leur préfère des TCO dopés tels que $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$ Sur le tableau II-1 est donnée une liste de TCO les plus utilisés ainsi que les matériaux utilisés pour leur dopage.

Les TCO sont très utilisés car de nombreuses applications cherchent une combinaison entre la conductivité électrique et la transparence optique. Parmi ces applications on peut citer :

- les écrans plats.
- les écrans à contrôle tactile.
- les cellules solaires à conversion photovoltaïque

Tableau II-1 liste des TCO et des dopants les plus utilisés.

Matériaux	Liste des dopants utilisés
SnO ₂	Sb, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, F, Ti, Zr, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Sc, F, Si, Ge, Ti, Zr
CdO	In, Sn
ZnO-SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃
ZnO-In ₂ O ₃	Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆
In ₂ O ₃ -SnO ₂	In ₄ Sn ₃ O ₁₂
ZnO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ -In ₄ Sn ₃ O ₁₂
ZnO-CdO-SnO ₂	CdIn ₂ O ₄ - Cd ₂ SnO ₄

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi en fonction des exigences de fabrication et d'autres propriétés demandées par l'application. Pour cela, des essais d'évaluation quantitatifs de la qualité d'un TCO ont été proposés sous forme de figure de mérite qui peut être définie comme le rapport de la conductivité électrique sur l'absorption du TCO dans le visible. Elle est donnée par l'équation suivante [II-2]:

$$\frac{\delta}{\alpha} = - R_{sq} \ln (T + R) \quad (II-1)$$

Où :

- R_{sq} est la résistance carrée
- T est la transmission optique du TCO
- R est la réflectivité optique du TCO

- α est le coefficient d'absorption du TCO dans le visible.

Tableau II-2: figure de mérite de quelques TCO élaborés par CVD [II-2].

Matériaux	Résistance carrée Ω/cm^2	Coefficient d'absorption dans le visible α	Figure de mérite Ω^{-1}
ZnO : F	5	0.03	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
SnO ₂ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO ₂ : sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.20	0.2

Ainsi, si l'absorption est très élevée ou si la conductivité électrique est très faible, cette figure de mérite va prendre une valeur faible. Ce qui permet de comparer plusieurs TCO. A titre d'exemple, le tableau II-2 donne une liste de figures de mérites de certains TCO élaborés par CVD. Le tableau montre que le ZnO dopé F présente une meilleure figure de mérite, donc un matériau prometteur pour les électrodes transparentes. De plus le ZnO présente d'autres avantages tels que la non toxicité des éléments qui le constitue, leur abondance sur la croûte

terrestre et le faible coût du zinc par rapport à l'indium qui est le constituant principal de l'ITO (TCO le plus utilisé comme électrodes pour de nombreux dispositifs électroniques) [II-3].

II-1 Le ZnO massif

Le ZnO est un matériau semi-conducteur d'un grand intérêt technologique comme le montrent de nombreuses publications [II-4,II-5]. Cet intérêt est dû aux perspectives qu'il offre pour des applications en optoélectronique et ce, grâce à sa large bande interdite d'environ 3,3 eV à 300°C [II-6]. Il est utilisé aussi comme substrat pour l'élaboration des couches de GaN, un autre matériau utilisé pour la fabrication des dispositifs émettant dans la région du bleu à l'ultraviolet, vu le faible désaccord de maille qu'il présente avec le ZnO (1,8%) [II-6].

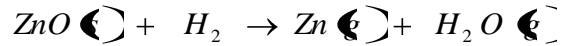
L'étude des propriétés du ZnO remonte à plusieurs années. En effet, les paramètres de la maille du ZnO ont été rapportés par Bunn en 1935, et les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction par Mollwo en 1954. En terme de dispositifs à base de ZnO, une photodiode a été réalisée par Prapak 1967 dans laquelle le Cu_2O est utilisé comme semi-conducteur de type p. Une structure MIS est réalisée par Minami en 1974 et une jonction np par Tsurkan en 1975 [II-6].

Pour l'élaboration des cristaux de ZnO, trois méthodes de base ont été utilisées : la méthode hydrothermique [II-7,II-8], croissance à partir de la phase gazeuse [II-7] et la croissance à partir du ZnO en fusion (méthode de tirage en creuset) [II-9].

La méthode hydrothermique est une technique qui utilise des germes monocristallins de ZnO suspendus par un fil en platine et des agrégats de ZnO mélangés avec une solution de KOH placés dans un creuset en platine. La partie où sont suspendus les germes de ZnO est séparée de celle contenant les agrégats et la solution par un diaphragme. Le creuset est fermé ensuite placé dans un autoclave. La partie inférieure de l'autoclave est chauffée à la température requise, tandis que la partie supérieure est refroidie. Sous l'effet du gradient de température, le ZnO passe de la partie inférieure via le diaphragme vers la partie supérieure ce qui induit la croissance des germes en cristaux.

Une autre technique qui permet d'élaborer des cristaux de ZnO d'une bonne qualité est le transport en phase vapeur. Dans cette technique la réaction se produit dans un tube horizontal fermé. Comme source de ZnO, on utilise une poudre de ZnO, d'une très bonne qualité, dans l'extrémité chaude (portée à une température d'environ 1150°C). Les vapeurs obtenues sont transportées vers l'extrémité refroidie du tube (température d'environ

1100°C) par un gaz porteur qui est généralement H₂. La réaction la plus probable dans la zone chaude est la suivante :



La croissance du ZnO dans l'extrémité froide du tube se passe suivant la réaction inverse assistée par un germe monocristallin. Le temps nécessaire pour l'élaboration des cristaux de diamètre de 1cm par cette technique est compris entre 150 à 175h.

II-1-1 Structure cristalline

La majorité des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type wurtzite où chaque anion est entouré de quatre cations qui se situent aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa. Cette coordination tétraédrique est typique de la liaison sp³. Ces matériaux ont aussi un caractère ionique appréciable.

Le ZnO fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Il se cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite, la cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl) représentées sur la figure II.2

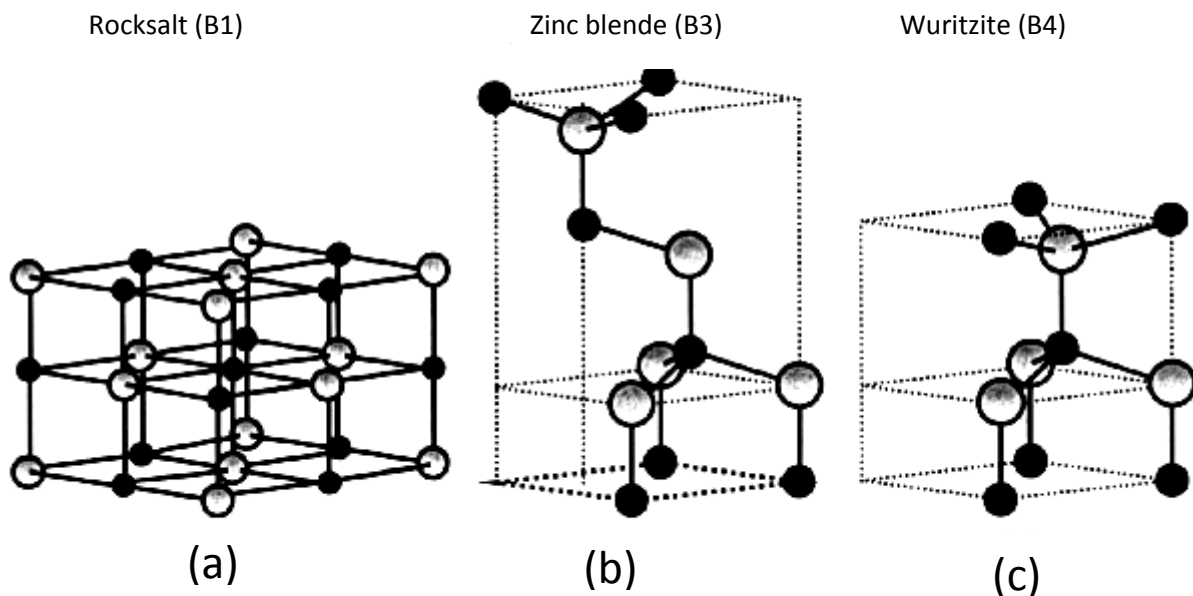


Figure II-2 : Représentation schématique de la structure de ZnO (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène.

Dans les conditions ambiantes, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la cubique zinc blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques et la structure rocksalt n'est obtenue que sous des pressions relativement élevées [II-6].

La structure wurtzite a une maille hexagonale avec deux paramètres \vec{a} et \vec{c} , dont le

rapport $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$. Elle appartient au groupe d'espace C_{6v}^4 ou $P6_3mc$. Une

représentation schématique de cette maille est donnée sur la figure II-3. Elle est composée de deux mailles hexagonales compactes, comportant chacune un seul type d'atome, décalée l'une par rapport à l'autre suivant la direction de l'axe \vec{c} , dans le cas d'une

structure idéale, d'une distance $u = \frac{3}{8}c = 0,375c$ (u est défini comme étant la longueur de

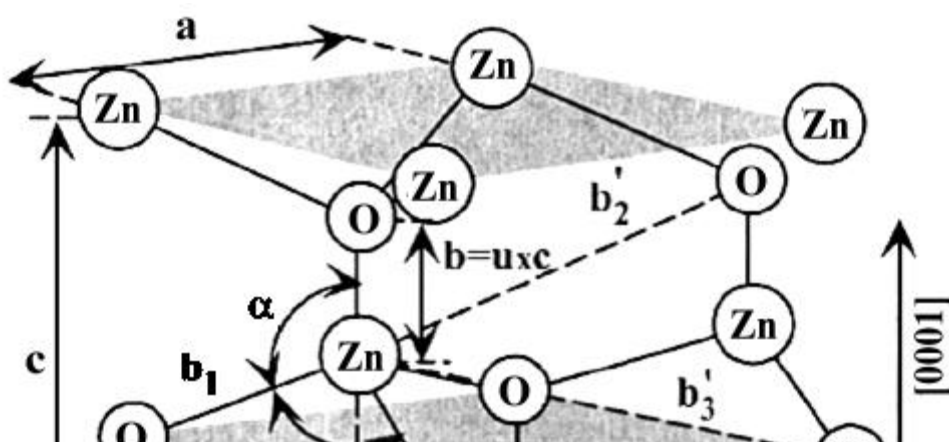
la liaison $Zn - O$ parallèle à l'axe \vec{c}). Dans le cas d'un cristal réel, cette structure dérive

de l'arrangement idéal par un changement du rapport $\frac{c}{a}$ ou du paramètre u . Il est à noter

qu'il existe un lien entre le rapport $\frac{c}{a}$ et le paramètre u de telle sorte que si le rapport

$\frac{c}{a}$ diminue le paramètre u augmente afin que les distances tétraédriques restent

inchangées lors de la distorsion des angles du tétraèdre. Cette distorsion est due aux fortes interactions polaires des plans de zinc avec ceux de l'oxygène [II-6].



II-1-2 Défauts atomiques et électroniques dans un cristal de ZnO

Un cristal idéal est un cristal où tous les sites normaux sont occupés par les atomes ou les ions appropriés, toutes les positions interstitielles sont vides et tous les électrons de valence remplissent totalement la bande de valence. Un tel cristal possède une énergie interne minimale et ne peut exister qu'au zéro absolu. Un cristal réel présente toujours des imperfections qui peuvent se former soit au moment de sa croissance soit lors de traitements thermiques ou mécaniques. Les imperfections que l'on rencontre généralement sont : les défauts atomiques, les défauts électroniques, les dislocations et les joints de grains dans le cas des cristaux polycristallins. Ces deux derniers types ne seront pas traités par la suite.

Les défauts atomiques que l'on rencontre généralement dans un cristal d'oxyde sont les lacunes d'oxygène ou d'atomes métalliques (atomes ou des ions manquants en sites normaux), les atomes ou les ions en position interstitielles, les défauts anti-structure c'est-à-dire les atomes du métal en position d'atomes d'oxygène ou vice-versa et l'incorporation des atomes étrangers par substitution aux atomes métalliques ou en positions interstitielles.

La présence de tels défauts dans un cristal d'oxyde induit des défauts électroniques comme dans le cas de l'apparition des niveaux d'énergies dans la bande interdite du cristal.

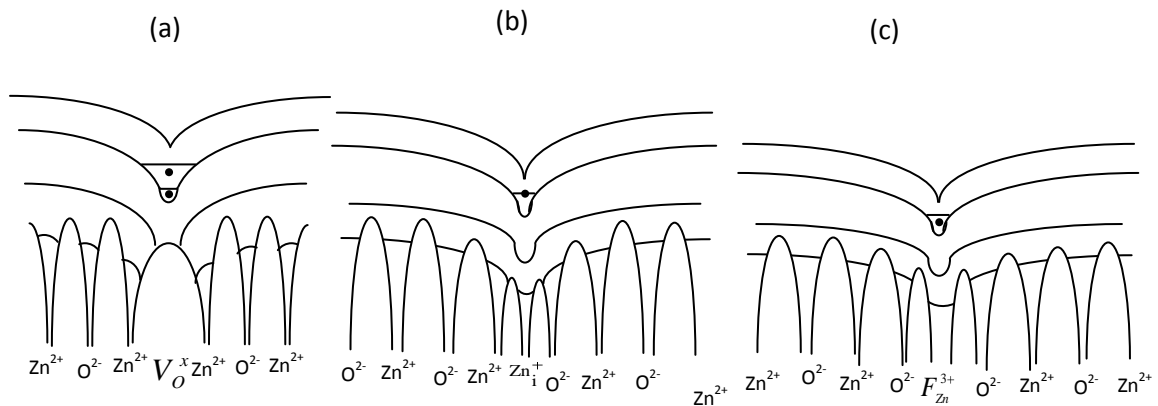


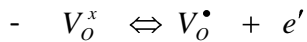
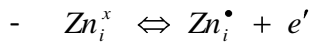
Figure II-4 : représentation schématique des défauts atomiques, (a) lacune d'oxygène, (b) atome de Zn en position interstitielle, (c) atome trivalent en substitution au Zn, • électron situé à un niveau donneur

Quand un cristal de ZnO présente des lacunes d'oxygène, les électrons de valence des atomes de Zn en excès seront capturés par la lacune d'oxygène faisant apparaître une charge positive locale et par suite l'apparition d'un champ coulombien additionnel. Ce champ additionnel perturbe la périodicité du potentiel cristallin (figure II-4-a), ce qui introduit des niveaux d'énergie au-dessus de la bande de conduction du cristal [II-7]. Une situation analogue se produit lorsqu'un atome trivalent entre en substitution à un atome de zinc (figure II-4-b) ou lorsqu'un atome de zinc occupe une position interstitielle (figure II-4-c).

De tels niveaux qui se situent au-dessus de la bande de conduction sont appelés niveaux donneurs. Un cristal de ZnO qui contient ces défauts (lacunes d'oxygène, atomes trivalents en substitution aux atomes de zinc ou atomes de zinc en positions interstitielles) est un semi-conducteur du type n. La distance séparant ces niveaux de la bande de conduction (énergie d'ionisation) est très petite de telle sorte qu'une faible énergie thermique permet de faire passer les électrons qui occupent ces niveaux vers la bande de conduction.

Le mécanisme d'ionisation de ces défauts peut être décrit par les réactions suivantes :





Où :

Les symboles x, \bullet et $'$ dans l'exposant indiquent respectivement particule neutre, de charge positive et de charge négative.

Les défauts ionisés une seule fois peuvent être ionisés une seconde fois selon les réactions suivantes :

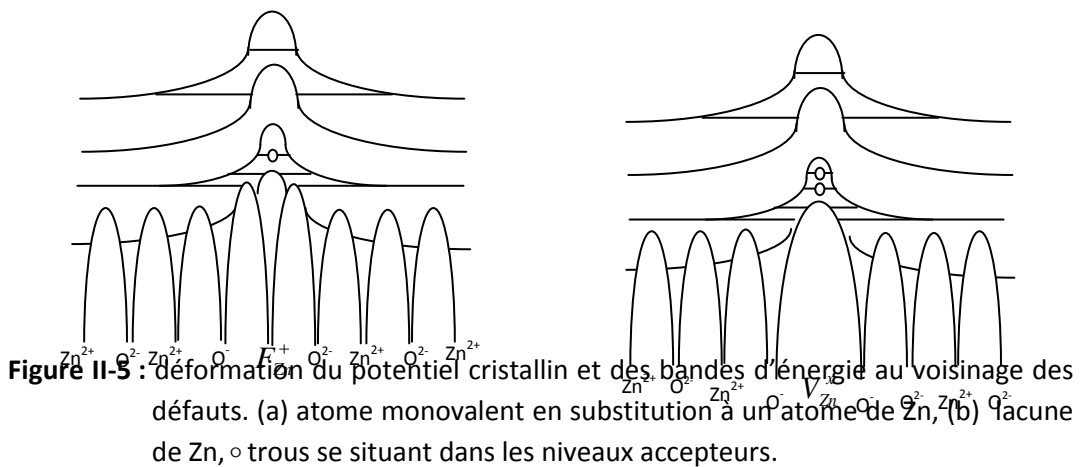
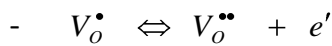
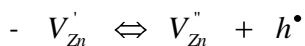
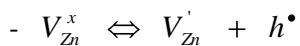
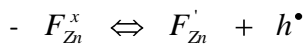


Figure II-3 : déformation du potentiel cristallin et des bandes d'énergie au voisinage des défauts. (a) atome monovalent en substitution à un atome de Zn, (b) lacune de Zn, \circ trous se situant dans les niveaux accepteurs.

Considérons maintenant un cristal de ZnO contenant des lacunes de Zn. Dans ce cas, la lacune se comporte comme une charge négative locale qui modifie le potentiel cristallin et

les bandes d'énergie se présentent telles que schématisées sur la figure II-5-b. Les atomes d'oxygène adjacents participent eux aussi à ces perturbations du potentiel cristallin et des bandes d'énergie par leurs liaisons incomplètes. Cette situation introduit des niveaux d'énergie au dessous de la bande de valence. Une situation analogue à celle-ci se produit lorsqu'un un atome monovalent entre en substitution à un atome de Zn (figure II-5-a).

Ces niveaux qui se situent au-dessous de la bande de valence sont appelés niveaux accepteurs. Un cristal de ZnO comportant ces types de défauts est un semi-conducteur du type p. L'ionisation de ces défauts peut être décrite par les réactions suivantes :



De nombreuses études [II-10,II-3], théorique et expérimentale, ont été consacrées à la détermination de la nature des défauts présents dans les cristaux de ZnO. La majorité des défauts points rencontrés sont les lacunes d'oxygène V_O^x et de zinc V_{Zn}^x et les atomes de zinc en positions interstitielles Zn_i^x . Kohan et al [II-11], après calcul théorique de l'énergie de formation des ces différent défauts, on conclut que selon la pression partielle de Zn les défauts les plus probables sont les lacunes d'oxygène (V_O^x) et de zinc (V_{Zn}^x). En effet, dans le cas d'élaboration dans une atmosphère riche en atomes de Zn, les lacunes d'oxygène sont les plus dominantes car elles ont une énergie de formation plus faible que celle des atomes de Zn en positions interstitielles. Par contre dans le cas d'une atmosphère riche en oxygène, les lacunes de Zn sont les plus favorables.

Il est à noter que ces défauts coexistent à la fois et que les défauts les plus dominants déterminent le type de conductivité du cristal ou de la couche. Sous l'effet des recuits thermiques à des températures élevées, la concentration des lacunes de Zn diminue [II-6]. Cela peut être expliqué par le fait que les atomes de Zn en positions interstitielles deviennent mobiles à ces températures, ce qui facilite leur recombinaison avec les lacunes de Zn.

II-2 Le ZnO en couches minces

Parmi les avantages de l'oxyde de zinc nous pouvons citer le non toxicité de ses composantes et leur forte abondance sur terre. Les couches minces de ZnO sont utilisées dans des applications diverses telles que les capteurs pour les ondes acoustiques [II-12], les capteurs pour les ultrasons [II-13,II-14], les guides d'onde optique [II-15], les détecteurs de gaz [II-16] les électrodes transparentes pour cellules solaires [II-17,II-18] ...

Dans ce qui suit nous allons présenter les propriétés physique des couches minces de ZnO. A savoir, les propriétés structurales électriques et optiques ainsi que les effets des recuits thermiques sur ces dernières.

II-2-1 Propriétés des couches minces de ZnO :

II-2-1-1 Propriétés structurales :

En général, les couches minces de ZnO obtenues par les différents procédés d'élaboration sont polycristallines (composées de grains dont l'orientation dépend du procédé et des conditions de dépôt). La figure I-5 présente des spectres de diffraction des rayons X de couches de ZnO, obtenues par CVD, pour différentes températures de dépôt. Elle montre que les couches de ZnO obtenues sont dominées par une croissance préférentielle suivant les directions (002) et (100) [II-18].

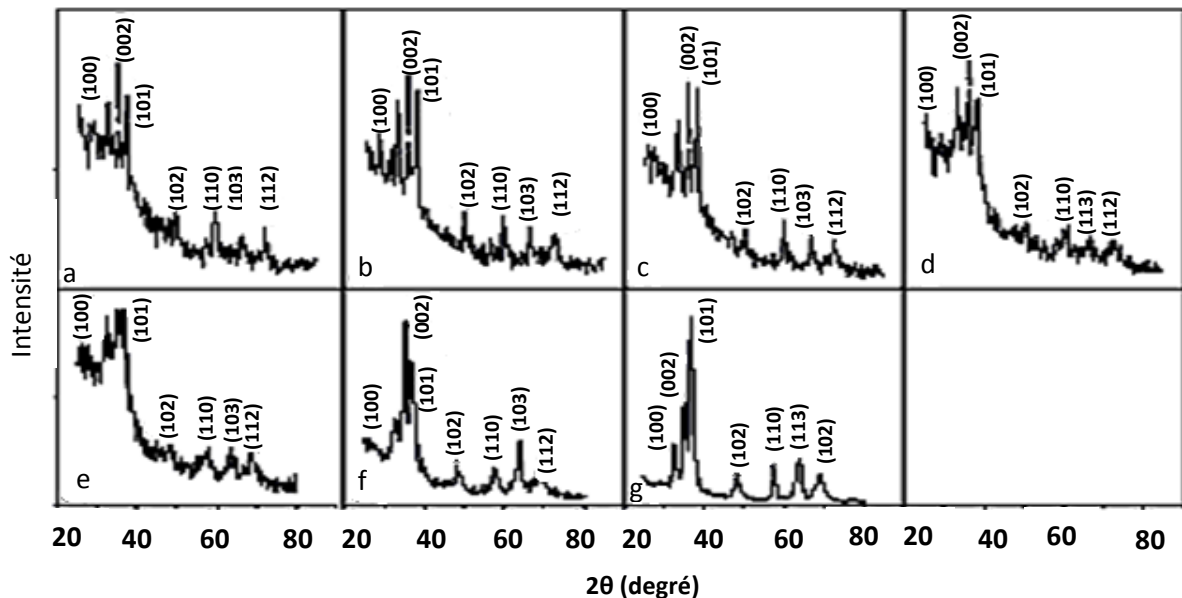


Figure II-6 [14] : spectres de diffraction des rayons X des couches de ZnO obtenues par CVD à différentes températures de dépôt.(a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C, (e) 400°C, (f) 450°C et (g) 500°C.

Sur le tableau I-3, sont résumées les orientations cristallines des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt. Le tableau montre bien que l'orientation préférentielle des couches de ZnO dépend de la technique de dépôt ainsi que des conditions expérimentales (type de substrat, température de dépôt, taux de dopage ainsi que l'élément utilisé pour le dopage).

En effet, l'augmentation du taux de dopage des couches minces de ZnO dégrade la cristallinité de ces dernières. Jin-Hong Lee et Byung-Ok Park [II-19], ont étudié l'influence du taux de dopage à l'aluminium des couches minces de ZnO obtenues par spray ultrasonique. Ils ont observé que les couches de ZnO non dopées présentent une orientation préférentielle suivant la direction (002). Lorsque la concentration de l'aluminium augmente, la cristallinité des couches se transforme de l'orientation préférentielle (002) vers des orientations aléatoires. Cela est dû aux contraintes engendrées par la différence du rayon atomique de l'aluminium et celui de zinc.

II-2-1-2 Propriétés électriques des couches minces de ZnO :

Le ZnO stœchiométrique se comporte comme un isolant mais lorsque celui-ci dérive de sa stœchiométrie, il devient semi-conducteur de type n. Cette dérive de la stœchiométrie consiste en des sites d'oxygène vacant et/ou des atomes de métal en positions interstitielles.

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO dépendent de la méthode de dépôt ainsi que des conditions expérimentales de ce dépôt.

La figure II-7 montre les variations de la résistivité en fonction de la température de dépôt des couches de ZnO non dopé obtenues par APCVD. Elle montre que la résistivité des couches de ZnO diminue lorsque la température de dépôt augmente. Cela peut être expliqué par l'amélioration de la cristallinité des couches de ZnO, l'augmentation de la taille des grains lorsque la température de dépôt augmente. Par conséquent, la diffusion des porteurs de charges par les joints de grains diminue, ce qui augmente leur mobilité et fait diminuer la résistivité des couches [II-20].

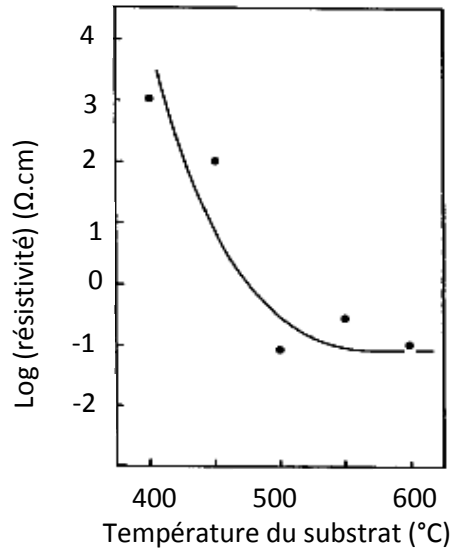


Figure II-7 : la variation de la résistivité en fonction de la température du substrat

Une autre possibilité de diminuer la résistivité des couches de cet oxyde consiste en l'augmentation de la concentration en porteurs de charges libres par un dopage approprié. De cette manière les porteurs de charges libres proviennent des défauts natifs ainsi que des atomes dopants. Pour le dopage des couches minces de ZnO, plusieurs matériaux tels que : Al, Ga, F ... ont été utilisés [II-21]. A titre d'exemples les figures II-8 montre les variations des propriétés électriques des couches de ZnO obtenues par APCVD en fonction de la concentration respectivement en aluminium et au fluor.

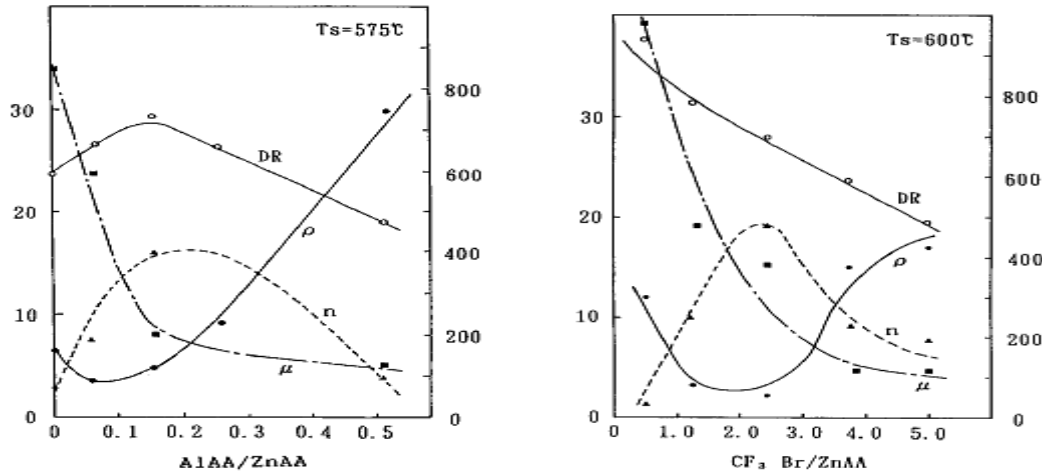


Figure II-8: Variation des propriétés électriques des couches de ZnO obtenues par APCVD en fonction du dopage (a) en aluminium et (b) au fluor [20]

- ρ résistivité

- n concentration en porteurs de charges libres

- μ mobilité
Le minimum de la résistivité qui est de $2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ est obtenu par optimisation du dopage au

- DR flux de dépôt
Le flux de dépôt du dopage au fluor par rapport aux dopants métalliques peut être expliqué théoriquement par le fait que la bande de conduction des TCO provient principalement des orbitales des atomes métalliques [II-2]. Pour cela lorsqu'un TCO est dopé par un élément métallique, sa bande de conduction présente des perturbations qui sont à l'origine de la diffusion des porteurs de charges libres (électrons). Ainsi, la mobilité des couches obtenues sera faible par suite leur résistivité augmente. Par contre si le TCO est dopé au fluor par substitution aux atomes d'oxygène, les perturbations seront confinées dans la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons [II-2].

Tableau II-3 : propriétés électriques des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt.

matériau	Technique de dépôt	Résistivité ρ (Ω)	Mobilité électronique μ (cm^2)	Concentration en porteurs de charges n (cm^{-3})	Ref

ZnO:Ga	Evaporation réactive	$1,9 \cdot 10^{-4}$	42	$8.1 \cdot 10^{20}$	[II-21]
ZnO : N	SSCVD	0,20	0,907	$9,8 \cdot 10^{17}$	[II-22]
ZnO : Al	APCVD	$2,6 \cdot 10^{-2}$	22	$9 \cdot 10^{19}$	[II-23]
ZnO :F		$2 \cdot 10^{-3}$	17	$18 \cdot 10^{19}$	
ZnO : Al	RF magnétron	$9.8 \cdot 10^{-2}$	-	-	[II-24]
ZnO : Al	CCVD	$0,8 \cdot 10^{-3}$	22	-	[II-25]
ZnO : In	Spray	$2 \cdot 10^{-3}$	21	10^{20}	[II-26]

II-2-1-3- Propriétés optiques des couches minces de ZnO :

En général, les couches minces de ZnO obtenues par différentes méthodes de dépôt, telles que la pulvérisation cathodique, spray, CVD, présentent une transmission supérieure à 85% dans la région du visible .

La connaissance de la dispersion de l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est d'une très grande importance pour la modélisation des dispositifs réalisés à base de ces

derniers. Le ZnO du type wurtzite manque de symétrie cubique, pour cela il présente des propriétés optiques anisotropes. En effet il présente deux indices de réfractons : l'un suivant la polarisation parallèle et l'autre suivant la polarisation perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

La connaissance de la dispersion de l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur est d'une très grande importance pour la modélisation des dispositifs réalisés à base de ces derniers. Le ZnO du type wurtzite manque de symétrie cubique, pour cela il présente des propriétés optiques anisotropes. En effet il présente deux indices de réfractons : l'un suivant la polarisation parallèle et l'autre suivant la polarisation perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

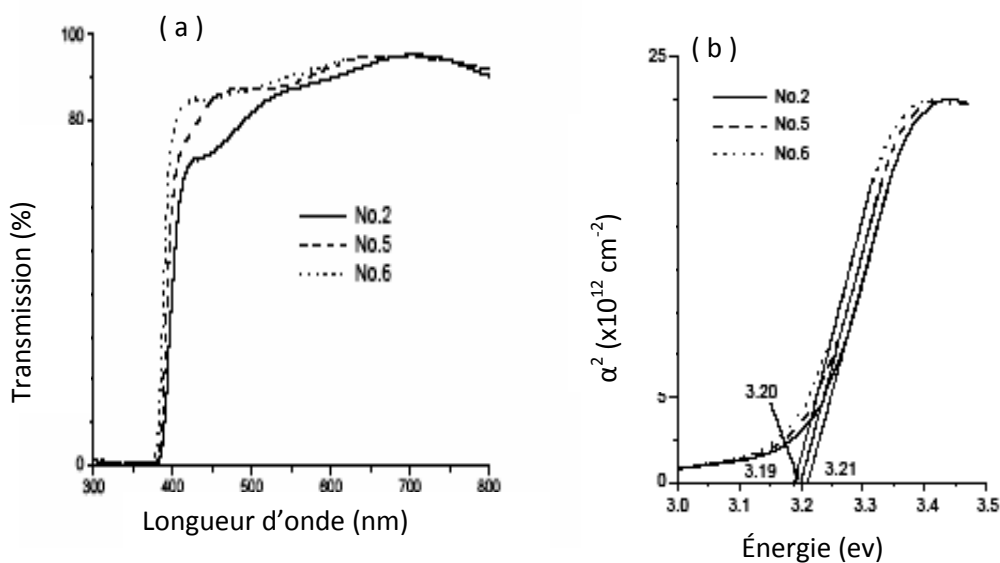


Figure 2-9 : (a) spectres de transmission ,(b)carré du coefficient d'absorption (α^2) en fonction de l'énergie des photons incidents des couches minces de ZnO p-type

Tableau II-4 : Valeurs de l'indice de réfraction de ZnO[6].

$\bar{E} \perp \bar{c}$				$\bar{E} // \bar{c}$			
λ (nm)	N	λ (nm)	n	λ (nm)	n	λ (nm)	N
366.43	9.843	381.87	2.382	363.71	3.525	383.44	2.343
366.72	6.734	385.86	2.332	365.67	2.917	385.08	2.328
367.01	9.414	387.43	2.316	367.54	2.722	388.70	2.300
369.04	3.089	390.92	2.286	369.79	2.598	392.83	2.273
371.19	2.747	392.85	2.272	371.52	2.539	395.02	2.260
373.51	2.595	394.89	2.258	373.85	2.478	399.92	2.237
375.65	2.513	397.04	2.245	375.68	2.441	405.31	2.215
377.84	2.454	399.39	2.232	377.90	2.407	408.19	2.204
379.69	2.417	401.89	2.220	380.49	2.374	411.27	2.194
				381.90	2.358		

II-2-2

Effet des recuits

thermiques sur les propriétés des couches minces de ZnO :

En général, les recuits thermiques ont pour but d'ajuster les propriétés des couches minces selon les besoins. Les propriétés des couches minces de ZnO dépendent de la température de recuit, de l'atmosphère de recuit et du temps de recuit.

II-2-2-1- Propriétés structurales :

La cristallinité des couches minces de ZnO peut être améliorée sous l'effet des recuits thermiques. W.G. Han et Al [II-27] ont étudié l'effet des recuits thermique sur les propriétés des couches minces de ZnO élaborées par pulvérisation cathodique sur substrats de silicium du type p. Ils ont observé que l'orientation des couches obtenues après recuit se

transforme de l'orientation aléatoire vers l'orientation préférentielle (002) . En effet les spectres de diffraction de la figure II-10 montrent que la largeur du pic (002) diminue après recuit et que son intensité augmente ce qui signifie que la taille des grains dont l'orientation est (002) augmente.

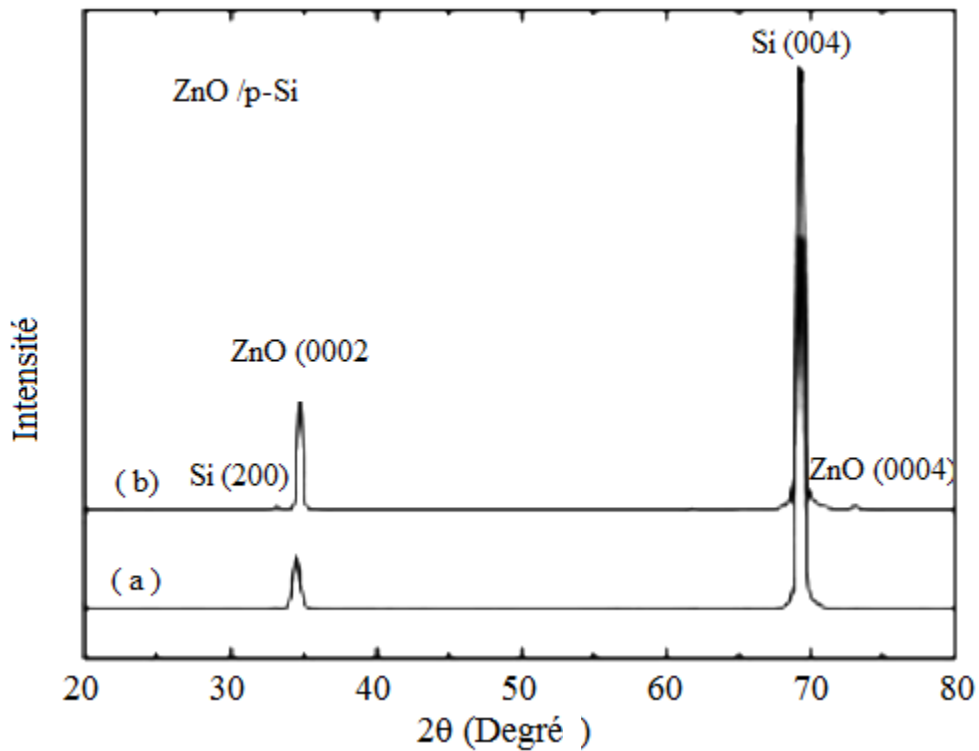


Figure II-10 : ZnO déposé par pulvérisation cathodique sur substrat de p-Si. (a) sans recuit (b) avec recuit à 900°C sous N₂ .

R.Ghosh et al.[II-28] ont étudié l'effet des différentes atmosphères de recuit (sous vide, sous air et sous atmosphère de N₂) sur les propriétés des couches de ZnO déposées par sol gel. Ils ont observé que les couches de ZnO recuites sous air présentent une orientation préférentielle (002) tandis que celles recuites sous vide et sous atmosphère de N₂ restent toujours polycristalline avec des orientations aléatoires comme le montrent les spectres de diffraction de la figure II-11.

L'absence de changement significatif de l'orientation des couches de ZnO ayant subi des recuits thermique sous N₂ et sous N₂ + H₂ a été observé par J.H. Lee et al.[II-29] pour des couches de ZnO dopées Al obtenues par spray. Cela peut être expliqué par le fait que lors des recuits

sous vide ou sous atmosphère de N_2 il existe un déficit en oxygène, ce qui empêche l'agglomération et la croissance des grains.

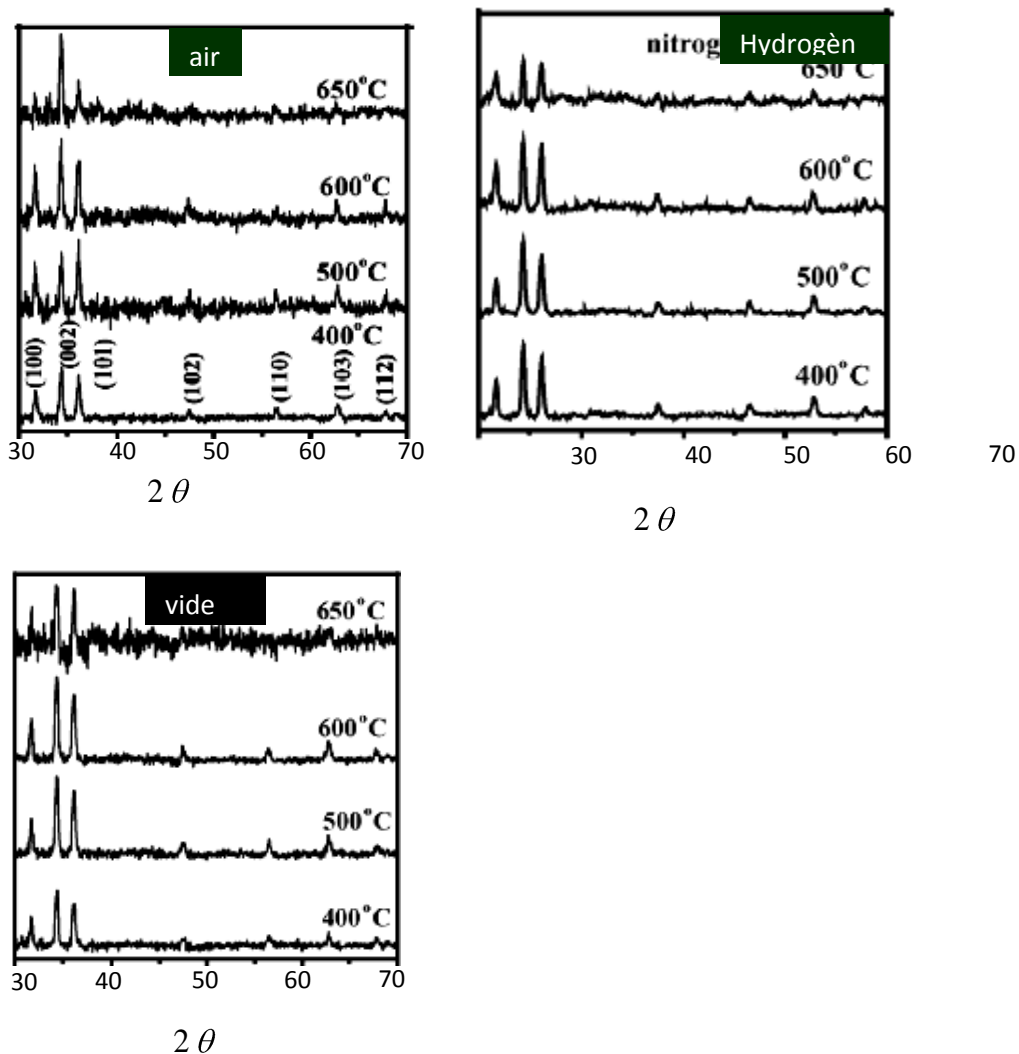


Figure II-11: Spectres DRX des couches de ZnO obtenues par Sol gel recuites sous différentes atmosphères.

II-2-2-2 Propriétés électriques :

Les propriétés des couches de ZnO sont très sensibles à la température et à l'atmosphère des recuits. R.Ghosh et al.[II-28] ont observé que la concentration en électrons libres augmente pour des températures de recuit sous N_2 et sous vide comprises entre 400 et 500°C (figure II-12-a). Ils ont attribué cette augmentation à la désorption de l'oxygène adsorbé par les joints de grains. Pour des températures supérieures à 500°C, la concentration en électrons libres diminue. Cela est peut être dû à la réaction des atomes de zinc en position interstitielle avec l'oxygène pour former de nouveau du ZnO. Pour les couches recuites sous air, la concentration en électrons libres reste toujours très faible. Les

plus fortes concentrations obtenues sont de $4,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour des couches recuites sous atmosphères de N_2 et de $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour celles recuites sous vide.

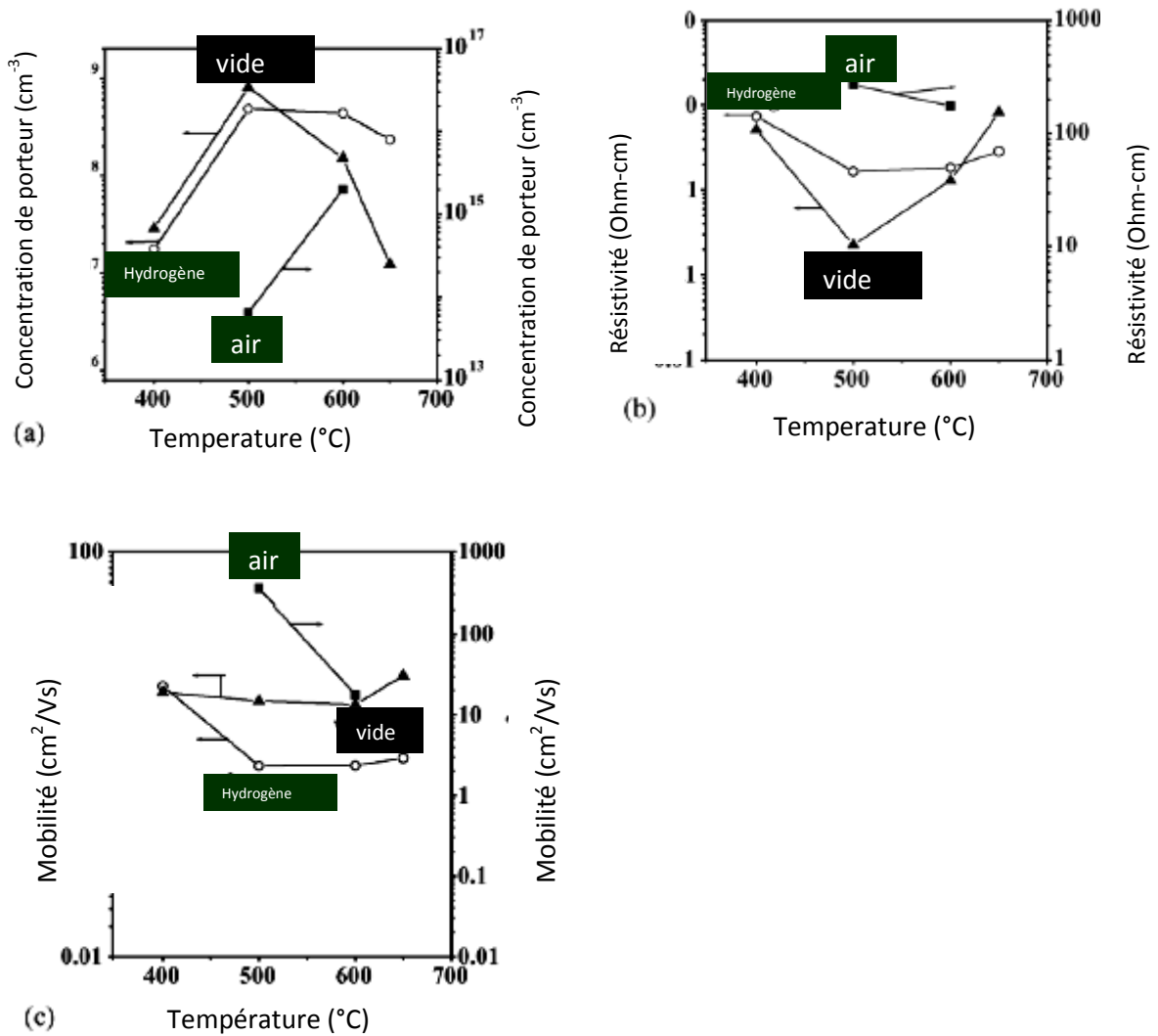


Figure II-12 : effet de la température de recuit sur (a) concentration des porteurs, (b) sur la résistivité et (c) la mobilité.

La variation de la résistivité des couches minces de ZnO recuites sous vide et sous atmosphère dépend principalement de la concentration en porteurs de charges libres. Sur la figure II-12-c représente la variation de la résistivité des couches minces de ZnO en fonction de la température de recuit pour différentes atmosphères de recuit. La plus faible valeur de la résistivité qui est de $2,25 \cdot 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ est obtenue pour des couches recuites sous vide à 500°C .

II-2-3 Application des couches minces de ZnO dans la conversion photovoltaïque

II-2-3-1 Couches antireflet :

Le silicium est un matériau semi-conducteur avec un indice de réfraction relativement élevé $n = 3.94$. L'une de ses applications les plus importantes dans le domaine du visible est son utilisation dans la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire. En effet, la conversion de l'énergie solaire incidente en énergie électrique est optimale lorsque la réflexion de la lumière incidente à la surface de la cellule est minimale. Or la réflectivité du silicium dans la gamme du visible est de l'ordre de 30%, ce qui provoque des pertes dans le rendement de la cellule [II-30]. Afin de réduire les pertes par réflexion, la surface de la cellule doit être recouverte d'une couche antireflet (figure II-12).

La condition nécessaire et suffisante que doit remplir une couche antireflet pour produire une réflexion nulle est [II-31]:

- $n_1 = \sqrt{n_0 n_s}$ avec : $n_1 < n_s$ (2)

- $\varphi_1 = (m - 1)\pi/2$, avec $m = 1, 2, 3, \dots$ (3)

Avec : $\varphi_1 = 2\pi n_1/\lambda$. λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

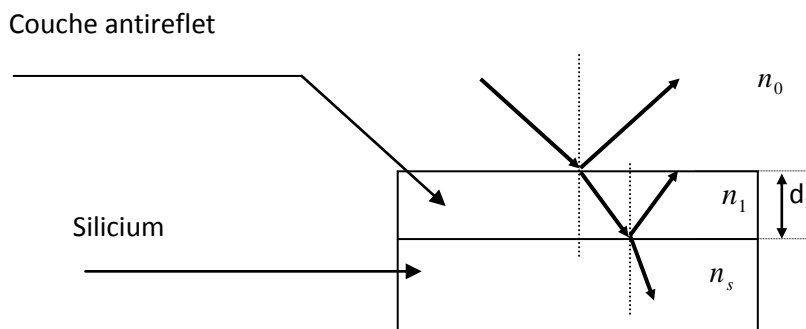


Figure II-12 : principe d'une couche antireflet

Dans la pratique, m est choisi égal à un, ainsi l'épaisseur de la couche est dite quart d'onde. La réflectivité d'une couche antireflet est égale à zéro à la longueur d'onde correspondant à

une épaisseur optique $n_1 d_1 = \lambda/4$ si la condition (1) est satisfaite. Sinon, elle présente un minimum de réflectivité à la longueur d'onde correspondante.

L'efficacité d'une couche antireflet est limitée par les matériaux disponibles avec des indices de réfraction appropriés. Aussi, le zéro ou le minimum de la réflectivité sont obtenus pour une seule longueur d'onde. Par conséquent, la réflectivité augmente lorsqu'on s'écarte de celle-ci. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant plusieurs couches antireflets accordées chacune sur une longueur d'onde donnée [II-31].

II-2-3-2- Electrodes transparentes :

En pratique, les TCO en couches minces utilisées en tant qu'électrodes transparentes sont polycristallins ou amorphes, ils possèdent une résistivité électrique de l'ordre de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ou inférieure et une transmission de 80% ou supérieure dans la gamme du visible. De plus, ces TCO doivent avoir une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} ou supérieure et un gap optique de 3 à 4 eV [II-1].

Les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme contact transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires en couches minces .

II-2-3-3 Hétérojonction ZnO/Si :

La conversion de l'énergie solaire est le résultat de l'absorption de photons donnant lieu à la création de paires électrons-trous. Un champ électrique permanent, au sein de la structure, permet la séparation rapide de ces porteurs pour éviter les phénomènes de recombinaison.

Dans les cellules solaires conventionnelles, ce champ électrique (nécessaire pour la séparation des porteurs de charges) est créé par une jonction pn réalisée, généralement, par diffusion du phosphore sur un même substrat de silicium monocristallin. Or, le coût de la mise en œuvre de telles cellules est élevé. De plus à cause de la réflectivité élevée du silicium dans la gamme du visible (30%), d'autres alternatives sont nécessaires. Parmi celles-ci, on retrouve les hétérojonctions TCOs /Si. A ce jour, plusieurs hétérojonctions TCOs / Si ont été étudiées telles que ITO/ Si [II-22], SnO_2 / Si [II-24], ZnO/Si [II-25,II-26]. Dans ce type de cellule, la couche du TCO sert d'une part comme couche antireflet, par optimisation de son épaisseur optique (nd), et d'autre part pour la formation de la zone de déplétion à l'interface entre celle-ci et le substrat de silicium.

Au cours de ces dernières années, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de l'hétérojonction ZnO/Si. A titre d'exemple, les figures II-13 (a) et (b) montrent les diagrammes de bandes d'énergie des hétérojonctions ZnO/ n-Si et ZnO/p-Si. Dans les deux cas la structure obtenue est une diode Schottky dont les paramètres caractéristiques de ces hétérojonctions sont résumés sur le tableau II-8.

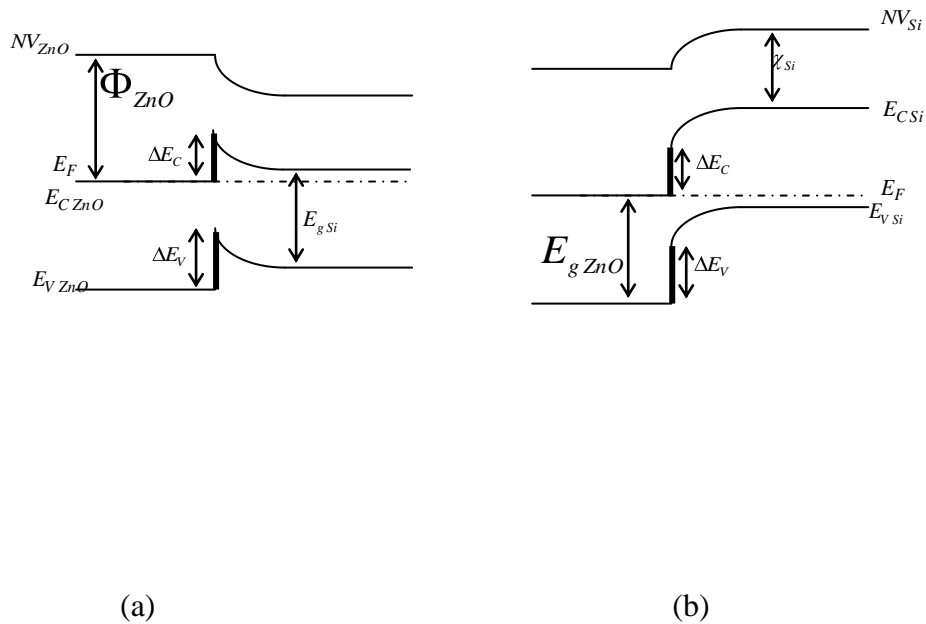


Figure II-13 : Diagramme de bandes d'énergie : (a) d'une ZnO/n-Si (b) ZnO/p-Si

Tableau II-8 : caractéristiques d'une hétérojonction ZnO/ Si

	n-ZnO/p-Si	n-ZnO :Al/p-Si	n-ZnO/n-Si	n-ZnO :Al/n-Si
N_D (m^{-3})	5×10^{23}	9×10^{23}	5×10^{23}	9×10^{23}
V_b (eV)	0,66	0,70	0,50	0,56
W (nm)	34	26	30	24

Conclusion

Les TCOs en couches minces sont les matériaux les mieux adaptés pour des applications permettant un compromis entre la bonne conductivité des métaux et la propriété de transparence des isolants. Le ZnO occupe parmi ses derniers une place importante vu les avantages qu'il présente par rapport aux autres TCOs. En couches minces, les propriétés du ZnO dépendent de la technique d'élaboration ainsi que des conditions expérimentales de dépôt.

CHAPITRE III

DEPOT ET TECHNIQUE DE

CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE ZnO .

Introduction

Différentes techniques sont utilisées pour l'élaboration des couches minces semiconductrices transparentes (TCO) de ZnO, elles sont regroupées généralement en deux catégories :

Pour la réalisation des couches minces de ZnO différentes techniques ont été utilisées parmi lesquelles on distingue, les techniques CVD et les techniques PVD. Dans l'ensemble des techniques PVD (évaporation, pulvérisation) la chambre de dépôt est une enceinte sous un vide plus au moins poussé, selon la technique. Cela complique leur intégration dans les chaînes de fabrication industrielle. De plus, ces techniques nécessitent, toujours, la préparation de la cible à pulvériser ou à évaporer, ce qui complique d'avantage la procédure de dépôt.

Cependant, certaines techniques de CVD ne nécessitent pas de vide et leur coût de mise en œuvre est relativement bas. Parmi lesquelles on peut citer l'APCVD qui est une technique qui opère sous air. Les précurseurs utilisés pour la réalisation de couches minces de ZnO par cette technique sont disponibles sous forme de sels (chlorures, d'iodures, d'acétates...) ou sous forme de solution (acétylacétonates...), ce qui ne nécessite pas de préparation préalable.

Ces dernières années, la technique spray est très utilisée pour l'élaboration de nombreux matériaux, tels que les TCOs, utilisés dans la conversion photovoltaïque. Ceci est pour le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre ainsi que pour les importants taux de dépôt enregistrés par cette technique. Les précurseurs utilisés pour la réalisation de couches minces de ZnO par cette technique sont nombreux, ils consistent en des sels (chlorures, acétates ...) dissous dans des solutions constituées de l'eau distillée et d'alcools auxquels on rajoute de petites quantités d'acide acétique pour empêcher la formation d'hydroxyde, qui ralentissent la vitesse de dépôt, dans le cas d'utilisation de certains précurseurs.

III-1 Spray pyrolyse

Le Spray pyrolyse est une technique de dépôt très utilisée pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques. Elle présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. Cette technique consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche.

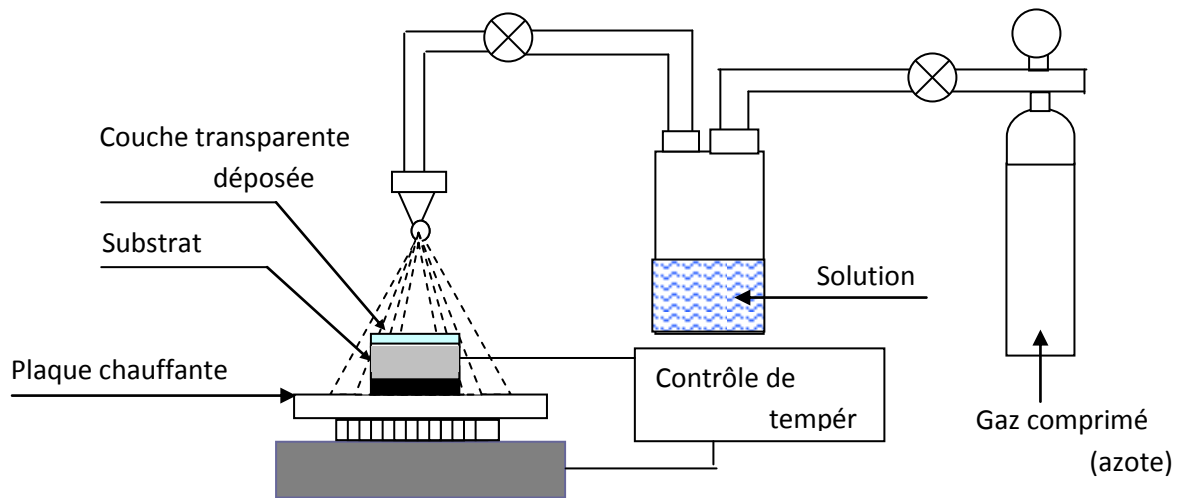


Figure III-1 schéma du dispositif spray.

La figure (III-1) donne une représentation schématique de cette technique. Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. La production de l'aérosol se fait par des vibrations ultrasoniques ou par des gaz porteurs sous pression. Les gaz porteurs utilisés sont de l'air sec comprimé ou de l'oxygène pour l'élaboration des oxydes métalliques et de l'azote ou un gaz inerte dans le cas d'autres composés. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer.

Sur le tableau (III-1) on a donné les différents matériaux de départ ainsi que les solvants les plus utilisés pour le dépôt des couches minces de ZnO par spray. Pour le dépôt des couches minces de ZnO à partir de l'acétate de zinc, une petite quantité de l'acide acétique est rajoutée à la

solution obtenue. Son rôle est d'empêcher la formation du complexe $Zn(OH)_2$ ce qui garantie que les acétates de zinc sont les espèces les plus dominantes dans la solution [III-1,III-2].

Pour le dopage des couches déposées, on rajoute dans la solution l'élément dopant sous forme de chlorures tel que $AlCl_3$ pour le dopage à l'aluminium [III-3], d'acétates ou d'acétylacétonate tel que Acétylacétonate d'indium pour le dopage à l'indium. Pour le dopage au fluore on rajoute une quantité appropriée de HF ou NH_4F dans la solution [III-2,III-4].

Les paramètres qui influent sur les propriétés des couches déposées sont la température du substrat, le flux de la solution, la distance substrat orifice de jet et la concentration de l'élément dopant dans la solution et la concentration de Zn dans la solution. Certains auteurs ont rapporté aussi l'influence de la durée au bout de laquelle la solution est préparée avant le dépôt [1].

Tableau III-1 : précurseurs utilisés pour le dépôt en couches minces de ZnO par spray.

Matériau de départ	Solvants	Eléments dopants	Réf
Acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$	Eau désionisée, méthanol et l'acide acétique	HF, NH_4F	[III-4,III-5]
Acétate de zinc dihydraté $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Méthanol $C = 0,2 mol.l^{-1}$ et acétylacétonate $C = 0,3 mol.l^{-1}$	Acétylacétonate d'indium, Chlorure de lithium, Chlorure de nickel.	[III-6,III-7]
Acétylacétonate de zinc	Eau désionisée, acide acétique, éthanol	nitrate d'indium	[III-8]

	(300,150,550)		
--	---------------	--	--

III-1-1 Dispositif de spray

C'est l'élément le plus important de l'installation, il est fabriqué en verre pyrex (à l'ENAVA), sa forme géométrique est donnée sur la photographie de la figure III-2. il possède deux entrées (une est destinée pour l'introduction de la solution contenant l'élément à déposer et l'autre et une entrée de gaz) et deux orifices à partir desquels sort la solution et le gaz introduits dans le dispositif. Les diamètres des deux doivent être les plus petits possible afin d'avoir un bon jet.

Le principe du dispositif est le suivant : lorsque la solution arrive à l'orifice de jet, elle est arrachée de ce dernier et sprayer par le gaz porteur en de très fines gouttelettes. Ces dernières forment un cône dont l'angle d'ouverture (α sur la figure III-2) dépend de la pression du gaz. Le diamètre des gouttelettes dépend de la pression du gaz ainsi que de la vitesse d'écoulement de la solution. Pour cela ces deux paramètres doivent être ajustés d'une manière à avoir de très fines gouttelettes pour qu'elles puissent s'évaporer rapidement lorsqu'elles atteignent le substrat chauffé. La hauteur du dispositif par rapport au substrat doit être ajustée de telle sorte que la base du cône formé par les gouttelettes recouvre entièrement le substrat (figure III-2).

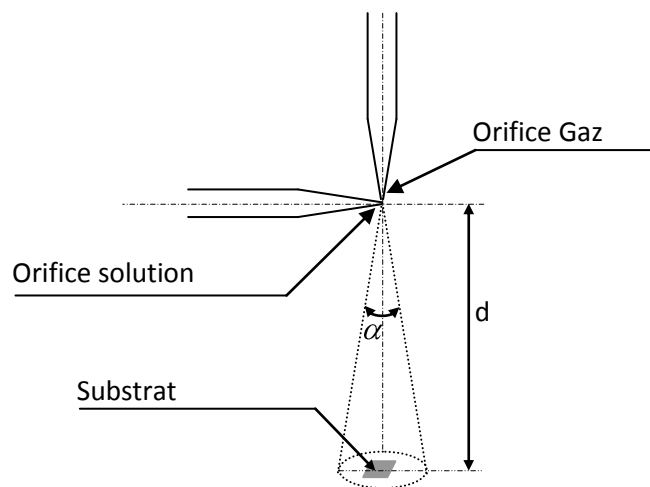


Figure III-2 : Détail des orifices de jet.

III-1-1-1 Ampoule à décanter

Comme son nom l'indique, elle sert à transvaser doucement la solution à sprayer. Elle a la forme d'une poire (figure III-3) ; elle est reliée au dispositif de spray par un tuyau en silicone versilic. L'ampoule est dotée d'un robinet qui permet d'initialiser ou d'interrompre l'écoulement de la solution. Un deuxième robinet est inséré dans cette liaison, son rôle est de contrôler le débit de la solution .

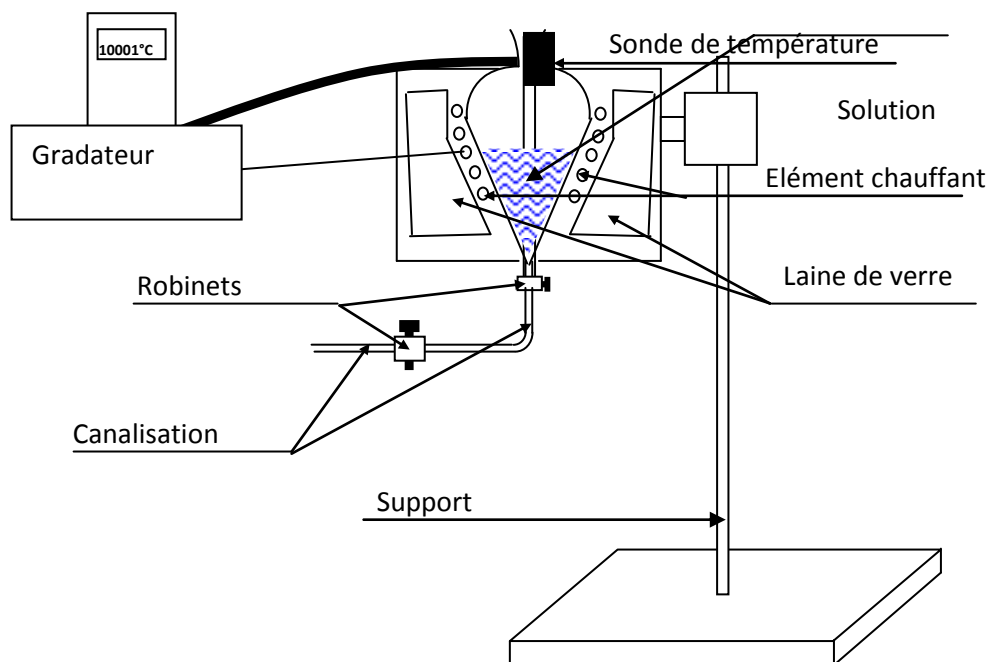


Figure III-3 : Ampoule à décanter.

La solution est entraînée vers l'orifice de jet sous l'effet de la force de gravitation terrestre. Pour cela, l'ampoule doit être montée sur un support de telle manière à pouvoir régler sa hauteur à un niveau élevé par rapport au dispositif de spray.

Généralement, lors du dépôt par cette technique, on observe toujours une chute de la température du substrat. L'une des solutions pour minimiser cette chute de température est de chauffer la solution lors de ce dépôt. Dans notre installation, un élément chauffant de puissance 2500 Watts est enroulé sur l'ampoule à décanter. La température est confinée en

utilisant de la laine de verre comme calorifuge. La température de la solution est contrôlée manuellement à l'aide d'un gradateur qui permet de limiter la puissance fournie à l'élément chauffant. La température de la solution est mesurée à l'aide d'un thermomètre portable à microprocesseur HI 93503 de HANNA instruments.

III-1-1-2 Chauffe substrat

La figure III-4 donne une représentation schématique du système de chauffage du substrat. En effet, le substrat est monté sur un plateau circulaire en acier inoxydable. Ce dernier est mis dans une enceinte en acier inoxydable sur laquelle est enroulé un élément chauffant de 2500 Watts. La température est confinée dans l'enceinte à l'aide d'une couche épaisse de laine de verre afin de minimiser les pertes de chaleur par conduction thermique.

Le contrôle de la température s'effectue manuellement à l'aide d'un gradateur classique que nous avons réalisé. Ce dernier permet de contrôler la puissance fournie à l'élément chauffant et par suite le contrôle de la température dans l'enceinte.

Le système de mesure de température utilisé est constitué d'un thermocouple, de type K, relié à un multimètre digital dédié à cet effet.

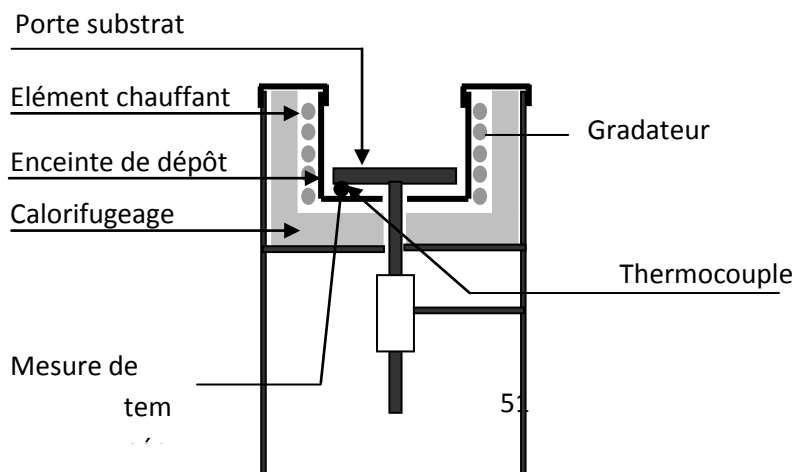


Figure III-4 : représentation schématique du système de

L'ensemble des éléments cités précédemment est monté comme indiqué sur le schéma de la figure III-5. L'ensemble du montage avec tous les éléments est placé dans une hotte chimique dotée d'un extracteur afin de d'évacuer les gaz dégagés par les réactions chimiques lors de la fabrication des couches minces de ZnO.

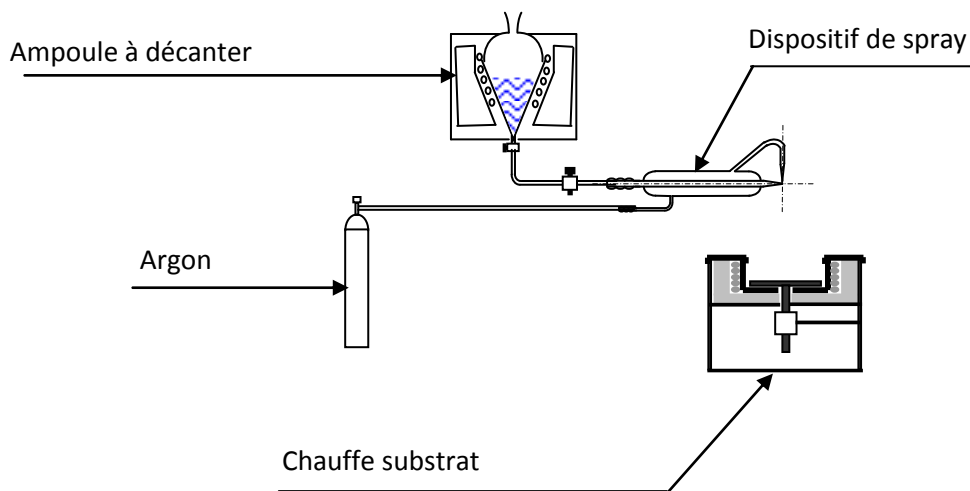


Figure III-5 : représentation synoptique de l'installation.

La distance orifice de jet-substrat qui permet d'avoir un jet qui recouvre complètement le substrat est de 25 cm. Le gaz que nous avons utilisé pour le spray de la solution est de l'argon avec un débit de 18 L/min. Ceci nous permet d'avoir de très fines gouttelettes qui s'évaporent rapidement sans provoquer une chute significative de la température du substrat. La température de la solution est fixée à 80°C

III-2 Nettoyage des substrats

III-2-1 Nettoyage des substrats de silicium

Les substrats que nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces de ZnO sont des plaquettes de Si non dopées, d'épaisseur $450\pm 50\ \mu\text{m}$ et de diamètre 10 cm.

Pour éliminer les différents contaminants recouvrant la surface de ces derniers, nous avons procédé à leur nettoyage selon les opérations suivantes [III-9] :

Dégraissage chimique des substrats : pour éliminer les graisses et les poussières recouvrant la surface des substrats, les échantillons sont traités avec de l'acétone pendant 10 minutes puis rincés à l'eau désionisée et séchés.

Desoxydation de la surface de silicium : pour éliminer la couche d'oxyde natif SiO_2 sur la surface du silicium les échantillons sont attaqués par l'acide fluorhydrique (HF à 10%) puis rincés et séchés.

Elimination des éléments organiques : pour enlever les impuretés organiques résiduelles, les substrats sont traités par une solution de $(\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{H}_2\text{O})$ pendant 10 minutes à une température de 80°C . Ensuite, ils sont rincés à l'eau désionisée puis séchés. Il est à noter que lors de ce traitement, il se forme de nouveau une couche de SiO_2 .

Désoxydation : pour évacuer la couche d'oxyde formée au cours du traitement précédent, les substrats sont attaqués à nouveau par l'acide fluorhydrique (HF à 10%) puis rincés et séchés.

Décontamination des éléments métalliques : pour l'élimination des contaminants métalliques, les substrats sont attaqués par une solution de $(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2, 5\text{H}_2\text{O})$ pendant 5 minutes à une température de 75°C . Au cours de ce traitement, une couche de SiO_2 se forme une nouvelle fois ; elle est éliminée, comme précédemment par une opération de désoxydation...A ce stade, les substrats sont prêts pour le dépôt.

III-2-2 Nettoyage des plaquettes de quartz

Le procédé qu'on a utilisé pour le nettoyage des plaquettes de quartz est décrit par la succession des étapes suivantes :

- la première étape consiste à éliminer les différentes poussières présentes à la surface des plaquettes, ceci en les lavant avec une eau savonneuse ou un détergent. En suite, elles sont rincées à l'eau distillée.
- La seconde étape consiste à les nettoyer dans un bain d'acétone, afin d'enlever les empreintes présentes à la surface des plaquettes. suivie d'un rinçage à l'eau distillée.
- Avant de terminer, les plaquettes sont introduites dans un alcool, dans notre cas du méthanol, et essuyer avec un linge en soie nettement propre puis sécher par un flux d'argon.

III-3 procédure de dépôt des couches minces de ZnO

Avant d'entamer la procédure de dépôt, il est nécessaire de préparer la solution à sprayer sur le substrat. Dans ce présent travail la solution utilisée consiste à dissoudre de l'acétate de zinc dans l'eau distillée à une concentration de 0,2 M. Cette dernière est versée dans l'ampoule à décanter et portée à une température de 80°C.

En met en marche le chauffe substrat tout en lui limitant la puissance selon la température à laquelle on désire effectué le dépôt. Une fois celle-ci est atteinte, on laisse passer un flux d'argon qu'on a fixé à 18 L/min. A ce moment la on laisse couler la solution. Une fois le temps de dépôt est écoulé, on ferme le robinet de l'ampoule à décanter et tout en laissant circuler l'argon. Cela permet un refroidissement rapide du substrat.

La température des substrats investis dans ce présent travail est de 400°C et le temps de dépôt est de 33 secondes.

Un recuit des couches minces déposées est effectué au four de frittage de la sérigraphie.

La métallisation par sérigraphie s'effectue par l'application d'une pâte à travers un masque.

Un traitement thermique à suivre va permettre la solidification de la pâte, sa densification sur la cellule.

C'est pendant cette étape que le contact, en face avant et en face arrière, est réalisé par la diffusion des éléments métalliques de la pâte dans le semi-conducteur.

Ces éléments métalliques constitutifs sont l'argent pour la pâte de la face avant (type N) et

L'aluminium argent pour la pâte de la face arrière (type P).

La pâte de sérigraphie est constituée principalement de :

- Fritte de verre
- Métaux actifs
- Liants

La sérigraphie bénéficie d'une rapidité d'exécution qui supporte la cadence de production Industrielle élevée.

Les vacances d'oxygène sont à l'origine de la conductivité du ZnO.

Le ZnO possède une caractéristique remarquable : ses propriétés électriques sont influencées par l'environnement chimique gazeux dans lequel il se trouve en contact.

Les recuits étant effectués à l'air, il y a forcément présence d'oxygène qui interagit avec le ZnO à hautes températures.

L'adsorption d'espèces chimiques en surface suit le modèle de Lennard-Jones. Elle se fait soit par physisorption, soit par chimisorption, soit en combinant les deux. La conductivité de l'oxyde de Zinc est modifiée en changeant ses états électroniques. Ce changement de conductivité est dû au déplacement d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction

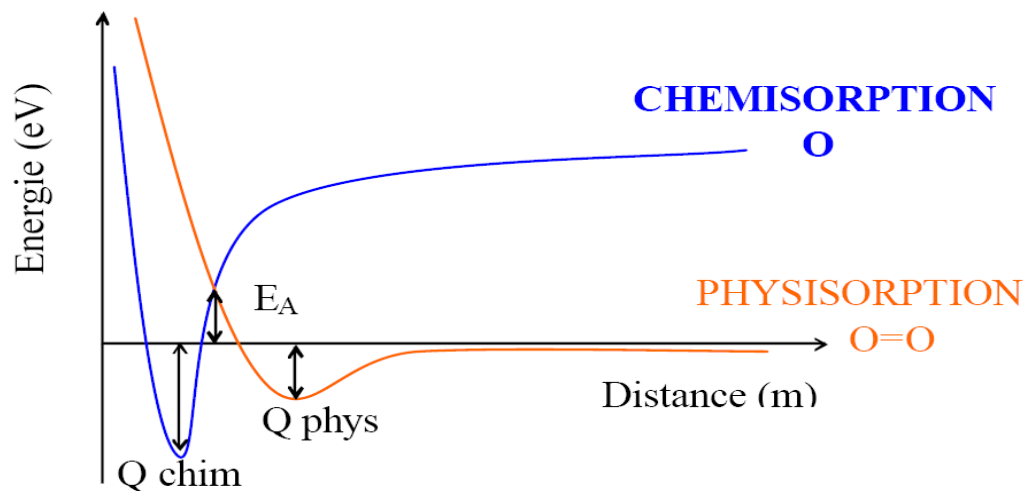


Figure III.6 : Modèle de Lennard-Jones pour l'absorption.

$$\begin{aligned}
 [O] &= K \exp(Q_{chim} / RT) & Q_{chim} &\gg Q_{phys} \\
 [O_2] &= A \exp(Q_{phys} / RT) & &> 10cal < 5cal
 \end{aligned}$$

Le phénomène de l'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux manières différentes :

- ✓ **La chimisorption** : les énergies d'interaction sont élevées (de 40kJ à 400 kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.
- ✓ **La physisorption** : l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 KJ). Il n'y a pas formation de liaison. Elle résulte de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui

L'énergie potentielle entre deux particules identiques ou non est décrite par un potentiel de

paire $U(r)$, lui-même relié aux forces intermoléculaires [III-10] $F(r)$ par :

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F(r)dr \quad (III-3)$$

III-4 Techniques de caractérisations

Pour caractériser nos couches déposées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale, le microscope électronique à balayage pour la caractérisation morphologique. Pour la caractérisation électrique nous avons utilisé la méthode des quatre pointes. Afin de déterminer la transparence de nos échantillons, nous avons utilisé la spectrophotométrie. La détermination des épaisseurs et des indices de réfraction de nos couches sont effectués par l'ellipsométrie et rajouté le RBS et le FTIR.

Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe de fonctionnement de chaque méthode ainsi que l'appareillage utilisé.

III-4-1 Diffraction des rayons X

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électron. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'onde optique la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incidents.

III-4-1-1 Principe de fonctionnement

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

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

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (III-4)$$

Où :

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

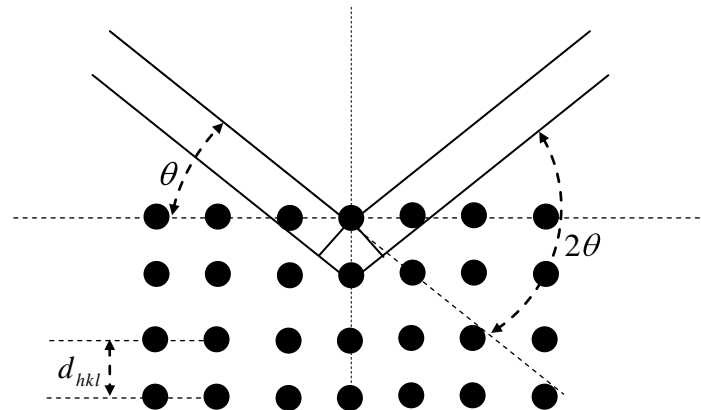


Figure III-7: représentation schématique de plans atomiques en positions de diffraction.

III-4-1-2 dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE (photographie de la figure III-8) disponible au laboratoire Ex-LAMEC¹ de l'université de Tizi-Ouzou. Le diffractomètre suit une géométrie de type Bragg Brentano représenté sur la figure III-9.

Il est constitué d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre et émettant un faisceau de rayons X divergent, d'un monochromateur arrière en graphite permettant d'éliminer la radiation K_{β} du cuivre, et d'un détecteur permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon. La source le détecteur sont situés sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. La source est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives ω et 2ω . Ainsi, le détecteur, placé à un angle 2θ (θ étant l'angle de Bragg),

enregistre les raies de diffraction obtenues sous un angle d'incidence égal à θ . Pour caractériser nos couches, le détecteur effectue une rotation de 30° à 65°).



Figure III-8 : photographies (a) du diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE et (b) de l'ensemble source, détecteur et porte échantillon.

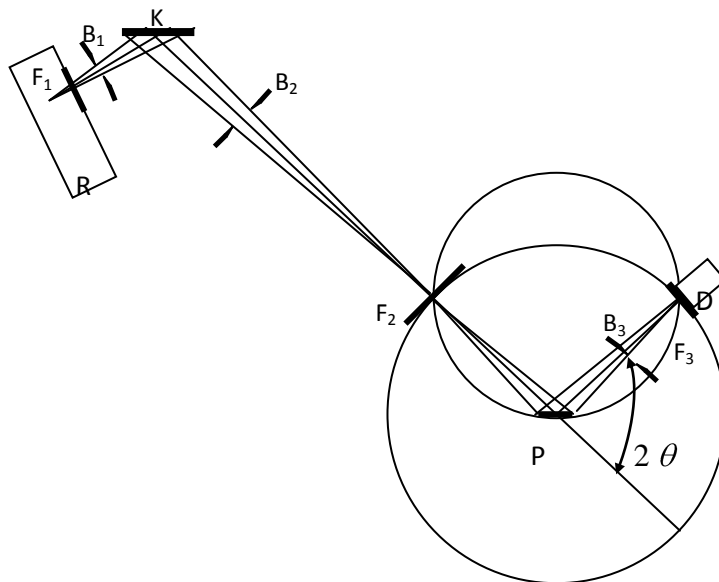


Figure III-9 : Représentation schématique de la géométrie Bragg Brentano.

R : source de rayons X ; D : détecteur ; F_1 , F_2 et F_3 lentilles de focalisation ;

K : miroir ; B_1 , B_2 et B_3 diaphragmes ; P : échantillon.

Les différentes familles de plans qui diffractent sont repérées par des angles θ et elles sont identifiées au moyen des fiches du Joint Committee on Powder Diffraction Standard (J.C.P.D.S) du BTS. Ces fiches donnent les valeurs des angles θ en fonction des indices de Miller (h, k, l) correspondant à chaque famille de plans, obtenues au moyen de la loi de Bragg citée précédemment.

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer [III-11] :

$$D=0.94 \lambda / \Delta (2\theta) \cos \theta \quad (\text{III-5})$$

où D désigne la taille des cristallites en Å, $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur exprimé en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

III-4-2 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage s'est développé grâce aux progrès accomplis dans le domaine de la télévision vers les années 1965. La figure III-10 montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

Le canon à électron permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétique (condenseur pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombe sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés.

L'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus. Nous parlerons seulement ici des électrons secondaires, rétro diffusés et des rayons X. Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon est donnée sur la figure III-11.

Dans le MEB classique, la formation d'images est réalisée au moyen des électrons secondaires et rétro diffusés. La résolution des images est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents ainsi que de la nature et de l'énergie des rayonnements choisis pour la formation de l'image.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques monocouches d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution.

Les électrons rétro diffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré dans l'échantillon, suivent un parcours plus au moins important dans la matière et sont détectés à la sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétro diffusés proviennent d'une profondeur plus au moins importante et la résolution de l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

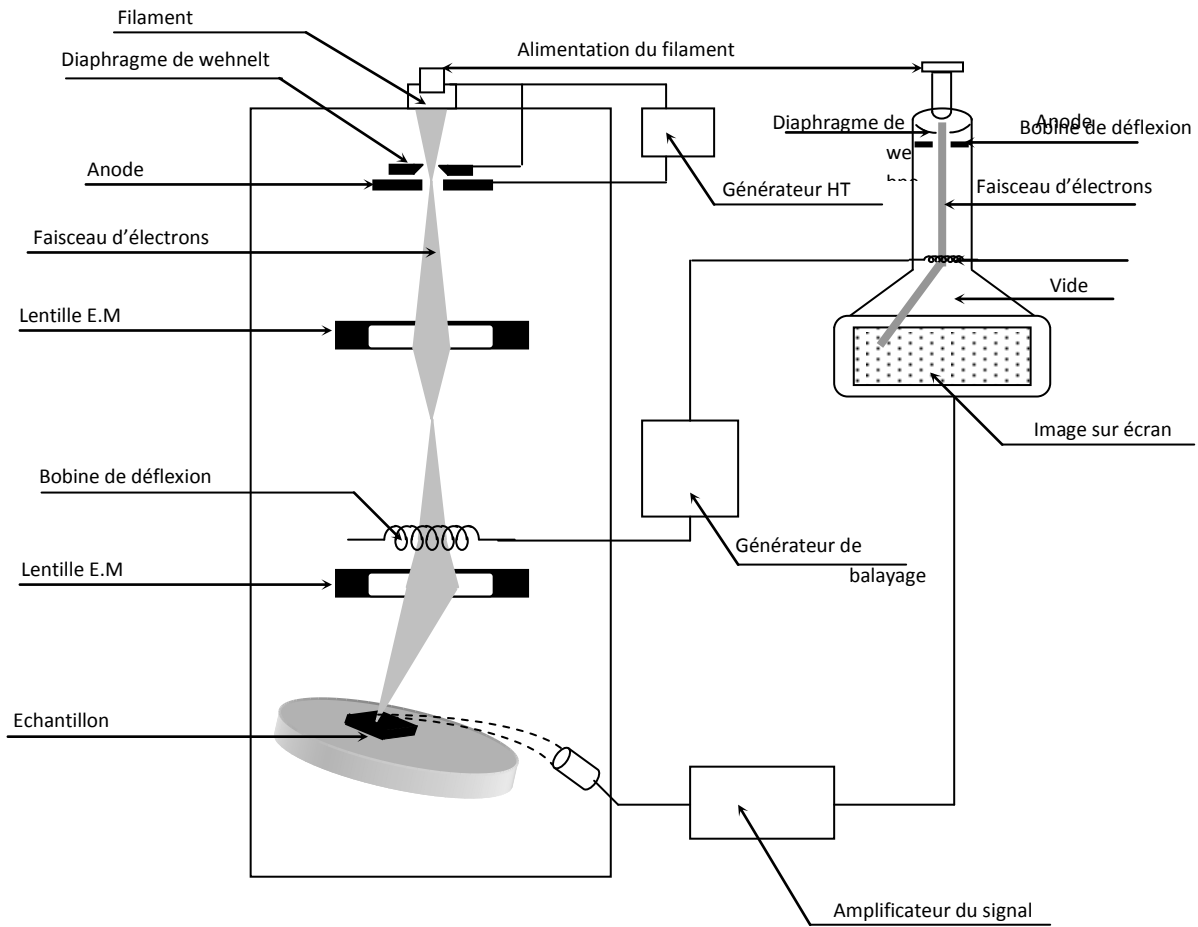


Figure III-10 : schéma synoptique d'un M.E.B

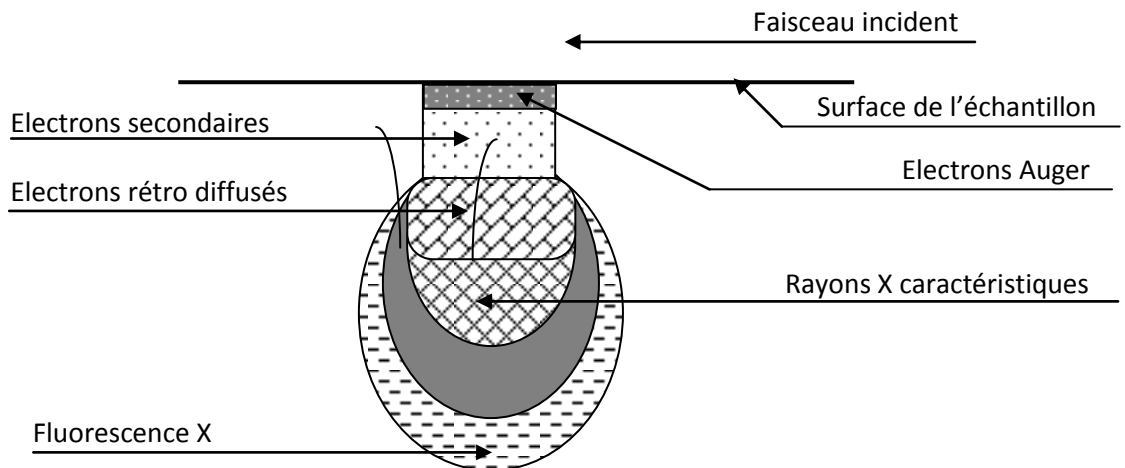


Figure III-11 : Poire de diffusion

III-4-3 Caractérisations électrique

III-4-3-1 Mesure de résistivité : Méthode à quatre pointes :

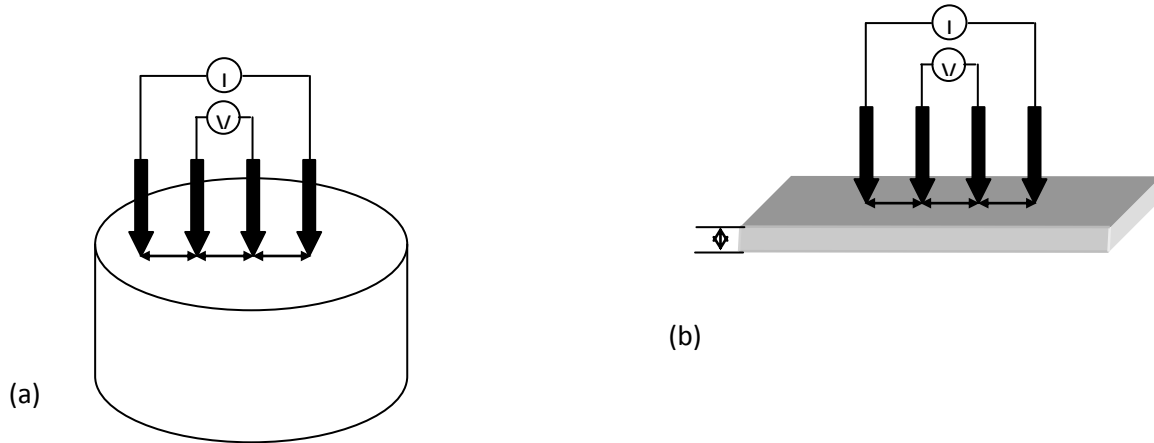
Cette méthode est utilisée pour un lingot, pour une tranche ou pour une couche déposée sur un substrat isolant ou isolée par une jonction. Le principe de la méthode consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes métalliques qui peuvent être soit alignées ou disposées en carré.

Deux pointes servent à amener le courant : se sont les deux pointes externes dans le cas des pointes alignées ou deux pointes adjacentes dans le cas des pointes disposer en carré. Cette méthode permet de déterminer le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$.

Dans le cas des échantillons semi infinis, figure III-12, le rapport $\frac{|\Delta V|}{I}$ est relié à la résistivité du matériau par la relation suivante :

$$\rho = 2 \pi S \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{III-6})$$

Avec : S la distance entre les points.



I-12 :

e des **Figure 12** : Méthode de quatre pointes alignées : (a) dans le cas d'un échantillon massif, (b) dans le cas des échantillons infinis.

En général, les échantillons étudiés sont de dimensions finies qui peuvent être de même grandeur que l'espacement entre les pointes. Pour cela un facteur correctif, F , est introduit dans le calcul de la résistivité. Ce facteur correctif dépend de l'épaisseur de la couche ainsi que de la distance des pointes aux bords de la couche. Des courbes donnant les valeurs de F pour différentes configurations des pointes et des paramètres géométriques sont disponibles et peuvent être consultés.

$$\rho^* = F \cdot \rho$$

Dans le cas des échantillons bidimensionnels dont l'épaisseur, l , est petite devant la distance entre les pointes, L , l'expression de la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} l \frac{|\Delta V|}{I} = 4.53 l \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{III-7})$$

et R est donnée par :

$$R = 4.53 \frac{|\Delta V|}{I} \text{ (III-8)}$$

III-4-3-2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans ce présent travail pour la mesure de la résistance carrée de nos couches est un CMT-SR2000-N, disponible à la division caractérisation de l'UDTS, cette dernière donne automatiquement la mesure sur un afficheur digital.



Figure III-13 : Photographie du dispositif de mesure de la résistance carrée

III-4-4 spectroscopie UV – VISIBLE – PROCHE INFRAROUGE :

La mesure de la transmission et de la réflexion de nos couches est réalisée au moyen de la spectroscopie UV VISIBLE PIR. Le spectromètre utilisé est un Cary 500 du constructeur VARIAN disponible à la division caractérisation de l'UDTS (photographie de la figure III-18). Ce dernier est équipé :

- une source lumineuse constituée d'une lampe au deutérium pour les UV et d'une lampe halogène pour le visible et l'infrarouge.
- Une sphère intégratrice dont une représentation schématique est donnée sur la figure III-13.
- Deux détecteurs : l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS).

Le spectromètre est relié à un micro-ordinateur ce qui permet l'acquisition des spectres mesurés. Grâce au logiciel de pilotage du spectromètre fourni par le constructeur, on peut obtenir le spectre d'absorption de l'échantillon à partir de celui de la transmission.

La mesure de TT se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position 1 sur la Figure III-15). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne recueille ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon. Dans notre travail, la transmission totale est mesurée sur des couches de ZnO déposées sur des substrats en verre.



Figure III-14 : Photographie du spectromètre UV-VIS-PIR cary 500.

La mesure de R se fait en plaçant l'échantillon en position 2 sur la Figure III-17. La lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchié par l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. Pour éviter que la lumière qui est réfléchié par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère, l'échantillon est plaqué contre la paroi de la sphère avec un léger angle par rapport à la tangente de la sphère. Ainsi, la lumière réfléchié de façon spéculaire ne repartira pas dans la même direction que la lumière incidente à l'échantillon. Dans ce présent travail, la mesure est effectuée sur des couches de ZnO qu'on a déposées sur des substrats en silicium dans les mêmes conditions que les couches déposées sur du verre.

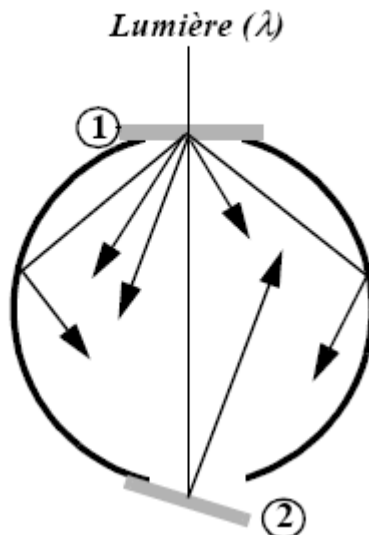


Figure III-15 Représentation schématique de la sphère intégratrice utilisée pour la mesure de la transmission et de la réflexion

III-4-5 Ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une méthode optique d'analyse non destructive basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion en incidence oblique sur la surface à analyser (figure III-16). Son principe consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière de polarisation rectiligne de direction différente de celles des axes propre P et S. D'après les lois de réflexion, les deux composantes (parallèle et perpendiculaire) du champ électrique se réfléchissent différemment. Après la réflexion, le vecteur champ électrique (recombinaison de ces deux composantes) décrit une ellipse que l'on peut caractériser avec deux paramètres (figure III-17) :

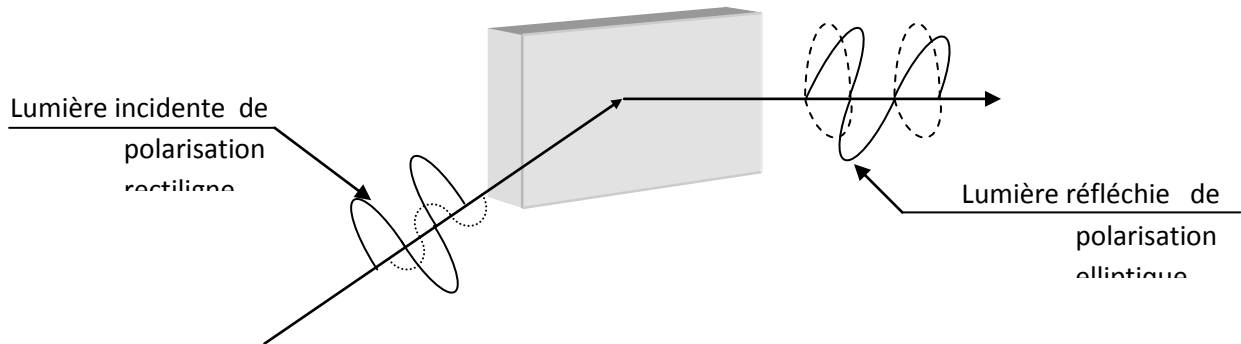
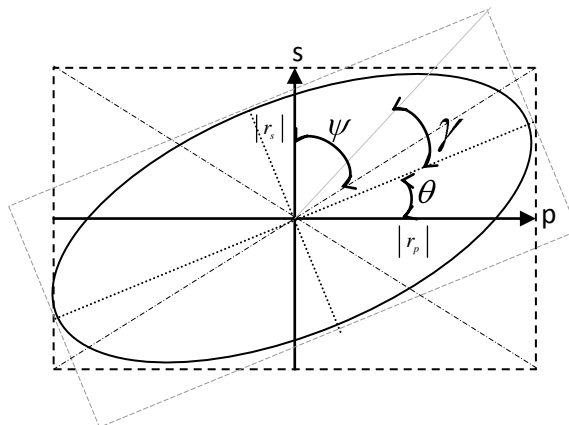


Figure III-16 : principe de l'ellipsométrie

- L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe ; $tg\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ (rapport des modules des coefficients de réflexion) est liée à ce rapport.
- L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation P ; $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$ (différence de phase introduit par la réflexion) est lié à cet angle.



L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement aux paramètres physiques de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un modèle théorique pour décrire la réponse ellipsométrique de l'échantillon, c'est-à-dire calculer les coefficients de réflexions r_p et r_s et de retrouver les paramètres mesurés Ψ et Δ . L'annexe ... donne un calcul pour un modèle constitué d'une couche déposée sur un substrat et le tout est immergé dans l'air. Généralement on aboutit à des équations compliquées qui peuvent être résolues à l'aide des algorithmes d'analyse numérique.

III-4-5-1 Dispositif expérimental

Dans ce présent travail, l'ellipsomètre utilisé pour la détermination des épaisseurs et des indices de réfraction de nos couches de ZnO est un ELX-O2C de la société allemande DRE représenté sur la photographie de la figure III-18. Ce dernier est équipé d'une source de lumière.

Le calcul des épaisseurs et des indices de réfraction des couches, à partir des données fournies par l'ellipsomètre, est effectué à l'aide du logiciel ELX fourni avec l'instrument. La longueur d'onde et l'angle d'incidence du faisceau lumineux sont respectivement $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ et $\phi = 70^\circ$.



Figure III-18 : Photographie de l'ellipsomètre EL X-01

III-4-6 La spectroscopie RBS :

La RBS ou bien « Rutherford Backscattering Spectroscopy » est une technique de caractérisation des couches minces permettant de déterminer leur épaisseur et leur composition.

Son principe est simple : on envoie un faisceau incident de particules alpha (ou protons) sur la surface d'un échantillon. Le spectre (nombre de particules et leur énergie) des particules rétro diffusées permet de caractériser la surface.

III-4-7 La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les transitions vibrationnelles, elle balaie l'intervalle de 700 nm à 50000 nm.

Le proche infrarouge s'étale de 700nm à 2500nm, l'infrarouge moyen de 2500nm à 25000nm et enfin le lointain, de 25000nm à 50000nm.

Les radiations infrarouges sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Mais ces radiations sont quantifiées ; la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien suivant la loi de HOOKE :

$$v = (1/2\pi c) (f (M_x + M_y)/M_x M_y)^{-1} \quad (\text{III-9})$$

Avec v: fréquence des vibrations

c :vitesse de la lumière

f : constante de la force de liaison

M_x et M_y : masses des atomes X et Y

Il existe deux principaux modes de vibration :

- Vibration par élongation : variation de la distance inter atomique
- Vibration par déformation angulaire : consiste en la variation entre deux liens adjacents.

Le FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) consiste à collecter une transformée de fourier d'un spectre par spectroscopie infrarouge. Les spectres FTIR contiennent généralement deux zones, La 1^{ère} zone (<1500cm⁻¹) dite « empreinte digitale » car elle contient un très grand nombre de bandes aux formes variées. Tandis que la 2^{ème} zone (>1500cm⁻¹) contient la plupart des bandes qui sont caractéristiques des groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, N-H, C=C et C N et NO₂ est généralement évidente et procure une information structurelle importante

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce présent chapitre nous allons présenter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites au chapitre précédent. Un intérêt particulier est porté sur l'étude de propriétés optiques de nos couches, ceci, dans le but de réaliser une couche antireflet.

IV- 1 Propriétés structurales et morphologiques

Pour l'étude des propriétés structurales, nos échantillons sont caractérisés au moyen de la diffraction des rayons X. La figure IV-1(A,B,C et D) montre les spectres obtenus à différentes températures de recuit pour 2θ allant de 30 à 65°. Pour l'identification des différents pics de diffraction, nous nous sommes basés sur un spectre de diffraction du rayon X d'une poudre de ZnO stoechiométrique standard, selon la table ASTM 36-1451, représenté sur la figure IV-1

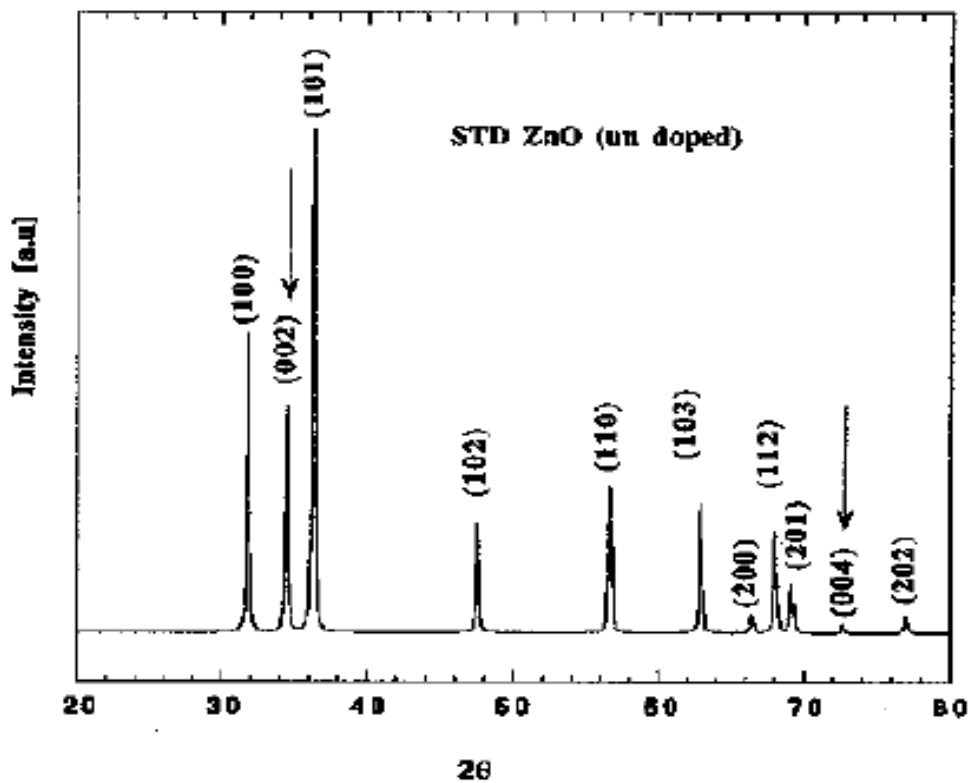


Figure IV-1 : spectre de diffraction du rayon X d'une poudre de ZnO stoechiométrique standard

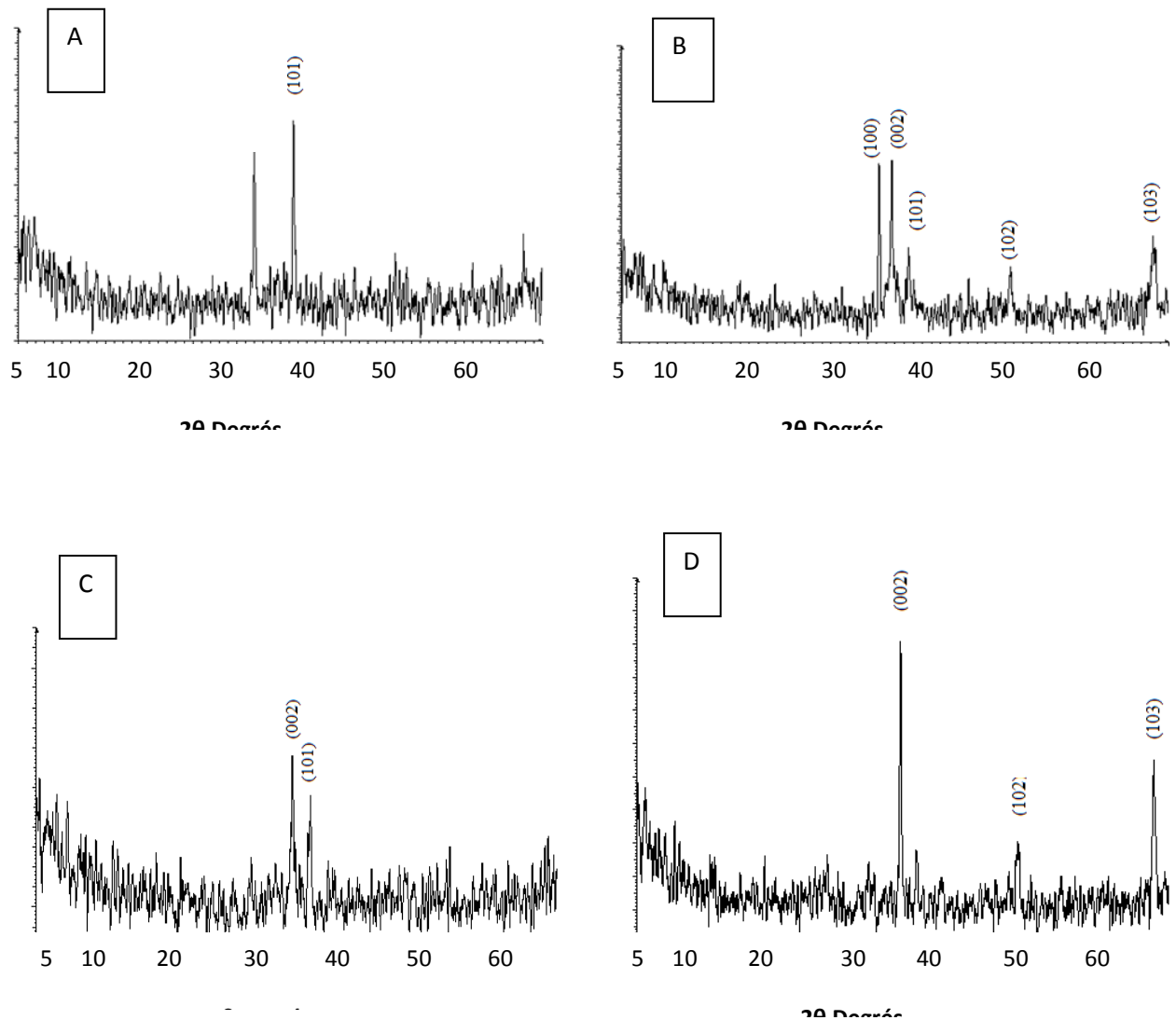


Figure IV-2 : (A),(B),(C) et (D) Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO recuites respectivement à 0 °C, 650°C ,750°C et 900°C

Après le recuit on n'observe qu'un seul pic dominant, celui-ci apparaissant à un angle proche de 34°. Ce pic correspond au plan (002) de la maille hexagonale de ZnO. La couche se développe donc, par rapport au plan du substrat, suivant une direction cristallographique préférentielle. De plus, on peut constater qu'il y'a la disparition des pics (100) et (101) avec

l'augmentation de la température de recuit. L'orientation préférentielle initiale est donc modifiée lors des traitements thermiques. Cependant, l'évolution des caractéristiques de ce pic (position, intensité, largeur à mi-hauteur...) doit nous permettre de déterminer l'influence des conditions de recuit sur le paramètre de maille c .

Lorsque la température de recuit augmente, on assiste à une augmentation rapide de l'intensité du pic (002). En même temps, on constate l'affinement de ce pic et son déplacement vers les grands angles c'est-à-dire la diminution de la distance interréticulaire.

Ces résultats traduisent une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des

Grains.

On constate que le pic (002) se déplace vers la position de celui de la poudre de ZnO à savoir $2\theta=34,42^\circ$ lorsque que la température de recuit s'élève. Ceci se concrétise évidemment par une valeur du paramètre de maille c qui se rapproche de celle de la poudre à savoir 5,206

Å.

Cette modification du réseau cristallin a pour origine la coalescence de cristallites plus petits et la diminution des joints de grains.

Pour expliquer les résultats des traitements thermiques, certains chercheurs [IV-1, IV-2]

affirment que l'énergie de surface est la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Lorsque la température augmente, les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche.

Tableau IV-1 : L'influence du recuit sur l'orientation préférentielle, la taille des grains et les paramètres du réseau

Dans le tableau ci-dessous on a résumé tous les résultats de la DRX.

Echantillon	Orientation Préférentielle	Taille des grains (nm)	La constante (a) (Å)	La constante (c) (Å)
Sans recuit	(101)	20.34	3.2474	5.1976

650°C	(002)	28.67	3.2592	5.2413
750°C	(002)	34.16	3.2512	5.2179
900°C	(002)	39.98	3.2496	5.2093

Les paramètres de maille dans le cas de ZnO, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$D_{hkl} = a / [4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 a^2 / c^2]^{1/2}$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec les valeurs théoriques (a= 3,249 Å et c = 5,206) donne la confirmation des résultats obtenus .

On déduit aussi que le recuit n'influence pas beaucoup sur les paramètres de maille

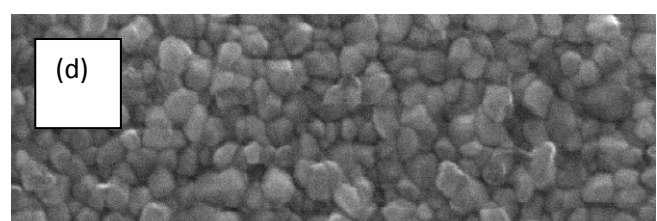
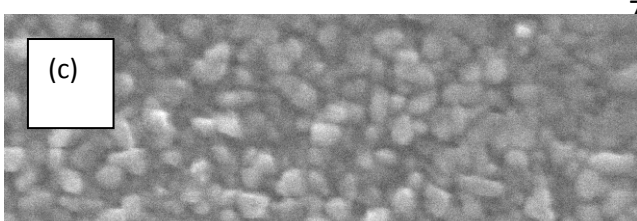
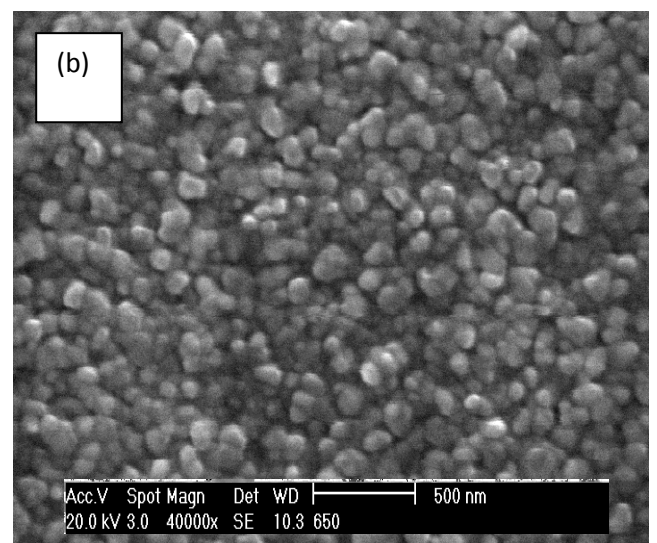
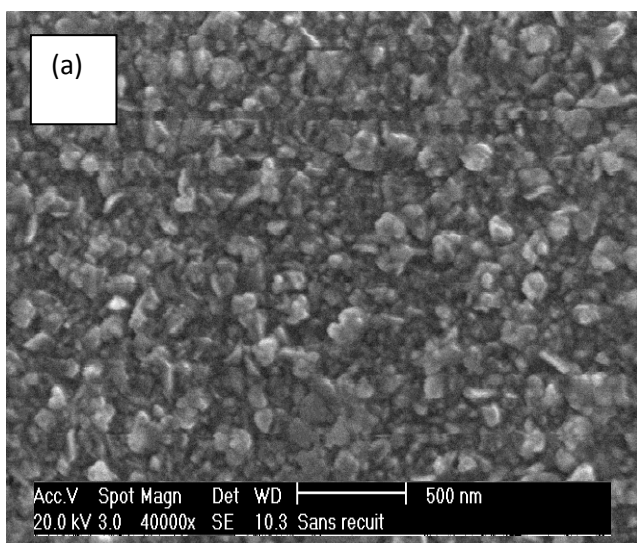


Figure IV-3 : (a),(b),(c) et (d) Micrographies MEB de la surface des couches de ZnO à différentes températures : a) Sans recuit, b) 650°C, 750°C et 900°

Nous avons réalisé des études microstructurales des couches minces de ZnO pour mettre en évidence certains effets dus au changement de température de recuit.

Les micrographies de la surface de la couche obtenues par microscopie électronique à balayage et présentées dans la figure révèlent que la croissance du dépôt doit être de type colonnaire donc elle confirme les résultats de la DRX. La taille des colonnes dont l'extrémité apparait à la surface du dépôt augmente avec le recuit, l'augmentation de la taille des colonnes qui correspond à une coalescence de grains se trouve ainsi confirmée.

IV-2 Propriétés optiques :

La transmission totale des couches élaborées sur des substrats de verre pour différentes températures de dépôt est mesurée par la spectrophotométrie UV Visible Infrarouge.

La figure IV-7-a montre les spectres de transmission des couches de ZnO réalisées.

Toutes les couches élaborées présentent une transmission supérieure à 80% dans la gamme du visible (pour $\lambda > 380$ nm). Pour $\lambda < 380$ nm les couches présentent une faible transmission. Cela est dû à l'importante absorption des couches de ZnO dans cette gamme.

Le traitement des propriétés optiques s'est fait avec la méthode Mueller (anexe) qui s'applique sur des couches minces déposées sur un substrat transparent.

IV-2-1 La transmission et la réflexion :

Les spectres de transmission et de réflexion totale des couches élaborées sur des substrats de quartz pour différentes températures de recuit sont mesurés par spectrophotométrie UV Visible Infrarouge. La figure montre les spectres de transmission et réflexion des couches de ZnO réalisées.

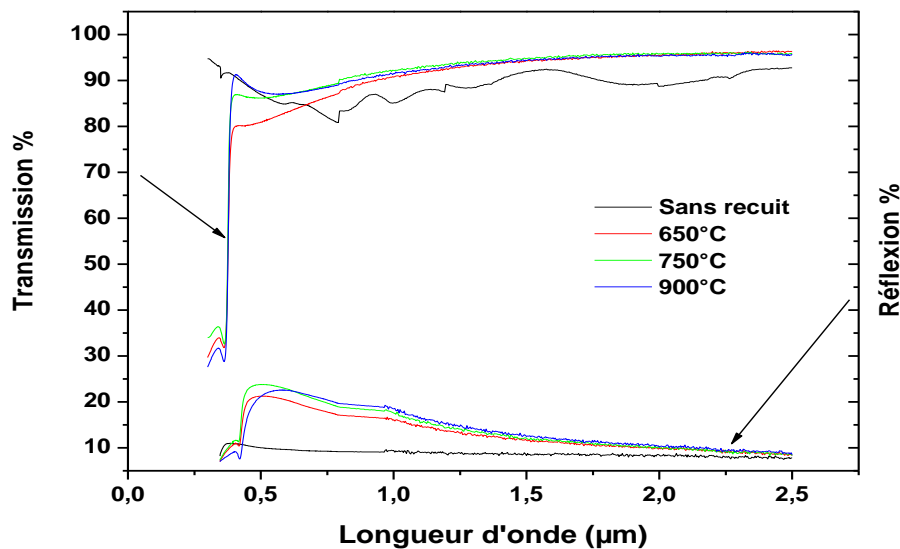


Figure IV-4 : Spectres de transmission et de réflexion

Toutes les couches élaborées présentent une transmission supérieure à 80% dans la gamme du visible (pour $\lambda > 380$ nm). Pour $\lambda < 380$ nm on remarque une faible transmission. Cela est dû à l'importante absorption des couches de ZnO dans cette gamme.

Le recuit améliore la transmission dans le visible de 2% jusqu'à 10% pour le recuit sous air et cela due à la réaction de la couche de ZnO avec l'oxygène [IV-3].

On remarque que la réflexion est faible dans la région de l'ultra-violet UV et augmente brutalement dans les longueurs d'ondes 0.5 à 0.8 μm puis diminue sur le reste du spectre visible et infrarouge. Le recuit augmente la réflexion des couches élaborées. Après application de la méthode de Mueller, on déduit les paramètres optiques des couches de ZnO avec et sans recuit.

IV-2-2 L'indice de réfraction :

Les figures 5 et 6 représentent l'indice de réfraction dans l'infra-rouge et dans le visible respectivement.

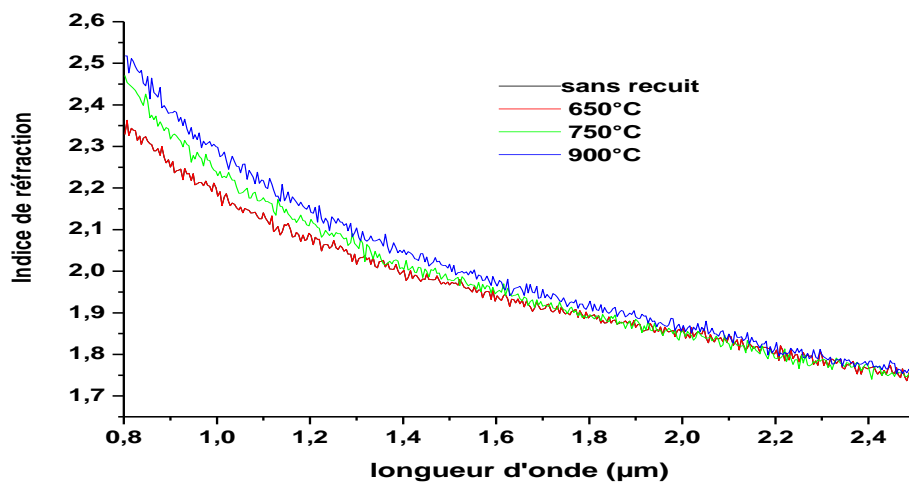


Figure IV-5 : Spectre de l'indice de réfraction dans l'infrarouge et le proche infrarouge.

L'indice de réfraction diminue avec la croissance de la longueur d'onde dans la zone de l'infrarouge et du proche infrarouge.

Les valeurs de l'indice réfraction augmentent avec l'augmentation de la température de recuit.

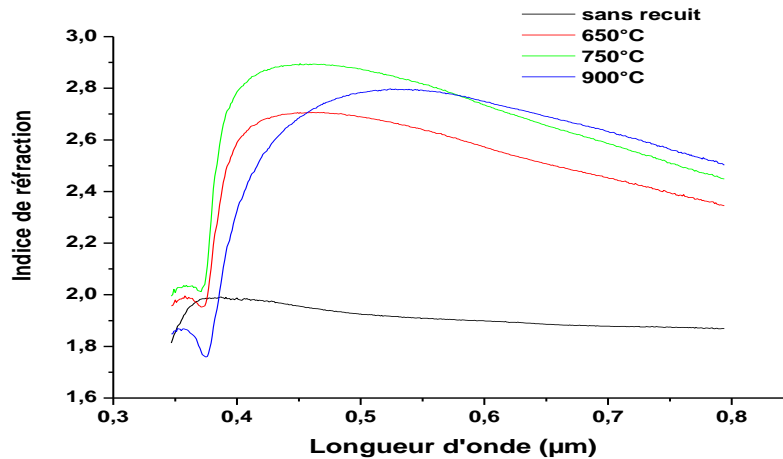


Figure IV-6 : Spectre de l'indice de réfraction dans le domaine de l'UV et dans le visible

La figure 6 montre une décroissance de l'indice pour atteindre un minimum à 1,75 puis commence à augmenter à nouveau dans la zone de l'UV. Dans le visible l'indice réfraction décroît suivant la croissance de la longueur d'onde.

On remarque aussi une croissance de n avec l'augmentation du recuit dans la région UV et du visible. Ce qui reflète une dépendance du coefficient de refraction avec la température de recuit comme cela est démontré dans la littérature [IV-4].

IV-2-3 Le coefficient d'extinction :

Le coefficient d'extinction k est représenté dans la figure 7.

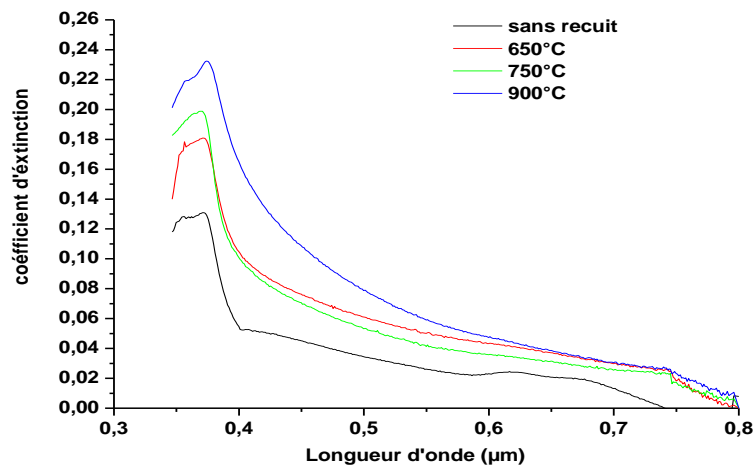


Figure IV-7 : Coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible

Les grandes valeurs de k dans la région UV sont dues à l'absorption intrinsèque pour les énergies supérieures au gap. Dans le visible les valeurs de k sont faibles ce qui implique que les couches sont transparentes. Avec le recuit la valeur de k augmente dans le visible.

Dans la région infrarouge les valeurs de k tendent vers zéro ce qui sous-entend que les couches de ZnO sont transparentes [IV-3].

IV-2-4 Le coefficient d'absorption :

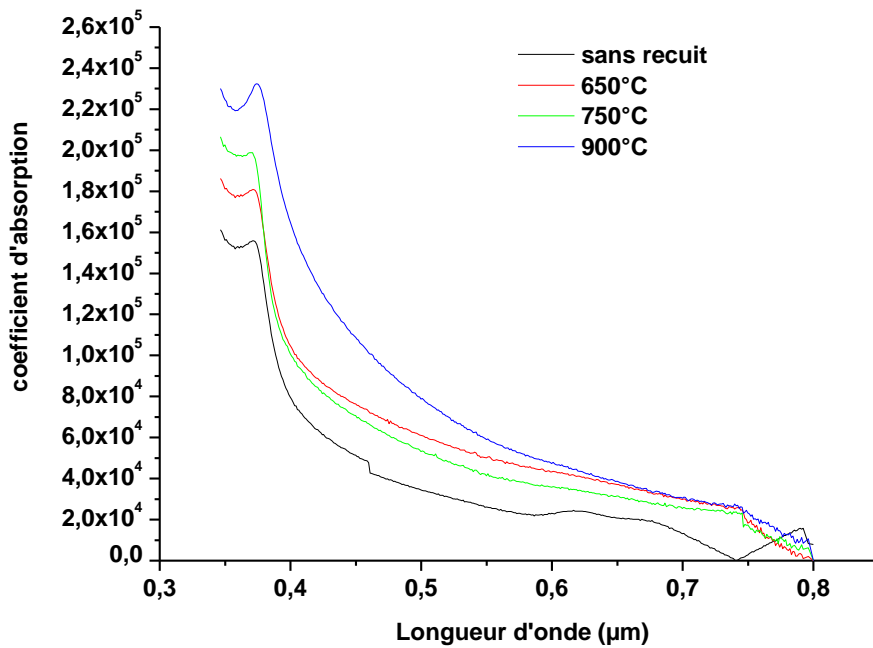


Figure IV-8: coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde

On remarque sur la figure 8 que le coefficient d'absorption est très faible dans la gamme du visible et qu'il augmente légèrement avec la température de recuit.

Il y a une évolution du coefficient d'absorption en fonction de la température de recuit vers les grandes valeurs.

Dans la région UV le coefficient d'absorption est important donc dans cette gamme des longueurs d'ondes le spectre est absorbé par contre l'absorption diminue brutalement dans la région du visible pour avoisiner le zéro.

Plus la température de recuit augmente plus le coefficient d'absorption augmente dans le visible et cela est vérifié par la référence [IV-3]

IV-2-5 Le gap :

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie nous permet de déterminer l'énergie de gap.

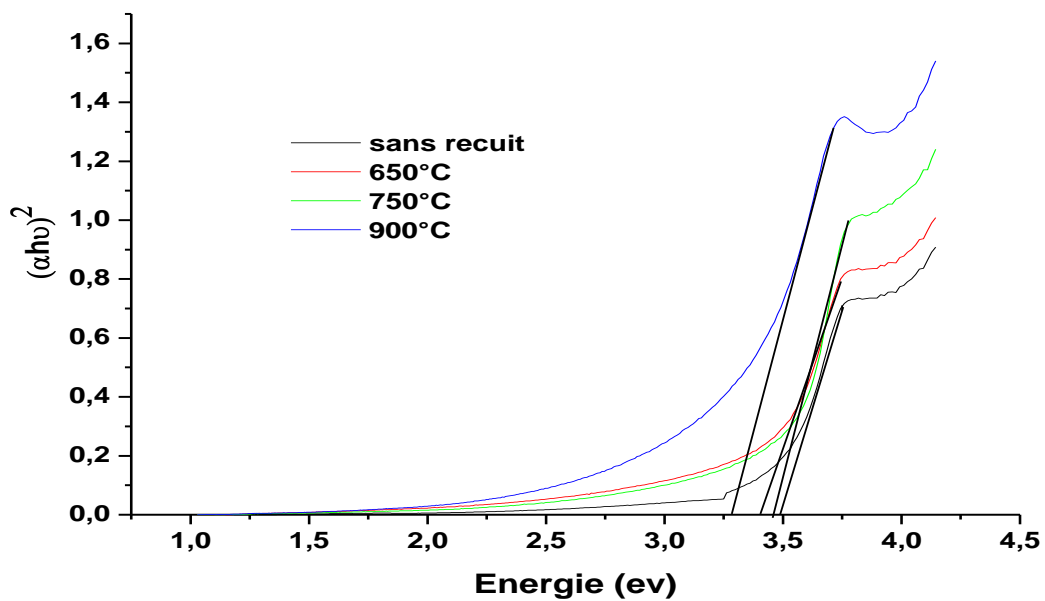


Figure IV-9: Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie

Le tableau ci-dessous résume les valeurs de l'énergie de gap pour les échantillons recuit et sans recuit.

Tableau VI-2 : La variation du gap avec le recuit

	Sans recuit	650°C	750°C	900°C
Le gap (eV)	3.49	3.42	3.48	3.26

On remarque que le gap se stabilise autour de 3.4 eV [IV-5] pour l'échantillon sans recuit et ceux recuits à 650°C et 750°C. Une baisse considérable du gap atteignant 3.26 eV pour 900°C.

Quand la température de recuit dépasse 750°C la stœchiométrie s'améliore (le nombre de défauts décroît) [IV-6].

IV- 3 Propriétés électriques :

La résistance carrée de nos couches est mesurée par la méthode des quatre pointes décrites au chapitre précédent. Les valeurs obtenues, pour différentes températures de recuit, sont résumées dans le tableau IV-3. Cette dernière varie de 0.037 à 345.9 K Ω / \square lorsque la température passe de sans recuit à 650 °C puis elle passe jusqu'à 3.43 K Ω / \square pour un recuit de 900 °C.

La résistivité des couches est calculée à partir de la résistance carrée en utilisant la formule [IV-7] :

$$\rho = R_{\square} d \quad (IV-1)$$

où :

- ρ est la résistivité de la couche
- R_{\square} est la résistance carrée mesurée
- d est l'épaisseur de la couche.

Tableau IV-3 : résistances carrées des couches élaborées à différentes températures de dépôt.

Température de recuit	Sans recuit	650	750	900
Résistance carrée (K Ω / carré)	0.037	345,9	88,54	3,43

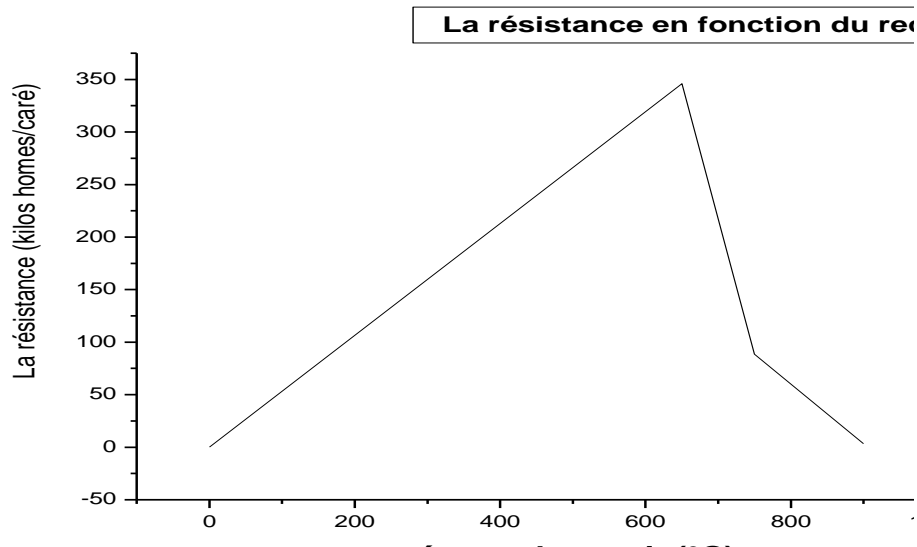


Figure IV-10 : La variation de la résistance en fonction de la température de recuit

La dépendance de cette résistivité en fonction de la température de recuit est illustrée par la courbe de la figure. Cette courbe montre que lorsque la température de recuit augmente, la résistivité des couches augmente pour atteindre sa valeur maximale pour la température de recuit de 650°C ça est due à l'incorporation de l'Oxygène lors du recuit. La diminution observée de la résistivité peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité des couches élaborées à cette température comme cela est révélé par les spectres de diffraction des rayons X. De plus les couches élaborées comportent un nombre important de défauts.

IV-4 Indice de réfraction et épaisseur des couches :

L'indice de réfraction et les épaisseurs des couches élaborées sont mesurés par éllipsométrie. Les valeurs obtenues sont données sur le tableau IV-3.

Ces deux paramètres sont d'une grande importance lorsque les couches élaborées sont destinées pour application en tant que couches antireflets. En effet pour avoir des interférences destructives après réflexions successives par la structure, constituée de la couche de ZnO et le substrat de silicium, l'épaisseur de la couche (d_c) et son indice de réfraction (n_c) doivent remplir les deux relations suivantes (voir annexe) :

$$- n_c = \sqrt{n_s n_i} \quad (IV-2)$$

$$- n_c d_c = \frac{\lambda}{4}$$

n_c, n_s et n_i représentent respectivement les indices de réfraction de la couche, du substrat et du milieu d'incidence.

Tableau IV-4 : Indices de réfraction, à 600 nm, des couches obtenues à différentes températures de recuit ainsi que leurs épaisseurs.

Désignations	A	B	C	D
Température de recuit (°C)	Sans recuit	650	750	900
Indice de réfraction	1,86	1.92	1.94	1.91
Epaisseurs des couches (nm)	82.16	91.55	87.58	84.05

Pour remplir la première condition, l'indice de réfraction, obtenu par calcul, de la couche de ZnO doit être de 1,94, valeur très proche des indices de nos couches (tableau IV-3). L'épaisseur de la couche correspondante à cette valeur est de 75 nm.

D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces. Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit inférieure à la position du pic de référence de la poudre indique la présence de contraintes de compression dues à la possible insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin. Ce qui explique la diminution de l'épaisseur avec le recuit

Comme le coefficient de dilatation de ZnO ($4,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est plus élevé que celui du silicium ($2,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), il doit en résulter des contraintes en tension dans la couche. [IV-8, IV-9]

IV-5 Rutherford back scattering(RBS):

Densite ZnO = 5.6g/cm³, Masse ZnO= 81.41g d 'où 4.1 10²² mol/cm³

Ech 900A epaisseur = 1002 angstrom ZnO 1100 10¹⁵ atoms/cm² O/Zn=1,09

Ech 750A epaisseur =1010 angstrom ZnO 1100 10¹⁵ atoms/cm² O/Zn=1,06

Ech A650 epaisseur = 1020 angstrom ZnO 1110 10¹⁵ atoms/cm² O/Zn=1,04

Ech SRA epaisseur =950 angstrom ZnO 1100 10¹⁵ atoms/cm² O/Zn=0.99

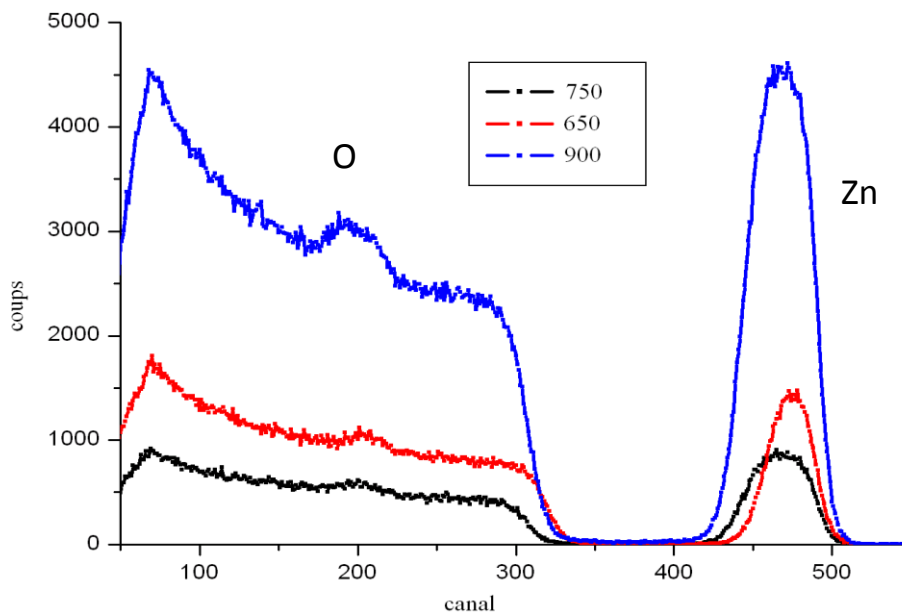


Figure IV-11: Specters RBS

D'après cette analyse on Remarque la variation de l'épaisseur confirme les résultats de l'éllipsometrie c'est que l'épaisseur diminue avec la croissance de la température de recuit.

Le rapport Oxygène sur Zinc a augmenté avec le recuit donc la stœchiométrie a changé et ça à cause du recuit sous air qui provoque l'incorporation de l'Oxygène lors du recuit.

Pour les traitements thermiques sous air, la teneur en oxygène et la cristallinité augmentent avec la température de recuit. L'excès d'oxygène enregistré par la sur-stœchiométrie pourrait être contenu dans les joints de grains [IV-10, IV-11].

IV-6 Le FTIR :

La technique de caractérisation Fourier Transform InfraRed spectrometry (FTIR) nous donne une idée sur les différentes transitions observées sur les couches minces ZnO avant et après recuit avec un échantillon de silicium monocristallin comme référence .

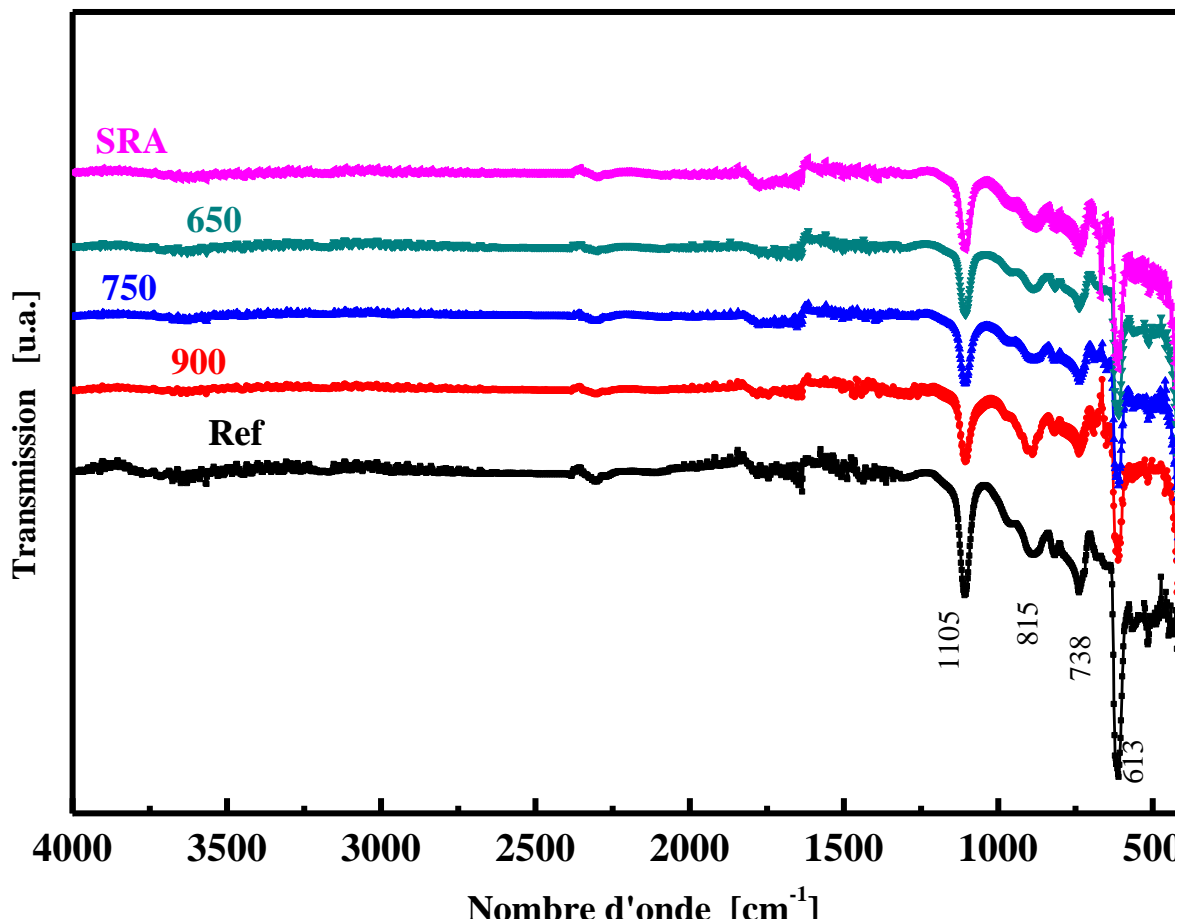


Figure IV-12 : Les spectres FTIR

La différence entre le spectre de référence et les spectres avec dépôt c'est le pic présent à 407 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O.

Autres bandes dans le spectre de référence sont tous présents dans les autres spectres avec dépôt.

Le pic présent aux environs de 473 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de ZnO [IV-12].

Le pic présent à 613 cm^{-1} correspond aux deux vibrations d'élongations confondues (Si-Si) et (Si-C).

Le pic à 738 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de Si-O.

Les bandes à 815 cm^{-1} correspondent à la vibration de Si-OH.

Le pic à 1106 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de Si-O₂.

Conclusion :

Dans le cadre de l'objectif de notre travail, les résultats des caractérisations des couches de ZnO obtenues à des différentes températures de recuit montrent que les propriétés optiques et électriques sont adéquates. Celles-ci peuvent donc servir de très bonnes couches antireflet pour un fonctionnement des cellules solaires dans la gamme du visible, proche infrarouge et infrarouge.

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses quant à l'augmentation du rendement de la cellule solaire.

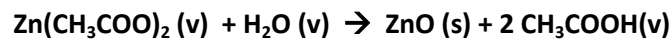
Références bibliographiques

Conclusion générale :

Nous avons réalisé, dans le cadre de ce travail, des couches minces d'oxyde de zinc ZnO transparentes et conductrices et ce, sur des substrats de quartz et de silicium puis on a procédé à des recuits de différentes températures (650°C, 750°C et 900°C).

La technique utilisée est basée sur la déposition chimique en phase vapeur à savoir Spray Pyrolyse.

Nous avons utilisé cette technique de dépôt pour réaliser des couches de ZnO à partir de la réaction chimique entre les vapeurs de l'acétate de zinc et celles de l'eau utilisée comme solvant :



Nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'effet de la température de recuit sur les propriétés physico-chimiques des couches réalisées. La température étant, en effet, le paramètre fondamental dans l'élaboration des couches de ZnO.

Les couches réalisées sont caractérisées par différentes techniques pour la détermination de leurs propriétés morphologiques, optiques et électriques.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) montre, une domination de l'orientation (002) des couches lors du recuit par contre avant recuit l'orientation dominante est de (101).

La caractérisation morphologique des échantillons obtenus est réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage. Les images obtenues montrent que la croissance des couches est de type colonnaire ce qui confortent les résultats de la DRX

Pour la détermination des propriétés optiques, nous avons caractérisé les couches par spectroscopie UV-VISIBE-PIR ainsi que par ellipsométrie.

Il ressort que le recuit améliore la transmission dans le visible de 2% jusqu'à 10% pour le recuit sous air.

On remarque que la réflexion est faible dans la région de l'ultra-volet UV et augmente brutalement dans les longueurs d'ondes 0.5 à 0.8 μm puis diminue sur le reste du spectre visible et infrarouge..

Après application de la méthode de Mueller, on déduit les paramètres optiques des couches de ZnO avec et sans recuit.

L'indice de réfraction diminue avec la croissance de la longueur d'onde dans la zone de l'infrarouge et du proche infrarouge.

Les valeurs de l'indice réfraction augmentent avec l'augmentation de la température de recuit.

On remarque aussi une croissance de n avec l'augmentation du recuit dans la région UV et du visible.

Les grandes valeurs de k dans la région UV sont dues à l'absorption intrinsèque pour les énergies supérieures au gap. Dans le visible les valeurs de k sont faibles donc les couches sont transparentes. Avec le recuit la valeur de k augmente dans le visible.

Dans la région infrarouge les valeurs de k tendent vers zéro ce qui sous-entend que les couches de ZnO sont transparentes.

On remarque sur la figure 5 que le coefficient d'absorption est très faible dans la gamme du visible et qu'il augmente légèrement avec la température de recuit.

Il y a une évolution du coefficient d'absorption en fonction de la température de recuit vers les grandes valeurs.

Dans la région UV le coefficient d'absorption est important donc dans cette gamme des longueurs d'ondes le spectre est absorbé par contre l'absorption diminue brutalement dans la région du visible pour avoisiner le zéro.

Plus la température de recuit augmente plus le coefficient d'absorption augmente dans le visible.

On remarque que le gap se stabilise autour de 3.4 eV pour l'échantillon sans recuit et ceux recuits à 650°C et 750°C. Une baisse considérable du gap atteignant 3.26 eV pour 900°C.

La caractérisation électrique a révélé que la température de recuit augmente, la résistivité des couches augmente pour atteindre sa valeur maximale pour la température de recuit de 650°C ça est due à l'incorporation de l'Oxygène lors du recuit. La diminution observée de la résistivité peut être attribuée à l'amélioration de la cristallinité des couches

élaborées à cette température comme cela est révélé par les spectres de diffraction des rayons X.

Les épaisseurs des couches élaborées sont mesurées par ellipsométrie.

D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces. Le fait que la position du pic relatif au plan (002) soit inférieure à la position du pic de référence de la poudre indique la présence de contraintes de compression dues à la possible insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin. Ce qui explique la diminution de l'épaisseur avec le recuit

Les couches de ZnO déposées sur les surfaces des cellules solaires au silicium peuvent améliorer considérablement les propriétés optiques de ces dernières.

En perspective, il s'agira de réaliser une couche de ZnO dopé n et cela pour améliorer beaucoup plus la conductivité de la couche ou de réaliser une couche anti-reflet avec un ternaire dans le but d'avoir plus de propriétés à choisir.

Premier chapitre

- [1] H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996.ISBN: 2-225-85124-7.
- [2] http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/solid/cours/Appendice_A.pdf
- [3]<http://www.unine.ch/phys/Enseignement/Cours2003-2004/PhysSemi/Cours/Sem/node2.html>
- [4] Beiser A. Physique Appliquée : Cours et Problèmes. McGrawHill, série Schaum p211/212
- [5] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1981.
- [6] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html>
- [7] <http://dduk.free.fr/Repository/Articles/SemiCond.pdf>
- [8] Kittel Introduction à la physique du solide p125-128
- [9] HONSBURG C. and BOWDEN S. *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications* [CDROM].
Sydney, Australia : University of New South Wales, 1998.
- [10] MATHIEU H. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Paris : Masson, 1996, 580 p.
- [11] GREEN M.A. *Silicon Solar Cells : Operating Principles, technology and System Applications*. Sydney, Australia : Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 1992, 274 p.
- [12] GREEN M.A. *Silicon Solar Cells : Advanced Principles and Practice*. Sydney, Australia : Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 1995, 366 p.
- [13] LUQUE A. and HEGEDUS S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Chichester : John Wiley and Sons, 2003, 798p.
- [14] RICAUD A. *Photopiles solaires*. Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes 1997, 332 p.
- [15] MARTINUZZI S., PALAIS O., PASQUINELLI M. and FERRAZZA F. *N-type multicrystalline silicon and rear junction solar cells*- Europhys. Journ.: Appl. Phys- vol. 32, p. 187, 2005
- [16] Green M. A.: *Silicon Solar Cells : Advanced principles practice*. Sydney : Center for photovoltaic devices and systems, Sydney, Australia, UNSW, 1995, 336 p.

- [17] Ricaud A. : *Photopiles solaires*. Lausanne. Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997, 332 p.
- [18] Green M. A., Zhao J., Wang A. and Wenham S. R.: *Very high efficiency silicon solar cells*
- *Science and technology*. IEEE Transactions on electron devices, 1999, vol. 46, no10, pp. 1940-1947.
- [19] Kaminski A. : *Etudes des étapes technologiques critiques dans la production des cellules solaires en silicium multicristallin*. Thèse. Lyon : INSA de Lyon, 1997, 163 p.

Deuxième chapitre

- [1] Tadatsugu Minami ; Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S35-S44
- [2] Roy G. Gordon; MRS BULTIN/ AUGST 2000
- [3] C.G. Granqvist, A. Hultaker; Thin Solid Films 411 (2002) 1–5
- [4] K. Iwata, H. Tambo, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki ; Applied Surface Science 244 (2005) 504–510.
- [5] Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties; Paul Erhart; Darmstadt, 2006
- [6] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98. 041301 (2005).
- [7] « Oxide semiconductor » ; Z.M. Jarzebski; Edition ACADEMIC press 1962.
- [8] M. Suscavage, M. Harris, D. Bliss ; MRS Internat J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.40 (1999).
- [9] Maknto Mikami, Toshiaki Eto, Jifeng Wang; Journal of Crystal Growth 276 (2005) 389-392
- [10] Z. Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, and A. Kawasuso X. L. Yuan and T. Sekiguchi journal of applied physics volume 94, number 8 15 october 2003
- [11] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan; Physical Review B, Volume 61, Number 22 15019-15027 (1 June 2000-II).
- [12] Cheol-Hyun Han and Eun Sok Kim ; 0-78 03-5998-4/0 1/\$10.00 © 2001 IEEE

- [13] Yukio Ito., Keiko Kushida, Kazuhiro Sugawara, and Hiroshi Takeuchi, Senior ; 0885-3010/95\$04.00 © 1995 IEEE.
- [14] Cheol-Hyun Han and Eun Sok Kim ; 0-7803-5722-1/99/\$10.00 © 1999 IEEE.
- [15] MU SHIANG WU, ATSUSHI AZUMA, TADASHI SHIOSAKI AND AKIRA KAWABATA ; 0885-3010/89/0700-0442\$01 .00 © 1989 IEEE.
- [16] S ROY and S BASU; Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513–515. © Indian Academy of Sciences.
- [17] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia ; CH2953-8/91/0000-1156 \$1.00 © 1991 IEEE.
- [18] S. T. Tan; B. J. Chen; X. W. Sun; X. Hu; X.H. Zhang; S. J.Chua; Journal of Crystal Growth 281 (2005) 571–576.
- [19] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park; Materials Science and Engineering B 106 (2004) 242–245.
- [20] K.Adachi, K. Sato, Y. Gotoh and H. Nishimura; CH2953-8/91/0000-1385, \$1.00 © 1991 IEEE.
- [21] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, S. Shirakata, K. Matsubara, H. Tampo, K. Sakurai, S. Ishizuka, S. Niki; Thin Solid Films 480–481 (2005) 199– 203
- [22] J. Lu, Z. Ye, L. Wang, J. Huang and B. Zhao; Materials Science in Semiconductor Processing 5 (2003) 491-496.
- [23] Jun-Liang Zhao, Xiao-Min Lia, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yu, Can-Yun Zhang; Journal of Crystal Growth 280 (2005) 495–501
- [24] S.H. Jeong, S. Kho, S.B. LEE and J.H. Boo; Surface and Coating Technology 174-175 (2003) 187-192.
- [25] Z. Zhao, M. Vinson, T. Neumuller, J.E. McEntyre, F. Fortunato and A.T. Hunt G. Ganguly; 0-7803-7471-1/02/\$17.00 © 2002 IEEE.
- [26] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert et M. Labeau ; J. Phys.III France 2 (1992) 127-1303.
- [27] W.G. Han, S.G. Kang, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho; Applied Surface Science 245 (2005) 384-390.
- [28] R. Ghosh, G.K. Paul, D. Basak; Materials Research Bulletin 40 (2005) 1905-1914.
- [29] Jin-Hong Lee, Bong-Whan Yeo, Byung-Ok Park; Thin Solid Films 457 (2004) 333-337.
- [30] Li Wang, Yong Pu, Wenqing Fang, Jiangnan Dai, Yufeng Chen, Chunlan Mo and Fengyi Jiang; Journal of Crystal Growth 283 (2005) 87-92.

[32] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila and R. Gavrilă; Thin Solid Films 403-404 (2002) 485-488.

Troisième chapitre

- [1] S ROY and S BASU; Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513–515. © Indian Academy of Sciences.
- [2] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert et M. Labeau ; J. Phys.III France 2 (1992) 127-1303.
- [3] B.J. Lokhande, M.D. Uplane; Applied Surface Science 167_2000.243–246
- [4] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia ; CH2953-8/91/0000-1156 \$1.00 © 1991 IEEE.
- [5] Junichi Nishino, Yoshio Nosaka; Journal of Cristal growth 268 (2004) 174-177
- [6] MU SHIANG WU, ATSUSHI AZUMA, TADASHI SHIOSAKI AND AKIRA KAWABATA ; 0885-3010/89/0700-0442\$01 .00 © 1989 IEEE.
- [7] J.D.Ye, S.L.Gu, S.M.Zhu et all; Journal of Cristal growth 283 (2005) 279-285
- [8] A. Maldonado, M. de la LuzOlvera , S. Tirado Guerra, R. Asomoza ; Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 75–84
- [9] HANDBOOK OF SEMICONDUCTOR WAFER CLINING TECHNOLOGY (Science, Technology, and Applications); Werner Kren; NOYES PUBLICATIONS; Westwood New Jersey, U.SA
- [10] Etude et realisation d'une cellule photovoltaïque à heterostructure avec contact sérigraphie These Tala-Ighil p(25) et p(26)
- [11] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2 (1918) 98.

Quatrième chapitre

- [1] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, journal of Crystal Growth, 243 (2002) 151.
- [2] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, Journal of Crystal Growth, 130 (1993) 269.
- [3] S.W.Xue et al ., J.Alloys Compd .(2006),doi:10.1016/j.jallcom.2006.10.076
- [4] A. Ghosha, N.G. Deshpande , Y.G. Gudage, R.A. Joshi , A.A. Sagade , D.M. Phase , Ramphal Sharma. Doi:10.1016/j.jallcom.2008.02.061
- [5] Z.Sofiani; B.Derkowska; P.Dalasinski; Z.Lukasiak; K.Bartkiewicz; W.Bate; M. Addou; A.L. Mehdi; L.Dghughi; I.V Kityk; B. Sahraoui; Transparent Optical Networks, 2005, Proceedings of 2005 7th International Conference Volume 2, Issue , 3-7 July 2005 Page(s): 267 - 271 Vol. 2

- [6] N.Bouhssira, S.Abed,E.Tomasella, et.al.,Appl.Surf.Sci.252 (2006).
- [7] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H.H. Hang, Thin Solid films, 458 (2004)15
- [8] S.M. Size, Semiconductor Devices Physics and Technology, Wiley, 2002, 538.
- [9] G. Fang, D. Li, B. Yao, Phys. Stat Sol., 193 (2002) 139.
- [10] G. Fang, D. Li, B. Yao, Thin Solid films, **418** (2002) 156.
- [11] G. Fang, D. Li, B. Yao, Phys. Stat Sol., **193** (2002) 139.
- [12] Yong Jae Kwon^a, Kyoung Hun Kima^b, Chang Sung Lim^b and Kwang Bo Shim*

*Department of Nano Tech., CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^a Department of Ceramic Eng., CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^b Institute of Advanced Materials, CPRC, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

Les couches minces ZnO sont déposées sur des substrats de verre. Une fois le faisceau incident atteint la surface de la couche mince, une partie est réfléchiée, une partie est absorbée et l'autre est transmise.

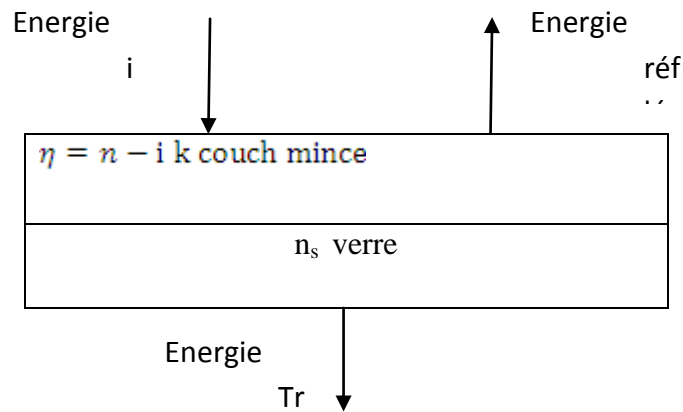


Fig 1 : Système d'une couche mince absorbante déposée sur une couche transparente de verre.

Avec :

$n=1$: indice de réfraction de l'air.

$i k$: indice de réfraction complexe de la couche mince (n : indice de réfraction et k coefficient d'extinction).

n_s : indice de réfraction du substrat (verre).

Les coefficients de réflexion R et de transmission T obéissent à des équations très complexes suivantes :

$$\frac{h_0^2 \cdot e^{\alpha \cdot d} + (g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d} + A \cos(2 \cdot \delta) + B \sin(2 \cdot \delta)}{\alpha \cdot d + (g_0^2 + h_0^2) \cdot (g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d} + A \cos(2 \cdot \delta) + B \sin(2 \cdot \delta)}$$

$$\frac{((1 + g_0^2)^2 + h_0^2) \cdot ((1 + g_1^2)^2 + h_1^2)}{(g_0^2 + h_0^2) \cdot (g_1^2 + h_1^2) \cdot e^{-\alpha \cdot d} + A \cos(2 \cdot \delta) + B \sin(2 \cdot \delta)}$$

Avec :

Annexe : calcul des paramètres optiques par la méthode de Mueller

$$g_0 = \frac{1 - n^2 - k^2}{(1 + n)^2 + k^2}; \quad h_0 = \frac{2.k}{(1 + n)^2 + k^2}; \quad g_1 = \frac{n^2 - n_s^2 + k^2}{(n + n_s)^2 + k^2}; \quad h_1 = \frac{-2.n_s.k}{(n + n_s)^2 + k^2}$$

$$A = 2.(g_0.h_1 + h_0.g_1); \quad B = 2.(g_0.h_1 - g_1.h_0); \quad C = 2.(g_0.g_1 - h_0.h_1); \quad D = 2.(g_0.h_1 + g_1.h_0)$$

$$\alpha = 4.\pi.k/\lambda \quad \text{et} \quad \delta = 2.\pi.n.d/\lambda.$$

d et **δ** sont respectivement l'épaisseur de la couche mince et le déphasage introduit lors de traversée de la couche. Le premier milieu considéré est l'air d'indice unité.

Nous allons donc développer une méthode de calcul qui résout le système d'équation suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{R}_{\text{théorique}} - \mathbf{R}_{\text{expérimental}} = 0 \\ \mathbf{T}_{\text{théorique}} - \mathbf{T}_{\text{expérimental}} = 0 \end{array} \right.$$

Méthode de traitement des spectres optiques :

Au paragraphe précédent, nous avons détaillé les formules des coefficients de transmission et de réflexion d'une couche mince déposée sur un substrat.

Mais nous allons utiliser les formules (1+R)/T et (1-R)/T car elles sont plus pratiques et moins denses.

Couches absorbantes

$$\frac{1}{k.n_s.A_1} \left(\begin{array}{l} F_1 (B_1 \cosh(\alpha.d) + 2.D_1 \sinh(\alpha.d)) + \\ G_1 (C_1 \cos(2.\delta) + 2.E_1 \sin(2.\delta)) \end{array} \right)$$

$$\frac{1}{k.n_s.A_1} \left(\begin{array}{l} n (B_1 \sinh(\alpha.d) + 2.D_1 \cosh(\alpha.d)) + \\ k (C_1 \sin(2.\delta) - 2.E_1 \cos(2.\delta)) \end{array} \right)$$

Annexe : calcul des paramètres optiques par la méthode de Mueller

$$A_1=n^2+k^2; B_1=n^2+n_s^2+k^2 ; C_1=n^2-n_s^2+k^2 ; D_1= n. n_s ; E_1= - n_s. K; F_1=1+n^2+k^2 \text{ et } G=1-n^2-k^2.$$

Région de moyenne et forte absorption :

Dans le domaine du visible (δ est grand), les formules de R et T sont simplifiées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{-n^2+k^2}{n^2+k^2} \\ \frac{n_s(n^2+k^2)e^{-\alpha.d}}{(1-R^2)e^{-\alpha.d}} \end{array} \right.$$

On obtient donc les formules suivantes se n et k :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln} \frac{(1-R)^2}{T} \left[\begin{array}{l} \end{array} \right] \\ \frac{1-((1-R)/(1+R))^2.(1+k^2)^{1/2}}{(1-R)/(1+R)} \end{array} \right.$$

Région de faible absorption $k^2 \ll n^2$:

Dans le domaine de l'infrarouge et proche de l'infrarouge, on peut effectuer un développement en puissance de k des membres de droite des relations (1+R)/T et (1-R)/T, on aboutit aux formules :

$$\frac{1}{n_s.n^2} [A_2+B_2.k+C_2.k^2+D_2.k^3+...]$$

$$= \frac{1}{2.n_s.n^2} [B_2.k+C_3.k^2+D_3.k^3+...]$$

Avec:

$$A_2= (1+n^2). (n^2+n_s^2)+(1-n^2). (n^2-n_s^2).\cos(2.\delta);$$

$$B_2= 2. [(1+n^2).2. \delta-(1-n^2).\sin (2. \delta)];$$

$$C_2= (2/n^2).[(1+n^2). (n^2+n_s^2). \delta^2 + (n^4-n_s^2). \sin^2 (\delta)];$$

$$D_2= (2.n_s/n^2).[4.(1-n^2). \delta^3/3- 2.\delta \sin^2 (2. \delta)];$$

Annexe : calcul des paramètres optiques par la méthode de Mueller

$$B_3 = (n^2 + n_s^2) \cdot 2 \cdot \delta + (n^2 - n_s^2) \cdot \sin(2 \cdot \delta);$$

$$C_3 = 4 \cdot n_s \cdot (\delta^2 - \sin^2(\delta));$$

$$D_3 = (1/n^2) \cdot [4 \cdot (n^2 + n_s^2) \cdot \delta^3 - n_s^2 \cdot (2 \cdot \delta - \sin(2 \cdot \delta))];$$

Solution du premier ordre :

Si on réécrit les formules précédentes en nous arrêtant au premier ordre de k, on obtient :

$$\frac{1}{n_s \cdot n^2} [A_2 + B_2 \cdot k]$$

$$= \frac{1}{2 \cdot n_s \cdot n^2} [B_3 \cdot k]$$

D'ou: $\frac{n^2 \cdot 1 - R - T}{2 \cdot T}$

Alors : $\frac{1}{n_s \cdot n^2} \left[A_2 + B_2 \cdot \frac{-R - T}{T} \right]$

On définit alors la fonction optique $f_2(n_s)$ tel que :

$$f_2(n_s) = \left[\quad \right] - \left[\quad \right] = 0$$

$$f_2(n_s) = \left[A_2 + B_2 \cdot \frac{-R_{exp} - T_{exp}}{T_{exp}} \right] - \left[\quad \right] = 0$$

$$f_2(n_s) = A_2 + 2 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \left[\frac{-R_{exp} - T_{exp}}{T_{exp}} - 2 \cdot \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}} \right] = 0$$

Solution du second ordre :

Si on développe les formules précédentes jusqu'au deuxième ordre, on obtient la solution du second degré :

$$k = \left[\left[1 + 8 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{-R - T}{T} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right]$$

On définit la fonction optique $f_3(n, \lambda)$:

$$f_3(n, \lambda) = \left[\begin{array}{c} \phantom{A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 - 4 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}}} \\ \phantom{A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 - 4 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}}} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \phantom{A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 - 4 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}}} \\ \phantom{A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 - 4 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}}} \end{array} \right] = 0$$

$$f_3(n, \lambda) = A_2 + B_2 \cdot k + C_2 \cdot k^2 - 4 \cdot n_s \cdot n^2 \cdot \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}} = 0$$

Solution exacte:

A ce niveau, ayant un ordre de grandeur des valeurs approchées de \mathbf{n} et \mathbf{k} dans la zone de faible absorption, on effectue maintenant le calcul exact en reprenant les formules générales de $(1+R)/T$ et $(1-R)/T$.

Pour cela, on définit encore les deux fonctions optiques suivantes :

$$f_4(n, k, \lambda) = \frac{1 + R}{T} - \frac{1 + R_{exp}}{T_{exp}} = 0$$

$$f_5(n, k, \lambda) = \frac{1 - R}{T} - \frac{1 - R_{exp}}{T_{exp}} = 0$$

Méthode de résolution des fonctions optiques $f_i(n, k, \lambda)=0$ (méthode de Mueller):

La méthode de Mueller est une méthode par courbe d'interpolation, itérative et non récurrente. A partir d'un intervalle initial $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ incluant la racine \mathbf{X}_3 et pour lequel $\mathbf{f}(\mathbf{a}) \cdot \mathbf{f}(\mathbf{b})$ est négatif, on considère \mathbf{m} milieu de $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ et on calcule les produits $\mathbf{f}(\mathbf{m}) \cdot \mathbf{f}(\mathbf{a})$ et $\mathbf{f}(\mathbf{m}) \cdot \mathbf{f}(\mathbf{b})$. si l'on suppose pour simplifier que $|\mathbf{f}(\mathbf{m})| < |\mathbf{f}(\mathbf{b})|$ et $\mathbf{s} \in [\mathbf{a}, \mathbf{m}]$.

L'interpolation de la parabole avec l'axe des X, trois cas sont à envisager :

$$F(s) \cdot f(a) = 0 \quad x_s = s$$

$$F(s) \cdot f(a) < 0 \quad x_s \in [a, s]$$

$$F(s) \cdot f(a) > 0 \quad x_s \in [s, m]$$

Dans chacun de ces trois cas, l'intervalle encadrant la racine sera diminué de plus de la moitié de l'intervalle précédent. A partir du nouvel intervalle, le processus continue ainsi

avec une convergence très rapide jusqu'à ce que l'on obtienne un intervalle encadrant la racine x_s qui soit inférieur à une valeur Δ très faible fixée comme précision de calcul.

Mais pour simplifier la problème quant au choix des bonnes solutions des fonctions optiques $(n, k) = 0$ considérées, avant d'appliquer cette méthode nous calculons d'abord à chaque longueur d'onde les valeurs de la fonction sur un large domaine de n pour k fixé et vice-versa, puis on sélectionne le bon intervalle $[a, b]$ tel que $f(a).f(b) < 0$.

Calcul des constantes $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ des couches minces snO_2 :

Pour la détermination des constantes optiques n et k , nous avons appliqué dans le domaine du visible ($0.3 < 0.8\mu m$) les formules R et T dans la zone de forte absorption.

Quand au domaine de l'infrarouge et proche de l'infrarouge ($0.8 < 2.5\mu m$), nous avons suivi le procédé de calcul suivant :

En ce qui concerne la calcul approché de n et de K , nous avons calculé pour chaque λ la fonction $f_2(n, \lambda)$ pour un intervalle de n compris entre 1.0 et 5.0 avec un pas de 0.05, on réduit l'intervalle en prenant les valeurs de n où f_2 change de signe. On applique la méthode de Mueller chaque λ , on déduit alors la solution du premier ordre $n(\lambda)$ qu'on injecte dans la solution du premier ordre $k(\lambda)$.

Nous calculons de la même manière la fonction (n, k) pour chaque λ . Nous choisissons l'intervalle de n où f_2 change de signe. On applique la méthode de Mueller pour obtenir les solutions du second ordre $n(\lambda)$ qu'on injecte dans la solution de second ordre $k(\lambda)$.

Une fois les solutions de second ordre $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ connues, pouvons entamer la calcul exact de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$. Nous déterminons $n(\lambda)$ en résolvant la fonction f_1 en utilisant les solutions du second ordre $k(\lambda)$ comme données de départ. On détermine les solutions exactes $k(\lambda)$ en injectant les solutions exactes de $n(\lambda)$ dans f_2 par la méthode de Mueller. On réitère cette étape jusqu'à obtenir des valeurs de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ inchangées.

On prend la valeur de l'indice de réfraction du verre $n_g = 1.55 \pm 0.02$.